

Raport stiintific sintetic
privind implementarea proiectului in perioada 2011 – 2016
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 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 duratei 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 principalilor 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 interpenetrate
- 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 prezenta 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-interpenetrate 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-interpenetrate 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 (FT-IR, 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 duratei 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 FT-IR permite realizarea de analize spectrale detaliante, atat calitative cat si cantitative. Spectrele FT-IR sunt frecvent utilizate la urmarirea evolutiei procesului de degradare foto-chimica si foto-oxidativa a materialelor polimere. Flosirea spectrometriei FT-IR prezinta avantaje majore fata de alte metode de investigare. Astfel, in acest caz probele pregetite sub forma de filme sau pastile putand fi intrebuintate dupa efectuarea analizei FT-IR si pentru alte investigatii (Raman, microscopie optica etc.). Utilizarea metodei FT-IR 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 FT-IR 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 FT-IR si FTIR-ATR se obtin prin studierea atenta a regiunii grupelor carbonil. Exista posibilitatea efectuarii de comparatii intre intensitatatile 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 ciclizările 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 structurile 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 neagru (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 lumintii este **luciul**. Din punct de vedere fizic luciul unui material este o marime complexa ce se asociază cu proprietatile suprafetei si cu modul cum suprafata modifica distributia spatiala a lumintii 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 durantei 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 tehniciilor 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 membrui 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 (S-IPN) 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 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 glutaraldehidei 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-isopropil acrilamida) (pNIPAM) cu trei agenti de reticulare diferiti si in prezenta unei matrici proteice. Cei trei agenti de reticulare sunt dietilen glicol diacrilat (DEGDA), tetraetenil 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 succinică (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 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 FT-IR (**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 S-IPN sintetizate

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

Fig. 1 Structura S-IPN: (a) PU; (b) ER

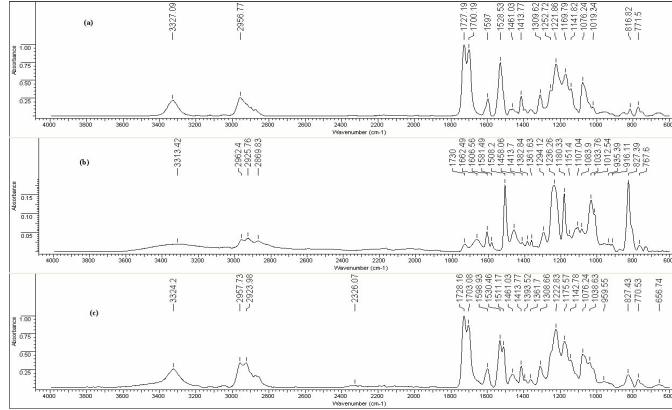


Fig. 2. Spectrele FT-IR pentru: PU (a); ER (b) si S-IPN-3 (c)

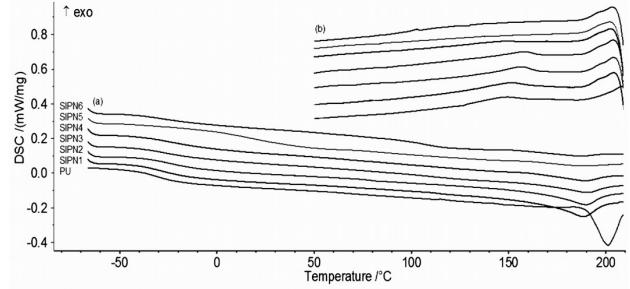


Fig. 3. Curbele DSC pentru S-IPN-uri si polimerii initiali: incalzire (a) si racire (b)

Temperaturile de tranzitie sticloasa (Tg) ale S-IPN-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 Tg.

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**).

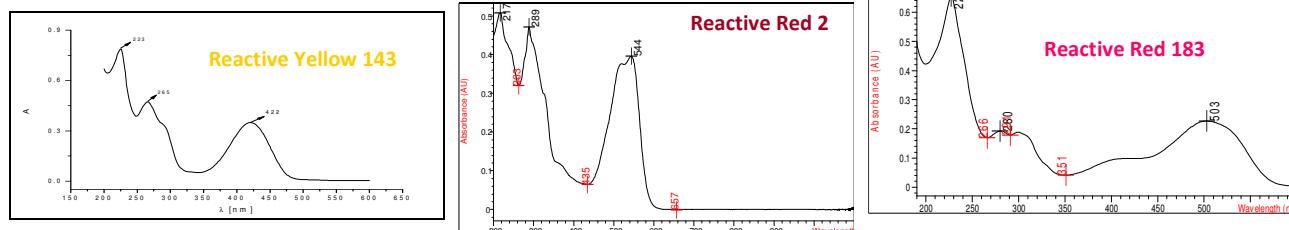


Fig.4. Spectrele de absorbtie in UV-VIS ale colorantilor reactivi

Valorile maximelor (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 lumini 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 termogramale DSC ale membranelor APV/ β -CD reticulate chimic.

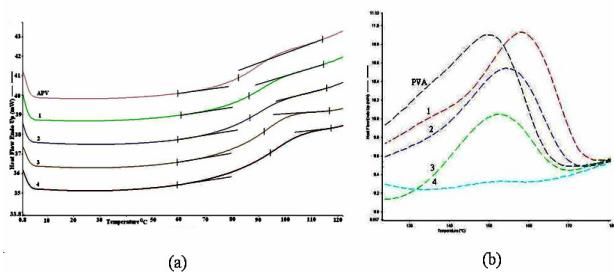
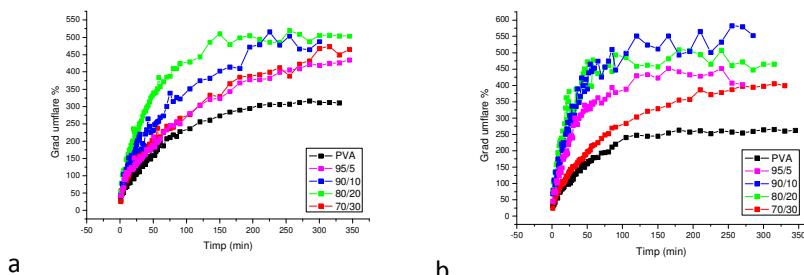


Fig. 5. Termogramme DSC der Membranen APV und APV/β-CD reticuliert chemisch (a) 0-120 °C, (b) 125-180 °C

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 componenti ai amestecului.

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



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 gruparui C=O din structura agentului de reticulare (**Fig. 7**).

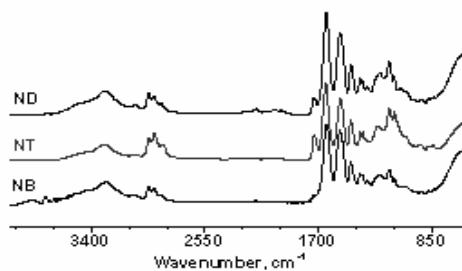


Fig. 7. Spectrele FT-IR ale retelelor polimerice

Spectrele IR pentru hidrogeluri pe baza de colagen si de pNIPAM reticulate cu diferiti agenti de reticulare prezinta benzii de absorbtie la 2855 , 1366 si 838 cm^{-1} . Spectrul IR a retelelor polimerice NB prezinta benzii 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 intrepatrund cu retelele de polimer.

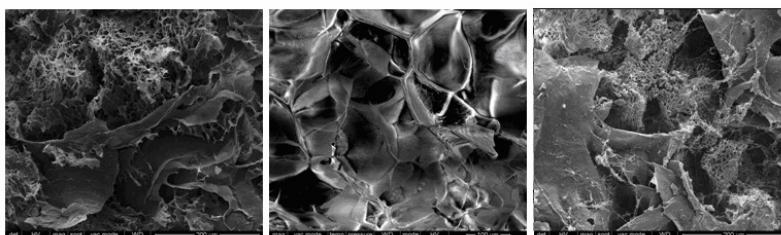


Fig. 8. Imagini SEM pentru retelele polimerice

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.

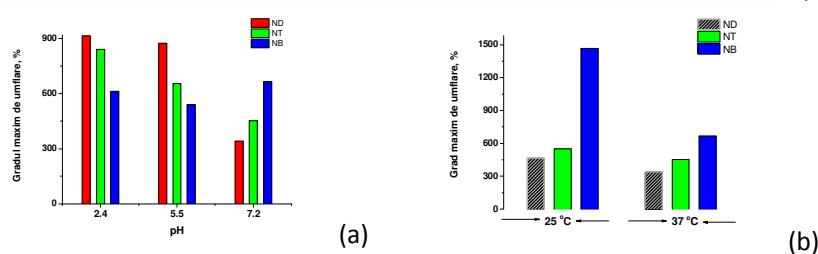


Fig. 9. Gradul de umflare a retelelor polimerice la echilibru: (a) influenta pH si (b) influenta temperaturii

Umflare 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 asemănătoare retelelor polimerice ND, cu exceptia dimensiunii porilor mult mai mica si o slabă interpatrundere a celor doi polimeri. Prezinta unor grupuri funktionale suplimentare (izopropil, NH₂, 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.

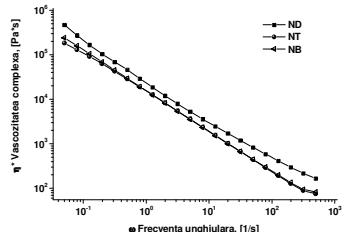


Fig. 10a. Vascozitatea complexa

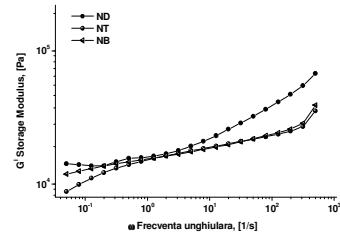


Fig. 10b. Modulul de elasticitate

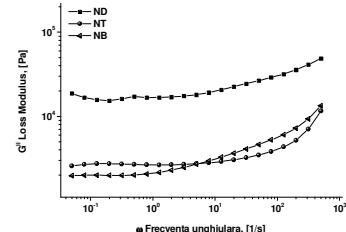


Fig. 10c. Modulul de vascozitate

Proprietatile mecanice ale hidrogelurilor au fost descrise pe baza celor doua module de elasticitate (ΔG) si cel de pierdere (G''). Retelele polimerice demonstreaza un comportament viscos la solicitari mici si un comportament elastic la solicitari mari. Viscozitatea complexa a hidrogelurilor depinde de componitie fiecarui tip de hidrogel, respectiv, de componitie 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 prezența 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 evidențiate prin analiza FT-IR. Comportarea termica a probelor de lemn a fost investigata prin analize termogravimetriche (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 FT-IR 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 modificarile 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.

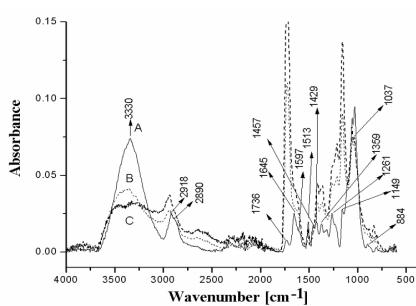


Fig. 11. Spectrele FT-IR pentru lemnul netratat (A), lemnul tratat cu AS (B) si lemnul tratat cu AS si acoperit cu ESO (C)

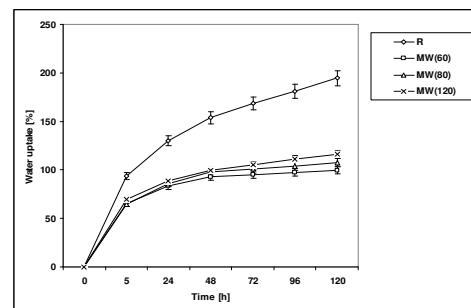


Fig. 12. Absorbtia de apa pentru lemnul netratat (R) si tratat cu AS (MW)

Pre-tratamentul chimic al lemnului ii poate reduce hidrofilia. O scadere considerabila a absorbtiei de apa este evidențiată (**Fig. 12**) cand grupele OH hidrofile sunt substituite cu grupe succinil hidrofobe, odata cu creșterea concentrației AS din mediul de reacție. Analiza termică a evidențiat ca pre-tratamentul chimic cu AS influențează stabilitatea termică, lemnul devenind mai suscetibil la degradare în funcție de concentrația soluției AS. Proprietățile lemnului sub acțiunea factorilor de mediu (umiditate, iradiatii UV) pot fi îmbunătățite prin modificarea chimică și acoperirea cu ESO (studiu în curs de desfasurare).

In cursul etapei 2012, au fost elaborate și prezentate un număr de 11 comunicări și 15 postere la:

- manifestări naționale: *21st Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, 17 Februarie 2012, București; *Seminar analiza termică: Caracterizarea materialelor cu ajutorul tehniciilor de analiza termică*, 24 Mai 2012 Iași (organizat în colaborare cu Netzsch); *Conferința Națională de Chimie*, Valcea, 3–5 Oct. 2012
- manifestări internaționale: *Fifth Cristofor I. Simionescu Symposium "Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science"*, 11–13 Iunie 2012, București; COFrRoCA – 2012, *Septième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée*, 27–29 Iunie 2012, Bacău; *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*, Iași; *2^{eme} Colloque Franco-Roumain de Chimie Medicinale*, CoFrRoCM 2012, Iași, Romania. Informațiile detaliate sunt prezentate pe pagina web a proiectului.

Pe baza rezultatelor obținute au fost publicate, acceptate și trimise spre publicare următoarele lucrări științifice:

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; (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.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); (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.

In vederea dezvoltării și implementării structurii manageriale, membrii echipei de cercetare s-au întrunit lunar și au stabilit planul de activități detaliat. S-a urmat comunicarea eficientă și operativă a problemelor administrative, tehnice și financiare atât în interiorul echipei de cercetare, cât și cu autoritatea contractanta. Întreaga echipă de cercetare a fost implicată în elaborarea raportului de etapa. S-a întocmit dosarul necesar pentru realizarea auditului finanțier independent 2011-2012.

Echipa de cercetare a înăpătat 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 deseuriilor din polimeri prin piroliza sau ardere.

1.3. Efectul umiditatii. Sub actiunea umiditatii degradarea SPM este accelerata. Prezenta 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 lemnosului datorita proceselor de umflare si de contractie ca rezultat al absorbtiei de apa si a procesului de uscare.

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).

Tabelul 3. Absorbția de apă a probelor de lemn tratați chimic

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

Sub actiunea umiditatii, fragmentele de lemn foto-degradate (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.

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 cinetici si a formei functiei de conversie asigura posibilitatea efectuarii de aprecieri asupra mecanismului proceselor de descompunere termica. Folosirea tehniciilor cuplate TG/FT-IR, TG/MS permite evaluarea calitativa a produselor volatile degajate in functie de temperatura. Retelele polimerice semi-interpenetrate (S-IPN) pe baza de poliuretan (PU) si rasina epoxidica (ER) obtinute in cadrul etapei 2012 prezinta o singura valoare Tg dependenta de compozitie. Valorile Tg 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 S-IPN cu 30% ER. Aceasta este un semn al compatibilitatii polimerilor cuprinsi in structurile S-IPN. 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.

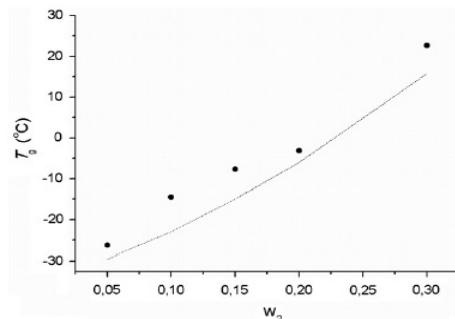


Fig. 13

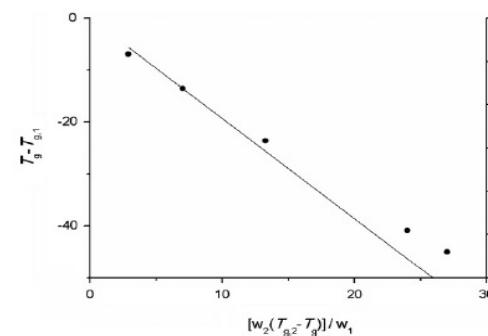


Fig. 14

Densitatile de reticulare (ρ'_c) pentru S-IPN-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 S-IPN-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 cinetici 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 cinetici aparenti (energia de activare, factorul preexponential, forma functiei de conversie) ai reactiilor de descompunere termica a SPM obtinute (Fig. 15 si Fig. 16).

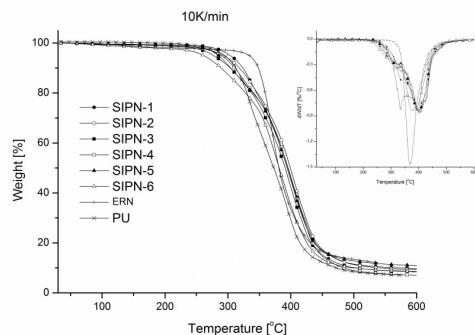


Fig. 15

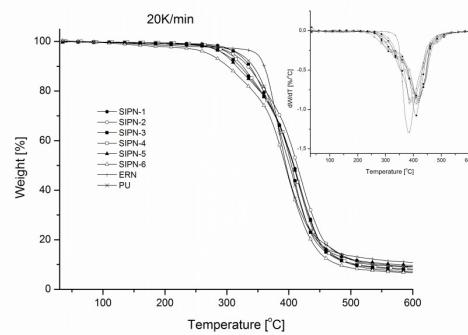


Fig. 16

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.

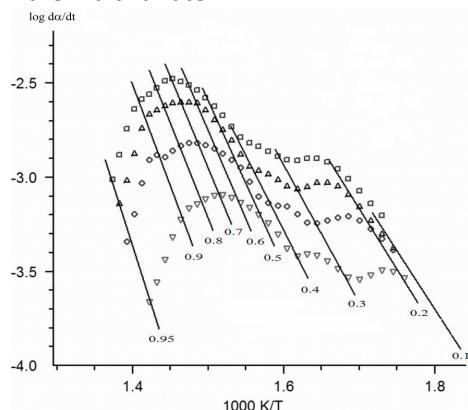


Fig. 17

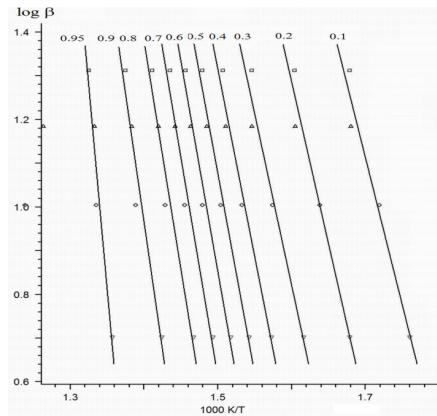


Fig. 18

2.2.1. Retelele polimerice semi-interpenetrante (S-IPN) pe baza de poliuretan (PU) si rasina epoxidica reticulata (ERN). 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).

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 succesive. 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 evidentaiaza 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.

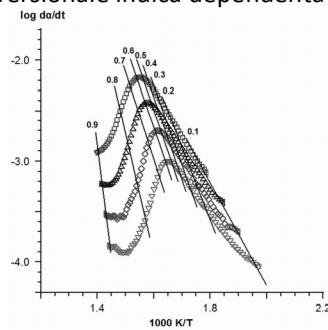


Fig. 19

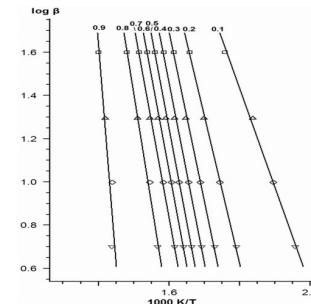


Fig. 20

2.2.3. Lemnul - sistem polimeric multicomponent

2.2.3.1. Studiu 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.

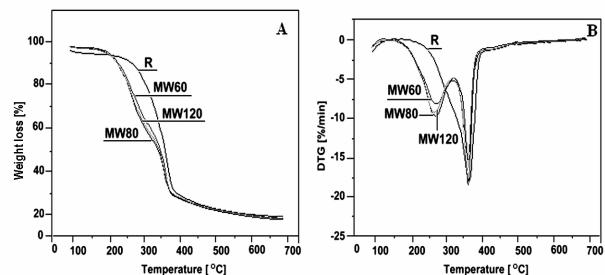


Fig. 21

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

Proba de lemn	T_i (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{ml} (°C)	W_{ml} (%)	T_{mII} (°C)	W_{mII} (%)	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. Studiu 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 componitia sa chimica). Lichidul ionic determina scaderea energiei specifice 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. Compsi 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 FT-IR 3D (**Fig. 22**). Se poate observa ca intensitatile semnalelor produselor volatile degajate se modifica in functie de temperatura.

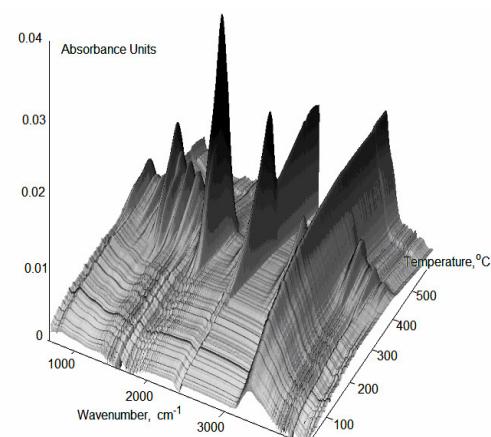


Fig. 22

2.3. Stabilirea factorilor care influenteaza rezultatele analizei termogravimetrice.

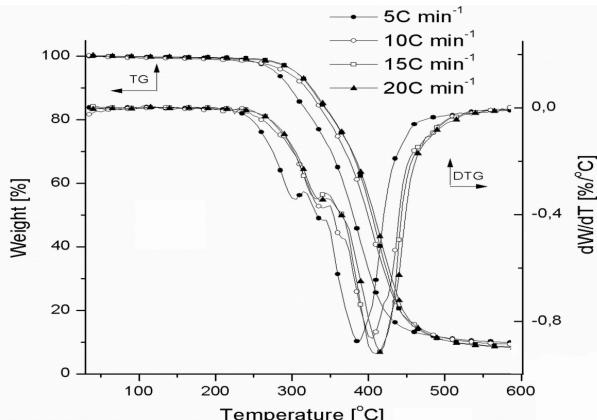


Fig. 23

Rezultatele analizei termogravimetrice 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 substantiaal 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 termogrammele 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 S-IPN-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 dispariției 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 vecinătate și formarea unor structuri reticulate, având ca rezultat final creșterea maselor moleculare și scăderea solubilității. Odată inițiată pe această cale, degradarea polimerilor continua de obicei prin procese fotochimice secundare (e.g.- fotooxidare) la care participă alături de lanturile polimere initiale, oxigenul și substanțele rezultate 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 (S-IPN) pe baza de poliuretan (PU) și rasina epoxidică (ER), s-a urmat variația semnalelor FT-IR de la numerele de undă $1492-1570\text{ cm}^{-1}$ specifice și $1750-1716\text{ cm}^{-1}$, specifice legăturii uretanice și respectiv structurilor esterice din poliuretan.

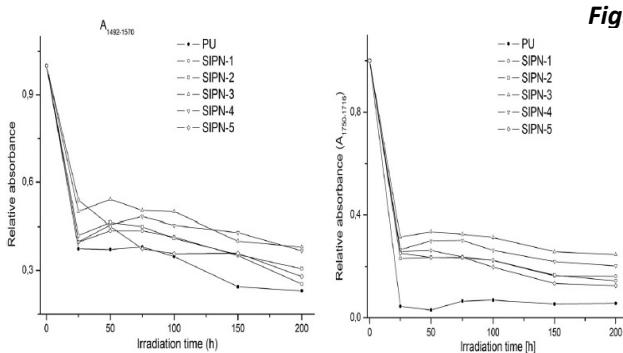


Fig. 24 Cele mai mari schimbări au aparut în primele 25h de iradiere. După 200h de iradiere, cea mai importantă pierdere de legături uretanice a avut loc în structura PU datorită rearanjajilor de tip foto-Fries. O explicatie a acestui comportament poate fi legată de transparenta ridicată filmului de PU în comparație cu retelele studiate care sunt mult mai opace, radiatia UV penetrând mai profund filmul de PU decât retelele. Scăderea semnificativă 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 continutului 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 importanta pierdere de legaturi uretanice a avut loc in structura PU datorita rearanjariilor de tip foto-Fries, care constau in formarea unor structuri orto-aminoesterice si ramificari de lant. Acest proces conduce la cresterea afinitatii S-IPN-urilor pentru moleculele de apa. Fotodegradarea structurilor esterice prin reactii de tip Norrish are loc prin eliminarea de CO_2 , conducand la variatii de masa in structurile studiate insotite de micsorarea masei moleculare si cresterea polidispersitatii .

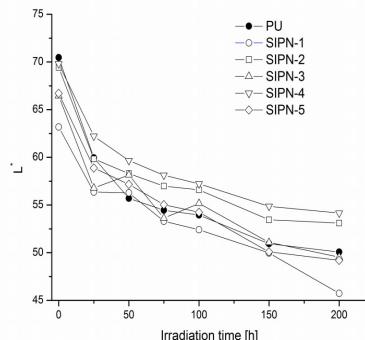
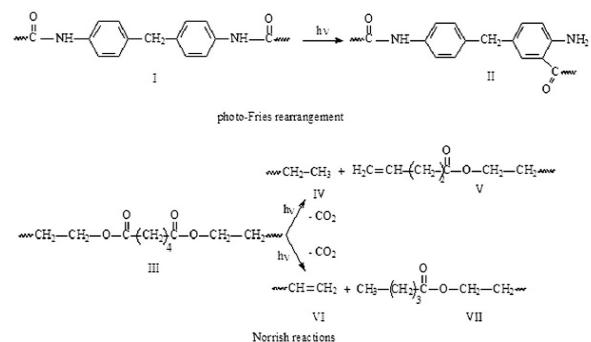


Fig. 25

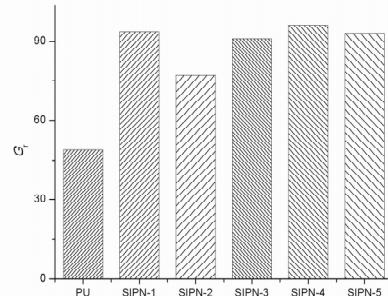


Fig. 26

Tabelul 7. Variatia coeficientilor cromatichi 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	35.012
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	25.5583	27.101	29.798
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	28.595
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	25.870
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	26.0957	27.312	28.2248
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	29.2824	28.887	28.4201

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 cromatichi (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/index.php>

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)

3. 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)
4. 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)
5. 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)
6. 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)
7. 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)
8. 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 Macromoleculară „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 modificat 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-interpenetrate 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-interpenetrate pe baza de rasina epoxidica si poliuretan aromatic,*** drd. Cristian-Dragos Varganici

Teze de doctorat sustinute public:

1. **Retele interpenetrate 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 compozite 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 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 achizitii;
- urmarirea fluxului de aprovisionare 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.

Etapa 2014

Obiective:

1. Caracterizarea fizico-chimica a sistemelor polimerice multicomponente imbatranite in conditii controlate
2. Stabilirea criteriilor de selectie pentru sistemele polimerice multicomponente aflate in studiu considerand aplicatii specifice
3. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Imbunatatirea procesului de implementare

Retelele polimerice semi-interpenetrate (SIPN) sunt amestecuri particulare formate din polimeri liniari si reticulati fara legaturi chimice stabilite intre componente. Rasinile epoxidice reticulate si poliuretanii (PU) pot forma retele polimerice semiinterpenetrate ce au combinatii de proprietati interesante ce le fac aplicabile in acoperiri de protectie. Alcoolul polivinilic (PVA) are capacitatea ridicata de a forma legaturi de hidrogen cu alti polimeri, fiind in acelasi timp biodegradabil, biocompatibil si solubil in apa. Toate aceste proprietati recomanda utilizarea PVA pentru obtinerea de filme in amestec cu alti polimeri naturali cum este celuloza. Criogelurile pe baza de PVA si celuloza pot asigura transportul de masa a micro si nanoparticulelor, precum si imobilizarea a diferitelor tipuri de celule si biomolecule. Ele pot fi destinate unor aplicatii specifice ca: ingineria tisulara, fabricarea de ambalaje alimentare biodegradabile, membrane pentru biosenzori sau bandaje pentru rani capabile sa mentina un nivel adevarat de umiditate necesar cauterizarii. Tesaturile pe baza de fibre naturale cum sunt bumbacul, matasea si lana ofera o protectie slaba pielii umane fata de radiatia luminoasa din spectrul solar din cauza capacitati reduse de absorbtie a luminii de catre aceste materiale. Imbunatatirea capacitati de absorbtie a radiatiei luminoase se realizeaza practic prin vopsirea cu diferite tipuri de coloranti. Lungimile de unda intre 300 si 400 nm ($\approx 5\%$ din spectrul luminii solare ce atinge suprafata terestra), avand energie ridicata, actioneaza distructiv atat asupra pielii, cat si asupra tesaturilor. Studiile recente in domeniul compozitelor genereaza oportunitati pentru obtinerea de materiale cu proprietati imbunatatite prin utilizarea eficienta a resurselor regenerabile si cu diferite posibilitati de aplicatie. Aceste sisteme sunt realizate din matrici polimere din resurse regenerabile –*biopolimeri*– cu un impact pozitiv asupra mediului ambiant.

1. Caracterizarea fizico-chimica a sistemelor polimerice multicomponente imbatranite in conditii controlate

1.1. Evaluarea modificarii proprietatilor optice (culoare, luciu) si fizico-mecanice

Cinci retele semiinterpenetrate pe baza de (PU) si continut variabil de rasina epoxidica reticulata au fost sintetizate si caracterizate. In functie de continutul procentual de rasina acestea au fost notate cu SIPN1 (5% rasina), SIPN2 (10% rasina), SIPN3 (15% rasina), SIPN4 (20% rasina), SIPN5 (30% rasina). Comportarea retelelor SIPN pe baza de poliuretan si rasina epoxidica reticulata la actiunea radiatiilor UV cu $\lambda > 300$ nm este interesanta atat din punct de vedere practic in special cand este vizata cresterea stabilitatii polimerilor expusi la lumina solara, cat si teoretic in vederea aprofundarii cunostintelor referitoare la mecanismele de degradare fotochimica, alegerea fotostabilizatorilor adevarati sau obtinerea de materiale polimere fotodegradabile. In cazul studiilor de stabilitate fotochimica a SIPN, iradierea a fost efectuata pe suprafete de 40 mm^2 cu o lampa de presiune medie cu vaporii de mercur de 100 W, model OSRAM HQE-40, cu un spectru de emisie in domeniul 340-370 nm. Iradierile s-au efectuat in prezenta aerului. Radiatiile UV energice, cu $\lambda < 300\text{nm}$, absente din spectrul luminii naturale, au fost eliminate cu un filtru quart/borosilicat avand transparenta maxima la 365 nm. Analiza variatiilor de culoare la suprafata probelor (ΔE) a fost evaluata cu Eq. 1, unde L^* reprezinta factorul de stralucire, a^* coordonata cromatica rosu-verde si b^* coordonata cromatica galben-albastru. Prin indicii 2 si 1 din Eq. 1 s-au notat valorile parametrilor Eq. 1 masurati dupa si respectiv inainte de iradiere.

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad \text{Eq.1}$$

Modificarile de luciu au fost evaluate prin compararea luminii reflectate sub un unghi de 60° de suprafata probelor analizate cu o valoare etalon reprezentata de sticla neagra bine lustruita. Retentia de luciu (G_r) a fost calculata cu Eq.2, unde G_i si G_f reprezinta valoarea inainte si dupa iradiere.

$$G_r = \frac{G_f}{G_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

In Fig. 27 si 28 sunt redate variatiile diferentelor de culoare si a retentiei de luciu cu timpul de iradiere. Se poate observa o crestere a valorilor ΔE cu timpul de iradiere (Fig. 27). Cea mai semnificativa crestere a acestor valori a fost inregistrata in primele 25 de ore de iradiere cu UV pentru PU. Valoarea ΔE pentru PU a fost de 31.1 dupa 200 ore de iradiere, indicand diferente majore de culoare intre probele iradiate si cele neiradiate. Valorile ΔE ale retelelor au fost mai mici comparativ cu cele inregistrate pentru PU la finalul fotoiradierii. Valorile ΔE au crescut in ordinea: SIPN3 (19.9) < SIPN5 (21.3) < SIPN2 (21.5) < SIPN1 (22.3) < SIPN4 (23.6). Valoarea G_r a scazut in timpul iradierii (Fig. 28) pentru toate probele studiate, prezentand cea mai scaduta valoare pentru PU (48.7), in timp ce pentru celelalte probe a variat intre 76.9 (SIPN2) si 96.1 (SIPN4).

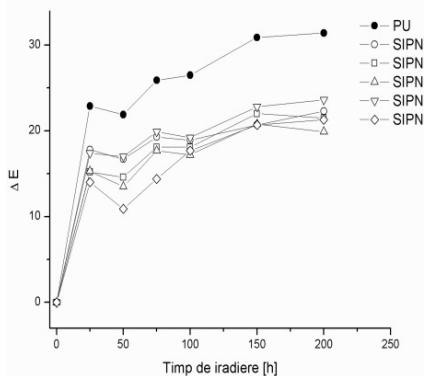


Fig. 27 Modificarile de culoare cu timpul de iradiere

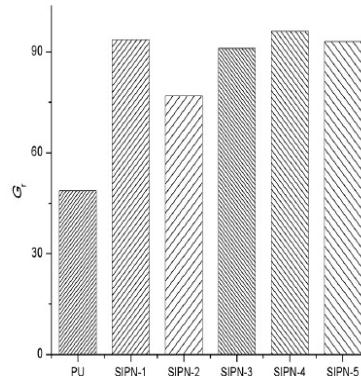


Fig. 28 Variatia retentiei de luciu cu timpul de iradiere

Aceasta scadere a G_r a fost explicata printr-o schimbare in rugozitatea structurilor, pentru ca exista o relatie directa intre luciu si rugozitate. O explicatie pentru scaderea G_r pentru PU in comparatie cu restul structurilor este atribuita transparentei ridicate a structurii polimerului, intrucat lumina UV penetreaza mai adanc proba generand astfel o deteriorare avansata. Iradierea modifica semnificativ rezistenta la efort a retelelor studiate. In Fig. 29 si 30 sunt redate curbele efort-deformare ale retelelor SIPN2 si SIPN5.

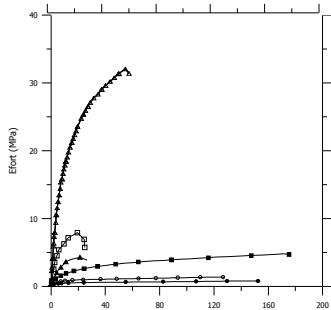


Fig. 29 Curbele efort-deformare in timpul iradierii SIPN2:
 ● - neiradiat; ○ - 15 h; ■ - 80 h; □ - 120 h

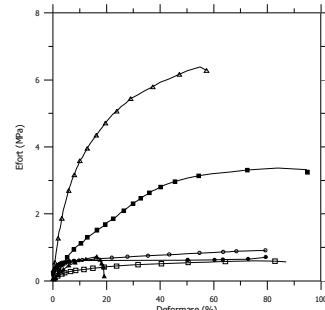


Fig. 30 Curbele efort-deformare in timpul iradierii SIPN5:
 ● - neiradiat; ○ - 15h; ■ - 80h; □ - 120h; ▲ - 160 h; Δ - 200h

Iradierea retelelor SIPN determina marirea unor proprietati fizico-mecanice cum sunt: modulul initial de elasticitate, a rezistentei la limita de elasticitate, a rezistentei la rupere si respectiv scaderea alungirii la rupere, respectiv a alungirii la limita de elasticitate. Aceste modificari de proprietati sunt cu atat mai diminuate, cu cresterea continutului de rasina in SIPN. Comportarea se explica printr-un efect slab de fotostabilizare a PU de catre rasina epoxidica reticulata.

1.2. Stabilirea tipului de interacțiune dintre componente polimere

S-a studiat influența raportului dintre componente și a interacțiunii dintre ele asupra stabilității fotochimice ale criogelurilor. Cele mai importante modificări structurale constau în reacții de scindare ale lanturilor macromoleculare, reacții de reticulare, precum și reacții de oxidare. În timpul iradierii cu UV a criogelurilor pe baza de PVA și celuloză au fost identificate modificări importante de culoare evidențiate prin creșterea valorilor factorului de stralucire (L^*), acumularea de cromofori roșii instabili (a^*) și îngălbuirea suprafetelor (b^*). **Figurile 31-33** prezintă modificarea parametrilor cromatici pentru criogeluri cu timpul și doza de iradiere. Modificările structurale din timpul procesului de fotodegradare au fost monitorizate prin tehnici de spectroscopie FT-IR, UV-Vis și XPS. Datorită intreruperii difuziei oxigenului prin suprafața PVA, componenta pe bază de celuloză din criogeluri a suferit un proces mai lent de fotooxidare. Fotooxidarea s-a produs totuși mai lent prin formarea de structuri hidroperoxidice a căror prezență a fost confirmată prin metoda iodometrică. Celuloză ca atare a suferit de asemenea fenomene de fotooxidare prin formarea continuă de hidroperoxizi insotita de depolimerizare. Datorită proprietăților de bariera contra oxigenului a PVA, fibrele celulozice au fost protejate de radiatiile UV până la concentrația de 70% PVA în criogel.

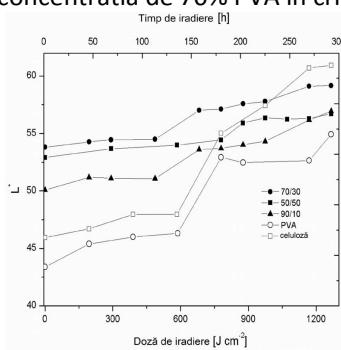


Fig. 31 Variatia factorului de stralucire cu doza (timpul) de iradiere

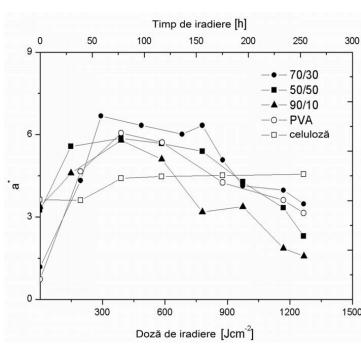


Fig. 32 Variatia factorului cromatic a^* cu doza (timpul) de iradiere

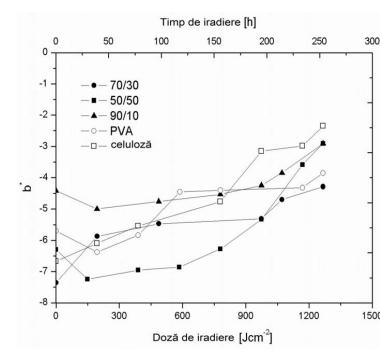


Fig. 33 Variatia factorului cromatic b^* cu doza (timpul) de iradiere

Micrografile SEM au demonstrat că până la concentrația de 70% PVA interacționează cu fibrele de celuloză aderând sub forma de film la acestea. Prin depășirea concentrației de 70% PVA în criogeluri interacțiunile dintre cei doi polimeri slabesc semnificativ, rezultând separarea în faze individuale care suferă procese de fotodegradare după mecanisme complexe specifice fiecarui polimer.

1.3. Evaluarea gradului de reticulare

Pentru determinarea valorilor densitatilor de reticulare a SIPN este necesară cunoașterea capacitatii calorice absolute și introducerea acestor valori în Eq.3, unde prin C_p^i și C_p^0 s-au notat capacitatatile calorice ale retelelor la o valoare data a densitatii de reticulare (ρ_c)ⁱ.

$$\rho_c = \frac{C_p^i - C_p^0}{C_p^0} = \frac{\Delta C_p^i}{C_p^0} \quad \text{Eq. 3}$$

Determinarea valorilor pentru capacitatile calorice absolute se poate efectua cu metoda DSC prin efectuarea a trei experimente consecutive: (1) o masuratoare efectuata cu creuzete de aluminiu prevazute cu capace perforate si nepresate, (2) o masuratoare cu un material de referinta format dintr-un disc de safir pur si (3) o masuratoare efectuata asupra probei analizate ce trebuie sa aiba o masa foarte apropiata de aceea a discului de safir pur folosit anterior. Relatia dintre capacitatea calorica a probei notata C_p (proba) ce insumeaza capacitatatile calorice a suportului creuzetului probei, a creuzetului probei si a probei analizate si capacitatea calorica a materialului de referinta notata C_p (safir) care insumeaza de asemenea capacitatatile calorice ale suportului creuzetului materialului de referinta, creuzetului materialului de referinta si a materialului de referinta si viteza de incalzire β , pot fi redate cu Eq. 4-5.

$$C_{1P}^h(\text{proba}) - C_{1P}^h(\text{safir}) = (T(\text{proba}) - T(\text{safir}))/\beta \quad \text{Eq. 4}$$

$$C_p(\text{proba}) - C_p(\text{safir}) = kD \quad \text{Eq. 5}$$

Deoarece capacitatatile calorice ale creuzetului cu proba si a creuzetului cu safir se pot nota cu $C_p^h(\text{proba})$ si $C_p^h(\text{safir})$ iar caldurile specifice ale probei si safirului cu c_p si c_s respectiv m_p si m_s masele probei si a safirului se obtin Eq. 6-9, in care prin D_1 , D_2 si D_3 s-au notat decalajele termice efective dintre termogramele DSC ale corectiei, referintei si probei.

$$C_p^h(\text{proba}) - C_p^h(\text{safir}) = kD_1 \quad \text{Eq. 6}$$

$$[(C_p^h(\text{proba}) + m_p c_p)] - C_p^h(\text{safir}) = kD_2 \quad \text{Eq. 7}$$

$$[(C_p^h(\text{proba}) + m_s c_s)] - C_p^h(\text{safir}) = kD_3 \quad \text{Eq. 8}$$

$$\frac{m_s c_s}{m_p c_p} = \frac{D_3 - D_1}{D_2 - D_1} \quad \text{Eq. 9}$$

Valorile c_s fiind cunoscute, se poate calcula astfel capacitatea calorica a probelor cu Eq. 10

$$C_p(\text{proba}) = \frac{m_p c_p}{m_s} \cdot \frac{D_3 - D_1}{D_2 - D_1} \quad \text{Eq. 10}$$

Au fost calculate astfel valorile C_p ce corespund temperaturilor de final ale tranzitiilor sticlose (Tg) in cazul retelelor polimere SIPN (**Tabelul 8**).

Tabelul 8. Valorile capacitatilor calorice si a densitatilor de reticulare ce caracterizeaza retelele SIPN

Cod proba	T_g (°C)	C_p ($\mu\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ρ (mol cm^{-3})
PU	-32.7	1.485	-
SIPN1	-29.5	1.466	0.0128
SIPN2	-25.7	1.417	0.0458
SIPN3	-23.5	1.335	0.101
SIPN4	-21.3	1.290	0.131
SIPN5	-15.7	1.172	0.210

Se observa ca o data cu cresterea continutului de rasina reticulata atat valorile T_g , cat si cele ρ_c cresc cu descresterea valorilor C_p ale retelelor SIPN. Aceasta comportare este normala deoarece capacitatea calorica reprezinta o caracteristica a miscarilor segmentelor polimere din lanturile macromoleculare. De aceea, o data cu marirea continutului de rasina reticulata creste gradul de reticulare avand drept consecinta directa reducerea volumului liber dintre segmente din cauza blocarii sterice treptate a miscarilor acestora.

2. Stabilirea criteriilor de selectie pentru sistemele polimerice multicomponente aflate in studiu considerand aplicatii specific

2.1. Investigarea efectelor induse de coloranti prin imobilizarea pe suporturi polimerice in corelatie cu proprietatile fizice si chimice

A fost monitorizata influenta timpului si a dozei de iradiere asupra interactiunii dintre suportul celulozic (bumbac) si 4 tipuri de coloranti reactivi cu structura azo-triazinica, avand denumirile comerciale Reactive Yellow 143 (RY-143), Reactive Orange 13 (RO-13), Reactive Red 183 (RR-183), Reactive Red 2 (RR-2). Acesti coloranti au capacitatea de a se atasă de suportul textil prin legături chimice stabile de tip eteric si/sau prin intermediul functiilor sulfonice. In **Fig. 34** este prezentata modificarea spectrelor de absorbtie in domeniul vizibil a colorantilor studiati dupa 200 de ore de iradiere. Studiile au demonstrat ca radiatia UV afecteaza in functie de doza atat structura chimica a colorantului conducand la modificarea culorii materialului, cat si a suportului textil ceea ce se reflecta in eliberarea colorantului (**Fig. 35**) impreuna cu unitati de glucoza, oferind posibilitatea dizolvării acestuia in transpiratia umana, cu efecte iritante asupra pielii.

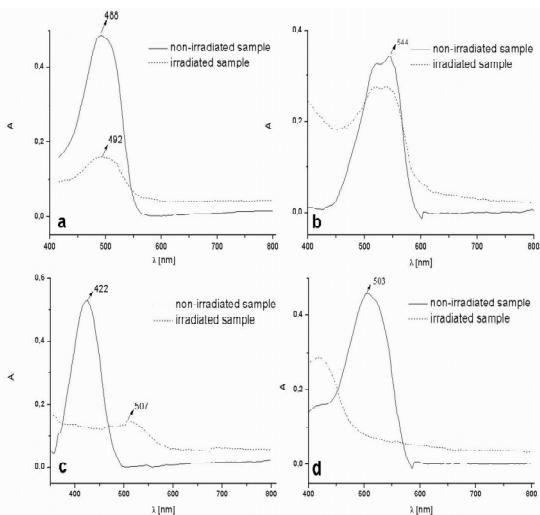


Fig. 34 Modificarea spectrelor de absorbtie in domeniul vizibil dupa 200 h iradiere: (a) RY-143; (b) RR-183; (c) RR-2; (d) RO-13

2.2. Testarea sistemelor polimerice multicomponente

S-au obtinut sisteme polimere multicomponente pe baza de matrice biopolimera, amidon plasticizat (S), si diferite materiale de umplere care includ fibre lignocelulozice (rumegus fin de lemn de fag - BS, ace de brad - FTN) si lignina extraza din rumegusul de fag (BL) cu diferite procente (15%, 30%, 45%). Structura si proprietatile materialelor s-au investigat prin spectroscopie (FT-IR, SEM), difractie cu raze X (XRD) si prin analiza termica simultana (TG/DTG/DTA), respectiv prin determinari ale caracteristicilor de suprafata (rezistenta la umiditate, transparenta). Evaluarea proprietatilor optice (transparenta/opacitate) pentru sistemele obtinute este prezentata in **Fig. 36**. In **Tabelul 9** sunt prezentate rezultatele testelor de rezistenta la umiditate a sistemelor polimerice obtinute.

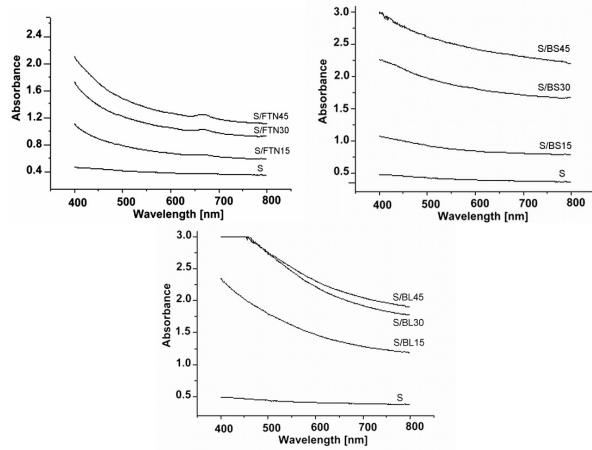


Fig. 36. Evaluarea proprietatilor de opacitate pentru matricea polimera (S) si sistemele polimerice obtinute

Prezenta materialelor de umplere de origine vegetala in matricea polimera de amidon plasticizat determina o usoara crestere a rezistentei la umiditate si poate imbunatati posibilitatile de aplicare a acestor sisteme polimerice. Aceasta comportare se datoreaza prezentei interacțiunilor in cadrul retelei legaturilor de hidrogen care se formeaza intre matricea polimera de amidon si partea structurala cristalina a lemnului (rumegusul de fag) si a celor de brad (care prezinta celuloza in compozitia chimica).

2.3. Investigatii privind ciclul de viata (*lifetime prediction*) pentru sistemele polimerice aflate in studiu

Pentru estimarea duratei de viata a SIPN s-a procedat la imbatranirea accelerata a probelor prin expunerea acestora la UV la patru temperaturi diferite (40°C , 70°C , 100°C si 130°C). O forma simplificata a ecuatiei Arrhenius pe baza relatiei timp-temperatura a fost utilizata (Eq. 11), unde prin t s-a notat durata de viata, t_0 factorul preexponential, T temperatura de imbatranire, E energia de activare, R constanta gazelor ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

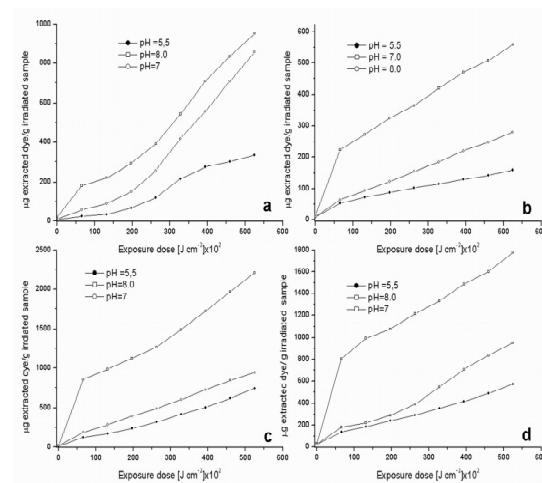


Fig. 35 Cantitatea de colorant eliberat/g proba iradiata in functie de doza de iradiere si pH: (a) RY-143; (b) RR-183; (c) RR-2; (d) RO-13

Tabel 9. Evaluarea rezistentei la umiditate a sistemelor polimerice

Sistem/ Absorbtie %	Durata de imersie			
	5h	30h	50h	125h
S	52.70	58.09	56.36	54.43
S/FTN15	49.51	56.52	58.16	59.91
S/FTN30	45.01	48.47	56.87	56.89
S/FTN45	44.24	44.80	48.59	53.81
S/BL15	41.61	51.12	51.57	52.25
S/BL30	38.88	48.34	47.65	47.79
S/BL45	45.98	45.96	45.98	46.15
S/BS15	32.52	40.28	49.80	53.03
S/BS30	24.55	27.20	33.55	41.42
S/BS45	27.33	32.97	39.49	52.03

Tabelul 10. Estimarea timpului de viata a retelelor SIPN expuse la UV calculate pe baza modificarilor de culoare

$$t = t_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

Eq. 11

Cod proba	E (kJ mol ⁻¹)	Int ₀	t la 25°C (ore)	Coeficient de corelatie
SIPN1	19	-3.987	39	0.949
SIPN2	38	-9.580	308	0.861
SIPN3	67	-19.514	1568	0.954
SIPN4	19	-3.955	127	0.837
SIPN5	29	-7.110	116	0.954

Perioada ce corespunde unei cresteri a diferenței de culoare (ΔE) de la 0 la 5, cand modificarea devine vizibila de către ochiul uman a fost luată în considerație. Parametrii calculati cu Eq. 11 sunt prezentati in **Tabelul 10.**

3. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Im bunatatile procesului de implementare

3.1. Completarea bazei de date web a proiectului.

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

3.2. Diseminarea rezultatelor obtinute.

Lucrari stiintifice: 7

1. Photochemical stability of cellulose textile surfaces painted with some reactive azo-triazine dyes; L. Rosu, D. Rosu, C.-C. Gavat, C.-D. Varganici; *J. Mater. Sci.*, 49(13), 4469-4480 (2014); **IF=2,305; SI=1,371**
2. Multicomponent bio-based polymer systems comprising starch and wood polymers-structure and thermal behavior; C.-A. Teaca, R. Bodirlau, D. Rosu, L. Rosu, C.-D. Varganici; *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 8(2), 253-260 (2014); **IF=0,536; SI=0,761**
3. A new way to synthesize of poly(urethane-imide)s based on nitroethyl carbamate intermediary; C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, C.-D. Varganici; *Polym.-Plastics Technol. Eng.*, 53(11) 1160-1168; (2014); **IF=1,481; SI=0,555**
4. Studies on Diels-Alder thermoresponsive networks based on ether-urethane bismaleimide functionalized poly(vinyl alcohol); O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, N. Tudorachi, A. Bargan, C.-D. Varganici, D. Rosu; *J. Therm. Anal. Calorim.*, 118, 1471-1481 (2014); **IF=2,206; SI=0,507**
5. Influence of poly(vinyl alcohol) on cellulose photochemical stability in cryogels during UV irradiation; C.-D. Varganici, L. Rosu, O.-M. Mocanu (Paduraru), D. Rosu; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.10.00 acceptata (2014); **IF =2,291; SI=0,939**
6. On the thermal stability of some aromatic-aliphatic polyimides; C.-D. Varganici, D. Rosu, , C. Barbu-Mic , L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B.C. Simionescu; *J. Anal. Appl. Pyrol.*; trimisa la publicat (2014); **IF = 3.070; SI = 1,705**
7. Poly(urethane-benzoxazine)s; C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, C.-D. Varganici; *J. Polym. Res.* 21(11), 586-597 (2014); **IF=1,897; SI=0,967**

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

8th International Conference on Modification Degradation and Stabilization of Polymers – MoDeSt 2014, 31 August – 4 September 2014, Portorož (Slovenia)

1. Accelerated photoaging of dyed textiles; D. Rosu, C.-D. Varganici, L. Rosu (*COMUNICARE*)
2. On the thermal stability of poly(vinyl alcohol) and cellulose based cryogels; C.-D.Varganici, D.Rosu, O.M.Mocanu (Paduraru), L.Rosu (*COMUNICARE*)
3. On the photodegradation of poly(vinyl alcohol) and cellulose based cryogels; L.Rosu, C.-D.Varganici, O.M. Mocanu(Paduraru), E.Marlica (*POSTER*)
4. Curing reactions of epoxidized methyl esters of corn oil and thermal characterization of the obtained crosslinked products; F.Mustata, E. Marlica, N. Tudorachi, I. Bicu, C.-D. Varganici (*POSTER*)
5. Starch/wood bio-based polymer systems - structure and thermal properties; R. Bodirlau,C.-A. Teaca, D. Rosu, L. Rosu, C.-D.Varganici (*POSTER*)
6. Investigation of structural changes occurred in wood due to chemical treatment; C.-A. Teaca, R. Bodirlau, D. Rosu, L. Rosu (*POSTER*)

The 2nd CEEPn Workshop on Polymer Science, octombrie 24-25, 2014, Iasi, Romania.

7. Thermal behavior of semiaromatic polyimides; C.-D. Varganici, D. Rosu, C. Barbu-Mic, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B. C. Simionescu (*POSTER*)

Zilele Universitatii "Al.I.Cuza" Iasi, Conferinta FACULTATII DE CHIMIE Editia 2014; 31 oct. - 1 nov. 2014

8. Effect of temperature on aliphatic-aromatic polyimides; C.-D. Varganici, D. Rosu, C. Barbu-Mic, L.Rosu, D.Popovici, C. Hulubei, B.C.Simionescu (*COMUNICARE*, lucrare premiata)

9. Wood treatment with vegetable oils and its protective effect under environmental factors action; R. Bodirlau, C.-A. Teaca, E. Marlica, L. Rosu, D. Rosu (*POSTER*)

Alte activitati:

1. Teza de doctorat: **Stabilitatea termica si fotochimica a materialelor polimere multifunctionale**; 27 oct. 2014; Drd. C.-D. Varganici. O parte din continutul acestei teze reprezinta rezultate obtinute si raportate in cadrul acestui proiect. Distinctie: **Summa Cum Laude**; Calificativ: **Excelent**

2. **Capitol carte**: Thermal degradation of thermosetting blends; **autori**: D. Rosu, C.-D. Varganici, L. Rosu, O.-M. Mocanu (Paduraru); In cartea:

Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites; **Editura**: Springer-Verlag (2015); **Acceptat publicare**

3. **Capitol carte**: Multi-component polymer composite systems using polymer matrices from sustainable renewable sources; **autori**: C.-A. Teaca, R. Bodirlau; In cartea: **Eco-friendly Polymer Nano-composites: Processing and Properties**; **Editura**: Springer-Verlag (2015); **Acceptat publicare**

3.3. Asigurarea resurselor necesare. Intocmirea raportului de etapa.

Echipa de cercetare implicata in proiect a realizat urmatoarele activitati:

- sedinte de lucru lunare cu membrii echipei;
- activitati de consiliere a doctorandului/postdoctorandului de catre cercetatorii seniori;
- organizarea de paneluri ale seniorilor din echipa pentru rezolvarea problemelor stiintifice;
- elaborarea 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 2014 (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 2014.

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

Etapa 2015

Obiective:

1. Stabilizarea fotochimică a unor noi sisteme polimerice multicomponente
2. Stabilitatea termică a sistemelor polimerice multicomponente fotostabilizate
3. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Îmbunătățirea procesului de implementare

Este cunoscut faptul ca desi materialele polimere au aplicabilitate practica diversa ce acopera aproape toate domeniile activitatii umane, totusi acestea prezinta uneori mari probleme de durabilitate, mai ales cand sunt vizate aplicatiile ce necesita durete mari de exploatare. Astfel, prin expunerea materialelor ce au in componenta polimeri la factori agresivi din mediul inconjurator, intre care cei mai importanti sunt lumina solara (in special fractiunea UV din spectrul luminii solare) si temperatura, se produc modificari structurale importante ce conduc la pierderi de proprietati (optice, mecanice, dielectrice) ce au ca rezultat scoaterea prematura din uz a produselor. De aceea predictia „*duratei de viata*” a materialelor ce contin polimeri organici in conditii specifice de utilizare reprezinta inca o problema stiintifica complexa si dificil de rezolvat.

1. Stabilizarea fotochimica a sistemelor polimerice multicomponente

Metodele de fotostabilizare a materialelor polimere sunt legate in special de mecanismele de foto-degradare. Tinand cont de mecanismele implicate in reactiile de degradare a materialelor polimere, foto-stabilizarea se poate realiza prin:

1. *Ecranarea suprafetelor supuse actiunii radiatiilor ultraviolete*. Protectia se realizeaza prin depunerea pe suprafetele ce urmeaza a fi protejate a unor pelicule cu rolul de a impiedica patrunderea radiatiei in masa polimerului prin urmatoarele mecanisme:

- *absorbția de energie luminoasă* cu formarea de specii activate cu modificarea multiplicitatii de spin, care isi pierd caracterul activ prin transpozitii foto-chimice sau formarea de specii inerte;

- transformarea *luminii absorbite* in energie vibrationala, fara modificarea multiplicitatii spinului, dezactivarea stariilor excitate fiind insotita de efecte termice;

2. *Folosirea stingatorilor energetici de stari excitate.* Stingatorii de stari excitate sunt substante capabile sa accepte energia de la moleculele de polimer activate fotochimic inaintea inceperii degradarii foto-chimice. Stabilizarea eficienta se realizeaza atunci cand continutul energetic al starii excitate ce corespunde stingatorului este mai mic decat cel al polimerului activat fotochimic. O data ce starea excitata este transferata de la polimerul activat fotochimic catre molecule de foto-stabilizator aceasta din urma revine la starea fundamentala prin fluorescenta, fosforescenta sau emisie de caldura.

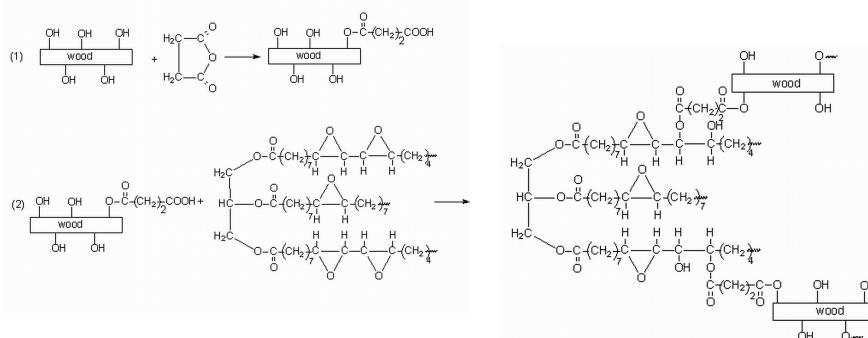
3. *Descompunerea hidroperoxizilor.* In timpul degradarii foto-chimice a polimerilor au loc procese foto-oxidative ce au ca rezultat formarea de structuri hidroperoxidice. Acumularea hidroperoxizilor in masa materialelor ce contin polimeri organici este nedorita deoarece aceste structuri sunt foarte nestabile si se descompun usor prin activare termica sau foto-chimica conducand la formarea de radicali liberi si implicit la procese de depolimerizare prin mecanism inlantuit. Deoarece exista certitudinea proportionalitatii intre viteza de foto-degradare a materialelor expuse si concentratia radicalilor liberi acumulati in masa se apreciaza ca descompunerea structurilor hidroperoxidice imediat dupa formare prin adaugarea de compusi ce contin sulf sau nichel poate preveni acumularea radicalilor liberi in concentratii critice.

4. *Captarea radicalilor formati in timpul expunerii si transformarea lor in specii chimice cu reactivitate redusa* reprezinta o metoda eficienta de foto-stabilizare. Mecanismul de actiune presupune introducerea in masa polimerului a unor substante sensibile la lumina, cum sunt aminele cu impiedicare sterica (HALS), ce actioneaza prin reactii cu specii radicalice active cum sunt radicalii perozi.

1.1. Alegerea tipului de fotostabilizator in functie de mecanismul de degradare fotochimica

1.1.1. Fotostabilizarea lemnului impotriva actiunii radiatiilor UV prin ecranarea suprafetei cu acoperiri pe baza de anhidrida succinica si ulei de soia epoxidat

Lemnul, ca material compozit natural constituit din celuloza, lignina si hemiceluloze, este un produs sensibil la lumina din cauza prezentei substantelor cu proprietati cromofore in componitia sa, substante capabile sa absoarba lumina din spectrul vizibil inducand procese foto-oxidative ce au ca rezultat modificari structurale ireversibile. Acestea sunt insotite de schimbarea proprietatilor optice intr-o prima etapa iar in final de pierderi semnificative ale proprietatilor fizico- mecanice si modificari de forma. O metoda eficienta de preventie a foto-degradarii lemnului implica ecranarea suprafetelor fie prin depuneri de straturi protectoare, fie prin modificare chimica. Studiu prezentat in acest raport este axat pe evaluarea foto-stabilizarii lemnului de rasinoase modificate chimic prin aplicarea in etape succesive de tratament la suprafata cu anhidrida succinica (SA) si ulei de soia epoxidat (ESO) (**Schema 1**) (Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action; D.Rosu, R.Bodirlau, C.-A.Teaca, L.Rosu, C.-D.Varganici; J. Clean. Prod.; doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.092).



Schema 1. Tratamentul succesiv al lemnului cu SA(1) si ESO(2)

Procesul de foto-oxidare a lemnului a fost investigat prin monitorizarea modificarilor structurale si a proprietatilor de suprafata (culoare). Valorile coordonatelor cromatice (specifice inrosirii si ingalbenirii) au crescut cu durata si doza de iradiere. Lignina prezinta o puternica tendinta de foto-degradare, determinand o inrosire accentuata a suprafetei lemnului. S-a constatat ca stratul de acoperire constituit de uleiul de soia epoxidat protejeaza suprafata lemnului fata de reactiile de foto-oxidare printre-un efect de ecranare. **Fig. 37** prezinta spre exemplificare variația diferentelor de culoare ca rezultat al expunerii la UV ale probei de lemn neprotejat si respectiv a lemnului protejat prin acoperire cu anhidrida succinica si ulei de soia epoxidat in functie de timpul si doza de iradiere (Epoxy and

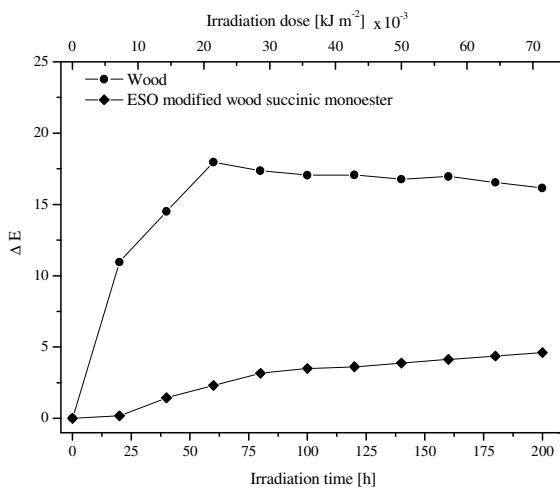


Fig. 37 Variatia diferenței de culoare în funcție de timp și doza de iradiere

Se poate constata ca variațiile de culoare măsurate la suprafața lemnului protejat sunt mult diminuate comparativ cu cele ce caracterizează suprafața lemnului neprotejat. Studiile privitoare la modificările de culoare au evidențiat faptul că în cazul lemnului neprotejat există o dependență aproape liniară între tendința de inchidere la culoare a lemnului neprotejat în timp ce suprafața lemnului protejat prin acoperire cu anhidridă succinică și ulei de soia epoxidat are doar o usoară tendință de decolorare. **Fig. 38** prezintă variația factorului de stralucire (ΔL) cu timpul și respectiv cu doza de iradiere măsurată la suprafața probei de lemn înainte și după protejare.

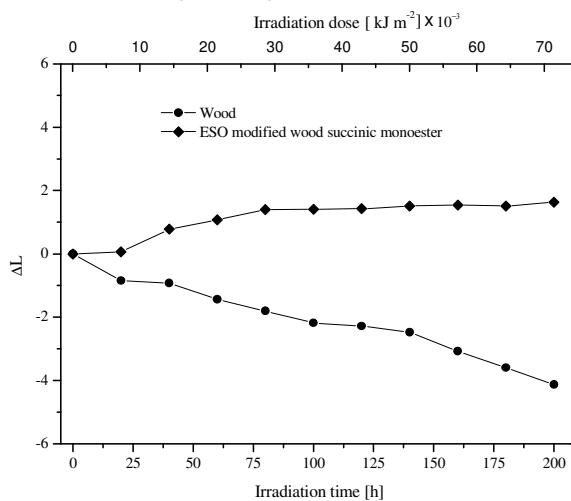


Fig. 38 Variatia factorului de stralucire cu timpul și doza de iradiere

Acumularea cromoforilor la suprafața probelor iradiate este indicată prin variația parametrilor cromatici a^* și b^* (**Fig. 39**) (Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action D.Rosu, R.Bodirlau, C.-A.Teaca, L.Rosu, C.-D.Varganici; *J. Clean. Prod.*, ; doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.092).

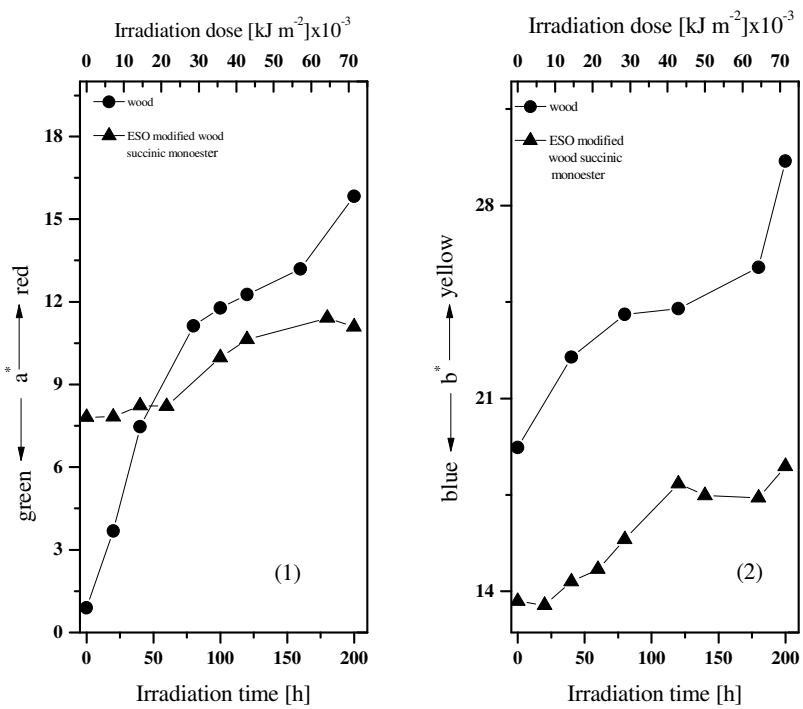


Fig. 39 Modificarea valorii coeficientilor cromatici cu timpul si doza de iradiere

Datele prezentate in **Fig. 39** reflecta tendinta de acumulare a cromoforilor rosii si galbeni la suprafata probelor de lemn neprotejat. Efectul protector al acoperirii suprafetei lemnului cu anhidrida succinica si ulei de soia epoxidat este sustinut prin variatia acumularii unei cantitati mai mici de cromofori in timpul iradierii. Variatia parametrilor cromatici ce caracterizeaza probele de lemn protejate este mult diminuata comparativ cu probele neprotejate. Modificarile structurale generate de iradiere atat in cazul lemnului neprotejat cat si a lemnului fotostabilizat au fost urmarite prin spectroscopie FTIR (Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action D.Rosu, R.Bodirlau, C.-A.Teaca, L.Rosu, C.-D.Varganici; *J. Clean. Prod.*; doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.092). S-a urmat pe aceasta cale evolutia comparativa a structurilor carbonilice si fenolice in timpul de iradierii, asa cum este redata in **Fig. 40 si 41**.

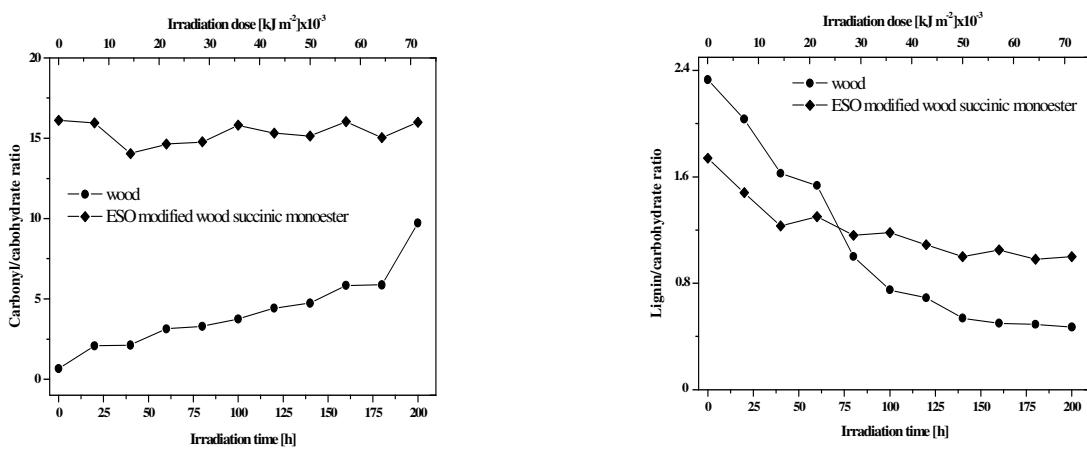


Fig 40 Modificarea continutului de grupe carbonil in timpul iradierii probelor de lemn protejate si neprotejate

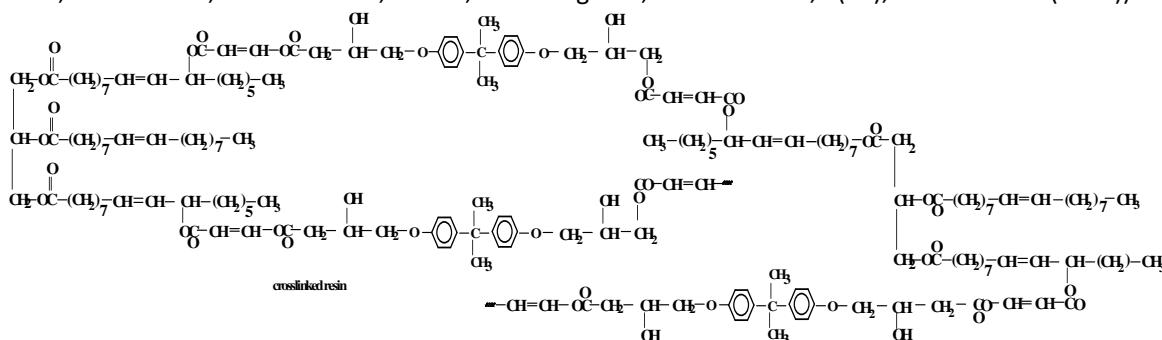
Fig.41 Modificarea continutului de lignina in timpul iradierii probelor de lemn protejate si neprotejate

Cercetarile au demonstrat ca in cazul lemnului neprotejat concentratia grupelor carbonil creste proportional cu timpul de iradiere ceea ce sustine ideea degradarii lemnului prin procese foto-oxidative. Aceste procese au loc pe intreaga perioada a expunerii probelor la radiatii UV. S-a constatat totodata ca spre deosebire de lemnul

neprotejat, lemnul tratat la suprafata cu anhidrida succinica si ulei de soia epoxidat manifesta inertie chimica la foto-oxidare (**Fig. 40**). Raportul intre suprafata semnalelor din intervalul $1698\text{-}1774\text{ cm}^{-1}$ corespunzatoare grupelor carbonil si din regiunea $1343\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ ce caracterizeaza unitatile structurale carbohidrat din celuloza ramane aproape constant. **Fig. 41** demonstreaza ca viteza de foto-degradare a ligninei (componenta lemnului cea mai sensibila la lumina prin a carei degradare se formeaza structuri cromofore) se reduce semnificativ prin protejare cu anhidrida succinica si ulei de soia epoxidat. Se poate observa ca scaderea raportului dintre suprafata semnalelor ce corespunde structurii aromatic a ligninei ($1452\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$) si cel de la $1343\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ specific unitatilor carbohidrat se reduce mai lent in cazul lemnului protejat.

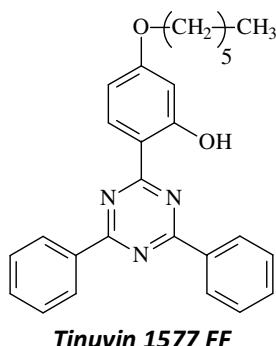
1.1.2. Fotostabilizarea rasinilor epoxi reticulate cu uleiuri vegetale modificate

Au fost efectuate studii referitoare la stabilitatea fotochimica a unor retele epoxidice pe baza de bisfenol A reticulate cu uleiuri vegetale modificate. Agentul de reticulare a fost obtinut prin reactia uleiului de ricin epoxidat cu anhidrida maleica. Structura retelei supuse studiilor de foto-stabilizare este prezentata in **Schema 2** (Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate; D.Rosu, F.Mustata, N.Tudorachi, V.E. Musteata, L.Rosu, C.-D.Varganici; RSC Advances, 5(57), 45679-45687 (2015)).



Schema 2. Structura rasinilor epoxi reticulate cu uleiuri vegetale modificate

Studiile preliminare au evideniat obtinerea unor rezultate bune in ceea ce priveste foto-stabilizarea acestui material prin folosirea 2-[2,6-difenil-1,3,5-triazin-2-yl]-5-[hexyl]oxy]-phenol cunoscut sub denumirea comerciala „*Tinuvin 1577 FF*”. Fotostabilizatorul se prezinta sub forma une pulberi solide (masa moleculara 425,53), este foarte eficient in stabilizarea materialelor polimere la actiunea luminii si are toxicitate redusa.



Tinuvin 1577 FF

Foto-stabilitatea retelei epoxidice reticulate si stabilizate s-a urmarit prin expunerea la radiatii UV filtrate, emise de lampi cu vapori de mercur avand maxime ale lungimilor de unda localizate la 254 si 365 nm. Iradierile s-au facut in aer, pe probe sub forma de filme rectangulare cu grosimi de $250\text{ }\mu\text{m}$. Valoarea medie a iradianiei masurata la suprafata probelor a fost de 95 W m^{-2} , iar doza medie de expunere a fost de $350\text{ kJ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$. Concentratia foto-stabilizatorului in masa polimerului a fost 1%. Influenta produsului *Tinuvin 1577 FF* asupra stabilitatii fotochimice a retelei epoxidice reticulate cu ulei vegetal modificat chimic a fost urmarita prin analize termice (TG, DSC), variatii de culoare la nivelul suprafetelor, masuratori de luciu, analize spectrale (UV-Vis, FT-IR), micrografii SEM. Variatia indicelui de carbonil cu timpul de iradiere in cazul probelor studiate este redata in **Tabelul 11**.

Tabelul 11. Variatia indicelui de carbonil cu timpul de iradiere

Timp de iradiere (ore)	Indice de carbonil la 254 nm nestabilizat	Indice de carbonil la 254 nm stabilizat	Indice de carbonil la 365 nm nestabilizat	Indice de carbonil la 365 nm stabilizat
0	7,8	7,4	7,8	7,5
50	20,6	15,2	10,3	7,6
100	31,2	24,5	10,9	6,7
150	34,8	24,1	10,9	6,6
200	33,2	31,04	10,9	6,6
250	40,8	29,6	9,5	7,1

Din tabel se poate observa influenta foto-stabilizatorului asupra cresterii stabilitatii foto-oxidative a retelei epoxidice reticulate. Atat la 254 nm, cat si 365 nm se constata ca indicii de carbonil sunt mult mai mici in cazul probelor ce contin *Tinuin 1577 FF* comparativ cu cele lipsite de agent de foto-stabilizare.

2. Stabilitatea termica a sistemelor polimerice multicomponente fotostabilizate

2.1. Caracterizarea termica a fotostabilizatorilor

Comportarea la temperatura a foto-stabilizatorului *Tinuin 1577 FF* s-a urmarit prin tehnici de analiza termica cuplate TG-DTA (sistem de analiza TGA-DTA de tip Jupiter 449 F1, NETZSCH-Germania). In **Fig. 42** este prezentata termograma TG-DTA a probei *Tinuin 1577 FF* inregistrata in intervalul 32- 700⁰ C, la viteza de incalzire de 10K min⁻¹. Din analiza termogramei rezulta ca produsul 2-[2,6-difenil-1,3,5-triazin-2-yl]-5-[hexyl]oxy]-phenol folosit pentru foto-stabilizare este stabil termic pana la 338⁰ C cand are loc debutul pierderilor de masa. Foto-stabilizatorul se descompune intr-o singura etapa cu viteza maxima a pierderilor de masa in apropierea temperaturii 452⁰ C, asa cum rezulta si din maximul curbei DTA.

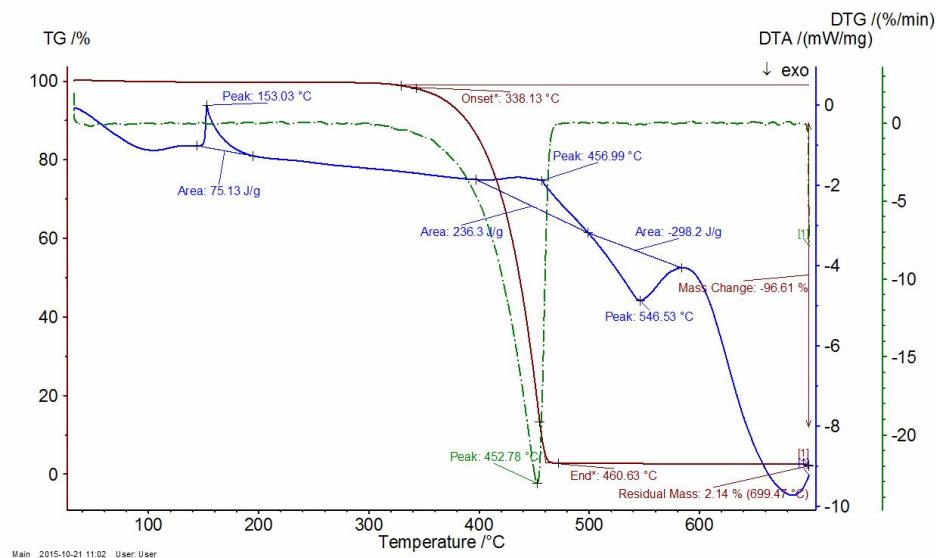


Fig. 42 Termograma TG, DTA, DTG a foto-stabilizatorului *Tinuin 1577FF*

Procesul de descompunere s-a finalizat in jurul temperaturii de 460⁰ C, cand s-au descompus peste 97,6% din masa probei analizate. Masa reziduului ramas in urma descompunerii termice masurata la 700⁰ C a fost 2,14%. Termograma DTA arata doua semnale endotermice localizate la 153,03⁰ C ($\Delta H = 75,13 \text{ Jg}^{-1}$) si 457⁰ C ($\Delta H = 238,3 \text{ Jg}^{-1}$) si respectiv un semnal exoterm 546,53⁰ C ($\Delta H = -298,2 \text{ Jg}^{-1}$). Primul proces endoterm se datoreaza topirii substantei analizate, in timp ce celelalte doua insotesc procesele de descompunere termica.

2.2. Influenta fotostabilizatorilor asupra rezistentei la temperatura a materialelor studiate

Stabilitatea termica a sistemului rasina epoxidica pe baza de bisfenol A reticulata cu ulei de in modificat cu anhidrida maleica si stabilizata cu „*Tinuin 1577 FF*” a fost studiata prin analiza termogravimetrica. Probe de aproximativ 10 mg au fost cantarite in creuzete de alumina si incalzite in atmosfera inerta, in intervalul 30-700⁰C cu viteza de 10K·min⁻¹. Variatia masei a fost reprezentata in functie de temperatura dupa cum este redat in **Fig. 43**

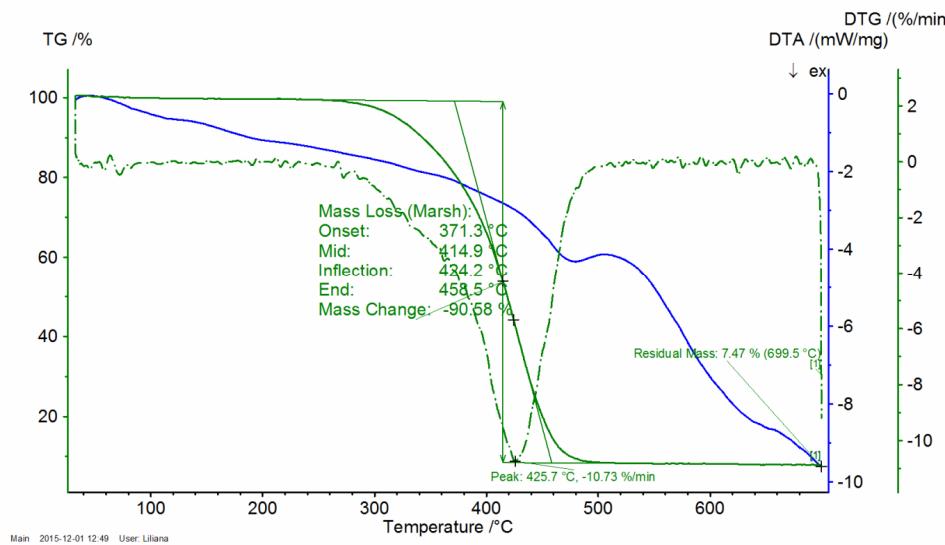


Fig. 43 Termograma specifică degradării termice a retelei epoxidice pe baza de bisfenol A reticulată cu ulei de în modificat chimic cu anhidridă maleică

Fig. 43 demonstrează că proba caracterizată se descompune termic într-o singură etapă în intervalul de temperatură $371,3 \div 458,5^\circ\text{C}$. Confirmarea acestei afirmații este făcută de forma curbei DTG care prezintă un singur maxim localizat la temperatura de $425,7^\circ\text{C}$. Temperatura de debut al procesului de descompunere termică a probei studiate (T_{onset}), definită ca temperatura după depasirea căreia pierderile de masa sunt semnificative este $371,3^\circ\text{C}$. Temperatura finală de descompunere (T_{final}), definită ca temperatura după care proba nu mai înregistrează modificări semnificative de masa este $458,6^\circ\text{C}$. Un alt parametru important ce caracterizează procesele de descompunere termică a polimerilor îl reprezintă temperatura la care pierderile de masa se desfășoară cu viteza maximă (T_m). În acest cazul probei analizate s-a gasit că valoarea parametrului T_m este $425,7^\circ\text{C}$ valoare ce corespunde varfului semnalului din curba DTG. La această temperatură proba pierde masa cu viteza -10.73 min^{-1} . Masa reziduului ramas la temperatura de 700°C a fost $7,47\%$, proba pierzând deci $92,5\%$ din masa initială. Dupa cum se poate observa din curba DTA intregul proces de descompunere termică este un proces exoterm. Prin compararea acestor date cu cele obținute din analiza probelor fără stabilizator, se poate afirma că prezenta fotostabilizatorul nu influențează semnificativ stabilitatea termică a polimerului studiat.

3. Asigurarea cadrului de implementare a proiectului. Îmbunătățirea procesului de implementare

3.1. Completarea bazei de date web a proiectului.

Baza de date a proiectului a fost reactualizată și se găsește la adresa: <http://www.icmpp.ro/mcps/ro/index.php>

3.2. Diseminarea rezultatelor obținute.

Lucrări științifice: 7

1. Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate; D.Rosu, F.Mustata, N.Tudorachi, V.E. Musteata, L.Rosu, C.-D.Varganici; *RSC Advances*, 5(57), 45679-45687 (2015); **IF= 3,840; SI= 2,339**.
2. Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action D.Rosu, R.Bodirlau, C.-A.Teaca, L.Rosu, C.-D.Varganici; *J. Clean. Prod.*, (2015); doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.092; **IF= 3,844; SI= 1,621**
3. Influence of poly(vinyl alcohol) on cellulose photochemical stability in cryogels during UV irradiation; C.-D.Varganici, L.Rosu, O.M.Mocanu (Paduraru), D. Rosu; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 297, 20–30 (2015); **IF= 2,495; SI=0,939**
4. On the thermal stability of some aromatic-aliphatic polyimides; C.-D.Varganici, D.Rosu, C.Barbu-Mic, L.Rosu, D.Popovici, C.Hulubei, B.C. Simionescu; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 113, 390–401 (2015); **IF= 3,564; SI=1,705**
5. Influence of two structural phases of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the properties of polyimide/iron oxide composites; S. Ioan, S. Nica, V. Nica, V.C. Grigoras, C.-D. Varganici, D. Popovici, C. Hulubei; *Polym. Int.*, 64, 1172–1181 (2015); **IF= 2,409; SI= 1,686**
6. TGA/DTA-FTIR-MS coupling as analytical tool for confirming inclusion complexes occurrence in supramolecular host-guest architectures; C.-D.Varganici, N.Marangoci, L.Rosu, C.Barbu-Mic, D.Rosu, M.Pinteala, B.C. Simionescu; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 115, 132–142 (2015); **IF= 3,564; SI= 1,705**

7. Thermal and hydrolytic stability of silver nanoparticle polyurethane biocomposites for medical applications; D.Macocinschi, D.Filip, M.F.Zaltariov, C.-D.Varganici; *Polym. Degrad. Stab.*, 131, 238–246 (2015); **IF= 3,183; SI= 2,291**

Capitole de carte: 2

1. D.Rosu, C.-D.Varganici, L.Rosu, O.M.Paduraru, Thermal degradation of thermosetting blends, in: **Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites**, P.M. Visakh, Y. Arao (Editori), Editura Springer International, Elvetia, 2015, pg. 17-50; **ISBN** 978-3-319-03463-8 **ISBN** 978-3-319-03464-5 (eBook).
2. C.-A.Teaca, R.Bodirlau, Multicomponent polymer composite/nanocomposite systems using polymer matrices from sustainable renewable sources, in: **Eco-friendly Polymer Nanocomposites Processing and Properties**; Thakur, Vijay Kumar, Thakur, Manju Kumari (Eds.), Editura Springer India, 2015, pg. 469-494, **ISBN:** 978-81-322-2470-9

Lucrari prezentate la manifestari stiintifice: 11 (comunicari: 2 si postere: 9)

Seventh Cristofor I. Simionescu Symposium Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, June 4 – 5, 2015; “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, Iasi

1. D.Rosu, F.Mustata, N.Tudorachi, C.-D.Varganici, L.Rosu; Bio-based flexible networks from epoxy resin and castor oil maleate (Poster)
2. C.-A.Teaca, R.Bodirlau, D.Rosu, N. Tudorachi; Multi-component polymer systems based on biopolymers from renewable resources – structure and properties (Poster)

Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE 19, Sibiu, 2-5 September 2015.

3. C.A. Teaca, R. Bodirlau, L. Rosu, C.-D. Varganici; FTIR spectral and colour changes of softwood coated with epoxy functionalized soybean oil and photo-degraded under UV light (Poster)
4. R. Bodirlau, C.A. Teaca, L. Rosu, E. Marlica, D. Rosu; Wood treatment with vegetable oils and its protective effect under environmental factors action (Poster)
5. D.Rosu, C.-D. Varganici, L. Rosu, O.M. Mocanu (Paduraru); Poly(vinyl alcohol)–cellulose cryogels. Photochemical behavior (Poster)
6. C.-D. Varganici, L. Rosu, O.M. Paduraru (Mocanu), D. Rosu; Poly(vinyl alcohol)–cellulose cryogels. Thermal behavior (Poster)

7. F. Mustata, E. Marlica, C.D. Varganici, V.E. Musteata; Thermal and electrical properties of DGEBA cured with maleinized castor oil (Poster)

The 3nd CEEPN Workshop on Polymer Science, September 23 - 26, 2015 “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry Iasi, Romania

8. C.-D. Varganici, D. Rosu, C.-A. Teaca, L. Rosu, R. Bodirlau; Effect of epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil coating on wood resistance against photodegradation (Comunicare)
9. C.-A. Teaca, R. Bodirlau, L. Rosu, N. Tudorachi, D. Rosu; Multi-component polymer systems comprising different bio-based fillers (Poster)

“Progress in organic and polymer chemistry”, The XXVth Symposium, 24 - 26 September 2015, Iasi

10. C.-D Varganici, N. Marangoci, L. Rosu, C. Barbu-Mic, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu; Studiul fenomenului de complexare in arhitecturi supramoleculare de tip gazda-oaspete prin TGA/DTA-FTIR-MS (Comunicare)
11. C.-D. Varganici, D. Rosu, C. Barbu-Mic, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B. C. Simionescu; Studiul comportamentului termic al poliimidelor semi-aromatice (Poster)

3.3. Asigurarea resurselor necesare. Intocmirea raportului de etapa.

Echipa de cercetare implicata in proiect a realizat urmatoarele activitati:

- sedinte de lucru lunare cu membrii echipei;
- activitati de consiliere a post-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 achizitii;
- urmarirea fluxului de aprovisionare si a modului de utilizare a fondurilor;
- intocmirea raportului de etapa 2015 (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 finansiar independent 2015.

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

Etapa 2016

Obiective:

1. Stabilizarea fotochimica a unor noi sisteme polimerice multicomponente
2. Stabilitatea termica a sistemelor polimerice multicomponente fotostabilizate
3. Asigurarea cadrului pentru finalizarea proiectului si indeplinirea scopului acestuia

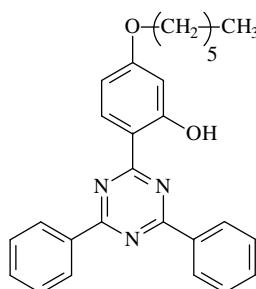
1. Stabilizarea fotochimică a sistemelor polimere multicomponente

Dupa cum a mai fost prezentat in raportul anterior, metodele de fotostabilizare sunt in general legate de mecanismele de fotodegradare. Avand in vedere diferitele mecanisme de degradare fotochimica, fotostabilizarea poate fi realizata prin:

1. *Ecranarea suprafetelor expuse la radiatii ultraviolete.* Protejarea se face prin acoperirea suprafetei cu straturi subtiri pentru a opri penetrarea in masa a polimerului de catre radiatii prin urmatoarele mecanisme:
 - *absorbția de energie luminoasa* cu formarea de specii active si modificarea multiplicitatii de spin, care isi pierd caracterul active prin transpozitii fotochimice sau formare de specii inerte;
 - *transformarea luminii absorbite* in energie vibrationala, fara modificarea multiplicitatii de spin, dezactivarea starilor excitate fiind acompaniata de efecte termice;
2. *Utilizarea de stingatori de stari excitate.*
3. *Descompunerea de hidroperoxizi.*
4. *Captarea radicalilor formati in timpul expunerii si transformarea acestora in specii chimice cu reactivitate scazuta* reprezinta o metoda eficienta de fotostabilizare.

1.1. Stabilirea concentratiei optime de fotostabilizator

Au fost iniate studii referitoare la stabilizarea fotochimica a unor retele polimerice cu structura epoxidica pe baza de bisfenol A, reticulate cu ulei de ricin epoxidat modificat cu anhidrida maleica. Din analizele preliminare a reiesit ca produsul 2-[2,6-difenil-1,3,4-triazin-2yl]-5-[hexil]-fenol cunoscut sub denumirea comerciala de *Tinuvin 1577 FF* actioneaza ca agent fotostabilizator pentru aceste retele polimerice in aplicatii de acoperire. S-a observat ca prezenta foto-stabilizatorului triazinic in concentratie mica (1% raportat la masa rasinii) protejeaza reteaua polimerica fata de procesele foto-oxidative in timpul expunerii la radiatii UV, atat pentru lungimea de unda de 254 nm, cat si la 365 nm, in aer. Fotostabilizarea a fost evidenitata prin analize structurale FT-IR efectuate la nivelul suprafetei de polimer, urmarindu-se variatia indicelui de carbonil precum si modificarile de culoare si luciu. S-a remarcat totodata ca produsul *Tinuvin 177 FF* incetineste procesul foto-oxidativ cauzat de radiatiile UV la ambele lungimi de unda, actionand mai eficient la lungimea de unda de 365 nm comparativ cu cea de 254 nm.



Tinuvin 1577 FF

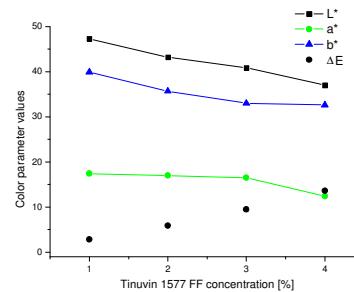


Fig.44 Variatia parametrilor de culoare in functie de concentratia foto-stabilizatorului

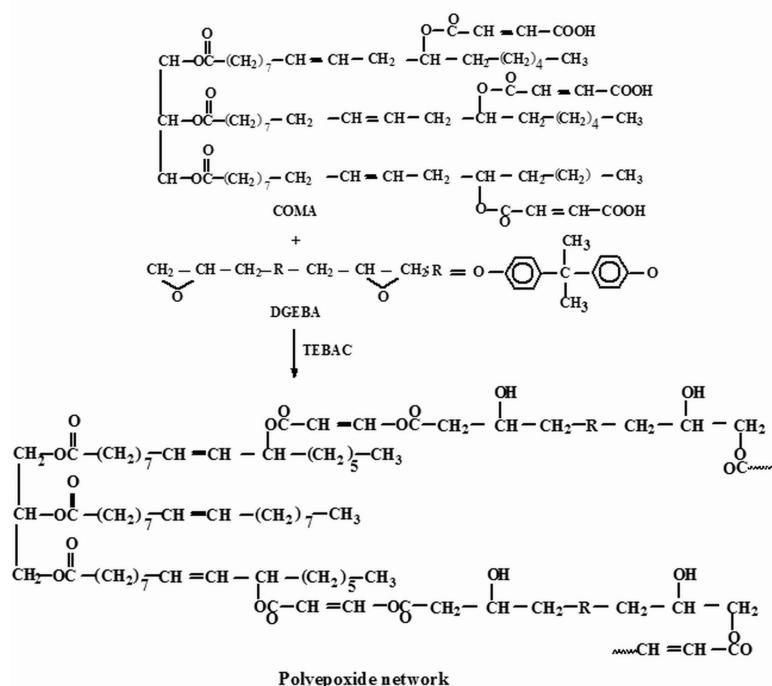
Cercetarile din acest an au fost orientate catre stabilirea concentratiei optime de *Tinuvin 1577 FF* in masa retelei polimerice, capabila sa asigure o stabilizare eficienta. Pentru atingerea acestui scop a fost modificata concentratia de *Tinuvin 1577 FF* in masa polimerului reticulat intre limitele 1-4%. S-au urmarit atat modificarile structurale prin analize FTIR, cat si cele ale unor proprietati cum sunt culoarea, luciu, variatiile de masa si grosimea peliculelor. In **Fig. 44** este redata spre exemplificare variația parametrilor de culoare ale probelor initiale, neiradiate in functie de concentratia de *Tinuvin 1577 FF* in masa polimerului.

Se poate constata ca prezenta foto-stabilizatorului modifica culoarea probelor neiradiate. Astfel parametrul de stralucire (L^*) scade continuu odata cu cresterea concentratiei de foto-stabilizator ceea ce indica inchiderea la culoare a probelor. In paralel se remarcă scaderea parametrilor cromatici a^* și b^* cu cresterea concentratiei de *Tinuvin 1577 FF* ceea ce indica acumularea de cromofori verzi si albastri in masa probelor studiate. Diferentele de culoare (ΔE) cresc in paralel cu cresterea concentratiei de *Tinuvin 1577 FF*. Avandu-se in vedere observatia ca modificarile de culoare de pana la 5% nu sunt sesizabile de ochiul uman, s-a considerat ca un continut de pana la 1% *Tinuvin 1577 FF* poate fi utilizat cu succes ca agent de foto-stabilizare a materialului studiat fara modificarea semnificativa a proprietatilor optice. Datele referitoare la influenta foto-stabilizatorului asupra proprietatilor polimerului reticulat sunt redate in sectiunea urmatoare.

2. Stabilitatea termica a sistemelor polimere multicomponente fotostabilizate

2.1. Influenta fotostabilizatorilor asupra rezistentei sistemelor multicomponente la actiunea factorilor de mediu

A fost obinuta o retea flexibila din ulei de ricin maleinizat (COMA) si diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA) pentru potentiile aplicatii ca material de acoperire de inalta performanta (**Schela 3**).



Schela 3. Structura retelei poliepoxidice.

Reteaua initiala si cea fotostabilizata au fost expuse la radiatii UV la doua lungimi de unda diferite de 254 nm, pentru testari in sterilizari biomedicale si aplicatii aeronaute, si 365 nm pentru testari la conditii de mediu. Toate probele au fost evaluate in termeni de modificarile de culoare, luciu si structurale, prin masuratori dielectrici, FTIR, UV-Vis si SEM. Proba fotostabilizata a prezentat valori ale indexului de carbonil mai mici comparative cu cea nestabilizata la toti timpii de iradiere. Efectul fotostabilizator al *Tinuvin 1577 FF* asupra probelor irradiate cu $\lambda_{max} = 365$ nm a fost demonstrat printr-o variație aproximativ constantă a indexului de carbonil pe toata durata procesului de fotoiradiere, astfel capacitatea de absorbtie a fotostabilizatorului fiind mai pronuntata in regiunea UVA. Retentia de luciu (G_r) a suprafetei probei a scăzut cu timpul de iradiere. Este in general cunoscut faptul ca duritatea suprafetei creste cu scaderea retentiei de luciu, dupa cum este indicat in **Fig. 45a** si **b** si confirmat prin micrografile SEM din **Fig. 46**.

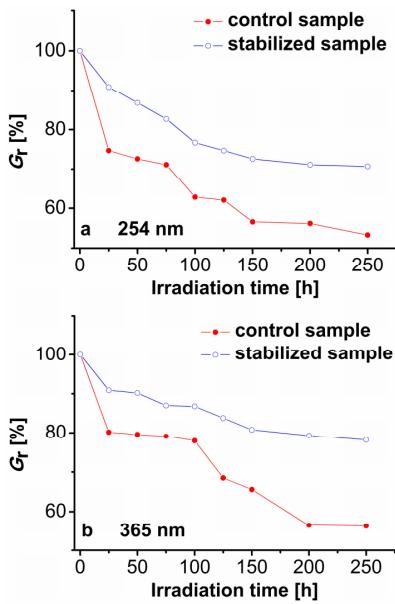


Fig. 45 a, b Variatia retentiei de luciu functie de timpul de iradiere la 254 nm (a) si 365 nm (b).

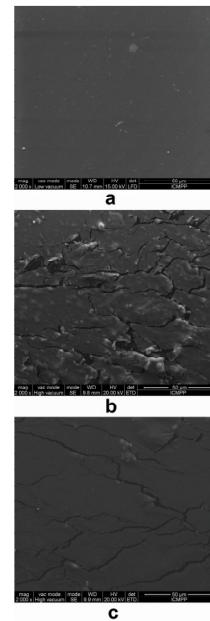


Fig. 46 Micrografiile SEM ale probei neiradiate (a); probei iradiate la 254 nm pentru 250 h (b) si la 365 nm pentru 250 h (c).

Probele fotostabilizate au fost cu 17.4% si 21.8% mai lucioase comparativ cu cele nefotostabilizate dupa o expunere de 250 h la 254 nm si 365 nm, acest efect fiind mai pronuntat la 365 nm datorita unei actiuni mai distructive a radiatiilor UV la valori mai mici de lungime de unda. Noile semnale de la 3237, 1757, 1691 si 1075 cm^{-1} confirmă ambele procese foto-oxidative cu formarea de intermediari hidroperoxidici si compusi chimici cu grupari carboxil si/sau carbonil (Fig. 47a) iradiate la 254 nm.

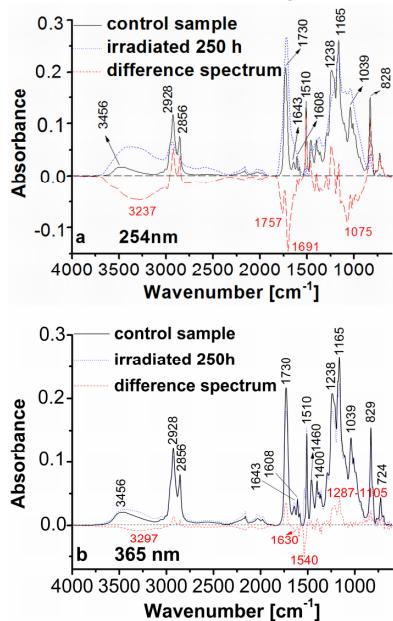


Fig. 47 a,b Comparatie intre spectrele FTIR la 254 nm (a) si 365 nm (b) pentru proba fotostabilizata

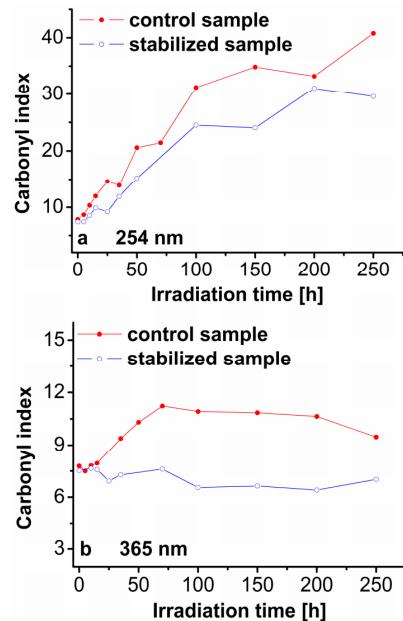


Fig. 48 a,b Variatia indexului de carbonil in timpul iradierii la 254 nm (a) si 365 nm (b)

Scindarea de legaturi esterice este indicata prin semnalele pozitive din intervalul $1287\text{-}1105 \text{ cm}^{-1}$ care au aparut in principal in spectrul diferența a probelor iradiate cu $\lambda = 365 \text{ nm}$. Noul semnal de la 1540 cm^{-1} din Fig. 47b ar

putea fi atribuite formarii de grupari carbonilice conjugate in timpul fotoiradierii, dupa cum se poate vedea din **Schema 4** ca rezultat al procesului de foto-oxidare.



Schema 4. Formarea de noi grupari carbonilice conjugate in timpul fotodegradarii.

Variatia indicelui de carbonil cu timpul de iradiere pentru proba stabilizata si cea nestabilizata este prezentata in **Fig. 48 a si b**. Cresterea este mult mai intensa la radiatii energetice mai mari (lungimi de unda mai mici). Formarea unui numar mai mare de radicali liberi ar putea explica intensificarea foto-oxidarii la lunigi de unda mai mici. O crestere continua a indicelui de carbonil poate fi observata in timpul iradierii cu $\lambda = 254$ nm, in timp ce la $\lambda = 365$ nm valorile acestuia au crescut doar in primele 70 de ore de expunere, usor scazand dupa aceea. In ultimul caz se pare ca procesele de foto-oxidare sunt acompaniate de fotodescompunerea structurilor esterice prin reactii de tip Norrish care apar la $\lambda = 325$ nm, lungime de unda inclusa in spectrul de emisie a lampii cu $\lambda_{\max} = 365$ nm. Efectul fotostabilizator al *Tinuvin 1577 FF* este vizibil in ambele cazuri. **Fig. 48 a** indica faptul ca proba fotostabilizata are valori mai mici ale indexului de carbonil comparativ cu proba nestabilizata la toate timpurile de iradiere. Efectul fotostabilizator al *Tinuvin 1577 FF* asupra probelor irradiate la $\lambda_{\max} = 365$ nm este evident. In acest caz indicele de carbonil este aproape constant pe intreaga durata a procesului de iradiere (**Fig. 48 b**). Capacitatea de absorbtie UV a *Tinuvin 1577 FF* este mai pronuntata in regiunea UVA.

Reteaua poliepoxidica reprezinta un potential material pentru aplicatii in acoperiri. In acest sens materialul a fost testat pentru rezistenta la zgarieturi, adeziune, flexibilitate si rezistenta la solvent. Proba s-a demonstretat a fi foarte rezistenta in mediu apos, acid si salin si slab rezistent in mediu alcalin. Flexibilitatea materialului a scazut in timpul iradierii datorita reticularilor suplimentare. Urmatoarele proprietati de acoperire ale probei iradiate si celei neiradiate au fost evaluate si listate in **Tabelul 12**: rezistenta la zgarieturi, adeziune, rezistenta la solventi si flexibilitate.

Tabelul 12. Performanta de acoperire a retelei poliepoxidice initiale si iradiate UV

Proba	Proprietati		
	Rezistenta la zgarieturi	Adeziune	Flexibilitate
Proba martor	4B	5B	3T
250 h la 254 nm	HB	5B	1T
250 h la 365 nm	HB	5B	1T

Dupa cum se poate observa din **Tabelul 12**, atat proba iradiata cat si cea neiradiata indica o adeziune foarte buna (5B) la placi de aluminiu, drept consecinta a cantitatilor mari de grupari hidroxil din lanturile macromoleculare. Desi dupa iradiere sunt afectate suprafetele probelor, acest aspect nu influenteaza adeziunea, mentionandu-se in acest sens o valoare de 5B pentru ambele probe studiate. Este bine cunoscut ca produsele obtinute prin reticularea DGEBE sunt rigide si mai ales faramicioase. Introducerea COMA confera materialului un efect intern de plasticizare, asadar obtinandu-se un compus reticulat si flexibil. In timpul fotoiradierii probele devin mai rigide cu flexibilitatea scazand de la 3T la 1T. Din **Tabelul 13** se poate observa ca reteaua poliepoxidica are o rezistenta buna la HCl, EtOH, NaCl, H₂O distiliata si este foarte slab rezistenta in mediu alcalin (NaOH).

Tabelul 13. Rezistenta chimica a retelei poliepoxidice

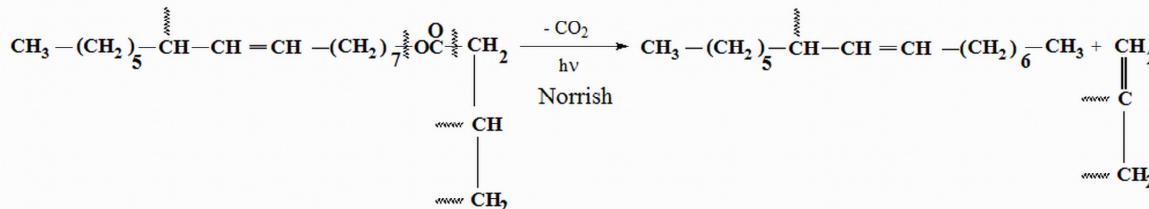
Mediu chimic	Proba martor	Iradiata 250 h la 254 nm	Iradiata 250 h la 365 nm
NaOH (aq. 3 wt %)	degradare completa a filmului	degradare completa a filmului	degradare completa a filmului
HCl (aq. 5 wt %)	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat
NaCl (aq. 10 wt %)	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat
EtOH (aq. 20 wt %)	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat
H ₂ O distiliata	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat	filmul ramane neafectat

Posibilitatea formarii unor structuri reticulate in aceste circumstante a fost confirmata de catre testarile de duritate si masuratorile dielectrice si DSC. In **Tabelul 14** este data valoarea duritatii pentru probele iradiate si cea neiradiata.

Tabelul 14. Valorile duritatii pentru probele iradiate si cea neiradiata obtinute prin masurarea adancimii penetrarii de catre capul dispozitivului de masura

Proba	Control	Iradiata 250 h la 254 nm	Iradiata 250 h la 365 nm
Duritate (grade Shore A)	22	67	52

Poate fi deci observat ca mecanismele de fotodegradare ale probelor studiate sunt dependente de lungimea de unda a iradierii. Asadar fotodegradarea probelor irariate la 254 nm a avut loc prin intermediari hidroperoxidici, in timp ce la 365 nm degradarea structural a entitatilor esterice a avut loc principal prin reactii de tip Norrish (*Schemă 5*).



Schemă 5. Fotodegradarea prin reactii Norrish.

- Efectul fotostabilizator al *Tinuin 1577 FF* asupra probelor irariate cu $\lambda_{\max} = 365$ nm a fost demonstrat prin valori aproape constant ale indicelui de carbonil. Capacitatea de absorbtie UV a *Tinuin 1577FF* este mai pronuntata in regiunea UVA.
- Variatia proprietatilor fizico-mecanice (duritate) si optice (culoare, luciu) a fost explicata in conexiune cu modificarile structurale din timpul expunerii UV. Proba fotostabilizata a prezentat valori aproape constante ale indexului de carbonil si o scadere mai mica a retentiei de luciu pe durata intregului proces de fotoiradiere.

3. Asigurarea implementarii cadrului proiectului. Im bunatatirea procesului de implementare.

3.1. Diseminarea rezultatelor

Lucrari stiintifice: 2

1. Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action; D.Rosu, R.Bodirlau, C.-A. Teaca, L.Rosu, C.-D.Varganici; *J. Clean. Prod.*, 112, 1175-1183 (2016) doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.092; (IF=4.959); (SI=1.470)

2. A study on coating properties of an epoxy system hardened with maleinized castor oil; D.Rosu, F.Mustata, N.Tudorachi, C.-D. Varganici, L.Rosu, V.E.Musteata; *Prog. Org. Coat.*, 99, 480-489 (2016) doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.009; (IF=2.632); (SI=1.561)

Capitole in carti: 1

Chapter 19. Biopolymers from Renewable Resources and Thermoplastic Starch Matrix as Polymer Units of Multi-component Polymer Systems for Advanced Applications; C.-A.Teacă, R. Bodîrlău; Handbook of Composites from Renewable Materials, Volume 6: Polymeric Composites; Eds. V. K. Thakur, M. Thakur, M. R. Kessler; Wiley-Scrivener Publishing LLC, ISBN: 978-1-119-22380-1 (500 pagini), 2016

Lucrari prezentate la conferinte stiintifice: 9 (comunicari: 1 si postere: 8)

25th "Symposium of Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal" organizat de catre Comisia de Analiza Termica si Calorimetrie a Academiei Romane, 15 Aprilie 2016, Bucuresti

- Thermal behaviour of supramolecular inclusion complexes; C.-D.Varganici, N.Marangoci, L.Rosu, C.Barbu-Mic, D.Rosu, M.Pinteala, B.C.Simionescu (POSTER)
- Structure-thermal properties relationship in semi-aromatic polyimides; D.Rosu, C.-D.Varganici, C.Barbu-Mic, L.Rosu, D.Popovici, C.Hulubei, B.C.Simionescu (POSTER)
- Thermal behaviour of a flexible biobased epoxy resin network; L.Rosu, F.Mustata, N.Tudorachi, D.Rosu, C.-D.Varganici (POSTER)

A 9-a Conferinta Internationala pe Modificarea, Degradarea si Stabilizarea Polimerilor, Cracovia, Polonia, 4-8 Septembrie, 2016

- Photochemical resistance of epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil coated wood; C.-D.Varganici, D.Rosu, C.-A.Teaca, L.Rosu, R.Bodirlau (COMUNICARE)

5. Thermal stability investigation of epoxy resin based on castor oil maleate and diglycidyl ether of bisphenol A; E.Marlica, F. Mustata, N.Tudorachi, D.Rosu, C.-D.Varganici (POSTER)
 6. Effect of thermal aging on the optical properties of poly(ester urethane) elastomers; L.Rosu, S.Oprea, D.Rosu, C.-D.Varganici (POSTER)
 7. Photochemical behaviour of biobased epoxy matrix from maleinized castor oil and diglycidyl ether of bisphenol A; D.Rosu, F.Mustata, C.-D.Varganici, E.Marlica, N.Tudorachi, L.Rosu (POSTER)
 8. Bio-based polymer composites – structure and properties investigation; C.-A.Teaca, R. Bodirlau, N. Tudorachi, L. Rosu, E. Marlica, D. Rosu (POSTER)
- A XXXIV-a Conferinta Romana de Chimie, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 04-08 Octombrie 2016**
9. Biobased epoxy matrix from maleinized castor oil and diglycidyl ether of bisphenol A; E.Marlica, F.Mustata, C.-D. Varganici, D.Rosu (POSTER)

3.2. Completarea bazei de date a proiectului

Baza de date a proiectului a fost actualizata si poate fi gasita la: <http://www.icmpp.ro/mcps/ro/>

3.3. Elaborarea etapei de raportare a proiectului

Echipa de cercetare implicata in proiect a realizat urmatoarele activitati:

- sedinte de lucru lunare cu membrii echipei;
- activitati de consiliere a post-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 achizitii;
- urmarirea fluxului de aprovisionare si a modului de utilizare a fondurilor;
- intocmirea raportului de etapa 2016 (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 sintetic final. S-a intocmit dosarul necesar pentru realizarea auditului financiar independent 2016.

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

Principalii indicatori de rezultat obtinuti pe parcursul derularii proiectului in perioada 2011-2016:

Tipul indicatorilor	Denumirea indicatorilor	Nr./an						Total
		2011	2012	2013	2014	2015	2016	
Indicatori de rezultat	Articole acceptate si publicate in reviste indexate ISI		3	10	6	6	2	27
	Capitole de carte				1	2	1	4
	Participari la manifestari stiintifice	4	27	9	9	11	9	69
	Alte rezultate:							
	Teza de doctorat			2	1			3
	Proiect de cercetare		1	1				2
	Raport de cercetare			1				1
	Teza de dizertatie master			1				1

Director proiect,
Dr. Dan Rosu