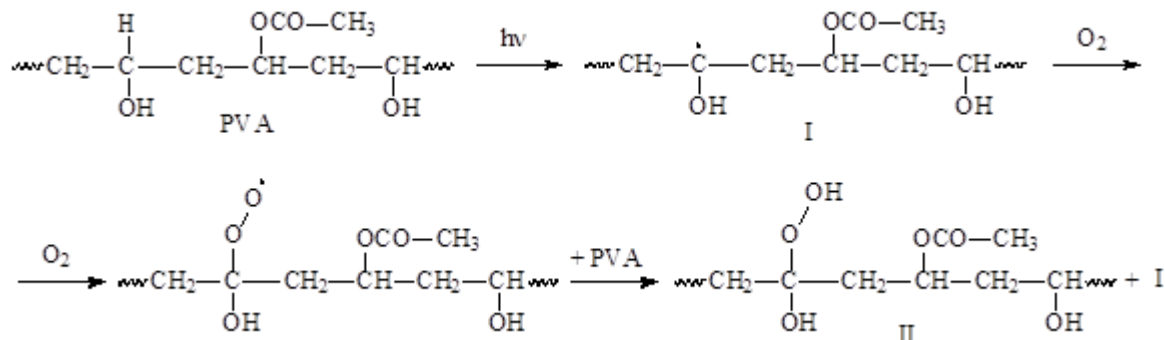




# STABILITATEA TERMICĂ ȘI FOTOCHIMICĂ A MATERIALELOR POLIMERE MULTIFUNCȚIONALE

- Rezumatul tezei de doctorat -



**Conducător științific**

**Acad. BOGDAN C. SIMIONESCU**

**Doctorand**

**CRISTIAN-DRAGOȘ VARGANICI**

**Iași – 2014**



**ACADEMIA ROMANA**  
**Institutul de Chimie Macromoleculara**  
**"PETRU PONI"**



Nr. 4806 / 1 X 2014

Doamnei/Domnului \_\_\_\_\_

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **27 Octombrie 2014**, ora **12:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată "**STABILITATEA TERMICĂ ȘI FOTOCHIMICĂ A MATERIALELOR POLIMERE MULTIFUNCȚIONALE**", teză elaborată de inginer chimist **Cristian-Dragoș Varganici**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

PREȘEDINTE: **Dr. Valeria Harabagiu**, cercetător științific gradul I  
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: **Acad. Bogdan C. Simionescu**  
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

REFERENȚI: **Conf. Dr. Ing. Constanța Ibănescu**  
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică  
și Protecția Mediului

**Prof. Dr. Mircea Palamaru**  
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Chimie

**Dr. Dan Roșu, Cercetător științific gradul II**  
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 în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

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



DIRECTOR,

*Anton Airinei*  
Dr. Anton Airinei

## **MULȚUMIRI**

*Fundamentarea științifică și elaborarea acestei teze de doctorat ar fi fost imposibilă fără ajutorul, sprijinul și îndrumarea unor oameni deosebiți care, prin înalt grad profesional și dăruire, au contribuit la formarea mea ca cercetător, însuflându-mi curajul de a merge mai departe.*

**Domnului acad. prof. dr. ing. Bogdan C. Simionescu (conducător științific),**

*Deosebită recunoștință și alese mulțumiri pentru încrederea acordată, pentru îndrumarea științifică, răbdarea și profesionalismul, sprijinul și înțelegerea deplină de care a dat dovadă pe parcursul întregului stagiul doctoral, contribuind astfel la formarea mea profesională și ca om.*

**Doamnei CS. I dr. ing. Mariana Pinteală,**

*Întreaga mea recunoștință, profund respect și alese mulțumiri pentru sprijinul, ajutorul, îndrumarea, sfaturile și ideile oferite cu generozitate, încrederea și răbdarea acordate pe întreaga perioadă de cercetare științifică în cadrul realizării stagiului doctoral, contribuind astfel la formarea mea personală și profesională și, nu în ultimul rând, pentru noblețea sufletească care o caracterizează.*

**Domnului CS. II dr. Dan Roșu și doamnei CS. III dr. Liliana Roșu,**

*Aleasă considerație și mulțumiri, întreaga mea recunoștință pentru sprijinul permanent acordat, înțelegerea de care au dat dovadă, încrederea totală, sfaturile și îndrumările constante pe tot parcursul elaborării tezei de doctorat. Totodată le mulțumesc pentru colaborarea deschisă și sinceră și pentru efortul depus pe tot parcursul cercetărilor în vederea finalizării tezei, contribuind la evoluția mea profesională și personală.*

*Alese mulțumiri tuturor colegilor din cadrul Centrului de Cercetări avansate pentru Bionanconjugate și Biopolimeri (IntelCentru) pentru sprijinul profesional și moral acordat pe tot parcursul stagiului doctoral.*

*Alese mulțumiri tuturor **colectivelor** cu care am avut onoarea de a colabora.*

*Alese mulțumiri tuturor colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” care m-au ajutat în caracterizarea compușilor prezentați în cadrul tezei.*

*Mulțumiri Academiei Române, pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat (2011–2014).*

*În mod deosebit vreau să mulțumesc **familiei mele** pentru dragostea necondiționată, suportul moral, financiar și înțelegerea și încurajările oferite permanent pe tot parcursul acestor ani.*

***Dedic această teză mamei și surorii mele...***

## Cuprins

<b>PARTEA I. DATE DE LITERATURĂ.....</b>	<b>5</b>
INTRODUCERE .....	5
<b>CAPITOLUL I. APLICAȚII ALE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE ÎN STUDIUL MATERIALELOR MICMOLECULARE ȘI POLIMERE.....</b>	<b>7</b>
I.1. Cinetica reacțiilor de descompunere termică.....	8
I.1.1. Metode cinetice izoconversionale .....	9
I.2. Aplicații ale analizei termice la caracterizarea unor materiale micromoleculare și polimere multifuncționale .	13
I.2.1. Descompunerea termică a unei structuri de tip miez–manta din nanoparticule de magnetită acoperită cu 3–amiopropiltriethoxisilan.....	13
I.2.2. Descompunerea termică a unor criogeluri pe bază de alcool polivinilic și celuloză microcristalină .....	15
I.3. Fenomenul complexării la compuși de tip gazdă–oaspete studiat prin analiză termică.....	16
I.4. Aplicații ale analizei termice la caracterizarea unor rețele poliuretane funcționalizate cu compuși bisfurilici și grupe maleimide .....	18
I.5. Analiza termică utilizată la caracterizarea structurală a unor rețele metal–organice.....	21
I.6. Influența materialelor de acoperire asupra stabilității termice a lemnului .....	24
<b>CAPITOLUL II. ASPECTE TEORETICE ALE STUDIILOR DE STABILITATE FOTOCHIMICĂ A MATERIALELOR POLIMERE.....</b>	<b>26</b>
II.1. Aspecte fizice ale fotodegradării polimerilor .....	27
II.2. Determinarea randamentului cuantic .....	31
II.3. Mecanisme de degradare fotochimică a polimerilor .....	32
II.3.1. Degradarea polimerilor prin mecanism foto–oxidativ.....	32
II.3.1.1. Etapa de inițiere .....	33
II.3.1.2. Etapa de propagare .....	34
II.3.1.3. Alte aspecte referitoare la descompunerea fotochimică a hidroperoxidilor.....	36
II.3.1.4. Transferul energetic între grupele carbonil și structurile hidroperoxidice .....	37
II.3.1.5. Transpoziția photo–Fries .....	38
II.3.1.6. Reacții de întrerupere .....	39
<b>PARTEA II. CONTRIBUȚII PROPRII.....</b>	<b>46</b>
<b>CAPITOLUL III. REȚELE SEMIINTERPENETRATE PE BAZĂ DE POLIURETAN AROMATIC ȘI RĂȘINĂ EPOXIDICĂ.....</b>	<b>46</b>
III.1. Introducere.....	46
III.2. Descrierea materialelor utilizate.....	47
III.3. Studii de miscibilitate ale rețelilor semiinterpenetrate pe bază de poliuretan aromatic și rășină epoxidică. 49	49
III.3.1. Determinarea intervalelor temperaturilor de tranziție sticloasă ( $T_g$ ).....	49
III.3.2. Studii de miscibilitate.....	50
III.3.3. Determinarea valorilor capacităților calorice absolute și a densităților de reticulare .....	51
III.3.4. Studii morfologice .....	53
III.4. Studii de stabilitate termică .....	58
III.4.1. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică .....	62
III.4.2. Studiul gazelor degajate în timpul procesului de piroliză.....	68
III.5. Studii de stabilitate fotochimică a rețelilor semiinterpenetrate pe bază de poliuretan aromatic și rășină epoxidică .....	70
III.6. Concluzii .....	81
<b>CAPITOLUL IV. INFLUENȚA POLI(ALCOOLULUI VINILIC) ASUPRA COMPORTAMENTULUI FOTOCHIMIC AL CELULOZEI ÎN CRIOGELURI .....</b>	<b>83</b>
IV.1. Introducere.....	83
IV.2. Studii colorimetrice.....	84
IV.3. Studii de spectroscopie UV-Vis .....	87
IV.4. Modificări structurale identificate în timpul fotoiradierii criogelurilor .....	88
IV.4.1. Analize FTIR .....	88
IV.4.2. Analiza XPS .....	96
IV.4.3. Analiza compușilor volatili rezultați după fotodegradare .....	98
IV.5. Mecanismele de descompunere fotochimică ale celulozei și PVA în criogeluri.....	99
IV.6. Concluzii .....	102

<b>CAPITOLUL V. TEHNICI EXPERIMENTALE DE CARACTERIZARE A MATERIALELOR UTILIZATE.....</b>	<b>103</b>
V.1. Calorimetria dinamică diferențială (DSC) .....	103
V.2. Microscopia electronică de baleaj (SEM) și microscopia optică.....	103
V.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) .....	104
V.4. Analiza termogravimetrică dinamică (TGA) .....	104
V.5. Analiza TGA cuplată cu spectroscopia FTIR și spectrometria de masă (MS) .....	105
V.6. Condiții de fotoiradiere și analize specifice .....	105
V.7. Determinarea cantitativă a hidroperoxizilor.....	107
V.8. Spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS) .....	107
V. 9. Spectroscopia UV–Vis .....	108
<b>CAPITOLUL VI. CONCLUZII GENERALE.....</b>	<b>109</b>
<b>ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....</b>	<b>117</b>
<b>Anexă .....</b>	<b>128</b>

## LISTA ABREVIERILOR FOLOSITE

**TGA** – termogravimetrie dinamică

$\alpha$  – grad de conversie

**T** – temperatură

$E_a$  – energie de activare

$\beta$  – viteză de încălzire

**OFW** – Flynn–Wall–Ozawa

**DSC** – calorimetrie dinamică diferențială

**DTA** – analiză termică diferențială

**rDA** – retro-Diels–Alder

**DTG** – prima derivată a pierderii de masă în analiza termogravimetrică

**FTIR** – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

**MS** – spectrometrie de masă

**PAV** – poli(alcool vinilic)

$^1\text{H-RMN}$  – rezonanță magnetică nucleară de proton

**ESI-MS** – spectrometrie de masă cu interfață de ionizare prin electrospray

**DA** – Diels–Alder

**ATR** – reflectanță total atenuată

$T_g$  – temperatură de tranziție sticloasă

**IPN** – interpenetrat

**SIPN** – semiinterpenetrat

**PU** – poliuretan

**RER** – rășină epoxidică reticulată

**SEM** – microscopie electronică de baleaj

**XPS** – spectroscopia de fotoelectroni de raze X

**UV–Vis** – spectroscopie în ultraviolet–vizibil

## INTRODUCERE

Pe parcursul duratei lor de viață toate materialele polimere sunt expuse în mod repetat sau ocazional la o serie de factori distructivi din mediu precum lumina, umiditatea, temperatura, radiațiile ultraviolete (UV) și oxigenul. Acești factori distructivi pot acționa individual sau simultan astfel încât structurile materialelor polimere se modifică în mod gradual și ireversibil. Implicațiile acestor modificări conduc la scăderea performanțelor materialelor polimere până în punctul inutilității acestora. Materialele polimere pot fi utilizate fie ca produse individuale, fie ca părți componente ale unor dispozitive expuse neprotejat în mediu. Indiferent de situație materialele polimere suferă în timp procese distructive. Datorită acestui aspect, este necesară acumularea și aprofundarea cunoștințelor legate de cinetica și mecanismele diverselor reacții de degradare ale polimerilor pentru a putea interveni în mod eficient în procesele de stabilizare și evaluare a duratei de viață (*life-time prediction*). O cunoaștere aprofundată a acestor aspecte prezintă și utilitate practică pentru o planificare corectă a mentenanței și argumentarea acesteia din punct de vedere științific.

Polimerii și materialele polimere pot fi utilizate în diferite aplicații speciale, precum materiale componente a dispozitivelor de zbor în industria aeronautică, materiale pentru construcții și pentru industria electronică și industria constructoare de mașini și de diverse alte utilaje. Datorită acestui aspect, stabilitatea termică a polimerilor și materialelor polimere, printre alte proprietăți fizice și chimice, reprezintă un factor cheie, care trebuie testat și, unde este cazul, îmbunătățit. Studiul stabilității termice este important și în ceea ce privește impactul ecologic al compușilor volatili degajați, întrucât proiectarea diverselor tehnologii de recuperare a produșilor chimici din deșeuri de polimeri se află într-o continuă dezvoltare. Astfel, este necesară acumularea de cunoștințe avansate asupra diferitelor mecanisme de descompunere termică.

Prin prisma celor menționate mai sus, în această teză de doctorat se propun următoarele obiective:

I. Determinarea stabilității termice a unor materiale polimere naturale și sintetice, studiată în condiții dinamice și în atmosferă inertă. Se vor urmări în special:

- calcularea parametrilor termocinetici ai reacțiilor de degradare termică în conformitate cu recomandările actuale ale Comisiei Internaționale de Analiză Termică și Calorimetrie (ICTAC);
- identificarea produșilor chimici volatili eliminați în timpul descompunerii termice;
- stabilirea mecanismelor reacțiilor de descompunere termică;

II. Determinarea stabilității fotochimice a materialelor polimere. Se vor urmări:

- influența dozei de iradiere asupra fotostabilității în condiții controlate;
- investigarea modificării proprietăților de suprafață (luciu, culoare, rugozitate, unghi de contact) ce se produc în timpul degradării fotochimice;
- investigarea modificării proprietăților materialelor polimere în timpul fotodegradării (pierderi de masă, grad de umflare);
- studiul modificărilor structurale rezultate în urma procesului de fotodegradare;
- stabilirea mecanismelor de fotodegradare.

Ca structură, teza cuprinde două părți, fiind împărțită în șase capitole. Prima parte reprezintă o sinteză a datelor de literatură cu privire la aspectele teoretice ale stabilității termice și fotochimice a materialelor polimere, în timp ce partea a doua a tezei reprezintă contribuțiile originale la aceste două domenii.

Lucrarea se extinde pe **127** de pagini și cuprinde **18** tabele, **48** figuri, **16** scheme și **140** referințe bibliografice.

**Capitolul I** prezintă o sistematizare a aspectelor teoretice legate de cinetica proceselor de degradare termică și evaluarea stadiului actual al cercetărilor din domeniul stabilității termice a materialelor polimere.

**Capitolul II** reprezintă o sinteză a aspectelor teoretice privind diversele mecanisme de fotodegradare a polimerilor și materialelor polimere.

**Capitolul III** redă rezultatele originale privind studiile de miscibilitate, stabilitate termică și fotochimică a unor rețele semiinterpenetrante pe bază de poliuretan aromatic și concentrații crescânde de rășină epoxidică reticulată.

**Capitolul IV** prezintă rezultatele originale privind studii în vederea elaborării mecanismului de fotodegradare al unor criogeluri pe bază de poli(alcool vinilic) și concentrații crescânde de celuloză.

**Capitolul V** constituie secțiunea experimentală a tezei și prezintă detaliat metodologiile de lucru și tehnicile de caracterizare implicate.

Teza se încheie cu prezentarea concluziilor generale (**Capitolul VI**) și a bibliografiei consultate.

Rezumatul tezei de doctorat prezintă pe scurt contribuțiile originale din capitolele III și IV și respectă denumirea capitolelor, numerotarea tabelelor, figurilor și schemelor, precum și cea a referințelor bibliografice.

## CONTRIBUȚII PROPRII

### REȚELE SEMIINTERPENETRATE PE BAZĂ DE POLIURETAN AROMATIC ȘI RĂȘINĂ EPOXIDICĂ

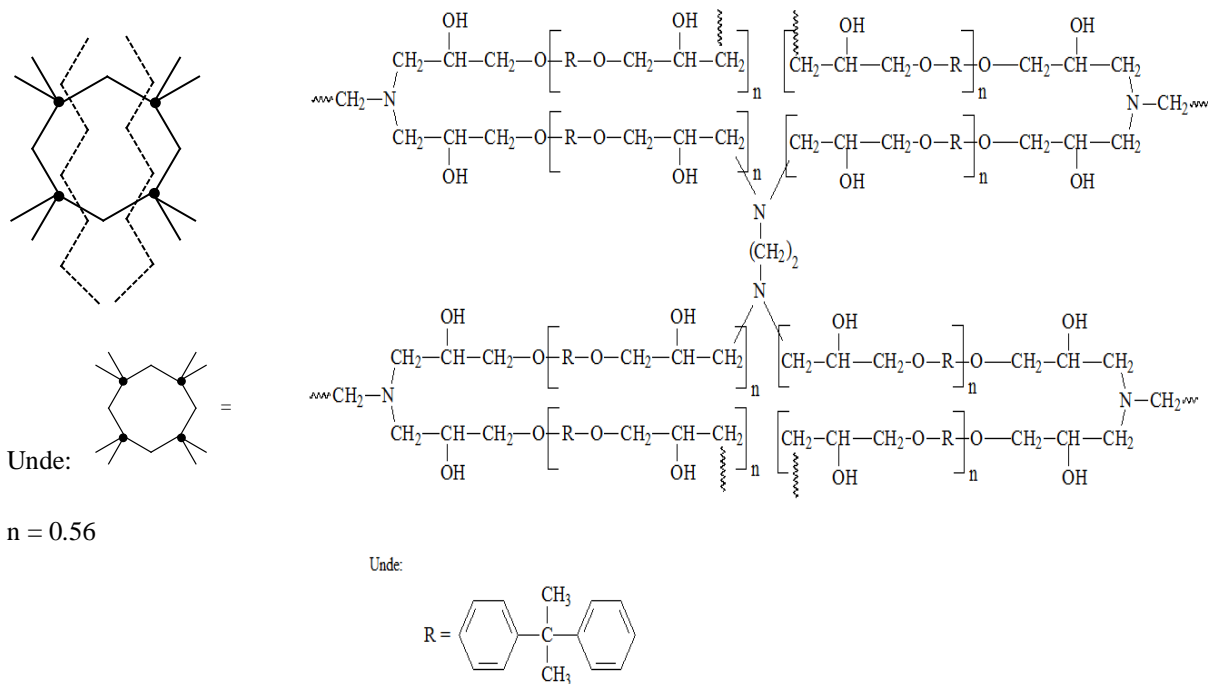
Rășinile epoxidice prezintă o serie de dezavantaje care le limitează aplicabilitatea, precum elasticitate scăzută și faptul că sunt materiale casante. O soluție în acest sens constă în obținerea de rețele semiinterpenetrate (SIPN), alcătuite dintr-un polimer liniar intercalat în rețeaua unui polimer cu structură reticulată.

Elastomerii poliuretani prezintă rezistență excelentă la abraziune și bune proprietăți de amortizare a vibrațiilor, dar rezistență scăzută la umiditate și temperatură. Printre modalitățile de îmbunătățire a proprietăților elastomerilor poliuretani se numără modificarea chimică și obținerea de rețele SIPN între elastomeri și polimeri rigizi.

Pentru studiile de miscibilitate, stabilitate termică și fotodegradare au fost utilizate șase rețele polimerice de tip SIPN (SIPN1–6) pe bază de poliuretan liniar aromatic și cu concentrații crescânde de rășină epoxidică reticulată (5%, 10%, 20%, 30% și 40%).

Pentru obținerea rețelelor SIPN a fost folosit un elastomer poliuretanic obținut din 4,4'-difenilmetan diizocianat (MDI), poli(etilen adipat)diol (PEA) și butilenglicol (BG), ca alungitor de lanț și o rășină epoxidică comercială (Ropoxid 501), cu o valoare a masei moleculare medii numerice ( $M_n$ ) de 380, obținută din 4,4'-izopropilidendifenol și epiclorhidrină. Rețelele de tip SIPN au fost obținute printr-o procedură secvențială prin amestecarea poliuretanului (PU) cu concentrații variabile de rășină epoxidică (RE) în prezență de etilendiamină drept agent de reticulare și dimetilformamidă (DMF) drept solvent. O prezentare schematică a obținerii rețelelor de tip SIPN este redată în Schema 3.1.

Rețelele de tip SIPN compuse din PU și conținut crescând de rășină epoxidică reticulată (RER) (5%, 10%, 15%, 20%, 30% și 40%) utilizate au prezentat o bună miscibilitate până la un conținut de 30% RER, demonstrată prin prezența unei singure valori a temperaturii de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) care a crescut cu cantitatea de RER. Măsurătorile DSC și microscopice (SEM, microscopie optică) au indicat apariția fenomenului de microseparare de fază pentru rețeaua cu 40% RER. Prin aplicarea ecuațiilor Fox și Gordon-Taylor s-a evidențiat prezența unor interacțiuni specifice puternice care conduc la o bună miscibilitate între PU și RER. Capacitățile calorice absolute și densitățile de reticulare ale structurilor SIPN au fost calculate. Valorile densităților de reticulare au crescut cu scăderea valorilor capacităților calorice absolute.







Figurile 3.10a și 3.10b indică graficele în coordonate  $\log d\alpha/dt$  funcție de  $1/T$  și  $\log \beta$  funcție de  $1/T$  la valori cuprinse între 0.1 și 0.95 pentru proba SIPN4.

Procesul de descompunere termică în cel puțin trei etape este confirmat de variația pantelor dreptelor din graficul Friedman în Figura 3.10a. Dreptele graficului OFW din Figura 3.10b nu respectă același paralelism pe durata întregului proces de descompunere termică, după cum impune metoda. Astfel, presupunerea că procesul de descompunere termică este descris de o funcție de conversie de ordinul I ( $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ), unde  $\alpha$  este gradul de conversie, nu constituie o opțiune reală. Ambele metode izoconversionale indică dependența valorilor  $E_a$  față de  $\alpha$ . Valorile  $E_a$  calculate prin metoda Friedman variază între 121 și 211  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  și cele calculate prin metoda OFW între 107 și 230  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diferența între valorile parametrilor cinetici calculați prin cele două metode este explicată în literatură pe baza relațiilor de calcul diferite. Creșterea valorilor  $E_a$  cu  $\alpha$  în timpul încălzirii structurilor SIPN sugerează existența unui mecanism complex de degradare termică.

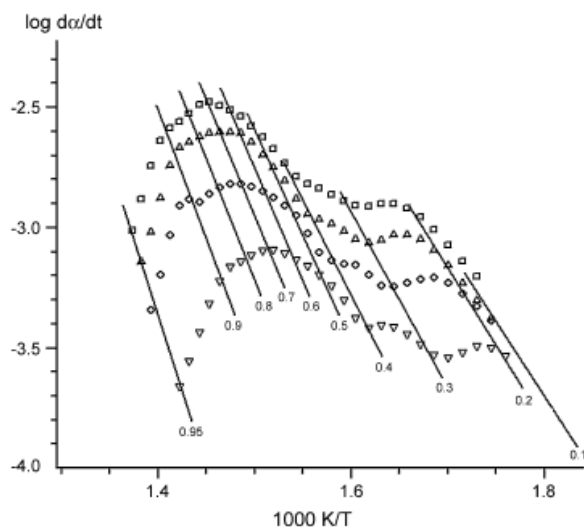


Figura 3.10a. Graficul variației  $\log d\alpha/dt$  cu  $1000/T$  determinat prin metoda Friedman.

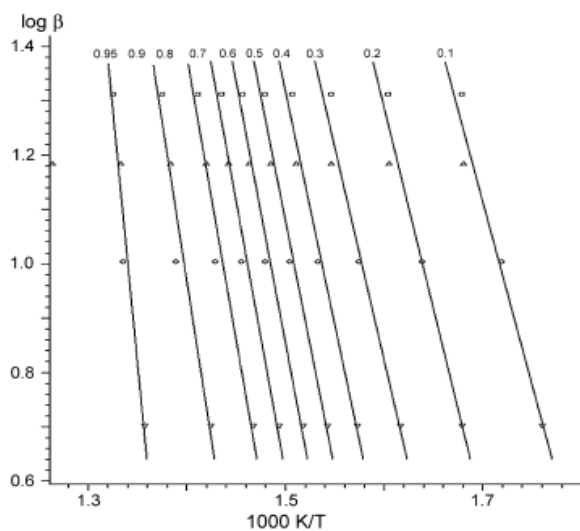


Figura 3.10b. Graficul variației  $\log \beta$  cu  $1000/T$  determinat prin metoda OFW.

Întrucât toate rețelele SIPN s-au comportat similar din punct de vedere termic, a fost propus un model de descompunere termică în trei etape succesive, descris de ecuația (3.11), unde proba (A) este transformată în reziduul solid (D) prin etapele intermediare (B) și (C) și a gazelor corespunzătoare degajate.



Metoda regresiei multiple neliniare a fost implementată pentru a determina forma reală a funcției de conversie și pentru a calcula parametrii cinetici individuali (în picurile curbelor DTG) specifici fiecărei etape de

descompunere termică. După testarea tuturor modelelor cinetice tabelate în literatura de specialitate, parametrii statistici au indicat faptul că cea mai bună corelare a ecuațiilor teoretice cu datele experimentale s-a obținut pentru o formă de ordinul  $n$  a funcției de conversie, descrisă completă în ecuația 3.12.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.12)$$

Valorile  $E_a$  de  $112 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  și  $206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  obținute prin metoda regresiei multiple neliniare corespund picurilor curbelor DTG ale etapelor individuale de descompunere termică. Aceste valori se află în intervalul valorilor parametrilor cinetici globali determinați prin cele două metode izoconversionale aplicate. Metoda regresiei multiple neliniare generează suprapunerea termogramelor TGA experimentale cu cele teoretice prin testarea simultană a tripletului cinetic ( $E_a, A, n$ ) pentru fiecare etapă de degradare termică în parte.

Valorile parametrilor cinetici ai structurilor SIPN sunt dependente într-o mare măsură de concentrația de RER. Valorile ordinului de reacție  $n$  indică schimbări în mecanismul de descompunere termică cu creșterea conținutului de RER în rețelele SIPN. Valorile  $n > 2$ , care caracterizează prima etapă de descompunere termică în probele SIPN1 și SIPN2, indică pierderea de masă corelată cu scindări de legături covalente și transfer intermolecular. Creșterea concentrației de RER peste 10% conduce la valoarea  $n \approx 1$ , indicând că pierderea de masă este asociată cu scindarea aleatorie a catenei principale a PU.

Amestecul de gaze degajat în timpul pirolizei probelor a fost analizat prin tehnicile cuplate TGA-FTIR-MS. Gazele principale identificate au fost amoniac, oxizi de carbon, vapori de apă, alcoolii și urme de oxigen.

### **Studii de stabilitate fotochimică a rețelor semiinterpenetrare pe bază de poliuretan aromatic și rășină epoxidică**

Sunt prezentate pe scurt modificările majore ale unor proprietăți ale rețelor SIPN în timpul iradierii UV, în corelație cu modificările structurale urmărite prin spectrele FTIR. Retenția de luciu ( $G_r$ ) a fost măsurată folosind ecuația (3.14), unde  $G_i$  și  $G_f$  reprezintă valoarea inițială și finală a luciului, prin compararea luminii reflectate sub un unghi de  $60^\circ$  pe suprafața probei cu o valoare standard pentru sticlă neagră bine lustruită.

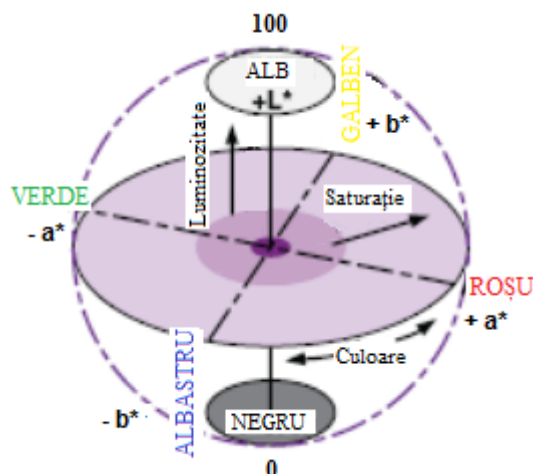
$$G_r = \frac{G_f}{G_i} \cdot 100 \quad (3.14)$$

Valoarea  $G_r$  a scăzut în timpul iradierii (200 ore) pentru toate probele studiate, prezentând cea mai scăzută valoare pentru PU (48.7), în timp ce pentru celelalte probe a variat între 76.9 (SIPN2) și 96.1 (SIPN4). Această scădere a  $G_r$  a fost explicată printr-o schimbare în rugozitatea structurilor, pentru că există o relație directă între luciu și rugozitate. Este cunoscut faptul că suprafețele rugoase sunt mai puțin lucioase. O explicație pentru scăderea  $G_r$  pentru PU în comparație cu restul structurilor este atribuită transparenței ridicate a structurii polimerului, întrucât lumina UV penetrează mai adânc filmul generând astfel o deteriorare avansată.

Fotometria este preocupată cu măsurarea radiațiilor optice așa cum este percepută de ochiul uman. În 1931 CIE ("Commission Internationale de l'Eclairage") a stabilit un standard în funcție de răspunsul mediu dat de ochiul uman în condiții de iluminare normale, cu un câmp de vedere de  $2^\circ$ . S-au pus astfel bazele sistemului RGB ce reprezintă o încercare de descriere și recunoaștere a culorilor percepute folosind trei curbe de sensibilitate ce caracterizează culorile roșu, verde și albastru. S-a considerat astfel că prin amestecarea celor trei culori fundamentale orice altă culoare poate fi complet descrisă. Cele mai multe modele de culoare cuprind trei componente: luminozitatea (stralucirea), nuanța și saturația. Ele pot fi reprezentate prin includere într-o sferă (Schema 3.2).

Necesitatea reprezentării culorilor prin valori numerice reproductibile, lipsite de influențele subiective legate de construcția aparatului sau de calitățile observatorului, a determinat ca în 1976 CIE să solicite utilizarea sistemului CIEL\* $a^*b^*$ . În CIEL\* $a^*b^*$  culorile ce aparțin spectrului vizibil sunt exprimate în interiorul unui spațiu tridimensional, pe trei axe perpendiculare. Fiecare culoare poate fi reprodusă prin combinarea parametrilor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . În acest sistem pe axa verticală este reprezentată luminozitatea ( $L^*$ ). Luminozitatea este o mărime adimensională ce variază între limitele 100 și 0, valori ce corespund culorilor alb (100) și respectiv negru (0). Coordonatele de culoare  $a^*$  și  $b^*$  sunt reprezentate pe celelalte două axe orizontale perpendiculare. Factorul cromatic  $a^*$  descrie poziționarea culorii pe o scară ce variază între  $-a$ , valoare ce corespunde verdelui pur, și  $+a$ ,

ce reprezintă culoarea roșu pur. Factorul cromatic  $b^*$  poate varia de asemenea între aceleași limite, dar valoarea  $-b$  semnifică albastru pur în timp ce valoarea  $+b$  reprezintă culoarea galben pur.



Schema 3.2. Spațiul de culoare CIEL\* a\* b\*.

Modificările de culoare ( $\Delta E$ ) (ecuația (3.15)) în timpul iradierii UV a probelor au fost evaluate prin monitorizarea variației factorului de luminozitate ( $L^*$ ) și a coordonatelor cromatice de roșu și galben ( $a^*$  și  $b^*$ ) înainte ( $L_1^*$ ,  $a_1^*$ ,  $b_1^*$ ) și după iradiere ( $L_2^*$ ,  $a_2^*$ ,  $b_2^*$ ).

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (3.15)$$

Valorile  $L^*$  au scăzut în timpul iradierii (Figura 3.19) indicând închiderea la culoare a tuturor probelor. Iradierea a produs o creștere a valorilor  $a^*$  și  $b^*$  (Tabelul 3.7). Variația acestor valori a indicat o tendință de înroșire și îngălbenire a probelor în timpul iradierii UV. Acumularea de cromofori cu structuri conjugate rezultate atât din PU cât și din RER în urma fotodegradării explică schimbarea de culoare a suprafețelor filmelor. După 200 ore de iradiere culoarea probelor s-a modificat din gri în maron datorită închiderii la culoare și acumulării de cromofori roșii și galbeni la suprafața probelor studiate.

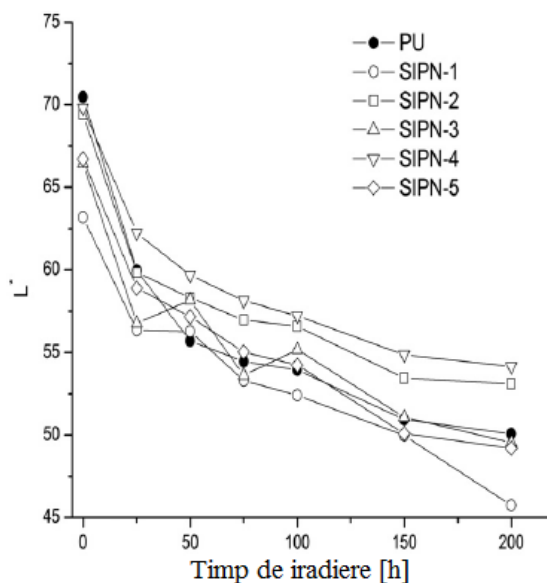


Figura 3.19. Variația factorului de strălucire cu timpul de expunere la UV.

Valorile unghiurilor de contact ale apei pe suprafețele probelor studiate se schimbă în timpul iradierii. În primele 100 ore de iradiere unghiul de contact al apei pe suprafețele probelor iradiate scade semnificativ. Formarea unor produși de oxidare și de structuri orto-amino esterice rezultate în urma apariției transpozițiilor de tip photo-Fries în legătura uretanică poate crește afinitatea apei pentru suprafețele rețelelor iradiate. Scăderea polarității suprafețelor datorită acumularii unor structuri hidrocarbonate saturate și nesaturate rezultate din descompunerea fotochimică a esterilor alifatici din PU prin reacții de tip Norrish (Schema 3.3) poate explica creșterea valorilor unghiului de contact peste cele inițiale după 200 ore de iradiere.

**Tabelul 3.7.** Variația coeficienților cromatici în timpul iradierii UV.

Cod probă	a*							b*						
	0	25	50	75	100	150	200	0	25	50	75	100	150	200
PU	-0.57	1.563	2.135	3.750	4.243	4.314	4.421	11.680	30.864	31.001	31.371	31.790	34.532	35.012
SIPN1	0.291	0.868	0.902	1.003	1.063	3.241	7.194	13.503	22.103	23.798	24.802	25.558	27.101	29.798
SIPN2	-2.49	1.257	1.474	2.003	2.273	5.668	6.001	16.795	22.343	23.111	26.115	27.972	28.003	28.595
SIPN3	-2.20	0.013	0.423	0.585	0.814	0.951	0.963	15.928	17.324	19.235	22.043	24.143	25.005	25.870
SIPN4	-1.49	0.023	0.520	1.243	1.827	3.353	5.380	11.959	19.222	23.384	25.252	26.095	27.312	28.224
SIPN5	2.278	2.345	2.446	2.502	2.588	4.582	6.300	16.925	17.555	22.128	25.399	29.282	28.887	28.420

Spectrele FTIR ale rețelelor SIPN neiradiate indică semnale caracteristice ambilor polimeri componenți. Figura 3.20 prezintă, drept exemplificare, spectrul FTIR al rețelei SIPN3 comparat cu spectrele FTIR individuale ale polimerilor componenți.

Semnalul intens de la 3200 la 3600  $\text{cm}^{-1}$  cu un maxim la 3324  $\text{cm}^{-1}$  din Figura 3.19c este caracteristic vibrațiilor de întindere a grupărilor O–H din RER și a grupărilor N–H din PU. Semnalele de la 2958, 2924 și 2870  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor de valență corespunzătoare legăturilor C–H ale entităților structurale  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  și CH din RER și PU. Semnalele de la 1728 la 1703  $\text{cm}^{-1}$  sunt caracteristice PU. Semnalul de la 1728  $\text{cm}^{-1}$  este specific vibrațiilor de întindere a grupărilor C=O din structura esterică, în timp ce picul de la 1703  $\text{cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de întindere a grupărilor C=O din legătura uretanică (banda I amidă). Semnalele de la 1598  $\text{cm}^{-1}$  și 827  $\text{cm}^{-1}$  caracterizează structurile aromatice din PU și RER. Primul semnal a fost alocat vibrației scheletale a legăturilor C=C din inelul aromatic, iar al doilea semnal vibrațiilor de deformare în afara planului a nucleului aromatic 1,4-disubstituit. Valoarea absorbantei de la 1530  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuită cuplării vibrațiilor de deformare a legăturilor N–H cu vibrațiile de întindere a legăturilor C–N din grupările C–NH din PU (banda amidă II), iar zona de la 1511  $\text{cm}^{-1}$  poate fi asociată inelului aromatic din RER. Semnalele de la 1461  $\text{cm}^{-1}$  și 1413  $\text{cm}^{-1}$  sunt benzi specifice ( $\nu\text{CH}_2$ ) în PU și RER, iar semnalul mai puțin intens de la 1309  $\text{cm}^{-1}$  corespunde benzii amidă III (o combinație între vibrațiile de întindere a C–N și cele de deformare a N–H în PU. Domeniul 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$  este atribuit unor structuri chimice diverse. Acest interval de numere de undă poate fi caracteristic atât vibrațiilor de întindere ale legăturilor C–O esterice din PU, cât și entităților aril alchil eterice din RER.

O serie de modificări majore în spectrele FTIR ale probelor studiate au putut fi observate după iradiere. Figura 3.21 prezintă, ca o exemplificare, spectrele FTIR ale probei SIPN3 înregistrate înainte (A), după iradiere (B) și diferența dintre cele două spectre (C).

Spectrul diferență (C) indică semnale atât pozitive, cât și negative. Intensitățile pozitive indică structurile pierdute în timpul iradierii. Scăderile în intensități ale acestor benzi de absorbție indică faptul că au avut loc scindări de lanț în timpul iradierii. În cazul structurilor SIPN o scădere în intensitatea următoarelor semnale cu timpul de iradiere a fost observată: 3324, 2954, 1727, 1535 și 1514  $\text{cm}^{-1}$ . Scăderea în intensitate a semnalelor de la 3324 la 1535  $\text{cm}^{-1}$  indică degradarea structurală a PU prin transpoziții photo-Fries când rezultă structuri orto amino esterice (schema 3.3).

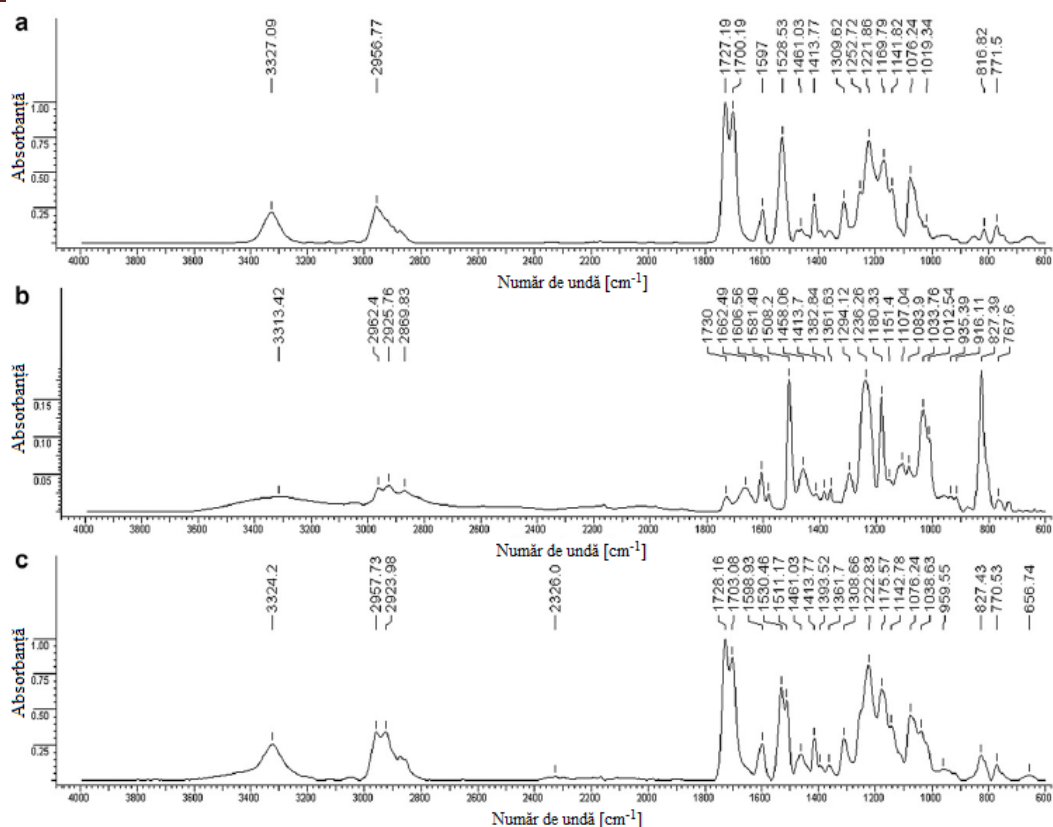


Figura 3.20. Spectrele FTIR ale : (a) PU; (b) RER și (c) SIPN3.

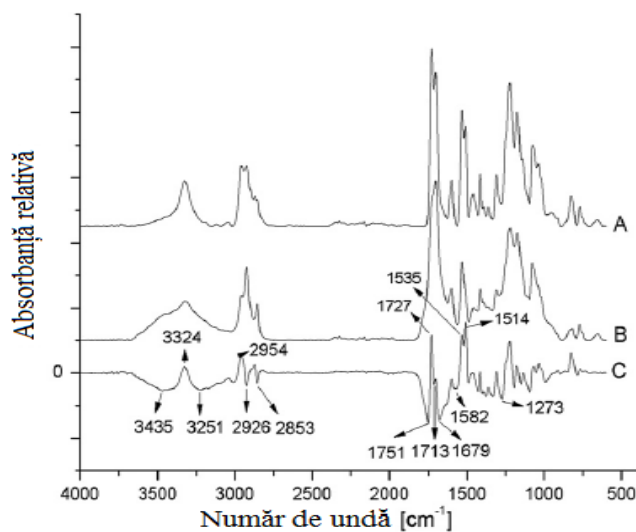
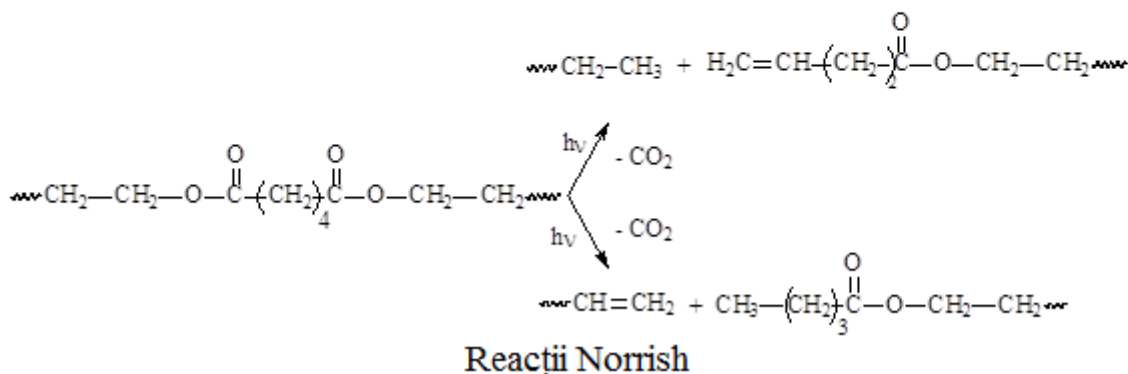
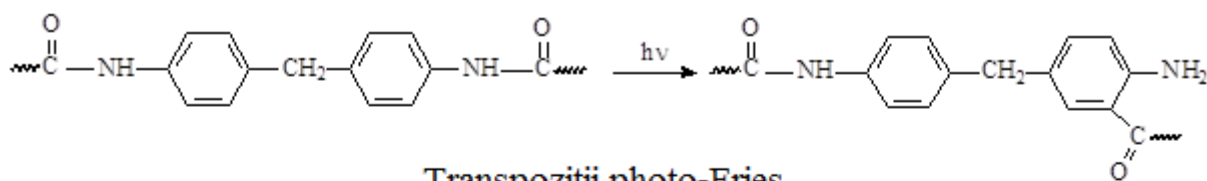
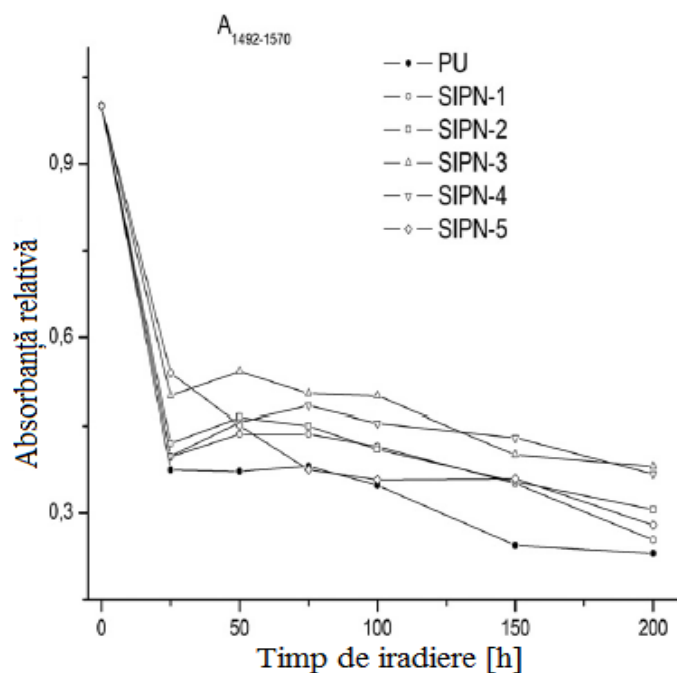


Figura 3.21. Spectrele FT-IR ale SIPN3 înregistrate înainte (A) și după (B) iradiere și spectrul diferență (C).

Figura 3.22 prezintă variația absorbției relative micșorată în intervalul 1492–1570 cm<sup>-1</sup> cu picul la 1535 cm<sup>-1</sup> funcție de timpul de iradiere. Figura 3.21 indică faptul că cele mai semnificative modificări structurale au avut loc în primele 25 ore de iradiere. După 200 ore de iradiere cea mai importantă pierdere de legături uretanice a avut loc în structura PU în urma transpoziției photo-Fries. Explicația acestui comportament poate fi corelată cu transparența ridicată a filmului de PU versus opacitatea structurilor SIPN. În cazul rețelelor, radiațiile UV sunt parțial absorbite de către RER sau suferă împiedicări la penetrarea în adâncime, legăturile uretanice din PU fiind astfel protejate. Scăderea semnalelor de la 2954 la 1727 cm<sup>-1</sup> indică fotodegradarea prin reacții de tip Norrish când se descompun structuri ester alifatic din PU cu formare de structuri cu legături duble care sensibilizează materialul la fotooxidare (schema 3.3).

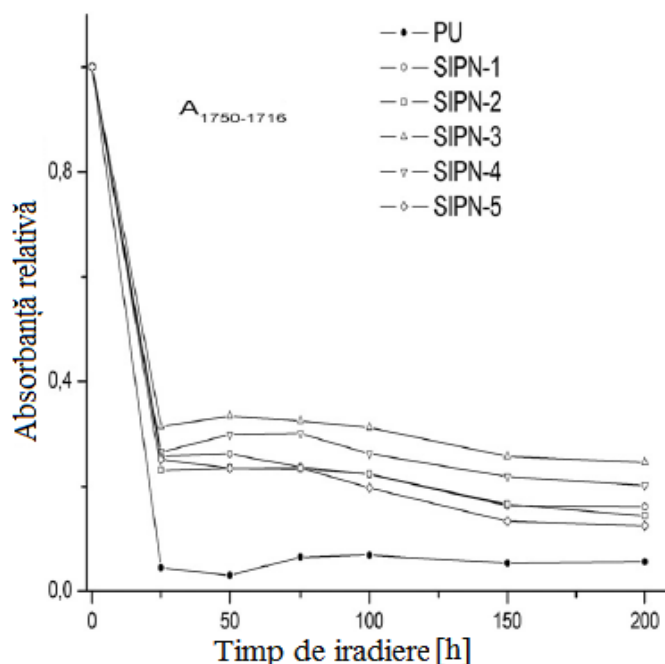


**Schema 3.3.** Mecanismele de fotodegradare ale PU.



**Figura 3.22.** Variația absorbantei de la 1535 cm<sup>-1</sup> specifică structurilor uretanice cu timpul de iradiere.

Figura 3.23 indică variația absorbantei relative în intervalul 1716–1750 cm<sup>-1</sup> cu picul la 1727 cm<sup>-1</sup> funcție de timpul de iradiere. Scăderea semnificativă a absorbantei cu picul la 1727 cm<sup>-1</sup> specifice structurilor esterice poate fi de asemenea observată în primele 25 ore de iradiere. Pierderile cele mai mari de legături esterice au fost identificate în probele PU și SIPN5. Din Figura 3.23 se poate observa faptul că odată cu creșterea conținutului de RER până la 20% apare și fenomenul de protejare a segmentelor moi din PU împotriva fotodegradării, cauzată de mărirea opacității probelor. O creștere a conținutului de RER peste 20% determină separare de fază în timpul fotoiradierii, generând insule bogate în PU și RER. Acest aspect poate explica o tendință în scăderea concentrației grupărilor carbonil din segmentele flexibile din proba SIPN5 în timpul tratamentului fotochimic.



**Figura 3.23.** Variația absorbantei de la  $1727\text{ cm}^{-1}$  specifică structurilor esterice cu timpul de iradiere.

Fotodegradarea structurilor esterice prin reacții de tip Norrish are loc cu eliminare de dioxid de carbon, ceea ce conduce la variații de masă ale structurilor studiate.

Probele studiate au înregistrat pierderi de masă între 1.2 și 1.7% după 200 ore de iradiere.

Fotodegradarea RER este confirmată de semnalele de la  $1250\text{ cm}^{-1}$  la  $1511\text{ cm}^{-1}$  în spectrul diferență.

Pe lângă scăderea în intensitate a anumitor benzi de absorbție, o serie de semnale negative de la  $3435$ ,  $3251$ ,  $2926$ ,  $2853$ ,  $1751$ ,  $1713$ ,  $1679$ ,  $1582$  și  $1273\text{ cm}^{-1}$  au apărut în spectrul C din Figura 3.21. Semnalele indică formarea de noi specii chimice în timpul fotodegradării rețelelor SIPN. Astfel, picurile de la  $3435$  la  $3251\text{ cm}^{-1}$  caracterizează vibrația de întindere a grupelor NH din aminele primare apărute ca rezultat al transpoziției photo-Fries în PU. Semnalul larg din intervalul  $1620\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  cu picurile de la  $1751$  și  $1713\text{ cm}^{-1}$ , vizibil în spectrul C din Figura 3.21, indică formarea de compuși chimici cu polaritate ridicată (peroxizi, aldehide, cetone sau acizi) ca rezultat al procesului de fotooxidare a rețelelor SIPN.

Prezența grupelor aminice primare și a produșilor de oxidare în structurile iradiate a crescut retenția de apă. Acest comportament este normal, deoarece creșterea cantității de RER duce la creșterea numărului de grupări hidroxilice, capabile să interacționeze cu moleculele de apă. Formarea de structuri chimice cu polaritate ridicată în urma proceselor fotooxidative a condus la creșterea cantității de apă reținută.

## INFLUENȚA POLI(ALCOOLULUI VINILIC) ASUPRA COMPORTAMENTULUI FOTOCHIMIC AL CELULOZEI ÎN CRIOGELURI

Compoziția criogelurilor analizate este dată în Tabelul 4.1.

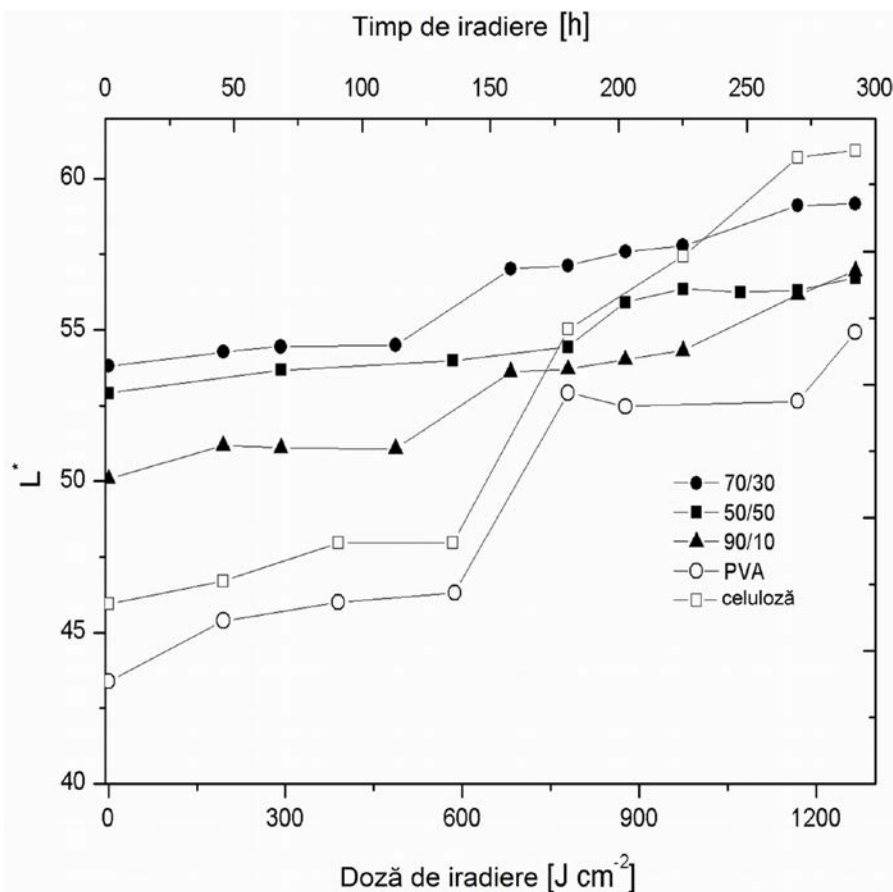
**Tabelul 4.1.** Compoziția criogelurilor studiate.

Cod probă	Compoziție (%)	
	PVA	Celuloză
PVA	100	0
90/10	90	10
70/30	70	30
50/50	50	50
Celuloză	0	100



În timpul iradierii UV au fost identificate modificări semnificative de culoare a probelor analizate. Figura 4.1 indică creșterea valorilor factorului de lămurire ( $L^*$ ) cu doza de iradiere.

Cele mai importante modificări în valorile  $L^*$  au fost înregistrate pentru PVA ( $\Delta L^* = 10.54$ ) și celuloză ( $\Delta L^* = 14.99$ ) la valoarea cea mai ridicată a dozei de iradiere ( $1266 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). O variație lentă a valorilor  $L^*$  a fost înregistrată până la valoarea dozei de iradiere de  $584 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectiv după 120 de ore de iradiere, pentru ambii polimeri, fapt ce a indicat prezența unui timp de inducție sau a unei doze critice de iradiere. Imediat după depășirea acestei perioade de inducție sau a dozei critice de iradiere, s-a remarcat o creștere bruscă a valorilor  $L^*$ . Variațiile valorilor  $L^*$  cu doza de iradiere au fost mult mai slabe pentru criogeluri, comparativ cu variațiile valorilor  $L^*$  înregistrate pentru PVA și celuloză. Valorile  $\Delta L^*$  înregistrate la valori maxime ale dozei de iradiere au scăzut cu creșterea conținutului de celuloză din fiecare probă.



**Figura 4.1.** Variația factorului de strălucire cu doza de iradiere.

Figurile 4.2 și 4.3 prezintă variația coeficienților cromatici  $a^*$  și  $b^*$  în timpul iradierii UV. Conform Figurei 4.2, celuloza indică o ușoară creștere a valorilor  $a^*$  la doze de iradiere cuprinse între  $195$  și  $390 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectiv 40–80 ore de expunere, datorită acumulării la suprafață de concentrații scăzute de cromofori roșii. După acumularea acestor cromofori celuloza indică un platou stabil pentru valorile  $a^*$  după o valoare a dozei de iradiere de  $390 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (80 ore de iradiere). Variația valorilor  $b^*$  (Figura 4.3) indică tendința de îngălbenire a celulozei pe întregul proces de iradiere datorită acumulării continue de cromofori galbeni. Din Figura 4.2 se poate observa că, spre deosebire de celuloză, PVA prezintă un comportament fotochimic diferit. Acest aspect poate fi observat și pentru criogeluri, care exercită un comportament similar. Comportamentul fotochimic poate fi divizat în două etape. Prima etapă, până la 80 de ore de iradiere ( $390 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  doză de iradiere) constă într-o acumulare de cromofori roșii instabili care încep să se descompună în cea de-a doua etapă. Figura 4.3. indică o creștere continuă a valorilor  $b^*$  cu doza de iradiere pentru PVA, datorită îngălbenirii suprafeței.



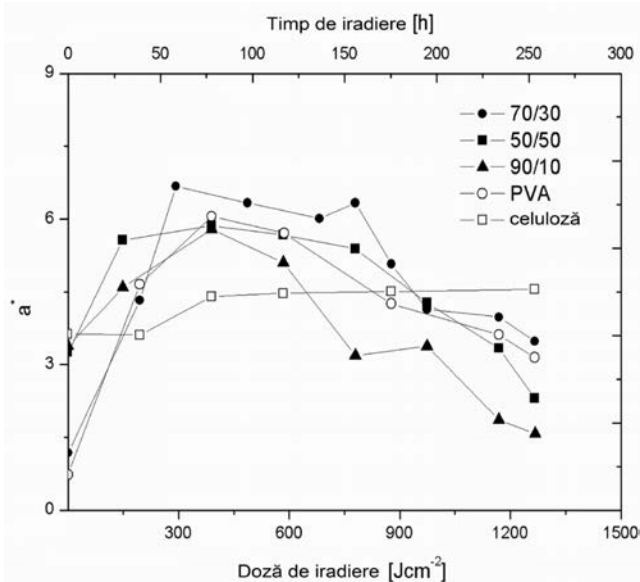


Figura 4.2. Variația coeficientului cromatic  $a^*$  cu doza de iradiere.

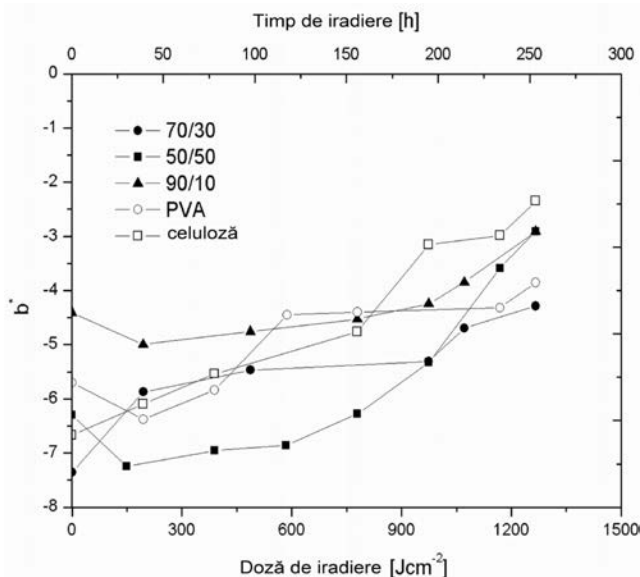


Figura 4.3. Variația coeficientului cromatic  $b^*$  cu doza de iradiere.

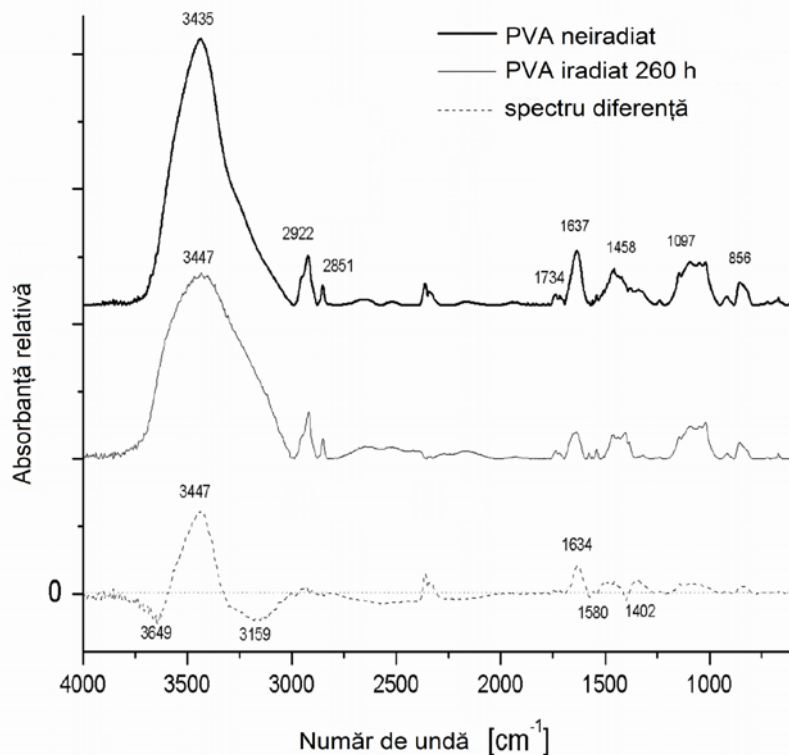
### Modificări structurale identificate în timpul fotoiradierii criogelurilor

#### Analize FTIR

Figura 4.5 prezintă spectrele FTIR înregistrate înainte și după 260 de ore de iradiere, respectiv 1266 J·cm<sup>-2</sup> doză de iradiere, precum și spectrul diferență pentru PVA (Figura 4.5a), celuloză (Figura 4.5c) și criogelul conținând 30% celuloză (Figura 4.5e). Criogelul cu 30% celuloză a fost selectat pentru studiu, datorită comportamentului fotochimic similar al celorlalte criogeluri. Spectrele FTIR indică modificări structurale importante în timpul expunerii la UV. Semnalele din spectrul diferență prezintă semnale pozitive și negative. Semnalele pozitive corespund structurilor pierdute în timpul fotoiradierii, iar semnalele negative corespund formării de structuri noi. Scăderea în intensitate a semnalelor FTIR reprezintă o indicație că procesul de fotodegradare are loc prin scindări de lanț.

Din Figura 4.5e poate fi observat faptul că spectrul FTIR al criogelului 70/30 neiradiat conține semnale specifice ambilor polimeri constituenți. De asemenea ambii polimeri constituenți ai criogelurilor prezintă benzi de absorbție specifice grupărilor carbonil, cunoscute ca fiind situri importante de inițiere a procesului fotodegradativ.

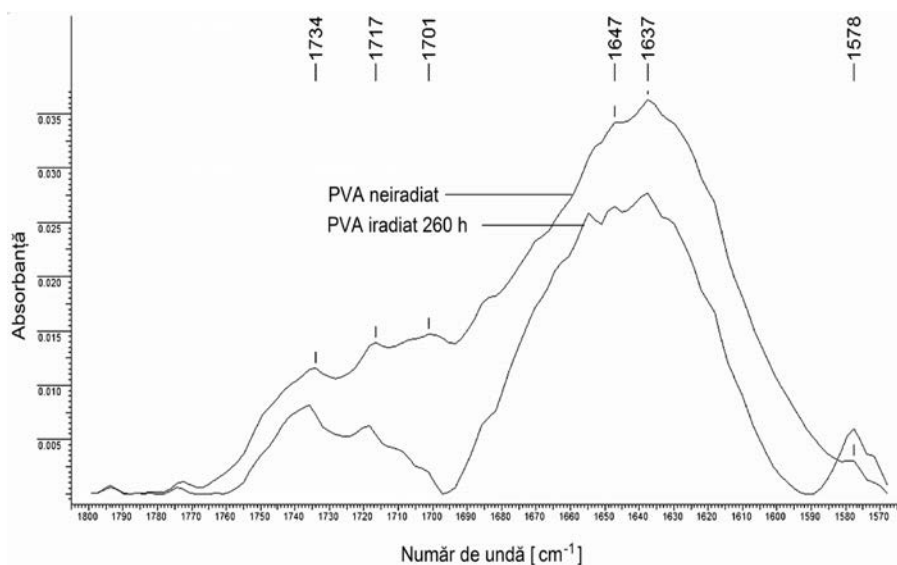
Semnalele de la  $3447\text{ cm}^{-1}$  și  $1634\text{ cm}^{-1}$  din spectrul FTIR diferență al PVA (Figura 4.5a) indică eliminarea de entități structurale conținând grupări OH și C=O în timpul degradării fotochimice. Noul semnal cu valoarea de la  $3649\text{ cm}^{-1}$  corespunde formării de hidroperoxizi. Concentrația hidroperoxizilor a fost de  $25 \cdot 10^{-4}$  moli ( $-\text{OOH}$ )/g polimer, valoare determinată printr-o metodă iodometrică. Picul de la  $3159\text{ cm}^{-1}$  este atribuit formării de entități acide rezultate în urma procesului de depolimerizare al PVA. Prezența semnalelor noi de la  $1580\text{ cm}^{-1}$  și  $1402\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de deformare ale legăturilor C–H și vibrațiilor de întindere ale legăturilor C=C din entități nesaturate noi formate.



**Figura 4.5a.** Spectrele FTIR ale PVA.

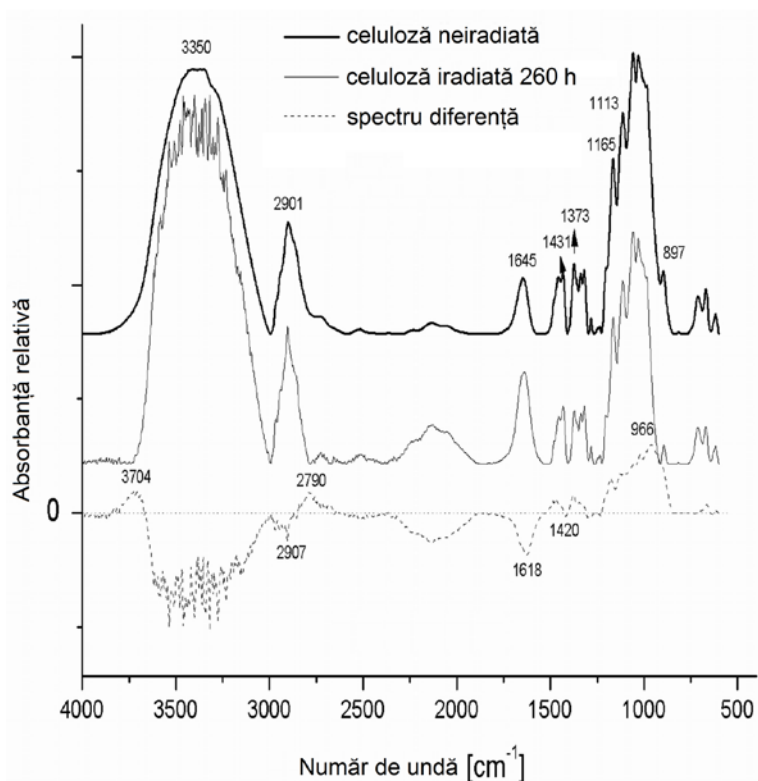
Figura 4.5b prezintă regiunea de absorbantă specifică grupărilor carbonil din spectrul FTIR ( $1560\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) al PVA înregistrat înainte și după 260 de ore de iradiere. Din Figura 4.5b poate fi observată o tendință generală de scădere a semnalelor FTIR în regiunea de absorbție specifică grupărilor carbonil ale PVA, fapt ce indică existența proceselor de depolimerizare ce au loc în timpul fotoiradierii. Semnalul de la  $1717\text{ cm}^{-1}$  este caracteristic grupării carbonil de tip ceton. Scăderea în intensitatea a acestei benzi de absorbție este explicată prin fotostabilitatea scăzută a compușilor cetonici care se descompun fotochimic prin reacții Norrish I cu degajare de CO. Conform literaturii de specialitate compușii rezultați în urma fotodescompunerii PVA după 6000 de ore de expunere la UV au constat într-un amestec de acizi: oxalic, acetic, propionic, formic, malonic, lactic, tartaric și succinic. Eliberarea acestui amestec de acizi în timpul procesului de fotodegradare explică scăderea în intensitate și lărgirea spectrului FTIR în domeniul de absorbție  $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  în Figura 4.5a. Acidul acetic rezultă din grupările acetat nehidrolizate din PVA prin mecanism Norrish II cu formare de structuri nesaturate în catena principală. Impuritățile și/sau produșii de oxidare formați accidental în timpul sintezei sau procesării PVA pot reprezenta puncte importante de inițiere a procesului fotooxidativ. Semnalul de la  $1578\text{ cm}^{-1}$ , care este semnificativ mai intens și larg pentru PVA iradiat, corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturilor C–H adiacente legăturilor C=C din structurile nesaturate generate în timpul fotoiradierii, confirmând astfel atribuirea corectă a semnalului de la  $1580\text{ cm}^{-1}$  din Figura 4.5a atribuit entităților saturate noi formate. Semnalul de la  $1734\text{ cm}^{-1}$  din spectrul FTIR al PVA neiradiat corespunde entităților acetat și/sau produșilor de oxidare din

timpul obținerii și procesării polimerului. Scăderea în intensitate a semnalului de la  $1734\text{ cm}^{-1}$  din spectrul FTIR al PVA iradiat este atribuită scindării entităților acetat cu generare de acid acetic prin reacții Norrish II. Scăderea considerabilă în intensitate a semnalului de la  $1701\text{ cm}^{-1}$  din spectrul de absorbție corespunzător PVA iradiat are loc datorită formării de compuși aldehidici nesaturați în timpul fotoiradierii.



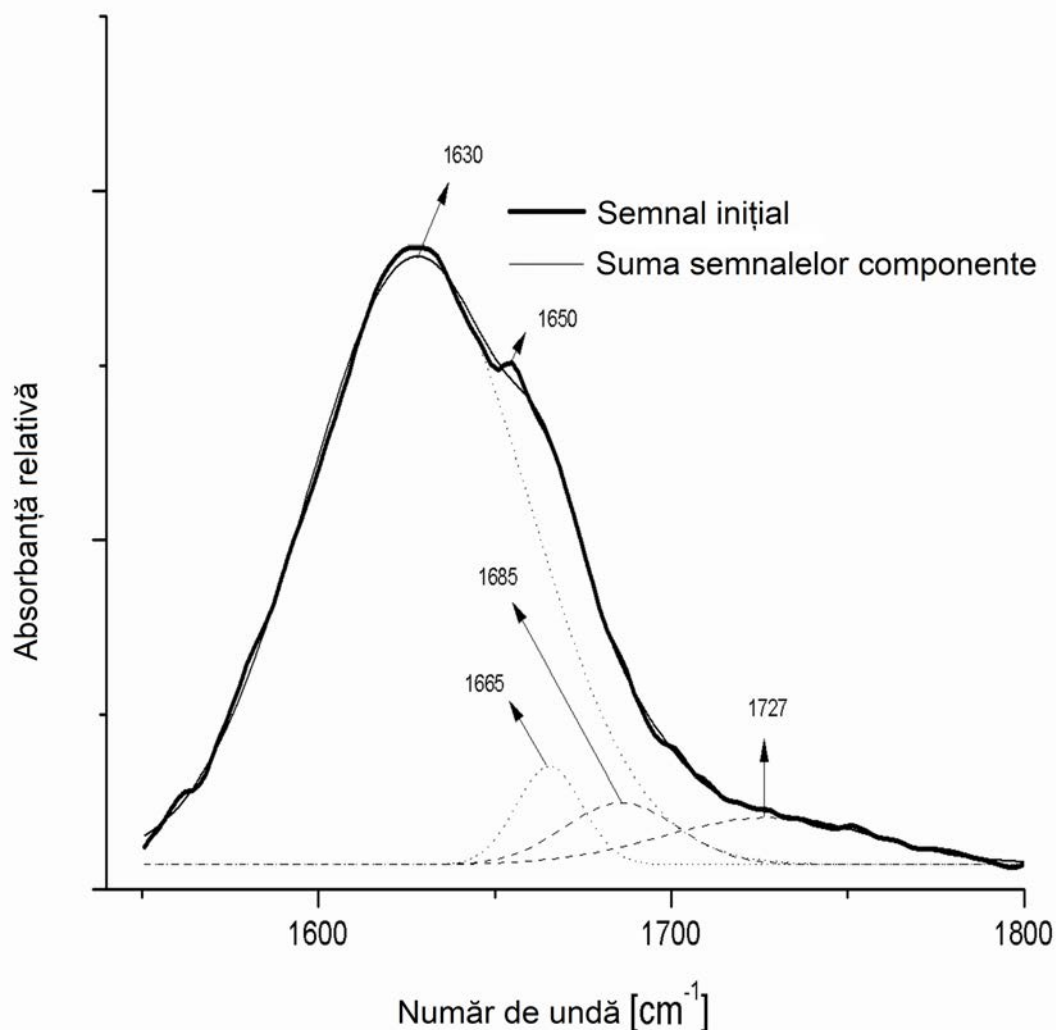
**Figura 4.5b.** Regiunea de absorbantă specifică grupărilor carbonil din spectrul FTIR ( $1560\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) al PVA înregistrat înainte și după 260 de ore de iradiere.

Spectrul FTIR diferență corespunzător celulozei (Figura 4.5c) indică apariția de procese fotooxidative intense în timpul fotoiradierii. Semnalul larg conținând mai multe picuri din intervalul  $3150\text{--}3623\text{ cm}^{-1}$  corespunde formării de noi structuri peroxidice. Noul pic larg din intervalul  $1522\text{--}1837\text{ cm}^{-1}$  ( $1618\text{ cm}^{-1}$ ) confirmă apariția de procese fotooxidative prin formarea de noi entități carbonilice.



**Figura 4.5c.** Spectrele FTIR ale celulozei.

Prin aplicarea celei de a doua derivate a fost posibilă realizarea unei deconvoluții, astfel făcând posibilă identificarea a patru picuri suprapuse cu valori la  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1685\text{ cm}^{-1}$  și  $1727\text{ cm}^{-1}$  și redată în Figura 4.5d. Semnalul de la  $1630\text{ cm}^{-1}$  corespunde formării de noi grupări C=C posibil conjugate cu alte tipuri de legături duble sau grupări carbonil și/sau carboxil rezultate în urma fotodegradării celulozei. Picul de la  $1665\text{ cm}^{-1}$  este atribuit formării de entități  $\alpha$ -dicetonice la carbonii  $C_2$  și  $C_3$  celulozici, entități care pot suferi tautomerie cetoenolică. Aceste dicetone conduc la îngălbenirea celulozei și formarea lor are loc indiferent de prezența sau absența proceselor hidrolitice în lanțurile celulozice în timpul fotoiradierii. Picul de la  $1650\text{ cm}^{-1}$ , de o intensitate mult mai scăzută comparativ cu celelalte picuri, corespunde vibrațiilor de întindere a legăturilor C=C care sunt deseori mascate de suprapunerea benzii de absorbție caracteristică apei la aceeași frecvență. Semnalul de la  $1685\text{ cm}^{-1}$  corespunde procesului de fotooxidare a celulozei la carbonul  $C_6$ , proces care, însoțit de deshidratare internă, generează structuri aldehydice  $\alpha\beta$ -nesaturate, cu un pic tot la  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Scindarea fotolitică continuă a legăturilor celulozice  $C_2$ - $C_3$  conduce la formarea de structuri nesaturate conjugate care urmează apoi, la rândul lor, procese de degradare fotooxidativă, acesta fiind un comportament fotochimic specific celulozei expuse la lumina solară. În acest sens, semnalul de la  $1727\text{ cm}^{-1}$  poate corespunde unor structuri aldehydice alifatiche. Scăderea în intensitate a semnalelor din regiunea  $1113$ - $897\text{ cm}^{-1}$  cu picul de la  $966\text{ cm}^{-1}$  în spectrul FTIR diferență al celulozei corespunde proceselor de depolimerizare prin scindare de legături glicozidice. Scăderea în intensitate a benzilor de absorbție cu picurile de la  $2790\text{ cm}^{-1}$  și  $3704\text{ cm}^{-1}$  poate corespunde unor procese de deshidratare însoțite de formare de legături C=C.



**Figura 4.5d.** Deconvoluția semnalelor din intervalul  $1500$ - $1800\text{ cm}^{-1}$  pentru celuloză.

Din spectrul FTIR diferență al criogelului conținând 30% celuloză (Figura 4.5e) se poate observa că fotodegradarea acestuia nu conduce la formarea de entități noi, ci în special la procese de depolimerizare.

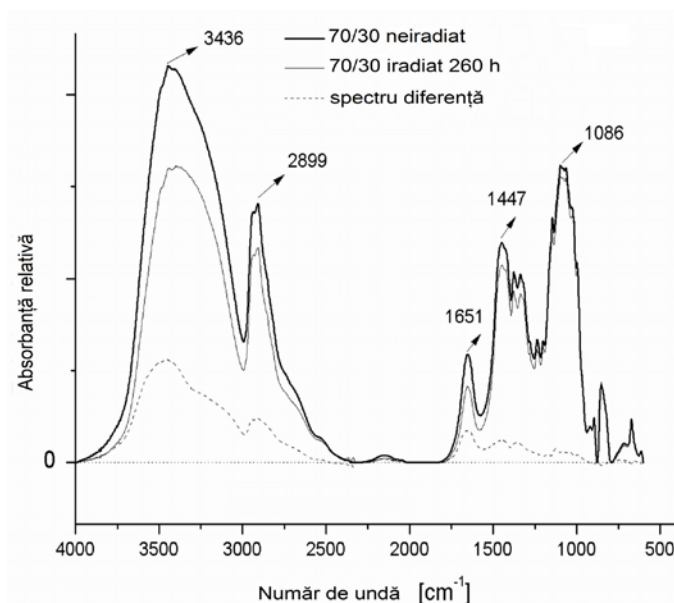


Figura 4.5e. Spectrele FTIR ale criogelului 70/30.

#### Analiza XPS

Spectrele XPS ale criogelurilor și polimerilor individuali au indicat prezența atomilor de carbon ( $C_{1s}$  la 285 eV) și oxigen ( $O_{1s}$  la 532 eV) drept constituenți majori. Deconvoluțiile semnalelor corespunzătoare atomilor  $C_{1s}$  ale criogelului 70/30 înainte și după 260 ore de iradiere sunt date în Figura 4.7 și valorile corespunzătoare acestora în Tabelul 4.3.

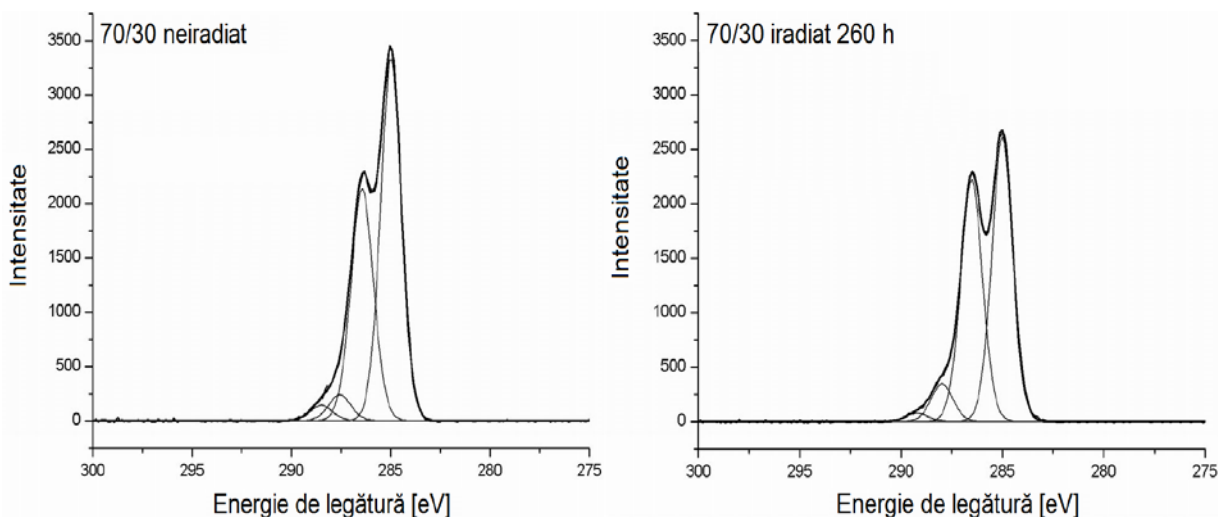


Figura 4.7. Deconvoluțiile semnalelor corespunzătoare atomilor  $C_{1s}$  ale criogelului 70/30 înainte și după 260 ore de iradiere.

Conform datelor din Tabelul 4.3 în urma procesului de fotooxidare scade concentrația entităților structurale conținând legături C–C și C–H din criogel și crește simultan concentrația de entități structurale conținând legături C–O datorită formării de noi structuri hidroperoxidice. Procesul de oxidare a lanțurilor alchilice din criogeluri are loc simultan cu generarea continuă de structuri hidroperoxidice. Creșterea concentrației de entități structurale conținând legături C=O poate fi explicată prin formarea de noi compuși carbonilici în timpul procesului de fotooxidare. Din Tabelul 4.3 se mai poate observa o scădere semnificativă în compuși cu entități O–C=O din grupările acetat reziduale ale PVA după iradiere datorită formării de acid acetic prin mecanism Norrish II. După fotoiradiere a fost semnalată o creștere nesemnificativă în raportul O/C din criogeluri de la 0.378 la 0.389, aspect aflat într-o bună concordanță cu Figura 4.7, care indică absența de

semnale noi formate în timpul fotoiradierii, dar și cu Figura 4.5e, în care spectrul FTIR diferență nu indică formări semnificative de produși în urma fotooxidării. Din toate aspectele menționate anterior reiese faptul că până la o concentrație de 70%, PVA-ul criogelului inhibă procesul de fotodegradare al celulozei datorită unui comportament de barieră față de oxigen.

**Tabel 4.3.** Valorile deconvoluțiilor corespunzătoare  $C_{1s}$  (%).

Compus	Energie de legătură (eV)	Atribuiri	0 h	260 h
Celuloză	285	C–C și C–H	14.24	16.02
	286.6	C–O	66.76	63.62
	288	O–C–O	19	17.57
	298.1	C=O	—	2.79
PVA	285	C–C și C–H	74.71	68.39
	286.4	C–O	20.10	23.23
	287.7	C=O	3.05	4.69
	289.2	O–C–O	2.14	3.69
70/30	285	C–C și C–H	54.89	48.84
	286.4	C–O	38.12	42.80
	287.6	C=O	4.31	6.78
	288.5	O–C–O	2.59	1.58

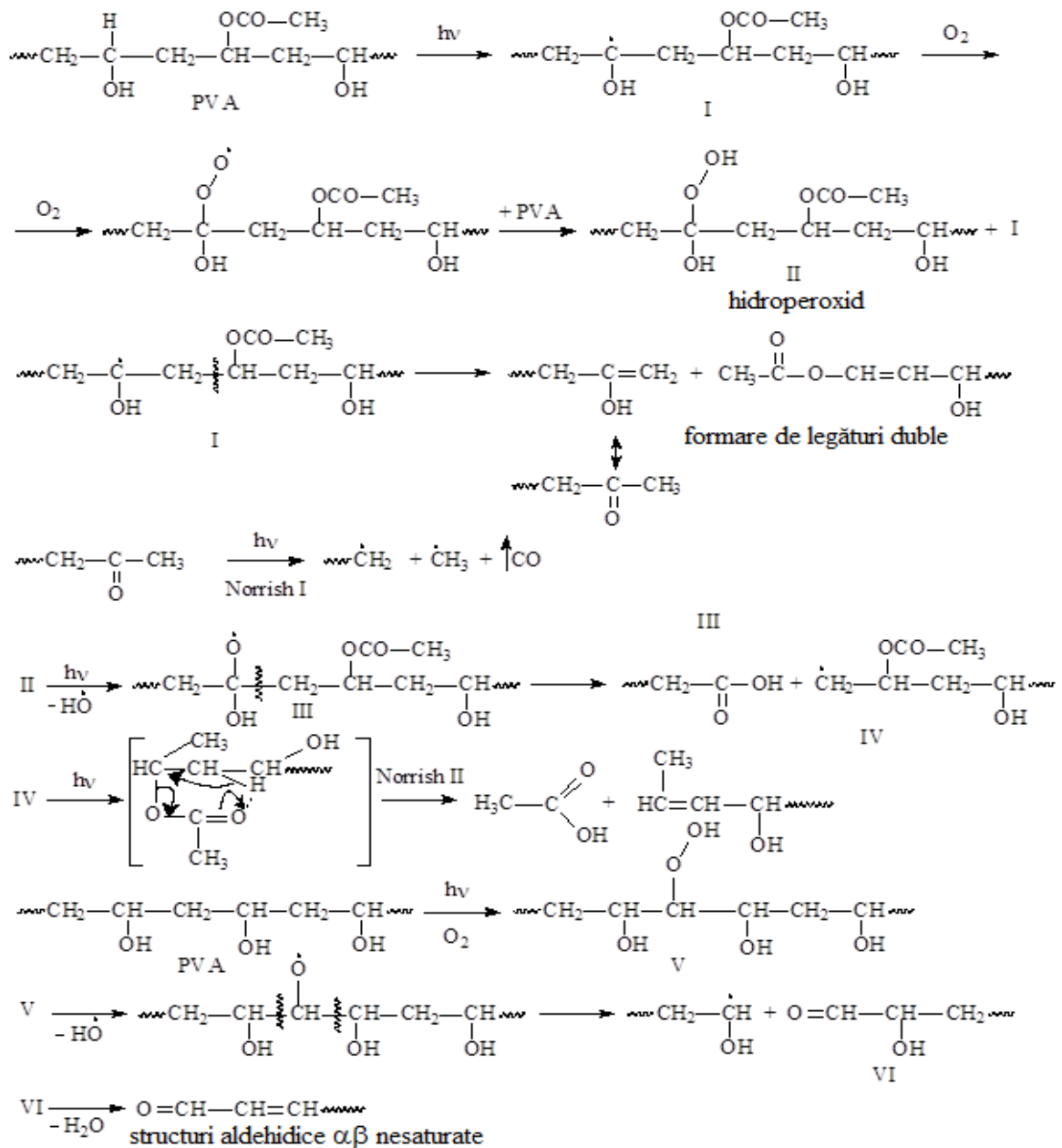
Produșii principali de fotooxidare ai criogelului 70/30 identificați prin interpretarea spectrului MS sunt: acidul acetic, acetona, 2–propanal, acidul propanoic, acidul butanoic și etil metil cetona.

### Mecanismele de descompunere fotochimică ale celulozei și PVA în criogeluri

Pe baza interpretării rezultatelor tuturor metodelor de caracterizare descrise anterior, în Schemele 4.1 și 4.2 sunt date mecanismele de fotodegradare propuse pentru celuloză și PVA în criogeluri.

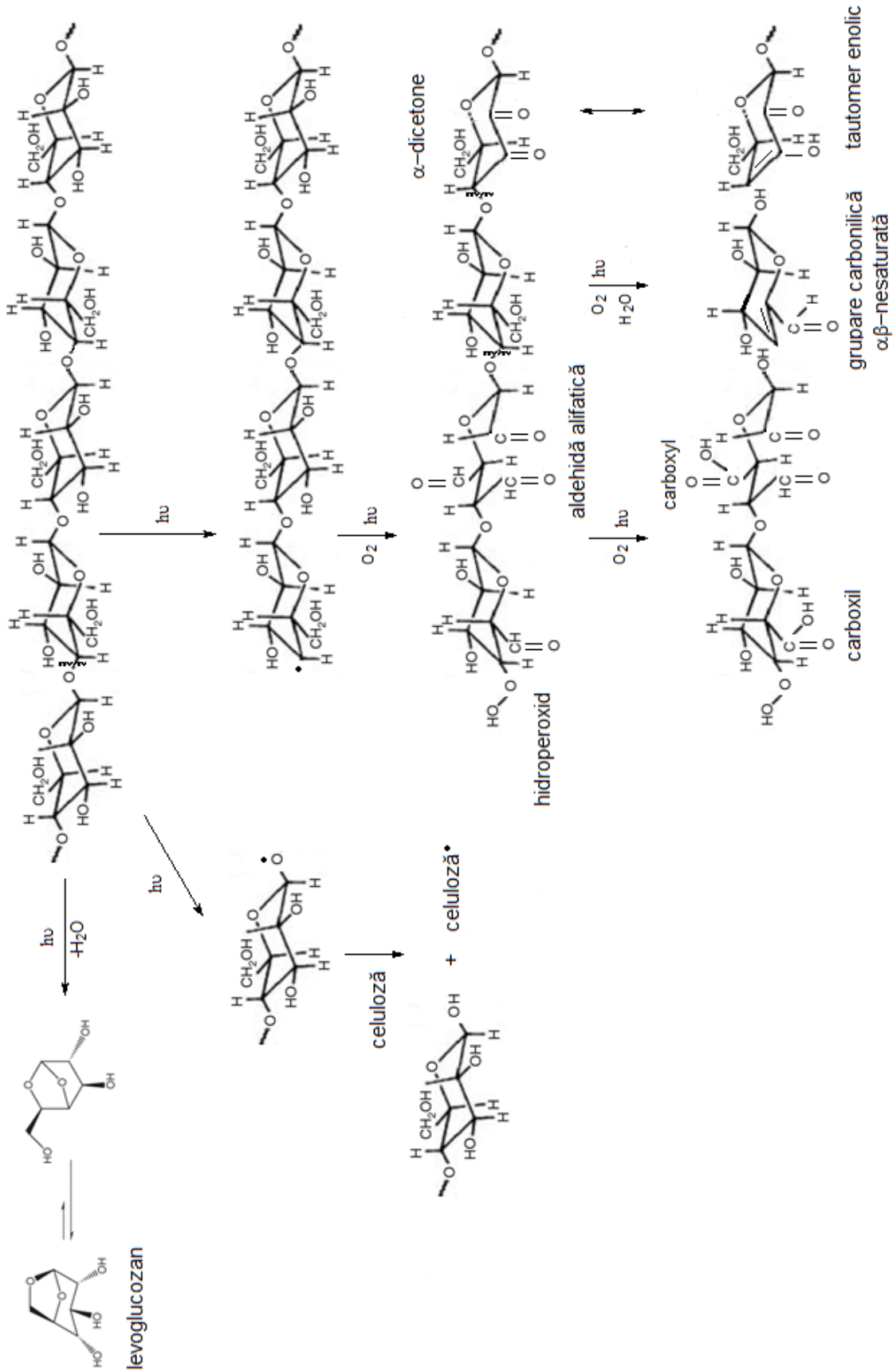
Impuritățile și/sau produșii de oxidare formați accidental în timpul sintezei sau procesării PVA inițiază fotooxidarea (I), conducând la formarea intermediară de hidroperoxizi (II) ce asigură continuitatea procesului fotodegradativ (Schema 4.1). În urma proceselor de depolimerizare ale PVA apar compuși cu legături duble și noi entități carbonilice în timpul fotoiradierii, precum produși cetonici (III). Aceștia suferă apoi fotodegradare prin reacții de tip Norrish I cu eliberare de CO. De asemenea, în timpul fotodegradării PVA se formează și o serie de entități acide precum acidul acetic. Acidul acetic rezultă din grupările acetat reziduale ramase nehidrolizate, prin mecanism Norrish II cu formare de structuri nesaturate în catena principală. De asemenea, fenomenele de deshidratare intermoleculară conduc la formarea de noi produși aldehidici nesaturați în timpul fotoiradierii PVA.

Procesul de descompunere fotochimică a celulozei s-a realizat prin fotooxidare și scindări de lanțuri macromoleculare cu formare intermediară de hidroperoxizi (Schema 4.2). În timpul iradierii cu UV au loc formări de noi grupări C=C posibil conjugate cu alte tipuri de legături duble sau grupări carbonil și/sau carboxil rezultate în urma fotodegradării celulozei. De asemenea se formează și noi de entități  $\alpha$ -dicetonice la carbonii  $C_2$  și  $C_3$  celulozici care pot suferi tautomerie cetoenolică. Dicetonele conduc la îngălbenirea celulozei și formarea lor are loc indiferent de prezența sau absența proceselor hidrolitice în lanțurile celulozice în timpul fotoiradierii. Procesele de fotooxidare a celulozei la carbonul  $C_6$ , însoțite de deshidratare internă, generează structuri aldehidice  $\alpha\beta$ -nesaturate. Scindarea continuă a legăturilor celulozice  $C_2$ – $C_3$  generează structuri nesaturate conjugate care urmează apoi, la rândul lor, procese de degradare fotooxidativă.



Schema 4.1. Mecanism de degradare fotooxidativă propus pentru PVA.





Schema 4.2. Mecanism de degradare fotooxidativă propus pentru celuloză.



### Concluzii generale

Atunci când materialele polimere sunt expuse în mod continuu la factori distructivi din mediu, cum sunt lumina, căldura, UV, oxigenul din aer și umiditatea, aceștia acționează simultan, modificând astfel în mod ireversibil structurile chimice și reducându-le performanțele.

Pentru a putea interveni eficient în protejarea, prin diverse metode, precum stabilizarea sau modificarea chimică a suprafeței, și pentru evaluarea duratei de viață a materialelor polimere utilizate în aplicații ce necesită expunerea lor în mediu înconjurător, este necesară cunoșterea detaliată a aspectelor legate de cinetica și mecanistica diverselor reacții de degradare.

Au fost caracterizate șase rețele semi-interpenetrante, SIPN, compuse dintr-un poliuretan aromatic și conținut crescând de rășină epoxidică reticulată, RER, (5%, 10%, 15%, 20%, 30% și 40%), a căror sinteză a fost descrisă în literatura de specialitate, din punct de vedere al miscibilității, al stabilității termice, în mediu inert (azot), și fotochimice. În urma acestor studii, au putut fi concluzionate următoarele aspecte:

- ✓ rețelele caracterizate fizic au prezentat o bună miscibilitate până la un conținut de 30% RER;
- ✓ măsurătorile DSC și de microscopie (SEM, microscopie optică) au indicat fenomen de microseparare de fază pentru rețeaua cu 40% RER;
- ✓ a fost evidențiată prezența unor interacțiuni specifice și puternice între componenții rețelilor;
- ✓ descompunerea termică a rețelilor SIPN a avut loc în trei etape succesive;
- ✓ temperaturile inițiale de descompunere termică sunt dependente de concentrația de RER;
- ✓ rețelele SIPN au urmat un mecanism complex de descompunere termică dependent de conținutul de RER;
- ✓ viteza de descompunere termică a probelor studiate a fost influențată semnificativ de creșterea conținutului de RER;
- ✓ prin studiul gazelor degajate în timpul pirolizei probelor studiate a fost identificat un amestec gazos conținând urme de oxigen, amoniac, vapori de apă, oxizi de carbon și alcooli.
- ✓ în timpul iradierii UV a rețelilor SIPN au fost investigate modificările unor proprietăți precum cele de suprafață, de culoare, luciu și unghiuri de contact;
- ✓ schimbările de culoare au fost mai pronunțate la PU decât la structurile SIPN, întrucât transparența filmului de PU a permis penetrarea în profunzime a acestuia de către radiațiile UV;
- ✓ variația de luciu nu a fost afectată semnificativ de către creșterea conținutului de RER;
- ✓ fotodegradarea PU a avut loc mai lent în rețelele SIPN, PU fiind protejat în rețelele cu un conținut mai mare de 20% RER datorită capacității de absorbție a luminii de către RER;
- ✓ proba cu un conținut de 30% RER, SIPN5, a suferit fenomen de separare de fază;
- ✓ nu au fost semnalate pierderi semnificative de masă după fotoiradiere pentru toate probele studiate;

Au fost caracterizate criogeluri pe bază de PVA și cantități variabile de celuloză (10%, 30% și 50%), din punct de vedere a comportamentului fotochimic prin iradiere UV la diferite doze. Din studiile întreprinse au putut fi desprinse următoarele concluzii:

- ✓ studiile colorimetrice efectuate au indicat o tendință de decolorare a probelor studiate;
- ✓ tehnicile FTIR, UV-Vis, XPS și TGA-MS au fost utilizate în monitorizarea modificărilor structurale apărute în timpul procesului de fotodegradare a criogelurilor;
- ✓ PVA a suferit un proces mai lent de fotooxidare, aspect datorat caracterului de barieră de oxigen al matricii polimere;
- ✓ prezența structurilor hidroperoxidice intermediare formate în timpul fotodescompunerii PVA în criogel a fost confirmată printr-o metodă iodometrică;
- ✓ datorită golurilor dintre fibre, celuloza a suferit fenomene de fotooxidare în masă cu generare continuă de structuri hidroperoxidice însoțite de procese de depolimerizare;
- ✓ fibrele celulozice au fost în mare parte protejate de fotodegradare până la o concentrație a matricii PVA de 70% în criogel.

### Activitate științifică

Rezultatele originale prezentate în această teză de doctorat au făcut obiectul a **10 articole științifice**, dintre care 8 publicate, 1 acceptat și 1 trimis spre publicare în reviste de specialitate internaționale, **1 capitol de carte** la o editură internațională, **14 comunicări orale** și **12 postere** prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale.

#### ➤ ARTICOLE ȘTIINȚIFICE

1. **C.-D. Varganici**, A. Durdureanu-Angheluta, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, Thermal degradation of magnetite nanoparticles with hydrophilic shell. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, *96*, 63–68.  
FI = 3.070
2. D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, **C.-D. Varganici**, Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (8), 1261–1269.  
FI = 2.633
3. **C.-D. Varganici**, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu, Miscibility studies of some semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. *Compos. Part B: Eng.* **2013**, *50*, 273–278.  
FI = 2.602
4. D. Rosu, L. Rosu, **C.-D. Varganici**, The thermal stability of some semi-interpenetrated polymer networks based on epoxy resin and aromatic polyurethane. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, *100*, 103–110.  
FI = 3.070
5. **C.-D. Varganici**, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, D. Rosu, B.C. Simionescu, Synthesis and characterization of a new thermoreversible polyurethane network. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (15), 5287–5295.  
FI = 2.235
6. M. Aflori, B. Simionescu, I.-E. Bordianu, L. Sacarescu, **C.-D. Varganici**, F. Doroftei, A. Nicolescu, M. Olaru, Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones. *Mat. Sci. Eng. B* **2013**, *178* (19), 1339–1346.  
FI = 2.122
7. **C.-D. Varganici**, O.M. Păduraru, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu, Thermal stability of some cryogels based on poly(vinyl alcohol) and cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, *104*, 77–83.  
FI = 3.070
8. L. Rosu, D. Rosu, C.-C. Gavut, **C.-D. Varganici**, Photochemical stability of cellulose textile surfaces painted with some reactive azo-triazine dyes. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49* (13), 4469–4480.  
FI = 2.305
9. **C.-D. Varganici**, L. Rosu, O.M. Mocanu (Paduraru), D. Rosu, Influence of poly(vinyl alcohol) on cellulose photochemical stability in cryogels during UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2014**.  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.10.00  
FI = 2.291
10. D. Rosu, R. Bodîrlău, C.-A. Teacă, L. Rosu, **C.-D. Varganici**, FTIR spectroscopy and colour changes of softwood coated with soybean oil and photodegraded under UV light. *Wood Sci. Technol.* **2014** (trimis spre publicare).  
FI = 1.873

#### ➤ COMUNICĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

1. **C.-D. Varganici**, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, B.C. Simionescu, DSC studies on thermoreversible and non-thermoreversible hybrid materials, *21<sup>st</sup> Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, 17 februarie 2012, București (România).
2. **C.-D. Varganici**, L. Rosu, M. Pinteala, D. Rosu, B.C. Simionescu, Thermal analysis application to some polymeric material micro- and nanoparticles, *Caracterizarea materialelor cu ajutorul tehnicilor de analiză termică* (seminar), Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, 24 mai 2012, Iași (România).

3. O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, **C.-D. Varganici**, Poliuretani termoreversibili obținuți din monomeri A3B2, *Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor – Ediția III*, 26 mai 2012, Iași (România).
4. **C.-D. Varganici**, A. Durdureanu–Angheluta, F. Doroftei, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, Core-shell magnetic nanoparticles based on silane compounds and magnetite: Thermal behavior, *Fifth Cristofor I. Simionescu Symposium “Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science”*, 11–13 iunie 2012, București (România).
5. D. Rosu, L. Rosu, **C.-D. Varganici**, Le comportement photochimique et thermique des systèmes polymérique multicomposant, *Septième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA)*, 27–29 iunie 2012, Bacău (România).
6. **C.-D. Varganici**, O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, B.C. Simionescu, Nouveau matériaux hybride autorenouvelable thermique. Etudes thermiques, *Septième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA)*, 27–29 iunie 2012, Bacău (România).
7. O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, N. Tudorachi, **C.-D. Varganici**, E. Buruiana, Nouveaux réseaux thermoreversibles polyvinyle furfural–polyetheruréthane, *Septième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA)*, 27–29 iunie 2012, Bacău (România).
8. D. Rosu, **C.-D. Varganici**, L. Rosu, Thermal decomposition study of some polymeric multicomponent systems based on aromatic polyurethane and epoxy resin network, *7<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 2–6 septembrie 2012, Praga (Republica Cehă).
9. **C.-D. Varganici**, D. Rosu, L. Rosu, The effect of temperature on the thermal stability of some semi-interpenetrated polymer networks based on epoxy resin and aromatic polyurethane, *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești–Căciulata*, 3–5 octombrie 2012, Vâlcea (România).
10. **C.-D. Varganici**, L. Rosu, D. Rosu, B.C. Simionescu, Semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. Miscibility studies, *European Polymer Congress (EPF 2013)*, 16–21 iunie 2013, Pisa (Italia).
11. **C.-D. Varganici**, D. Rosu, L. Rosu, B.C. Simionescu, Epoxy and polyurethane based S-IPNs as coating materials. Miscibility through thermal studies, *A XXIV-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” – Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari (ZAI 2013)*, 3–5 octombrie 2013, Iași (România).
12. O.-M. Mocanu (Paduraru), **C.-D. Varganici**, L. Rosu, D. Rosu, Studiul degradării termice a hidrogelurilor de poli(alcool vinilic)/celuloza prin analiza TG/FTIR–MS, *A XXIV-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” – Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari (ZAI 2013)*, 3–5 octombrie 2013, Iași (România).
13. **C.-D. Varganici**, D. Rosu, O. M. Mocanu (Paduraru), L. Rosu, On the thermal stability of poly(vinyl alcohol) and cellulose based cryogels, *8<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 31 august–4 septembrie 2014, Portorož (Slovenia).
14. D. Rosu, **C.-D. Varganici**, L. Rosu, Accelerated photoaging of dyed textiles, *8<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 31 august–4 septembrie 2014, Portorož (Slovenia).

### ➤ POSTERE

1. L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu, **C.-D. Varganici**, Semi-interpenetrating polymer networks polyurethane–epoxy resin. Study of photochemical stability, *7<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 2–6 septembrie 2012, Praga (Republica Cehă).
2. **C.-D. Varganici**, A. Durdureanu–Angheluta, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, Thermal stability of core-shell hydrophilic nanoparticles for biomedicine, *7<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 2–6 septembrie 2012, Praga (Republica Cehă).
3. O. Ursache, C. Gaina, V. Gaina, **C.-D. Varganici**, New polyurethane thermoreversible networks, *4<sup>th</sup> Bilateral Symposium on Functional Heterocyclic and Heterochain Polymers for Advanced Materials*, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, 2 – 7 septembrie 2012, Iași (România).
4. D. Rosu, L. Rosu, **C.-D. Varganici**, Photooxidation behavior of some polyurethane based semi-interpenetrated polymer networks, *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești–Căciulata*, 3–5 octombrie 2012, Vâlcea (România).

5. C.–A. Teaca, R. Bodirlau, L. Rosu, D. Rosu, **C.–D. Varganici**, Wood treatment with organic anhydride and epoxidized vegetable oil – thermal properties investigation, *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești–Căciulata*, 3–5 octombrie 2012, Vâlcea (România).
6. D. Rosu, C.–C. Gavut, L. Rosu, **C.–D. Varganici**, Cellulose fabrics painted with some reactive azotriazine dyes. Photochemical behaviour, *European Polymer Congress (EPF 2013)*, 16–21 iunie 2013, Pisa (Italia).
7. L. Rosu, **C.–D. Varganici**, D. Rosu, Semi–interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. Surface properties modifications, *European Polymer Congress (EPF 2013)*, 16–21 iunie 2013, Pisa (Italia).
8. F. Mustata, I. Bicu, D. Rosu, **C.–D. Varganici**, Epoxy monomers based on methyl ester of corn oil, *European Polymer Congress (EPF 2013)*, 16–21 iunie 2013, Pisa (Italia).
9. **C.–D. Varganici**, A. Coroaba, R. Bodirlau, C.–A. Teaca, L. Rosu, D. Rosu, Studiul proprietatilor structurale si termice ale lemnului modificat chimic, *A XXIV-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” – Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari (ZAI 2013)*, 3–5 octombrie 2013, Iași (România).
10. R. Bodirlau, C.–A. Teaca, D. Rosu, L. Rosu, **C.–D. Varganici**, Starch/wood bio–based polymer systems – Structure and thermal properties, *8<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 31 august–4 septembrie 2014, Portorož (Slovenia).
11. L. Rosu, **C.–D. Varganici**, O. M. Mocanu (Paduraru), E. Marlica, On the photodegradation of poly(vinyl alcohol) and cellulose based cryogels, *8<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 31 august–4 septembrie 2014, Portorož (Slovenia).
12. F. Mustata, E. Marlica, N. Tudorachi, I. Bicu, **C.–D. Varganici**, Curing reactions of epoxidized methyl esters of corn oil and thermal characterization of the obtained crosslinked products, *8<sup>th</sup> MoDeSt Conference*, 31 august–4 septembrie 2014, Portorož (Slovenia).

### ➤ CAPITOLE DE CARTE

1. D. Rosu, **C.–D. Varganici**, L. Rosu, O. M. Paduraru, Thermal degradation of thermosetting blends, în *Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites*, P.M. Visakh, Y. Arao (Eds.), Editura Springer (acceptat), 2014.

### ➤ MEMBRU ÎN PROIECTE DE CERCETARE

1. Proiect PN–II–ID–PCE–2011–3–0187, Cercetări avansate privitoare la comportarea polimerilor sub acțiunea factorilor de mediu, Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași; director de proiect: Dr. Dan Roșu.
2. Proiect PN–II–RU–TE–2012–3–0123, nr. 28/29.04.2013, Polimeri ce conțin fosfor pentru materiale înalt performante utilizate în tehnologii avansate și/sau aplicații biomedicale, Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași; director de proiect: Dr. Diana Serbezeanu.
3. Proiect European Regional Development Fund, Sectoral Operational Programme “Increase of Economic Competitiveness”, Priority Axis 2 (SOP IEC–A2–O2.1.2–2009–2, ID 570, COD SMIS–CSNR: 12473, Contract 129/2010–POLISILMET); director de proiect: Dr. Maria Cazacu.

## Bibliografie selectivă

73. Rosu, D.; Rosu, L.; Mustata, F.; **Varganici, C.-D.**, Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97, (8), 1261-1269.
74. Ciobanu, C.; Afloarei, P.; Barladeanu, P.; Culic, C. Patent număr 93590; . 1987.
75. Rosu, L. Noi materiale poliuretanic multicomponente. Relații: structură–morfologie–proprietăți. Teză de doctorat, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi”, Iași, 2003.
76. Cristea, M.; Ibanescu, S.; Cascaval, C. N.; Rosu, D., Dynamic mechanical analysis of polyurethane–epoxy interpenetrating polymer networks. *High Performance Polymers* 2008, 21, (5), 608-623.
77. Cascaval, C. N.; Ciobanu, C.; Rosu, D.; Rosu, L., Polyurethane-epoxy maleate of bisphenol a semi-interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 83, (1), 138-144.
78. Aubin, M.; Bédard, Y.; Morrissette, M.-F.; Prud'homme, R. E., Miscible blends prepared from two crystalline polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1983, 21, (2), 233-240.
79. Harrison, I. R.; Runt, J., Incompatible blends: Thermal effects in a model system. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1980, 18, (11), 2257-2261.
80. **Varganici, C.-D.**; Rosu, L.; Rosu, D.; Simionescu, B. C., Miscibility studies of some semi-interpenetrating polymer networks based on an aromatic polyurethane and epoxy resin. *Composites Part B: Engineering* 2013, 50, 273-278.
81. Fox, T. G., Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society* 1956, 1, 123-125.
82. Lu, S.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., Synthesis and characterization of (4-vinylphenyl)dimethylsilanol polymer and copolymers. *Macromolecules* 1993, 26, (14), 3514-3518.
83. Singh, V. B.; Walsh, D. J., The miscibility of polyethersulfone with phenoxy resin. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 1986, 25, (1), 65-87.
84. Gordon, M.; Taylor, J. S., Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry* 1952, 2, (9), 493-500.
93. Rosu, D.; Rosu, L.; **Varganici, C.-D.**, The thermal stability of some semi-interpenetrated polymer networks based on epoxy resin and aromatic polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, 100, 103-110.
106. Silverstein, R. M.; Webster, F. S.; Kiemle, D. J., *Spectrometric identification of organic compounds*. 7 ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.
114. Paduraru, O. M.; Vasile, C.; Patachia, S.; Grigoras, C.; Oprea, A. M., Membranes based on poly(vinyl alcohol)/b-cyclodextrin blends. *Polymer* 2010, 55, (6), 473-478.
124. **Varganici, C.-D.**; Rosu, L.; Păduraru (Mocanu), O. M.; Rosu, D., Influence of poly(vinyl alcohol) on cellulose photochemical stability in cryogels during UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2014; DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.10.00
139. Ursache, O.; Gaina, C.; Gaina, V.; Tudorachi, N.; Bargan, A.; Varganici, C.-D.; Rosu, D., Studies on Diels-Alder thermoresponsive networks based on ether-urethane bismaleimide functionalized poly(vinyl alcohol). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2014.  
DOI :10.1007/s10973-014-4041-7
140. Rosu, D.; Bodîrlău, R.; Rosu, L.; Teacă, C.-A., **Varganici, C.-D.**, FTIR spectroscopy and colour changes of softwood coated with soybean oil and photodegraded under UV light. *Wood Science and Technology* 2014 (trimis spre publicare).



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE



Rezultatele prezentate în cadrul acestei teze au fost obținute ca urmare a activităților desfășurate în cadrul Proiectului “Cercetări avansate privitoare la comportarea sistemelor polimerice multicomponente sub acțiunea controlată a factorilor de mediu”, Proiect PN-II-ID-PCE-2011-3-0187, Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași, director de proiect: Dr. Dan Roșu.