

ACADEMIA Română
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"

Dezvoltarea și caracterizarea unor noi elastomeri poliuretani ce conțin grupări heterociclice

~Rezumatul tezei de doctorat~

**Conducător științific,
Dr. Emil C. BURUIANĂ, CS I**

**Doctorand,
Violeta Otilia MIHAI
(căs. POTOLINCĂ)**

IAȘI, 2016

Academia Română
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

Nr. 5298 / 23 XI 2016

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **14 decembrie 2016**, ora **13:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată **„Dezvoltarea și caracterizarea unor noi elastomeri poliuretani ce conțin grupări heterociclice”** elaborată de doamna chimist **Violeta Otilia Mihai (căs. Potolincă)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

PREȘEDINTE: **Dr. Anton Airinei** – Cercetător științific gradul I
Director al Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

CONDUCĂTOR

ȘTIINȚIFIC: **Dr. Emil C. Buruiană** – Cercetător științific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

REFERENȚI: **Prof. Dr. Ionel Mangalagiu**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași
Prof. Dr. Nicolae Hurduc
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Dr. Ștefan Oprea – Cercetător științific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

DIRECTOR,



Dr. Anton Airinei

Mulțumiri

*Cu deosebit respect adresez mulțumiri conducătorului științific, domnului **Dr. Emil C. Buruiană**, pentru sprijinul, îndrumarea și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.*

*Cele mai calde și sincere gânduri de grațitudine, respect și mii de mulțumiri domnului **Dr. Ștefan Oprea**, pentru îndrumarea, sfaturile, încrederea și răbdarea cu care a orientat și susținut cercetările incluse în această lucrare. Îi voi fi întotdeauna recunoscătoare pentru bunăvoianță și pentru sprijinul real oferit pe parcursul desfășurării doctoratului.*

*Alese mulțumiri doamnei **dr. Tinka Buruiană** pentru sfaturile și încurajările date.*

*Sincere multumiri colegilor din departamentul „**Poliadiție și Fotochimie**” pentru susținerea acordată pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat.*

*Alese mulțumiri tuturor colegilor din cadrul **Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** pentru sprijinul oferit în caracterizarea compușilor prezentați în această teză. Aș vrea să-i mulțumesc în mod deosebit domnișoarei **Dr. Valentina Elena Musteață** pentru amabilitate și pentru discuțiile avute care m-au ajutat să înțeleg bazele spectroscopiei dielectrice.*

*Mulumesc laboratorului „**Centrul de Cercetări Biologice**” Iași și în special d-nei **dr. Petronela Grădinariu** pentru sprijinul acordat în realizarea testelor de biodegradare a compușilor sintetizați în această teză.*

*În încheiere, doresc să le mulțumesc din suflet **părinților mei** pentru toate eforturile depuse în creșterea și educația mea și pentru sprijinul necondiționat și permanent oferit.*

*Mii de mulțumiri **soțului meu** pentru toată dragostea, înțelegerea și susținerea oferită în toți acești ani.*

CUPRINS

PARTEA I. DATE DE LITERATURĂ

Introducere	1
CAPITOLUL I	
Elastomeri poliuretatici cu grupări heterociclice	5
I.1 Caracteristici generale ale poliuretanilor și poli(uretan-ureelor)	9
I.1.1 Scurt istoric	9
I.1.2 Chimia și morfologia poliuretanilor și poli(uretan-ureelor)	11
I.1.2.1 Chimia poliuretanilor și poli(uretan-ureelor)	11
I.1.2.2. Morfologia	15
I.1.3 Influența alungitorilor de catenă asupra proprietăților poliuretanilor și poli(uretan-ureelor)	17
I.1.3.1 Reticularea chimică a poliuretanilor	21
I.1.3.2 Utilizarea resurselor regenerabile în sinteza poliuretanilor	23
I.2 Polimeri cu structură heterociclică	24
I.2.1 Sinteza polimerilor heterociclici	24
I.2.2 Stabilitatea termică a polimerilor heterociclici	27
I.3 Poliuretani și poli(uretan-uree) cu grupări heterociclice în lanțul principal	28
I.3.1 Poliuretani cu grupări heterociclice în lanțul principal	28
I.3.1.1 Poliuretani ce conțin grupări heterociclice cu azot	28
I.3.1.1.1 Sinteza și caracterizarea poliuretanilor cu grupări piridinice în catena principală	28
I.3.1.1.2 Poliuretan-imide	32
I.3.1.1.3 Poliuretani ce conțin alți compuși heterociclici cu azot	36
I.3.1.2 Poliuretani ce conțin alte grupări heterociclice	42
I.3.2 Poli(uretan-uree) cu grupări heterociclice în lanțul principal	43
I.3.2.1 Poli(uretan-uree) ce conțin grupări heterociclice cu azot	43
I.3.2.2 Poli(uretan-uree) ce conțin alte grupări heterociclice	45

PARTEA a II-a. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Premisele cercetării	49
CAPITOLUL II	
Elastomeri poliuretatici ce conțin grupări heterociclice cu un atom de azot în ciclu. Influența poziției grupărilor funcționale ale derivaților de piridină asupra proprietăților elastomerilor poliuretatici	51
II.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretatici și poli(uretan ureici) obținuți cu derivați de piridină	53

II.2 Stabilitatea termică a poliuretanilor și poli(uretan-ureelor) cu derivați de piridină	61
II.3 Proprietăți mecanice ale poliuretanilor și poli(uretan-ureelor) cu derivați de piridină	67
II.4 Caracterul hidrofil/hidrofob și parametrii energiei suprafețelor filmelor de poliuretani și poli(uretan-uree) cu derivați de piridină	70
II.5 Proprietăți foto-fizice ale elastomerilor poliuretanicici și poli(uretan-ureici) cu derivați de piridină	75
II.6 Dinamica moleculară a elastomerilor poliuretanicici și poli(uretan-ureici) cu derivați de piridină	82
II.6.1 Relaxarea segmentală α	83
II.6.2 Relaxările locale sau secundare	87
II.6.3 Relaxarea conductivității. Modulul electric	93

CAPITOLUL III

Elastomeri poliuretanicici ce conțin grupări heterociclice cu mai mult de un atom de azot în ciclu	103
III.1 Elastomeri poliuretanicici ce conțin grupări heterociclice cu doi atomi de azot în ciclu	103
III.1.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretanicici cu grupări pirimidinice	104
III.1.2 Stabilitatea termică a poliuretanilor cu grupări pirimidinice	107
III.1.3 Analiza mecanică a poliuretanilor cu grupări pirimidinice	109
III.1.4 Proprietățile de fluorescență ale poliuretanilor cu grupări de pirimidină	110
III.2 Elastomeri poliuretanicici ce conțin grupări heterociclice cu trei atomi de azot în ciclu	112
III.2.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretanicici cu grupări triazinice	114
III.2.2 Stabilitatea termică a poliuretanilor cu grupări triazinice	117
III.2.3 Proprietățile mecanice ale poliuretanilor cu grupări triazinice	119
III.2.4 Proprietăți de umectare a suprafeței poliuretanilor cu grupări triazinice	120
III.2.5 Evaluarea dinamicii moleculare a poliuretanilor cu grupări triazinice prin analiză mecanică în regim dinamic, spectroscopie dielectrică și calorimetrie cu scanare diferențială	122
III.3 Elastomeri poliuretanicici ce conțin grupări heterociclice cu patru atomi de azot în ciclu	134
III.3.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretanicici cu grupări purinice	137
III.3.2 Stabilitatea termică a poliuretanilor cu grupări de purină	139
III.3.3 Analiza mecanică în regim dinamic a poliuretanilor cu grupări de purină	142
III.3.4 Proprietățile mecanice ale poliuretanilor cu grupări de purină	144

CAPITOLUL IV	147
Noi elastomeri poliuretatici cu inserții de ciclodextrină pentru captarea contaminanților din apă/aer	
IV.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretatici cu inserții de ciclodextrină	149
IV.2 Stabilitatea termică a elastomerilor poliuretatici cu grupări de ciclodextrină	152
IV.3 Proprietățile mecanice ale elastomerilor poliuretatici cu grupări de ciclodextrină	154
IV.4 Proprietăți de umectare a suprafeței elastomerilor poliuretatici cu grupări de ciclodextrină	155
IV.5 Extracția de tip headspace a compușilor organici volatili din apă și aer	157
CAPITOLUL V	
Elastomeri poliuretatici cu grupări heterociclice bio (isosorbid)	161
V.1 Sinteza și confirmarea structurală ale elastomerilor poliuretatici pe bază de isosorbid	164
V.2 Proprietăți termice ale elastomerilor poliuretatici pe bază de isosorbid	167
V.3 Proprietăți mecanice ale elastomerilor poliuretatici cu grupări de isosorbid	169
V.4 Morfologia filmelor elastomerilor poliuretatici cu grupări de isosorbid	170
V.5 Studiarea hidrofiliei suprafeței elastomerilor poliuretatici pe bază de isosorbid	174
CAPITOLUL VI	
Studii de biodegradare ale elastomerilor poliuretatici ce conțin derivați de piridină	177
VI.1 Studiarea biodegradării poliuretanilor prin spectroscopie FTIR	179
VI.2 Proprietățile mecanice ale poliuretanilor după biodegradare	182
VI.3 Analiza suprafeței poliuretanilor după biodegradare prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	184
CAPITOLUL VII	
Partea experimentală	191
VII.1 Reactivi chimici și solvenți	191
VII.2 Sinteza polimerilor	193
VII.3 Metode fizice utilizate pentru studiul polimerilor	194
VII.4 Biodegradarea poliuretanilor ce conțin derivați de piridină	196
CONCLUZII GENERALE	197
BIBLIOGRAFIE	201
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	225
ANEXĂ (COPII ALE LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE)	

INTRODUCERE

Poliuretanii constituie o mare familie a materialelor polimerice cu proprietăți și compoziție chimică foarte diverse. Materialele poliuretanică pot fi spume, elastomeri, materiale de acoperire și adezivi cu aplicații în diverse domenii de activitate: industria ușoară, industria constructoare de mașini, construcții, industria aeronautică etc. Materialele elastomerice și în particular elastomerii sintetici sunt virtual indispensabili în nenumărate aplicații industriale, medicale și de consum. Ei continuă să aibă o pondere considerabilă în producția și vânzarea de polimeri. Materialele elastomerice bazate pe poliuretani și/sau poli(uretan-uree) au o bază largă de cercetare și aplicații.

De-a lungul anilor s-au încercat diferite modalități pentru a se îmbunătăți stabilitatea termică a poliuretanilor, ca de exemplu, adăugarea stabilizatorilor termici (antioxidanți), dezvoltarea nanocompozitelor cu straturi de silicat sau folosirea unor materii prime cu proprietăți speciale. Datorită stabilității termice excelente a grupărilor heterociclice, dioli heterociclici au fost folosiți ca alungitori de catenă pentru a se îmbunătăți stabilitatea termică a poliuretanilor [1, 2].

Cu toate că polimerii heterociclici au fost descoperiți de mai bine de 50 de ani, încă reprezintă un domeniu de cercetare de interes datorită proprietăților lor termomecanice, dielectrice și optice deosebite, precum și posibilității nelimitate de modificare chimică.

Majoritatea medicamentelor aparțin clasei de compuși heterociclici. Compușii heterociclici joacă un rol foarte important în metabolismul tuturor celulelor vii. O mare parte dintre aceștia au în componență 5 sau 6 atomi, având unul sau trei heteroatomi în structură. Unii dintre compușii heterociclici folosiți uzual în medicină sunt de tipul amino acizilor precum prolina, histidina, triptofan, precursori de vitamine și coenzime (timină, riboflavine, piridoxină, acid folic, biotină, vitaminele din grupul B12 și E). Există un număr foarte mare de compuși heterociclici activi farmacologic. Pirimidina și derivații săi au un rol vital asupra proprietăților biologice. Derivații de acid barbituric au activitate antispasmică, anticonvulsivă. Oxadiazolii substituiți au efect anti-vomitiv, analgezic, diuretic, hipnotic și sedativ [3]. Derivații de izoxazol au efect analgezic, antibacterian, anti-inflamator. Chinoxalinele se folosesc ca insecticide, erbicide, fungicide, antivomitiv [4].

Compușii heterociclici acoperă un spectru larg pentru tratarea diferitelor afecțiuni. În funcție de structură pot avea activitate antifungică (posaconazol, fluconazol, isovuconazol, hexaconazol), anti-inflamatoare (derivați de triazină, pirimidină), anti-ulcer (derivați de benzimidazoli), antibacteriană (derivați de triazină), anti-malarie (derivați de chinină), anti-helmintică (benzimidazol, pirazină, izochinolină, piperazină, triazoli), antidepresivă (derivați de piperidină și pirimidină), anticanceroasă (derivați de chinoxalină, derivați de pirimidină) [5], anti-convulsivă (derivați de triazină, oxadiazoli), anti-alergică (derivați de oxadiazoli, benzimidazoli), erbicidă (derivați de oxadiazoli, triazină) [6], diuretică (derivați de tiadiazoli), antipsihotică (derivați de benzizoxazoli) [4], anti-hipertensivă (derivați de tiazidă) [7].

Teza de doctorat intitulată „**Dezvoltarea și caracterizarea unor noi elastomeri poliuretani ce conțin grupări heterociclice**”, este structurată în două părți și conține 7 capitole. Lucrarea se extinde pe 224 pagini și cuprinde 91 figuri, 26 tabele, 16 scheme și 545 referințe bibliografice.

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat a constat în **dezvoltarea domeniului elastomerilor poliuretani cu structură heterociclică**, urmărindu-se sinteza și caracterizarea unor noi elastomeri poliuretani și poli(uretan ureici) conținând compuși heterociclici (în special cu azot). Alegerea diferiților compuși heterociclici în sinteza poliuretanilor a avut drept motivație introducerea de segmente heterociclice biologic active în lanțul polimeric principal pentru a se obține structuri noi cu posibile proprietăți bio-active ale materialelor polimerice obținute. Prin urmare, s-a folosit drept alungitor de catenă în sinteza poliuretanilor diferiți derivați de *piridină*, *pirimidină*, *triazină* și *purină*.

A doua direcție de cercetare a constat în proiectarea unor noi arhitecturi macromoleculare pe bază de resurse regenerabile cu schelet heterociclic.

Capitolul I realizează o analiză critică a datelor de literatură referitoare la structura, sinteza, proprietățile și aplicațiile poliuretanilor.

Următoarele 5 capitole prezintă contribuția autorului în acest domeniu și anume sinteza și studiul proprietăților unor noi poliuretani ce conțin grupări heterociclice cu unul sau mai mulți atomi de azot în ciclu, studierea unor poliuretani pe bază de resurse regenerabile și evaluarea biodegradabilității unei serii de polimeri sub atacul fungilor.

Capitolul II a urmărit obținerea unor noi elastomeri poliuretani și poli(uretan-ureici) cu grupări *piridinice* în catena principală și investigarea proprietăților precum stabilitate termică, rezistență mecanică, umectabilitate, energia liberă de suprafață, tranziția sticloasă și dinamica moleculară. Proprietățile poliuretanilor au fost investigate în funcție de schimbarea poziției grupelor hidroxil și amino de pe inelul piridinic folosit ca alungitor de catenă.

Capitolul III studiază obținerea unor elastomeri poliuretani folosindu-se compuși heterociclici ce conțin doi sau mai mulți atomi de azot în ciclu folosindu-se în acest sens derivați de *pirimidină*, de *triazină* și de *purină*. S-au analizat proprietățile termice, mecanice și procesele de relaxare ce au loc sub acțiunea temperaturii.

Un alt obiectiv al acestei teze de doctorat a fost sintetizarea unor poliuretani care să conțină nuclee *β -ciclodextrinice* cu rolul de captori ai unor compuși cu calitatea de oaspeți, încadrați în categoria compușilor organici volatili, de tipul poluanților acvatici sau atmosferici (**Capitolul IV**). S-a observat că polimerii sintetizați au o capacitate de captare a contaminanților mai ridicată în aer decât în apă.

În **capitolul V** este urmărită sinteza unor elastomeri poliuretani folosindu-se resurse regenerabile cu schelet heterociclic. În acest scop s-a folosit atât un alungitor de catenă cu structură heterociclică, *isosorbid*, cât și diferiți reticulanti proveniți din resurse regenerabile (glicerină, piridoxină, ulei de ricin și laurat de sorbitan). Datorită conținutului ridicat de

resurse regenerabile din structura acestor poliuretani, aceștia se pot folosi în aplicații pentru protecția mediului.

Capitolul VI cuprinde evaluarea procesului de biodegradare al poliuretanilor ce conțin derivați de piridină. Evoluția biodegradării a fost urmărită pe parcursul a 30 de zile și respectiv 60 de zile. Pentru studiul de biodegradare s-a folosit ca specie de fungi, *Alternaria Tenuissima*.

Ultimul capitol (**capitolul VII**) se referă la partea experimentală a acestei teze urmată de cele mai importante concluziile generate de analiza materialului prezentat. Teza se încheie cu prezentarea referințelor bibliografice și a activității de diseminare a rezultatelor originale obținute.

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Toți poliuretanii sintetizați în cadrul acestei teze de doctorat au fost obținuți prin metoda prepolimerului, adică metoda în două etape de sinteză. În prima etapă, polieter diolul reacționează cu diizocianatul rezultând un prepolimer cu grupe izocianat pe capete. A doua etapă este transformarea prepolimerului în poliuretan final prin reacționarea cu alungitorul de catenă.

Este bine cunoscut faptul că poliuretanii sunt copolimeri multi-bloc ce se caracterizează prin alternarea segmentelor elastice, flexibile cu cele rigide. Incompatibilitatea structurală dintre aceste domenii duce la apariția separării de fază. Gradul separării microfazice depinde de tipul de legături de hidrogen care se formează. Dacă legătura de hidrogen poate fi formată între două faze, cantitativ își asumă gradul înalt de amestecare a fazelor. Dacă legătura de hidrogen se formează numai între fazele rigide ea dezvoltă cristalizarea și separarea fazelor. Mai mult decât atât, prin introducerea compușilor heterociclici se formează un nou tip de legătură de hidrogen între heteroatom și grupările uretanice.

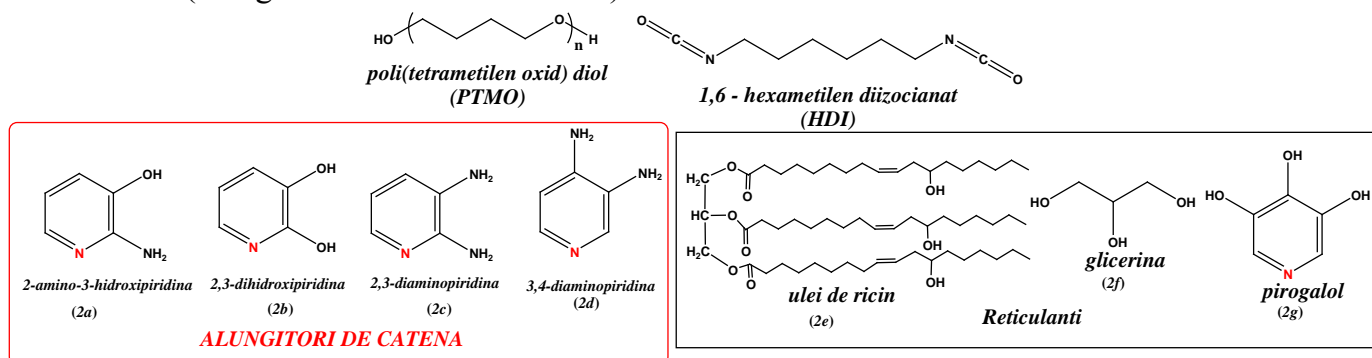
CAPITOLUL II. Elastomeri poliuretaniți ce conțin grupări heterociclice cu un atom de azot în ciclu. Influența poziției grupărilor funcționale ale derivaților de piridină asupra proprietăților elastomerilor poliuretaniți

O primă direcție de cercetare se referă la obținerea poliuretanilor folosindu-se un alungitor de catenă heterociclic cu un atom de azot (piridină). Reactanții utilizați au fost poli(tetrametilen oxid) diol (PTMO), 1,6-hexametilen diizocianat (HDI) și diferiți derivați de piridină (2-amino-3-hidroxipiridină, 2,3-dihidroxipiridină, 2,3-diaminopiridină și 3,4-diaminopiridină) folosiți ca alungitori de catenă în care s-a modificat doar poziția grupărilor hidroxil și amino pe ciclul piridinic. De asemenea, s-a sintetizat și o serie de polimeri reticulați cu diverși reticulanti alifatici (glicerină), aromatici (pirogalol) sau pe baza de uleiuri vegetale (ulei de ricin) [8-11].

Poliuretanii ce conțin grupări piridinice au multe aplicații în diverse domenii și pot fi folosiți în obținerea de polimeri inteligenți sau alți polimeri funcționali [12]. Inelul piridinic inclus în catena polimerilor asigură o bună rezistență termică și chimică, proprietăți mecanice superioare și bune proprietăți electrice și dielectrice [13]. Derivații de piridină în combinație cu uleiurile vegetale au fost folosiți cu succes pentru obținerea poliuretanilor utilizați ca materiale de acoperire anticorozive [14].

De asemenea există numeroase studii privind încorporarea grupării piridinice în catena macromoleculară pentru studierea bioactivității polimerilor și a proprietăților lor microbicide asupra bacteriilor, virusurilor sau a altor specii [15].

Structurile reactanților utilizați pentru obținerea materialelor polimerice din cadrul acestui capitol sunt redată în schema II-1, iar compoziția poliuretanilor este redată în schema II-2. Seriile I și II conțin un raport molar între PTMO/HDI/alungitor de catenă de 1/2/1 și respectiv 1/3/2, iar pentru seriile III, IV și V raportul molar între PTMO/HDI/(alungitor de catenă+reticulant) este de 1/2/1.



SCHEMA II-1 Structura reactanților utilizați în prepararea poliuretanilor și poli(uretan-ureelor) cu grupări de piridină.

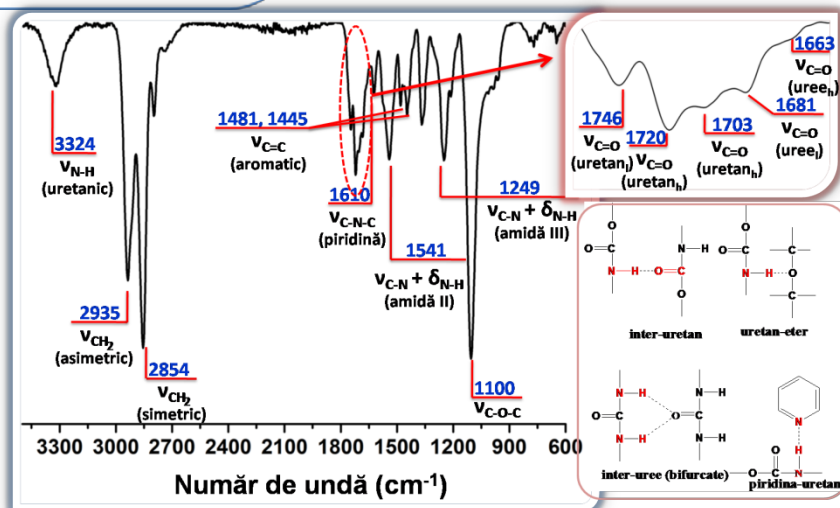
Alungitori de catenă		Reticulanți și alungitori de catenă (1/1)		
2-amino-3-hidroxi-piridină	Pyr I-2,3AH	Reticulanți		
2,3-dihidroxi-piridină	Pyr I-2,3DH	glicerină	ulei de ricin	pirogalol
2,3-diamino-piridină	Pyr I-2,3DA	Pyr III-2,3AH	Pyr IV-2,3AH	Pyr V-2,3AH
3,4-diamino-piridină	Pyr I-3,4DA	Pyr III-2,3DH	Pyr IV-2,3DH	Pyr V-2,3DH
		Pyr III-2,3DA	Pyr IV-2,3DA	Pyr V-2,3DA
		Pyr III-3,4DA	Pyr IV-3,4DA	Pyr III-3,4DA

SCHEMA II-2 Compoziția poliuretanilor cu derivați de piridină.

FIGURA II-1 Spectrul FTIR al Pyr I-2,3DA.

Formarea poliuretanilor cu grupări de piridină în catena principală a fost confirmată prin spectroscopie de absorbție în infraroșu (ATR-FTIR).

Spre exemplificare este redat în figura II-1 spectrul FTIR al Pyr I-2,3DA.



Stabilitatea termică a polimerilor a fost evaluată prin analiză termogravimetrică. Procesul de degradare termică al polimerilor înregistrează două sau trei trepte de descompunere și începe la valori ale temperaturii mai mari de 300 °C.

Stabilitatea termică este influențată pe de o parte de natura substituenților inelului piridinic (NH₂ sau OH) și de poziția lor pe ciclul piridinic, iar pe de altă parte de introducerea reticulărilor. Astfel, s-a constatat că schimbarea poziției substituenților de la 2,3 la 3,4 a avut ca efect scăderea stabilității termice cu 2-9%. Schimbarea uneia sau a ambelor grupări amino cu hidroxil duce la destabilizarea lanțului macromolecular scăzând stabilitatea termică (**Pyr I-2,3AH** și **Pyr II-2,3DH**).

Proprietățile polimerilor depind de tăria legăturilor de hidrogen inter- și intra-moleculare dintre grupările uretanice, ureice și atomul de azot piridinic. S-au obținut proprietăți mecanice bune în cazul tuturor probelor, mai scăzute în cazul celor sintetizate cu 3,4-diaminopiridină ca urmare a poziției grupărilor NH₂ pe inelul piridinic (rezistența la rupere - 5÷8 MPa și alungirea la rupere - 150÷250%).

Folosirea unei diamine ca alungitor de catenă duce la scăderea unghiului de contact sub 90° (82° pentru **Pyr I-2,3DA** și 78° pentru **Pyr I-3,4DA**), adică suprafața polimerului devine mai hidrofilă.

În cazul seriei **Pyr 2,3DH** s-a observat un comportament foarte interesant la expunerea filmelor polimerice la lumină, în condiții normale de temperatură și umiditate. Astfel, inițial filmele polimerice erau transparente și deschise la culoare, iar pe măsură ce acestea au fost expuse la lumină, au devenit mai opace și s-au închis la culoare (figura II-2).

Această modificare de culoare este dată probabil de perturbarea matricei polimerice prin crearea unor grupări cromofore. Acest lucru este posibil ca urmare a poziției grupărilor hidroxilice pe inelul piridinic. Schimbările în structura chimică date de modificarea culorii au fost analizate prin spectroscopie FTIR (figura II-3) și ¹H-RMN și au fost puse în evidență modificările ce au loc în zona de absorbție a grupărilor uretanice.

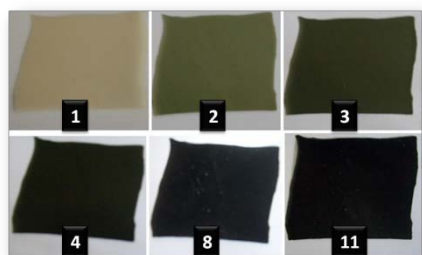


FIGURA II-2 Schimbarea în timp a culorii filmelor **Pyr I-2,3DH**

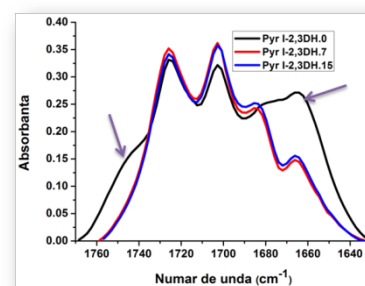
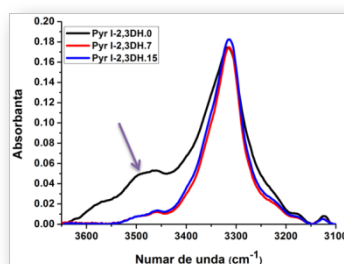


FIGURA II-3 Spectrele FTIR în zona NH uretanică (stânga) și CO uretanică (dreapta) în diferite zile de expunere.

Un alt studiu efectuat pentru a se urmări influența schimbării poziției grupărilor funcționale de pe inelul piridinic asupra proprietăților poliuretanilor a fost evaluarea dinamicii moleculare a catenei macromoleculare prin spectroscopie de relaxare dielectrică [11, 16, 17]. Dinamica moleculară a fost evaluată pe baza pierderilor dielectrice, conductivității și a modulului electric în funcție de temperatură și frecvență. Cu creșterea

temperaturii, în cazul poliuretanilor se pot identifica 3 procese de relaxare, γ , β și α , iar la temperaturi mari și frecvențe mici apare fenomenul de conductivitate. Procesul de relaxare α , asociat cu tranziția sticloasă, precum și procesele de relaxare secundare γ și β pentru câțiva polimeri sunt reprezentate în figura II-4. Relaxarea β este dată de mișcarea locală a grupărilor uretanice și ureice, iar relaxarea γ implică mișcarea secvențelor $(CH_2)_n$ din structura segmentului elastic și rigid. Valorile energiei de activare pentru procesul de relaxare γ s-au obținut în intervalul 34-39 kJ/mol. Cele mai mici valori ale energiei de activare pentru relaxarea γ se obțin în cazul poli(uretan-ureelor) ce conțin 3,4-diaminopiridină ca alungitor de catenă datorită scăderii coeziunii inter-moleculare ca urmare a împiedicării formării legăturilor de hidrogen între grupările uretanice, ureice și atomul de azot piridinic.

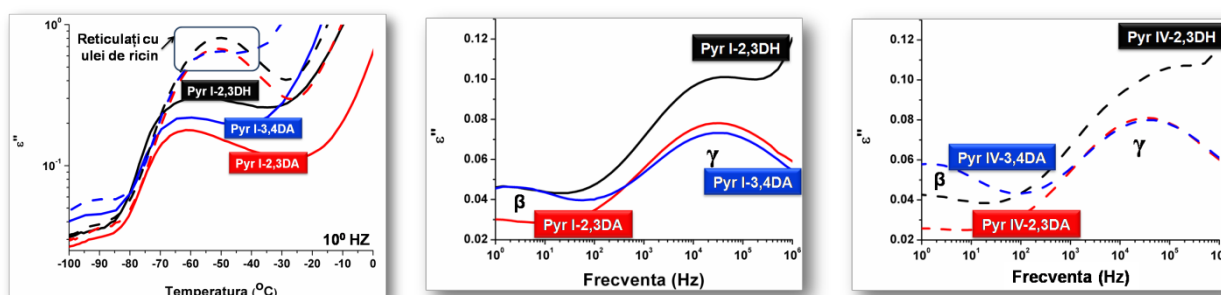


FIGURA II-4 Procesele de relaxare ale poliuretanilor la diferite frecvențe și temperaturi.

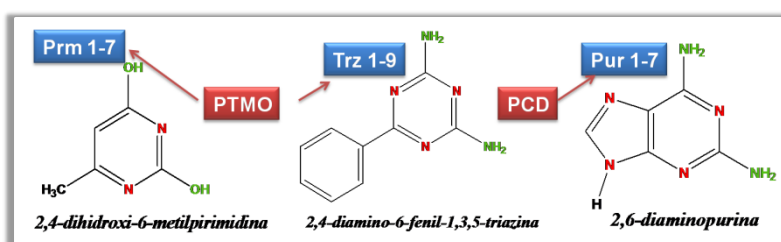
Cu ajutorul spectroscopiei dielectrice s-a analizat și relaxarea datorată conductivității, datele dielectrice fiind reprezentate sub forma modulului electric. Conductivitatea apare cel mai repede în cazul polimerilor obținuți cu 3,4-diaminopiridină, poziția grupărilor funcționale pe inelul piridinic în acest caz favorizând o mai bună aranjare a lanțurilor moleculare.

CAPITOLUL III. Elastomeri poliuretaniți ce conțin grupări heterociclice cu mai mult de un atom de azot în ciclu

Din categoria compușilor heterociclici cu mai mulți atomi de azot în ciclu s-a ales pentru sinteza poliuretanilor derivați de pirimidină, triazină și purină a căror structură este redată în schema III-1. Alegerea acestor compuși heterociclici s-a datorat bine-cunoscutei activități biologice pe care o au, regăsindu-se într-o serie de produși naturali și medicamente de sinteză.

S-au sintetizat atât polimeri liniari (**Prm 1-3**, **Prm 7**, **Trz 1-3**, **Pur 1**, **Pur 7**), cât și polimeri reticulați. De asemenea, s-a folosit pentru o serie de polimeri (**Pur**), reticulanți cu structură heterociclică (piridoxină (**Pur 3**), 2-amino-4,6-dihidroxipirimidină (**Pur 4**), 2,4,6-triamino-pirimidină (**Pur 5**) și acid 2-tiobarbituric (**Pur 6**)). Diizocianatul folosit a fost HDI (cu excepția **Prm 7** unde s-a folosit MDI), iar ca reticulanți alifatici s-au folosit glicerina (**Prm 4-6**, **Trz 4-6** și **Pur 2**) și uleiul de ricin (**Trz 7-9**). Polioliul utilizat a fost

poli(tetrametilen oxid) diol (PTMO) și poli(hexametilen carbonat) diol (PCD). Între reactanți s-au folosit diverse rapoarte molare, compoziția polimerilor fiind redată în schema III-1 [18-21].



PTMO/HDI/(Alungitor ± reticulant)

- 1/2/1 (Prm 1, Prm 4, Trz 1, Trz 4, Trz 7, Pur 1, 2-6)
- 1/3/2 (Prm 2, Prm 5, Trz 2, Trz 5, Trz 8, Pur 7)
- 1/4/3 (Prm 3, Prm 6, Trz 3, Trz 6, Trz 9)

Schema III-1 Structura alungitorilor de catenă și compoziția poliuretanilor cu grupări heterociclice cu mai mult de un atom de azot în ciclu.

În ceea ce privește stabilitatea termică s-a observat că aceasta crește o dată cu creșterea numărului de atomi de azot din structura alungitorului de catenă, dar totuși polimerul sintetizat cu MDI a fost cel mai stabil termic. Folosirea reticulanților cu structură heterociclică nu a condus la creșterea stabilității termice așa cum ne-am fi așteptat. O ușoară creștere a stabilității s-a înregistrat atunci când s-a introdus gruparea tio-uretanică (figura III-1).

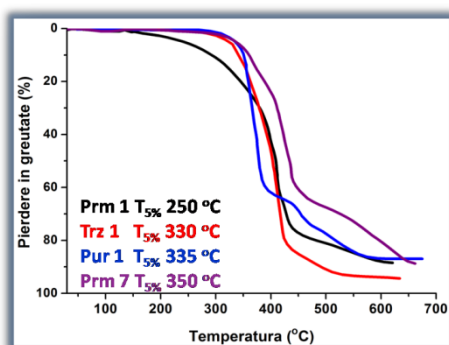
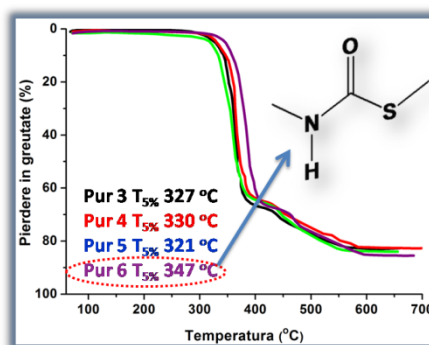


FIGURA III-1 Curbele ATG ale poliuretanilor ce conțin grupări heterociclice cu mai mult de un atom de azot în ciclu.



Pentru polimerii pe bază de triazină s-a realizat evaluarea dinamicii moleculare prin analiză mecanică în regim dinamic (DMA), spectroscopie de relaxare dielectrică (DRS) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). În figura III-2 sunt redată graficele pentru câțiva polimeri reprezentativi urmărindu-se fenomenul de tranziție sticloasă. Prin toate cele trei metode s-au obținut rezultate comparabile. Creșterea rigidității lanțului molecular dat de introducerea reticulantului determină creșterea temperaturii la care apar procesele de relaxare.

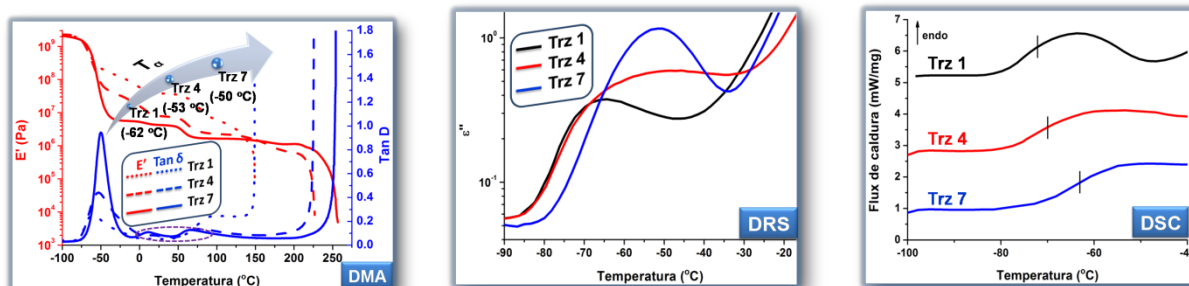
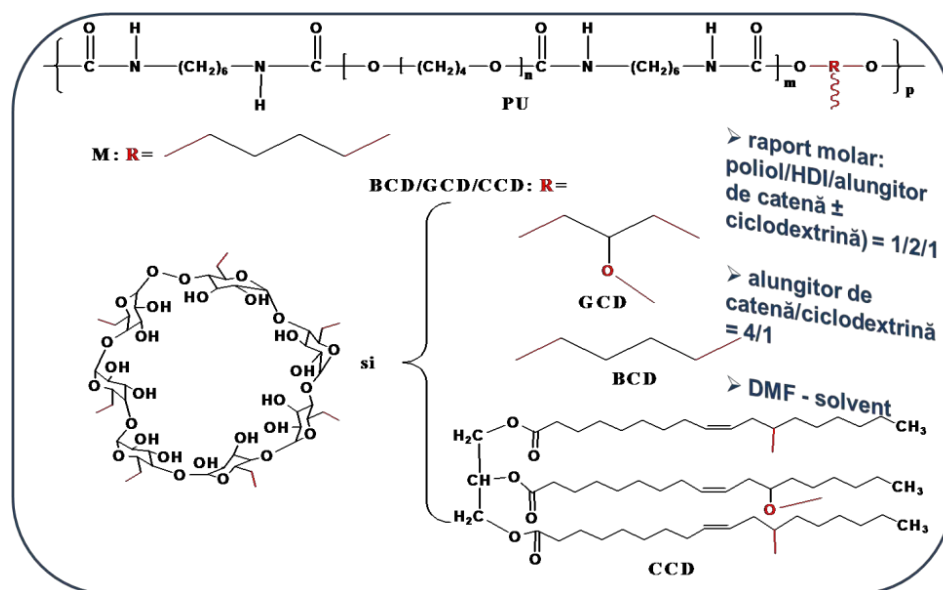


FIGURA III-2 Studiarea tranziției sticloase prin intermediul DMA, DRS și DSC.

De asemenea, folosirea atât a reticulantilor heterociclici, cât și a alungitorului de catenă heterociclic a permis obținerea unor materiale polimerice cu bune proprietăți mecanice.

CAPITOLUL IV. Noi elastomeri poliuretani cu inserții de ciclodextrină pentru captarea contaminanților din apă/aer

Un alt obiectiv al acestei teze de doctorat a fost sintetizarea unor poliuretani folosind nucleu β -ciclodextrinic cu rolul de captori ai unor compuși cu calitatea de oaspeți, încadrați în categoria compușilor organici volatili, de tipul poluanților acvatici sau atmosferici ori chiar a substanțelor odorante. Ciclodextrinele sunt compuși cu o mare solubilitate în apă și de aceea pentru a putea să fie folosite pentru captarea poluanților din apă, ele trebuie incluse în structura unor polimeri înalt reticulați. Prin urmare, la sinteza poliuretanilor s-au folosit și diverși alungitori de catenă alifatici pe lângă ciclodextrină, cu scopul de a se obține elastomeri poliuretani reticulați [22]. Structura și compoziția polimerilor obținuți este redată în schema IV-1.



SCHEMA IV-1
Structura și compoziția elastomerilor poliuretani M/BCD/GCD/CCD.

Polimerii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere spectral și termic. De asemenea, au fost investigate proprietățile mecanice, de suprafață (umectabilitate, energie liberă de suprafață) și capacitatea de captare a contaminanților din apă/aer. Aceste proprietăți au fost corelate cu structura chimică a noilor poliuretani. Pentru comparație, s-a introdus și poliuretanul liniar ce conține doar butan diol ca alungitor de catenă.

Formarea elastomerilor poliuretani cu grupări de ciclodextrină în catena principală a fost confirmată prin spectroscopie FTIR.

Un rol foarte important asupra evaluării comportării filmelor poliuretane în soluție (apă) cu scopul de a capta diverși contaminanți, îl are hidrofilia și energetica suprafeței. Astfel, hidrofilia suprafeței a fost evaluată prin măsurarea unghiului de contact static al

apei pe suprafață. S-a observat că prezența grupărilor de ciclodextrină în structura poliuretanului duce la creșterea hidrofiliei suprafeței polimerului în comparație cu poliuretanul convențional. De asemenea, componenta polară a energiei libere de suprafață este mult mai mică decât cea de dispersie. În cazul poliuretanului **CCD** s-a obținut cea mai mică valoare a componentei polare ca urmare a caracterului hidrofob al uleiului de ricin.

Pentru a se determina capacitatea de absorbție a compușilor organici volatili s-a utilizat extracția statică de tip headspace. Compușii testați au fost linalool, mentonă și toluen. Valorile capacității de absorbție sunt redată în figura IV-1.

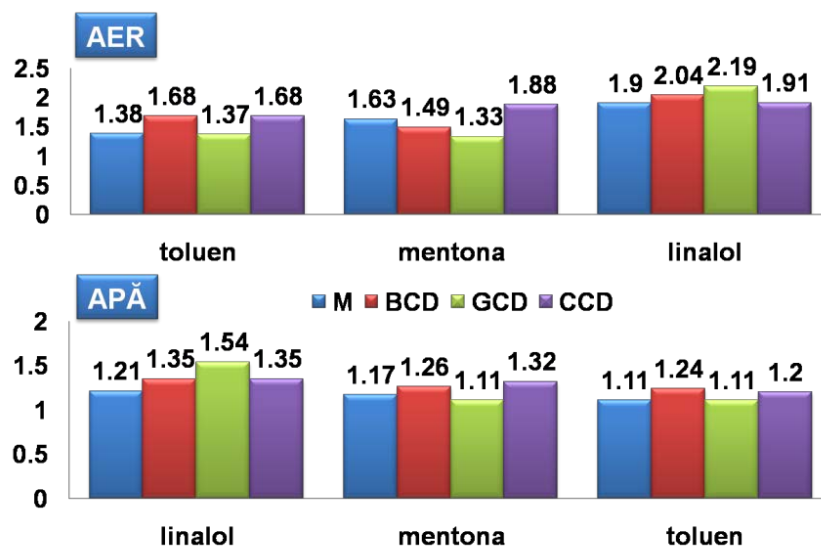


Figura IV-1 Capacitatea de absorbție (mg/g) a contaminanților acvatici și atmosferici.

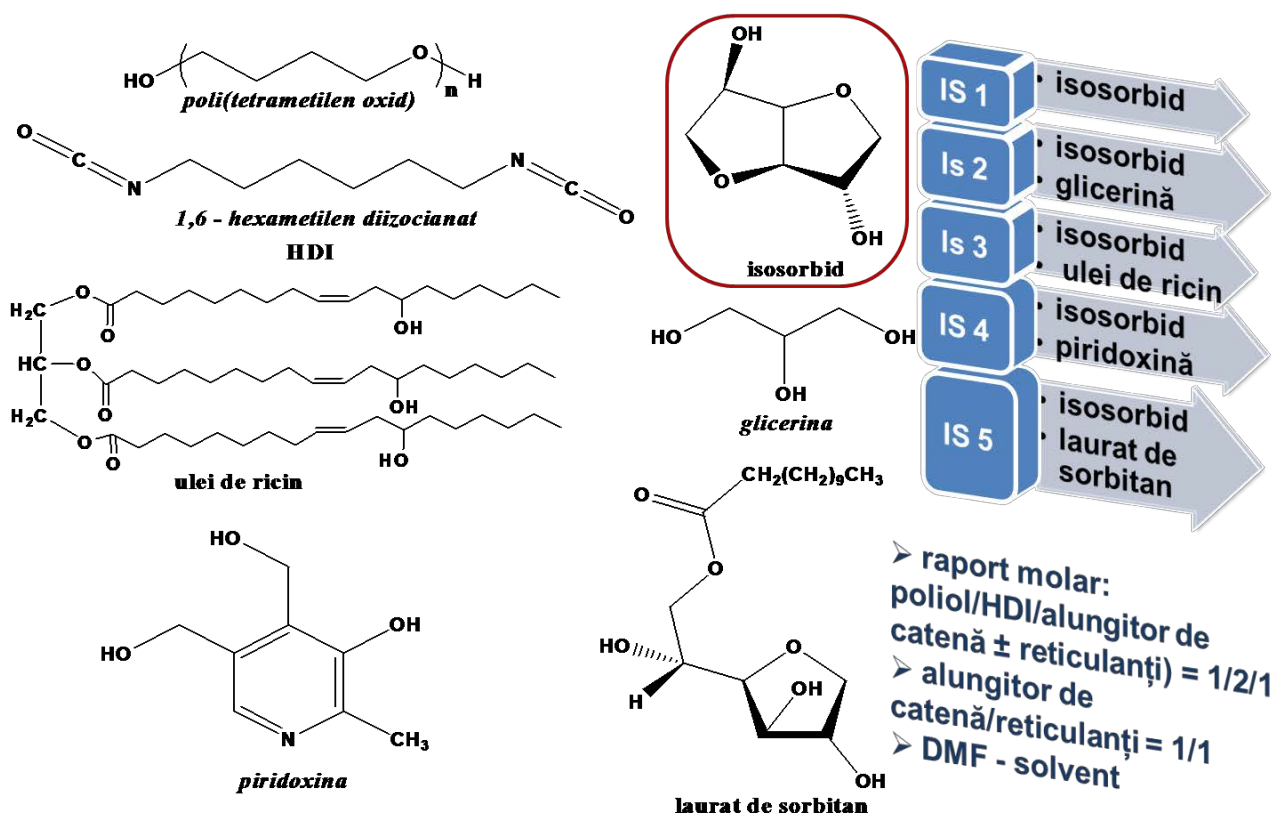
Toate filmele poliuretanică conțin aceeași cantitate de ciclodextrină. Prin urmare, se pare că structura chimică a domeniului rigid și morfologia determină abilitatea de captare a contaminanților. De asemenea, structura chimică a contaminantului joacă un rol foarte important. Astfel, linalolul care are grupări hidroxilice poate forma legături de hidrogen cu grupările uretanice și poate fi captat mai ușor. De asemenea capacitatea de captare a contaminanților este ușor mai ridicată în aer decât în apă.

CAPITOLUL V. Elastomeri poliuretani cu grupări heterociclice bio (isosorbid)

O dată cu creșterea poluării mediului la scară mondială cauzată de polimerii greu degradabili, o mare atenție s-a acordat cercetării și dezvoltării materialelor biodegradabile din resurse regenerabile. Folosirea resurselor regenerabile a atras atenția multor cercetători datorită potențialei înlocuirii ale produselor petrochimice. Epuizarea resurselor petroliere a determinat găsirea unei alternative și astfel s-au folosit materiale regenerabile pentru prepararea polimerilor din plante, în special din uleiurile de plante.

Prin urmare, un alt obiectiv al acestei teze de doctorat a fost sintetizarea unor poliuretani folosind resurse regenerabile, prietenoase mediului. Printre cei mai utilizați derivați heterociclici bio se numără 1,4:3,6 – dianhidrohexitolii, în special isosorbid. Caracterul netoxic al acestuia deschide posibilitatea folosirii în aplicații precum dispozitive

medicale sau materiale de împachetare. Prin urmare, scopul acestui studiu a fost acela de a se obține elastomeri poliuretani flexibili folosindu-se ca alungitor de catenă un compus heterociclic natural, isosorbid, și diverși reticulanți din resurse regenerabile (glicerină, piridoxină, ulei de ricin și laurat de sorbitan) [23]. Structura reactanților și compoziția polimerilor este redată în schema V-1.



SCHEMA V-1 Structura reactanților și compoziția poliuretanilor cu isosorbid.

Prin intermediul spectroscopiei FTIR s-a pus în evidență existența grupării uretanice. Prin intermediul ATG s-a observat că cea mai mare stabilitate termică s-a obținut în cazul în care s-a folosit piridoxina ca reticulant. Structura heterociclică a piridoxinei împiedică libertatea de mișcare a lanțurilor moleculare ducând la creșterea stabilității termice. Cele mai bune proprietăți mecanice s-au obținut în cazul polimerului ce conține doar isosorbid.

Aspectele morfologice de suprafață și parametrii de rugozitate corespunzători au fost evaluați prin microscopie de forță atomică (figura V-1). Proba **IS 1** nu prezintă un contrast bine definit între domeniile elastice și cele rigide. Acest comportament se atribuie structurii alungitorului de catenă, isosorbid, care nu permite o separare de fază foarte bună. În cazul probelor ce conțin reticulanți alifatici se poate observa un contrast mai mare între zonele luminoase și cele întunecate. Aceste probe au un relief mai accidentat decât în cazul suprafețelor pentru care s-au folosit reticulanți cu structură heteroaromatică care permit o mai bună distribuție a domeniilor elastice/rigide.

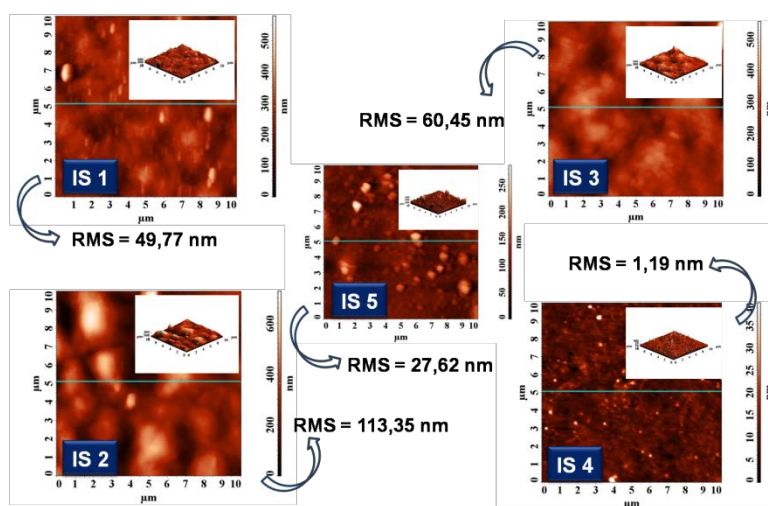


FIGURA V-1 Imaginile AFM ale poliuretanilor IS.

Cristalinitatea elastomerilor poliuretaniți a fost studiată prin difracție de raze X (WAXD). Toate probele au prezentat un pic bine definit în jurul valorii de $2\theta = 20^\circ$, indicând un caracter predominant amorf. Poliuretaniții care conțin ca reticulanti grupări alifatică au prezentat o scindare a picului de la 20° în două picuri de difracție la $19,4^\circ$ și $19,8^\circ$, sugerând o accentuare a interacțiunilor intermoleculare. Introducerea grupărilor heteroaromatice duce la scăderea interacțiunilor intermoleculare determinând creșterea rigidității lanțului molecular. Aceste rezultate sunt în acordanță cu cele obținute din DSC, unde nu s-a obținut nici un pic endoterm pentru **IS 4**, iar **IS 5** se caracterizează printr-un pic endoterm foarte slab.

În ceea ce privește hidrofilia suprafeței se observă două tendințe: 1) creșterea hidrofiliei suprafeței filmului polimeric atunci când se utilizează reticulanti alifatici și 2) creșterea hidrofobității suprafeței filmului polimeric la utilizarea unor reticulanti heterociclici. Structura rigidă a reticulantiilor heterociclici imprimă suprafeței polimerului un caracter mai compact ceea ce duce la creșterea unghiului de contact.

Datorită conținutului ridicat de resurse regenerabile din structura acestor poliuretani, aceștia se pot folosi în aplicații pentru protecția mediului.

CAPITOLUL VI. Studii de biodegradare ale elastomerilor poliuretaniți ce conțin derivați de piridină în catena principală

Un alt obiectiv al acestei cercetări a fost evaluarea biodegradabilității poliuretaniilor ce conțin grupări de piridină. Evoluția biodegradării a fost urmărită pe parcursul a 30 de zile și respectiv 60 de zile.

Pentru studiul de biodegradare s-a folosit o specie de funghi, *Alternaria Tenuissima*, care face parte din categoria fungilor saprofitici și reprezintă un patogen, în special pentru plante. Specii din acest gen de funghi, s-au dovedit a fi folosite cu succes pentru degradarea poliuretaniilor.

S-a observat o modificare de culoare a mediului de cultură, precum și atacul fungilor asupra probelor poliuretaniice, în funcție de structura chimică a acestora (figura VI-1).

Procesul de biodegradare a fost evaluat prin spectroscopie FTIR, analize mecanice și spectroscopie electronică de baleiaj (SEM).

În urma analizei FTIR, s-a observat că doar în cazul polimerului **Pyr II-2,3DH** s-a înregistrat o scădere mai mică a indicelui grupării carbonilice, ceea ce reprezintă o stabilitate chimică mai mare.

Proprietățile mecanice au scăzut cu mai mult de 90% pentru polimerii din seriile ce conțin 2-amino-3-hidroxipiridină și 2,3-diaminopiridină după 30 de zile, în timp ce acestea s-au menținut cu mai mult de 50% în cazul polimerilor obținuți cu 2,3-dihidroxipiridină și 3,4-diaminopiridină (figura VI-2).

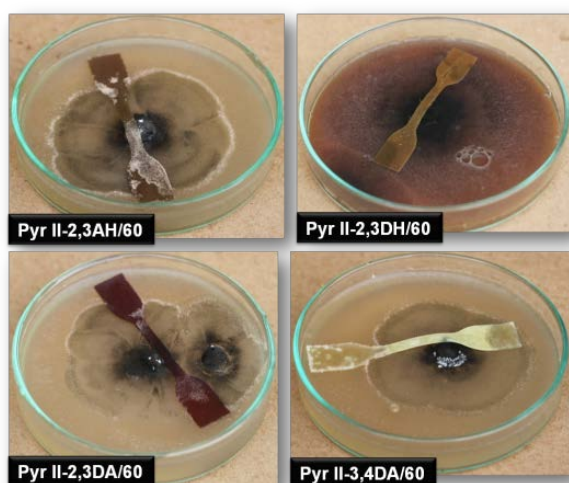


FIGURA VI-1 Imaginile poliuretanilor cu grupări de piridină, evidențiindu-se dezvoltarea fungilor pe suprafața polimerilor.

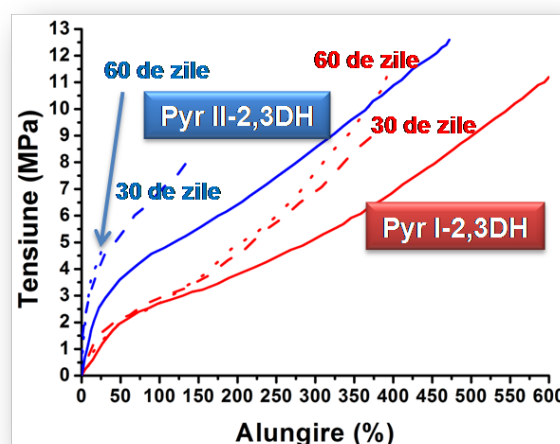


FIGURA VI-2 Proprietățile mecanice ale polimerilor **Pyr-2,3DH** supuși biodegradării.

În urma analizei SEM s-a observat că în cazul polimerilor **Pyr I-2,3AH** și **Pyr I-2,3DA** are loc aderarea fungilor la suprafața polimerului, în timp ce suprafața polimerilor **Pyr II-2,3DH** este aproape intactă în urma procesului de biodegradare. Totodată acest polimer se caracterizează și printr-o separare de fază mai bună, observându-se în urma analizei SEM o structura bifazică foarte bine definită.

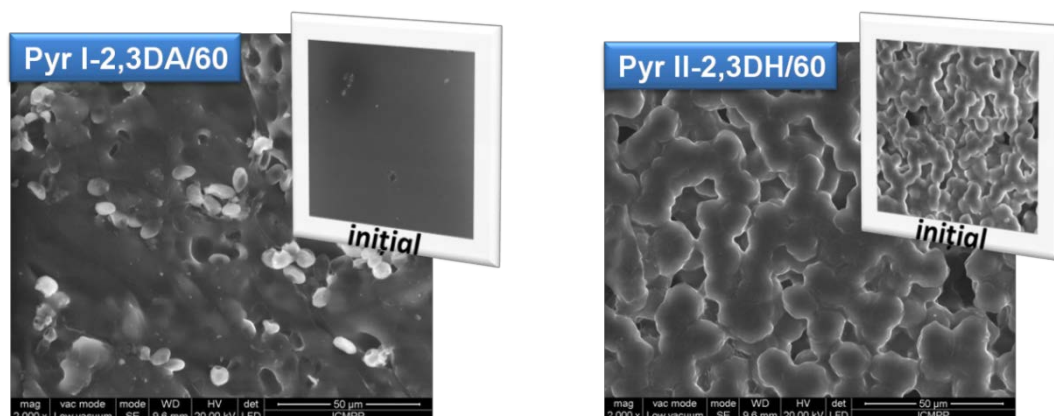


FIGURA VI-3 Imaginile SEM înainte și după biodegradare.

CONCLUZII GENERALE

S-au sintetizat noi elastomeri poliuretatici și poli(uretan-ureici) ce conțin grupări heterociclice în catena principală și anume: patru serii de elastomeri poliuretatici și poli(uretan-ureici) ce conțin diferiți derivați de piridină în catena principală, folosiți ca alungitori de catenă (2-amino-3-hidroxipiridină, 2,3-dihidroxipiridină, 2,3-diaminopiridină și 3,4-diaminopiridină), precum și patru serii de elastomeri poliuretatici și poli(uretan-ureici) reticulați cu diverși reticulanți alifatici (glicerină), aromatici (pirogalol) sau uleiuri vegetale (ulei de ricin); trei serii de elastomeri poliuretatici și poli(uretan-ureici) ce conțin grupări heterociclice cu mai mult de un atom de azot în ciclul pe bază de pirimidină, triazină și purină; două serii de elastomeri poliuretatici ce conțin grupări heterociclice provenite din resurse naturale – ciclodextrină și isosorbid.

Structura polimerilor sintetizați a fost confirmată prin spectroscopie FTIR. S-au pus în evidență benzile caracteristice formării grupării uretanice (-NH și C=O), precum și formarea legăturilor de hidrogen între segmentele rigide sau între cele rigide și cele elastice.

Cea mai bună stabilitate termică s-a obținut pentru polimerii ce conțin 2,3-diaminopiridină ca alungitor de catenă (**Pyr-2,3DA**), 370-380 °C, ca urmare a naturii bidentate a grupării ureice de a forma legături de hidrogen. Creșterea raportului molar polieter/diizocianat/alungitor de catenă duce la creșterea treptată a stabilității termice.

Poliuretanii obținuți din resurse naturale, cei care conțin ciclodextrină (**BCD**, **GCD**, **CCD**) și cei care conțin isosorbid (**IS 1-5**), se caracterizează printr-o stabilitate termică mai scăzută (200-250 °C), chiar dacă conțin structuri heterociclice.

Înlocuirea unei grupări ureice din cadrul seriei ce conține derivați de piridină (**Pyr I-2,3AH**) cu o grupare uretanică (**Pyr I-2,3DH**) nu influențează caracterul hidrofob al suprafeței polimerului, obținându-se aceeași valoare a unghiului de contact; în schimb, folosirea unei diamine ca alungitor de catenă determină scăderea unghiului de contact.

Toate filmele poliuretactice ce conțin triazină (**Trz**) sunt hidrofobe, creșterea cantității de triazină și/sau reticulant determină accentuarea caracterului hidrofob.

Reticulanții alifatici determină creșterea hidrofiliei suprafeței filmului polimeric, iar reticulanții heterociclici imprimă suprafeței polimerului un caracter hidrofob atunci când s-a folosit isosorbid ca alungitor de catenă.

Culoarea filmelor poliuretactice ce conțin ca alungitor de catenă 2,3-dihidroxipiridină s-a schimbat în urma expunerii acestora la lumină ca urmare a perturbării sistemului polimeric prin crearea unor grupări cromofore de-a lungul catenei.

Prin intermediul spectroscopie de relaxare dielectrică s-au evidențiat relaxările α , β , γ și a conducției în cazul polimerilor din seriile pe bază de piridină (**Pyr**) și triazină (**Trz**). Temperatura corespunzătoare relaxării α a fost corelată cu temperatura de tranziție sticloasă obținută prin DSC și DMA. Introducerea inelului piridinic cu diferite grupe funcționale în diferite poziții duce la formarea a diferite legături de hidrogen între grupările uretanice, ureice și atomul de azot piridinic ceea ce are o influență directă asupra proceselor de

relaxare. De asemenea, creșterea rigidității lanțului molecular dat de introducerea reticulanților determină creșterea temperaturii la care apar procesele de relaxare. Energiile de activare pentru relaxările secundare și pentru conductivitate ale polimerilor **Pyr** s-au situat în intervalul 34-39 kJ/mol și respectiv 40-80 kJ/mol.

Pentru poliuretanii ce conțin unități de ciclodextrină a fost studiată capacitatea de absorbție a contaminanților din aer și apă folosindu-se extracția de tip headspace. S-a observat că în aer capacitatea de captare a contaminanților este mai ridicată decât în apă.

Elastomerii poliuretannici și poli(uretan-ureici) liniari ce contin derivați de piridină în catena principală au fost supuși studiului de biodegradare fungică, folosindu-se ca specie de fungi, *Alternaria Tenuissima*. În urma analizelor FTIR, mecanice și microscopiei electronice de baleiaj s-a observat că 2,3-dihidroxipiridina asigură o mai bună rezistență fungică.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. RA Azzam, SK Mohamed, R Tol, V Everaert, H Reynaers, B Goderis (2007), *Polym Degrad Stabil*, 92, 1316
2. DS Won, JH Kim, HJ No, YJ Cho, JY Lee, BK Rhee, HD Choi (2010), *Polym Int*, 59, 162
3. MS Saini, A Kumar, J Dwivedi, R Singh (2013), *IJPSR*, 4, 66–77
4. P Mani (2013), PhD Thesis, pp 1-24, Andhra University <http://hdl.handle.net/10603/8729>
5. M Gupta (2015), *JPMS*, 4, 21
6. S Pizzarello, Y Huang, L Becker, RJ Poreda, RA Nieman, G Cooper, M Williams (2001), *Science*, 293, 2236
7. R Dua, R Dua, S Shrivastava, SK Sonwane, SK Srivastava (2011), *Adv Biol Res*, 5, 120
8. S Oprea, VO Potolincă, EC Buruiana (2012), *Adv Polym Techn*, 31, 364
9. S Oprea, VO Potolincă (2012), *J Mater Sci*, 47, 677
10. S Oprea, VO Potolincă (2013), *High Perform Polym*, 25, 147
11. S Oprea, VO Potolincă, *J Elastom Plast*, trimis spre publicare
12. H Yuan, Z Ge, S Chen, S Chen, H Yang, H Zhuo (2014), *J Appl Polym Sci*, 131, 40721
13. X-L Liu, D Wua, R Sun, et al (2013), *J Fluor Chem*, 154, 16
14. M Alam, SM Ashraf, S Ahmad (2008), *J Polym Res*, 15, 343
15. G Li, J Shen, Y Zhu (1998), *J Appl Polym Sci*, 67, 1761
16. VO Potolincă, E Buruiana, S Oprea (2013), *J Polym Res*, 20, 237
17. VO Potolincă, Emil C. Buruiană, S Oprea, , *Polymer*, trimis spre publicare
18. S Oprea, O Potolincă (2010), *Design Monom Polym*, 13, 523
19. S Oprea (2012), *Polym Bull*, 68, 1271
20. S Oprea, VO Potolincă (2013), *Design Monom Polym*, 6, 47
21. S Oprea, VO Potolincă (2016), *Adv Polym Technol*, 35, 21532
22. S Oprea, VO Potolincă (2013), *Polym Plast Technol Eng*, 52, 1550
23. S Oprea, VO Potolincă, V Oprea (2016), *Eur Polym J*, 83, 161

Rezultatele originale obținute în cadrul acestei teze de doctorat au făcut obiectul a **11** articole științifice (9 publicate și 2 trimise spre publicare) și **13** participări la diferite manifestări științifice naționale și internaționale.

➤ **Lucrări științifice cu subiectul tezei de doctorat (FI_t = 15,534)**

1. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Veronica Oprea, *Synthesis and properties of new crosslinked polyurethane elastomers based on isosorbide*. European Polymer Journal, **2016**, 83:161-172. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.08.020. **FI=3,485**
2. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Synthesis and thermo-mechanical properties of poly(urethaneurea) elastomers based on heterocyclic cross-linkers and purine diamine as a chain extender*. Advances in Polymer Technology, **2016**, 35(1):21532. DOI:10.1002/adv.21532. **FI=1,114**
3. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Synthesis and characterization of linear and cross-linked cyclodextrin polyurethane elastomers*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, **2013**, 52(15):1550-1556. DOI:10.1080/03602559.2013.824463. **FI=1,511**
4. **Violeta Otilia Potolincă**, Emil Buruiană, Ștefan Oprea, *Dielectric behavior of polyurethane and polyurethane-urea elastomers with pyridine moieties in the main chain*. Journal of Polymer Research, **2013**, 20(9):237. DOI:10.1007/s10965-013-0237-y. **FI=1,969**
5. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Synthesis and characterization of novel linear and cross-linked polyurethane urea elastomers with 2,3-diaminopyridine in the main chain*. High Performance Polymers, **2013**; 25(2):147-155. DOI:10.1177/0954008312459546. **FI=1,045**
6. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *The influence of the chemical structure on the dielectric behavior of triazine derivative-based polyurethane-urea elastomers*. Designed Monomers & Polymers, **2013**, 16(1):47-55. DOI:10.1080/15685551.2012.705489. **FI=1,497**
7. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Emil C. Buruiană: *Novel pyridine-based poly(urethane-urea) elastomers with several different cross-linkers in the hard segment structure*. Advances in Polymer Technology, **2012**, 31(4):364-373. DOI:10.1002/adv.20259. **FI=1,114**

8. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Synthesis and characterization of photoactive polyurethane elastomers with 2,3-dihydroxypyridine in the main chain*. Journal of Materials Science, **2012**, 47(2):677-684.
DOI:10.1007/s10853-011-5838-4. **FI=2,302**
9. Ștefan Oprea, **Otilia Potolincă**, *Synthesis of polyether urethanes with a pyrimidine ring in the main chain*. Designed Monomers & Polymers, **2010**, 13(6):523-534.
DOI:10.1163/138577210X530620. **FI=1,497**
10. **Violeta Otilia Potolincă**, Emil C. Buruiană, Ștefan Oprea, *The effects of different positions of the pyridine functional groups on the dielectric relaxation of the heterocyclic polyurethane-urea elastomers*. Polymer, trimis spre publicare, **2016**
11. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Synthesis and dielectric properties of novel pyridine-polyurethane urea elastomers*. Journal of Elastomers and Plastics, trimis spre publicare, **2016**

➤ **Lucrări științifice publicate în perioada de pregătire a doctoratului (FI_t = 10,299)**

1. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Cristian-Dragoș Varganici, *Synthesis and properties of polyurethane urea with pyridine-2,6-dicarboxamide moieties in their structure*, RSC Advances, **2016**, 6:106904-106913, DOI: 10.1039/C6RA23660J.
FI=3,289
2. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Petronela Grădinariu, Aurora Joga, Veronica Oprea, *Synthesis, properties, and fungal degradation of castor-oil-based polyurethane composites with different cellulose contents*. Cellulose, **2016**, 23(4):2515-2526. DOI:10.1007/s10570-016-0972-4. **FI=3,195**
3. Ștefan Oprea, Petronela Grădinariu, Aurora Joga, Bica Zorlescu, Veronica Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Fungal degradation behavior of two series of polyurethane urea composites obtained by different silver incorporation methods*. Journal of Elastomers and Plastics, **2016**, DOI:10.1177/0095244316639636.
FI=0,671
4. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *The synthesis and properties of binary acrylate oligomer mixtures and their blends with different soybean oil contents*. High Performance Polymers, **2013**, 25(7):822-831.
DOI:10.1177/0954008313486499. **FI=1,045**
5. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Anca Ciobanu, Neculai Cătălin Lungu, *Synthesis and characterization of cyclodextrin polyurethane with scavenging properties*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **2011**, 13(10):1246-1250. **FI=0,383**

6. Ștefan Oprea, Valentina E. Musteață, **Violeta Otilia Potolincă**, *Molecular Dynamics of Linear and Crosslinked Polyester Urethanes Studied by Dielectric Spectroscopy*. Journal of Elastomers and Plastics, **2011**, 43(6):559-576. DOI:10.1177/0095244311413645. **FI=0,671**
7. Ștefan Oprea, **Otilia Potolincă**, Veronica Oprea, *Dielectric properties of castor oil cross-linked polyurethane*. High Performance Polymers, **2011**, 23(1):49-58. DOI:10.1177/0954008310378403. **FI=1,045**

➤ **Participări la manifestări științifice**

1. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil C. Buruiană, Valentina E. Musteață, *Insights into the relaxation behavior of new heterocyclic polyurethane and poly(urethane-urea) elastomers*, 3rd International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes, Iași, 09-11 Noiembrie **2016**, prezentare orală, S3-C07
2. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Petronela Grădinariu, Aurora Joga, Veronica Oprea, *Fungal resistance of pyridine-based polyurethane elastomers*, The 9th International Conference on Modification, Degradation of Polymers, Krakow (Poland), 4-8 Septembrie **2016**, PIII.21
3. Ștefan Oprea, **Otilia Violeta Potolincă**, Aurelian Stanciu, Aurora Joga, Bica Zorlescu, Veronica Oprea, *Synthesis and physical properties of heterocyclic poly(urethaneurea) containing purine derivatives*, European Polymer Congress, Dresden (Germany), 21-26 Iunie **2015**, SYN-P-019
4. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil C. Buruiană, *On temperature-frequency analysis of heterocyclic poly(urethane-urea) elastomers*, EuroInvent, Iasi, 22-24 Mai **2014**, RO.115
5. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil Buruiană, *Segmented polyurethane and poly(urethane-urea) elastomers based on heterocyclic moiety: relaxations phenomena*, Zilele Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Conferința Facultății de Chimie, 25-26 Octombrie **2012**, P13 – **premiu pentru cel mai bun poster**
6. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Neculai Cătălin Lungu, *Sinteza și caracterizarea elastomerilor poliuretani liniari și reticulați cu grupări de ciclodextrină*, A XXXII-a Conferința națională de chimie, Călimanești-Căciulata, Vâlcea, 3-5 Octombrie **2012**, P.S.III.-28
7. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil C. Buruiană, *Evaluarea tranzițiilor și proceselor de relaxare dintr-o serie de elastomeri poliuretani și poliuretan-ureici*

prin schimbarea grupei funcționale a alungitorului de catenă, A XXXII-a Conferința națională de chimie, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, 3-5 Octombrie 2012, P.S.III.-29

8. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil C. Buruiana, *The impact of pyridine derivatives structure on the polyurethane elastomers properties*, The 4th Bilateral Symposium on Functional Heterocyclic and Heterochain Polymers for Advances Materials, Iași, 2-7 Septembrie 2012, P31
9. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Anca Ciobanu, Sophie Fourmentin, Maria Alexandroaei, Neculai Cătălin Lungu, *Synthesis of some poly(ether urethanes) with adsorbant properties reticulated with β -cyclodextrin*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering, Fifth Edition, Bacau, 28-30 Aprilie 2011, P56
10. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Emil Buruiană, *Sinteza și caracterizarea unor elastomeri poli(uretan-ureici) cu grupări piridinice în catena principală*, A XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași – Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari, Iași, 29 Septembrie- 1 Octombrie 2011, P40 – **premiu pentru cea mai bună comunicare de poster**
11. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, *Influența derivaților de piridină asupra dinamicii moleculare a elastomerilor poliuretani și poliurean-ureici*, A XXIII-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași – Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari, Iași, 29 Septembrie- 1 Octombrie 2011, P41
12. **Violeta Otilia Potolincă**, Valentina-Elena Musteață, Ștefan Oprea, *Influența structurii alungitorului heterociclic asupra proprietăților dielectrice ale elastomerilor poliuretani*, Sesiunea de comunicări științifice a Facultății de Chimie, organizată în cadrul manifestărilor consacrate zilelor Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Iași, 11-13 Noiembrie 2010, P23
13. **Violeta Otilia Potolincă**, Ștefan Oprea, Anca Ciobanu, Sophie Fourmentin, Cătălin Lungu, *Sinteza și caracterizarea β -ciclodextrin-poliuretanilor reticulați cu proprietăți de captare a compușilor organici*, Sesiunea de comunicări științifice a Facultății de Chimie, organizată în cadrul manifestărilor consacrate zilelor Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Iași, 11-13 Noiembrie 2010, P24

➤ **Participări la manifestări științifice cu subiecte conexe tezei de doctorat**

1. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Aurelian Stanciu, Bica Zorlescu, Veronica Oprea, *Synthesis and properties of the polyurethane urea with*

pyridine-2,6-dicarboxamide in their structure, The 9th International Conference on Modification, Degradation of Polymers, Krakow (Poland), 4-8 Septembrie **2016**, PIII.22

2. Ștefan Oprea, **Otilia Violeta Potolincă**, Aurelian Stanciu, Aurora Joga, Bica Zorlescu, Veronica Oprea, *Synthesis, properties and fungal degradation of the cellulose- castor oil based polyurethane composites*, International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, Rome (Italy), 20-22 Iulie **2016**, P.01069
3. Ștefan Oprea, **Otilia Violeta Potolincă**, Aurelian Stanciu, Aurora Joga, Bica Zorlescu, Veronica Oprea, *The effects of different methods of inclusion of silver into sulfadiazine-based polyurethane urea on changes in morphology and performance of such polyurethane urea*, European Polymer Congress, Dresden (Germany), 21-26 Iunie **2015**, SYN-P-021
4. Ștefan Oprea, Aurora Joga, Aurelian Stanciu, Veronica Oprea, **Otilia Violeta Potolincă**, *Behavior of polyurethane acrylates with crude and modified soybean oil blends on the soil-burial biodegradation process*, The 8th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, Portoroz (Slovenia), 31 August-4 Septembrie **2014**, P46
5. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Aurora Joga, Aurelian Stanciu, *Synthesis and properties of polyurethane-soybean oil mixtures by multiacrylate-crosslinked polymerization*, European Polymer Congress, Pisa (Italy), 16-21 Iunie **2013**, P1-63
6. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, Veronica Oprea, Aurora Joga, *Structure properties relationship of sulfathiazole and silver sulfathiazole-based polyurethane elastomers*, European Polymer Congress, Pisa (Italy), 16-21 Iunie **2013**, P1-64
7. Ștefan Oprea, **Violeta Otilia Potolincă**, *Elastomeri poliuretan-acrilați ce includ în matricea polimeră diferite uleiuri vegetale*, A XXXII-a Conferință națională de chimie, Călimanești-Căciulata, Vâlcea, 3-5 Octombrie **2012**, P.S.III.-11

➤ **Membru în proiecte de cercetare**

1. Proiect CNDI-UEFISCDI, contract nr. 178/**2012**, *Structuri compozite din rășini matrice biopoliuretanic sintetizate din uleiuri vegetale ranforsate cu fibre liberiene* (BIOCOMRAN).