

## RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

Cu privire la implementarea proiectului în perioada 2020–2022

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**

### Obiective prevăzute și realizate:

#### Etapa 1: Octombrie–Decembrie 2020

##### Obiective și activități:

**1. Obținerea și caracterizarea rețelelor semi-interpenetrate (S-IPN) pe bază de rășină epoxidică reticulată și oligofosfonat (OP) și caracterizarea materialelor**

**1.1. Documentare științifică**

**1.2. Investigarea tehnicilor și metodelor instrumentale moderne**

**1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului în vederea obținerii OP; Sinteza și caracterizarea structurală a OP**

În cadrul acestei etape a proiectului au fost realizate următoarele activități:

- ✓ s-a întocmit o bază de date cu informații recente în domeniul monomerilor și polimerilor de tip oligofosfonat, cât și a rășinilor epoxidice (cărți, review-uri, articole științifice, brevete);
- ✓ s-a realizat o selecție a metodelor de investigare și caracterizare pe baza datelor de literatură;
- ✓ au fost purificați monomerii și solventii în vederea pregătirii sintezei precursorului;
- ✓ monomerii au fost sintetizați prin metode clasice de policondensare și adiție.

#### Etapa 2: Ianuarie–Decembrie 2021

##### Obiective și activități:

**2. Obținerea și caracterizarea rețelelor de tip S-IPN (continuare din Etapa 1). Comportarea termică și studii de rezistență la flacără a rețelelor polimerice de tip S-IPN**

**2.1. Obținerea rețelelor de tip S-IPN pe bază de OP și rășină epoxidică**

**2.2. Testarea microbiologică a sistemelor de tip S-IPN**

**2.3. Comportarea termică și studii de rezistență la flacără a rețelelor de tip S-IPN**

În cadrul acestei etape a proiectului au fost realizate următoarele activități:

- ✓ obținerea rețelelor de tip S-IPN pe bază de OP și rășină epoxidică;
- ✓ caracterizarea structurală a S-IPN-urilor prin tehnicile de investigare FTIR și SEM-EDX;
- ✓ testarea rezistenței microbiologice a S-IPN-urilor la tulpinile *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium cladosporioides* și *Aspergillus brasiliensis*;
- ✓ studii de calorimetrie dinamică diferențială (DSC) și comparative de degradare termică în mediu inert și termo-oxidativ prin analiză termogravimetrică (TGA);
- ✓ s-au determinat parametrii cinetici de degradare neizotermă;
- ✓ s-au analizat gazele degajate în timpul degradării termice prin tehnici cuplate TGA-FTIR și Py-GC-MS;
- ✓ s-a studiat rezistența la flacără a S-IPN-urilor prin microcon calorimetrie (MCC) și testul de ardere UL-94 VB la scară mică.

#### Etapa 3: Ianuarie–Octombrie 2022

##### Obiective și activități:

**3. Îmbătrânirea accelerată UV corelată cu capacitatea de rezistență la flacără a rețelelor de tip S-IPN**

**3.1. Studiul comportării fotochimice a S-IPN-urilor**

**3.2. Promovarea vizibilității proiectului**

**3.3. Diseminarea rezultatelor obținute pe întreaga perioadă a desfășurării proiectului**

În cadrul acestei etape a proiectului au fost realizate următoarele activități:

- ✓ evaluarea influenței lungimii de undă și a intensității iradierii;
- ✓ investigarea proprietăților de suprafață prin SEM-EDX;
- ✓ determinarea proprietăților optice (culoare) și structurale (UV-Vis);
- ✓ corelarea comportamentului fotochimic al S-IPN-urilor cu capacitatea acestora de rezistență la flacără;
- ✓ coordonarea științifică și prezentarea rezultatelor pe pagina web a proiectului, cât și diseminarea finală.

**Prezentarea rezultatelor obținute, a indicatorilor de rezultat realizați; a nerealizărilor înregistrate față de rezultatele estimate prin cererea de finanțare (dacă este cazul), cu justificarea acestora**

Nr.crt.	Livrabile/indicatori planificati	Nr.	Livrabile/indicatori realizati	Nr.
1.	Sinteza OP	1	Sinteza OP	1
2.	Obținerea S-IPN-urilor	3	Obținerea S-IPN-urilor	3
3.	Lucrari științifice cotate ISI	2	Lucrari științifice cotate ISI	7
4.	Conferințe	4	Conferințe	6
5.	Prezentări orale/poster la conferințe internaționale și naționale	4	Prezentări orale/poster la conferințe internaționale și naționale	13
6.	Raport tehnico-științific cu privire la obținerea și caracterizarea S-IPN-urilor pe bază de rășină epoxidică reticulată și OP	1	Raport tehnico-științific cu privire la obținerea și caracterizarea S-IPN-urilor pe bază de rășină epoxidică reticulată și OP	1
7.	Raport tehnico-științific cu privire la obținerea și caracterizarea S-IPN-urilor (continuare din Etapa 1); comportarea termică, studii de rezistență la flacără și studii de îmbătrânire accelerată UV corelate cu capacitatea de rezistență la flacără a S-IPN-urilor	1	Raport tehnico-științific cu privire la obținerea și caracterizarea S-IPN-urilor (continuare din Etapa 1); comportarea termică, studii de rezistență la flacără și studii de îmbătrânire accelerată UV corelate cu capacitatea de rezistență la flacără a S-IPN-urilor	1
8.	Pagina web	1	Pagina web	1
9.	Raport științific și tehnic realizat la finalul fiecărei etape	3	Raport științific și tehnic realizat la finalul fiecărei etape	3

**Toate obiectivele și activitățile propuse pentru aceste etape au fost realizate integral și sunt prezentate detaliat, în continuare, în descrierea științifică și tehnică.**

#### **Descrierea științifică și tehnică a activităților pe etape**

#### **Etapa 1: Obținerea și caracterizarea rețelelor semi-interpenetrate (S-IPN) pe bază de rășină epoxidică reticulată și oligofosfonat (OP) și caracterizarea materialelor**

**Activitatea 1.1. Documentarea științifică: - Crearea unei baze de date cu informații recente în domeniul monomerilor și polimerilor pe bază de fosfor, precum și a rășinilor epoxidice (cărți, recenzii și articole științifice, brevete); - Analiza datelor informaționale**

Echipa de cercetare a realizat o bază de date cu informații recente în domeniul comportării polimerilor sub acțiunea factorilor de mediu în ceea ce privește monomeri cu fosfor, polimeri și sisteme polimere multicomponente rezistente la flacără. De asemenea, s-a realizat documentarea și în domeniul tehnicilor și metodelor instrumentale moderne pentru definirea problemei de studiu și elaborarea planului experimental. În acest sens a fost procurată literatură recentă de specialitate (articole, cărți, brevete, teze de doctorat), iar pe baza acestora s-au selectat metodele de investigare a degradabilității sistemelor polimere obținute. Activitatea a vizat și documentarea privitoare la corelarea mecanismelor de degradare termică, microbiologică și de îmbătrânire accelerată UV ale acestora cu rezistența lor la flacără pentru expunerea în mediul înconjurător. Activitatea a fost realizată integral.

**Activitatea 1.2. Investigarea tehnicilor și metodelor instrumentale moderne: - Selecție pe baza informațiilor din literatura de specialitate a metodelor de investigare și caracterizare**

Caracterizarea structurală a compușilor obținuți a fost realizată utilizând: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), rezonanța magnetică nucleară de proton ( $^1\text{H-RMN}$ ), microscopia electronică de baleaj (SEM) și spectroscopie cu raze X de energie dispersată (EDX). Analiza termogravimetrică (TGA) a fost utilizată pentru degradarea termică a probelor în atmosferă inertă și oxidativă. Produsele gazoase rezultate au fost identificate cu dispozitive cuplate TGA-FTIR și Py-GC-MS. Capacitatea ignifugă a fost testată prin microcon calorimetrie (MCC). O lampă de presiune medie cu mercur (100 W) și lungime de undă de 365 nm a fost utilizată pentru fotoiradierea materialelor multicomponente. Studiile de modificare a culorii în timpul fotoiradierii au fost realizate cu un colorimetru. Spectroscopia UV-Vis cu o sferă integrată a fost utilizată pentru măsurători de reflectanță.

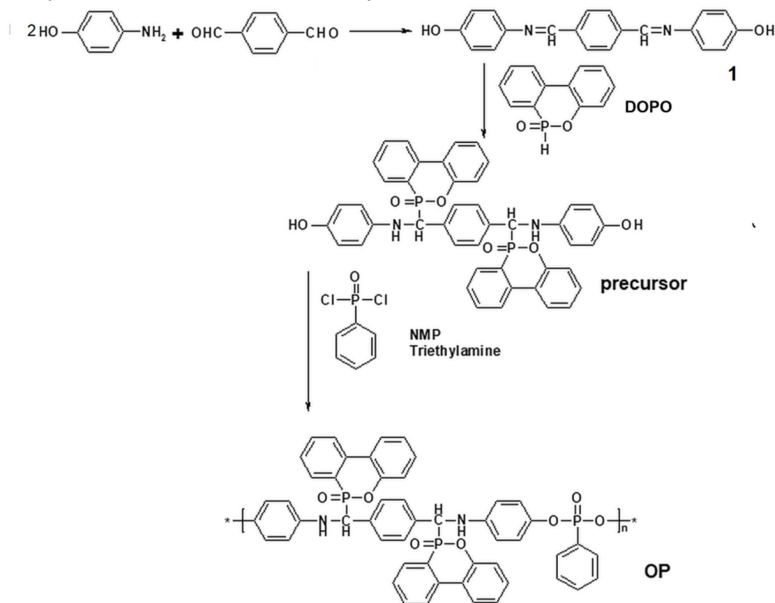
## Activitatea 1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului oligofosfonatului; Sinteza și caracterizarea structurală a oligofosfonatului sintetizat.

### 1.3.1. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului oligofosfonatului

4,4'-tereftaliliden-bis(*p*-hidroxianilină) (Compusul 1), a fost sintetizat prin reacția 4-aminofenolului (0.2 moli), aldehydă tereftalică (0.1 moli) și o cantitate catalitică de acid 4-toluensulfonic dizolvate în 300 ml etanol uscat (Schema 1). Amestecul a fost refluxat timp de 3 ore sub agitare. După răcire la temperatura camerei, produsul a fost separat prin precipitare într-un amestec de apă-gheață, filtrat, spălat cu apă distilată și uscat sub vid. Produsul final a fost recristalizat din toluen. Sinteza bis((6-oxido-6H-dibenz [c, e] [1,2] oxafosforinil)-(4-hidroxianilină)-metilen)-1,4-fenilenă (precursorul oligofosfonatului) s-a realizat prin reacția compusului 1 cu DOPO. Compusul 1 (14.62 g, 0.0462 moli), DOPO (20 g, 0.0926 mol) și etanolul uscat (103 ml) au fost introduse într-un balon rotund echipat cu un condensator și un agitator magnetic. Amestecul a fost agitat la 50 °C timp de 12 ore sub atmosferă de azot. Precipitatul rezultat a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat sub vid (randament: 90%). **Caracterizare:** FTIR (pastilă de KBr, cm<sup>-1</sup>): 3265 (NH), 3060 (C-H aromatic), 1477 (P-Ar), 1218 și 1142 (P=O), 1043 (P-O-C), 914 (P-O-Ar), 753. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, d, ppm): 8.50 (m, 2H), 8.17 (m, 4H), 7.88 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.18 (m, 2H), 6.54 (m, 8H), 6.1 și 5.6 (m, 2H, N-H), 5.4 și 4.9 (m, 2H, CH-P).

### 1.3.2. Sinteza și caracterizarea structurală a oligofosfonatului (OP)

OP a fost obținut prin reacția de policondensare în soluție a unei cantități echimolare a precursorului cu diclorură fenilfosfonică (Schema 1). Într-un balon echipat cu un condensator de reflux, agitator magnetic și intrare și ieșire azot au fost introduse și amestecate precursorul (7.48 g, 0.01 moli), N-metil-2-pirolidonă (NMP) (30 ml) și trietilamină (3 ml). După obținerea unei soluții omogene, s-a adăugat sub agitare diclorură fenilfosfonică (1.95 g, 0.01 moli), timp de 0.5 ore. Balonul de reacție a fost apoi scufundat într-o baie de ulei la 50 °C și amestecul a fost agitat puternic timp de 8 ore. Soluția rezultată a fost apoi răcită la temperatura camerei și turnată în metanol. Solidul obținut a fost filtrat și redizolvat în NMP. Oligomerul a fost izolat prin precipitare în apă, spălat de mai multe ori cu apă și uscat la 60 °C într-o etuvă de vid timp de 24 de ore, rezultând o pulbere (randament: 94%).



Schema 1. Sinteza precursorului și a OP

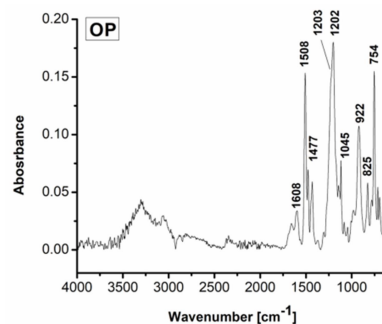


Figura 1. Spectrul FTIR al OP

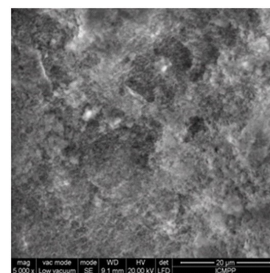


Figura 2. Micrografie SEM a OP

### Caracterizarea oligofosfonatului (OP)

**Caracterizarea structurală** a OP a fost realizată prin spectroscopie FTIR (Figura 1). Componenta OP a prezentat o bandă de absorbție ascuțită la 1477 cm<sup>-1</sup>, descriind vibrațiile aromatice de valență P-C. Benzile de la 1202 și 922 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor aromatice de întindere P-O-C. Banda la 1045 cm<sup>-1</sup> a fost atribuită vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturii P-O-C alifatică. Banda de la 1203 cm<sup>-1</sup> corespunde întinderii aromatice P=O. Vibrațiile de deformare ale inelelor DOPO aromatice 1,2-disubstituite generează banda la 754 cm<sup>-1</sup>, în timp ce banda la 825 cm<sup>-1</sup> este caracteristică vibrațiilor de deformare ale inelelor *p*-fenilenice. Semnalele la 1608 și 1508 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor de valență C=C aromatice. **Caracterizarea morfologică** a OP a fost realizată prin SEM și este prezentată în Figura 2. OP are o solubilitate crescută în solvenți aprotici polari: dimetilformamidă (DMF), *N,N*-dimetilacetamidă și NMP. Această

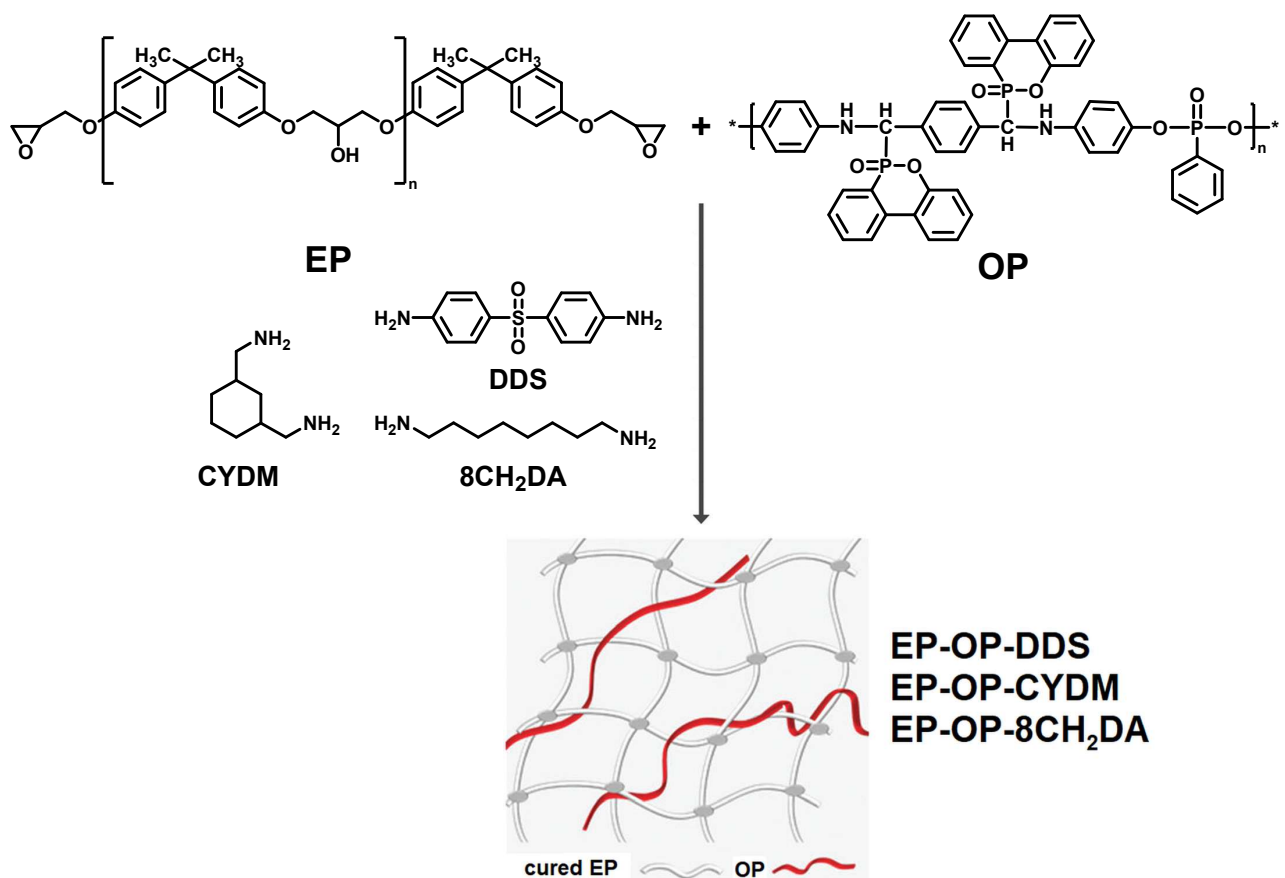
solubilitate este indusă de prezența entităților voluminoase DOPO în diol, ce cresc volumul liber al lanțului polimer și facilitează difuzia solventului între macromolecule. Prin metoda cromatografiei pe gel permeabil (**GPC**) s-au determinat masele moleculare și distribuția lor pentru OP. Masa moleculară medie numerică ( $M_n$ ) a fost de  $6184 \text{ g mol}^{-1}$ , iar masa moleculară medie gravimetrică ( $M_w$ ) a fost de  $6501 \text{ g mol}^{-1}$ . Polidispersitatea ( $M_w/M_n$ ) a fost 1.051. Curba GPC a arătat o distribuție îngustă a maselor moleculare. Valorile relative mici ale maselor moleculare sunt o consecință a entităților voluminoase DOPO care scad reactivitatea grupelor funcționale și împiedică propagarea policondensării. **Vâscozitatea inerentă** a fost determinată la o concentrație de 0,5% (masă / volum) soluție de oligofosfonat în NMP la  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  cu un viscosimetru Ubbelohde și a fost  $0.95 \text{ cL g}^{-1}$ , caracteristică polimerilor cu mase moleculare mici.

## Etapa 2: Obținerea și caracterizarea rețelelor de tip S-IPN (continuare din Etapa 1). Comportarea termică și studii de rezistență la flacără a rețelelor polimere de tip S-IPN

### Activitatea 2.1. Obținerea și caracterizarea rețelelor de tip S-IPN pe bază OP și rășină epoxidică

#### 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 cu un 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 octametilendiamina (8CH<sub>2</sub>DA) au fost utilizați ca agenți de întărire pentru rășina epoxidică (Schema 2). Raportul rășină epoxidică la amină a fost stabilit la 2:1 pe baza presupunerii că fiecare atom de hidrogen de la grupele amino din agenții 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 rășină epoxidică au fost amestecate cu OP sub agitare continuă la  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  până la dizolvare completă, urmată de adăugarea agentului de întărire urmată de răcire la  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Masa de reacție rezultată a fost omogenizată prin continuarea agitării și turnată într-o matrită acoperită cu teflon pentru a obține probe sub formă de plăci. Formularea pe bază de DDS a fost întărită la  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 2 ore și  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 3 ore. Restul probelor au fost întărite la  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 4 ore,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 2 ore și  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 1 oră și răcite lent la temperatura camerei pentru a preveni fisurarea.



Schema 2. 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 <sub>2</sub> DA	8CH <sub>2</sub> DA	4.79	-	25.23
EP-OP-8CH <sub>2</sub> DA	8CH <sub>2</sub> DA	3.87	5.65	20.50

unde: EP-OP-DDS, EP-OP-CYDM și EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA sunt S-IPN-urile și EP-DDS, EP-CYDM și EP-8CH<sub>2</sub>DA sunt matricile reticulate fără OP

Caracterizarea structurală a S-IPN-urilor a fost realizată prin tehnicile FTIR și SEM-EDX.

**FTIR:** Spectrele FTIR ale S-IPN-urilor sunt prezentate în Figura 3a. Componenta OP are o bandă îngustă de absorbție la 1477 cm<sup>-1</sup>, descriind vibrațiile de întindere a legăturii P-C aromatice. Benzile de la 1202, 1045 și 922 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor de întindere ale legăturii P-O-C. Conform literaturii de specialitate, semnalele de intensitate slabă din intervalul 1040-910 cm<sup>-1</sup> descriu vibrațiile de întindere ale legăturii P-OH din structura O=P-OH, localizată la capetele OP-ului din rețea [1]. Banda de absorbție de la 1203 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, în timp ce banda de la 825 cm<sup>-1</sup> caracterizează vibrațiile de deformare ale ciclurilor p-fenilen [2]. Semnalele de la 1608 și 1508 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor de valență ale legăturii C=C aromatice.

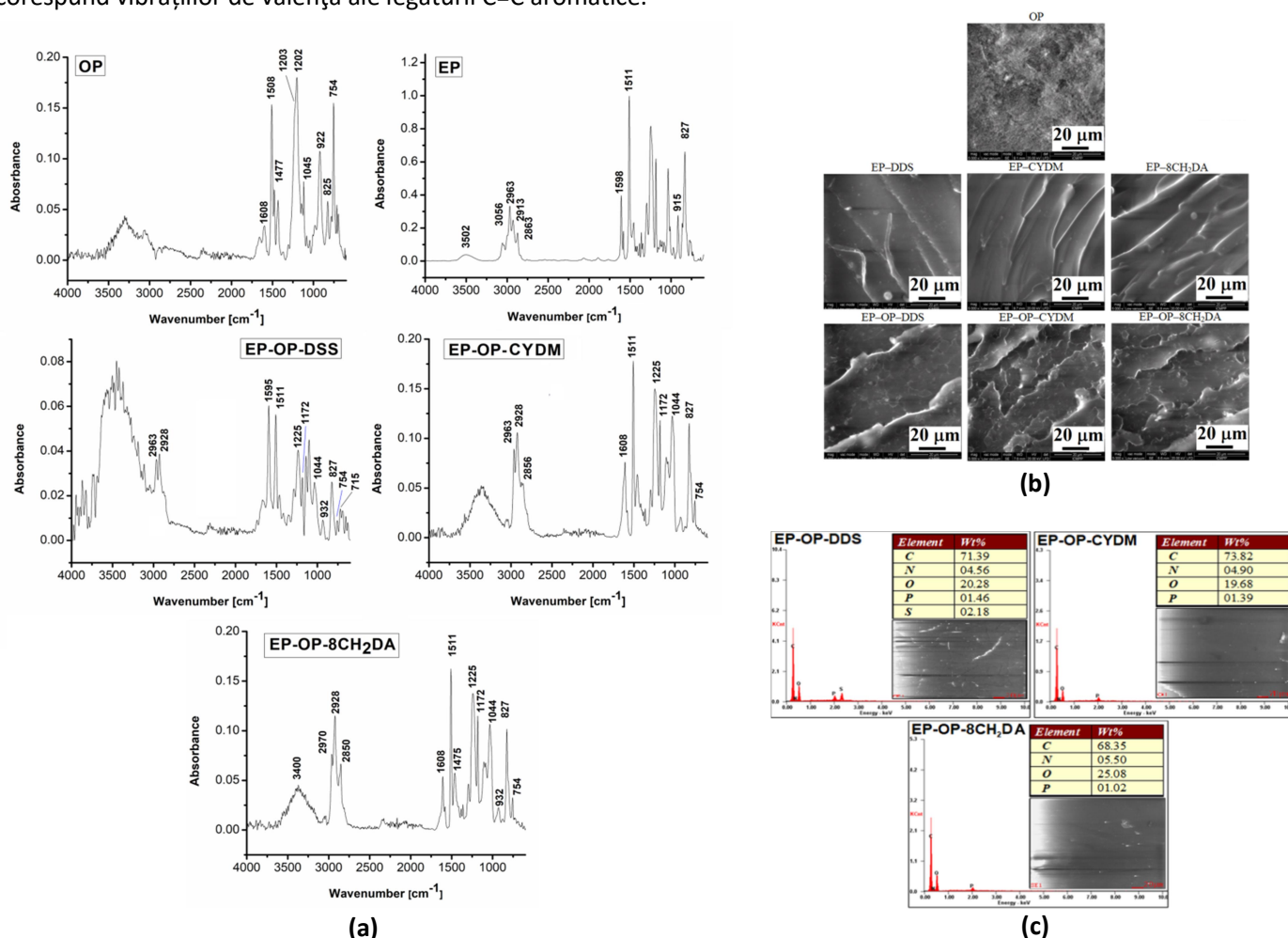


Figura 3. Spectrele FTIR (a), micrografiile SEM (b) și analiza EDX (c) ale S-IPN-urilor.

Rășina epoxidică este caracterizată în principal prin semnalul localizat la 915 cm<sup>-1</sup>, specific inelului oxiranic, iar semnalele de la 1598 și 1511 cm<sup>-1</sup> sunt specifice vibrațiilor de schelet ale legăturilor C=C aromatice. În plus, regiunea

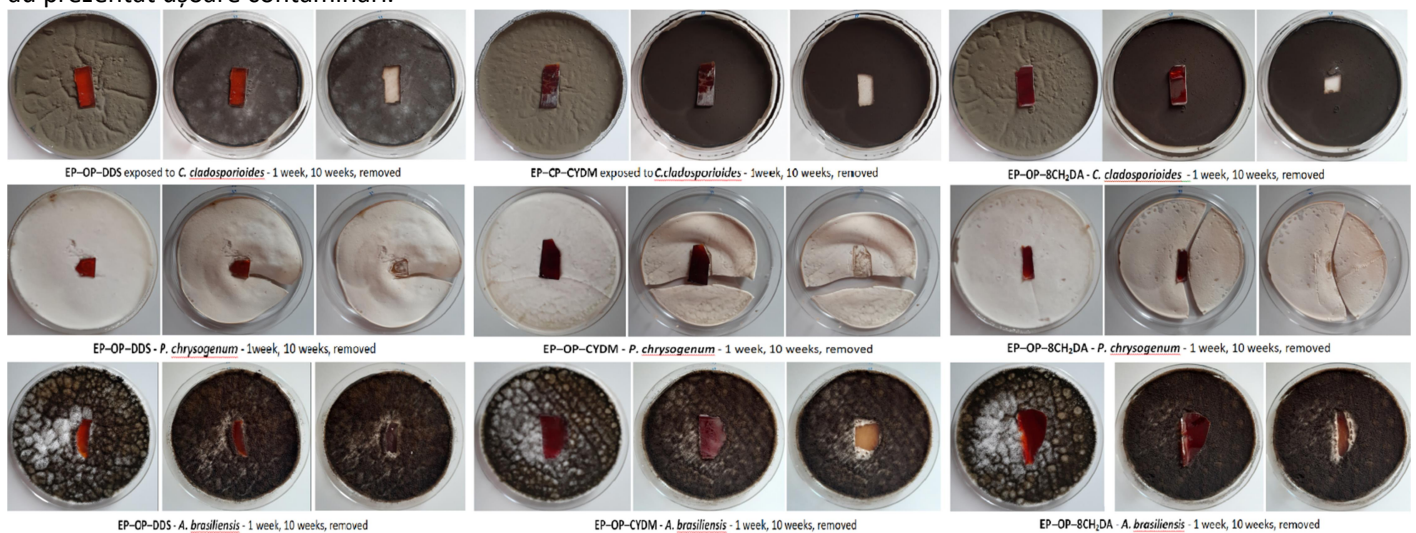


1000–1300  $\text{cm}^{-1}$  atestă prezența fragmentelor de aril alchil eter [3]. Aceste semnale sunt prezente și în spectrele FTIR ale S-IPN-urilor. Grupul de semnale de la 2963  $\text{cm}^{-1}$  și 2928  $\text{cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturii C–H alifatic, în timp ce cel de la 2850  $\text{cm}^{-1}$  este atribuit vibrațiilor de întindere simetrică ale aceleași legături. Banda largă de la 3502  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (cu vârful semnalului localizat la 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) se intensifică și se lărgeste în spectrele FTIR ale S-IPN (Figura 3). Deschiderea inelului epoxidic a fost confirmată prin dispariția benzilor sale de absorbție caracteristice în spectrele S-IPN-urilor de la: banda la 3056  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații de întindere C–H ale metilenului din inelul epoxidic) și cea localizată la 915  $\text{cm}^{-1}$ , specifică ciclului oxiranic. În plus, dispar și benzile de la 1172 și la 1225  $\text{cm}^{-1}$  ce corespund aminelor secundare, demonstrând formarea de noi legături C–N după scindarea ciclului oxiranic [2]. S-IPN-urile au prezentat semnale suplimentare la 1475  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzător vibrațiilor de întindere ale legăturii aromatice P–C, și la 1044  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 932  $\text{cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii P–O–C. Semnalele de la 754 și 715  $\text{cm}^{-1}$  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 [1].

**SEM–EDX:** Figura 3b 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 [4]. 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 3c).

### 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 Figurile 4, 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 4.** Testarea microbiologică a rețelelor.

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 4). 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, datorită prezenței fosforului. 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 4).

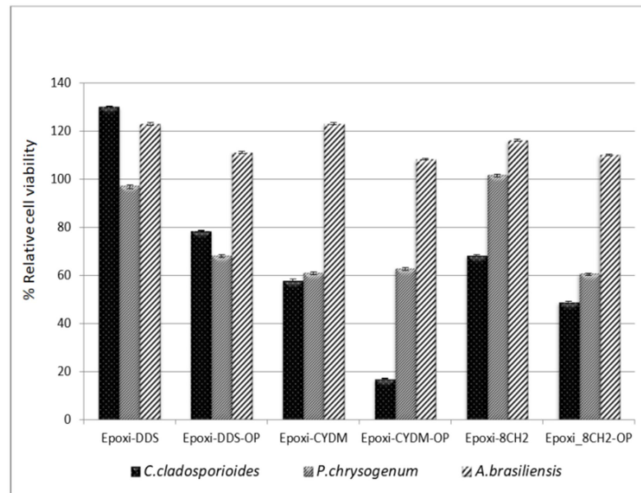


Figura 4. Testarea microbiologică a rețelelor.

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

#### 2.3.1. Studii de DSC și comparative de degradare termică în atmosferă inertă și termo-oxidativă prin 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 ( $T_{max}$ ), reziduul rămas după degradarea termică ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) și  $T_g$ . S-a evaluat comportamentul termic al matricelor S-IPN, OP și matricilor reticulate fără OP. Toate structurile au prezentat un singur domeniu  $T_g$  (Figura 5). OP-ul a prezentat valoarea  $T_g$  la  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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 [5]. 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 [5]. 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  $201\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EP-DDS) la  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$  (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 [4].

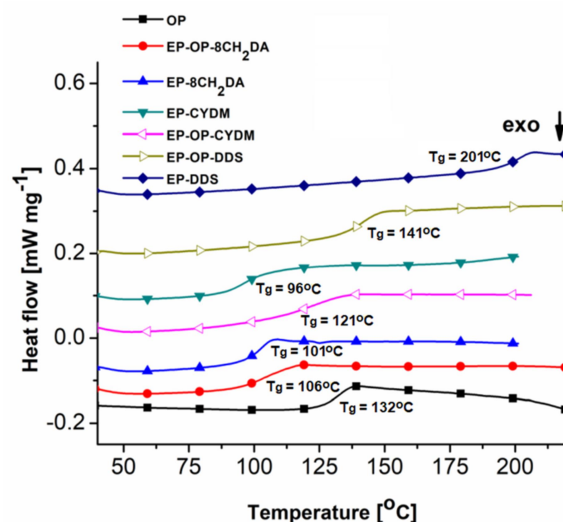


Figura 5. Curbele DSC ale OP și rețelelor polimerice.

### 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 6 și Tabelul 2. 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-8CH<sub>2</sub>DA) prezintă o valoare  $T_{5\%} = 352$  °C și valori mai reduse, aproape identice, de reziduuri de 9.75 % (EP-CYDM) și 9.25 % (EP-8CH<sub>2</sub>DA). 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-8CH<sub>2</sub>DA. 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-8CH<sub>2</sub>DA. 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 [6] au corelat lărgirea intervalului  $T_{endset} - T_{5\%}$  cu compactizarea suprafeței S-IPN-urilor în timpul degradării termice, ducând la scăderea numărului și cantității volatilelor 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 [7].

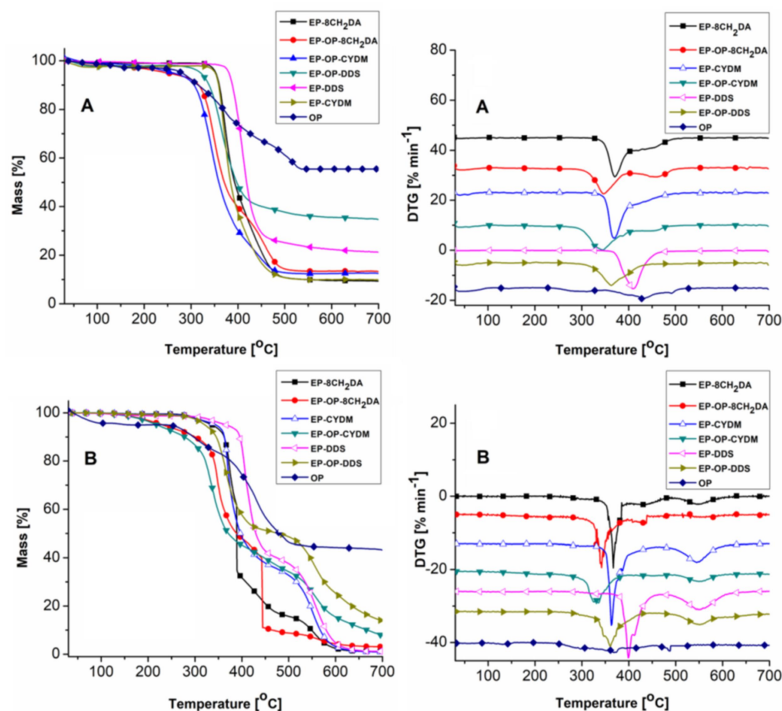


Figura 6. Curbele TGA (stânga) și DTG (dreapta) în (A) azot și (B) aer.



**Tabelul 2.** Proprietățile termice ale structurilor studiate.

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

T<sub>5%</sub> – temperatura corespunzătoare pierderii de masă de 5 %;

T<sub>max</sub> – temperatura la care viteza de degradare este maximă pe fiecare etapă de degradare;

T<sub>endset</sub> – temperatura corespunzătoare sfârșitului procesului de degradare termică;

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

T<sub>g</sub> – temperatura de tranziție sticloasă.

### 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 Analiză Termică și Calorimetrie (ICTAC) [8]. În Figura 7 sunt prezentate curbele TGA și DTG înregistrate la viteze de încălzire de 10, 20, 30 °C min<sup>-1</sup> 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 7 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 [9,10]. Datele din tabelele 2 și 3, formele curbei DTG și variația energiei de activare (E<sub>a</sub>) cu gradul de conversie (α) (Figura 8) arată că procesele de degradare urmează mecanisme complexe în reacții multiple: consecutive, paralele sau competitive [11,12].

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 [13,14]. 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<sub>exp.</sub> și F<sub>crit.</sub>) 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-8CH<sub>2</sub>DA 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 reacție.

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:

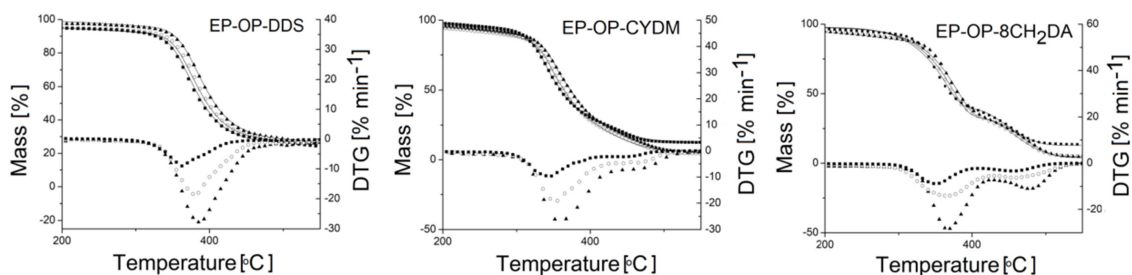
$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

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

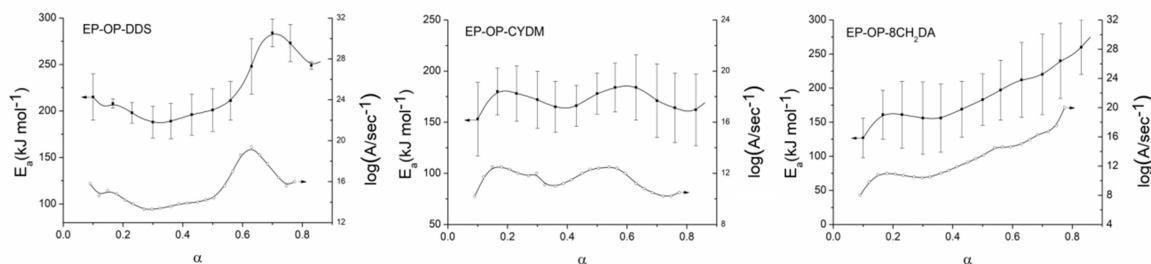
Folosind parametrii cinetici prezentați în Tabelul 3, curbele TGA pot fi recalculat (între 200 și 550 °C). Curbele recalculat aproximează bine datele experimentale, sugerând că modelele teoretice obținute simulează cu acuratețe fenomenul real de degradare termică (Figura 7).

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 [15].

Valorile  $E_a$  și a factorului pre-exponențial ( $\log A$ ) diferă în funcție de structura chimică a agenților de reticulare. Valorile  $E_a$  variază între 190 și 250  $\text{kJ mol}^{-1}$  pentru probele reticulate cu întăritori alifatici și între 219 și 242  $\text{kJ mol}^{-1}$  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 7.** Curbele TG și DTG înregistrate la viteze de încălzire de: (■) 10, (○) 20 și (▲) 30 °C min<sup>-1</sup>. Linia continuă reprezintă curbele experimentale. Simbolurile reprezintă curbele simulate de către software.



**Figura 8.** 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 <sub>2</sub> 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
$E_1/\text{kJmol}^{-1}$	242	196	221
$\log A_1/\text{s}^{-1}$	15.85	14.03	20.76
$n_1$	0.338	0.215	0.245
$E_2/\text{kJmol}^{-1}$	219	219	190
$\log A_2/\text{s}^{-1}$	16.17	16.45	14.03
$n_2$	2.661	0.973	3.536
$E_3/\text{kJmol}^{-1}$	-	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  $1 - \sum (follReact)$

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

#### 2.3.3.1. TGA-FTIR

Cuplajul TGA-FTIR a fost utilizat pentru a studia amestecurile de produse volatile degajate în timpul degradării termice. Spectrele FTIR ale volativilor specifice OP-ului și a S-IPN-urilor înregistrate la  $T_{max}$  (Tabelul 2) sunt prezentate în Figura 9. Semnalul slab de la  $3059 \text{ cm}^{-1}$  din spectrele FTIR ale OP-ului, asociat cu vibrația de întindere a legăturii C-C aromatische, împreună cu semnalele localizate între  $3011$  și  $3016 \text{ cm}^{-1}$  se regăsește în toate spectrele probelor analizate [16]. Picurile de la  $3086 \text{ cm}^{-1}$  și  $3113 \text{ cm}^{-1}$  corespund legăturii N-H din entitățile aminice. Semnalul larg din intervalul  $3500$ – $3000 \text{ cm}^{-1}$  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 alifatică ( $\sim 2959 \text{ cm}^{-1}$  și  $\sim 2937 \text{ cm}^{-1}$ ) confirmă prezența diferitelor fragmente alifatică, inclusiv  $\text{CH}_3$ . Semnalele de la  $1500$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$  și  $690$ – $669 \text{ cm}^{-1}$  este specifică unor entități cu structuri aromatische. Vârful de la aproximativ  $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$  apare, de asemenea, în toate spectrele și este atribuit degajării de  $\text{CO}_2$ , împreună cu vibrațiile din intervalul  $4000$ – $3500 \text{ cm}^{-1}$  asociat cu apa. Semnalele din intervalul  $1200$ – $2000 \text{ cm}^{-1}$  conțin benzi de absorbție suprapuse din: vibrații ale legăturilor C=O, C=C, apă, structuri cicloalifatică, 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 ( $\sim 1690$ – $1747 \text{ cm}^{-1}$ ). Reacția de decarboxilare și scindarea diferitelor grupări carbonil conduc la formarea de  $\text{CO}_2$ . Benzile suplimentare de la aproximativ  $1600$  și  $1509 \text{ cm}^{-1}$  corespund vibrației de întindere a C=C din inelele aromatische. Benzile de absorbție de la aproximativ  $3000 \text{ cm}^{-1}$  descriu vibrațiile de întindere C-H în stările de hibridizare  $sp^2$  și  $sp^3$  ale speciilor aromatische și alifatică.

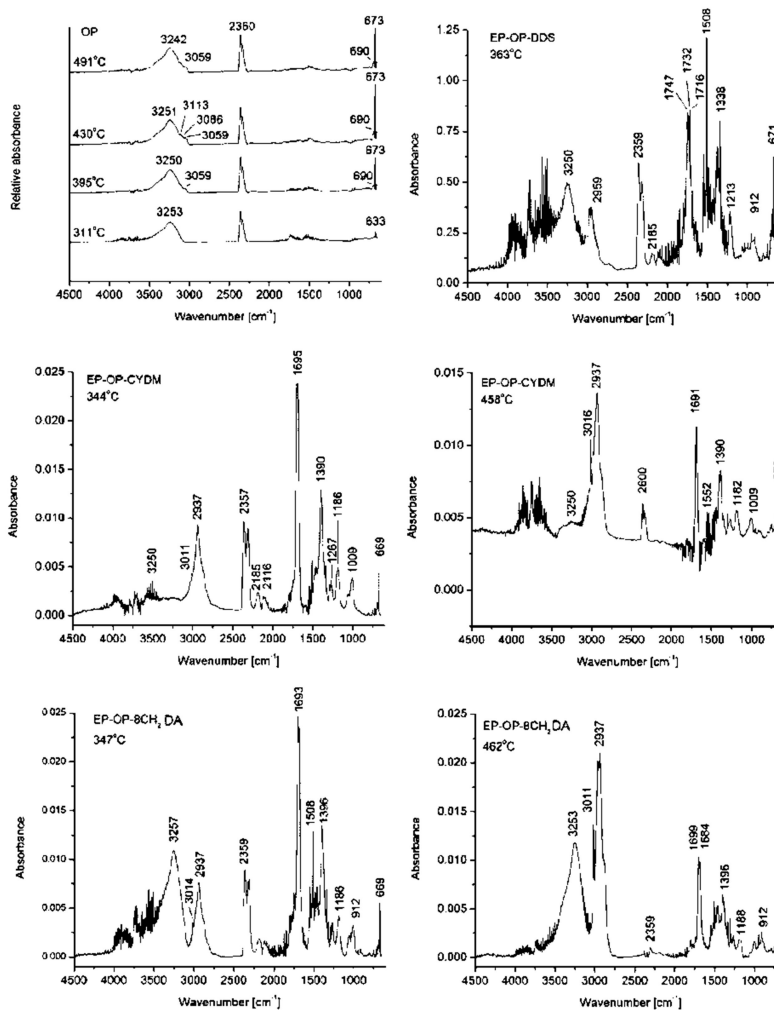
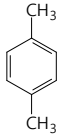
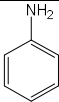
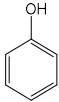
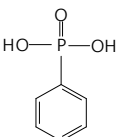
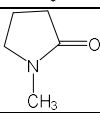
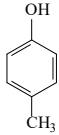


Figura 9. Spectrele FTIR ale gazelor degajate în timpul degradării termice, înregistrate la temperaturile  $T_{max}$ .

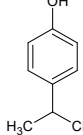
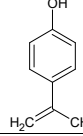
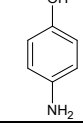
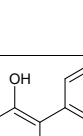
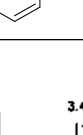
### 2.3.3.2. Py–GC–MS

Spectrele FTIR oferă informații doar cu privire la entitățile 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 10 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 10 și Tabelul 4 un mecanism simplificat de degradare termică pentru S-IPN-ul EP-OP-CYDM a fost propus în Schema 3, 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) =  $5.47 \times 10^5$ ); anilină (RT = 3.46 min; m/z = 93, 92, 66, 65; a =  $1.21 \times 10^6$ ) + fenol + acid fenil fosfonic (RT = 3.59 min; m/z = 94, 92, 66, 65; 174, 94, 66, 9; a =  $4.1 \times 10^5$ ) și N-metil-1-pirolidonă drept solvent (NMP) (RT = 3.88 min; m/z = 99, 98, 44, 42, 41; a =  $3.42 \times 10^6$ ). 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 =  $4.9 \times 10^5$ ) și 2-fenilfenol (RT = 6.64 min, m/z = 170, 169, 167, 141, 115, a =  $1.44 \times 10^6$ ). 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) [17]. 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  $T_{\text{endset}} - T_{5\%}$ . 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 [18,19].

**Tabelul 4.** Identificarea compușilor principali de piroliză.

No.	Timp de retenție (min)	Nume	Masă	Ioni (m/z)	Structură	EP-OP-DDS	EP-OP-CYDM	EP-OP-8CH <sub>2</sub> 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	N-metil-1-pirolidonă (NMP)	99	99; 98; 44; 42; 41		+	+	+	+
6	3.97–3.99	4-metilfenol (4MPh)	108	108; 107		+	+	+	–



7	5.02-5.05	4-(1-metiletil)fenol (4-1MEPh)	136	121; 136		+	+	+	-
8	5.47	p-isopropenilfenol (pIpPh)	134	134; 119; 91		+	-	-	-
9	5.36+5.40	p-aminofenol (pAph)	109	109		-	-	-	+
10	5.93	bifenil (bP)	154	154; 153; 152		-	-	-	+
11	6.64	2-fenilfenol (2PPh)	170	170; 169; 167; 141; 115		-	-	-	+

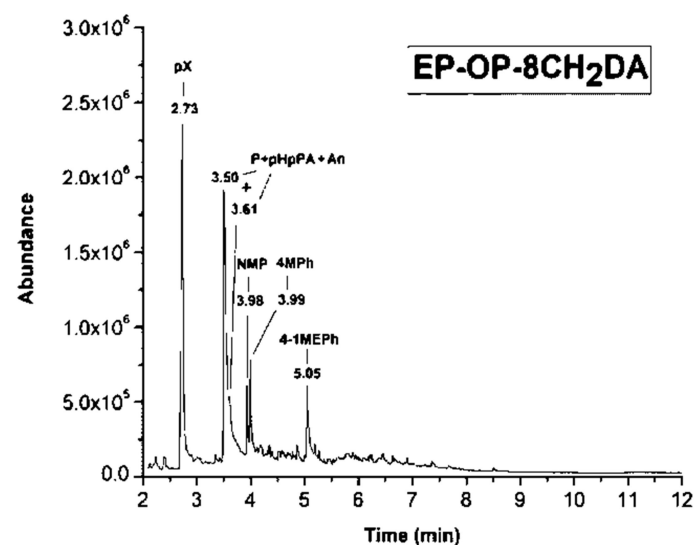
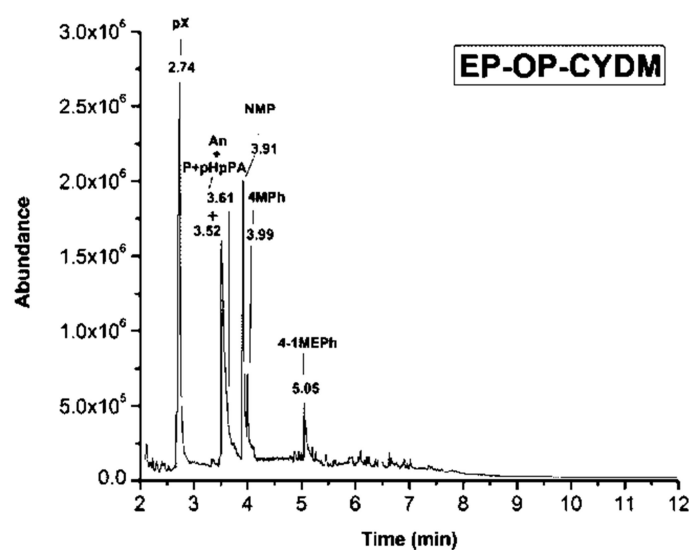
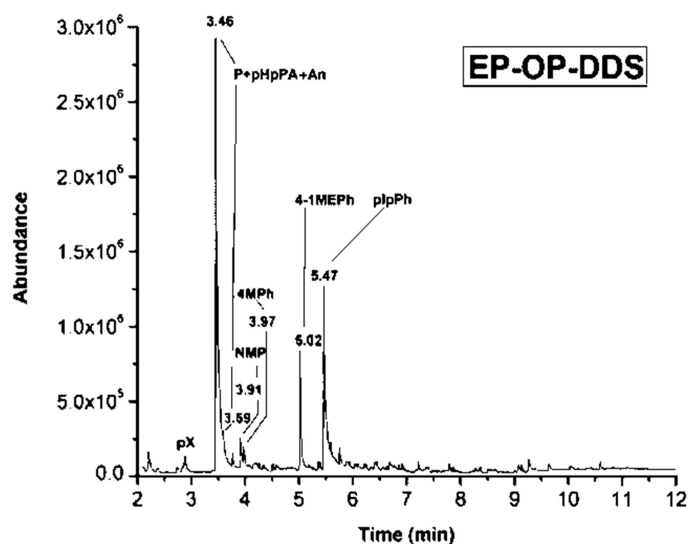
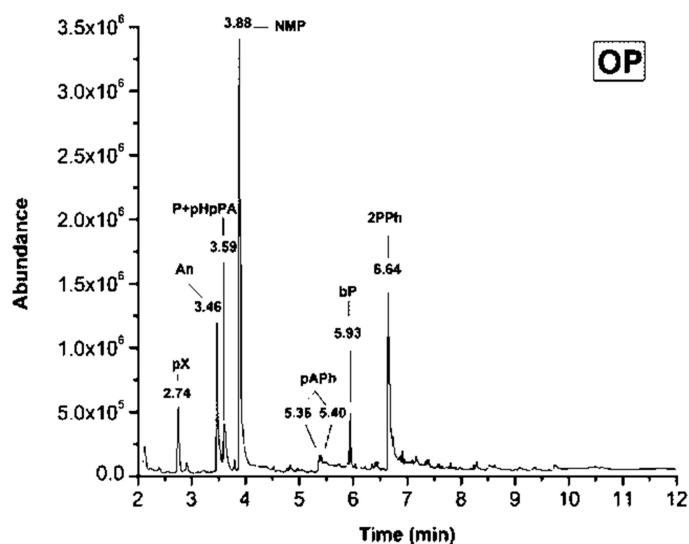
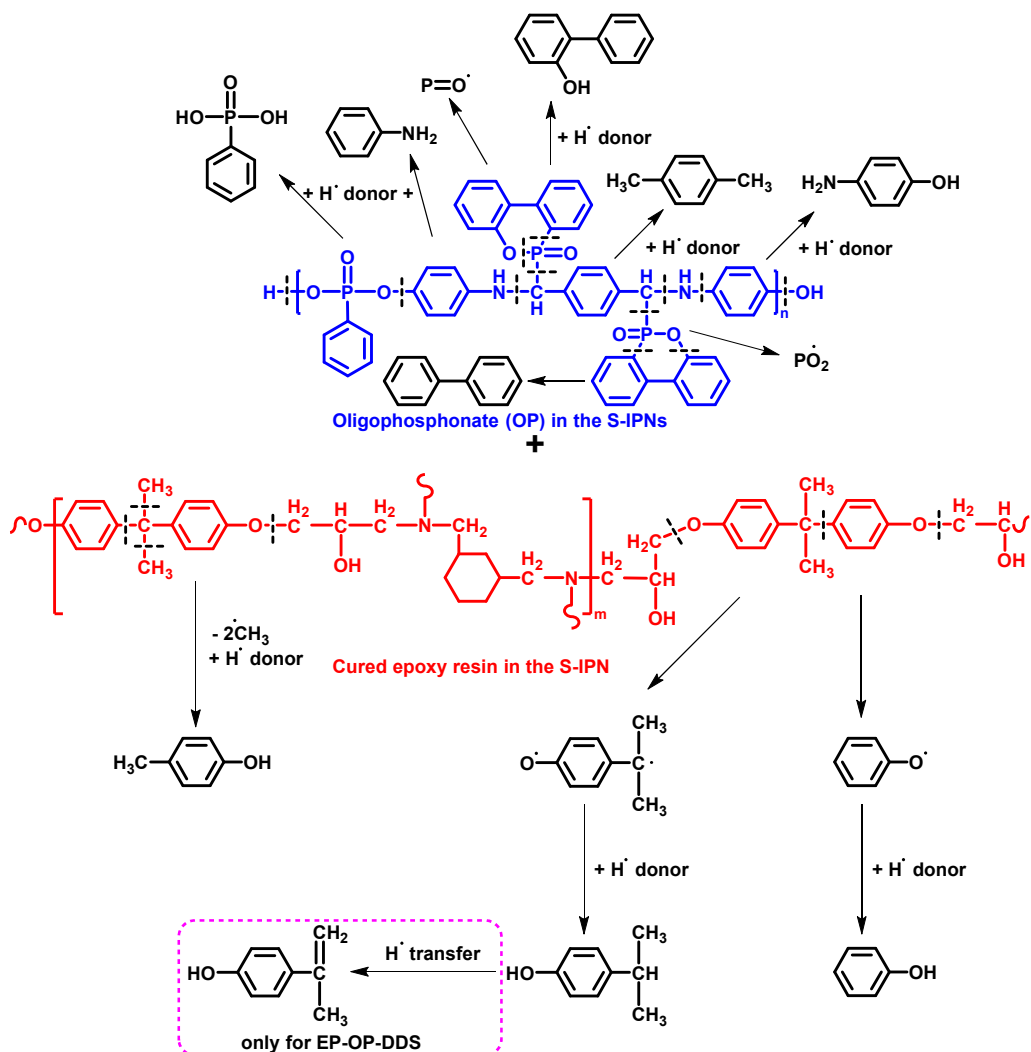


Figura 10. Gaz cromatogramele S-IPN-urilor, înregistrate la 600°C.



**Schema 3.** Mecanismul simplificat de degradare termică propus pentru OP/S-IPN.

Tabelul 4 și Schema 3 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, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O – 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.

### 2.3.3.3. 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 11) 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-8CH<sub>2</sub>DA față de EP-8CH<sub>2</sub>DA) 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 11). Umărul apare datorită

comportamentului la ardere al OP-ului. În timpul arderii OP-ul generează un strat carbonic subțire, instabil, însoțit la temperaturi mai ridicate de degajare intensă de gaze [4]. Această tranziție dispăre 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 ( $-CH_2-$ ) care se degradează și eliberează hidrocarburile gazoase corespunzătoare la temperaturi specifice, scăzând astfel stabilitatea termică și cantitatea de reziduu carbonic [20]. 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.

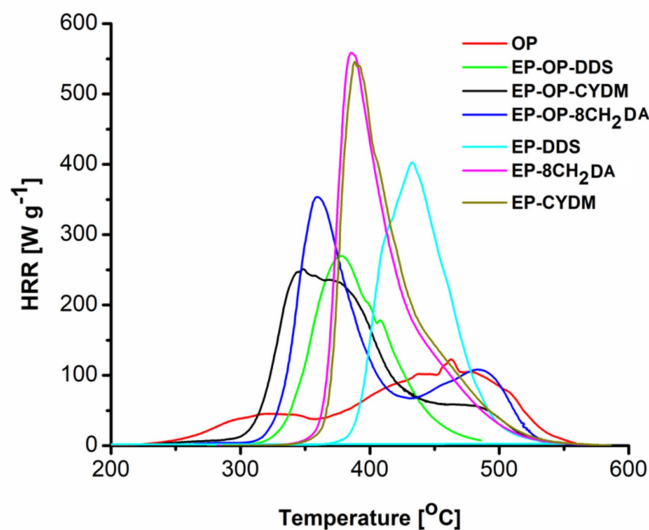


Figura 11. Variația parametrului HRR cu temperatura pentru OP și rețelele polimerice studiate.

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

Proba	UL-94 VB	THR <sup>a</sup> (kJ g <sup>-1</sup> )	HRC <sup>b</sup> (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	p-HRR <sup>c</sup> (W g <sup>-1</sup> )	W <sub>600 °C</sub> <sup>d</sup> (%)
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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> DA	NC	31.53	568.33	576	4.57

<sup>a</sup>Căldura totală eliberată la 600°C; <sup>b</sup>Capacitatea de eliberare a căldurii; <sup>c</sup>vârful curbei ratei de eliberare a căldurii; <sup>d</sup>Reziduu la 600 °C

### Etapa 3. Îmbătrânirea accelerată UV corelată cu capacitatea de rezistență la flacără a rețelelor de tip S-IPN

#### Activitatea 3.1. Studiul comportării fotochimice a S-IPN-urilor

##### 3.1.1. Evaluarea influenței lungimii de undă și a intensității iradierii

Probele au fost expuse până la 500 de ore de iradiere UV cu ajutorul unei lămpi de presiune medie cu mercur UVP-B-100AP (100 W), prevăzută cu un filtru optic cu transparență maximă la 365 nm și echipată cu ventilator. Valorile iradianței la 365 nm au fost măsurate cu un radiometru PMA 2100 echipat cu un detector PMA 2110 cu răspuns spectral între 320 și 400 nm (UVA), iar valoarea la suprafața probei a fost de 110 W m<sup>-2</sup>. Expunerea radiantă măsurată pentru 1

oră de iradiere a fost de  $161.5 \text{ kJ m}^{-2}$ . Aceste valori aproximează 305 zile de expunere la lumină naturală simulată în 500 de ore de expunere accelerată la UV în laborator. Iradierea s-a realizat în aer, la  $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  și la o umiditate relativă de 40%. Probele au fost extrase din dispozitivul de iradiere la intervale de 100, 200, 300, 400 și 500 ore și analizate.

### 3.1.2. Investigarea proprietăților de suprafață prin SEM-EDX

Figura 12 prezintă micrografiile SEM (de suprafață și în secțiune) ale S-IPN-urilor înainte și după 500 de ore de iradiere UV. În timpul tratamentului termic de obținere a S-IPN-urilor, aglomeratele OP au generat în structurile acestora linii de fractură uniforme și paralele (Figurile 12a, b). Distribuția uniformă a microfracturilor în S-IPN-uri este o indicație a dispersiei omogene a OP în rășina epoxidică întărită. Acțiunea agresivă a radiației UV generează fisuri vizibile pe suprafețele probelor și a unor serii de forme neregulate, care par să apară atât la suprafață, cât și în masa materialelor, sub fisurile observabile fizic (Figurile 12c,d). Micrografiile SEM ale secțiunilor S-IPN indică, de asemenea, discontinuități și fisuri relativ uniforme (Figura 12d). După fotoiradiere structura EP-OP-DDS prezintă o morfologie de tip „mare-insulă” în forma unor palme (Figura 12d, stânga). Profilurile EDX ale S-IPN-urilor fotoiradiate prezintă conținut mai scăzut de carbon, azot și relativ același conținut de fosfor și un procent mai mare de oxigen, datorită foto-oxidării (Figura 12(b) – dreapta) în comparație cu profilurile EDX ale S-IPN-urilor inițiale, raportate în Etapa 2 a proiectului (Figura 3(c)). Doar proba EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA prezintă un conținut de oxigen ușor mai scăzut după fotodegradare, datorită unei descompuneri mai avansate a intermediarilor hidroperoxidici.

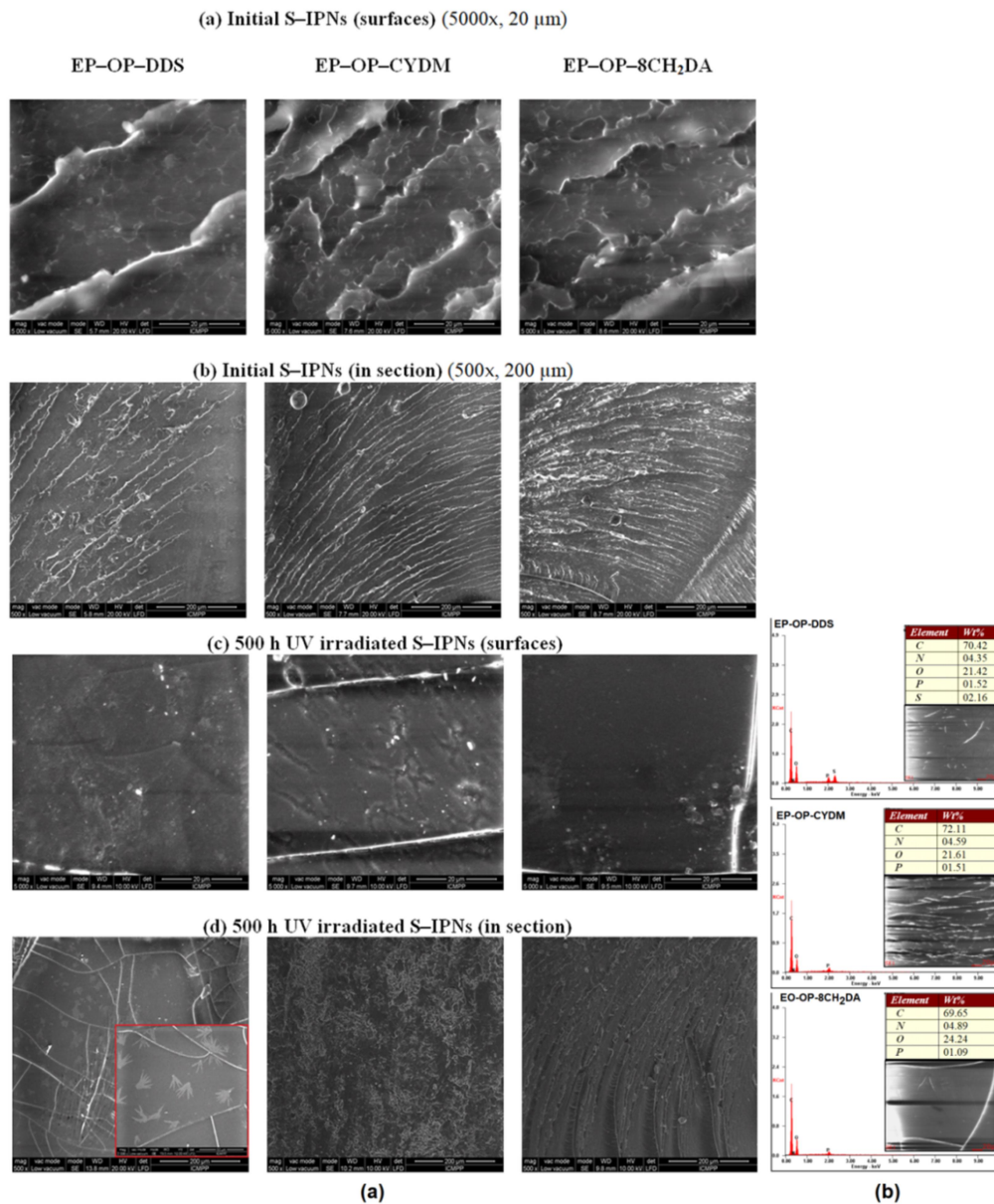


Figura 12. Imaginile SEM (a) și EDX (b) ale S-IPN-urilor după 500 de ore de fotoiradiere.



### 3.1.3. Determinarea proprietăților optice (culoare) și structurale (UV-Vis)

#### 3.1.3.1. Modificările de culoare în timpul iradierii UV

##### 3.1.3.1.1. Variația factorului de luminozitate ( $L^*$ ) în timpul iradierii UV

Factorul de luminozitate ( $L^*$ ) este dependent de structura probelor. Așa cum se poate observa din Figura 13 valorile cele mai mari au fost înregistrate pentru S-IPN EP-OP-DDS înainte de expunere, pentru care valoarea medie  $L^* = 54.3$ . Strălucirea probei s-a diminuat treptat cu timpul de expunere, încât după 500 de ore aceasta a fost 38.7 ( $\Delta L^* = -15.6$ ). Așadar, valoarea negativă a  $\Delta L^*$  semnifică închiderea culorii probei pe parcursul celor 500 de ore de expunere. Pentru proba EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA s-a găsit o valoare medie inițială mai redusă ( $L^* = 46.7$ ), suprafața materialului fiind mai închisă la culoare decât cea a probei EP-OP-DDS.

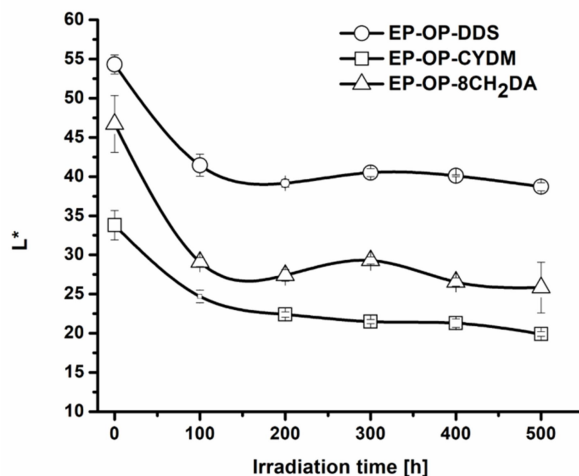


Figura 13. Variația parametrului  $L^*$  cu timpul de iradiere..

Și în acest caz proba se înnește în timpul iradierii astfel încât după 500 de ore de expunere valoarea măsurată a parametrului  $L^*$  s-a redus până la 29.1 ( $\Delta L^* = -20.9$ ). Valoarea mai negativă a  $\Delta L^*$  are semnificația accentuării închiderii la culoare a probei EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA comparativ EP-OP-DDS. Proba EP-OP-CYDM este caracterizată prin cea mai scăzută valoare inițială  $L^*$  ( $L^* = 33.8$ ). Cu toate acestea valoarea  $L^*$  a probei EP-OP-CYDM a scăzut cel mai puțin după 500 de ore de iradiere, ajungând la 19.9 ( $\Delta L^* = -13.9$ ).

##### 3.1.3.1.2. Variația parametrului cromatic $a^*$ în timpul iradierii UV

Variația parametrului cromatic  $a^*$  cu timpul de iradiere este prezentată în Figura 14. Parametrul cromatic ce descrie axa roșu↔verde ( $a^*$ ) crește ușor cu timpul de iradiere pentru EP-OP-DDS ( $\Delta a^* = 4.47$ ) și EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA ( $\Delta a^* = 7.26$ ) după 400 de ore, având semnificația acumulării de cromofori roșii pe suprafețele expuse. Noile structuri colorate sunt însă instabile fotochimic, deoarece prelungirea expunerii la 500 de ore reduce diferențele  $\Delta a^*$  la 1.94 pentru proba EP-OP-DDS și la 5.86 pentru proba EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA. Irradierea UV micșorează saturația culorii roșii pentru EP-OP-CYDM. Valorile  $\Delta a^*$  sunt negative pe parcursul întregii perioade de expunere și maxime după 500 de ore ( $\Delta a^* = -6.92$ ).

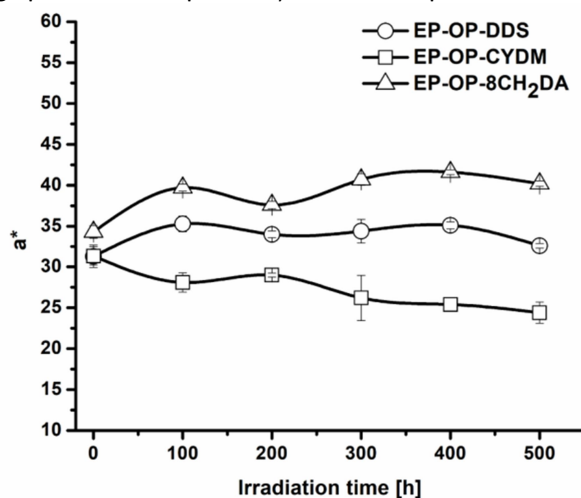


Figura 14. Variația parametrului  $a^*$  cu timpul de iradiere.

### 3.1.3.1.3. Variația parametrului cromatic $b^*$ în timpul iradierii UV

Parametrul  $b^*$ , ce reprezintă axa cromatică galben↔albastru, are numai valori pozitive (Figura 15). Pe suprafețele celor trei structuri S-IPN există cromofori galbeni a căror concentrație depinde de structura acestora. Saturația colorației probelor neiradiate scade în ordinea: EP-OP-DDS > EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA > EP-OP-CYDM. Cromoforii galbeni sunt totuși instabili la acțiunea UV. Valorile  $b^*$  scad continuu pe parcursul iradierii și cu viteză mai mare în primele 100 de ore, cu valori  $\Delta b^*$  cuprinse între -15.0 (pentru EP-OP-DDS) și -22.6 (pentru EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA) și valoarea intermediară -19.6 pentru proba EP-OP-CYDM. La finalul celor 500 de ore de iradiere valorile  $\Delta b^*$  specifice probelor iradiate au fost: -33.5 pentru EP-OP-DDS, -29.5 pentru EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA și -23.3 pentru EP-OP-CYDM.

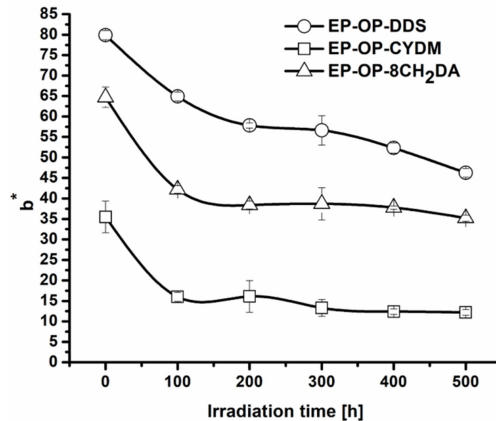


Figura 15. Variația parametrului  $b^*$  cu timpul de iradiere.

### 3.1.3.1.4. Variația valorilor $\Delta E$ în timpul iradierii UV

Modificările globale de culoare în urma iradierii UV au fost calculate cu ecuația (5) luând în considerare variațiile tuturor parametrilor de culoare, unde  $\Delta E_{L^*a^*b^*}$ ,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  reprezintă modificările globale de culoare și diferențele dintre parametrii cromatici ale probelor iradiate și neiradiate, măsurate la anumite intervale de timp.

$$\Delta E_{L^*,a^*,b^*} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

Figura 16 arată că valorile  $\Delta E_{L^*a^*b^*}$  cresc cu timpul de iradiere. Se poate constata că după 500 de ore de iradiere cele mai mari modificări globale de culoare s-au înregistrat în cazul probei EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA, urmată de EP-OP-DDS, în timp ce pentru proba EP-OP-CYDM modificările globale sunt mai mici.

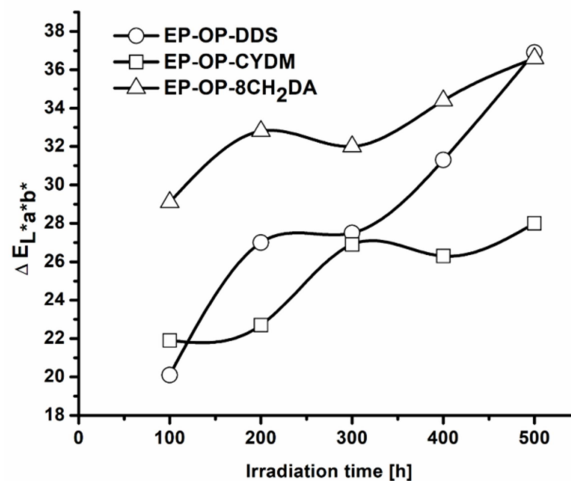


Figura 16. Variația diferențelor de culoare cu timpul de iradiere.

### 3.1.3.2. Modificările structurale în timpul iradierii UV prin UV-Vis

Spectrele UV-Vis de reflectanță ale S-IPN-urilor (Figura 17) arată scăderi semnificative ale reflectanței în domeniul vizibil (400-800 nm) pentru toate probele după 500 de ore de iradiere UV. Scăderea valorilor reflectanței poate fi corelată cu o sensibilitate mai mare a probelor la fotodegradare datorită creșterii capacității de absorbție a luminii.

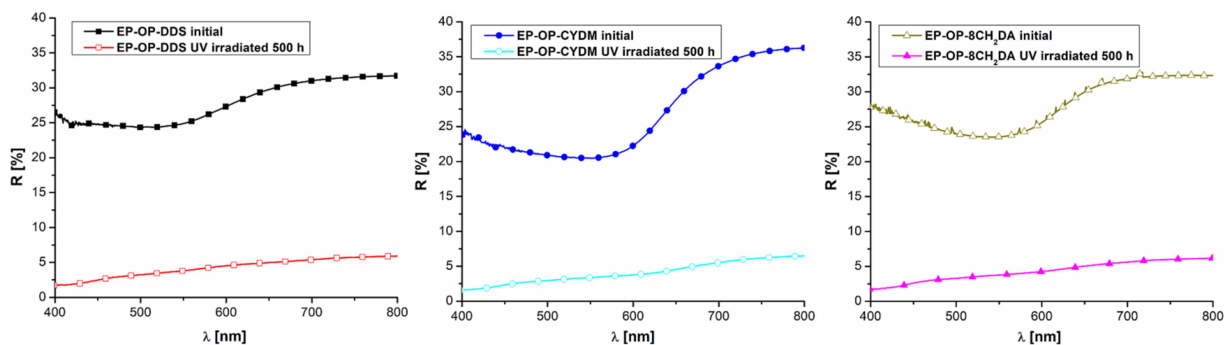


Figura 17. Spectrele de reflectanță ale S-IPN-urilor înainte și după fotodegradare.

### 3.1.4. Corelarea comportamentului fotochimic al S-IPN-urilor cu rezistența la flacără

Rezultatele măsurătorilor capacității de rezistență la flacără a S-IPN-urilor fotoiradiate sunt rezumate în Figura 18. Tabelul din Figura 18c prezintă parametrii MCC ai S-IPN-urilor inițiale, raportați în Etapa 2 a proiectului, pentru comparație. Din Figura 18c s-a raportat că valorile p-HRR scad cu 55.4% (EP-OP-CYDM comparată cu EP-CYDM), 38.9% (EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA comparată cu EP-8CH<sub>2</sub>DA) și 33.08% (EP-OP-DDS comparată cu EP-DDS). După cum se poate observa din Figurile 18a-c, iradierea UV duce la o scădere a rezistenței la flacără a S-IPN-urilor. Acest lucru se reflectă prin parametrii MCC aparent măriți ai S-IPN-urilor iradiate în comparație cu cei ai probelor inițiale, în special valorile HRC și p-HRR. Valorile HRC ale S-IPN-urilor cresc: de la 270.33 J/g K la 288.33 J/g K pentru EP-OP-DDS, de la 250.33 J/g K la 297 J/g K pentru EP-OP-CYDM și de la 347.67 J/g K până la 425.67 J/g K pentru EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA. Valorile p-HRR ale S-IPN-urilor cresc, de asemenea: de la 269 W/g K la 292.1 W/g pentru EP-OP-DDS, de la 256 W/g la 299.23 W/g pentru EP-OP-CYDM și de la 352 W/g până la 421.53 W/g pentru EP-OP-8CH<sub>2</sub>DA. Datele indică faptul că expunerea la lumină UV are un efect distructiv asupra S-IPN-urilor prin scindări de lanțuri polimerice.

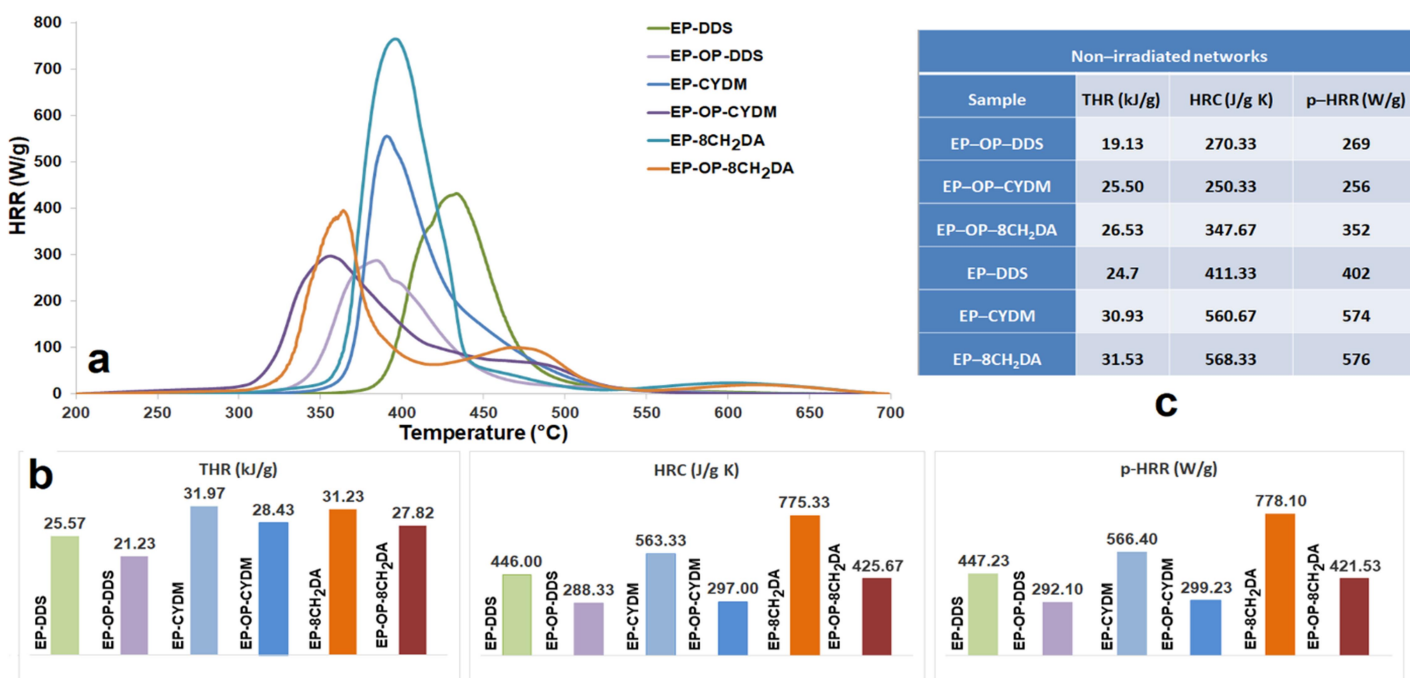


Figura 18. Datele (a) HRR și (b) MCC ale probelor fotoiradiate; (c) tabelul cu valorile MCC ale probelor neiradiate.

### Activitatea 3.2. Promovarea vizibilității proiectului

Baza de date a proiectului a fost actualizată și poate fi vizualizată la adresa: <https://icmpp.ro/epoxyphosdeg/index.php>. Echipa de cercetare implicată în proiect a realizat următoarele activități: (i) ședințe de lucru lunare cu membrii echipei; (ii) activități de consiliere a post-doctoranzilor de către cercetătorii seniori; (iii) organizarea de paneluri ale seniorilor din echipă pentru rezolvarea problemelor științifice; (iv) elaborare de articole și trimiterea spre publicare în jurnale cotate ISI; (v) stabilirea și procurarea necesarului de materiale pentru desfășurarea programului de cercetare; (vi) planificarea resurselor umane, materiale și financiare pentru etapa următoare; (vii) planificarea activității de achiziție, întocmirea documentației pentru achiziții; (viii) urmărirea fluxului de aprovizionare și a modului de utilizare a fondurilor; (ix)

Întocmirea raportului sintetic pentru fiecare etapă. În vederea dezvoltării și implementării structurii manageriale, membrii echipei de cercetare s-au întrunit lunar și au stabilit planul detaliat de activități. 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 sintetic final.

### **Activitatea 3.3. Diseminarea rezultatelor obținute pe întreaga perioadă a desfășurării proiectului**

Rezultatele obținute pe parcursul implementării proiectului au fost diseminate în: **7 articole științifice** publicate în reviste internaționale (**F.I. cumulată = 42.171**), **3 comunicări orale** și **10 postere** prezentate la **conferințe științifice naționale (2) și internaționale (4)**.

### **Impactul estimat al rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut**

Din analiza materialului prezentat în acest raport sunt evidențiate rezultatele științifice semnificative obținute și implicit impactul acestora:

- ✓ Au fost sintetizați precursorul OP și OP și structurile lor au fost confirmate prin tehnicile  $^1\text{H-RMN}$  și FTIR. OP a fost, de asemenea, caracterizat prin tehnici SEM-EDX și GPC.
- ✓ Au fost obținute rețele ignifuge de tip S-IPN pe baza de OP și rășină epoxidică, întărite cu trei întăritori diferiți: DDS, CYDM și  $8\text{CH}_2\text{DA}$  și caracterizate structural și morfologic prin tehnicile FTIR și SEM-EDX.
- ✓ Comportarea microbiologică a probelor a fost testată împotriva a trei tulpini diferite de fungi specifice lemnului: *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium cladosporioides* și *Aspergillus brasiliensis*.
- ✓ S-IPN-urile au prezentat proprietăți fungistatice foarte bune împotriva *C. cladosporioides* și o rezistență generală antifungică de lungă durată.
- ✓ Curbele DSC ale S-IPN-urilor au indicat o bună miscibilitate a OP în rășina epoxidică întărită.
- ✓ Măsurătorile TGA au fost realizate și evaluate atât în atmosferă inertă, cât și în atmosferă termo-oxidativă.
- ✓ Parametrii de cinetică neizotermă ai reacțiilor de degradare termică au fost calculați cu metodele izoconversiale Friedman și Ozawa-Flynn-Wall și au indicat că structurile se descompun urmând mecanisme complexe în două sau trei etape, în funcție de structura chimică a agentului de întărire.
- ✓ *Tehnicile SEM, TGA, DSC și MCC au demonstrat faptul că S-IPN-urile sunt rețele foarte 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 în timpul degradării termice a probelor.
- ✓ A fost propus un mecanism de degradare termică.
- ✓ ***Toate datele obținute au indicat că sistemul EP-OP-DDS poate fi considerat cel mai bun candidat în diferite aplicații. De exemplu, ar putea fi utilizat ca/sau într-un material de acoperire ignifug, datorită grupării fosfin oxidice care generează miscibilitate și aderență la diferite substraturi, sau ca matrice pentru compozite ignifuge.***
- ✓ ***Datele obținute au demonstrat că mecanismul ignifug al S-IPN-urilor a avut loc atât în fază gazoasă, cât și în fază condensată. În faza gazoasă, OP-ul a produs radicali care conțin fosfor ( $\text{PO}\bullet$ ,  $\text{PO}_2\bullet$ ), acționând drept captatori pentru radicalii activi pe bază de H și OH din zona flăcării pentru a inhiba arderea. În faza condensată, acidul fenil fosforic, generat în fazele inițiale de piroliză, favorizează deshidratarea și carbonizarea matricei, conducând astfel la creșterea cantității de carbon rezidual. Conținutul ridicat de strat de carbon bogat în fosfor a izolat matricea atât de căldură, cât și de oxigen.***
- ✓ ***Rețelele au prezentat modificări de culoare și degradare structurală în timpul expunerii la UV. Acest aspect s-a reflectat în modificări morfologice și structurale.***
- ✓ ***Impactul semnificativ al încorporării OP în S-IPN-uri a rezidat în compactizarea suprafeței rețelelor în timpul degradării termice, aspect ce a condus la scăderea conținutului volatilizat degajat în comparație cu OP-ul simplu.***
- ✓ ***Un aspect general semnificativ îl reprezintă faptul că, deși este un fenomen de suprafață, radiația UV contribuie la scăderea capacității de ignifugare a S-IPN-urilor, afectând masa materialelor.***
- ✓ ***În faza actuală de cercetare, S-IPN-urile nu sunt încă recomandate pentru expunerea la lumină exterioară. Prin urmare, cercetarea efectuată până în acest punct constituie o bază valoroasă pentru găsirea unor fotostabilizatori adecvați pentru S-IPN-uri în viitor.***

Originalitatea și inovația obiectivelor din cadrul proiectului de cercetare: **Comportamentul în condiții simulate de mediu a unor noi sisteme polimerice multicomponente pentru materiale de acoperire rezistente la flacără**, acronim:



**EPOXYPHOSDEG**, pentru stimularea de tinere echipe de cercetare independente (**PN-III-P1-1.1-TE-2019-0604**), a constat în sinteza de noi S-IPN-uri pe bază de rășină epoxidică reticulată cu trei întăritori diferiți și OP ca potențiale materiale de acoperire și corelarea degradării termice și îmbătrânirii UV accelerate cu rezistența la flacără a acestora, precum și testarea lor antifungică, subiect încă nediscutat sau insuficient descris în literatura de specialitate. A fost urmărită și realizată o nouă abordare interdisciplinară pentru formarea unui grup și a unui viitor subdomeniu în caracterizarea materialelor ignifuge. Relevanța proiectului se reflectă în cunoștințele fundamentale, domeniul educațional prin stabilirea de noi colaborări internaționale (**Dr. Sabyasachi Gaan** - Laboratory for Advanced Fibers, Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, St. Gallen, Elveția (3 articole) și **Dr. Aurelio Bifulco** - School of Polytechnic and Basic Sciences, University of Naples Federico II, Department of Chemical, Materials and Production Engineering, Fuorigrotta, Napoli, Italia (2 articole)) și domeniile de cercetare tehnologică și economică prin generarea unor indicii pentru proiectarea eficientă de materiale.

#### **Rezultatele diseminării finale:**

##### **Articole (7)**

1. L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu, C.-D. Varganici, I. Rosca, T. Rusu, Bio-based coatings from epoxy resins crosslinked with a rosin acid derivative for wood thermal and anti-fungal protection, *Progress in Organic Coatings* 151, 106008, 2021 (IF=6.206)
2. L. Rosu, C.-D. Varganici, D. Rosu, S. Oprea, Effect of Thermal Aging on the Physico-Chemical and Optical Properties of Poly(ester urethane) Elastomers Designed for Passive Damping (Pads) of the Railway, *Polymers* 13(2), 192, 2021 (IF=4.967)
3. C.-D. Varganici, L. Rosu, S. Lehner, C. Hamciuc, M. Jovic, D. Rosu, F. Mustata, S. Gaan, Semi-interpenetrating networks based on epoxy resin and oligophosphonate: Comparative effect of three hardeners on the thermal and fire properties, *Materials & Design* 212, 110237, 2021 (IF=9.417)
4. F. Mustata, D. Rosu, C.-D. Varganici, L. Rosu, I. Rosca, N. Tudorachi, Assessing the thermal and fungal behavior of eco-friendly epoxy thermosets derived from vegetable oils for wood protective coatings, *Progress in Organic Coatings* 163, 106612, 2022 (IF=6.206)
5. A. Bifulco, C.-D. Varganici, L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu, S. Gaan, Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives, *Polymer Degradation and Stability* 200, 109962, 2022 (IF=5.204)
6. C.-D. Varganici, L. Rosu, A. Bifulco, D. Rosu, F. Mustata, S. Gaan, Recent advances in flame retardant epoxy systems from reactive DOPO-based phosphorus additives, *Polymer Degradation and Stability* 202, 110020, 2022 (IF=5.204)
7. C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, C. Hamciuc, I. Rosca, A.-L. Vasiliu, Effect of hardener type on the photochemical and antifungal performance of epoxy and oligophosphonate S-IPNs, *Polymers* 14(18), 3784, 2022 (IF=4.967)

##### **Comunicări orale (3)**

1. C.-D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, F. Mustata, Epoxy-based S-IPNs as eco-friendly flame retardants, **6<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry and 15<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CEEC-TAC6 & Medicta2021), Split, Croatia, 20-24 Iulie 2021.**
2. I. Rosca, C.-D. Varganici, L. Rosu, C. Hamciuc, D. Rosu, F. Mustata, Antifungal properties of new multicomponent polymer systems as flame retardant coatings, **Progress in Organic and Macromolecular Compounds Conference - MACRO Iași, România, 7-9 Octombrie 2021.**
3. M.-F. Zaltariov, C.-D. Varganici, D. Filip, D. Macocinschi, Stability of the HPC/PU polymeric blends in accelerated weathering and biological environments, **1<sup>st</sup> Corrosion and Materials Degradation WEB Conference (On-line), May 17-19, 2021.**

##### **Postere (10)**

1. C.-D. Varganici, L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu, I. Rosca, Thermal behaviour and fungal protection of composites based on wood and natural and synthetic epoxy resins cured with a rosin acid derivative, **6<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry and 15<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CEEC-TAC6 & Medicta2021), Split, Croatia, 20-24 Iulie 2021.**
2. L. Rosu, C.-D. Varganici, F. Mustata, D. Rosu, Thermal characterization of bio-based epoxy resins crosslinked with curing agents from raw renewable resources, **6<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and**

**Calorimetry and 15<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CEEC-TAC6 & Medicta2021), Split, Croatia, 20-24 Iulie 2021.**

3. L. Rosu, C.–D. Varganici, F. Mustata, D. Rosu, A.–L. Vasiliu, Non-isothermal degradation kinetic study of new multicomponent polymer systems for flame retardant coatings, **6<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry and 15<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CEEC-TAC6 & Medicta2021), Split, Croatia, 20-24 Iulie 2021.**

4. A.–L. Vasiliu, C.–D. Varganici, D. Rosu, F. Mustata, O.–M. Munteanu, L. Rosu, Morphological study of some epoxy resin with DOPO–based oligophosphonate S-IPNs, **Progress in Organic and Macromolecular Compounds Conference - MACRO Iași, România, 7-9 Octombrie 2021.**

5. L. Rosu, A.–L. Vasiliu, C.–D. Varganici, D. Rosu, F. Mustata, Epoxy and oligophosphonate S-IPNs. Morphological study, **Polymers 2022 - New Trends in Polymers Science: Health of the Planet, Health of the People, Torino, Italia, 25-27 Mai 2022.**

6. C.–D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, Effect of UV irradiation on epoxy and oligophosphonate S-IPNs, **Polymers 2022 - New Trends in Polymers Science: Health of the Planet, Health of the People, Torino, Italia, 25-27 Mai 2022.**

7. L. Rosu, C.–D. Varganici, D. Rosu, Thermal degradation study of S-IPNs based on epoxy resin and oligophosphonate, **22<sup>nd</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 22), Sinaia, România, 7-9 Septembrie 2022.**

8. C.–D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, Photochemical behaviour of flame retardant epoxy and oligophosphonate systems, **22<sup>nd</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 22), Sinaia, România, 7-9 Septembrie, 2022.**

9. L. Rosu, C.–D. Varganici, D. Rosu, F. Mustata, Study on the non-isothermal decomposition kinetics of new S-IPNs designed as flame retardants, **A XXXVI-a Conferință Națională de Chimie, Calimănești-Căciulata, România, 4-7 Octombrie 2022.**

10. C.–D. Varganici, D. Rosu, F. Mustata, L. Rosu, Thermal behavior study of some bio-based epoxy resins, **A XXXVI-a Conferință Națională de Chimie, Calimănești-Căciulata, România, 4-7 Octombrie 2022.**

Baza de date a proiectului a fost actualizată și poate fi vizualizată la adresa: <https://www.icmpp.ro/epoxyphosdeg/>.

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

Director Proiect,  
Dr. Cristian-Dragos Varganici



## Bibliografie

- [1] R.M. Silverstein, F.S. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh ed., John Wiley & Sons, **2005**; [2] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Third ed., Wiley, Chichester, **2004**, p. 366; [3] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C.D. Varganici, *Polym. Degrad. Stab.* **97** (2012) 1261–1269; [4] 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; [5] C.–D. Varganici, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu, *Compos. Part B: Eng.* **50** (2013) 273–278; [6] D. Rosu, L. Rosu, C.–D. Varganici, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100** (2013) 103–110; [7] I. Butnaru, C.–D. Varganici, M. Pinteala, S. Lehner, M. Bruma, S. Gaan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **134** (2018) 254–264; [8] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez–Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzouli, *Thermochim. Acta* **5** (2011) 1–19; [9] D. Rosu, C.N. Cascavaf, C. Ciobanu, L. Rosu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **72** (2004) 191–196; [10] 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; [11] M. Worzakowska, *Polymer* **48** (2007) 1148–1154; [12] M. Edelmann, M. Gedan–Smolka, G. Heinrich, D. Lehmann, *Thermochim. Acta* **452** (2007) 59–64; [13] J. Opfermann, *J. Therm. Anal. Calorim.* **60** (2000) 641–658; [14] L. Jiang, P. Zhang, L. Dong, K. Liu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **138** (2019) 3031–3037; [15] D. Rosu, L. Rosu, M. Brebu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **92** (2011) 10–18; [16] L.D. Field, H.L. Li, A.M. Magill, *Organic Structures from Spectra*, Sixth ed., John Wiley & Sons, Hoboken, **2020**; [17] W. Xie, W.–P. Pan, K.C. Chuang, *J. Therm. Anal. Calorim.* **64** (2001) 477–485; [18] 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; [19] 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; [20] P. Deng, Y. Liu, Y. Liu, C. Xu, Q. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **29** (2018) 1294–1302.