

Raport stiintific sintetic

privind implementarea proiectului in perioada octombrie 2011 – decembrie 2013

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

Imbatranirea sistemelor polimere implica diferiti factori: naturali (lumina, caldura, umiditate), structurali si accidentali (impuritati, procese de oxidare produse in timpul fabricatiei), toti acestia fiind capabili sa reduca semnificativ durata de viata a materialelor. Mecanismele degradarii polimerilor sunt complexe. Astfel, factorii mentionati pot initia reactii de fotoreticulare sau reactii foto-oxidative insotite de descresterea gradului de polimerizare, cresterea polidispersitatii si formarea structurilor chimice reticulate, capabile sa modifice proprietatile polimerilor.

Prezentul proiect vizeaza cresterea nivelului cunostintelor in investigarea efectului factorilor externi asupra stabilitatii sistemelor polimerice multicomponente. Se urmareste sa se creeze un grup de cercetare (format din 4 cercetatori cu experienta, 3 doctoranzi, un masterand) focalizat pe achizitia de date experimentale si elaborarea de teorii originale pentru a explica pierderea performantelor sistemelor polimerice in timpul expunerii la factori de mediu controlati si prezicerea durantei de viata. Se considera ca rezultatele stiintifice obtinute, vor fi comparabile cu cele deja existente la nivel mondial, si vor contribui la cresterea vizibilitatii internationale a activitatii cercetarii romanesti. Rezultatele preconizate vor contribui la finalizarea tezelor de doctorat de catre tinerii doctoranzi inclusi in echipa de cercetare.

In prezentul proiect sunt urmarite transformarile suferite de catre polimeri cu diferite structuri sub actiunea principaliilor factori agresivi din mediul inconjurator si sub actiunea luminii in special. In realizarea acestui obiectiv general se iau in considerare urmatoarele obiective specifice:

- imobilizarea pe polimeri naturali si/sau sintetici de coloranti cu diferite structuri si in diferite concentratii
- realizarea de sisteme polimere multicomponente continand polizaharide
- obtinere de retele polimerice interpenetrante
- studiul actiunii factorilor de mediu (lumina, caldura, umiditate) asupra sistemelor polimere multicomponente
- studiul stabilitatii sistemelor polimere multicomponente la actiunea factorilor de mediu.

Etapa 2011

Obiective:

1. Analiza comparativa a stadiului actual privind comportarea polimerilor sub actiunea factorilor de mediu
2. Documentare in domeniul tehniciilor si metodelor instrumentale moderne
3. Implementarea unui plan managerial si administrativ

Imbatranirea reprezinta o denumire generica utilizata pentru a defini degradarea lenta a diferitelor materiale polimere expuse la actiunea factorilor de mediu. Mecanismul procesului de degradare depinde de tipul materialului, dar este cauzat de o combinatie de obicei sinergica a factorilor naturali care includ umiditatea, lumina solara, cicluri incalzire/racire, agentii chimici, agentii biologici si abraziunea prin expunerea la vant. Reactiile fotochimice primare au loc ca rezultat a activarii macromoleculelor prin absorbtia directa de radiatii luminoase. In atmosfera inerta de azot sau argon exista posibilitatea producerii reactiilor degradative propriu-zise de tipul scindarii macromoleculelor si reticularilor, in timp ce in prezena aerului la degradare participa si oxigenul ce este capabil sa initieze procese foto-oxidative. Procesele de degradare foto-oxidativa a polimerilor se desfasoara prin intermediari radicalici, desfasurandu-se aproape de fiecare data prin parcurgerea etapelor unui mecanism inlantuit.

Tendinta actuala de obtinere a unor sisteme multicomponente sensitive a dus la studiul sintezei de retele semi-interpenetrante cu sensibilitate la modificari ale conditiilor de mediu. Astfel de retele polimerice se pot obtine prin utilizarea in sinteza a unor polimeri sau monomeri sensibili la modificari ale parameterilor externi, precum temperatura, pH, compozitia chimica a solventului, prezenta campului electric sau a luminii, cu umflare reversibila si modificari structurale ale a lanturilor polimerice. Din punct de vedere a aplicabilitatii retelele semi-interpenetrante pot fi folosite in diverse domenii, de la domenii medicale, precum farmacie, medicina regenerativa si ingrijire corporala, in agricultura si pana la purificarea apelor reziduale sau in studii de realizare a senzorilor.

In ultimile decenii stiinta ce studiaza imbatranirea materialelor polimere si-a deplasat domeniul de interes de la simpla urmarire a modificarilor de proprietati ce au loc sub actiunea factorilor de mediu spre utilizarea tehniciilor moderne de investigatii structurale (FTIR, MS, ¹H-NMR, microscopie optica si electronica) cu ajutorul carora se stabilesc mecanismele reactiilor degradative. Se apeleaza de asemenea la metode matematice sofisticate care asigura posibilitatea prezicerii durantei de viata a materialelor studiate, proiectarea de materiale noi, durabile, cu durata de viata predeterminata, destinate unor conditii specifice de exploatare si cu impact negativ redus asupra mediului inconjurator. Analiza modificarilor chimice suferite de materialele polimere in timpul imbatranirii naturale

sau accelerate nu este standardizata asa cum este cazul analizelor fizico-mecanice. Metoda FTIR permite realizarea de analize spectrale detaliate, atat calitative cat si cantitative. Spectrele FTIR sunt frecvent utilizate la urmarirea evolutiei procesului de degradare foto-chimica si foto-oxidativa a materialelor polimere. Folosirea spectrometriei FT-IR prezinta avantaje majore fata de alte metode de investigare. Astfel, in acest caz probele pregete sub forma de filme sau pastile putand fi intrebuintate dupa efectuarea analizei FTIR si pentru alte investigatii (Raman, microscopie optica etc.). Utilizarea metodei FTIR se poate extinde la studiul proceselor foto-chimice de suprafata prin introducerea unei celule cu reflectanta totala atenuata. Cu ajutorul celulei, radiatiile IR sunt facute sa patrunda la numai 20 μm in adancimea probei iar caracterizarea se face cu rezolutie superioara. Astfel, spectrele IR inregistrate cu un aparat FTIR prevazut cu celula ATR permit identificarea grupelor functionale aflate in cantitati foarte mici, localizate la suprafata probelor. Procesele foto-oxidative ale polimerilor sunt limitate la straturile de suprafata din cauza proceselor de difuzie a oxigenului si a penetrabilitatii reduse a radiatiilor UV in masa materialului. Indicatii importante ale degradarii oxidative a polimerilor obtinute prin metodele FTIR si FTIR-ATR se obtin prin studierea atenta a regiunii grupelor carbonil. Exista posibilitatea efectuarii de comparatii intre intensitatile semnalelor din aceasta regiune cu ale altor semnale (ex: grupe vinilice, amidice, structuri aromatice sau alte functii chimice asociate cu produsele finale ale reactiilor de oxidare).

Desi degradarea termica intereseaza mai putin stabilitatea, valori ridicate ale temperaturii sunt utilizate frecvent pentru accelerarea proceselor de imbatranire a materialelor polimere. Analiza termogravimetrica (TG) studiaza modificarile masei unui polimer in functie de temperatura. Din termograme se pot obtine date referitoare la: temperatura de inceput al descompunerii termice sau T_{onset} (definita ca fiind temperatura cea mai joasa la care se pot identifica pierderi de masa), T_{max} (temperatura la care reactiile de descompunere au loc cu viteza maxima). Pe o termograma se pot identifica una sau mai multe valori T_{max} in functie de numarul de etape de descompunere termica. Valorile T_{max} se identifica cu ajutorul curbei derivate (DTG). Prin aplicarea simultana a termogravimetriei (TG) si a calorimetriei diferențiale dinamice (DSC) pe aceeasi proba si folosind acelasi instrument de masura se obtin informatii suplimentare cu precizie mai mare fata de situatia in care acestea ar fi extrase din termograme inregistrate cu aparate individuale. Analiza termica diferențiala (DTA) este o tehnica termo-analitica similara oarecum calorimetriei dinamice diferențiale (DSC). Tehnica cuplata TG-DTA permite identificare proceselor ce insotesc degradarea termica a probei spre deosebire de tehnica TG-DSC ce este recomandat a fi folosita pana la temperatura ce caracterizeaza inceputul degradarii termice. Se pot face aprecieri asupra fragmentarii legaturilor chimice si asupa unor reactii secundare cum sunt ciclizarile sau reticularile. Pentru identificarea produsilor gazosi rezultati la descompunerea termica aparatele de analiza termogravimetrica se pot cupla cu alte aparate cum sunt FT-IR si/sau MS capabile sa caracterizeze structura produsele volatile.

Este bine cunoscut faptul ca polimerii isi modifica culoarea sub actiunea radiatiilor UV. Cele mai cunoscute instrumente cu care se pot analiza variatiile de culoare sunt spectrofotometrele de reflexie si colorimetrele. Pentru aprecierea modificarilor de culoare se utilizeaza sistemul CIEL^{*}a^{*}b^{*}. In CIEL^{*}a^{*}b^{*} culorile ce apartin spectrului vizibil sunt exprimate intr-un spatiu tridimensional, pe trei axe perpendiculare. Fiecare culoare poate fi reprodusa prin combinarea parametrilor L^{*}, a^{*} si b^{*}. In acest sistem pe axa verticala este reprezentata stralucirea (L^{*}). Stralucirea este o marime adimensională ce variaza intre limitele 100 si 0, valori ce corespund culorilor alb (100) si respectiv neagrui (0). Parametri de culoare a^{*} si b^{*} sunt reprezentati pe celelalte doua axe orizontale perpendiculare. Astfel, factorul cromatic a^{*} descrie pozitionarea culorii pe o scara ce variaza intre -a, valoare ce corespunde verdelui pur, si +a, ce reprezinta culoarea rosu pur. Factorul cromatic b^{*} poate varia de asemenea intre aceleasi limite dar valoarea -b semnifica albastru pur in timp ce +b reprezinta culoarea galben pur.

Modificarea globala de culoare indusa de imbatranire se poate calcula conform ASTM D2244 cu formula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

In formula prin ΔE s-a notat diferența de culoare, prin L_2^* , a_2^* si b_2^* parametri de culoare ai probei imbatrinite iar L_1^* , a_1^* si b_1^* reprezinta parametri de culoare ai probei initiale.

O alta caracteristica a suprafetelor de polimeri ce se modifica sub influenta luminii este **luciul**. Din punct de vedere fizic luciul unui material este o marime complexa ce se asociaza cu proprietatile suprafetei si cu modul cum suprafata modifica distributia spatiala a luminii reflectate. De obicei luciul suprafetei de polimer scade in timpul imbatranirii fotochimice. Scaderea este legata in special de marirea rugozitatii suprafetei respective. Datele obtinute prin folosirea metodelor de caracterizare sunt reprezentate de obicei in functie de timpul de expunere. De cele mai multe ori ele sunt prelucrate prin metoda celor mai mici patrate pentru stabilirea unei relatii matematice intre modificarea unei proprietati si timpul de imbatranire. Relatia matematica o data stabilita permite extrapolarea datelor la durate ulterioare masuratorilor in vederea prezicerii prin calcul a evolutiei in timp a calitatilor materialului polimer. Astfel se fac predictiile referitoare la timpul de expunere necesar pentru a se ajunge la un anumit grad de

modificare a proprietatilor urmarite. Investigatiile in vederea stabilirea de metode noi prin care sa se asigure prezicerea duratei de viata a materialelor polimere cu grad de incredere ridicat se afla in plina desfasurare. Se urmareste pe de o parte asigurarea durabilitatii produselor obtinute din materiale polimere prin stabilizare precum si dezvoltarea de noi produse cu durata de viata extinsa in aplicatii tehnice.

Echipa de cercetare a realizat o baza de date cu informatii recente in domeniul comportarii polimerilor sub actiunea factorilor de mediu. S-a realizat de asemenea documentare in domeniul tehnicilor si metodelor instrumentale moderne pentru definirea problemei de studiu si elaborarea planului experimental. In acest sens s-au procurat articole recente de specialitate iar pe baza acestora s-au selectat metodele de investigare a degradabilitatii sistemelor polimere. 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. Tinerii doctoranzi din echipa au elaborat si prezentat 4 lucrari stiintifice sub indrumarea cercetatorilor seniori in cadrul sesiunii de comunicari stiintifice organizata de Universitatea „Al.I.Cuza” Iasi, Facultatea de Chimie – 28 octombrie 2011.

Echipa de cercetare a indeplinit obiectivele propuse pentru etapa 2011 cu un grad total de realizare.

Etapa 2012

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

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'-difenil-metan diisocianat si poli(etilenadipat)diol. Rasina epoxidica (Ropoxid 501) a fost obtinuta prin reactia 4,4'-izopropilidendifenolului cu epiclorhidrina. S-au obtinut 6 tipuri de SIPN-uri prin variația raportului celor două 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 în studiu 5 tipuri de coloranti, a caror aplicare pe suportul polimeric s-a efectuat prin metoda epuișării 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 prezența glutaraldehidei ca agent de reticulare. S-au realizat 4 tipuri de membrane prin variația 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-isopropil acrilamida) (pNIPAM) cu trei agenti de reticulare diferiti si in prezența unei matrici proteice. Cei trei agenti de reticulare sunt dietilen glicol diacrilat (DEGDA), tetraeten 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 prezența de catalizator, trietilamina (TEA). S-au initiat studiile privind comportarea lemnului după pre-tratamentul chimic cu AS si tratamentul ulterior cu ESO sub actiunea luminii policromatice (radiatii UV cu $\lambda > 300$ nm) in procese controlate de imbatranire accelerata.

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



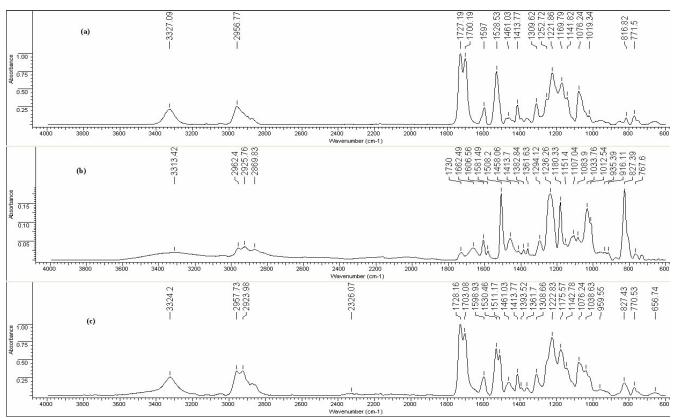


Fig. 2. Spectrele FTIR pentru: PU (a); ER (b) si SIPN-3 (c)

Temperaturile de tranzitie sticloasa (T_g) ale SIPN-urilor sintetizate pe baza de PU si ER au fost determinate prin calorimetrie diferențială dinamică (DSC) – **Fig. 3.** S-a investigat influența continutului de ER asupra valorilor T_g .

2.2. S-a efectuat un studiu de evaluare și analiza cantitativă prin metoda spectrofotometrică UV-Vis a celor 5 coloranți reactivi urmărind maximele de absorbtie pentru validarea metodelor analitice care urmează să fie utilizate ulterior pentru caracterizare (**Fig. 4.**).

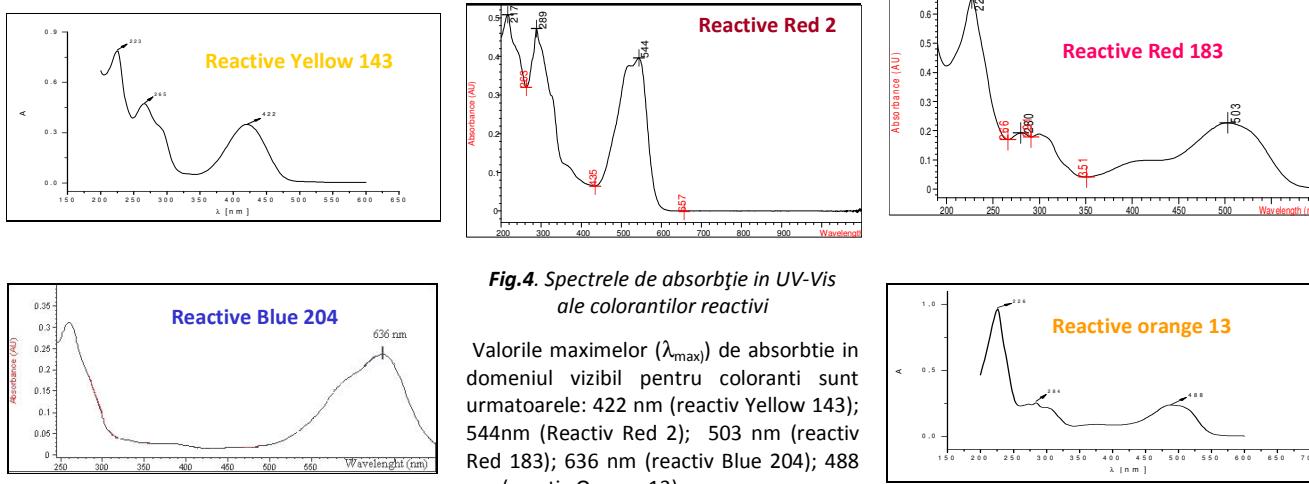


Fig. 4. Spectrele de absorbție în UV-Vis ale coloranților reactivi

Valorile maximelor (λ_{max}) de absorbție în domeniul vizibil pentru coloranți sunt următoarele: 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 obținute sunt necesare pentru a determina impactul biologic pe care il au coloranții asupra organismului uman, în condițiile în care acestia suferă transformări fotochimice sub acțiunea radiatiilor UV din spectrul luminii solare.

2.3. S-a studiat efectul β -CD asupra stabilității termice a membranelor pe baza de APV reticulate chimic în prezența de glutaraldehida drept agent de reticulare. În **Fig. 5** sunt prezentate termogramale DSC ale membranelor APV/ β -CD reticulate chimic.

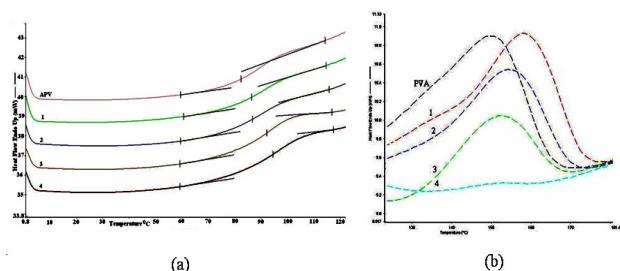
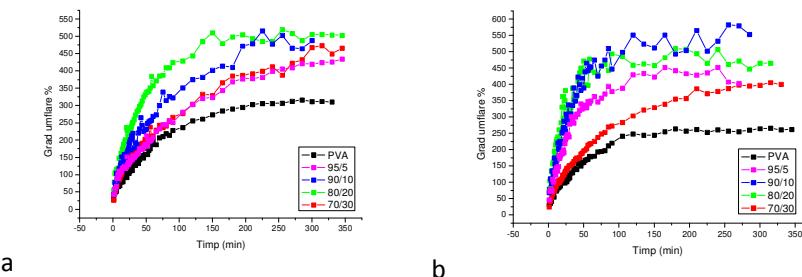


Fig. 5. Termogramale DSC ale membranelor APV si APV/ β -CD reticulate chimic (a) 0-120 °C, (b) 125-180 °C

Se poate observa o creștere a temperaturii de tranzitie sticloasa la creșterea cantității de β -CD din probe. De asemenea, temperatura de topire prezintă aceeași tendință ca și T_g . Aceste modificări sunt o consecință a interacțiunilor ce au loc între cei doi compoziți ai amestecului.

Studiile de umflare au fost realizate în apă bidistilată la două temperaturi diferite, iar curbele de umflare sunt prezentate în **Fig. 6.**



a

b

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**).

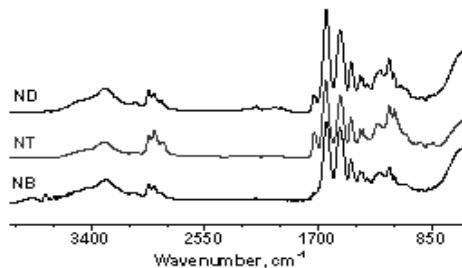


Fig. 7. Spectrele FTIR ale retelelor polimerice

Spectrele IR pentru hidrogeluri pe baza de colagen 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 , 2361 si 1338 cm^{-1} .

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

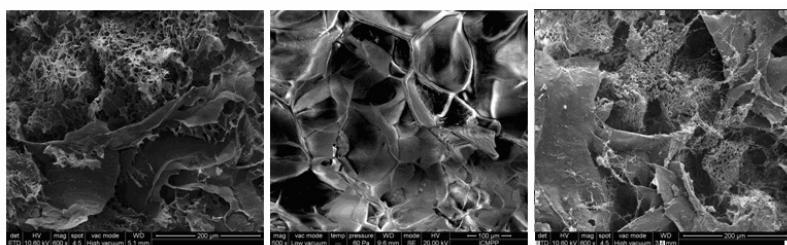


Fig. 8. Imagini SEM pentru retelele polimerice

Media a 12 pori masurati aleatoriu din retelele polimerice indica o dimensiune a porilor: $3 \div 6\text{ }\mu\text{m}$ pentru hidrogelurile ND, $10 \div 15\text{ }\mu\text{m}$ pentru hidrogelurile NT si $2 \div 4\text{ }\mu\text{m}$ pentru hidrogelurile NB.

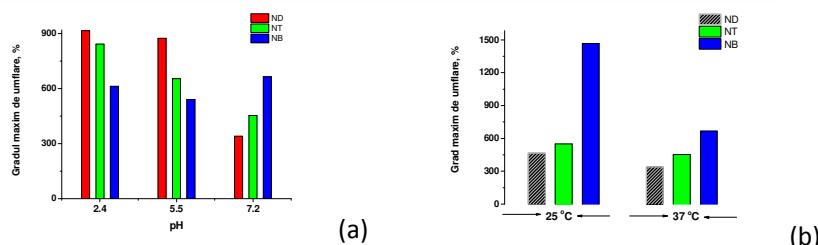


Fig. 9. Gradul de umflare a retelelor polimerice la echilibru: (a) influenta pH si (b) influenta temperaturii

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

Hidrogelurile NT prezinta o structura uniforma si o repartizare buna a porilor cu pereti bine individualizati pe cand retelele ND prezinta o interpatrundere adevarata a fibrelor de colagen in reteaua de pNIPAM. Hidrogelurile NB au o morfologie asemantatoare retelelor polimerice ND, cu exceptia dimensiunii porilor mult mai mica si o slaba interpatrundere a celor doi polimeri. Prezenta unor grupari functionale suplimentare (izopropil, 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 viscozitatii odata cu cresterea solicitarii.

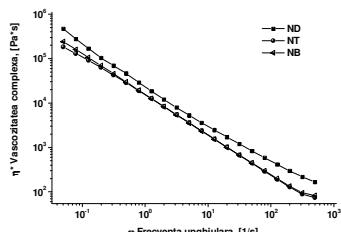


Fig. 10a. Viscozitatea complexa

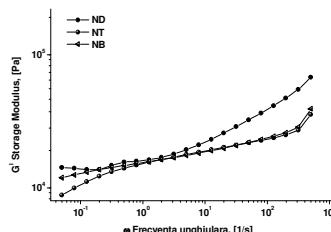


Fig. 10b. Modulul de elasticitate

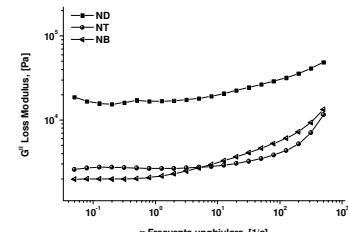


Fig. 10c. Modulul de vasoziitate

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 viscos la solicitari mici si un comportament elastic la solicitari mari. Viscozitatea complexa a hidrogelurilor depinde de componitia fiecarui tip de hidrogel, respectiv, de componitia 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. 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 evidenitate 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 cresterii de masa (WPG) se modifica de la ~ 11% la 39%, depinzand de concentratia solutiei 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 CH₃ si CH₂), 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 confirmă 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.

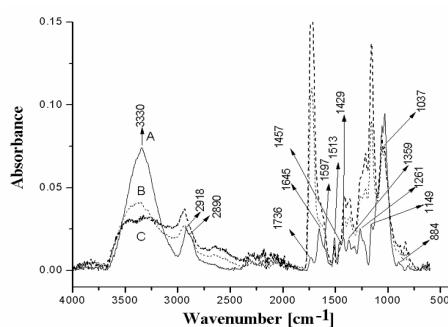


Fig. 11. Spectrele FTIR pentru lemnul netratat (A), lemnul tratat cu AS (B) si lemnul tratat cu AS si acoperit cu ESO (C)

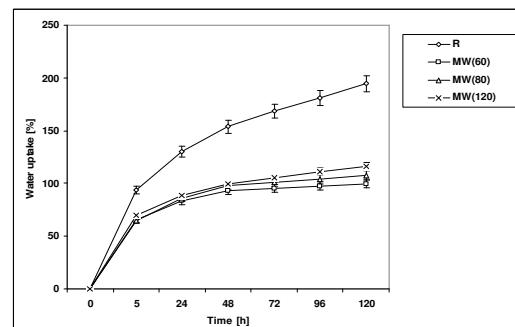


Fig. 12. Absorbtia de apa pentru lemnul netratat (R) si tratat cu AS (MW)

Pre-tratamentul chimic al lemnului ii poate reduce hidrofilia. O scadere considerabila a absorbtiei de apa este evidentata (**Fig. 12**) cand grupele OH hidrofile sunt substituite cu grupe succinil hidrofobe, odata cu cresterea concentratiei AS din mediul de reactie. Analiza termica a evideniat ca pre-tratamentul chimic cu AS influenteaza stabilitatea termica, lemnul devenind mai suscepabil la degradare in functie de concentratia solutiei 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).

In cursul etapei 2012, au fost elaborate si prezentate un numar de 11 comunicari si 15 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 Juin 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.

Pe baza rezultatelor obtinute au fost publicate, acceptate 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 hydophilic shell; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **96** 63–68 (**2012**) (IF: 2.487; (SI: 1.244)
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); (SI: 2.197)
3. O.M. Paduraru, D. Ciolacu, R.N. arie, 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); (SI: 0.956)
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); (SI: 0.548)
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); (SI: 1.731)
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.jaat.2012.12.003> (IF: 2.487); (SI: 1.244)
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**, submitted (IF: 1.328); (SI: 1.322)
8. 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) (SI: 0.540)
9. 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); (SI: 2.722)

S-a conceput pagina web a proiectului <http://www.icmpp.ro/mcps/ro/>

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.

Echipa de cercetare a indeplinit obiectivele propuse pentru 2012 cu un grad total de realizare.

Etapa 2013

Obiective:

1. Influenta factorilor de mediu asupra sistemelor polimerice multicomponente
2. Cinetica reactiilor de degradare termica
3. Modificarea proprietatilor in timpul degradarii fotochimice a sistemelor polimere multicomponente
4. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Imbunatatirea procesului de implementare

Durabilitatea sistemelor polimerice multicomponente (SPM) este diminuata ca rezultat al expunerii lor la elementele agresive ale mediului exterior. Degradarea materialelor polimere reprezinta totalitatea proceselor complexe, a reactiilor si a modificarilor ce au loc in structura chimica, morfologia si proprietatile acestora, sub actiunea diferitilor agenti degradativi din mediu exterior. In urma procesului de degradare sub actiunea factorilor de mediu rezulta produsi care isi pastreaza caracterul macromolecular dar ale caror proprietati fizice si chimice sunt modificate. Prin descompunerea materialelor polimere se obtin structuri noi, care pot merge pana la unitatea monomera sau chiar pana la mineralizare. Procesele de degradare au un caracter ireversibil si se pot produce sub actiunea caldurii, radiatiilor UV sau/si a umiditatii. Aceste procese se produc in toate stadiile durantei de viata a materialelor polimere, uneori fiind initiate chiar inainte de utilizare. Fiecare proces de degradare are particularitati proprii.

1. Influenta factorilor de mediu asupra sistemelor polimerice multicomponente

1.1. Expunerea la radiatii UV. Majoritatea SPM sunt afectate de radiatiile ultraviolete. In functie de lungimea de unda, de intensitatea radiatiei, de timpul de expunere si respectiv de structura chimica, SPM expuse la radiatii UV pot suferi procese foto-degradative. Aceste procese implica atat modificari de culoare si luciu, ce afecteaza doar aspectul estetic al SPM cat si importante schimbari structurale cum sunt scindarile de macromolecule si reticulari, ce afecteaza semnificativ proprietatile fizico-mecanice. Acestea din urma pot afecta in asa masura proprietatile incat determina imbatranirea prematura sau chiar scoaterea din uz a SPM. Efectele degradarii fotochimice a SPM ce necesita perioade lungi de functionare se pot urmari prin expunerea probelor la teste de imbatranire accelerata efectuate in camere cu atmosfera controlata, prin iradiere cu lampi UV de mare intensitate. Astfel, viteza de imbatranire a SPM poate fi accelerata cu valori semnificative (peste 60 de ori). Cunoasterea mecanismelor de foto-degradare precum si identificarea speciilor active ce afecteaza structura SPM este foarte utila in alegerea celor mai potrivite si eficiente metode de foto-stabilizare.

1.2. Expunerea la temperatura. Cunoasterea stabilitatii termice a SPM este importanta deoarece determina temperatura maxima de procesare si conditiile de mediu sub care aceste materiale pot fi utilizate fara a se degrada. Atat timp cat stabilitatea termica este legata de temperatura initiala de descopunere si de viteza de degradare a SPM, determinarea parametrilor cinetici asociati proceselor de degradare sub actiunea temperaturii este subiect de interes major. Rezultatele pot furniza informatii utile in definirea conditiilor specifice de procesare a SPM pentru diferite aplicatii si permit stabilirea de corelatii intre stabilitatea termica si structura. Datele ar putea fi de asemenea utile pentru predictia durantei de viata a SPM la temperaturi diferite si pentru proiectarea instalatiilor de recuperare/distrugere a deseurilor din polimeri prin pirolyza sau ardere.

1.3. Efectul umiditatii. Sub actiunea umiditatii degradarea SPM este accelerata. Prezena apei usureaza formarea de radicali liberi care pot amplifica reactiile de degradare, afectand atat stabilitatea termica a SPM, cat si structura probelor. Cand lemnul este expus la conditiile factorilor de mediu fara nici o protectie, de exemplu umiditate si/sau lumina solara (in special radiatii UV) – deteriorarea suprafetei sale este rapida. Actiunea factorilor de mediu asupra lemnului poate determina aparitia de micro-fisuri care ulterior induc evolutia de crapaturi in masa lemoasa datorita proceselor de umflare si de contractie ca rezultat al absorbtiei de apa si a procesului de uscare.

Sub actiunea umiditatii, fragmentele de lemn foto-degrade (provenite in special din lignina) sunt indepartate si in consecinta creste rugozitatea suprafetelor. Se stie ca rezistenta scazuta la umiditate este unul dintre principalele dezavantaje ale lemnului, iar acest aspect poate fi imbunatatit prin modificarea chimica. Reactia lemnului cu anhidrida succinica a redus semnificativ natura hidrofila a constituentilor sai (**Tabelul 3**). O scadere a valorilor absorbtiei de apa a fost inregistrata pentru lemnul modificat comparativ cu proba martor.

Tratamentele chimice, fizice si/sau acoperirea suprafetei lemnului sunt metode eficiente care pot fi aplicate pentru protectia impotriva deteriorarii. In acest mod, se imbunatasesc stabilitatea dimensională, rezistenta la umiditate si la actiunea fungilor. Prin tratament chimic, structura initiala a biopolimerilor componenti ai lemnului este modificata si astfel unele calitati nedorite pot fi imbunatatite (de exemplu, hidrofilia).

Proba/timp de imersie	5h	24h	48h	120h
LB	92	128	153	178
LB60	64	82	90	98
LB80	60	76	85	90
LB120	58	75	84	87

2. Cinetica reactiilor de degradare termica

2.1. Studiul transformarilor termice ce au loc in polimeri. Incalzirea SPM poate determina tranzitii de faza, fenomen indicat de temperatura de tranzitie sticloasa (Tg). Valorile Tg pot oferi indicatii asupra miscibilitatii componentelor din SPM. In cazul SPM-urilor care nu au suferit reticulari (ex. amestecuri de polimeri liniari) se pot determina temperaturile de topire si recristalizare. Se pot efectua determinari de calduri de reticulare si studii ale cineticii de

reticulare. Prin studii de termogravimetrie se poate urmari stabilitatea termica a SPM prin aprecierea inceputului procesului de descompunere termica si se pot realiza studii cinetice stabilindu-se viteza reactiei de descompunere. Cunoasterea parametrilor kinetici si a formei functiei de conversie asigura posibilitatea efectuarii de aprecieri asupra mecanismului proceselor de descompunere termica. Folosirea tehniciilor cuplate TG/FTIR, TG/MS permite evaluarea calitativa a produselor volatile degajate in functie de temperatura. Retelele polimerice semi-interpenetrante (SIPN) pe baza de poliuretan (PU) si rasina epoxidica (ER) obtinute in cadrul etapei 2012 prezinta o singura valoare T_g dependenta de componozitie. Valorile T_g se deplaseaza usor spre valori mai ridicate pe masura ce continutul de rasina reticulata creste. Acest aspect se datoreaza reducerii volumului liber dintre segmentele de lant, cu restrictionarea deplasarii lanturilor polimerice datorita impiedicarilor sterice. Profilul de topire/cristalizare a PU pur descreste in intensitate cu cresterea densitatii de reticulare pana la proba SIPN cu 30% ER. Aceasta este un semn al compatibilitatii polimerilor cuprinsi in structurile SIPN. Studiile de miscibilitate au fost conduse prin aplicarea ecuatiilor Fox si Gordon-Taylor iar rezultatele obtinute au fost in buna corelatie cu observatiile experimentale.

Prin aplicarea ecuatiei lui Fox (**Fig. 13**) s-a pus in evidenta existenta unor interactiuni specifice intre elementele componente ale retelelor obtinute prin obtinerea unei deviatii pozitive intre datele experimentale si teoretice. O apreciere a tariei acestor legaturi s-a realizat prin aplicarea ecuatiei Gordon-Taylor (**Fig. 14**). Valoarea constantei experimentale Gordon-Taylor a fost apropiata de 2, sugerand prezenta unor interactiuni puternice intre cele doua componente ale retelelor.

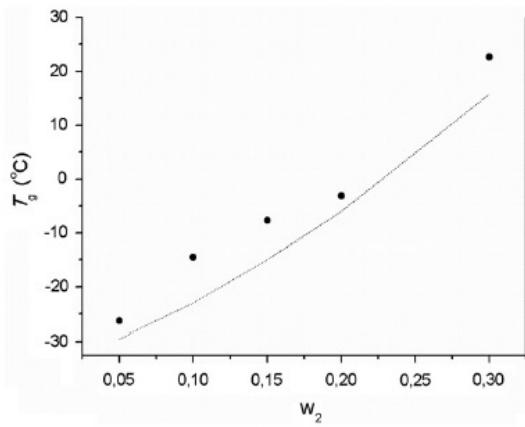


Fig. 13

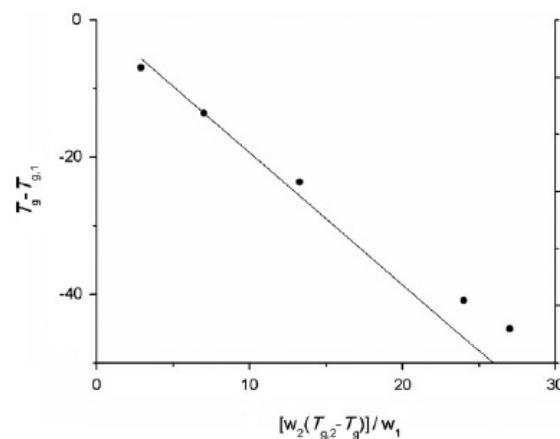


Fig. 14

Densitatile de reticulare (ρ'_c) pentru SIPN-urile sintetizate au fost determinate si valorile au crescut cu scaderea capacitatii calorice (C_p) asa cum era de asteptat (**Tabelul 4**).

Tabelul 4. Capacitatatile calorice si densitatile de reticulare pentru SIPN-uri

Sample	Heat capacity, C_p ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	ρ'_c ($mol \cdot cm^{-3}$)
PU	1.485	-
S-IPN-1	1.466	0.0128
S-IPN-2	1.417	0.0458
S-IPN-3	1.335	0.101
S-IPN-4	1.290	0.131
S-IPN-5	1.172	0.210

2.2. Calcularea parametrilor kinetici de degradare in scopul stabilirii mecanismelor de reactie.

Analiza termogravimetrica realizata in atmosfera inerta (N_2) si la 4 viteze de incalzire (5, 10, 15 si 20 $^\circ C/min$) intr-un interval de temperatura cuprins intre 30 si 600 $^\circ C$ a fost utilizata pentru stabilirea parametrilor kinetici aparenti (energia de activare, factorul preexponential, forma functiei de conversie) ai reactiilor de descompunere termica a SPM obtinute (**Fig. 15** si **Fig. 16**).

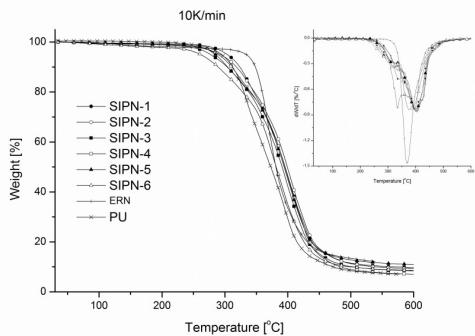


Fig. 15

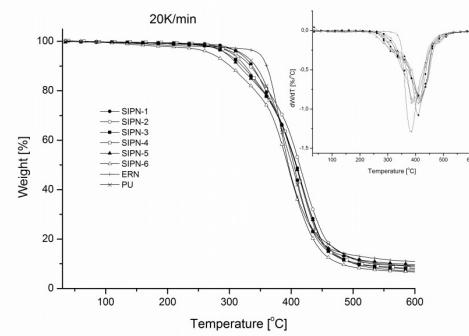


Fig. 16

Temperaturile initiale de descompunere, temperaturile corespunzatoare fiecarei etape de descompunere si masa reziduului ramas in urma descompunerii au fost de asemenea determinate. Parametrii cinetici globali au fost calculati prin metodele isoconversionale Friedman (**Fig. 17**) si Ozawa-Flynn si Wall (**Fig. 18**), folosind termograme inregistrate la patru viteze diferite de incalzire. Modelul functiei de conversie a fost stabilit prin metoda regresiei neliniare multivariate.

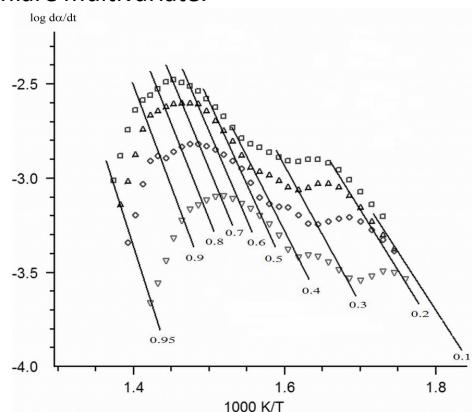


Fig. 17

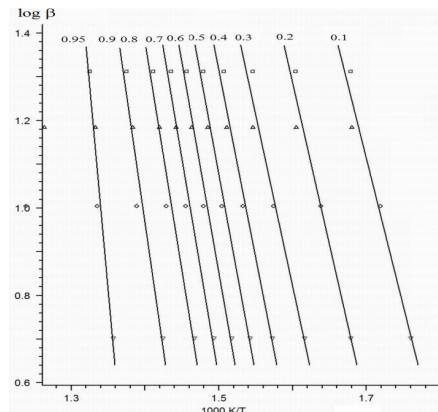


Fig. 18

2.2.1. Retele polimerice semi-interpenetrate (SIPN) pe baza de poliuretan (PU) si rasina epoxidica reticulata (ER).
S-a constatat ca odata cu cresterea vitezei de incalzire are loc o deplasare a termogramelor spre temperaturi superioare. Pe baza acestor deplasari au fost calculate valorile parametrilor cinetici globali prin cele doua metode izoconversionale (**Tabelul 5**).

Tabelul 5. Valorile parametrilor cinetici globali

α	Kinetic parameters		Flynn-Wall-Ozawa	
	Friedman			
	Log A (s ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)
0.1	12.56	121	6.64	107
0.2	20.86	136	8.11	126
0.3	18.5	166	7.63	123
0.4	12.71	177	7.65	125
0.5	16.46	181	8.92	141
0.6	23.40	186	10.02	155
0.7	30.73	177	10.72	166
0.8	30.45	192	10.79	168
0.9	36.65	199	10.70	170
0.95	36.48	211	14.66	230

Cresterea valorilor parametrilor cinetici cu gradul de conversie a sugerat un mecanism complex de degradare termica ce se desfasoara in trei etape successive. Dupa testarea a 14 modele cinetice prin regresie liniara multivariata, s-a constatat ca fiecare etapa de descompunere termica este caracterizata de un model cinetic de ordinul n :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n$$

2.2.2. Criogeluri obtinute din alcool polivinilic (APV) si celuloza microcristalina. Criogelurile continand APV prezinta 4 etape de degradare termica. Masa reziduala depinde de cantitatea de celuloza din compozitia criogelurilor, iar picurile de pe curbele DTG pentru toate etapele de degradare termica scad in intensitate cu cresterea continutului de polimer natural. Aceste aspecte evidentiaza prezenta interactiunilor prin legaturi de hidrogen dintre cei doi componenti, ceea ce duce la o crestere a stabilitatii termice in prezenta celulozei. In **Fig. 19** si **Fig. 20** se prezinta graficele obtinute in urma analizei Friedman (**Fig. 19**), respectiv a analizei Flynn-Wall-Ozawa (**Fig. 20**), la valori ale gradului de conversie (α) cuprinse intre 0,1 si 0,9. Ambele metode isoconversionale indica dependenta energiei de activare (E) de gradul de conversie.

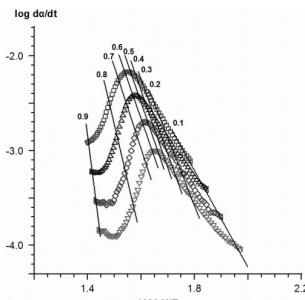


Fig. 19

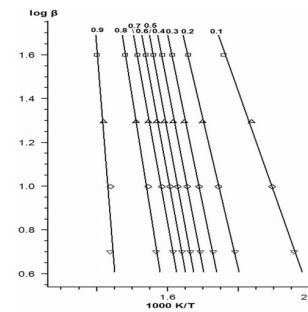


Fig. 20

2.2.3. Lemnul - sistem polimeric multicomponent

2.2.3.1. Studiul stabilitatii termice a lemnului tratat la suprafata cu anhidrida succinica (AS)

Degradarea termica a lemnului este un proces deosebit de complex, data fiind structura sa chimica.

Fig. 21 prezinta curbele TG (Fig. 21A) si DTG (Fig. 21B). Datele referitoare la comportarea lemnului in procesul de degradare termica sunt prezentate in **Tabelul 6**. Modificarea chimica a lemnului a influentat in mod favorabil stabilitatea sa termica, in special la concentratii ridicate de AS.

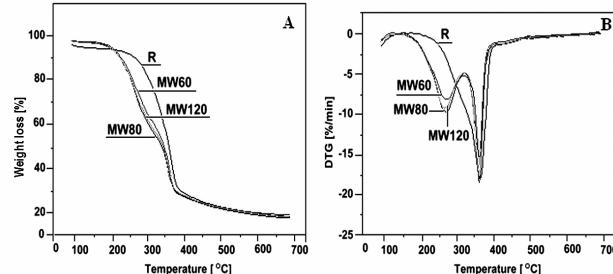


Fig. 21

Tabelul 6. Date rezultate din analiza comportarii la degradarea termica a lemnului

Proba de lemn	T_i (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_m (°C)	W_m (%)	T_{ml} (°C)	W_{ml} (%)	T_f (°C)	$T_f - T_i$ (°C)	W_{Tf-Ti} (%)	W_{rez} (%)
R	109	365	372	75.5	-	-	388	229	75.5	19.4
MW60	203	355	279	33.7	368	43.9	383	180	77.6	19.3
MW80	199	352	276	38.2	368	41.50	380	181	78.7	19.0
MW120	196	350	277	38.8	368	40.0	381	185	78.8	19.1

2.2.3.2. Studiul stabilitatii termice a lemnului tratat cu lichid ionic

Analiza termica a speciilor de lemn a aratat ca efectul lichidului ionic este dependent de tipul de lemn (respectiv de compozitia sa chimica). Lichidul ionic determina scaderea energiei specificie a procesului de eliminare a apei. Acest lucru se datoreaza capacitatii lichidului ionic de a transforma apa legata in apa libera, facilitand eliberarea apei din lemn. Prezenta lichidului ionic a crescut temperatura initiala de descompunere a lemnului de fag, prin schimbarea mecanismului de reactie. Compusi noi au fost identificati, iar timpul de initiere a evolutiei compusilor volatili a fost intarziata pentru lemnul de fag. Identificarea compusilor volatili rezultati in urma degradarii termice s-a realizat utilizand spectroscopia FTIR 3D (Fig. 22). Se poate observa ca intensitatile semnalelor produselor volatile degajate se modifica in functie de temperatura.

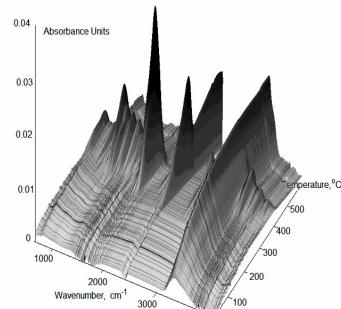


Fig. 22

2.3. Stabilirea factorilor care influenteaza rezultatele analizei termogravimetricce

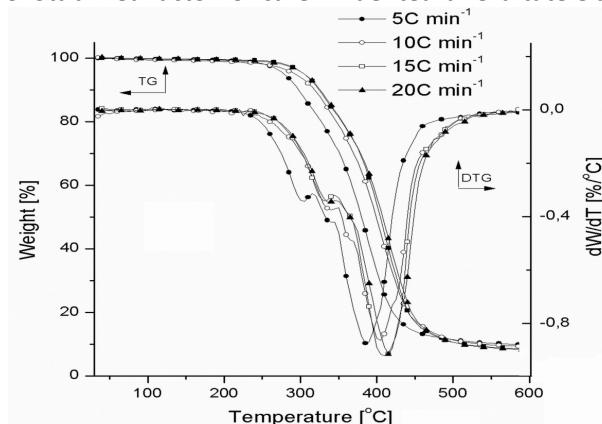


Fig. 23

Rezultatele analizei termogravimetricce pot fi influentate de: forma probelor analizate si viteza de incalzire. Caracteristicile probei exercita o influenta complexa asupra curbelor TG. S-a constatat ca proprietatile termice ale pulberilor difera substantial de cele ale probelor cu dimensiuni mai mari. Efectul vitezei de incalzire asupra pozitiei si formei curbelor TG se explica prin aceea ca modificarea acestui parametru afecteaza procesele de transfer termic si de masa. In general termogramele se deplaseaza pe axa temperaturii spre valori mai mari cu cresterea vitezei de incalzire. **Fig.23.** reda spre exemplificare deplasarea curbelor TG cu cresterea vitezei de incalzire pentru SIPN-3.

3. Modificarea proprietatilor in timpul degradarii fotochimice a sistemelor polimere multicomponente

3. 1. Stabilirea influentei lungimii de unda si a dozei de iradiere asupra polimerilor studiati. Lumina solară și în special portiunea UV din spectrul luminii solare este responsabilă pentru inițierea degradării fotochimice. În principiu, fotodegradarea polimerilor este un efect al disipării energiei moleculelor excitate fotochimic și reprezintă una din etapele procesului fotochimic primar. Acest proces poate determina fie scindarea macromoleculei excitate cu apariția în sistem de noi fragmente macromoleculare cu mase moleculare mai reduse, ceea ce modifică polidispersitatea sistemului, fie stabilirea de legături chimice intercatenare cu lanturile polimere din vecinată și formarea unor structuri reticulate, având ca rezultat final creșterea maselor moleculare și scaderea solubilității. Odată inițiată pe aceasta cale, degradarea polimerilor continua de obicei prin procese fotochimice secundare (e.g.- fotooxidare) la care participă alături de lanturile polimere initiale, oxigenul și substanele rezultante din procesul fotochimic primar. Structura celor mai mulți polimeri este constituită în principal din legături covalente de tipul C-X, (unde X poate fi: C, O, halogen, N sau P), iar aceste legături absorb mai mult sau mai puțin radiatiile cu lungime de undă mai mare de 200 nm.

3. 2. Studiul cineticii de fotodegradare

În studiile cinetice pentru foto-degradarea retelelor polimerice semi-interpenetrante (SIPN) pe baza de poliuretan (PU) și rasina epoxidica (ER), s-a urmat variația semnalelor FTIR de la numerele de undă $1492\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ specifice și $1750\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$, specifice legăturii uretanice și respectiv structurilor esterice din poliuretan.

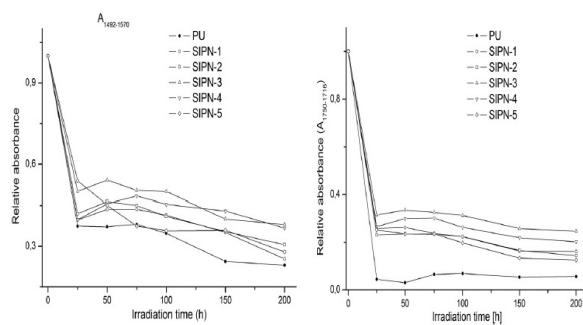
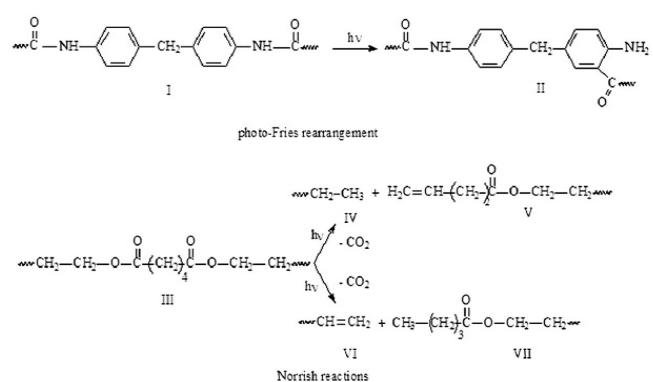


Fig. 24 Cele mai mari schimbări au aparut în primele 25h de iradiere. Dupa 200h de iradiere, cea mai importantă pierdere de legături uretanice a avut loc în structura PU datorită rearanjărilor de tip foto-Fries. O explicatie a acestui comportament poate fi legată de transparenta ridicată filmului de PU în comparație cu retelele studiate care sunt mult mai opace, radiatia UV penetrând mai profund filmul de PU decât retelele. Scaderea semnificativa a absorbantei specifice structurii esterice de la 1727 cm^{-1} poate fi observată în primele 25h ore de iradiere (**Fig. 24**).

Cele mai mari pierderi de legături esterice au fost identificate pentru PU și reteaua continând 40% ER reticulată. Poate fi observat din Fig. 24 că odată cu creșterea conținutului de ER reticulată peste 20% apare un fenomen de protejare a segmentelor „soft” din PU datorită creșterii opacității și generării de microseparări de fază. Se observă de asemenea tendința de scădere a concentrației entitatilor carbonilici din segmentele moi ale PU din probă cu 40% ER reticulată.

3.3. Stabilirea mecanismelor de fotodegradare

Dupa 200h de iradiere, cea mai importantă pierdere de legături uretanice a avut loc în structura PU datorită rearanjărilor de tip foto-Fries, care constau în formarea unor structuri orto-aminoesterice și ramificări de lant. Acest proces conduce la creșterea afinității SIPN-urilor pentru moleculele de apă. Fotodegradarea structurilor esterice prin reacții de tip Norrish are loc prin eliminarea de CO_2 , conducând la variații de masă în structurile studiate însotite de micșorarea masei moleculare și creșterea polidispersității.



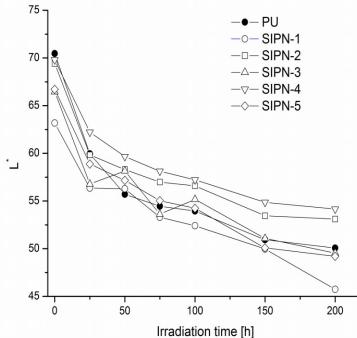


Fig. 25

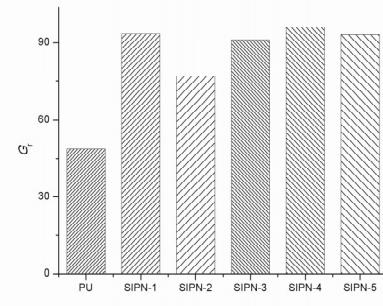


Fig. 26

Tabelul 7. Variatia coeficientilor cromatici cu timpul de iradiere

Proba	a*							b*						
	0	25	50	75	100	150	200	0	25	50	75	100	150	200
Poliuretan	-0.576	1.563	2.135	3.750	4.243	4.314	4.421	11.680	30.864	31.001	31.371	31.790	34.532	35.01
S-IPN-1	0.291	0.868	0.902	1.003	1.063	3.241	7.194	13.503	22.103	23.798	24.802	25.558	27.101	29.75
S-IPN-2	-2.499	1.257	1.474	2.003	2.273	5.668	6.001	16.795	22.343	23.111	26.115	27.972	28.003	28.55
S-IPN-3	-2.202	0.013	0.423	0.585	0.814	0.951	0.963	15.928	17.324	19.235	22.043	24.143	25.005	25.85
S-IPN-4	-1.493	0.023	0.520	1.243	1.827	3.353	5.380	11.959	19.222	23.384	25.252	26.095	27.312	28.22
S-IPN-5	2.2785	2.345	2.446	2.502	2.5884	4.582	6.3001	16.9252	17.555	22.128	25.399	29.282	28.887	28.42

Factorul de stralucire L^* descreste pentru toate probele studiate in timpul iradierii (Fig. 25). Comportarea este o indicatie a inchiderii la culoare a tuturor probelor dupa iradierea UV. Iradierea a determinat cresterea valorii coeficientilor cromatici (a^* si b^*) pentru toate probele studiate (Tabelul 7). Variatia coordonatelor cromatice arata tendinta de inrosire si ingalbenire a probelor iradiate. Luciu a crescut in timpul iradierii (Fig. 26). Descresterea luciului poate fi explicata prin modificarea rugozitatii deoarece exista o relatie directa intre luciu si rugozitate.

4. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Im bunatatirea procesului de implementare

4.1. Completarea bazei de date web a proiectului

Baza de date a proiectului a fost reactualizata si se gaseste la adresa: <http://www.icmpp.ro/mcps/ro/>

4.2. Diseminarea rezultatelor obtinute.

Lucrari stiintifice: 12

- 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.* **100**, 103-110 (2013); (IF: 2.560); (SI: 1.244)
- 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.* **111(2)**, 1561-1570 (2013); (IF: 1.982); (SI: 0.548)
- 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* **8(1)**, 1478-1507 (2013); (IF: 1.309); (SI: 1.322)
- S.F Patachia, M.-T. Nistor, C. Vasile, Thermal behavior of some wood species treated with ionic liquid, *Ind. Crops and Prod.* **44**, 511-519 (2013); (IF: 2.468); (SI: 1.731)
- 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 Polym. J.* **22(7)**, 519-536 (2013); (IF: 1.053); (SI: 0.540)
- 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: Eng.* **50**, 273-278 (2013); (IF: 2.143); (SI: 2.722)
- O. M. Paduraru, A. Bosinceanu, G. Tantaru, C. Vasile, Effect of hydroxypropyl-cyclodextrin on the solubility of an antiarrhythmic agent, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 2174-2181 (2013); (IF: 2.206); (SI: 1.911)
- C.-D. Varganici, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, D. Rosu, B.C. Simionescu, Synthesis and characterization of a new thermoreversible polyurethane network, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52(15)**, 5287-5295 (2013); (IF: 2,206); (SI: 1.911)

9. R. Bodirlau, C.-A. Teaca, D. Rosu, L. Rosu, C.-D. Varganici, A. Coroaba, Physico-chemical properties investigation of softwood surface after treatment with organic anhydride, *Central Eur. J Chem.* **11(12)**, 2098-2106 (2013); (IF: 1.167); (SI: 0.655)
10. M.-T. Nistor, A. Chiriac, L. Nita, I. Neamtu, C. Vasile; Semi-interpenetrated network with improved sensitivity based on poly(N-isopropylacrylamide) and poly(aspartic acid), *Polym. Eng. Sci.* **53(11)**, 2345-2352 (2013); (IF: 1.243); (SI: 1.349)
11. M.-T. Nistor, C. Vasile, A.P. Chiriac; Hybrid collagen-based hydrogels with embedded montmorillonite nanoparticles, *Appl. Clay Sci.* (2013), trimisa la publicare (IF: 2.342); (SI: 1.268)
12. O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, N. Tudorachi, A. Bargan, C.-D. Varganici, New Diels-Alder thermoresponsive networks based on ether-urethane bismaleimide-functionalized poly(vinyl alcohol), *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), trimisa la publicare; (IF: 2.206); (SI: 1.911)

Lucrari prezentate la manifestari stiintifice: 9 (comunicari: 3 si postere: 6)

European Polymer Congress – EPF 2013, Pisa, Italia, 16-21 Iunie, 2013

1. C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu; Semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. Miscibility studies (**COMUNICARE**)
 2. D. Rosu, C.-C. Gavat, L. Rosu, C.-D. Varganici; Cellulose fabrics painted with some reactive azotriazine dyes. Photochemical behaviour (**POSTER**)
 3. L. Rosu, C.-D. Varganici, D. Rosu; Semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. Surface properties modifications (**POSTER**)
 4. F. Mustata, I. Bicu, D. Rosu, C.-D. Varganici; Epoxy monomers based on methyl ester of corn oil (**POSTER**)
 5. R. Bodirlau, C.-A. Teaca, D. Rosu; Organic anhydride treatment of softwood to improve its weathering protection (**POSTER**)
 6. C.-A. Teaca, R. Bodirlau, I. Spiridon, N. Tudorachi; Multi-component polymer systems comprising modified starch microparticles and different natural fillers (**POSTER**)
- ZILELE ACADEMICE IESENE, A XXIV-a sesiune de comunicari stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iasi, „PROGRESE ÎN STIINTA COMPUSILOR ORGANICI SI MACROMOLECULARI”, Iasi, 3 - 5 oct.2013**
7. C.-D.Varganici, A.Coroaba, R.Bodirlau, C.-ATeaca, L.Rosu, D.Rosu; Studiul proprietatilor structurale si termice ale lemnului modifikat chimic (**POSTER**)
 8. C.-D.Varganici, D.Rosu, L.Rosu, B.C.Simionescu; Epoxy and polyurethane based S-IPNs as coating materials. Miscibility through thermal studies (**COMUNICARE**)
 9. O.-M. Mocanu (Paduraru), C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu; Studiul degradarii termice a hidrogelurilor de poli(alcool vinilic)/celuloza prin analiza TG/FTIR-MS (**COMUNICARE**)

Alte activitati:

Proiect de cercetare sustinut in cadrul pregatirii doctorale:

Studii de miscibilitate a unor semi-interpenetrante pe baza de rasina epoxidica si poliuretan aromatic, drd. Cristian-Dragos Varganici

Raport de cercetare sustinut in cadrul pregatirii doctorale:

1. Stabilitatea termica a unor semi-interpenetrante pe baza de rasina epoxidica si poliuretan aromatic, drd. Cristian-Dragos Varganici

Teze de doctorat sustinute public:

1. Retele interpenetrante pe baza de colagen sau acid poliaspartic cu aplicatii in medicina si farmacie, 18 iunie 2013, drd. Manuela-Tatiana Nistor

2. Sisteme polimere multicomponente continand polizaharide, 20 iunie 2013, drd. Oana-Maria Paduraru

Teza de dizertatie masterat:

Studiul prin difractometrie cu radiatii X a unor polimeri si comozite polimere, iunie 2013, masterand Elena Marlica

O parte din continutul acestor teze reprezinta rezultate obtinute si raportate in cadrul acestui proiect.

4.3. Asigurarea resurselor necesare. Intocmirea raportului de etapa.

Echipa de cercetare implicata in proiect a realizat urmatoarele activitati:

- intalniri 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 trimitera 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 achizitii;
- urmarirea fluxului de aprovizionare si a modului de utilizare a fondurilor;
- intocmirea raportului de etapa 2013 (stiintific, financiar) si a raportului stiintific sintetic pentru perioada 2011-2013.

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 2013.

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

Principalii indicatori de rezultat obtinuti pe parcursul derularii proiectului in perioada 2011-2013:

<i>Tipul indicatorilor</i>	<i>Denumirea indicatorilor</i>	<i>Nr./an</i>			<i>Total</i>
		<i>2011</i>	<i>2012</i>	<i>2013</i>	
Indicatori de rezultat	Articole acceptate si publicate in reviste indexate ISI		3	10	13
	Participari la manifestari stiintifice	4	27	9	40
	Alte rezultate:				
	Teza de doctorat			2	2
	Proiect de cercetare	1		1	2
	Raport de cercetare			1	1
	Teza de dizertatie master			1	1

Factor de Impact Cumulat (IF): 26.279

Scor de Influenta Cumulat (SI): 17.844

Director proiect,
Dr. Dan Rosu

