

Raportare științifică

Cu privire la implementarea proiectului în perioada Ianuarie–Decembrie 2021

Titlul proiectului: “**Comportamentul în condiții simulate de mediu a unor noi sisteme polimerice multicomponente pentru materiale de acoperire rezistente la flacără**” Cod: **PN-III-P1-1.1-TE-2019-0604**

Rezumatul etapei

A doua etapă a proiectului (2021) cuprinde trei activități. Prima activitate constă în obținerea și caracterizarea rețelelor polimerice semi-interpenetrante (S-IPN) pe bază de oligofosfonat aromatic (OP), descris în Etapa 1 (2020 – Activitatea 1.3), și rășină epoxidică (Activitatea 2.1). A doua activitate constă în testarea microbiologică a S-IPN-urilor (Activitatea 2.2). A treia activitate (Activitatea 2.3) descrie comportamentul termic și de rezistență la flacără al S-IPN-urilor. Toate activitățile propuse pentru această etapă au fost realizate în totalitate și sunt prezentate mai jos în acest raport.

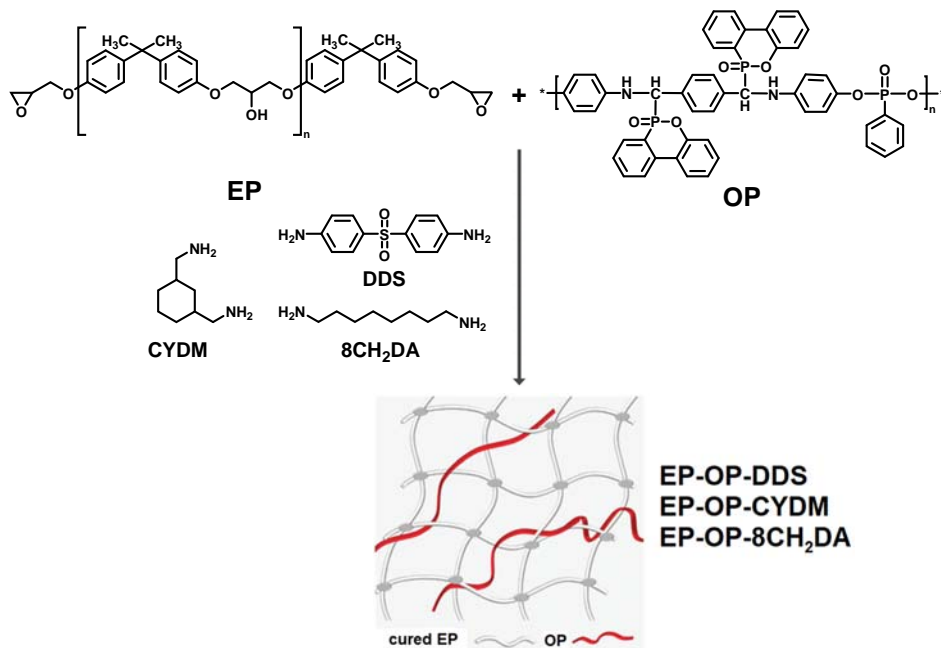
Descrierea științifică și tehnică

Activitatea 2.1. Obținerea și caracterizarea rețelelor polimerice semi-interpenetrante (S-IPN) pe bază de oligofosfonat aromatic (OP) și rășină epoxidică

Rețelele polimerice semi-interpenetrante (S-IPN) sunt înrudite cu alte tipuri de materiale multicomponente (amestecuri de polimeri, bloc copolimeri, copolimeri grefați), având avantajul reticulării ce permite un control excepțional asupra morfologiei. S-IPN-urile posedă o structură unică compusă dintr-o combinație de cel puțin doi polimeri permanent încâlciți și din care cel puțin unul este o rețea reticulată [1,2]. În timpul obținerii de S-IPN-uri are loc o compatibilizare forțată a fazelor printr-un efect sinergic asupra componentelor implicate. Acest lucru conduce la îmbunătățirea proprietăților specifice ale polimerilor componenți. În consecință, S-IPN-urile posedă un singur domeniu de temperatură de tranziție sticloasă (T_g) intermediar cu T_g -urile componentelor individuale [3]. Avantajele și dezavantajele rășinilor epoxidice au fost prezentate în Etapa 1 (2020 – Activitatea 1.1). În prezent au fost dezvoltate mai multe metode pentru îmbunătățirea proprietăților rășinilor epoxidice. Acestea presupun fie amestecarea cu elastomeri sau cu alte materiale termoplastice, fie aditivarea cu diverse tipuri de umpluturi anorganice cu dimensiuni micro sau nano [4–6]. Deși materialele de umplutură îmbunătățesc semnificativ duritatea rășinilor epoxidice, prezența lor reduce stabilitatea termică precum și unele proprietăți mecano-dinamice, cum este modulul de elasticitate. Neomogenitatea dispersiei materialelor de umplere în matricea epoxidică și creșterea vâscozității sistemului sunt alte dezavantaje ale abordării acestei tehnici de lucru. Obținerea de structuri IPN/S-IPN elimină dezavantajele deja menționate. Mai mult, alte proprietăți ale materialului rezultat pot fi îmbunătățite semnificativ prin această abordare. Astfel introducerea polifosfazinei într-o rășină epoxidică a stopat exudarea acesteia, a crescut rezistența ignifugă și flexibilitatea prin micșorarea valorii T_g , îmbunătățind totodată rezistența la ulei/solvent și compatibilitatea biomedicală [7]. În literatura de specialitate pot fi găsite numeroase studii asupra diferitelor compozite epoxidice ignifuge sau amestecurilor care conțin fosfor. Cu toate acestea, există literatură limitată despre introducerea diferiților aditivi ignifugi cu fosfor drept componente liniare în S-IPN-uri epoxidice [8].

2.1.1. Obținerea și caracterizarea S-IPN-urilor

S-IPN-urile au fost obținute prin amestecarea rășinii epoxidice pe bază de diglicidileter de bisfenol A (EP) cu diferite cantități de OP sub încălzire și agitare urmată de reticulare în prezența unui agent adecvat de întărire (Tabelul 1). Sinteza și caracterizarea OP au fost descrise în Etapa 1 (2020 – Activitatea 1.3). 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 1,3-bis(aminometil)ciclohexan (CYDM) și octametildiamina (8CH₂DA) au fost utilizați ca agenți de întărire pentru rășina epoxidică (Schema 1). Raportul EP:OP a fost stabilit la 2:1 pe baza presupunerii că fiecare atom de hidrogen ale grupelor amino caracteristice agenților de întărire reacționează cu un ciclu epoxidic. Cantitatea de OP a fost calculată pentru a obține în final produse cu 2 % în fosfor. Diferitele rețete de amestecuri de preîntărire sunt prezentate în Tabelul 1. Cantitățile necesare de EP au fost amestecate cu OP sub agitare continuă la 130 °C până la dizolvare completă, urmată de adăugarea agentului de întărire și răcire la 80 °C. Masa de reacție rezultată a fost omogenizată prin continuarea agitarii și turnată într-o matriță acoperită cu teflon pentru a obține probe sub formă de plăci. Formularea pe bază de DDS a fost întărită la 150 °C timp de 2 ore și 180 °C timp de 3 ore. Restul probelor au fost întărite la 70 °C timp de 4 ore, 130 °C timp de 2 ore și 150 °C timp de 1 oră și răcite lent la temperatura camerei pentru a preveni fisurarea.



Schema 1. Obținerea S-IPN-urilor și a matricilor reticulate.

Tabelul 1. Compoziția probelor.

Probă	Întăritor	Întăritor (g)	Oligofosfonat (OP) (g)	Rășină epoxidică (g)
EP-DDS	DDS	7.45	-	22.55
EP-OP-DDS	DDS	5.99	5.61	18.36
EP-CYDM	CYDM	4.66	-	25.34
EP-OP-CYDM	CYDM	3.79	5.56	20.63
EP-8CH ₂ DA	8CH ₂ DA	4.79	-	25.23
EP-OP-8CH ₂ DA	8CH ₂ DA	3.87	5.65	20.50

unde: EP-OP-DDS, EP-OP-CYDM și EP-OP-8CH₂DA sunt S-IPN-urile și EP-DDS, EP-CYDM și EP-8CH₂DA sunt matricile reticulate fără OP

Caracterizarea structurală a S-IPN-urilor a fost realizată prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și microscopie optică de baleaj (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu energie dispersivă (EDX).

FTIR: Spectrele FTIR ale S-IPN-urilor sunt prezentate în Figura 1a. Componenta OP are o bandă îngustă de absorbție la 1477 cm⁻¹, descriind vibrațiile de întindere a legăturii P-C aromactice. Benzile de la 1202, 1045 și 922 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de întindere ale legăturii P-O-C. Conform literaturii de specialitate, semnalele de intensitate slabă din intervalul 1040-910 cm⁻¹ descriu vibrațiile de întindere ale legăturii P-OH din structura O=P-OH, localizată la capetele OP-ului din rețea [9]. Banda de absorbție de la 1203 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii P=O. Vibrațiile de deformare ale ciclurilor aromatice 1,2 disubstituite specifice DOPO generează banda de la 754 cm⁻¹, în timp ce banda de la 825 cm⁻¹ caracterizează vibrațiile de deformare ale inelelor p-fenilen [10]. Semnalele de la 1608 și 1508 cm⁻¹ corespund vibrațiilor de valență ale legăturii C=C aromactice. EP este caracterizată în principal prin semnalul localizat la 915 cm⁻¹, specific inelului oxiranic, iar semnalele de la 1598 și 1511 cm⁻¹ sunt specifice vibrațiilor de schelet ale legăturilor C=C aromactice. În plus, regiunea 1000-1300 cm⁻¹ atestă prezența fragmentelor de aril alchil eter [11]. Aceste semnale sunt prezente și în spectrele FTIR ale S-IPN-urilor. Grupul de semnale de la 2963 cm⁻¹ și 2928 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturii C-H alifatică, în timp ce cel de la 2850 cm⁻¹ este atribuit vibrațiilor de întindere simetrică ale aceleași legături. Banda largă de la 3502 cm⁻¹ din spectrul EP corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii O-H. La întărirea matricelor EP ciclul epoxidic este scindat rezultând mai multe entități O-H și vibrații de întindere ale legăturii N-H din aminele secundare. Astfel, regiunea 3000-4000 cm⁻¹ (cu vârful semnalului localizat la 3400 cm⁻¹) se intensifică și se lărgeste în spectrele FTIR ale S-IPN (Figura 1). Deschiderea inelului epoxidic a fost confirmată prin absența benzilor sale de absorbție caracteristice în spectrele S-IPN-urilor precum: banda la 3056 cm⁻¹ (vibrații de întindere C-H ale metilenului în inelul epoxidic) și banda de la 915 cm⁻¹. În plus, dispar și benzile de la 1172 și

la 1225 cm^{-1} ce corespund aminelor secundare, demonstrând formarea de noi legături C–N după scindarea ciclului oxiranic [10]. S-IPN-urile au prezentat semnale suplimentare la 1475 cm^{-1} , corespunzător vibrațiilor de întindere ale legăturii aromatice P–C, și la 1044 cm^{-1} , respectiv 932 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii P–O–C. Semnalele de la 754 și 715 cm^{-1} caracterizează vibrațiile de deformare din structura DOPO aromatic 1,2-disubstituit precum și din ciclurile aromatice ale agentului de întărire DDS din EP–OP–DDS. Prezența tuturor acestor semnale confirmă succesul obținerii S-IPN-urilor [9].

SEM–EDX: Figura 1b prezintă micrografiile SEM ale suprafețelor de fractură caracteristice probelor obținute după răcirea în azot lichid. Microfracturile sunt răspândite în întreaga masă de probă a S-IPN, zona minimă de fractură apărând prin propagarea fisurilor. Fracturile uniforme au fost generate în timpul tratamentului termic de către aglomerate OP, comportându-se drept centre de concentrare a tensiunilor și indicând o dispersare omogenă a OP în matricile epoxidice reticulate [12]. Mai mult, inelele epoxidice reactive din rășină sunt reticulate pentru a genera lanțuri mai mari, ceea ce indică faptul că agenții de întărire sunt bine distribuiți în întreaga matrice. Analiza EDX a confirmat prezența unui conținut scăzut de fosfor în S-IPN-uri (Figura 1c).

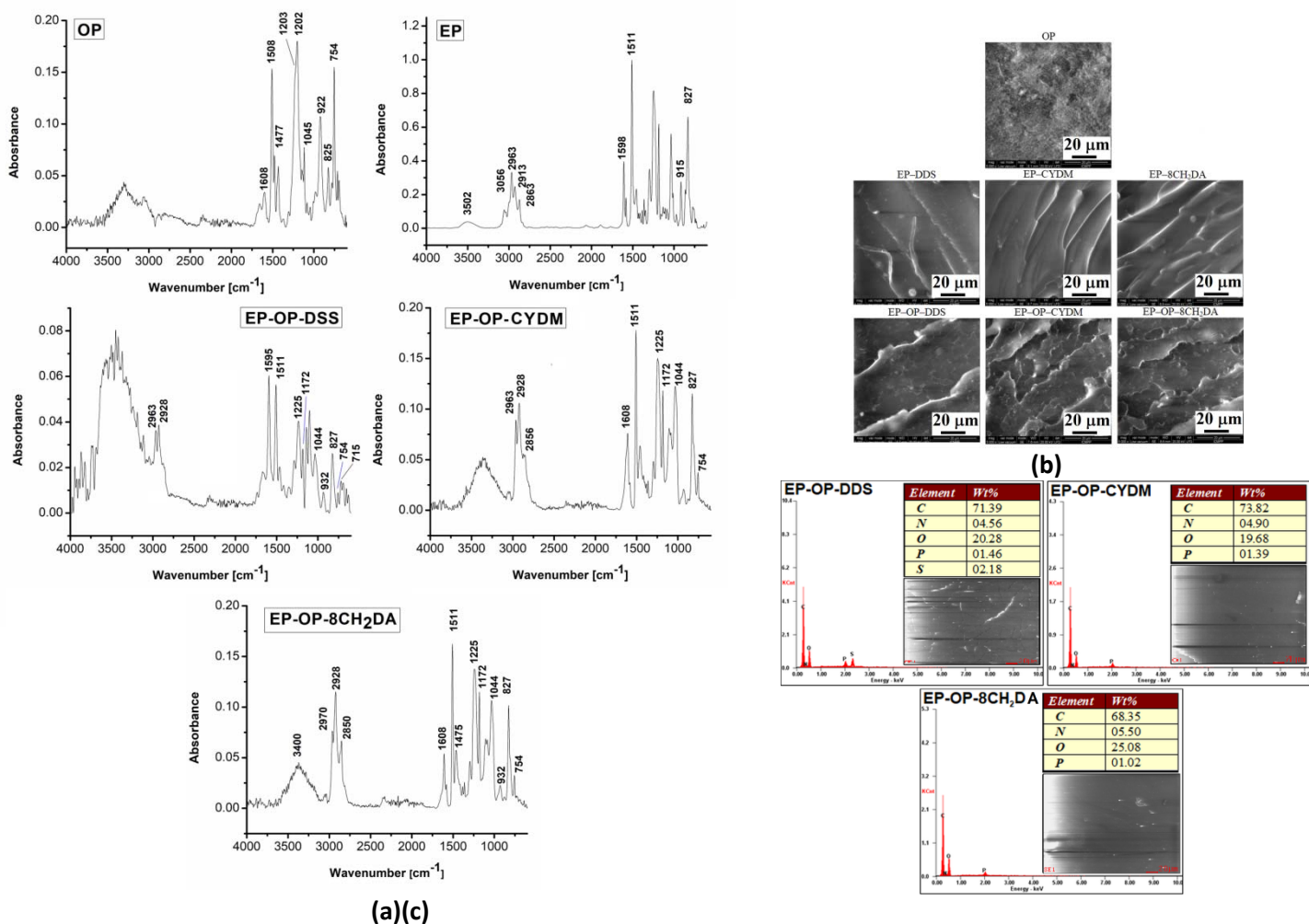


Figura 1. Spectrele FTIR (a), micrografiile SEM (b) și analiza EDX (c) ale S-IPN-urilor.

Activitatea 2.2. Testarea microbiologică a S-IPN-urilor

Deoarece S-IPN-urile sunt destinate drept viitoare acoperiri de protecție a lemnului, rezistența microbiologică a probelor a fost testată față de trei tulpini specifice: *Penicillium chrysogenum* ATCC10106, *Cladosporium cladosporioides* ATCC16022 și *Aspergillus brasiliensis* ATCC 9642. Evaluarea gradului de degradare după 10 săptămâni de expunere microbiologică s-a bazat pe observații vizuale. După cum se poate observa din Figura 2, în timpul testărilor toate suprafețele probelor au fost lipsite de coloniile de fungi, cu excepția probelor expuse la *A. brasiliensis* ale căror margini au prezentat ușoare contaminări.

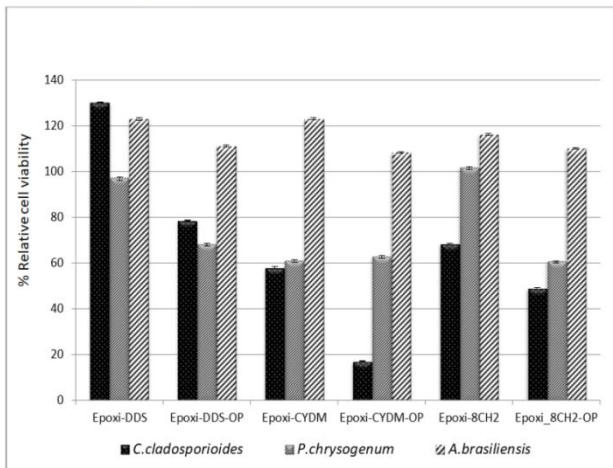
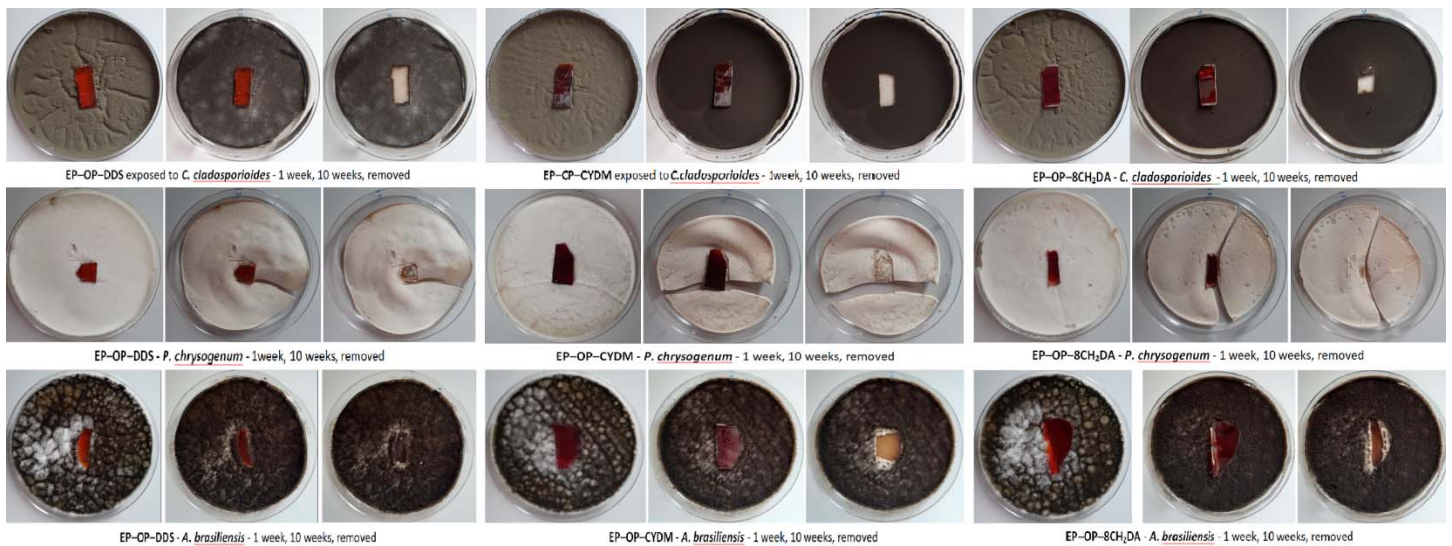


Figura 2. Testarea microbiologică a rețetelor.

Chiar dacă nu s-a remarcat o creștere notabilă a coloniilor fungice pe probe, proprietățile fungistatice în comparație cu martorul (sau martorii) au variat (Figura 2). Astfel pentru proba EP-OP-CYDM populația de *P. chrysogenum* s-a redus la 17 %. Rezultate mai puțin promițătoare au fost obținute în cazul probei incubate cu *A. brasiliensis*, unde activitatea fungistică a lipsit pentru toate probele testate. De asemenea, s-a observat că S-IPN-urile au avut o activitate fungistică mai intensă comparativ cu matricile reticulate fără OP. Probele au prezentat în schimb proprietăți fungicide pentru probele incubate cu *C. cladosporioides* și *A. brasiliensis* și parțial pentru *P. chrysogenum*, zonele aflate dedesubt rămânând libere de colonii chiar și după 10 săptămâni de incubare. (Figura 2).

Activitatea 2.3. Comportamentul termic și de rezistență la flacără al S-IPN-urilor

2.3.1. Studii de calorimetrie dinamică diferențială (DSC) și comparative de degradare termică în atmosferă inertă și termo-oxidativă prin analiză termogravimetrică (TGA)

2.3.1.1. Studiul DSC

Evaluarea stabilității termice a materialelor pentru aplicații la temperaturi înalte este crucială și constă în studiul unor parametri esențiali: temperatura corespunzătoare pierderii a 5 % din masă ($T_{5\%}$), temperatura la care viteza de degradare este maximă (T_{max}), rezidul rămas după degradarea termică (700 °C) și T_g . S-a evaluat comportamentul termic al matricilor S-IPN, OP și matricilor reticulate fără OP. Toate structurile au prezentat un singur domeniu T_g (Figura 3). OP-ul a prezentat valoarea T_g la 132 °C. Nu au fost observate alte tranziții termice, prin urmare nu au existat reticulări suplimentare. Prezența unui singur domeniu T_g confirmă bună compatibilitate între componentele S-IPN-urilor. Este cunoscut faptul că obținerea S-IPN-urilor induce o compatibilizare forțată a fazelor printr-un efect sinergic al componentelor pe bază de polaritate [13]. Se poate observa, de asemenea, din datele DSC că valorile T_g ale S-IPN-urilor sunt situate între cele ale OP și matricilor corespunzătoare lipsite de OP. Acesta este un indiciu suplimentar al succesului metodei folosite la obținerea S-IPN-urilor [13]. Entitățile DOPO aromatice voluminoase din OP generează un efect de împiedicare sterică, ceea ce duce la o creștere a valorilor T_g în S-IPN-uri în comparație cu matricile EP reticulate. O excepție este S-IPN-ul reticulat cu DDS. În acest caz, prezența OP a avut un efect puternic plastifiant ce a condus la reducerea semnificativă a valorii T_g de la 201 °C (EP-DDS) la 141 °C (EP-OP-DDS). Acest aspect se datorează creșterii volumului liber dintre segmentele de lanț și respectiv a mobilității acestora care este de asemenea dictată de natura aromatică voluminoasă a agentului de întărire așa cum s-a observat și în cazul altor S-IPN-uri epoxidice [12].

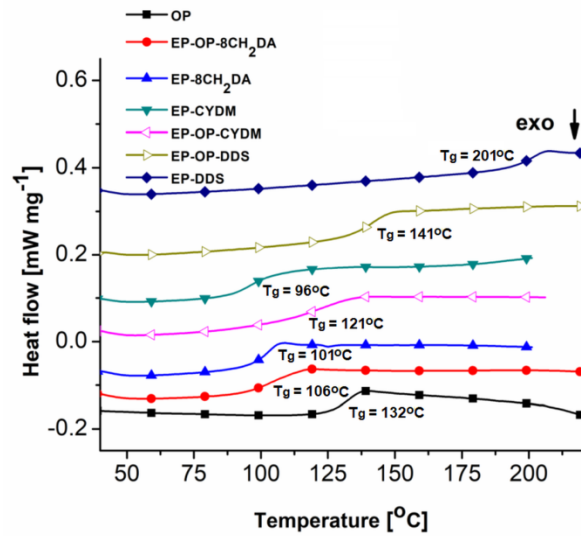


Figura 3. Curbele DSC ale OP și rețelilor polimerice.

2.3.1.2. Studiile TGA în atmosferă inertă și termo-oxidativă

Influența fosforului asupra stabilității termice a structurilor a fost investigată cu ajutorul curbelor TGA și prima derivată (DTG) atât în atmosferă inertă, cât și în aer. Principalele date extrase din măsurători sunt prezentate în Figura 4 și Tabelul 2.

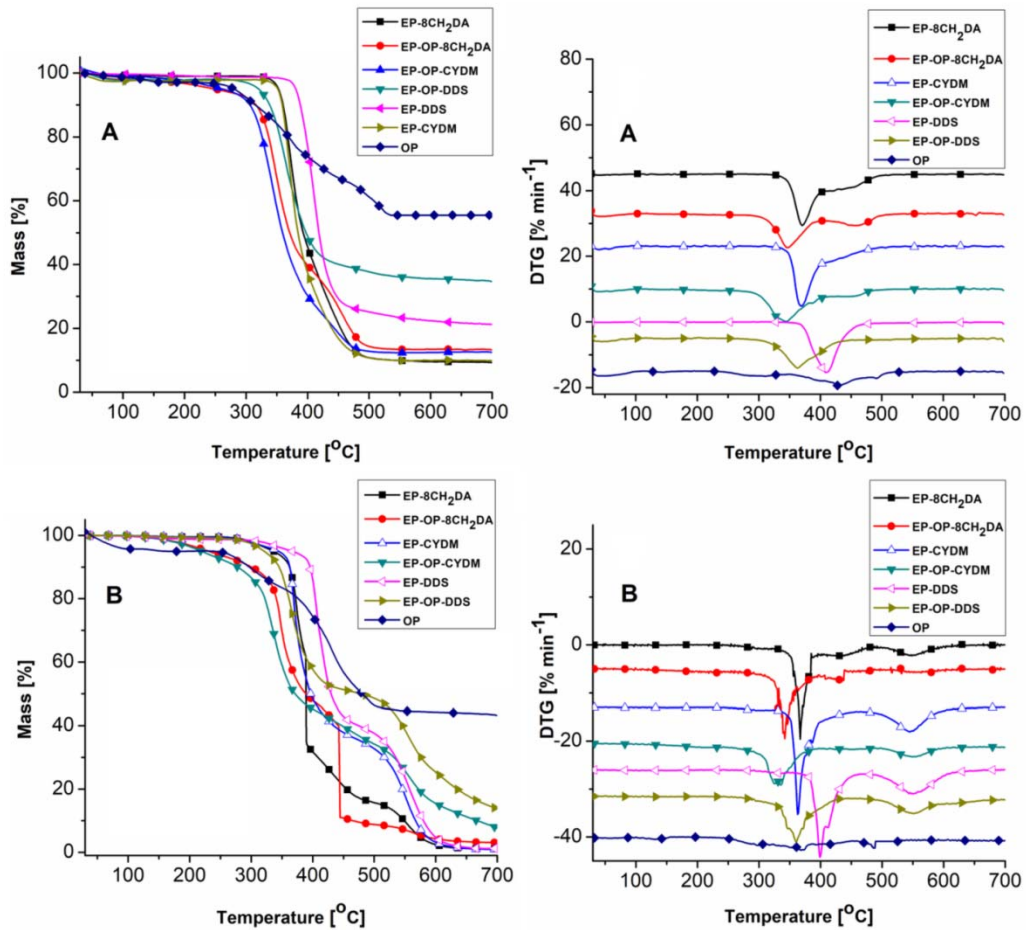


Figura 4. Curbele TGA (stânga) și DTG (dreapta) în (A) azot și (B) aer.

Tabelul 2. Proprietățile termice ale structurilor studiate.

Probă	Atm.	T _{5%} (°C)	Etape de degradare termică				T _{endset} (°C)	T _{endset} – T _{5%} (°C)	R (%)	T _g (°C)
			T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{max3} (°C)	T _{max4} (°C)				
OP	Aer	258	297	372	418	485	510	252	43.28	–
	N ₂	275	311	395	430	491	530	255	55.5	132
EP–DDS	Aer	359	400	550	–	–	600	241	1.25	–
	N ₂	381	410	–	–	–	450	69	21.21	201
EP–OP–DDS	Aer	315	360	550	–	–	575	260	13.31	–
	N ₂	321	363	387	–	–	410	89	34	141
EP–CYDM	Aer	339	364	546	–	–	590	251	1.02	–
	N ₂	352	370	437	–	–	460	108	9.75	96
EP–OP–CYDM	Aer	213	335	552	–	–	580	367	7.13	–
	N ₂	262	344	387	458	–	473	201	12.26	121
EP–8CH ₂ DA	Aer	330	300	370	550	–	590	260	1.11	–
	N ₂	352	371	435	–	–	475	123	9.26	101
EP–OP–8CH ₂ DA	Aer	225	340	435	555	–	587	362	3.07	–
	N ₂	249	347	462	–	–	485	236	13.04	106

T_{5%} – temperatura corespunzătoare pierderii de masă de 5 %;

T_{max} – temperatura la care viteza de degradare este maximă pe fiecare etapă de degradare;

T_{endset} – temperatura corespunzătoare sfârșitului procesului de degradare termică;

R – rezidui rămas după degradarea termică (700 °C);

T_g – temperatura de tranziție sticloasă.

În ambele atmosfere componenta liniară, OP, a suferit un proces complex de degradare termică în patru etape suprapuse. În atmosferă de azot OP a prezentat o valoare a T_{5%} de 275 °C, degradarea termică având loc în mai multe etape cu valori ale T_{max} de 311 °C, 395 °C, 430 °C, 491 °C. O valoare T_{endset} de 530 °C și un reziduu final stabil (R) de 55.5 % au fost măsurate. După cum era de așteptat, prezența oxigenului a accelerat degradarea termică a OP în aer, rezultând temperaturi caracteristice mai scăzute (T_{5%} = 258 °C; T_{max} = 297 °C, 372 °C, 418 °C, 485 °C; T_{endset} = 510 °C) și R = 43.28 %. În atmosferă de azot, natura aromatică a agentului de întărire, DDS, a conferit matricii epoxidice reticulate (EP–DDS) stabilitate termică mai ridicată comparativ cu toate celelalte materialele investigate (T_{5%} = 381 °C), descompunându-se într-o singură etapă (T_{max} = 410 °C) și cu 21.21 % reziduu. Agenții de reticulare cicloalifatic și alifatic au generat etape suplimentare (suprapuse) de descompunere termică și stabilitate termică mai scăzută. Matricile epoxidice reticulate (EP–CYDM, EP–8CH₂DA) prezintă o valoare T_{5%} = 352 °C și valori mai reduse, aproape identice, de rezidui de 9.75 % (EP–CYDM) și 9.25 % (EP–8CH₂DA). Valorile reziduurilor au crescut pentru S–IPN-uri, astfel: 34 % pentru EP–OP–DDS, 12.26 % pentru EP–OP–CYDM și 13.04 % pentru EP–OP–8CH₂DA. Generarea de către OP a unui strat compactizat de material carbonic poate încetini evoluția produselor volatile datorită acțiunii fosforului în fază solidă. Stabilitățile termice ale S–IPN-urilor au fost, de asemenea, dictate de către chimia agentului de întărire. Acestea au variat în ordinea EP–OP–DDS > EP–OP–CYDM > EP–OP–8CH₂DA. S–IPN-urile prezintă valori T_{5%} mai mici, aspect posibil datorat efectului catalitic al speciilor acide ce conțin fosfor, apărute în timpul degradării termice. În plus, în timpul formării S–IPN-urilor au loc scindări ale legăturilor de hidrogen, atât în OP cât și în rășina epoxidică, OP-ul fiind astfel prins în rețeaua epoxidică în timpul reticulării. Acest aspect, împreună cu stabilitatea termică mai scăzută a OP, datorată legăturii P–C mai labile din punct de vedere termic, conduce la scăderea T_{5%} în S–IPN-uri sub cea a OP-ului. Roșu și colaboratorii [14] au corelat lărgirea intervalului T_{endset} – T_{5%} cu compactizarea suprafeței S–IPN-urilor în timpul degradării termice, ducând la scăderea numărului și cantității volatile generate. Același aspect poate fi observat și în cadrul acestui studiu. S–IPN-urile obținute sunt mai compacte decât componentele lor individuale reducându-se astfel viteza de eliberarea a volatilelor, ce poate fi corelată cu lărgirea semnificativă a intervalului T_{endset} – T_{5%} a S–IPN-urilor (Tabelul 2). Măsurătorile TGA efectuate în aer au demonstrat că prezența oxigenului a condus la un mecanism de degradare mai complex a probelor epoxidice. Așa se explică diferențele foarte mari între cantitățile de reziduu generat în cele două atmosfere de lucru, în aer reziduurile măsurate fiind mai reduse cantitativ. Indiferent de atmosfera de lucru, valorile T_{5%} și T_{max} ale S–IPN-urilor au fost în general mai scăzute decât cele ale matricilor epoxidice întărite datorită rezistenței termice mai reduse a legăturii P–C [15].

2.3.2. Determinarea parametrilor cinetici de degradare neizotermă

Studiile cinetice de degradare în condiții neizoterme au fost efectuate în conformitate cu recomandările Comisiei Internaționale pentru Analiza Termică și Calorimetrie (ICTAC) [16]. În Figura 5 sunt prezentate curbele TGA și DTG înregistrate la viteze de încălzire de 10, 20, 30 °C min⁻¹ în atmosferă de azot pentru S-IPN-uri. Folosind curbele TGA la trei viteze de încălzire și ecuațiile Friedman (FR) și Ozawa–Flynn–Wall (OFW) incluse în software-ul „Netzsch Thermokinetics-3” s-au calculat parametrii cinetici inițiali de degradare termică. Figura 5 arată că odată cu creșterea vitezei de încălzire, curbele TG se deplasează către temperaturi mai ridicate din cauza decalajului de temperatură cu viteza de încălzire [17,18]. Datele din tabelele 2 și 3, formele curbei DTG și variația energiei de activare (E_a) cu gradul de conversie (α) (Figura 6) arată că procesele de degradare urmează mecanisme complexe în reacții multiple: consecutive, paralele sau competitive [19,20].

Complexitatea proceselor de degradare termică impune utilizarea metodei de regresie liniară multiplă (MLR) pentru a identifica mecanismele de degradare. MLR presupune că parametrii modelului cinetic sunt identici pentru toate măsurătorile. Folosind o metodă iterativă, software-ul rezolvă numeric ecuațiile diferențiale ale unor modele cinetice pentru 18 mecanisme de reacție [21,22]. Datele au fost analizate pentru intervalul α cuprins între 0.1 și 0.85. Valoarea minimă a diferențelor între datele simulate și cele experimentale s-a calculat prin metoda celor mai mici pătrate, iar cu ajutorul coeficienților maximi și statistici de corelare ($F_{exp.}$ și F_{crit}) au fost alese cele mai potrivite modele cinetice pentru descrierea proceselor de degradare termică. În cazul de față procesele succesive în două și trei etape au fost atribuite schemelor (1) și (2) (Tabelul 3):



cu următoarele tipuri de mecanisme: d:f; An,Fn, pentru EP–OP–8CH₂DA și EP–OP–DDS și t:f,f; An, Fn, Fn pentru EP–OP–CYDM, A reprezentând produsul solid inițial, B produsele intermediare (solide, lichide sau gazoase), iar C/ D este reziduiul solid final. Numerele 1, 2, 3 sunt etapele de reacției.

Au fost utilizate următoarele funcții de conversie pentru un singur pas:

-modelul de reacție Avrami–Erofeev, An:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)] \quad (3)$$

unde n este un parametru constant.

- modelul de reacție de ordinul n:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

unde n este ordinul de reacție și α este gradul de conversie;

Folosind parametrii cinetici prezentați în Tabelul 3, curbele TGA pot fi recalculat (între 200 și 550 °C). Curbele recalculat aproximează bine datele experimentale, sugerând că modelele teoretice obținute simulează cu acuratețe fenomenul real de degradare termică (Figura 5).

După cum se poate vedea în Tabelul 3, pentru toate probele și în majoritatea etapelor de degradare ordinul de reacție are valori mai mari decât 1. Acest fapt sugerează faptul că în timpul proceselor de degradare pot apărea produse cu mase moleculare mai mari [23].

Valorile E_a și a factorului pre-exponențial (logA) diferă în funcție de structura chimică a agenților de reticulare. Valorile E_a variază între 190 și 250 kJ mol⁻¹ pentru probele reticulate cu întăritori alifatici și între 219 și 242 kJ mol⁻¹ pentru proba întărită cu întăritor aromatic. E_a totală alocată întregului proces de descompunere termică reprezintă suma valorilor E_a ce caracterizează fiecare etapă de descompunere termică.

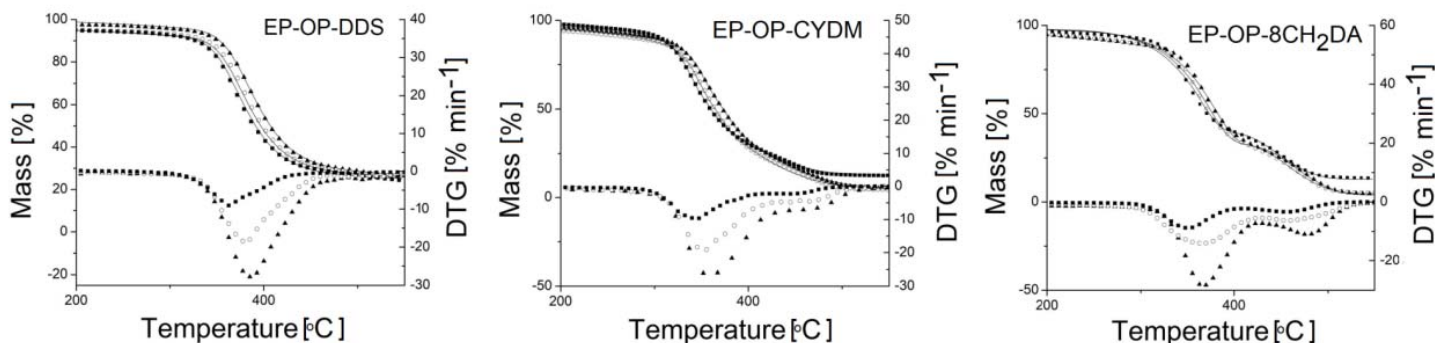


Figura 5. Curbele TG și DTG înregistrate la viteze de încălzire de: (■) 10, (○) 20 și (▲) 30 °C min⁻¹. Linia continuă reprezintă curbele experimentale. Simbolurile reprezintă curbele simulate de către software.

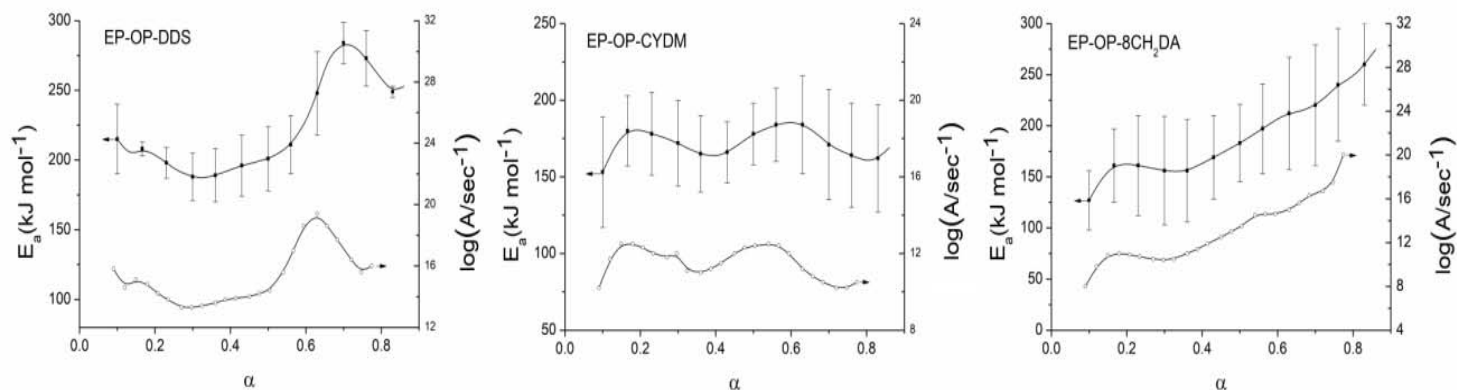


Figura 6. Variația parametrilor cinetici cu gradul de conversie.

Tabelul 3. Parametrii cinetici și statistici determinați în urma regresiei neliniare pentru cel mai probabil mecanism de degradare termică a produselor S-IPN prin aplicarea unui model cinetic în două și trei etape, cu reacții consecutive în intervalul de temperatură 100–550 °C.

Parametri	EP-OP-DDS	EP-OP-CYDM	EP-OP-8CH ₂ DA
	d:f; An,Fn	t:f,f; An,Fn,Fn	d:f; An,Fn
	schema mecanism	schema mecanism	schema mecanism
	A-1 → B-2 → C	A-1 → B-2 → C-3 → D	A-1 → B-2 → C
E_1/kJmol^{-1}	242	196	221
$\log A_1/\text{s}^{-1}$	15.85	14.03	20.76
n_1	0.338	0.215	0.245
E_2/kJmol^{-1}	219	219	190
$\log A_2/\text{s}^{-1}$	16.17	16.45	14.03
n_2	2.661	0.973	3.536
E_3/kJmol^{-1}	-	250	-
$\log A_3/\text{s}^{-1}$	-	19.89	-
n_3	-	1.384	-
follReact 1	0.8245	0.216	0.112
follReact 2	-	0.690	-
Fexp	1.00	1.00	1.00
Fcrit-0.95.	1.19	1.16	1.196
t-critical(0.95)	1.956	1.956	1.956
correl-coeff	0.999017	0.999883	0.999527

E_1, E_2, E_3 – reprezintă energiile de activare ale degradării termice pentru fiecare etapă; $\log(A_1, A_2, A_3)$ sunt factorii pre-exponențiali pentru fiecare etapă; n_1, n_2, n_3 sunt ordinele de reacție pentru fiecare etapă; $\log K_{cat1}$ este constanta autocatalitică pentru etapa de reacție 1; follReact 1 este ponderea din procesul total pentru etapa de reacție 1 ($A \rightarrow B$); follReact 2 este ponderea din procesul total pentru etapa de reacție 2 ($B \rightarrow C$) și ponderea pasului 3 ($C \rightarrow D$) din procesul total, este dată de $1 - \sum(\text{follReact})$

2.3.3. Analiza gazelor degajate în timpul degradării termice prin TGA–FTIR și Py–GC–MS

2.3.1.1. TGA–FTIR

Cuplajul TGA–FTIR a fost utilizat pentru a studia amestecurile de produse volatile degajate în timpul degradării termice. Spectrele FTIR ale volatilor specifice OP-ului și a S–IPN-urilor înregistrate la T_{max} (Tabelul 2) sunt prezentate în Figura 7. Semnalul slab de la 3059 cm^{-1} din spectrele FTIR ale OP-ului, asociat cu vibrația de întindere a legăturii C–C aromatice, împreună cu semnalele localizate între 3011 și 3016 cm^{-1} se regăsește în toate spectrele probelor analizate [24]. Picurile de la 3086 cm^{-1} și 3113 cm^{-1} corespund legăturii N–H din entitățile aminice. Semnalul larg din intervalul 3500 – 3000 cm^{-1} cu vârful la $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii O–H din fragmentele de alcooli și/sau acizi carboxilici. Semnalele vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale legăturii C–H alifatic ($\sim 2959\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 2937\text{ cm}^{-1}$) confirmă prezența diferitelor fragmente alifatic, inclusiv CH_3 . Semnalele de la 1500 – 1600 cm^{-1} și 690 – 669 cm^{-1} este specifică unor entități cu structuri aromatice. Vârful de la aproximativ $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ apare, de asemenea, în toate spectrele și este atribuit degajării de CO_2 , împreună cu vibrațiile din intervalul 4000 – 3500 cm^{-1} asociat cu apa. Semnalele din intervalul 1200 – 2000 cm^{-1} conțin benzi de absorbție suprapuse din: vibrații ale legăturilor C=O, C=C, apă, structuri cicloalifatic, vibrații de întindere ale legăturilor P–Ar ($\sim 1420\text{ cm}^{-1}$), vibrații de întindere ale P=O ($\sim 1185\text{ cm}^{-1}$), vibrații de întindere ale cetonelor (~ 1690 – 1747 cm^{-1}). Reacția de decarboxilare și scindarea diferitelor grupări carbonil conduc la formarea de CO_2 . Benzile suplimentare de la aproximativ 1600 și 1509 cm^{-1} corespund vibrației de întindere a C=C din inelele aromatice. Benzile de absorbție de la aproximativ 3000 cm^{-1} descriu vibrațiile de întindere C–H în stările de hibridizare sp^2 și sp^3 ale speciilor aromatice și alifatic.

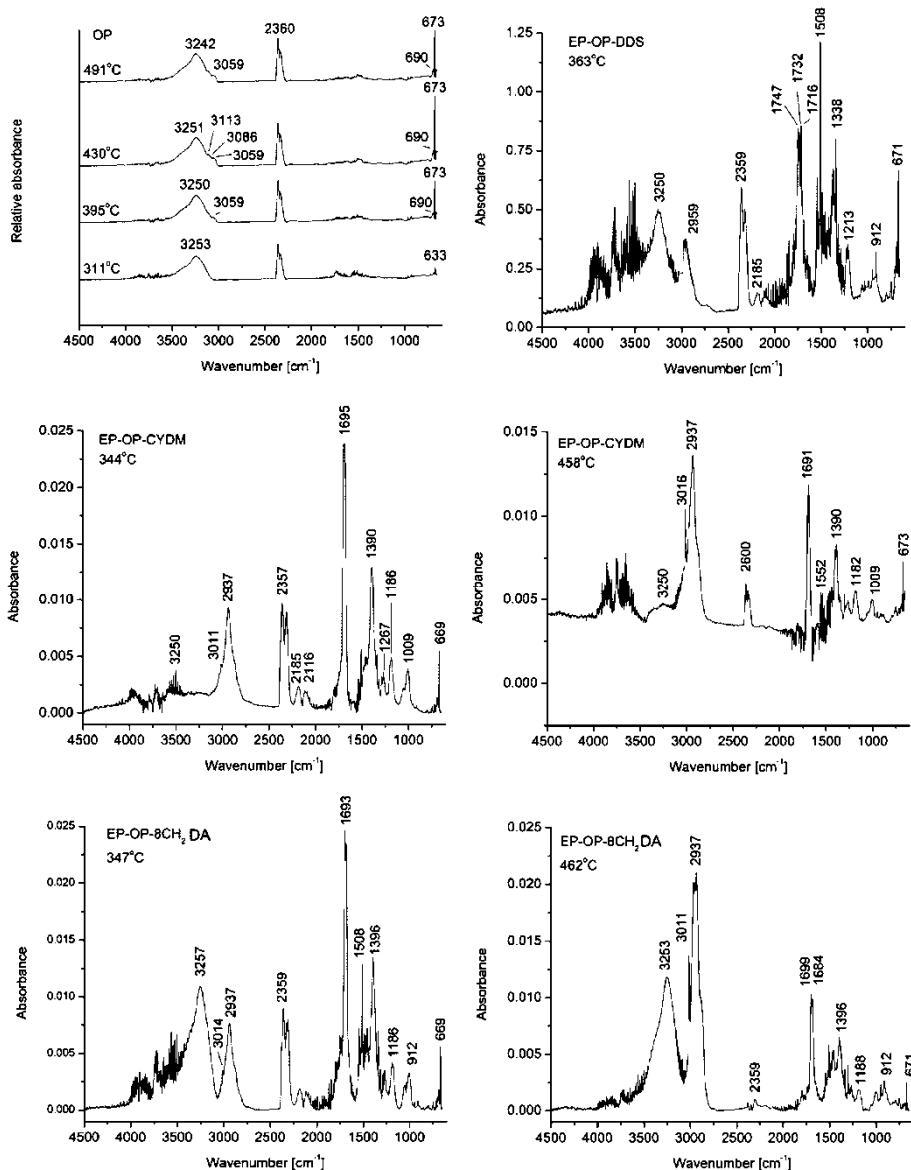


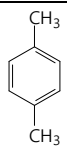
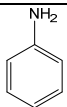
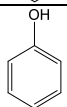
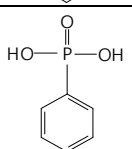
Figura 7. Spectrele FTIR ale gazelor degajate în timpul degradării termice, înregistrate la temperaturile T_{max} .

2.3.1.2. Py-GC-MS

Spectrele FTIR oferă informații doar cu privire la grupele funcționale ale entităților gazoase degajate în timpul degradării termice. Prin urmare, cromatografia de gaze (GC) cuplată cu spectroscopie de masă (MS) a fost utilizată pentru a identifica compoziția produselor de piroliză (Py) (**Py-GC-MS**) pe baza masei moleculare ale acestora. Figura 8 și Tabelul 4 prezintă cromatogramele Py-GC-MS, respectiv principalii produși gazoși identificați în timpul pirolizei S-IPN-urilor și a OP-ului la 600 °C, unde cu semnele +/- s-a notat o entitatea gazoasă prezentă/absentă din pirogramă. Pe baza datelor din Figura 8 și Tabelul 4 un mecanism simplificat de degradare termică pentru S-IPN-ul EP-OP-CYDM a fost propus în Schema 2, ca exemplificare. Baza de date spectrală NIST și literatura de specialitate au fost utilizate pentru a identifica pirolizatele din spectrele de masă și timpii de retenție. Analizând cromatograma ionică totală (TIC) a OP se poate observa o serie de pirolizate identificate la diferiți timpi de retenție (RT). Acest aspect indică prezența unui amestec gazos complex degajat în timpul degradării termice a OP-ului și S-IPN-urilor, compus din: p-xilen (RT = 2.74 min; m/z = 91; abundență (a) = 5.47×10^5); anilină (RT = 3.46 min; m/z = 93, 92, 66, 65; a = 1.21×10^6) + fenol + acid fenil fosfonic (RT = 3.59 min; m/z = 94, 92, 66, 65; 174, 94, 66, 9; a = 4.1×10^5) și N-metil-1-pirolidonă drept solvent (NMP) (RT = 3.88 min; m/z = 99, 98, 44, 42, 41; a = 3.42×10^6). După cum s-a observat, structura predominant aromatică a OP-ului a generat în mare parte pirolizate aromatice, cum ar fi p-aminofenol, bifenil (RT = 5.93 min; m/z = 154, 153, 152; a = 4.9×10^5) și 2-fenilfenol (RT = 6.64 min, m/z = 170, 169, 167, 141, 115, a = 1.44×10^6). Acidul fenil fosfonic provine și din OP, deoarece este singurul compus care conține fosfor. Semnalul acidului fenil fosfonic este parțial suprapus cu vârful înalt corespunzător fenolului. Acidul fenil fosfonic poate fi generat prin scindarea legăturii Ar-O din lanțul principal al OP-ului, prin transferul atomilor de hidrogen și al grupărilor hidroxil. P-aminofenol, bifenil și 2-fenilfenol apar la temperaturi mai ridicate (RT mai ridicate) [25]. Fragmentele gazoase specifice OP, preponderent fenoli, nu apar în cazul S-IPN-urilor. Acest lucru este în concordanță cu datele TGA în care s-a observat scăderea vitezei de formare a volatilelor (formarea crescută de reziduu carbonic), datorită compactizării S-IPN-urilor prin lărgirea semnificativă a intervalului $T_{endset} - T_{5\%}$. Fragmentele gazoase principale degajate în timpul degradării termice a S-IPN-urilor corespund bine cu componentele rășinii epoxidice, în timp ce slabele diferențe dintre probe pot apărea din structurile agenților de întărire. Datele din literatura de specialitate arată că bisfenolul A și aminele aromatice se formează în timpul descompunerii termice a rășinilor epoxidice reticulate cu întăritori pe bază de amine aromatice [26,27]. Tabelul 4 și Schema 2 prezintă entități similare cu cele raportate în literatură. Deoarece degradarea are loc în prezența derivaților fosforici, radicalii de fosfor joacă un rol crucial în reducerea căldurii eliberate.

Datele prezentate arată că fragmentele gazoase identificate pot fi clasificate în mai multe grupe: (1) entități cu mase moleculare mici (de exemplu PO, CO, CO₂, H₂O – identificate în spectrele TGA-FTIR); (2) fragmente scindate din lanțurile principale și rearanjamente ulterioare (adică aromatice: hidrocarburi și amine); (3) entități formate prin reorganizarea fragmentelor moleculare la temperaturi ridicate. Compoziția, abundența și distribuția pirolizatelor indică faptul că toate probele suferă o degradare termică inițiată prin scindare aleatorie a lanțurilor principale. Aceste scindări generează radicali liberi și oxizi de carbon, implicând procese de transfer de hidrogen.

Tabelul 4. Identificarea compuşilor principali de piroliză.

No.	Timp de retenție (min)	Nume	Masă	Ioni (m/z)	Structură	EP-OP-DDS	EP-OP-CYDM	EP-OP-8CH ₂ DA	OP
1	2.73-3	p-xilen (pX)	91	91		+	+	+	+
2	3.46-3.61	anilină (An)	93	93; 92; 66; 65		+	+	+	+
3		fenol (P)	94	94; 93; 66; 92; 65;		+	+	+	+
4		Acid fenil fosfonic (pHpPA)	158	158		+	+	+	+

5	3.88-3.98	<i>N</i> -metil-1- piroidonă (NMP)	99	99; 98; 44; 42; 41	<chem>CN1CCCC1=O</chem>	+	+	+	+
6	3.97-3.99	4-metilfenol (4MPh)	108	108; 107	<chem>Cc1ccc(O)cc1</chem>	+	+	+	-
7	5.02-5.05	4-(1-metiletil)fenol (4-1MEPh)	136	121; 136	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>	+	+	+	-
8	5.47	<i>p</i> -isopropenilfenol (pIpPh)	134	134; 119; 91	<chem>CC=Cc1ccc(O)cc1</chem>	+	-	-	-
9	5.36+5.40	<i>p</i> -aminofenol (pAPh)	109	109	<chem>Nc1ccc(O)cc1</chem>	-	-	-	+
10	5.93	bifenil (bP)	154	154; 153; 152	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	-	-	-	+
11	6.64	2-fenilfenol (2PPh)	170	170; 169; 167; 141; 115	<chem>Oc1ccccc1-c2ccccc2</chem>	-	-	-	+

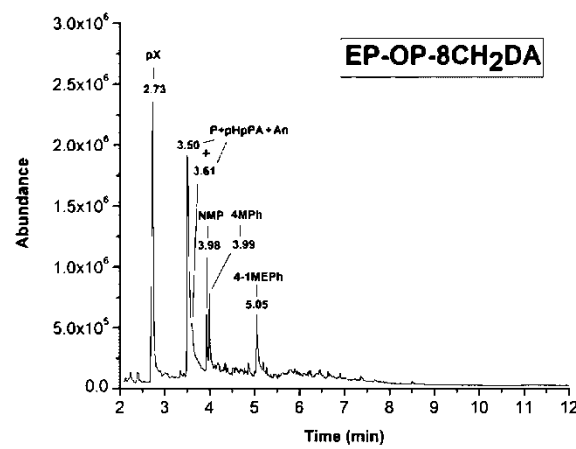
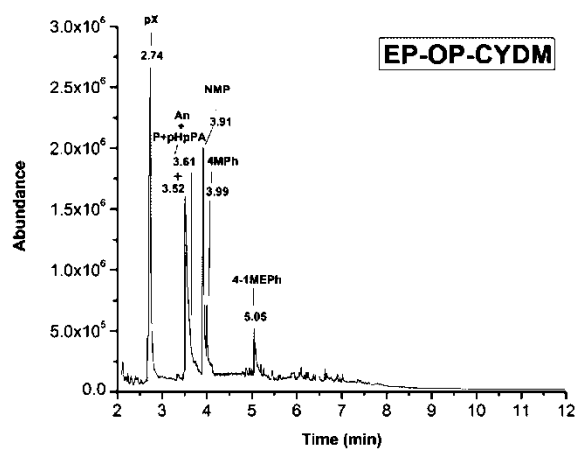
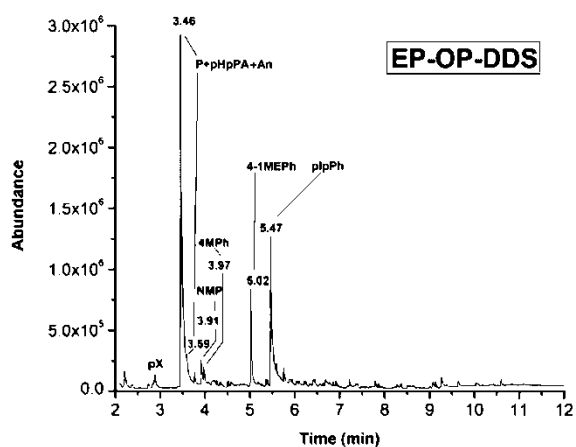
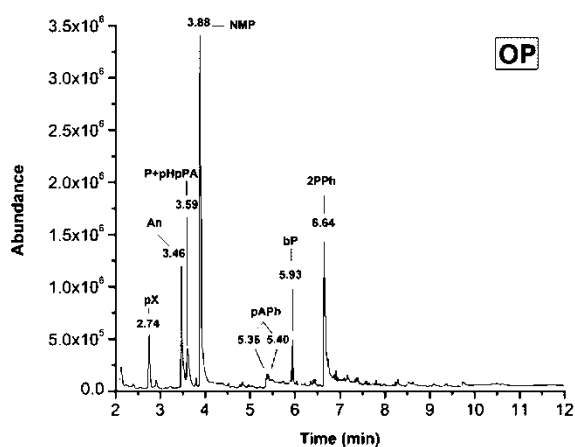
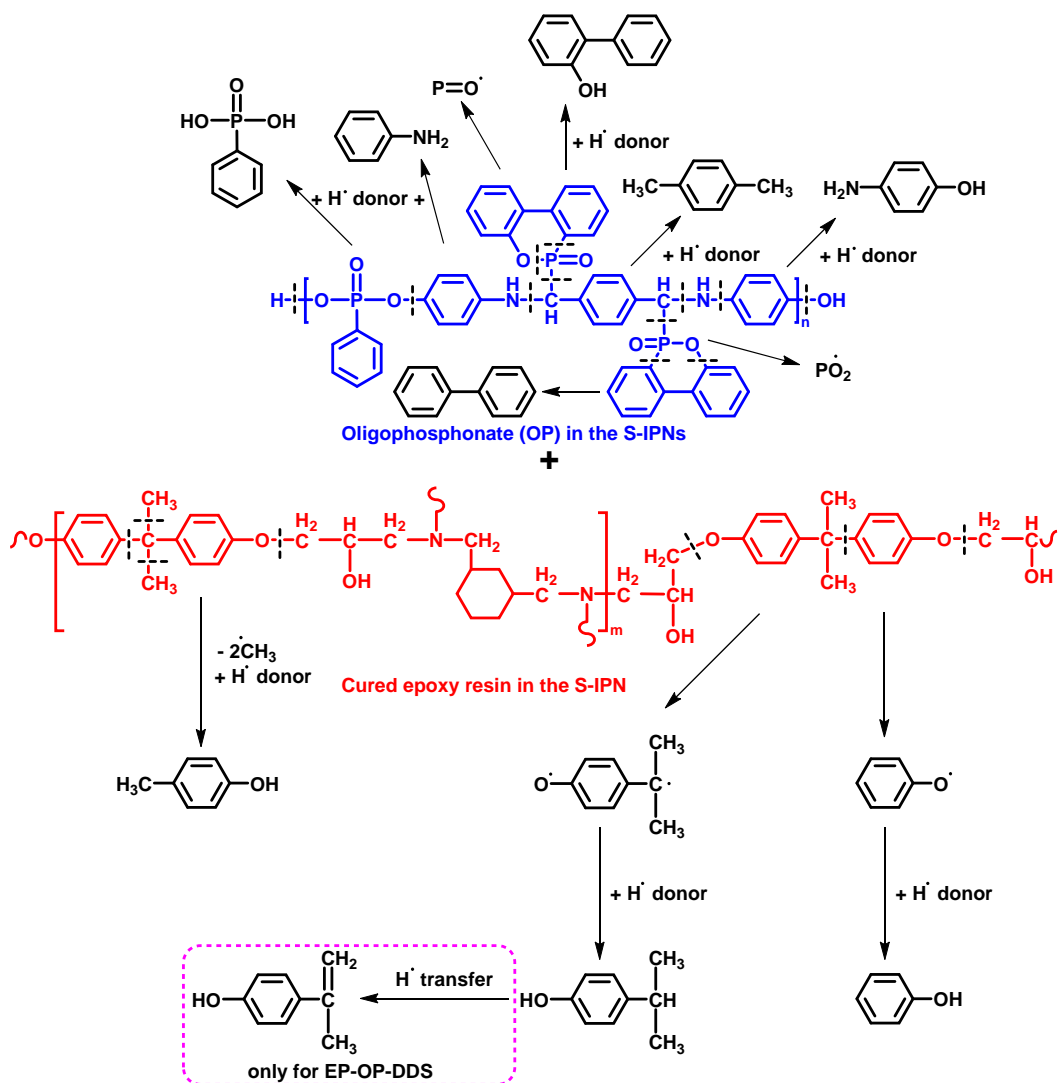


Figura 8. Gaz cromatogramele S-IPN-urilor, înregistrate la 600°C.



Schema2. Mecanismul simplificat de degradare termică propus pentru OP/S-IPN.

2.3.1.3. Studiul rezistenței la flacără prin micro con calorimetrie (MCC) și test UL-94 VB la scară mică

MCC este o metodă importantă în evaluarea comportării la ardere a polimerilor, oferind informații cu privire la riscurile de incendiu prin parametri precum: rata de eliberare a căldurii (HRR), vârful curbei ratei de eliberare a căldurii (p-HRR), căldura totală eliberată (THR) și cantitatea de reziduu carbonic. Prin integrarea HRR pe întreg intervalul de timp (convertit în temperatură în Figura 9) se obțin valorile capacității calorice totale (THC). Tabelul 5 prezintă parametrii principali de ardere pentru diferite formulări. Din datele din Tabelul 5 se poate observa că OP-ul a prezentat cele mai scăzute valori pentru toți parametrii și cantitatea cea mai mare de reziduu (35.03 %). Acest lucru este în concordanță cu datele TGA. Capacitatea îmbunătățită de rezistență la flacără a S-IPN-urilor rezidă în valori mai mici ale THR și valori semnificativ mai mici ale HRC și p-HRR în comparație cu matricile întărite fără OP. De exemplu, valorile p-HRR scad cu 55.4 % (EP-OP-CYDM față de EP-CYDM), 38.9 % (EP-OP-8CH₂DA față de EP-8CH₂DA) și 33.08 % (EP-OP-DDS față de EP-DDS). Din punct de vedere practic, o astfel de reducere a p-HRR crește timpul de evacuare în caz de incendiu. Forma curbei HRR a OP-ului a arătat un vârf larg cu un umăr la valori de temperatură scăzută (Figura 9). Umărul apare datorită comportamentului la ardere al OP-ului. În timpul arderii OP-ul generează un strat carbonic subțire, instabil, eliminat în continuare la temperaturi mai ridicate prin degajare intensă de gaze [12]. Această tranziție dispare după introducerea OP-ului în S-IPN-uri. La o analiză atentă a datelor MCC se poate considera că formulările EP-OP-CYDM și EP-OP-DDS au parametri comparabili, THR-ul fiind mult mai mic pentru cea din urmă. EP-OP-DDS prezintă cele mai mari valori ale reziduurilor de carbon și o stabilitate termică superioară față de EP-OP-CYDM, în conformitate cu TGA, DSC și analizele morfologice. EP-OP-DDS este și singura formulare care a obținut o clasificare V-0, în timp ce celelalte structuri nu au prezentat nicio clasificare (NC), chiar și celelalte două S-IPN-uri cu aceeași concentrație de fosfor. Un conținut de 2 %

fosfor nu este suficient pentru a obține o clasificare V-0 pentru S-IPN-urile reticulate cu întăritorii cicloalifatic și alifatic. Acest aspect poate fi explicat prin faptul că lanțurile polimerice ale reticulanților alifatici conțin un număr crescut de grupări metilenice (-CH₂-) care se degradează și eliberează hidrocarburile gazoase corespunzătoare la temperaturi specifice, scăzând astfel stabilitatea termică și cantitatea de reziduu carbonic [28]. Contribuția agenților de întărire cicloalifatic și alifatic la îmbunătățirea rezistenței la flacără a rășinii epoxidice este limitată. Pe baza acestei observații, EP-OP-DDS poate fi considerat cel mai potrivit candidat pentru a fi utilizat în diverse aplicații. Conținutul mai mare de reziduu carbonic bogat în fosfor din S-IPN-uri în comparație cu matricile reticulate fără OP sugerează un mecanism de ignifugare în fază condensată.

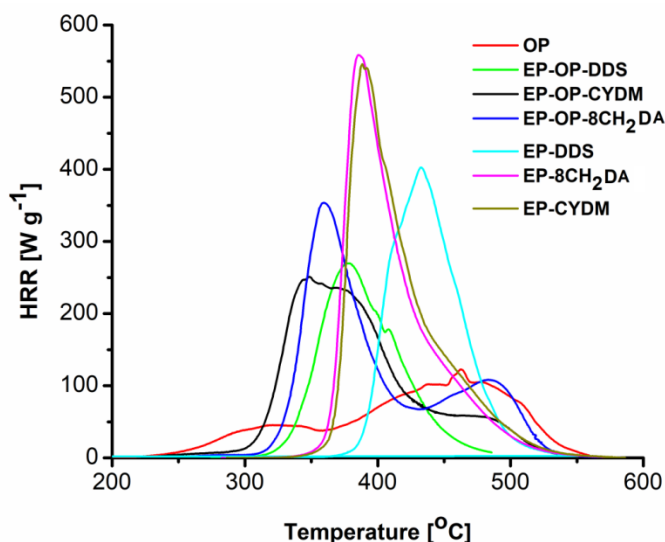


Figura 9. Variația parametrului HRR cu temperatura pentru OP și rețelele polimerice studiate.

Tabelul 5. Clasificarea UL-94 VB și parametrii MCC ai OP și rețelelor polimerice.

Proba	UL-94 VB	THR ^a (kJ g ⁻¹)	HRC ^b (J g ⁻¹ K ⁻¹)	p-HRR ^c (W g ⁻¹)	W _{600 °C} ^d (%)
OP	–	17.70	125.67	116	35.03
EP-OP-DDS	V-0	19.13	270.33	269	23.63
EP-OP-CYDM	NC	25.50	250.33	256	7.41
EP-OP-8CH ₂ DA	NC	26.53	347.67	352	5.56
EP-DDS	NC	24.7	411.33	402	12.02
EP-CYDM	NC	30.93	560.67	574	4.87
EP-8CH ₂ DA	NC	31.53	568.33	576	4.57

^aCăldura totală eliberată la 600°C; ^bCapacitatea de eliberare a căldurii; ^cvârful curbei ratei de eliberare a căldurii; ^dReziduu la 600 °C

Concluzii

Au fost obținute S-IPN-uri ignifuge pe bază de oligofosfonat aromatic și rășină epoxidică întărită cu trei reticulanți: 4,4'-diaminodifenilsulfonă, 1,3-bis(aminometil)ciclohexan și octametilendiamină. Caracterizarea structurală a S-IPN-urilor a fost efectuată prin analize FTIR și SEM-EDX. Rezistența probelor la atac fungic a fost testată împotriva a trei tulpini. S-IPN-urile au prezentat proprietăți fungistatice foarte bune împotriva *C. cladosporioides* și o rezistență antifungică generală de lungă durată. Curbele DSC au indicat o bună miscibilitate a oligofosfonatului în rășina epoxidică întărită. Măsurătorile TGA au fost evaluate atât în atmosferă inertă, cât și în atmosferă termo-oxidativă. Parametrii cinetici neizotermi ai reacțiilor de degradare termică au fost calculați cu metodele izoconversionale Friedman și Ozawa-Flynn-Wall și au indicat că structurile se degradează prin mecanisme complexe în două sau trei etape în funcție de structura chimică a agentului de întărire. Tehnicile SEM, TGA, DSC și MCC au demonstrat că S-IPN-urile sunt rețele compacte. Capacitatea de ignifugare a structurilor a fost evaluată cu testul de ardere UL 94-VB și metoda MCC. Analizele TGA-FTIR și Py-GC-MS au fost utilizate pentru a determina fragmentele gazoase degajate și pentru a propune un mecanism de degradare termică. Toate datele obținute au indicat că sistemul EP-OP-DDS poate fi considerat cel mai bun candidat în diferite domenii de aplicare. De exemplu, ar putea fi utilizat ca/sau într-o acoperire ignifugă, datorită prezenței grupării oxid

fosfinice care generează miscibilitate și aderență la diferite suporturi. De asemenea, poate fi utilizat ca matrice pentru compozite ignifuge. Datele obținute au demonstrat că mecanismul ignifug al S-IPN-urilor a funcționat atât în fază gazoasă, cât și în faza condensată. În faza gazoasă, OP-ul a generat radicali care conțin fosfor (PO•, PO2•), captând radicalii activi pe bază de H și OH din zona flăcării pentru a inhiba arderea. În faza condensată, acidul fenil fosforic, generat în faza inițială a pirolizei, favorizează deshidratarea și carbonizarea matricei conducând la creșterea cantității de carbon rezidual. Conținutul ridicat de reziduu bogat în fosfor a izolat matricea de căldură și oxigen.

Echipea de cercetare implicată în proiect a realizat următoarele activități: ședințe de lucru lunare cu membrii echipei; activități de consiliere a post-doctorandei și doctorandei de către cercetătorii seniori; organizarea de paneluri ale seniorilor din echipă pentru rezolvarea problemelor științifice; elaborare de articole și trimiterea lor spre publicare în jurnale cotate ISI; stabilirea și procurarea necesarului de materiale pentru desfășurarea programului de cercetare; planificarea resurselor umane, materiale și financiare pentru etapa următoare; planificarea activității de achiziție, întocmirea documentației pentru achiziții; urmărirea fluxului de aprovizionare și a modului de utilizare a fondurilor; întocmirea raportului de etapă pentru 2021 (științific, financiar). În vederea dezvoltării și implementării structurii manageriale, s-a urmărit comunicarea eficientă și operativă a problemelor administrative, tehnice și financiare, atât în interiorul echipei de cercetare cât și cu autoritatea contractantă. Întreaga echipă de cercetare a fost implicată în elaborarea raportului de etapă. S-a întocmit dosarul necesar pentru realizarea auditului financiar independent pentru etapele 2020–2021.

Trei articole au fost publicate și unul acceptat spre publicare, toate în jurnale cotate ISI. Un alt articol este în curs de redactare. Membrii echipei proiectului au participat la trei conferințe internaționale cu trei comunicări orale și patru comunicări tip poster. Baza de date a proiectului a fost actualizată și poate fi vizualizată la adresa: <https://www.icmpp.ro/epoxyphosdeg/>.

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

Director proiect,
Dr. Varganici Cristian-Dragoș



Bibliografie

- [1] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* 78 (2000) 39–45; [2] P.L. Meredith, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 667–678; [3] J. Fan, X. Hu, C.Y. Yue, *Polym. Int.* 52 (2003) 15–22; [4] Y.J. Kou, W.Y. Zhou, B. Li, L. Dong, Y.E. Duan, Q.W. Hou, X.R. Liu, H.W. Cai, Q.G. Chen, Z.M. Dang, *Compos. Part. A. Appl. Sci.* 114 (2018) 97–106; [5] M. Laurien, B. Demir, H. Buttemeyer, A.S. Herrmann, T.R. Walsh, L.C. Ciacchi, *Macromol.* 51 (2018) 3983–3993; [6] M. Zhao, L.H. Meng, L.C. Ma, L.N. Ma, X.B. Yang, Y.D. Huang, J.E. Ryu, A. Shankar, T.X. Li, C. Yan, Z.H. Guo, *Compos. Sci. Technol.* 154 (2018) 28–36; [7] D. Klemper, L.H. Sperling, L.A. Utracki, *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, Washington DC, 1994; [8] C. Hamciuc, T. Vlad–Bubulac, D. Serbezeanu, I.D. Carja, E. Hamciuc, G. Lisa, V. Forrat Pérez, *RSC Adv.* 6 (2016) 22764–22776; [9] R.M. Silverstein, F.S. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh ed., John Wiley & Sons, 2005; [10] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Third ed., Wiley, Chichester, 2004, p. 366; [11] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C.D. Varganici, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1261–1269; [12] I.–D. Carja, D. Serbezeanu, T. Vlad–Bubulac, C. Hamciuc, A. Coroaba, G. Lisa, C.G. López, M.F. Soriano, V.F. Pérez, M.D.R. Sánchez, *J. Mater. Chem.A* 2 (2014) 16230–16241; [13] C.–D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu, *Compos. Part B: Eng.* 50 (2013) 273–278; [14] D. Rosu, L. Rosu, C.–D. Varganici, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100 (2013) 103–110; [15] I. Butnaru, C.–D. Varganici, M. Pinteala, S. Lehner, M. Bruma, S. Gaan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 134 (2018) 254–264; [16] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez–Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzouli, *Thermochim. Acta* 5 (2011) 1–19; [17] D. Rosu, C.N. Cascavaf, C. Ciobanu, L. Rosu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 191–196; [18] C.–D. Varganici, D. Rosu, C. Barbu–Mic, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B.C. Simionescu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 390–401; [19] M. Worzakowska, *Polymer* 48 (2007) 1148–1154; [20] M. Edelmann, M. Gedan–Smolka, G. Heinrich, D. Lehmann, *Thermochim. Acta* 452 (2007) 59–64; [21] J. Opfermann, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 (2000) 641–658; [22] L. Jiang, P. Zhang, L. Dong, K. Liu, *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 3031–3037; [23] D. Rosu, L. Rosu, M. Brebu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 10–18; [24] L.D. Field, H.L. Li, A.M. Magill, *Organic Structures from Spectra*, Sixth ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2020; [25] W. Xie, W.–P. Pan, K.C. Chuang, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 477–485; [26] A. Bifulco, D. Parida, K.A. Salmeia, S. Lehner, R. Stämpfli, H. Markus, G. Malucelli, F. Branda, S. Gaan, *Compos. Part C: Open Access* 2 (2020) 100022; [27] A. Bifulco, D. Parida, K.A. Salmeia, R. Nazir, S. Lehner, R. Stämpfli, H. Markus, G. Malucelli, F. Branda, S. Gaan, *Mater. Design* 193 (2020) 108862; [28] P. Deng, Y. Liu, Y. Liu, C. Xu, Q. Wang, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 1294–1302.