

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii



Nr. Decizie Senat ____/____

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

RADIOPROCESAREA MATERIALELOR POLIMERICE

RADIOPROCESSING OF POLYMERIC MATERIALS

Autor: Ing. Ana-Maria LUCHIAN (LUPU)

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Horia IOVU

COMISIA DE DOCTORAT

Funcția	Titlu, Prenume, Nume	Afilieră
Președinte	Prof. dr. ing. Ileana RĂU	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Horia IOVU	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Prof. dr. ing. Cătălin ZAHARIA	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	CS I dr. chim. Traian ZAHARESCU	INCDIE ICPE-CA București
Referent	Prof. dr. ing. Gabriela CARJA	Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

București, 2023

CUPRINS

CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE ȘI ELEMENTELE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT.....	1
1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	1
1.2. Structura tezei de doctorat	2
1.3. Elementele de originalitate ale tezei de doctorat	4
CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL RADIOPROCESĂRII COMPUȘILOR MACROMOLECULARI.....	5
2.1. Importanța dezvoltării de materiale polimerice și compozite cu aplicații speciale..	5
2.1.1. Materiale polimerice și compozite utilizate în aplicații speciale.....	5
2.1.1.1. Materiale polimerice și compozite pe bază de acid polilactic	5
2.1.1.2. Materiale polimerice și compozite pe bază de terpolimer etilen-propilen-dienă.....	5
2.1.2. Obținerea și procesarea materialelor în relație cu proprietățile finale ale acestora	5
2.2. Aspecte relevante privind modificările radiochimice induse în materialele polimerice.....	5
2.2.1. Tehnologiile de iradiere și avantajele radioprocării γ	5
2.2.2. Efectele induse de iradierea cu raze γ în materialele polimerice.....	6
2.2.2.1. Degradarea radiooxidativă a polimerilor	6
2.2.2.2. Radioreticularea materialelor polimerice.....	6
2.2.2.3. Principalii factori de influență ai raportului degradare/reticulare.....	6
2.2.2.4. Influența efectelor competitive de scindare și reticulare asupra proprietăților funcționale ale materialelor polimerice	6
2.2.2.5. Randamentul radiochimic de scindare și de reticulare	7
2.2.3. Aplicațiile radioprocării	7
2.2.3.1. Aplicații ale tehnologiei de iradiere la ambalarea produselor	8
2.2.3.2. Aplicații industriale care au la bază procesul de reticulare.....	8
2.2.3.3. Aplicații care au la bază procesul de degradare.....	8
2.2.3.4. Alte aplicații ale radioprocării	8
2.3. Stabilizarea materialelor polimerice la degradarea radiooxidativă.....	8
2.3.1. Obținerea amestecurilor polimerice reticulate prin iradiere γ	8
2.3.2. Aditivarea materialelor polimerice cu compuși stabilizatori.....	8
2.3.2.1. Efectul de stabilizare radiooxidativă al antioxidanților asupra materialelor polimerice	9
2.3.2.2. Aditivi funcționali.....	9
2.3.2.3. Nanoparticule sau nanoumpluturi	9
2.3.3. Expunerea materialelor polimerice la doză debit mare	9

CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII ORIGINALE 10

3.1. Studiul calificării termice a amestecurilor pe bază de PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale..... 10

3.1.1. Obiective..... 10

3.1.2. Materiale și prepararea probelor..... 10

3.1.2.1. Materiale 10

3.1.2.2. Prepararea probelor..... 10

3.1.3. Tehnici de investigare..... 11

3.1.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL)/ calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)..... 11

3.1.3.2. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR..... 11

3.1.4. Rezultate și discuții..... 11

3.1.4.1. Caracterizarea stabilității termice și la iradiere prin analiză de chemiluminescență (CL) 11

3.1.4.2. Caracterizarea comportamentului termic prin calorimetrie diferențială de baleiaj(DSC) 12

3.1.4.3. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR) 12

3.1.5. Concluzii..... 13

3.2. Contribuția agenților de stabilizare asupra disponibilității amestecurilor PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale..... 14

3.2.1. Obiective..... 14

3.2.2. Materiale și prepararea probelor..... 14

3.2.2.1. Materiale 14

3.2.2.2. Prepararea probelor..... 14

3.2.3. Tehnici de investigare..... 14

3.2.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL) și calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)..... 14

3.2.3.2. Caracterizare fizico-chimică prin analiză FTIR..... 14

3.2.4. Rezultate și discuții..... 15

3.2.4.1. Studiul comportării termice și la radiație prin metoda de chemiluminescență..... 15

3.2.4.2. Caracterizarea comportamentului termic prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) 16

3.2.4.3. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR) 17

3.2.5. Concluzii..... 17

3.3. Studiul stabilității termice și la radiație al nanocompozitelor polimerice pe bază de PLA/SIS modificate cu nanoparticule de silice 18

3.3.1. Obiective..... 18

3.3.2. Materiale și prepararea probelor..... 18

3.3.2.1. Materiale 18

3.3.2.2. Prepararea probelor	18
3.3.3. Tehnici de investigare.....	18
3.3.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL).....	18
3.3.3.2. Evaluarea fracției de gel prin reprezentare Charlesby–Pinner.....	18
3.3.3.3. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR.....	18
3.3.3.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	18
3.3.3.5. Determinarea vitezei de transmitere a vaporilor de apă.....	18
3.3.4. Rezultate și discuții.....	18
3.3.4.1. Caracterizarea stabilității termice prin analiză de chemiluminescență (CL).....	18
3.3.4.2. Evaluarea fracției de gel prin reprezentare Charlesby–Pinner.....	21
3.3.4.3. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR.....	21
3.3.4.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	21
3.3.4.5. Determinarea vitezei de transmitere a vaporilor de apă.....	22
3.3.5. Concluzii.....	22
3.4. Contribuția protectorilor de oxidare ecologici asupra stabilității materialelor de ambalare pe bază de EPDM.....	23
3.4.1. Obiective.....	23
3.4.2. Materiale și metode	23
3.4.2.1. Materiale	23
3.4.2.2. Prepararea probelor.....	23
3.4.3. Tehnici de investigare.....	23
3.4.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL).....	23
3.4.3.2. Analiza FTIR	23
3.4.4. Rezultate și discuții.....	24
3.4.4.1. Caracterizarea comportamentului termic prin analiză de chemiluminescență neizotermă	24
3.4.4.2. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR)/ Determinarea indicilor de carbonil și de hidroxil prin analiză FTIR	25
3.4.5. Concluzii.....	26
3.5. Îmbunătățirea stabilității termice a EPDM-ului prin reticulare sub acțiunea radiației ionizante pentru aplicații spațiale	27
3.5.1. Obiective.....	27
3.5.2. Materiale și prepararea probelor.....	27
3.5.2.1. Materiale	27
3.5.2.2. Prepararea probelor și pregătirea acestora pentru analiză.....	27
3.5.3. Tehnici de investigare.....	27
3.5.3.1. Determinarea stabilității termice prin chemiluminescență (CL).....	27
3.5.3.2. Determinarea rezistenței mecanice	27
3.5.3.3. Determinarea stabilității termice prin analiză TG/DSC.....	27
3.5.3.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	27

3.5.4.	Rezultate și discuții.....	28
3.5.4.1.	Determinarea stabilității termice prin analiză de chemiluminescență (CL).....	28
3.5.4.2.	Determinarea rezistenței mecanice	29
3.5.4.3.	Determinarea rezistenței termice prin analiză TG/DSC	30
3.5.4.4.	Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	30
3.5.5.	Concluzii.....	30
3.6.	Caracterizarea degradabilității amestecurilor EPRM/IIR induse de radiația gama.....	31
3.6.1.	Obiective.....	31
3.6.2.	Materiale și prepararea probelor.....	31
3.6.2.1.	Materiale	31
3.6.2.2.	Prepararea probelor	31
3.6.3.	Tehnici de investigare.....	31
3.6.3.1.	Testele de solubilitate	31
3.6.3.2.	Analiza FTIR	31
3.6.3.3.	Determinările de chemiluminescență (CL).....	31
3.6.4.	Rezultate și discuții.....	31
3.6.4.1.	Testele de solubilitate	32
3.6.4.2.	Investigarea procesului de oxidare prin spectroscopie FTIR.....	32
3.6.4.3.	Investigarea procesului de oxidare prin chemiluminescență	33
3.6.4.4.	Investigarea procesului de reticulare	33
3.6.5.	Concluzii.....	34
CAPITOLUL 4.	CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRII.....	35
4.1.	Concluzii generale	35
4.2.	Perspective de continuare a cercetării.....	40

Cuvinte cheie:

radioprosesare, nanocompozite, stabilitate, radiosterilizare, reciclare radiochimică, ambalare

*

* *

S-a păstrat numerotarea figurilor și a tabelor din teză

CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE ȘI ELEMENTELE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT

1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Urmărind să valorifice beneficiile tehnologiilor de procesare a polimerilor cu ajutorul radiației γ , studiile experimentale pe care se bazează această teză vizează dezvoltarea de materiale polimerice noi, cu proprietăți îmbunătățite, pentru utilizare în aplicații speciale. În acest sens, **scopul general** urmărit este obținerea de materiale polimerice și compozite noi pe bază de biopolimer PLA și polimer de sinteză EPDM, cu caracteristici specifice și performanțe adecvate pentru aplicații precum ambalarea produselor alimentare, farmaceutice, cosmetice și medicale, radioprocésarea, aplicații din domeniul spațial și nuclear, dar și din domeniul reciclării deșeurilor de elastomeri. Pentru dezvoltarea materialelor, s-a folosit o tehnică modernă, eficientă și versatilă de procesare care constă în expunerea la radiații γ a compușilor macromoleculari.

În continuare sunt redate **obiectivele specifice** ale tezei:

- Implementarea în condiții de siguranță a unor tehnologii moderne și eficiente de obținere și procesare cu radiații ionizante a materialelor compozite și polimerice noi, cu caracteristici și particularități corespunzătoare aplicațiilor vizate;
- Evaluarea modificărilor fizico-chimice induse de radiația γ în sisteme polimerice complexe, multicomponente;
- Identificarea modului de interacțiune sub radiație γ a materialelor componente din compozițiile polimerice studiate, în vederea extinderii aplicațiilor din domeniul radioprocésării industriale a compușilor macromoleculari;
- Caracterizarea funcționalității și evaluarea performanțelor materialelor obținute prin determinarea stabilității termice și la radiație, a rezistenței mecanice, a vitezei de transmitere a vaporilor de apă, a fracției de gel, dar și a proprietăților fizico-chimice și morfologice;
- Studiul cinetic al reacțiilor de oxidare și determinarea rezistenței la îmbătrânirea oxidativă a materialelor polimerice sub acțiunea factorilor de solicitare precum energia termică și iradierea gama;

Radioprocесarea materialelor polimerice

- Îmbunătățirea stabilității termice și la radiație a amestecurilor PLA/SIS și a amestecurilor pe bază de EPDM pentru aplicații de ambalare și radiosterilizare;
- Extinderea durabilității și a limitelor de funcționalitate a materialelor investigate în condiții de degradare accelerată în scopul obținerii de produse durabile destinate aplicațiilor spațiale și a celor care necesită radiosterilizare sau rezistență sporită la uzură;
- Integrarea materialelor biodegradabile precum biopolimerul PLA și aditivi naturali (acid cafeic, acid vanilic, acid galic, acid rozmarinic) în formulările studiate pentru aplicații de ambalare și medicale, în sprijinul dezvoltării eco-industriale;
- Evaluarea eficacității compușilor stabilizatori sub formă de antioxidanți, nanoumpluturi și aditivi funcționali, prin analiza contribuției lor asupra stabilității formulărilor și sistemelor studiate, utilizând tehnica avansată de chemiluminescență;
- Dezvoltarea unei tehnologii optime de procesare cu radiații γ a sistemelor EPDM/TMPTA pentru extinderea aplicațiilor EPDM în domeniul spațial sau nuclear;
- Evaluarea potențialului de reciclare radiochimică a deșeurilor de elastomeri exemplificat de sistemul EPDM/IIR.

1.2. Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat, „*RADIOPROCESAREA MATERIALELOR POLIMERICE*” este structurată în patru capitole (parți) principale:

- **Capitolul 1** al tezei de doctorat, intitulat „*Obiectivele și elementele de originalitate ale tezei de doctorat*” prezintă scopul general al lucrării în conformitate cu principalele obiective urmărite în cadrul cercetării experimentale cu accent asupra extinderii aplicațiilor tehnicii de radioprocесare în domeniul materialelor polimerice.
- **Capitolul 2** al lucrării, „*Stadiul actual al cercetării în domeniul radioprocесării compușilor macromoleculari*” este divizat în trei subcapitole. Primul subcapitol prezintă informații recente referitoare la importanța dezvoltării de materiale polimerice și compozite cu aplicații speciale, cu referire la materialele pe bază de biopolimer PLA și polimer de sinteză, EPDM, dar și aspecte semnificative privind strategiile de îmbunătățire sau de modificare a proprietăților funcționale, implicit a calității și performanțelor acestora, prin combinarea tehnicilor de procesare și compoundare, care conduc la diversificarea și aprofundarea aplicațiilor în domeniul materialelor polimerice speciale cu importante beneficii socio-economice. Al doilea subcapitol descrie diferite aspecte ale

Radioprocесarea materialelor polimerice

modificărilor radiochimice produse în materialele polimerice, incluzând prezentarea tehnologiilor de iradiere și avantajele procesării prin iradiere γ , explicarea amănunțită și identificarea efectelor radiolitice competitive și antagoniste induse de radiația γ în materialele polimerice, precum și prezentarea stadiului actual al aplicațiilor radioprocесării. Evidențind importanța tehnicii de procesare a compușilor macromoleculari asupra stabilității acestora, cel de-al treilea subcapitol se concentrează pe descrierea posibilităților de stabilizare a materialelor polimerice în condiții de degradare accelerată și descrie tehnicile de optimizare a stabilității termice și la radiație în conformitate cu aplicațiile propuse în cadrul studiului experimental.

- **Capitolul 3** intitulat „*Contribuții originale*” este consacrat cercetărilor originale proprii și este structurat în șase subcapitole, abordând trei direcții principale de cercetare implicând dezvoltarea de materiale polimerice și compozite noi concepute pentru a fi utilizate în: a) industria ambalării, b) industria spațială sau nucleară și c) în domeniul reciclării produselor polimerice. Capitolul include obiectivele, metodologia de lucru, tehnicile de investigare utilizate, rezultatele experimentale obținute, discuții cu privire la datele obținute și concluzii pentru fiecare dintre cele șase studii experimentale:
 1. Studiul calificării rezistenței termice a amestecurilor pe bază de PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale
 2. Contribuția agenților de stabilizare asupra disponibilității amestecurilor PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale
 3. Studiul stabilității termice și la radiație al nanocompozitelor polimerice pe bază de PLA/SIS modificate cu nanoparticule de silice
 4. Contribuția protectorilor de oxidare ecologici (acid galic și extract de rozmarin) asupra stabilității materialelor de ambalare pe bază de EPDM
 5. Valorificarea EPDM-ului prin reticulare sub acțiunea radiației ionizante pentru aplicații spațiale
 6. Caracterizarea degradabilității amestecurilor EPDM/IIR induse de radiația gama

Studiul “Contribuția agenților de stabilizare asupra disponibilității amestecurilor PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale” și „Studiul stabilității termice și la radiație al nanocompozitelor polimerice pe bază de PLA/SIS modificate cu nanoparticule de silice” urmăresc îmbunătățirea amestecurilor polimerice pe bază de PLA/SIS, obținute în cadrul

primului studiu, pentru aplicații de ambalare și medicale, folosind o tehnică originală de procesare, constând din aditivarea amestecurilor cu compuși stabilizatori și nanoumpluturi, urmată de obținerea materialelor compozite sau nanocompozite prin radioprocесare. Toate cele patru studii au în vedere valorificarea materialelor biodegradabile sau ecologice, fie prin utilizarea biopolimerului PLA, fie prin folosirea ca aditivi a antioxidanților naturali precum acidul rozmarinic, acidul galic, acidul vanilic și acidul cafeic care prezintă eficacitate *antirad* crescută, și care satisfac cerințele de garantare a sănătății și siguranței publice îndeplinind condițiile restrictive privind normele de mediu.

Capitolul 4, „*Concluzii generale și perspective de continuare a cercetării*”, prezintă principalele concluzii ale studiilor teoretic și experimental, incluzând perspective de continuare a cercetărilor întreprinse, conexe dezvoltării de noi materiale polimerice și compozite prin tehnica radioprocесării, cu proprietăți țintite, pentru aplicații speciale.

1.3. Elementele de originalitate ale tezei de doctorat

Elementele de originalitate ale tezei de doctorat constau în:

- Abordarea unor amestecuri/sisteme polimerice complexe nestudiate anterior în literatura de specialitate;
- Abordarea unei strategii inovative de optimizare a stabilității termice și la radiație a materialelor polimerice și compozite nou obținute;
- Integrarea materialelor biodegradabile în aplicații care necesită o durabilitate îndelungată sau rezistență ridicată la oxidare în condiții de solicitare intensă (radiosterilizare, aplicații de ambalare);
- Propunerea unei tehnologii originale de procesare cu radiații γ a materialelor pe bază de EPDM pentru aplicații din sectorul spațial și nuclear;
- Propunerea de alternative avantajoase de reciclare radiochimică a deșeurilor de elastomeri EPDM și IIR (cauciuc butilic).

CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL RADIOPROCESĂRII COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

2.1. Importanța dezvoltării de materiale polimerice și compozite cu aplicații speciale

2.1.1. Materiale polimerice și compozite utilizate în aplicații speciale

Industria materialelor polimerice și compozite reprezintă un domeniu cheie în dezvoltarea industrială necesitând o adaptare continuă la cerințele în schimbare permanentă ale pieței.

2.1.1.1. Materiale polimerice și compozite pe bază de acid polilactic

2.1.1.2. Materiale polimerice și compozite pe bază de terpolimer etilen-propilen-dienă

2.1.2. Obținerea și procesarea materialelor în relație cu proprietățile finale ale acestora

Tehnica de procesare a materialelor permite varierea proprietăților compușilor macromoleculari în scopul extinderii aplicațiilor lor actuale sau a obținerii unei noi aplicații țintă.

2.2. Aspecte relevante privind modificările radiochimice induse în materialele polimerice

2.2.1. Tehnologiile de iradiere și avantajele radioprocесării γ

În ultimele decenii, valorificarea procesului industrial de iradiere γ pentru obținerea unor caracteristici și particularități noi, specifice și țintite aplicațiilor comerciale de uz regulat sau a celor speciale a căpătat un interes major.

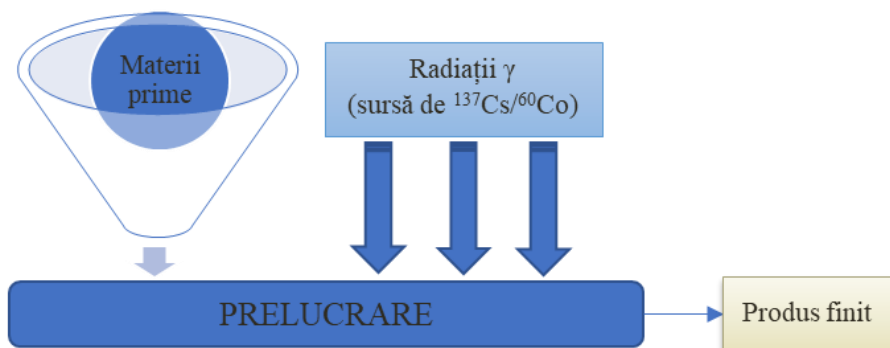


Figura 2.3. Reprezentarea simplificată a etapelor radioprocесării materialelor polimerice

Printre numeroasele avantaje tehnico-economice ale radioprocесarii se numără impactul de mediu redus, eficacitatea, controlul strict al parametrilor de procesare, versatilitate în ceea ce privește schimbările materialelor și ale condițiilor de expunere, diversitatea domeniilor sale de aplicare și nu în ultimul rând, ușurință de obținere a unor caracteristici de funcționalitate prestabilite.

2.2.2. Efectele induse de iradierea cu raze γ în materialele polimerice

Studiul efectelor radiației ionizante γ asupra polimerilor a devenit un domeniu de mare interes, mai ales datorită modificărilor semnificative pe care le produce asupra structurii și proprietăților fizico-chimice și biologice ale polimerilor. Aceste modificări se datorează în principiu diferenței mari dintre energia transferată materialului și energia de legătură care caracterizează stabilitatea compusului (Zaharescu și Jipa, 2013a; Zaharescu și Podină, 2003).

În timpul iradierii cu raze γ , materialul primește o cantitate semnificativă de energie pe unitatea de timp și de masă care este absorbită de pozițiile cele mai vulnerabile (atomi de carbon cuaternari, legături π , etc), ducând la formarea de radicalilor liberi. Astfel, în urma interacțiunii radiațiilor de înaltă energie cu materialele polimerice, au loc simultan două procese antagoniste desfășurate cu viteze relativ diferite, respectiv degradarea și reticularea, radicalii liberi fiind centre de inițiere pentru modificările induse în compusul macromolecular. Degradarea radiooxidativă cauzează pierderea ireversibilă a particularităților funcționale și scurtarea duratei de viață, în timp ce radioreticularea produce modificări favorabile.

Pentru a putea înțelege efectele radiolitice din materialele polimerice, este necesară o cunoaștere detaliată a mecanismelor chimice de modificare, dar și a proceselor de stabilizare sau de degradare.

În ansamblu, consecințele iradierii γ asupra materialelor pot fi considerate ca o sumă a efectelor simultane și concurente de scindare și de reticulare intervenite în timpul expunerii.

2.2.2.1. Degradarea radiooxidativă a polimerilor

2.2.2.2. Radioreticularea materialelor polimerice

2.2.2.3. Principalii factori de influență ai raportului degradare/reticulare

Raportul dintre procesul de degradare și cel de reticulare este puternic influențat de o serie de factori precum structura moleculară și natura polimerului, doza de iradiere absorbită, timpul de expunere, doza debit și alte condiții de iradiere.

2.2.2.4. Influența efectelor competitive de scindare și reticulare asupra proprietăților funcționale ale materialelor polimerice

Modificările moleculare induse de efectele competitive de scindare și reticulare schimbă proprietățile funcționale ale polimerilor, conducând la schimbări în comportamentul termic și al proprietăților mecanice și electrice ale materialelor polimerice.

2.2.2.5. Randamentul radiochimic de scindare și de reticulare

Este deosebit de importantă cunoașterea randamentelor de formare pentru producții de radioliză ai polimerilor, ca rezultat al structurii chimice implicate.

Prezenta teză de doctorat are un caracter complex, studiile experimentale realizate urmărind modificările radiochimice în sisteme polimerice multicomponente, incluzând constituenți cu tendințe antagoniste sub iradiere γ , de reticulare sau de degradare.

2.2.3. Aplicațiile radioprocесării

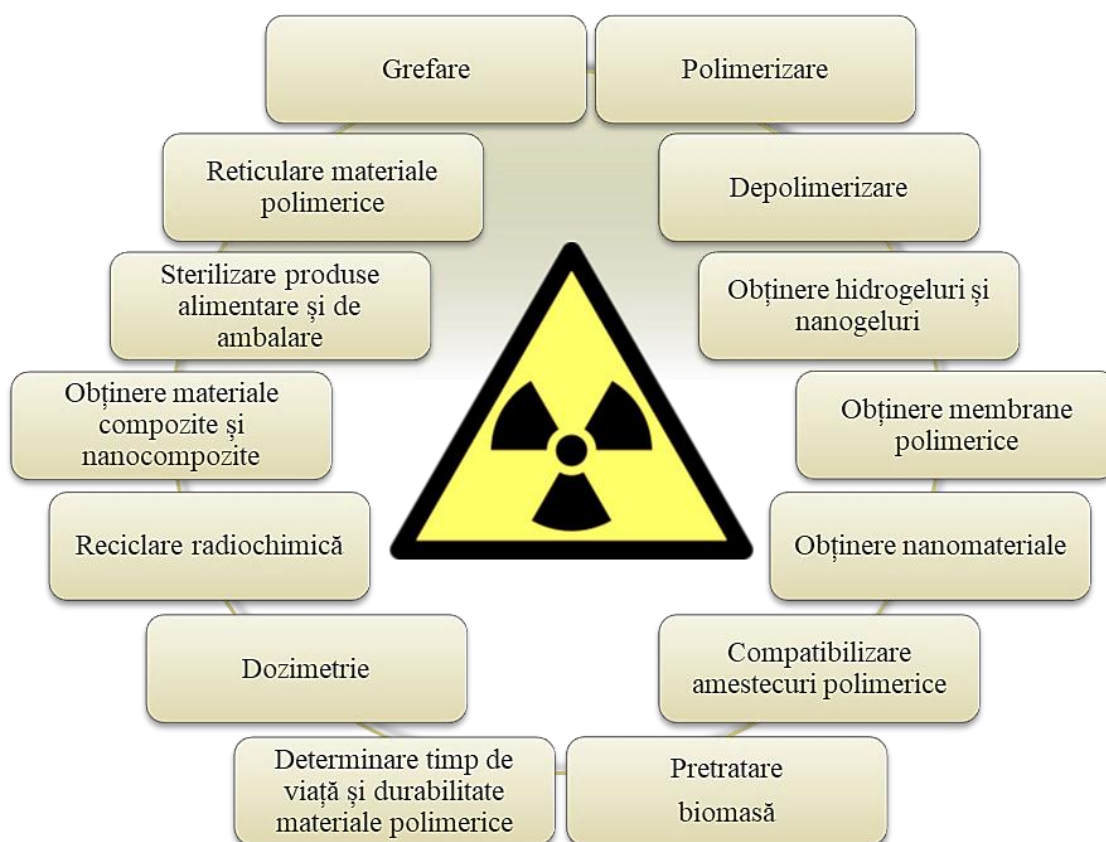


Figura 2.11. Aplicațiile radiației ionizante în procesarea materialelor (Zaharescu, 1999 ; Lungulescu, 2014; Zaharescu și Jipa, 2013a; Zaharescu și Jipa, 2013b; Przybytniak, 2017; Torun, 2017; Lungulescu et al., 2018; Kornacka, 201 ; Spadaro et al., 2017; Silvestre et al., 2017; Sonnier et al., 2017)

2.2.3.1. Aplicații ale tehnologiei de iradiere la ambalarea produselor

2.2.3.2. Aplicații industriale care au la bază procesul de reticulare prin iradiere γ

2.2.3.3. Aplicații care au la bază procesul de degradare

2.2.3.4. Alte aplicații ale radioprocésării

2.3. Stabilizarea materialelor polimerice la degradarea radiooxidativă

Durabilitatea materialului reprezintă o problemă majoră care intervine în numeroase domenii de utilizare.

Strategia adoptată de creștere a stabilității materialelor procesate radiochimic implică controlul vitezei globale de degradare generată de difuzia oxigenului în material. Strategia are la bază mecanismul de diminuare a competiției dintre degradare și reticulare în favoarea reticularii. Astfel, viteza de oxidare și cantitatea de radicali liberi poate fi variată în trei moduri diferite și complementare (Zaharescu et al., 2016a) care includ:

- Obținerea amestecurilor polimerice reticulate sub iradiere gama; (Abdel-Hakim et al., 2019; Nagasawa et al., 2011; Blanco et al., 2017);
- Aditivarea polimerilor cu compuși stabilizatori; (Boersma, 2006; Jeon et al., 2007; Kirschweng et al., 2017b; Rivaton et al., 2006; Zaharescu et al., 2019; Zaharescu et al., 2020a);
- Iradierea la doză debit ridicată. (Gillen și Clough, 1989; Baccaro și Buontempo, 1992; Zaharescu et al., 2000)

2.3.1. Obținerea amestecurilor polimerice reticulate prin iradiere γ

Amestecarea polimerilor urmată de radioprocésare reprezintă o tehnică utilă de obținere a materialelor polimerice și compozite noi, cu proprietăți prestabilite (Malinowski et al., 2011; Sonnier et al., 2017; Zaharescu et al., 2018a). Obținerea amestecurilor reticulate sub iradiere γ are la bază formarea unor legături covalente noi la interfața dintre componentele de amestecare.

2.3.2. Aditivarea materialelor polimerice cu compuși stabilizatori

Aditivarea materialelor sau a amestecurilor polimerice care prezintă grad de stabilitate scăzut, cu compuși stabilizatori, reprezintă una din principalele tehnici de îmbunătățire a rezistenței la oxidare, conducând la obținerea materialelor compozite sau nanocompozite noi, prin iradiere gama.

2.3.2.1. Efectul de stabilizare radiooxidativă al antioxidanților asupra materialelor polimerice

Studiul de față pune în evidență efectul de stabilizare al antioxidanților primari în condiții de degradare accelerată inițiată de tratament termic și de raze γ asupra materialelor polimerice.

Mecanismul de stabilizare radiooxidativă a polimerilor în prezența aerului și a antioxidanților primari este unul complex. Antioxidanții de acest tip funcționează prin donarea unui atom reactiv de hidrogen radicalului liber (alchil sau peroxil). Astfel, aceștia întrerup lanțul de propagare al oxidării prin captarea eficientă a radicalilor liberi din sistem, blocarea reactivității acestora, urmată de dezactivarea lor.

2.3.2.2. Aditivi funcționali

Mecanismul de stabilizare al aditivilor funcționali asupra polimerilor, are la bază scindarea simultană a legăturilor duble din monomer și a celor aparținând fazelor de polimer și utilizarea lor ca sursă principală de radicali pentru recombinație radicalică în scopul creării de punți intermoleculare între lanțurile macromoleculare, asigurând o diminuare semnificativă a vitezei de pătrundere a oxigenului și contribuind la creșterea conținutului de fază rezistentă.

2.3.2.3. Nanoparticule sau nanoumpluturi

Eficacitatea de protecție a nanoparticulelor are la bază o interacțiune favorabilă între faza anorganică (nanoparticule) și faza organică (substratul polimeric), prin crearea de legături covalente noi stabilite la interfață, ce conduce la îmbunătățirea stabilității termooxidative, radiooxidative și implicit a durabilității materialului compozit sau nanocompozit în condiții de exploatare extreme (Lungulescu et al., 2014).

2.3.3. Expunerea materialelor polimerice la doză debit mare

Doza debit influențează raportul dintre procesul de reticulare și cel de degradare. O doză debit mare de iradiere determină o viteză de oxidare scăzută, favorizând procesul de reticulare și implicit de stabilizare radiooxidativă a materialului (Hacıoglu et al. 2013).

CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII ORIGINALE

3.1. Studiul calificării termice a amestecurilor pe bază de PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale

3.1.1. Obiective

Studiul experimental a avut ca obiective principale obținerea materialelor polimerice noi PLA/SIS (acid polilactic/copolimer stiren-izopren-stiren) și evaluarea influenței raportului de amestecare al SIS în matricea biopolimerică asupra stabilității termice și radiochimice a acestora pentru aplicații din domeniul ambalării și al radiosterilizării.

3.1.2. Materiale și prepararea probelor

3.1.2.1. Materiale

Materialele de bază pentru acest studiu experimental au fost amestecuri de acid polilactic, folosit ca matrice biopolimerică și copolimer stiren-izopren-stiren D1165 PT (SIS), utilizat ca termoplastice de prelucrare al PLA în timpul topirii.

3.1.2.2. Prepararea probelor

Obținerea amestecurilor

Amestecurile cu conținut de 10, 20 și respectiv 30 % SIS față de PLA au fost obținute prin extrudare, la o temperatură de 180 °C.

Obținerea epruvetelor

După întărirea topiturilor (atât amestecuri, cât și componente individuale), acestea au fost presate pentru a obține plăci și filme.

Îmbătrânirea în mediu de radiații ionizante

Expunerea la radiații γ a fost realizată în aer, la temperatura camerei, într-o instalație de iradiere de tip Sanguis Ob Servo (Ungaria) prevăzută cu o sursă ^{60}Co , la patru doze (D) totale de absorbție: 0, 10, 25 și 50 kGy și la o doză debit ridicată de 0,8 kGy h⁻¹, pentru a favoriza procesul de reticulare.

3.1.3. Tehnici de investigare

3.1.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL)/ calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Chemiluminescență (CL)

Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)

3.1.3.2. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR

Rezultate și discuții

3.1.3.3. Caracterizarea stabilității termice și la iradiere prin analiză de chemiluminescență (CL)

Caracterizarea termică a contribuției componentelor este descrisă în Fig. 3.3. Creșterea fracției de SIS în amestecurile PLA/SIS determină extinderea oxidării. Acest lucru este demonstrat de intensificările progresive ale intensității emisiilor CL.

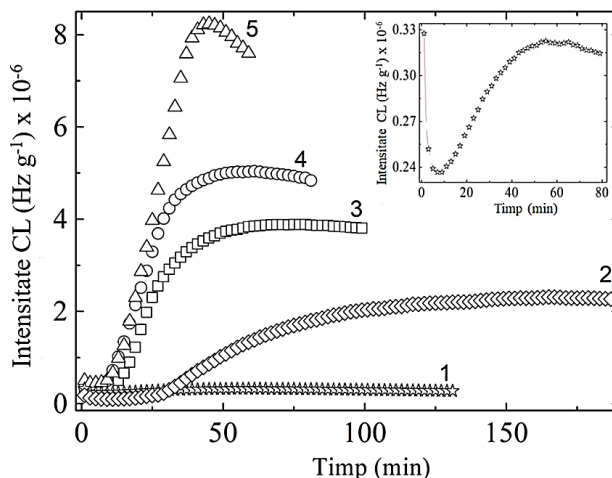


Figura 3.3. Curbele CL izoterme înregistrate pe probe neiradiate de: (1) PLA, (2) PLA/10SIS, (3) PLA/20SIS, (4) PLA/30SIS, (5) SIS. Temperatura de testare: 150 °C

În cazul probelor iradiate, intensitatea emisiei de CL crește cu creșterea dozei de iradiere (Fig. 3.5), având cele mai scăzute valori pentru amestecul PLA/10SIS. De asemenea, compoziția PLA/10SIS (Fig. 3.5.a) prezintă timpi de degradare similari și scăzuți în intervalul de doză 10-50 kGy. Efectele observate pot fi explicate de o interacțiune favorabilă a moleculelor SIS cu matricea PLA sub iradiere gama, prin formarea reticulărilor PLA-SIS ce limitează difuzia oxigenului în material.

Radioprocесarea materialelor polimerice

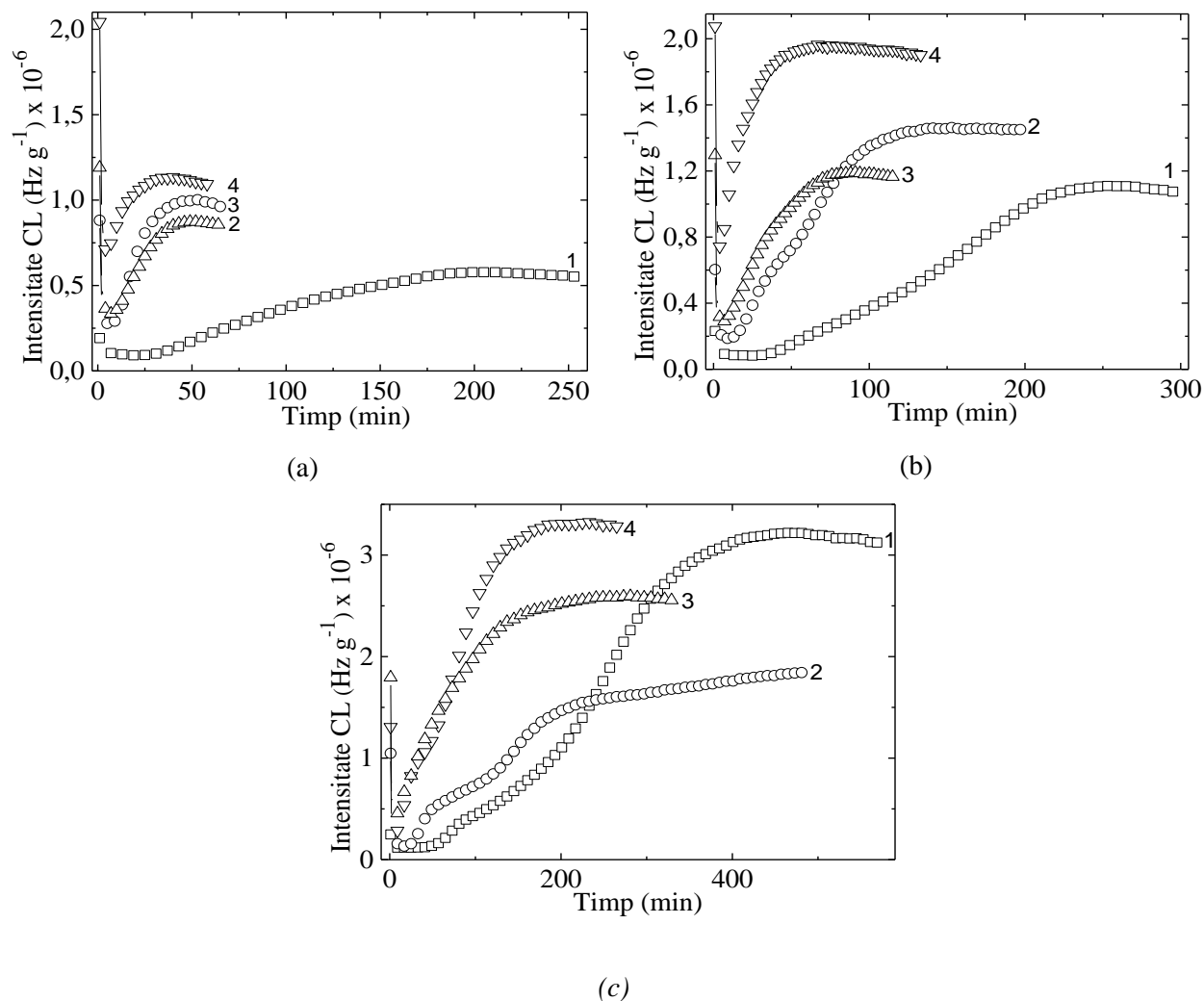


Figura 3.5. Curbele de CL izoterme înregistrate pe amestecuri PLA/SIS: (a) PLA/10SIS, (b) PLA/20SIS, (c) PLA/30SIS, iradiate la diferite doze: (1) 0 kGy, (2) 10 kGy, (3) 25 kGy, (4) 50 kGy. Temperatura de testare: 150 °C

3.1.3.4. Caracterizarea comportamentului termic prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

3.1.3.5. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR)

Rezultatele obținute din analiza FTIR sunt prezentate în Fig. 3.10, în cadrul căreia este evidențiată acumularea de produși care conțin grupări carbonil. Acestea confirmă că o concentrație mai scăzută de elastomer determină o mai bună rezistență la oxidare. Valoarea constant redusă a indicelui de carbonil obținut pentru PLA confirmă faptul că această componentă de amestecare nu urmează un mecanism radicalic prin care să se obțină intermediari

care conțin oxigen.

Doza de iradiere inferioară (25 kGy) caracterizează condițiile de sterilizare. Acesta poate fi asociată expunerii materialului la condiții de oxidare avansată. Adăugarea SIS în amestecurile bazate pe PLA este benefică pentru componenta majoritară, deoarece produsele prezintă parametri îmbunătățiți de procesare.

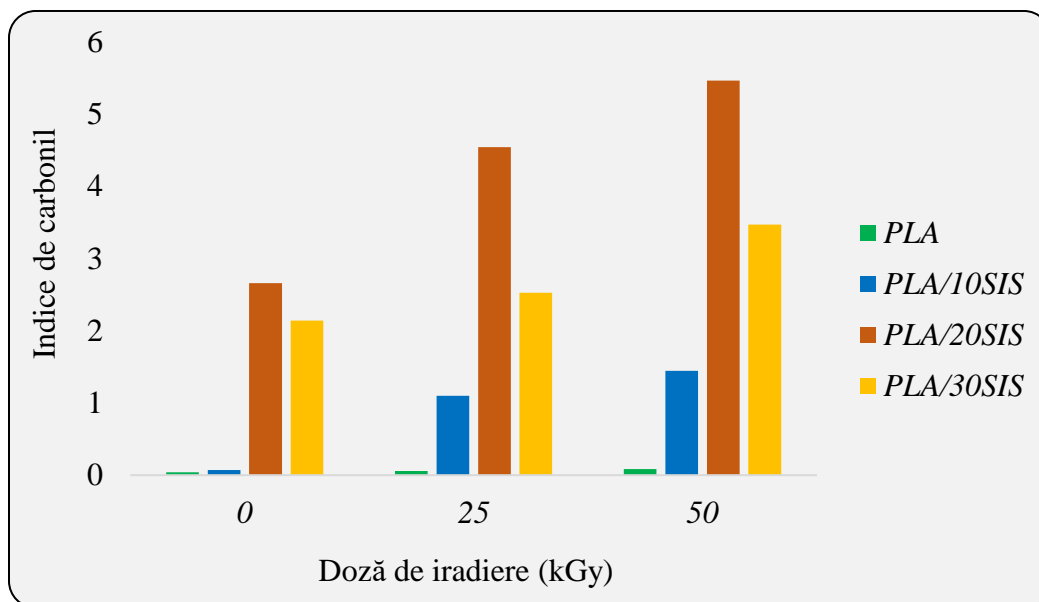


Figura 3.10. Variația indicelui de carbonil (referință 1452 cm^{-1}) cu doza de iradiere pentru PLA și amestecurile PLA/SIS

3.1.4. Concluzii

În cadrul acestei cercetări, au fost obținute materiale polimerice noi PLA/SIS pentru care s-a studiat efectul raportului de amestecare a copolimerului stiren-izopren-stiren în matricea PLA, prin evaluarea stabilității termice și radiochimice a acestora. Adăugarea elastomerului SIS în matricea biopolimerică în proporție de 10% prezintă rezultate optime privind stabilitatea termică și la iradiere, la doza standard de radiosterilizare (25 kGy), dar și parametri îmbunătățiți de procesare pentru fabricarea materialelor de ambalare sterile și a articolelor de uz medical.

3.2. Contribuția agenților de stabilizare asupra disponibilității amestecurilor PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale

3.2.1. Obiective

Această cercetare a urmărit dezvoltarea de materiale compozite noi cu matrice biopolimerică și stabilizatori ecologici și evaluarea eficienței antioxidanților naturali asupra stabilității termice și la radiație a amestecului PLA/30SIS dezvoltat anterior, comparativ cu cea a unui antioxidant de sinteză.

3.2.2. Materiale și prepararea probelor

3.2.2.1. Materiale

Prezentul studiu a fost efectuat utilizând materiale compozite constând din acid polilactic (PLA), copolimer stiren-izopren-stiren (SIS), acid acrilic (AA) folosit ca agent de reticulare, acizi polifenolici naturali respectiv acid cafeic (AC) și acid vanilic (AV) cu rol de stabilizatori naturali, dar și Irganox 1076-C₃₅H₆₂O₃, cu rol de antioxidant de sinteză.

3.2.2.2. Prepararea probelor

Obținerea materialelor compozite

Materialele compozite au fost obținute prin amestecarea în topitură a componentelor PLA, SIS, 0,5% AA și 0,5% antioxidant (AC, AV, Irganox 1076), raportul de amestecare PLA/SIS/AA/AO fiind de 70/29/0,5/0,5.

Obținerea epruvetelor și pregătirea probelor pentru investigații

Expunerea la radiații ionizante γ

3.2.3. Tehnici de investigare

3.2.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL) și calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Chemiluminescență (CL)

Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)

3.2.3.2. Caracterizare fizico-chimică prin analiză FTIR

3.2.4. Rezultate și discuții

3.2.4.1. Studiul comportării termice și la radiație prin metoda de chemiluminescență

Chemiluminescență neizotermă

Determinările de chemiluminescență (Fig. 3.13. și Fig. 3.18) indică valori ale timpului de inducție a oxidării (OIT) și ale temperaturii de debut a oxidării (OOT) mai ridicate în cazul compozițiilor cu antioxidanți, ordonând stabilitatea termică a materialelor compozite în următoarea secvență:

PLA/SIS/AA control < PLA/SIS/AA/AV < PLA/SIS/AA/AC < PLA/SIS/AA/Irganox

1076

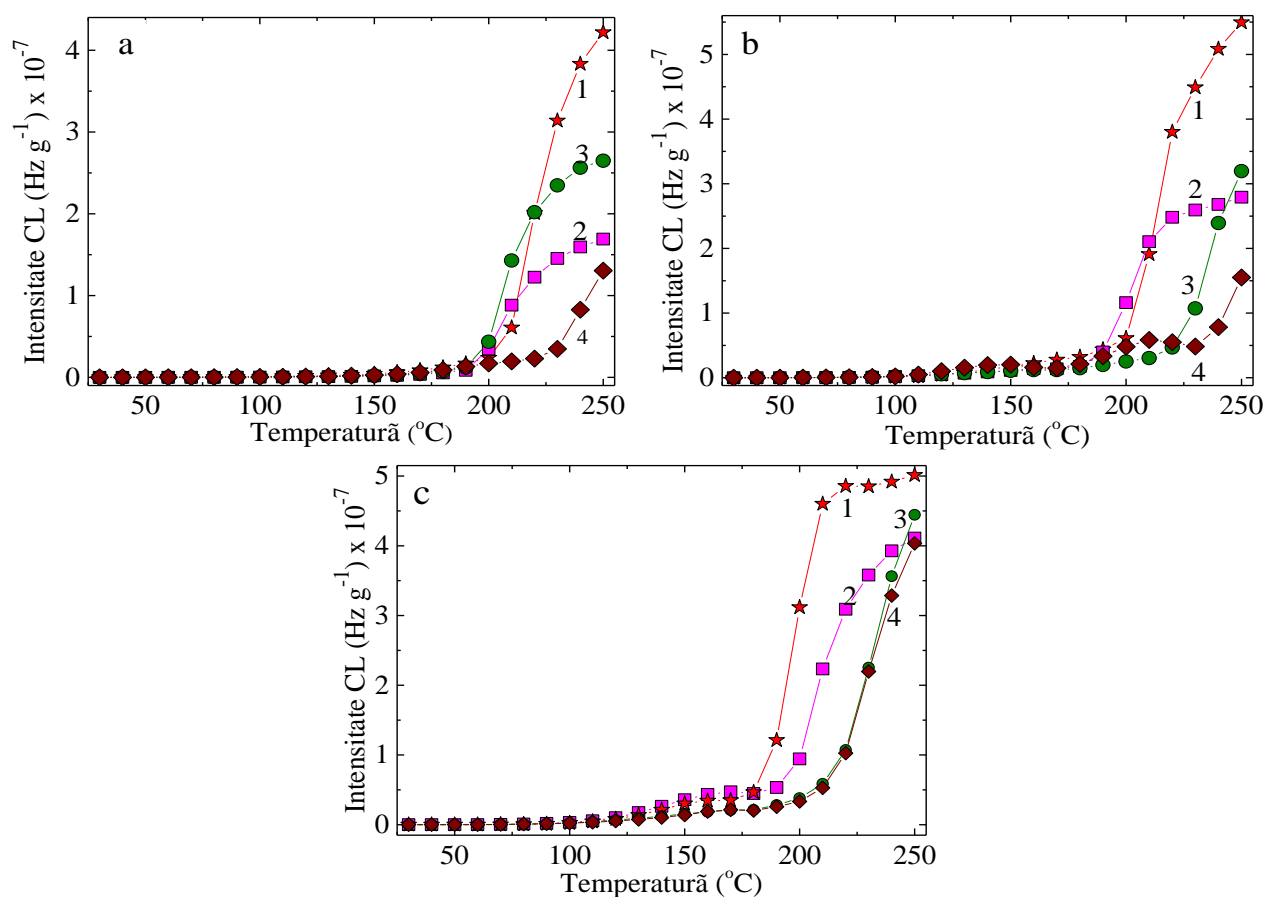


Figura 3.13. Spectrele CL neizoterme înregistrate pentru compozitele PLA/SIS la diferite doze de iradiere. Viteza de încălzire: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) 0 kGy, (b) 25 kGy; (c) 50 kGy. (1) control, (2) acid vanilic, (3) acid cafeic, (4) Irganox 1076

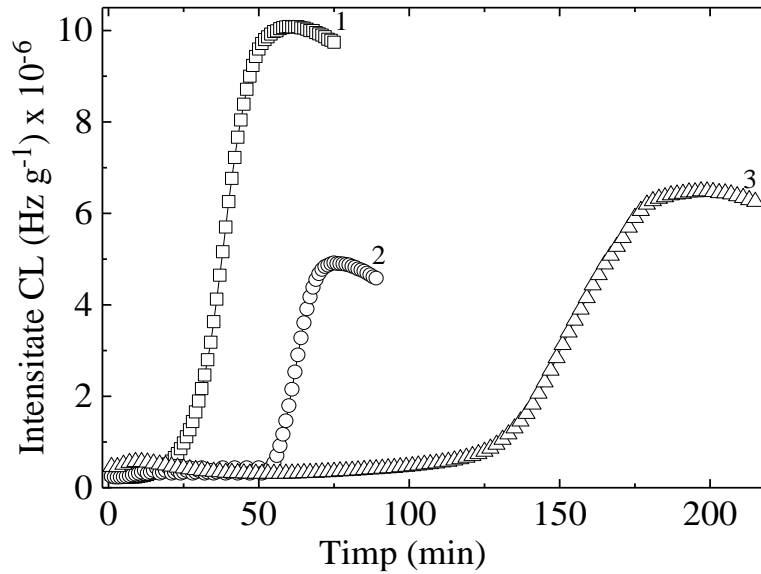
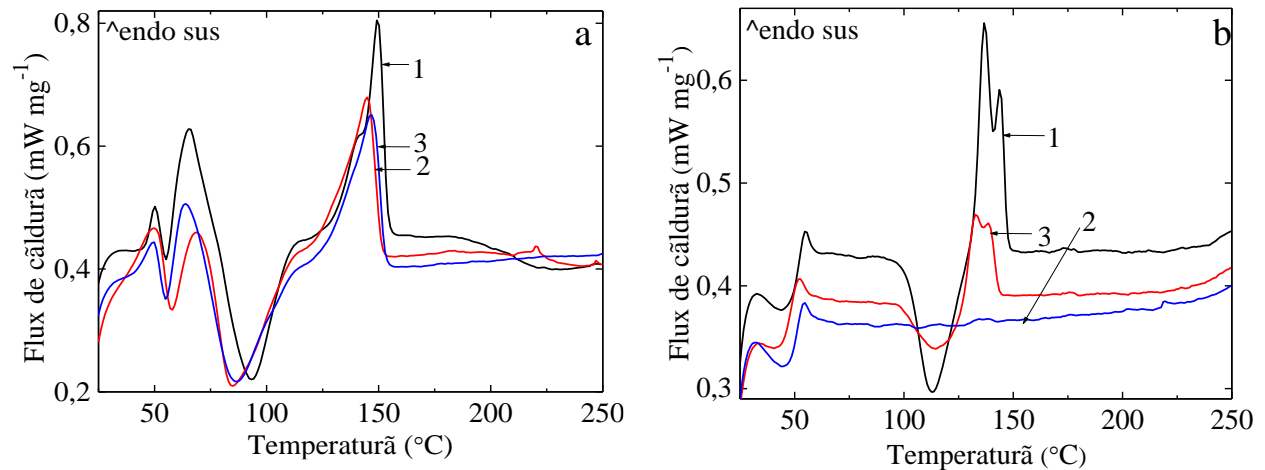


Figura 3.18. Spectrele CL izoterme înregistrate pentru compozițiile PLA/SIS iradiate la doza de 25 kGy, având diferite stări de stabilizare (1) PLA/SIS/AA, (2) PLA/SIS/AA/AV, (3) PLA/SIS/AA/AC. Temperatura de testare: 140 °C.

3.2.4.2. Caracterizarea comportamentului termic prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Investigațiile DSC evidențiază contribuțiile deosebite ale acizilor vanilic și cafeic asupra proprietăților termice, rezistenței la oxidare și a cristalinității materialelor investigate (Fig. 3.19).



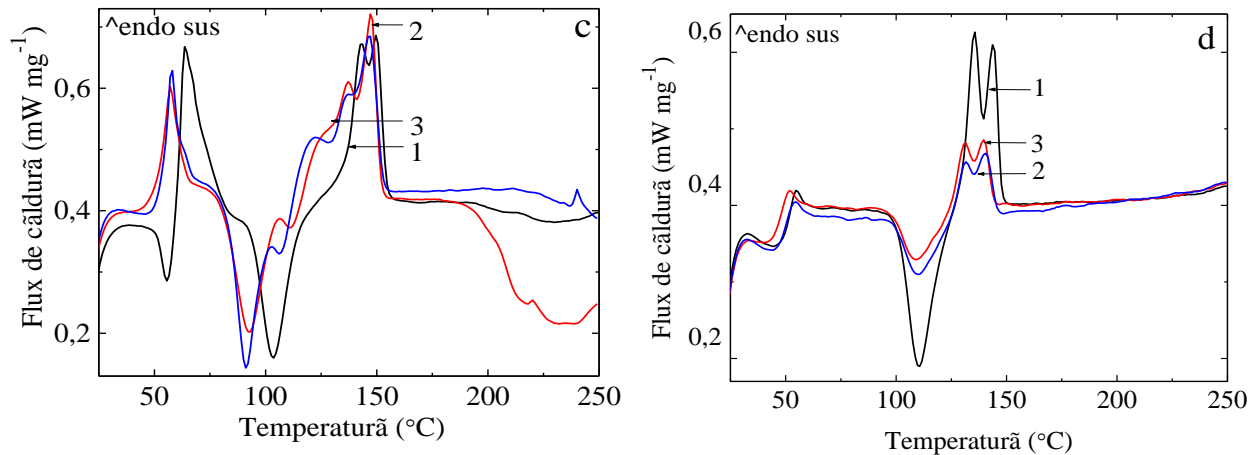


Figura 3.19. Curbele DSC înregistrate pentru formulările pe bază de PLA/SIS:(a) doza 0 kGy, prima scanare; (b) doza 0 kGy, a doua scanare; (c) doza 25 kGy, prima scanare; (d) doza 25 kGy; a doua scanare. (1) PLA/SIS/AA, (2) PLA/SIS/AA/AV, (3) PLA/SIS/AA/AC. Viteza de încălzire: 10 °C/min

3.2.4.3. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR)

Analiza FTIR face evidentă eficiența antirad a acidului cafeic, comparativ cu cea a acidului vanilic. Capacitatea de stabilizare a acestor compuși este legată de abilitatea lor de a capta inițiatorii de degradare, apăruiți majoritar prin scindarea lanțurilor SIS.

3.2.5. Concluzii

În cadrul acestui studiu s-a constatat că selecția celor doi polifenoli conduce la îmbunătățirea stabilității amestecurilor PLA/30SIS dezvoltate. Materialele compozite nou obținute sunt stabile la degradare accelerată în timpul radioprocésării și post-iradiere, fiind adecvate pentru fabricarea produselor ecologice de uz casnic și medical (ambalaje alimentare, sticle de băuturi, jucării sau îmbrăcăminte și produse medicale sterile).

3.3. Studiul stabilității termice și la radiație al nanocompozitelor polimerice pe bază de PLA/SIS modificate cu nanoparticule de silice

3.3.1. Obiective

Acest studiu își propune obținerea unor materiale nanocompozite noi, PLA/30SIS/n-SiO₂ și analiza contribuției nanoparticulelor de silice asupra stabilității materialelor polimerice pe bază de PLA/30SIS dezvoltate anterior, în condiții de mediu severe, pentru aplicații medicale, de ambalare, de radiosterilizare, sau pentru producția materialelor durabile.

3.3.2. Materiale și prepararea probelor

3.3.2.1. Materiale

3.3.2.2. Prepararea probelor

Obținerea materialelor compozite

Nanocompozitele hibride PLA/SIS/n-SiO₂ au fost obținute prin amestecarea în topitură a PLA, 30% SIS și încorporarea SiO₂ în patru concentrații diferite (0%, 3%, 5% și 10%).

Obținerea epruvetelor și pregătirea probelor pentru investigații

Expunerea la radiații ionizante γ

3.3.3. Tehnici de investigare

3.3.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL)

3.3.3.2. Evaluarea fracției de gel prin reprezentare Charlesby–Pinner

3.3.3.3. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR

3.3.3.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

3.3.3.5. Determinarea vitezei de transmitere a vaporilor de apă

3.3.4. Rezultate și discuții

3.3.4.1. Caracterizarea stabilității termice prin analiză de chemiluminescență (CL)

Chemiluminescență izotermă

Spectrele CL izoterme demonstrează performanțele termice superioare ale materialelor PLA/30SIS ranforsate cu SiO₂ prin creșterea de aproximativ 9 ori a timpului de inducție a oxidării (OIT) pentru hibridul PLA/30SIS/10-SiO₂, față de compoziția nemodificată (Fig. 3.23). Aceasta dovedește capacitatea nanoparticulelor de a capta eficient intermediarii de degradare înainte de reacția acestora cu oxigenul liber și de a întârzia procesul de îmbătrânire.

Radioprocесarea materialelor polimerice

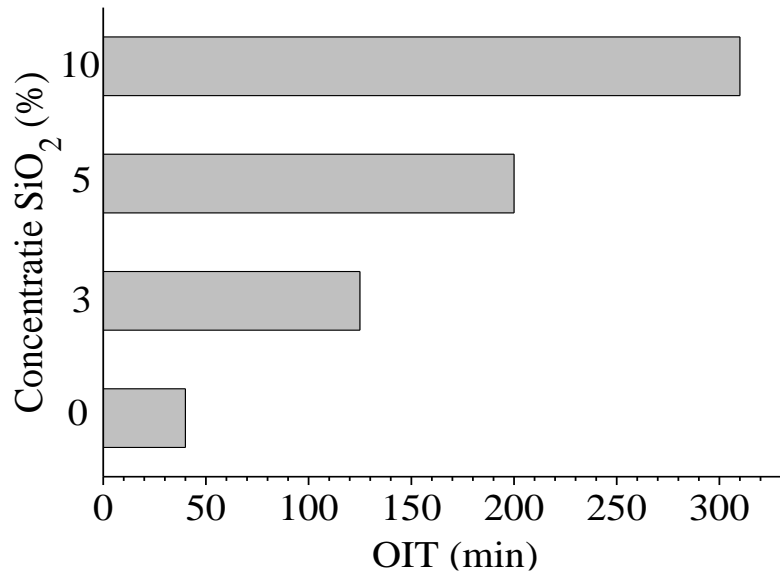


Figura 3.23. Timpii de inducție a oxidării pentru materialele nanocompozite PLA/30SIS/n-SiO₂ obținuți prin măsurători CL izoterme la temperatura de 150 °C

Chemiluminescență neizotermă

Fig. 3.25 explică evoluția degradării oxidative a materialelor inițiale, în care dioxidul de siliciu este agentul stabilizator.

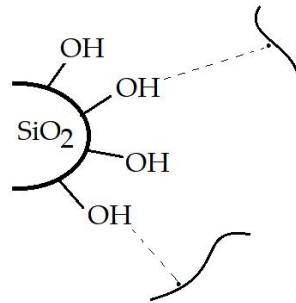


Figura 3.25. Ilustrarea interacțiunii de bază dintre particulele de silice și radicalii liberi din sistem

Pentru toate vitezele de încălzire (Fig. 3.27), intensitatea emisiei CL scade cu creșterea concentrației de silice:

$$0\% < 3\% < 5\% < 10\%$$

Radioprocесarea materialelor polimerice

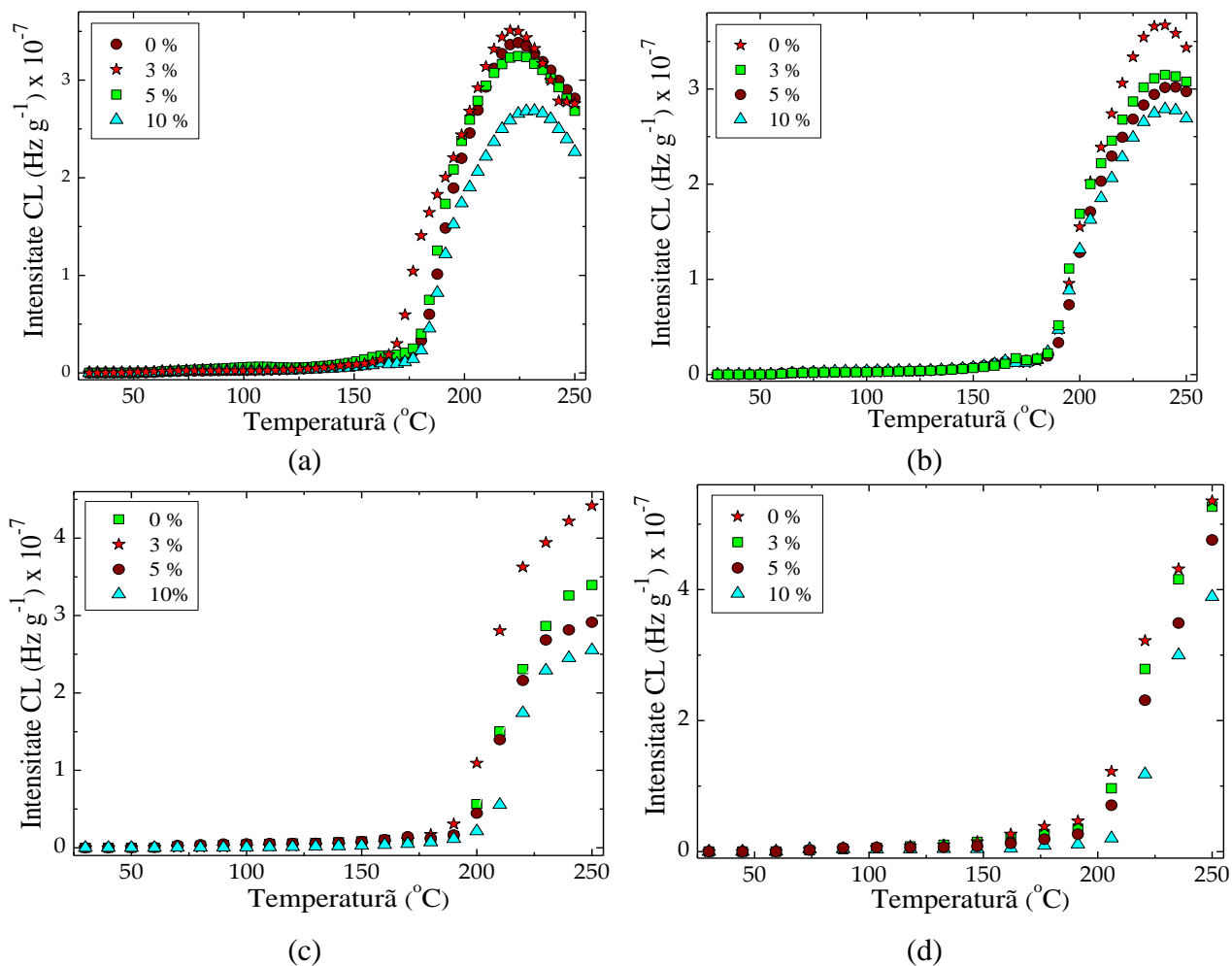


Figura 3.27. Spectrele CL neizoterme înregistrate pentru probele iradiate de PLA/30 SIS în prezența silicei, la doza de 25 de kGy. Viteze de încălzire: (a) 3,7 °C min⁻¹; (b) 5 °C min⁻¹; (c) 10 °C min⁻¹; (d) 15 °C min⁻¹.

Tabelul 3.9. Valorile OOT pentru oxidarea amestecurilor PLA/30SIS ranforsate cu nanoparticule de SiO₂ obținute prin chemiluminescență neizotermă

D (kGy)	SiO ₂ (%)	OOT (°C)			
		3,7 °C min ⁻¹	5,0 °C min ⁻¹	10,0 °C min ⁻¹	15,0 °C min ⁻¹
0	0	170	175	177	187
	3	175	190	205	210
	5	177	191	208	215
	10	187	192	210	218
25	0	150	165	184	192
	3	157	168	181	186
	5	162	175	185	192
	10	172	181	195	202

Din Tabelul 3.9 se observă că augmentarea conținutului de silice pana la 10% induce creșterea valorilor OOT cu aproximativ 15%.

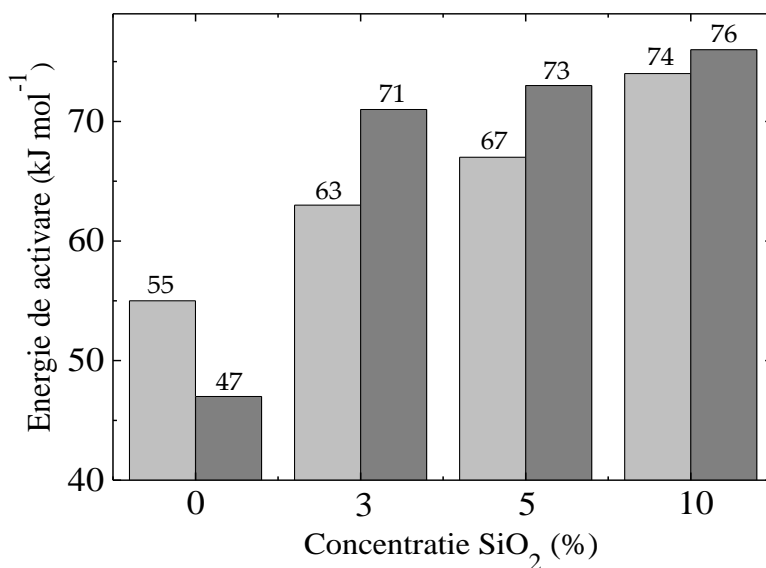


Figura 3.28. Histograma energiilor de activare calculate pentru oxidarea PLA/30SIS/n-SiO₂. Legenda: (gri deschis): probe neiradiate; (gri închis): probe iradiate la 25 kGy

Valorile obținute pentru energia de activare a degradării termice (Fig. 3.28) întăresc ideea că iradiere îmbunătățește rezistența la oxidare. Eficiența de stabilizare a nanoparticulelor poate fi explicată prin crearea de legături noi covalente la interfața dintre faza anorganică și cea organică.

3.3.4.2. Evaluarea fracției de gel prin reprezentare Charlesby–Pinner

3.3.4.3. Caracterizarea fizico-chimică prin analiză FTIR

3.3.4.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Comparând imaginile SEM ilustrate pentru materialele iradiate și pentru cele neiradiate Fig. 3.32, se constată că prezența silicei în probele de PLA/30SIS favorizează procesul de reticulare ușoară sub radiație γ , și face posibilă compactarea celor doua faze polimerice.

Radioprocесarea materialelor polimerice

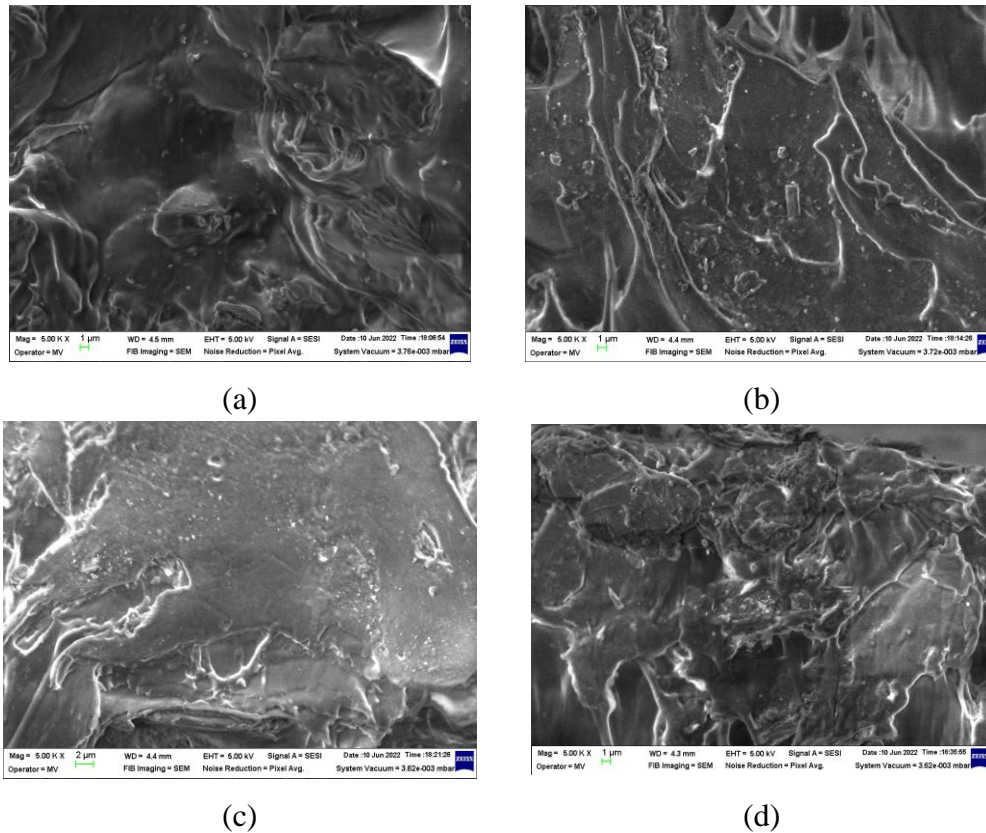


Figura 3.32. Imagini SEM ale probelor PLA/30SIS iradiate la 25 de kGy. Compoziții: (a) control; (b) SiO₂ 3 %, (c) SiO₂ 5 %, (d) SiO₂ 10 %. Magnificare: 5,000

3.3.4.5. Determinarea vitezei de transmitere a vaporilor de apă

Valorile WVTR obținute pentru sistemele investigate dovedesc capacitatea acestora de a rezista mai bine la transmisia de umiditate atunci când nanoparticulele de SiO₂ sunt în concentrație ridicată

3.3.5. Concluzii

În concluzie, adăugarea silicei în proporție de 10% reprezintă o soluție adecvată pentru extinderea durabilității materialelor pe bază de PLA/SIS în condiții de degradare accelerată. Nanocompozitele obținute pot fi integrate cu succes în sectorul produselor rezistente la radiosterilizare (materiale de ambalare, îmbrăcăminte medicală, recipiente pentru industria farmaceutică și cosmetică), dar și rezistente la uzură pe termen lung (accesorii auto, capace de protecție, garnituri de etanșare, componente de cablaj).

3.4. Contribuția protectorilor de oxidare ecologici asupra stabilității materialelor de ambalare pe bază de EPDM

3.4.1. Obiective

Scopul principal al acestui studiu îl reprezintă obținerea materialelor compozite noi pe bază de polimer de sinteză, EPDM (etilen-propilen-dienă), și antioxidanți naturali cu structură fenolică, acid galic (AG) și extract de rozmarin (ER). De asemenea, studiul a urmărit evaluarea efectului de stabilizare termică și radiooxidativă al protectorilor de oxidare asupra materialelor pe bază de EPDM pentru aplicații de ambalare și de radiosterilizare.

3.4.2. Materiale și metode

3.4.2.1. Materiale

În acest studiu experimental, materialul de bază utilizat a fost terpolimerul etilen-propilen-dienă, alături de antioxidanți naturali precum acidul galic (AG) și extractul de rozmarin (ER).

3.4.2.2. Prepararea probelor

Obținerea materialelor compozite

Pregătirea probelor pentru investigații

Pentru obținerea filmelor polimerice s-au preparat soluții de EPDM în cloroform, modificate cu 1% antioxidant.

Expunerea la radiații ionizante γ și la factori agresivi de mediu

Probele au fost îmbătrânite în mediu de radiații ionizante prin procedura de acumulare a dozei, dar și îmbătrânite climatic și UV, folosind o cameră de îmbătrânire artificială cu xenon.

3.4.3. Tehnici de investigare

3.4.3.1. Caracterizarea comportamentului termic prin chemiluminescență (CL)

3.4.3.2. Analiza FTIR

3.4.4. Rezultate și discuții

3.4.4.1. Caracterizarea comportamentului termic prin analiză de chemiluminescență neizotermă

Evoluția curbelor CL descrie efectul de captare al radicalilor liberi de către antioxidanți și blocarea acestora, simultană cu inhibarea reacției care are loc între radicalii liberi și oxigen. Intensitatea emisiai de CL este direct proporțională cu concentrația grupărilor oxidate radioinduse și cu concentrația de radicali liberi din sistem.

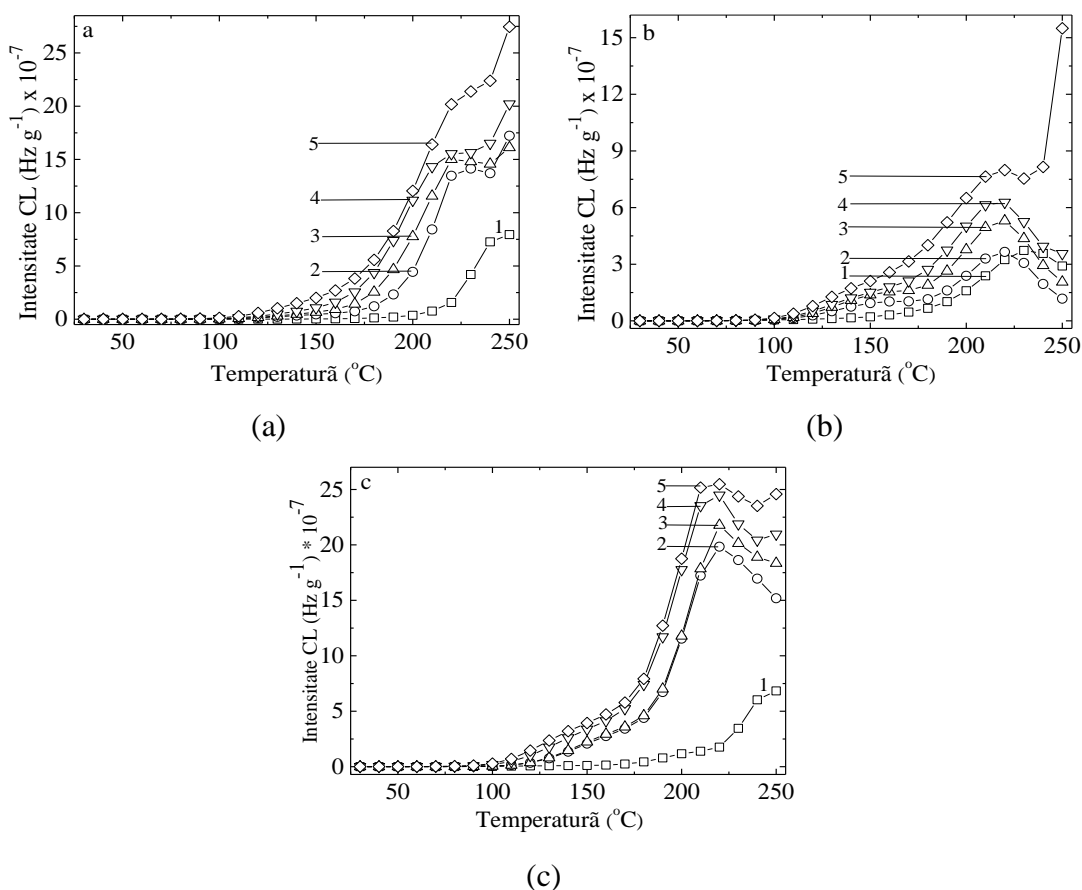


Figura 3.34. Spectrele CL neizoterme înregistrate pe probe de EPDM iradiate la diferite doze de iradiere. Viteza de încălzire: 3,7°C min⁻¹; (a) EPDM, (b) EPDM/AG, (c) EPDM/ER; (1) 0 kGy, (2) 25 kGy, (3) 50 kGy, (4) 100 kGy, (5) 200 kGy

Fig. 3.34 relevă eficiența crescută a antioxidanților în stabilizarea matricei EPDM sub acțiunea radiației gama de până la 200 kGy.

Valorile mai bune ale energiei de activare (Fig. 3.35) și ale indicilor de carbonil și de hidroxil (Fig. 3.36) pentru compozitul EPDM/AG, față de compozitul EPDM/ER, pot fi explicate

de conținutului mai ridicat de protoni fenolici reactivi din structura acidului galic, capabili să capteze radicalii liberi (alchil și peroxil) rezultați din degradarea accelerată a EPDM.

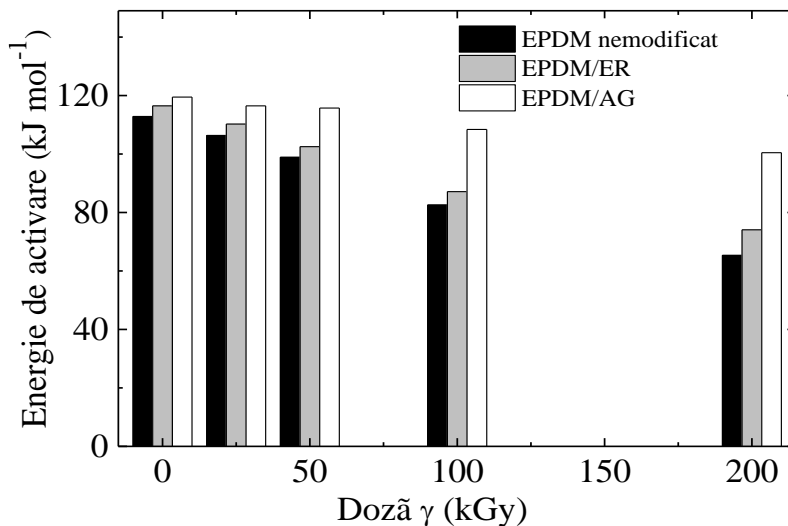
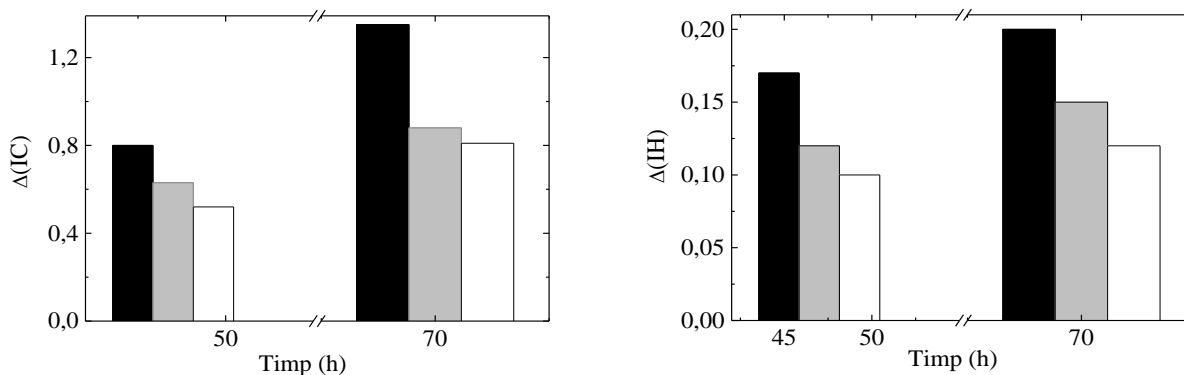


Figura 3.35. Energiile de activare ale EPDM-ului neiradiat/iradiat în prezența celor doi stabilizatori

3.4.4.2. Caracterizarea fizico-chimică prin spectroscopie în infraroșu (FTIR)/ Determinarea indicilor de carbonil și de hidroxil prin analiză FTIR

Iradierea gama la doză debit ridicată potențează efectul stabilizatorilor, limitând difuzia oxigenului in material.



Tratament de îmbătrânire termică și cu radiație UV

Radioprocесarea materialelor polimerice

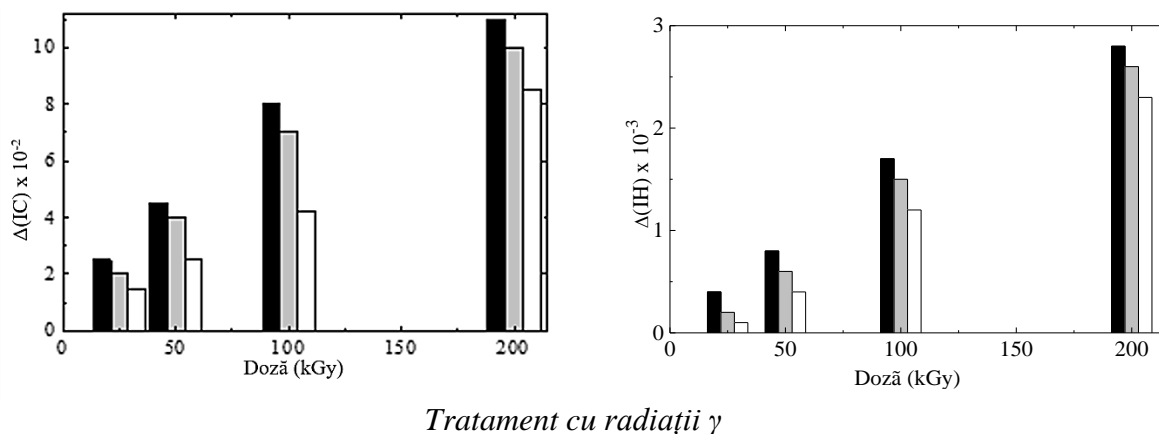


Figura 3.36. Evoluția indicilor de carbonil (CI) și de hidroxil (HI) în materialele compozite studiate (negru- EPDM, gri- EPDM/ER, alb- EPDM/AG), supuse celor două procese de degradare

3.4.5. Concluzii

În cadrul acestui studiu, s-a constatat că în prezența antioxidanților, procesul de oxidare este încetinit. Totodată, materialele compozite obținute pot fi utilizate pentru aplicații în domeniul ambalajelor alimentare, cosmetice și farmaceutice, întrucât se dovedesc a fi rezistente la factorii de mediu sollicitanți precum radiația UV, umiditatea și căldura, oferind posibilitatea sterilizării prin radiații γ .

3.5. Îmbunătățirea stabilității termice a EPDM-ului prin reticulare sub acțiunea radiației ionizante pentru aplicații spațiale

3.5.1. Obiective

Studiul experimental privind direcția de cercetare corespunzătoare aplicațiilor spațiale își propune îmbunătățirea stabilității și a caracteristicilor funcționale ale terpolimerului etilen-propilen-dienă, prin modificarea acestuia cu un aditiv nesaturat, monomer trifuncțional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPTA), cu rol de agent de reticulare.

Cercetarea se concentrează asupra dezvoltării unei tehnologii optime de procesare prin radiații γ a sistemelor EPDM/TMPTA pentru extinderea aplicațiilor EPDM în domeniul spațial și nuclear.

3.5.2. Materiale și prepararea probelor

3.5.2.1. Materiale

Materialul de bază folosit în acest studiu experimental a fost terpolimerul etilen-propilen-dienă (EPDM). Pentru întărirea polimerului s-a folosit ca agent de reticulare, trimetil-propan-trimetacrilat (TMPTA).

3.5.2.2. Prepararea probelor și pregătirea acestora pentru analiză

Materialele au fost preparate în cadrul societății Roseal S.A., obținându-se amestecuri în diferite concentrații.

Expunerea la radiații ionizante γ

Expunerea probelor la iradiere cu raze γ a fost realizată la o doză debit ridicată de 1 kGy h^{-1} care să favorizeze procesul de reticulare și la doze totale de iradiere între 50 și 100 kGy.

3.5.3. Tehnici de investigare

3.5.3.1. Determinarea stabilității termice prin chemiluminescență (CL)

3.5.3.2. Determinarea rezistenței mecanice

3.5.3.3. Determinarea stabilității termice prin analiză TG/DSC

3.5.3.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

3.5.4. Rezultate și discuții

3.5.4.1. Determinarea stabilității termice prin analiză de chemiluminescență (CL)

Chemiluminescență izotermă

Din analiza CL izotermă, se observă că intensitățile caracteristice emisiei fotonilor la timpii maximi de oxidare sunt din ce în ce mai scăzute, pe măsură ce concentrația de monomer crește (Fig. 3.38).

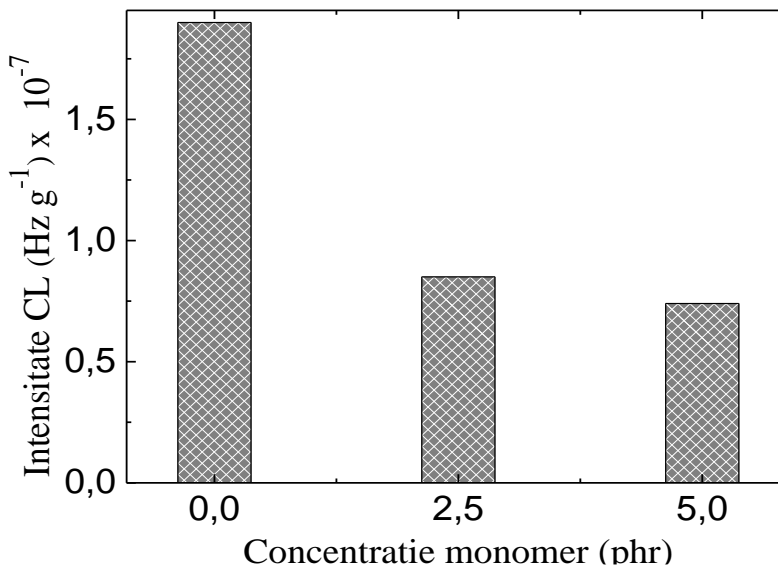


Figura 3.38. Intensitățile CL ale probelor de EPDM studiate, la 150 min de oxidare termică și la doza de iradiere de 50 kGy. Temperatura de testare: 180 °C.

Chemiluminescență neizotermă

Fig. 3.40 evidențiază scăderea vitezei de degradare cu creșterea concentrației de agent de reticulare și a dozei de iradiere, ilustrată de atenuarea emisiei de CL.

Mecanismul de stabilizare are la bază scindarea simultană a legăturilor duble din structura EPDM și TMPTA și crearea unor punți noi de legătură prin recombinare radicalică.

Radioprocесarea materialelor polimerice

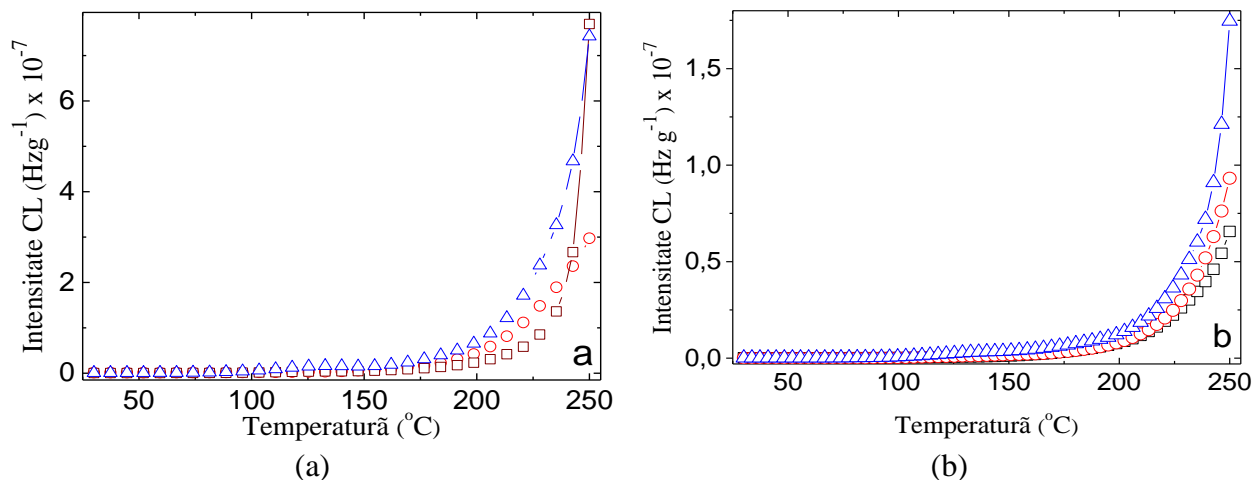
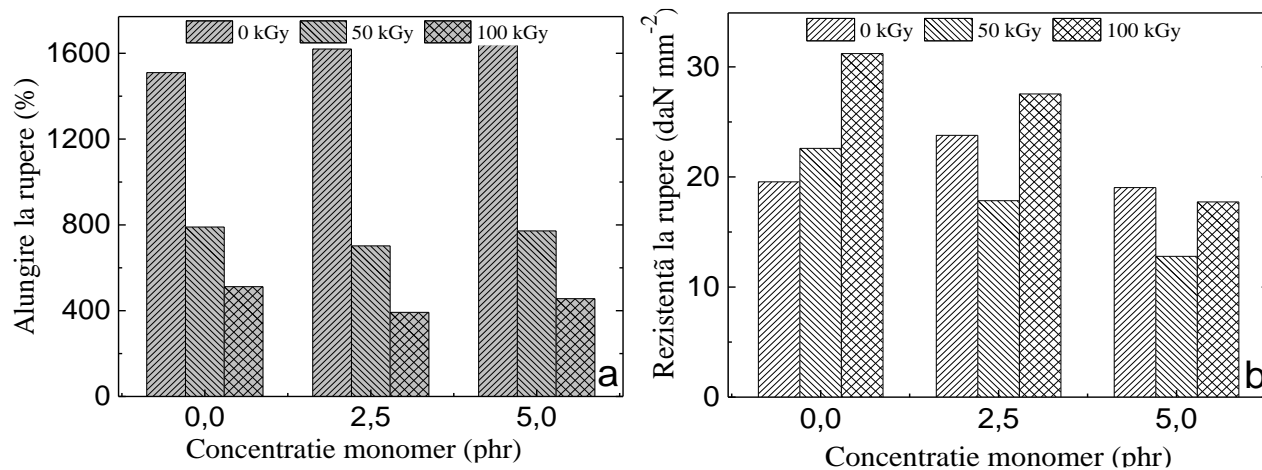


Figura 3.40. Spectrele CL neizoterme înregistrate pentru probe de EPDM/TMPTA iradiate cu raze γ .
Viteza de încălzire: $3,7^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) P 2,5; (b) P 5. (Δ) 0 kGy; (\circ) 50 kGy; (\square) 100 kGy.

3.5.4.2. Determinarea rezistenței mecanice

Rezultatele relevă implicarea monomerului în constituirea unei structuri rezistente la oxidare și la solicitări mecanice (Fig. 3.41).



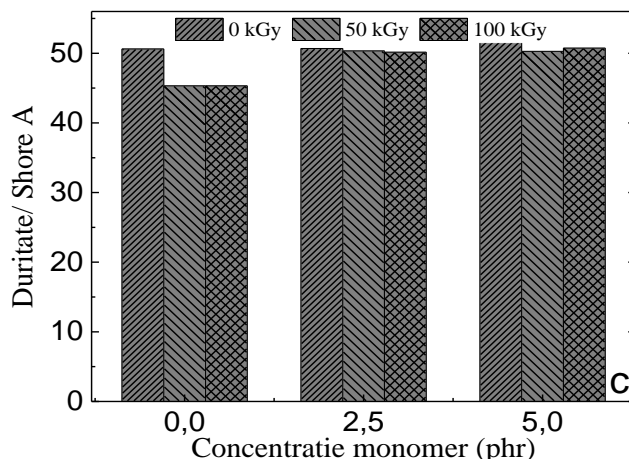


Figura 3.41. Testarea proprietăților fizico-mecanice a sistemelor EPDM/TMPTA iradiate. (a) alungire, (b) rezistență la tracțiune, (c) duritate

3.5.4.3. Determinarea rezistenței termice prin analiză TG/DSC

Analiza DSC recomandă sistemele EPDM, încărcate cu 2,5 phr TMPTA ca având cei mai convenabili parametrii termici, atunci când sunt radioprocésați la 50 kGy.

3.5.4.4. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Analiza SEM demonstrează că TMPTA acționează ca un aditiv adecvat pentru creșterea gradului de reticulare în timpul radioprocésării la 50 kGy, având ca rezultat direct îmbunătățirea stabilității produsului finit.

În urma rezultatelor experimentale, s-a elaborat o tehnologie originală de radioprocésare. Aceasta constă într-o succesiune optimă a etapelor de prelucrare (încălzirea sistemelor preparate la 150 °C, timp de o oră pentru pre-inițierea reticulării, urmată de iradiere γ la 50 kGy pentru finalizarea formării structurii tridimensionale), și parametrii tehnologici adecvați pentru favorizarea procesului de reticulare (doza debit ridicată de 1 kGy h⁻¹, încărcarea EPDM cu 2,5 phr TMPTA).

3.5.5. Concluzii

În concluzie, asocierea dintre EPDM și TMPTA conduce la obținerea materialelor cu caracteristici îmbunătățite. De asemenea, tehnologia de procesare propusă extinde aplicațiile EPDM în domenii care implică un transfer energetic permanent.

3.6. Caracterizarea degradabilității amestecurilor EPDM/IIR induse de radiația gama

3.6.1. Obiective

Obiectivul principal al lucrării a fost evaluarea potențialului de reciclare radiochimică a formulărilor pe bază de EPDM/IIR, pe de o parte, prin obținerea profilului de degradabilitate a amestecurilor polimerice EPDM/IIR-X supuse tratamentului cu radiații γ și pe de altă parte, prin evaluarea efectului indus de adăugarea stabilizatorului Irganox 1010, cu rol de inițiator al procesului de reticulare, asupra materialelor obținute pentru conversia acestora în produși utili.

3.6.2. Materiale și prepararea probelor

3.6.2.1. Materiale

Studiul actual a fost realizat utilizând etilen-propilenă-diena (EPDM) ca polimer de bază și cauciuc butilic pur (IIR), cauciuc butilic bromurat (IIR-Br), dar și clorurat (IIR-Cl).

3.6.2.2. Prepararea probelor

Obținerea amestecurilor

Ca etapă preliminară obținerii amestecurilor polimerice s-au preparat soluții de polimer în CHCl_3 (EPDM, IIR, IIR-Br, IIR-Cl). Acestea au fost amestecate în proporții adecvate pentru obținerea a patru concentrații diferite, 0, 5, 10, 25 phr IIR-X în EPDM. Pentru amestecurile EPDM/IIR-X/AO, a fost adăugat 0,5% antioxidant (Irganox 1010).

Pregătirea probelor pentru investigații

Expunerea la radiații ionizante γ

3.6.3. Tehnici de investigare

3.6.3.1. Testele de solubilitate

3.6.3.2. Analiza FTIR

3.6.3.3. Determinările de chemiluminescență (CL)

3.6.4. Rezultate și discuții

a. Evaluarea potențialului de reciclare radiochimică a formulărilor pe bază de EPDM și a cauciucurilor butilice

3.6.4.1. Testele de solubilitate

Testele de solubilitate (Fig. 3.47) ordonează stabilitatea la iradiere γ a cauciucurilor butilice în următoarea succesiune: IIR > IIR-Cl > IIR-Br.

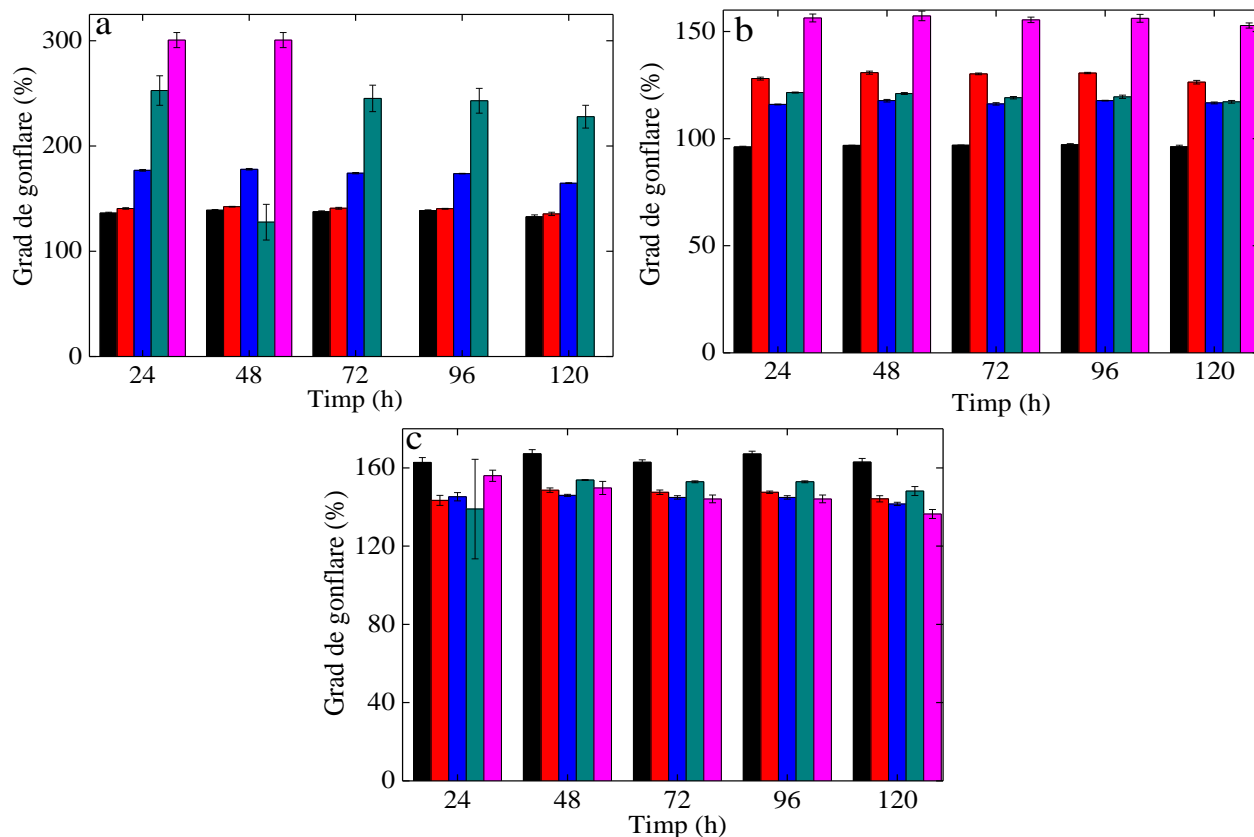


Figura 3.47. Modificarea gradului de gonflare al probelor procesate prin iradiere γ : (a) IIR, (b) IIR-Cl și (c) IIR-Br. (■) 0 kGy; (■) 5 kGy; (■) 50 kGy; (■) 100 kGy; (■) 200 kGy.

3.6.4.2. Investigarea procesului de oxidare prin spectroscopie FTIR

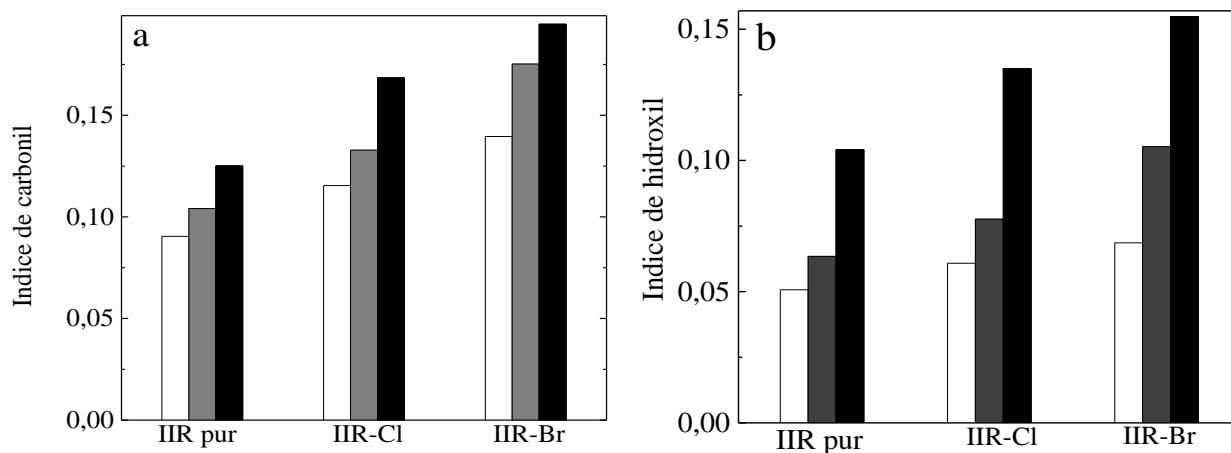


Figura 3.53. Indicii de carbonil și de hidroxil ai amestecurilor EPDM/IIR la doze de iradiere de 100 kGy și conținut de fază IIR: (alb) 5 phr, (gri închis) 10 phr și (negru) 20 phr

Valorile crescute ale indicilor de carbonil și de hidroxil pentru amestecul EPDM/IIR–Br ce reies din analiza FTIR (Fig. 3.53), demonstrează că IIR–Br furnizează cea mai mare cantitate de radicali liberi disponibili pentru oxidare, fiind cauciucul butilic recomandat pentru procedura de reciclare radiochimică prin asociere cu EPDM. Parametrii optimi ai metodei implică doză de expunere mai mică de 100 kGy și doză debit scăzută, de 0,4 kGy h⁻¹.

3.6.4.3. *Investigarea procesului de oxidare prin chemiluminescență*

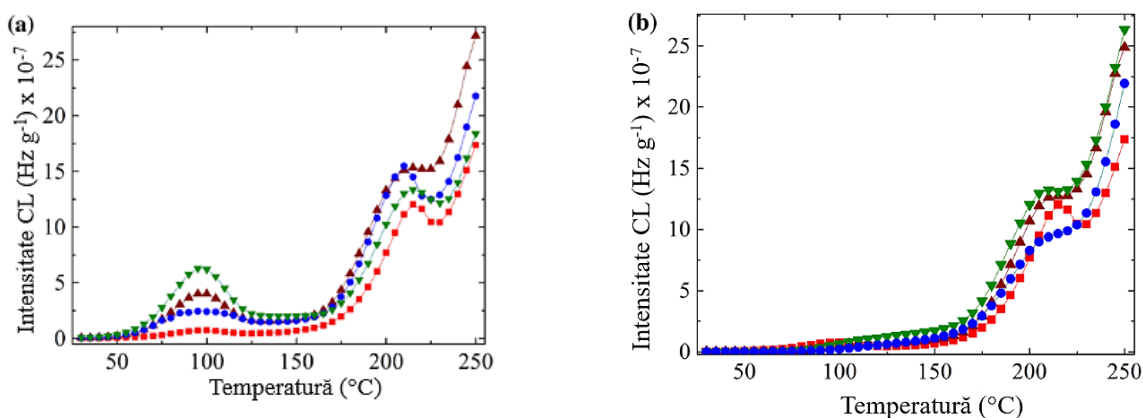


Figura 3.54. Spectrele CL neizoterme înregistrate pentru compozițiile studiate: (a) EPDM/IIR pur și (b) EPDM/IIR–Br iradiate la doza de 100 kGy. (■) EPDM (●) 5 phr (▲) 10 phr și (▼) 20 phr

Investigațiile CL neizoterme recomandă realizarea prelucrării eficiente a sistemelor studiate prin iradiere γ , la doze de expunere mai mici de 100 kGy, deoarece până la această doză, oxidarea materialelor atinge un grad convenabil (Fig. 3.54).

b. Evaluarea potențialului de reciclare a amestecurilor EPDM/IIR–X prin conversie în produși utili

3.6.4.4. *Investigarea procesului de reticulare*

Variația conținutului de gel ilustrată în Fig. 3.55 descrie evoluția gelifierii în amestecurile EPDM/IIR, bazate în principal pe reticularea EPDM.

Adăugarea unui antioxidant de sinteză precum Irganox 1010 scade viteza de oxidare și sporește stabilitatea produsului final datorită captării radicalilor liberi și a inițierii procesului de reticulare sub radiații γ .

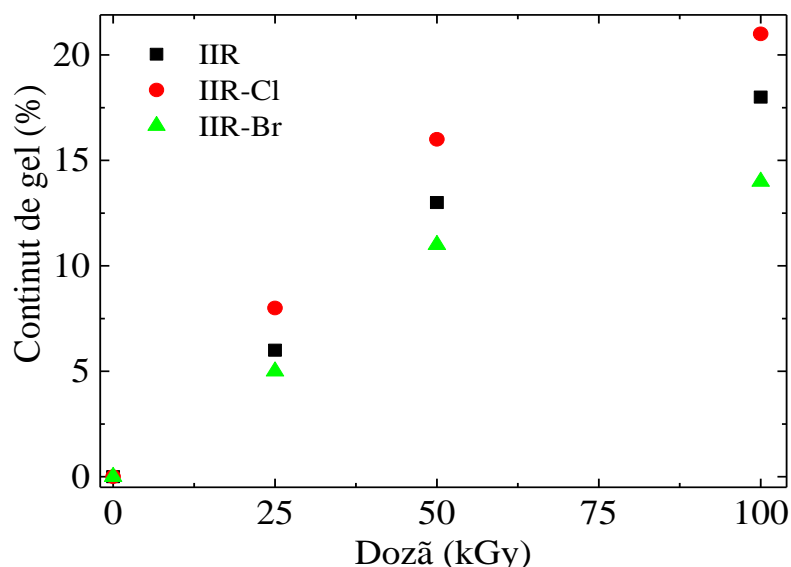


Figura 3.55. Acumularea conținutului de gel în amestecurile EPDM/IIR iradiate. Concentrația de cauciuc butilic: 5 phr; concentrația IRGANOX 1010, 0,5 phr. (■) EPDM/IIR, (●) EPDM/IIR-Cl, (▲) EPDM/IIR-Br

3.6.5. Concluzii

În acest studiu experimental, procesarea prin radiații a cauciucurilor butilice demonstrează posibilitatea de reciclare mai avantajoasă a amestecurilor EPDM/IIR-X prin tratament radiochimic. Aceasta depinde de rezultatul competiției dintre procesul de degradare și cel de reticulare, apărută în diferite condiții de prelucrare. Astfel, formulările pe bază de EPDM și IIR-X pot fi reciclate radiochimic prin două modalități alternative: degradare radiochimică (IIR-X furnizând radicalii liberi, inițiatori ai degradării, doză mai mica de 100 kGy, doză debit de $0,4 \text{ kGy h}^{-1}$) sau stabilizare cu antioxidanți de sinteză (Irganox 1010) pentru obținere de produși utili.

CAPITOLUL 4. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSEPCTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRII

4.1. Concluzii generale

În cadrul prezentei tezei de doctorat, s-au abordat mai multe problematici de actualitate din industria materialelor polimerice, studiile experimentale fiind îndreptate către dezvoltarea de materiale durabile de ambalare și medicale, de radiosterilizare, pentru domeniul spațial sau nuclear și de materiale reciclabile sub influența radiației ionizante.

Studiul de literatură prezentat a fost dedicat descrierii stadiului actual al cercetării în domeniul radioprocésării compușilor macromoleculari, cu accent asupra importanței dezvoltării de materiale polimerice și compozite pentru aplicații speciale, aspecte relevante privind modificările radiochimice produse în materialele polimerice și progresul înregistrat al tehnicilor de optimizare și/sau îmbunătățire a stabilității termice și la radiație.

Principalele concluzii ale studiului de literatură se rezumă la următoarele aspecte:

- se constată o cerere în continuă creștere de produse polimerice cu proprietăți specifice și cu performanțe îmbunătățite pe termen lung, dar și cu un grad ridicat de biodegradabilitate;
- tehnica procesării prin iradiere γ s-a dovedit a fi una dintre metodele eficiente de sterilizare, dar și de extindere a durabilității materialelor polimerice;
- implementarea la nivel industrial a tehnologiilor de iradiere permit obținerea unor beneficii socio-economice extraordinare datorită versatilității aplicațiilor practice;
- metoda generală de creștere a stabilității materialelor procesate prin iradiere presupune controlul vitezei globale de degradare generată de difuzia oxigenului în material.

Rezultatele prezentate în cercetarea experimentală au avut ca scop principal dezvoltarea de materiale polimerice și compozite noi pe bază de biopolimer PLA și polimer de sinteză EPDM, care să prezinte proprietăți prestabilite și performanțele corespunzătoare pentru a putea fi utilizate în aplicații speciale precum cele de ambalare a produselor alimentare, farmaceutice, cosmetice și medicale, cele din domeniul spațial, nuclear și aeronatic, dar și din domeniul reciclării deșeurilor de elastomeri, prin tehnici originale de procesare, utilizând radiații ionizante γ , aditivarea cu compuși stabilizatori sau amestecarea polimerilor. Materialele polimerice și

Radioprocесarea materialelor polimerice

compozite obținute au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice și structurale, pentru evaluarea rezistenței termice, la radiație, mecanice și morfologice, folosind atât tehnici uzuale de laborator, cât și tehnici de analiză avansată (CL, FT-IR, TG, DSC, SEM). În continuare, sunt prezentate concluziile generale ale studiilor experimentale efectuate.

În “*Studiul calificării termice a amestecurilor pe bază de PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale*” s-au obținut materiale polimerice noi PLA/SIS și s-a studiat efectul raportului de amestecare a SIS în matricea biopolimerică de PLA, prin evaluarea stabilității termice și radiochimice a acestora și prin investigarea modului de interacțiune sub radiație γ a materialelor componente în vederea extinderii aplicațiilor în domeniul ambalării și radiosterilizării. Rezultatele au demonstrat că adăugarea elastomerului SIS în matricea biopolimerică în proporție de 10% (PLA/10SIS) prezintă rezultate optime privind stabilitatea termică și la radiație comparativ cu celelalte proporții de amestecare pentru aplicațiile vizate. S-a obținut o îmbunătățire a durabilității materialelor, dar și a rezistenței la sterilizare, la doza standard de 25 kGy. Efectele observate sunt explicate prin întreruperea procesului de formare a radicalilor liberi datorită formării reticulărilor PLA-SIS ce limitează difuzia oxigenului în material. Originalitatea acestui studiu constă în faptul că amestecurile polimerice obținute, conținând PLA și SIS, nu au fost raportate anterior în literatura de specialitate pentru direcția dezvoltării materialelor de ambalare.

În cadrul studiului “*Contribuția agenților de stabilizare asupra disponibilității amestecurilor PLA/SIS pentru aplicații de ambalare și medicale*” au fost dezvoltate materiale compozite noi prin aditivarea amestecului PLA/30SIS investigat în studiul anterior, cu antioxidanți naturali (AV, AC) și de sinteză (Irganox 1076), urmată de radioprocесare. Eficacitatea antioxidanților a fost evaluată prin analiza contribuției lor asupra stabilității termice și la radiație a formulărilor investigate. Determinările de chemiluminescență și de calorimetrie diferențială de baleiaj pentru toate compozițiile și dozele utilizate au demonstrat eficiența *antirad* mai ridicată a acidului cafeic comparativ cu cea a acidului vanillic, indicând stabilitatea termică a materialelor compozite obținute în ordinea: PLA/SIS/AA/control < PLA/SIS/AA/AV < PLA/SIS/AA/AC < PLA/SIS/AA/Irganox 1076. De asemenea, s-a constatat că abilitatea de stabilizare a acestor compuși este legată de capacitatea acestora de a capta radicalii liberi eliberați preferențial prin scindarea lanțurilor SIS. Rezultatele obținute recomandă selecția celor doi polifenoli naturali pentru aditivarea amestecurilor polimerice cu grad scăzut de stabilitate,

Radioprocесarea materialelor polimerice

aceștia dovedindu-se adecvați pentru fabricarea produselor ecologice medicale și de ambalare rezistente la oxidare și la sterilizare cu radiații ionizante, ceea ce ar permite înlocuirea durabilă a antioxidanților de sinteză. Noutatea studiului este reprezentată de abordarea unei strategii inovative de optimizare a stabilității termice și la radiație a formulărilor pe bază de PLA/SIS, care constă în aditivarea materialelor polimerice cu compuși stabilizatori naturali, urmată de procesarea prin iradiere la doză debit ridicată, pentru favorizarea procesului de reticulare, pentru aplicații care necesită o durabilitate îndelungată sau o rezistență la oxidare ridicată în condiții de solicitare intensă.

În continuare, „*Studiul stabilității termice și la radiație al nanocompozitelor polimerice pe bază de PLA/SIS modificate cu nanoparticule de silice*” prezintă cercetările proprii anterioare în direcția realizării de materiale nanocompozite noi prin aditivarea amestecului PLA/30SIS cu nanopumplutură de SiO₂, urmată de procesarea cu radiații γ . Contribuția nanofazei la îmbunătățirea stabilității materialelor polimerice pe bază de PLA/SIS a fost evaluată pentru determinarea rezistenței în condiții de mediu severe. Analizele termice (regim izoterm și neizoterm), fizico-chimice, morfologice și de permeabilitate, au pus în evidență influența benefică a SiO₂ asupra stabilității compozitelor PLA/SIS/n-SiO₂, care poate fi explicată de interacțiunea favorabilă dintre faza anorganică (SiO₂) și cea organică (PLA/SIS), prin crearea de legături covalente noi la interfața dintre nanoparticulele de silice și substratul polimeric. Aditivarea cu silice în proporție de 10% (procente masice) prelungește durata de viață a materialului modificat prin creșterea cu aproximativ 15% a valorii temperaturilor de debut a oxidării, precum și prin extinderea timpului de inducție a oxidării de aproximativ 9 ori față de compoziția nemodificată. Rezultatele subliniază că augmentarea conținutului de silice la 10% poate fi considerată o soluție adecvată pentru extinderea durabilității și a limitelor de stabilitate a materialelor pe bază de PLA/SIS în condiții de degradare accelerată, în scopul obținerii de produse ecologice rezistente la radiosterilizare (materiale de ambalare, îmbrăcăminte medicală, recipiente pentru industria farmaceutică și cosmetică), dar și rezistență la uzură pe termen lung (accesorii auto, capace de protecție, garnituri de etanșare, componente de cablaj). Contribuțiile originale ale acestei cercetări constau în identificarea unei metode de stabilizare a matricei polimerice PLA/30SIS prin aditivarea cu nanopaticule de SiO₂ și iradierea nanocompozitelor PLA/30SIS/n-SiO₂ la doză debit ridicată, prin care se realizează diminuarea vitezei de oxidare și a cantității de radicali liberi generați în timpul radioprocесării.

Radioprocесarea materialelor polimerice

În cel de-al patrulea studiu experimental, privind „*Contribuția protectorilor de oxidare ecologici asupra stabilității materialelor de ambalare pe bază de EPDM*” s-au obținut materiale compozite noi pe bază de polimer de sinteză, EPDM, și antioxidanți naturali cu structură fenolică (acid galic și extract de rozmarin) și a fost investigată rezistența acestora la factori de mediu sollicitanți. Rezultatele obținute în urma studiului cinetic de degradare condus prin analiza de chemiluminescență, și al determinării indicilor de carbonil și indicilor de hidroxil prin analiză FTIR, relevă încetinirea procesului de oxidare al EPDM în prezența celor doi stabilizatori ecologici. Cele mai bune rezultate au fost identificate în cazul acidului galic, care este mai eficient în inhibarea degradării oxidative a EPDM la expunerea atât la radiații gama de până la 200 kGy, cât și la tratament termic și UV de până la 70 de ore. Acest efect poate fi explicat de conținutului mai ridicat de protoni fenolici reactivi din structura acidului galic capabili să capteze radicalii liberi (alchil și peroxil) rezultați din degradarea accelerată a EPDM. Datorită rezistenței la intemperii (expunere simultană la radiație UV, temperatură și umiditate), materialele compozite obținute își găsesc utilitatea în domeniul ambalării produselor alimentare și a consumabilelor de uz farmaceutic, cosmetic sau medical care necesită sterilizare cu radiații γ pentru siguranța consumatorilor. Astfel, se propune o tehnologie originală de fabricație a materialelor compozite pe bază de EPDM și aditivi naturali prin procesare cu radiații ionizante γ , durabile și care să răspundă restricțiilor de mediu.

De asemenea, s-au propus materiale polimerice noi pe baza de polimer de sinteză EPDM și monomer polifuncțional TMPTA, cu scopul îmbunătățirii performanțelor EPDM privind stabilitatea la iradiere și la tratament termic pentru un timp de viață îndelungat. Rezultatele obținute au fost prezentate în studiul intitulat „*Îmbunătățirea stabilității termice a EPDM-ului prin reticulare sub acțiunea radiației ionizante pentru aplicații spațiale*”. Materialele au fost investigate prin diferite tehnici de laborator, analizele CL, TG/DSC, mecanice și de morfologie confirmând ipoteza cercetării. Totodată, din studiul cinetic, s-a constatat că mecanismul de stabilizare a avut la bază scindarea legăturilor duble din structura EPDM și TMPTA și crearea unei structuri reticulate prin recombinație radicalică, ce a condus la diminuarea vitezei de difuzie a oxigenului în sistemele investigate. Contribuțiile proprii sunt concretizate prin propunerea unei tehnologii originale de procesare prin radiații γ a sistemelor EPDM/TMPTA, în vederea obținerii performanțelor satisfăcătoare și a extinderii aplicațiilor EPDM în domenii care implică un transfer energetic permanent și condiții speciale de utilizare, precum domeniul spațial și nuclear

Radioprocесarea materialelor polimerice

(garnituri de etanșare pentru sisteme container probe prelevate din spațiu, cabluri sau garnituri pentru centralele nucleare, materiale expuse în camerele de interacțiune nucleară, electronică fină). Aceasta constă în stabilirea succesiunii etapelor de prelucrare (încălzirea sistemelor preparate la 150 °C, timp de o oră pentru pre-inițierea reticulării, urmată de iradiere γ la 50 kGy pentru finalizarea formării structurii tridimensionale), dar și în alegerea parametrilor tehnologici optimi pentru favorizarea procesului de reticulare (doza debit ridicată de 1 kGy h⁻¹, încărcarea EPDM cu 2,5 phr TMPTA).

Partea experimentală este încheiată de studiul „*Caracterizarea degradabilității amestecurilor EPDM/IIR induse de radiația gama*”, care a urmărit evaluarea potențialului de reciclare radiochimică a formulărilor pe bază de EPDM/IIR. Rezultatele experimentale au condus la propunerea a două alternative avantajoase de reciclare a deșeurilor de elastomeri EPDM și IIR, respectiv utilizarea radiației γ pentru scindarea lanțurilor polimerice, IIR furnizând radicalii liberi inițiatori ai degradării, dar și valorificarea amestecurilor EPDM/IIR prin stabilizare cu compuși antioxidanți de sinteză (Irganox 1010) care captează radicalii liberi din sistem permițând inițierea procesului de reticulare și conversia în produși utili a deșeurilor de elastomeri. Întrucât s-a investigat influența mai multor tipuri de cauciucuri butilice halogenate, analiza comparativă a acestora a permis ordonarea stabilității în secvența IIR > IIR–Cl > IIR–Br. Astfel, reciclarea radiochimică este favorizată în cazul asocierii IIR–Br cu EPDM, datorită capacității sale de furnizare a unei cantități mai ridicate de radicali liberi disponibili pentru oxidare. Parametrii optimi ai metodei implică doză de expunere mai mică de 100 kGy și doză debit scăzută, de 0,4 kGy h⁻¹. Acest studiu contribuie la furnizarea de soluții de reciclare a cauciucurilor butilice și reprezintă o direcție autentică de cercetare, contribuind totodată la acumularea de informații din domeniul reciclării radiochimice.

În ansamblu, studiile experimentale efectuate demonstrează utilitatea tehnicii de radioprocесare în industria polimerilor. Radioprocесarea se dovedește a fi un tratament potrivit atât pentru obținerea de materiale durabile și rezistente la factori de mediu agresivi, dar și pentru modificarea materialelor greu reciclabile în scopul reducerii impactului de mediu.

Teza de doctorat “RADIOPROCESAREA MATERIALELOR POLIMERICE” conține numeroase elemente de originalitate, direcțiile de cercetare abordate având un grad ridicat de noutate. Aceasta contribuie la îmbogățirea cunoștințelor de specialitate din domeniul radioprocесării polimerilor și la extinderea aplicațiilor materialelor polimerice și compozite.

4.2. Perspective de continuare a cercetării

Având în vedere rezultatele studiilor experimentale realizate, lucrarea deschide noi perspective de continuare a cercetării, prin posibilitatea desfășurării de studii conexe, precum:

- aprofundarea studiilor legate de proprietățile mecanice, de permeabilitate (la vapori de H₂O, N₂, O₂, CO₂), și de biodegradabilitate ale materialelor de ambalare dezvoltate pe bază de PLA și aditivi ecologici, pentru facilitarea implementării lor în sectorul industrial;
- abordarea unor metode de caracterizare fizico-chimică și morfologică complementare celor utilizate în lucrare (spectroscopie Raman, TEM), pentru aprofundarea mecanismelor de modificare radiochimică a structurilor materialelor/sistemelor investigate;
- compatibilizarea de noi amestecuri polimerice prin inter-reticulare radioindusă, pornind de la biopolimerul PLA sau polimerul de sinteză EPDM în scopul îmbunătățirii stabilității termice și la radiație a acestora;
- dezvoltarea de materiale rezistente la condiții specifice mediilor spațiale și nucleare, având ca punct de plecare elastomerul EPDM;
- extinderea procedurii nepoluant de reciclare radiochimică către alte tipuri de materiale polimerice nereciclabile prin metode fizice sau chimice convenționale, în vederea îndeplinirii restricțiilor privind normele de protecție a mediului;
- furnizarea de informații relevante (profil de stabilitate al materialelor polimerice, parametri tehnologici de radioprocесare, strategii de optimizare a stabilității radiochimice) mediului economic și industrial în scopul valorificării tehnologiei mature de radioprocесare.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Rezultatele obținute pe parcursul cercetărilor efectuate au fost diseminate în cadrul comunității științifice prin publicații în reviste de specialitate, prezentări orale și prezentări tip poster.

Articole publicate în reviste cotate ISI

1. **Ana Maria Lupu (Luchian)**, Marius Mariș, Traian Zaharescu, Virgil Emanuel Marinescu, Horia Iovu, *Stability Study of the Irradiated Poly(Lactic Acid)/Styrene Isoprene Styrene Reinforced with Silica Nanoparticles*, *Materials*, Vol. 15, 2022, 5080.
<https://doi.org/10.3390/ma15145080>. **Factor de impact 2022: 3,4.**
2. **Ana-Maria Lupu (Luchian)**, Traian Zaharescu, Maria Râpă, Marius Mariș, Horia Iovu, *Availability of PLA/SIS blends for packaging and medical applications.Part II: Contribution of stabilizer agents*, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 20, 2022, 110446.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110446>. **Factor de impact 2022: 2,9.**
3. **Ana-Maria Luchian-Lupu**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Maria Râpă, Horia Iovu, *Availability of PLA/SIS blends for packaging and medical applications*, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 172, 2020, 108696.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108696>. **Factor de impact 2022: 2,9.**
4. Traian Zaharescu, Tunde Borbath, Virgil Marinescu, **Ana Maria Luchian**, Istvan Borbath, *Improvement of thermal stability of EPDM by radiation cross-linking for space applications*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 138, 2019, 2445–2455.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08581>. **Factor de impact 2022: 4,4.**
5. Traian Zaharescu, Sandra R. Scagliusi, **Ana Maria Luchian**, Ademar B. Lugão, *Degradability Characterization of EPDM/IIR Blends by γ -irradiation*, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 26, 616.
[DOI10.1007/s10924-017-0966-9](https://doi.org/10.1007/s10924-017-0966-9). **Factor de impact 2022: 5,3.**

Articole publicate în Buletinul UPB

6. **Ana-Maria Lupu**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Horia Iovu, *Contribution of oxidation protectors in the stability of EPDM-based packaging materials*, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B, Vol. 82, 2020, 85.

Conferințe

1. **Ana-Maria Luchian (Lupu)**, Traian Zaharescu, Horia Iovu, Marius Mariș, *Stabilization effects of natural antioxidants in PLA/SIS blends*, 4th International Conference on Materials: Advanced and emerging materials (ICM2022), 19-21 Octombrie 2022, Barcelona, Spania.
2. **Ana-Maria Lupu**, *Thermal and gamma irradiation qualification of PLA/SIS blends for packaging and medical applications*, Carpathian Summer School of Physics 2020 in 2021 (CSSP 2020), 18-27 August 2021, Sinaia, Romania.
3. **Ana-Maria Luchian**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Maria Râpă, Gabriela Sbârcea, Horia Iovu, *SIS effects on the radiation processing of PLA*, 2018 Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers Conference (2018 MoDeSt Conference), 2-6 Septembrie 2018, Tokyo, Japonia.
4. **Ana-Maria Luchian**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Maria Râpă, Gabriela Sbârcea, Horia Iovu, *Thermal qualification of PLA/SIS bends for packaging and medical applications*, 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12), 27-30 August 2018, Brasov, Romania.
5. Traian Zaharescu, Tunde Borbath, **Ana-Maria Luchian**, Istvan Borbath, *Improvement of thermal stability of EPDM by radiation crosslinking for space applications*, 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12), 27-30 August 2018, Brasov, Romania.
6. **Ana-Maria Luchian**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Maria Râpă, Gabriela Sbârcea, Horia Iovu, *SIS effects on the radiation processing of PLA*, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP 2018), 10-13 Iulie 2018, Constanta, Romania.
7. **Ana-Maria Luchian**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, Nicoleta Butoi, *The differential stabilization effects of some natural antioxidants on γ - irradiated/UV- exposed*

Radioprocésarea materialelor polimerice

EPDM, Simpozionul Internațional “PRIORITĂȚILE CHIMIEI PENTRU O DEZVOLTARE DURABILĂ” (PRIOCHEM 13th Edition), 25-27 Octombrie 2017, Bucuresti, Romania.

8. **Ana- Maria Luchian**, Traian Zaharescu, Eduard-Marius Lungulescu, *The comparative study on the degradation of EPDM by γ -irradiation and weathering*, 8th International Student Summer School «Nuclear Physics – Science and Applications» (NUCPHYS-SC & APP), 26 Iulie-4 August 2017, Brașov, Romania.

Proiecte

1. Proiect de cercetare nr. 3PS/28.08.2019, cu titlul „*Cercetări privind riscurile cauzate de materialele destinate contactului cu alimentele, pe grupe de materiale. Armonizarea cu legislația europeană*”- **Membru** al colectivului de cercetare din cadrul partenerului INCDIE ICPE-CA
2. Proiect de mobilitate nr. 151/29.11.2017, *Proiecte de Mobilitate pentru cercetători*, PN III-P1-1.1-MC-2017-0944- **Director de proiect**
3. Proiect de cercetare nr. 132/2017, *Bioetanșarea sistemelor container destinate probelor de pe Marte*, SealSamCo, Programul de Cercetare-Dezvoltare-Inovare pentru Tehnologie Spațială și Cercetare Avansată – STAR- **Membru** al colectivului de cercetare din cadrul partenerului INCDIE ICPE-CA
4. Proiect Extreme Light Infrastructure- Nuclear Physics (ELI-NP)- Proiect implementat de Institutul Național de Fizică și Inginerie Nucleară Horia Hulubei (IFIN-HH) și co-finanțat de Guvernul României și de Uniunea Europeană prin Fondul european de dezvoltare regională (FEDR)- **Membru** al colectivului de cercetare din cadrul Departamentului Experimente Laser

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abadir, E.F., *Mechanism and kinetics of the non-isothermal degradation of ethylene propylene diene monomer (EPDM)*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **Vol. 114**, 2013, pp. 1409-1413.
- Attia, N.F., Hegazi, E.M., Abdelmageed, A.A., *Smart modifications in inorganic fibers and flammability mechanical and radiation shielding properties of their rubber composites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **Vol. 132**, 2018, pp. 1567-1578.
- Baccaro, S., Buontempo, U., *Radiation induced oxidative degradation of ethylene-propylene rubber by IR spectroscopy*, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 40**, 1992, pp. 175-180.
- Burillo, G., Clough, R.L., Czikovszky, T., Guven, O., Le Moel, A., Liu, W.W., Singh, A., Yang J. T., Zaharescu, T., *Polymer recycling: potential application of radiation technology*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 64**, 2002, pp. 41-51.
- by γ -irradiation, Journal of Polymers and the Environment, **Vol. 26**, 2018, pp. 616-625.
- Clough, R.L., Gillen, K.T., *Radiation-thermal degradation of PE and PVC: mechanism of synergism and dose rate effects*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 18**, 1981, pp. 661-669.
- Collin, X., Richaud, E., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., *Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene-propylene copolymer*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 79**, 2010, pp. 365-370.
- Davachi, S.M., Kaffashi B., *Polylactic acid in medicine*, Polymer-Plastics Technology and Materials, **Vol. 54**, 2015, pp. 944-967.
- Ferry, M., Ngoro, Y., *Energy transfer in polymers submitted to ionizing radiation*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 134**, 2020, 109835.
- Elsawy, M.A., Kim K.H., Park J.W., Deep A., *Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites*, Journal of Renewable and Sustainable Energy, **Vol. 79**, 2017, pp. 1346-1352.
- Fischer, J., Metzsch-Zilligen, E., Zou, Pfaendner, M.R., *A novel class of high molecular weight multifunctional antioxidants for polymers based on thiol-ene click reaction*, Polymer Degradation and Stability, **Vol. 173**, 2020, pp. 109099.
- Gupta, M.C., Deshmukh, V.G. *Radiation effects on poly(lactic acid)*. Polymer, **Vol. 24**, 1983, pp. 827-830.
- Thermal analysis and Calorimetry, **Vol. 127**, 2017, pp. 2353-2358.
- Huang, J-W., Hung, Y.C., Wen, Y-L., Kang, C-C., Yeh, M-Y., *Poly lactide/nano and microscale silica composite films. I. Preparation and characterization*, Journal of Applied Polymer Science, **Vol. 112**, 2009, pp. 1688-1694.
- Ilie, S., Setnescu, R., Lungulescu, E.M., Marinescu, V., Ilie, D., Setnescu, T., Mares, G., *Investigations of a mechanically failed cable insulation used in indoor conditions*, Polymer Testing, **Vol. 30**, 2011, pp. 173-182.
- Jelčić, Ž., Ranogajec, F., *Radiation modified high impact polystyrene*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 81**, 2012, pp. 1366-1369.
- Kissinger., H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry, **Vol. 29**, 1957, pp. 1702-1706.
- Luchian-Lupu, A.M., Zaharescu, T., Lungulescu, E-M., Râpă, M., Iovu, H., *Availability of PLA/SIS blends for packaging and medical applications*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 172**, 2020, pp. 108696.
- Luchian-Lupu, A.M., Zaharescu, T., Lungulescu, E-M., Râpă, M., Mariş, M., Iovu, H., *Availability of PLA/SIS blends for packaging and medical applications. Part II: Contribution of stabilizer agents*, Radiation Physics and Chemistry, **Vol. 201**, 2022, pp. 110446.
- Makuuchi, K., Cheng, S., *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications* (Wiley, New York, 2012).
- Manaila, E., Stelescu, M.D., Craciun, G., *Aspects regarding radiation crosslinking of elastomers. In Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications*, Boczkowska, A., Ed., IntechOpen: London, United Kingdom, 2012, pp. 3-34.

- Nugoho, P., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., *Degradation of poly (L-lactic acid) by γ -irradiation*, *Polymer Degradation and Stability*, **Vol. 72**, 2001, pp. 337-343.
- Olejník, O., Masek, A., *Bio-based packaging materials containing substances derived from coffee and tea plants*, *Materials*, **Vol. 13**, 2020, pp. 5719.
- Özdemir, T., *Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene-propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization*, *Radiation Physics and Chemistry*, **Vol. 77**, 2008, 787-793.
- Perera, K.Y., Jaiswal, S., Jaiswal, A.K., *A review on nanohybrids based bio-nanocomposites for food packaging*, *Food Chemistry*, **Vol. 376**, 2022, pp. 131912.
- Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fourier, J., *Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation*, *Polymer* **Vol. 50**, 2009, pp. 4028-4038.
- Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J-L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **Vol. 227**, 2005, pp. 357-368.
- Rychlý, J., Mosnácková, K., Rychlá, L., Fielderová, A., Kasza, G., Nador, A., Osvath, Z., Stumphauer T., Szarka, G., Czaníková, K., Chmela, S., Iván, B., Mosnáček J., *Comparison of the UV stabilization effect of commercially available processing stabilizers Irganox HP 136 and Irganox 1010*, *Polymer Degradation and Stability*, **Vol. 118**, 2015, pp. 10-16.
- Said, H.M., *Effects of gamma irradiation on the crystallization, thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/ethylene-co-vinyl acetate blends*, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **Vol. 6**, 2013, pp. 11-20.
- Šarac, T., Quiévy, N., Gusarov, A., Konstantinović, M.J., *The study of temperature and radiation induced degradation of cable polymers. A comparison between the mechanical properties of industrial and neat EPDM*, *Procedia Structural Integrity*, **Vol. 2**, 2016b, pp. 2604-2614.
- Tănase, E.E., Râpă, M., Popa, O., *Biopolymers based on renewable resources – A review*, *Scientific Bulletin Series F. Biotechnologies*, **Vol. 18**, 2014, pp. 188-195.
- Varsavas, S.D., Kaynak, C., *Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite*, *Materials Today Communications*, **Vol. 15**, 2018, pp. 344-353.
- Vasile, C., Râpă, M., Ștefan, M., Stan, M., Macavei, S., Darie-Niță, R.N., et al., *New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging*, *Express Polymer Letters*, **Vol. 11**, 2017, pp. 531-544,
- Wen, X., Zhang, K., Wang, Y., Han, L., Han, C., Zhang, H., Chen, S., Dong, L., *Study of the thermal stabilization mechanism of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites*, *Polymer International*, **Vol. 60**, 2011, pp. 202-210
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier M., *Poly(lactic acid)-based biomaterial: Synthesis, modification and applications*, In Ghista, D. (Ed.) *Biomedical Science, Engineering and Technology*, IntechOpen (Londra), 2012, pp. 247-282.
- Yasin, T., Khan, S., Nho, Y.C., Ahmed, R., *Effect of polyfunctional monomers on properties of radiation crosslinked EPDM/waste tire dust blends*, *Radiation Physics and Chemistry*, **Vol. 81**, 2012, pp. 421-415.
- Zaharescu, T., Blanco, I., *Antioxidant effects of Rosemary extract on the accelerated degradation of ethylene-propylene-diene monomer*, *Macromolecular Symposia*, **Vol. 395**, 2021, pp. 2001300.
- Zaharescu, T., Blanco, I., Bottino, F.A., *Surface Antioxidant Activity of Modified Particles in POSS/EPDM Hybrids*, *Applied Surface Science*, **Vol. 509**, 2020a, pp. 144702.
- Zaharescu, T., Borbath, T., Marinescu, V., Luchian, A. M., Borbath, I., *Improvement of thermal stability of EPDM by radiation cross-linking for space applications*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **Vol. 138**, 2019, pp. 2445-2455.