



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



SINTEZA, MODIFICAREA SI CARACTERIZAREA RĂȘINILOR CETON-FORMALDEHIDICE

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Victor Bulacovschi

Doctorand:

Ing. Bistriceanu (Roșu) Simona



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOS DRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 25 octombrie 2012 la ora 10⁰⁰, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Sinteza, modificarea și caracterizarea rășinilor cetone-formaldehidice"

elaborată de doamna ing. Bistriceanu Simona (Roșu) în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. Dr. Ing. Silvia Curteanu

președinte

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Prof. Dr. Ing. Victor Bulacovschi

conducător de doctorat

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

C S I Dr. Ing. Mariana Pinteală

referent oficial

Institutul de Chimie Macromoleculară „P.Poni” Iași

C S I Dr. Ing. Fănică Musteață

referent oficial

Institutul de Chimie Macromoleculară „P.Poni” Iași

Conf. Dr. Chim. Camelia Mihăilescu

referent oficial

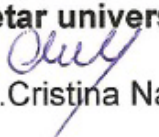
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. ION GIURMA




Secretar universitate,
Ing. Cristina Nagiț





UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Mulțumiri

Doresc să exprim cele mai sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință domnului profesor dr.ing. Victor Bulacovschi pentru încrederea, îndrumarea și sprijinul acordat în realizarea și finalizarea tezei de doctorat.

Mulțumesc și doamnei profesor Camelia Mihăilescu pentru sprijinul, sfaturile și încurajările pe care mi le-a oferit pe parcursul colaborării, pentru împărtășirea vastei sale experiențe, pentru ideile valoroase și pentru sursa de inspirație și cunoaștere.

Adresez mulțumiri tuturor colaboratorilor pentru sprijinul acordat în elaborarea și finalizarea acestei lucrări.

Și nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei și soțului, care au fost în permanență alături de mine, pentru susținerea și încrederea acordată.

Listă cu abrevieri

A	acetonă
Acf	acetofemonă
AN	acrilonitril
4a- Acf	4-amino-acetofenonă
4m- Acf	4-metoxi-acetofenonă
4n- Acf-4	4-nitro-acetofenonă
4-HR	4-hexil-rezorcinol
CH	ciclohexanonă
CSeb	clorură de sebacil
CT	clorură de tereftaloil
c.m	câmp de microunde
c.n.	condiții normale de lucru
F	aldehidă formică
Gl	glicerină
PAAm	poliacrilmidă
r. AF	rășină aceton-formaldehidică
r. HR-AF	rășină hexil-rezorcinol aceton-formaldehidică
r. Acf-F	rășină acetofenon-formaldehidică
r. a- Acf-F	rășină amino-acetofenon-formaldehidică
r.m- Acf-F	rășină metoxi-acetofenon-formaldehidică
r.n- Acf-4-F	rășină nitro-acetofenon-formaldehidică
r. AF-CT	rășină aceton-formaldehidică modificată cu clorură de tereftaloil
r. AF-CSeb	rășină aceton-formaldehidică modificată cu clorură de sebacil
r. CH-AN	rășină ciclohexanon-formaldehidică modificată cu acrilonitril
r. Acf-F-AN	rășină acetofenon-formaldehidică modificată cu acrilonitril
r.m- Acf-F-AN	rășină metoxi acetofenon-formaldehidică modificată cu acrilonitril
r.n- Acf-4-F-AN	rășină nitro acetofenon-formaldehidică modificată cu acrilonitril

Cuprins

Partea I-a Studiu de literatură

Capitolul I	Studiu de literatură	7
I.1.	Introducere	7
I.2.	Rășini cetonice și ceton-formaldehidice	10
I.3.	Aspecte chimice ale sintezei rășinilor cetonice și ceton-aldehidice	12
I.4.	Condensarea cetonelor alifatice cu aldehidele	16
I.4.1.	Condensarea acetonei cu aldehida formică	16
I.4.2.	Condensarea metil etil cetonei cu aldehida formică	18
I.5.	Rășini obținute din cetone cicloalifatic	19
I.5.1.	Homopolicondensarea cetonelor cicloalifatic	19
I.5.2.	Policondensarea cetonelor cicloalifatic cu aldehidele	22
I.6.	Rășini din cetone alifatic – aromatice	25
I.6.1.	Rășini acetofenon – formaldehidice	25
I.7.	Modificări ale rășinilor ceton – formaldehidice	27
I.8.	Aplicații ale rășinilor ceton – formaldehidice	30

Partea II-a Contribuții proprii

Capitolul II.	Sinteza și caracterizarea rășinilor aceton – formaldehidice	33
II.1.	Sinteza rășinilor aceton - formaldehidice obținute în condiții normale de lucru	33
II.1.1.	Studiul factorilor care influențează procesul de condensare	35
II.2.	Sinteza rășinilor aceton-formaldehidice în câmp de microunde	37
II.2.1.	Studiul factorilor care influențează procesul de condensare	39
II.3.	Modificarea rășinilor aceton-formaldehidice cu 4-hexil-rezorcinol	42
II.3.1.	Caracterizarea structurală a rășinilor sintetizate	43
II.3.1.1.	Analiza spectrală a rășinilor aceton – formaldehidice	43
II.3.1.2.	Analiza spectrală a rășinilor aceton – formaldehidice modificate	44
II.3.2.	Comportarea termică a rășinilor sintetizate	45
II.3.3.	Caracterizarea reologică a rășinilor sintetizate	48
II.4.	Sinteza rășinilor din acetonă și paraformaldehidă	53
II.4.1.	Caracterizarea structurală	53
II.4.2.	Comportarea termică	54
II.4.3.	Caracterizarea reologică	55
Capitolul III.	Sinteza rășinilor pe bază de cetone cicloalifatic și aromatice	58
III.1.	Sinteza rășinilor ciclohexanon-formaldehidice	58
III.1.1.	Caracterizarea structurală	59
III.1.2.	Comportarea termică	60
III.1.3.	Caracterizarea reologică	61
III.2.	Sinteza rășinilor acetofenon-formaldehidice	63
III.2.1.	Caracterizarea structurală	64
III.2.2.	Comportarea termică	66
III.2.3.	Caracterizarea reologică	68
Capitolul IV.	Modificarea rășinilor ceton-formaldehidice	72

IV.1. Modificarea rășinilor ceton-formaldehidice cu clorură de tereftaloil și sebacil	72
IV.1.2. Caracterizarea structurală	73
IV.1.3. Comportarea termică	75
IV.1.4. Caracterizarea reologică	77
IV.2. Modificarea rășinilor ceton – formaldehidice prin cianoetilare	79
IV.2.1. Caracterizarea structurală	80
IV.2.2. Comportarea termică	82
IV.2.3. Caracterizarea reologică	86
Capitolul V. Aplicații	96
V.1. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la inițierea polimerizării acrilamidei	96
V.2. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice ca agent de reticulare	102
V.2.1. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la obținerea hidrogelurilor pe bază de poliacrilamidă	102
V.2.2. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la obținerea compozitelor textile biodegradabile	111
Capitolul VI. Partea experimentală	124
Capitolul VII. Concluzii.	128
Capitolul VIII. Bibliografie	132

Introducere

În evoluția sintezei compușilor macromoleculari este de remarcă interesul în obținerea de materiale noi, cu un ansamblu propriu de însușiri fizico-mecanice, destinate unor aplicații practice specifice. Din acest punct de vedere nici rășinile sintetice nu fac abatere. Proprietățile lor variază foarte mult și determină condițiile în care se poate realiza sau prelucra un anumit amestec.

Este unanim recunoscut faptul că rășinile sintetice prezintă o stabilitate mai mare decât cele naturale, fapt ce a crescut importanța acestor materiale în complinirea și înlocuirea produselor naturale, fenomen devenit tot mai evident după succesul dobândit la începutul secolului trecut prin folosirea fenoplastelor și aminoplastelor [7-13] sau a altor tipuri de condensate [14-17]. Drept urmare, cercetările în vederea diversificării acestor materiale și a bazei de materii prime destinate obținerii lor s-au intensificat, iar pe piață au apărut noi tipuri de rășini și noi domenii de utilizare a acestora.

Un loc aparte în acest context îl ocupă rășinile cetonice obținute prin homopolicondensarea ori, cel mai frecvent, prin condensarea formaldehidei cu cetone alifaticе, cicloalifaticе sau alifatic-aromaticе [18-30]. Ulterior gama acestor materiale s-a diversificat prin apariția rășinilor cetonice modificate chimic sau fizic cu alte tipuri de rășini [31-37]. În mod obișnuit, rășinile cetonice disponibile, deși au la bază același chimism, diferă semnificativ între ele datorită procedurii de fabricare.

Parte dintre modificările rășinilor ceton-formaldehidice se bazează pe capacitatea de co-condensare a modificatorilor cu cetona respectiv aldehida. În acest fel a fost posibilă modificarea rășinilor ciclohexanon-, acetofenon- sau metiletilceton –formaldehidice cu lignosulfonati, într-o singură treaptă, în prezența hidroxizilor [119]. Noile produse sunt solubile în solvenți organici obișnuiți, au masele moleculare, T_g și T_t mai mari decât ale rășinilor nemodificate și își păstrează însușirile termoreactive. De menționat că aplicarea unui astfel de procedeu prezintă însemnătate ecologică datorită faptului că folosește materii prime provenite din deșeuri industriale.

În aplicațiile industriale rășinile cetonice se utilizează ca ingrediente sau aditivi sub denumirea de „specialități complementare” și sunt destinate îmbunătățirii anumitor însușiri ale sistemelor de acoperire și a cernelurilor de tipar precum consistența, adezivitatea, duritatea, viteza de uscare, strălucirea sau rezistența la lumină [38].

Un domeniu foarte important în care rășinile policiclohexanonice și-au găsit o largă utilizare este cel al conservării lucrărilor de artă. În acest caz rășinile sunt parte componentă a materialelor de acoperire protectoare și transparente, care se depun prin sprayere sau pensonare pe suprafața obiectelor de artă [80]. Adăugarea rășinilor cetonice conferă lacurilor și vopselelor preparate o mai mare strălucire, rezistență și stabilitate. Însușirile formulărilor destinate protecției operelor de artă sunt frecvent modificate prin adaos a unor materiale de umplutură, a plastifiantilor, stabilizatorilor sau prin schimbarea solventului utilizat la dizolvare. Pentru creșterea rezistenței la autooxidare și intemperii rășinile sunt reduse chimic în vederea reducerii nesaturării și a conținutului de grupe cetonice. O astfel de rășină examinată după 40 de ani de la aplicare și în absența stabilizatorilor, își păstrează strălucirea și claritatea, fără a da semne de decolorare și, de asemenea, rămâne complet solubilă în white spirit.

Teza de doctorat intitulată „**Sinteza, modificarea și caracterizarea rășinilor ceton-formaldehidice**” a fost structurată în două părți: prima parte, corespunzătoare primului capitol, cuprinde studiul bibliografic iar a doua parte prezintă rezultatele proprii obținute care sunt dezvoltate în alte cinci capitole.

În primul capitol este prezentat un studiu amplu de literatură cu privire la stadiul actual în domeniul rășinilor cetonice. Au fost prezentate câteva noțiuni introductive, principalele metode de sinteză, de modificare și aplicații ale rășinilor.

Al doilea capitol prezintă o nouă metodă de sinteză a rășinilor aceton formaldehidice precum și modificarea compușilor obținuți *in situ* cu hexil-rezorcinol.

Al treilea capitol face referire la sinteza și caracterizarea de rășini formaldehidice utilizând diferite cetone cicloalifactice și aromatice.

În capitolul IV s-a încercat sinteza de noi materiale polimerice cu structuri și proprietăți diversificate obținute prin modificarea post-sinteză a rășinilor cu diverși compuși.

În capitolul V a fost testată capacitatea rășinilor aceton-formaldehidice de a putea fi utilizate la obținerea unui nou sistem redox de inițiere și ca agent de reticulare.

Capitolul al cincilea prezintă materialele utilizate, tehnicile de sinteză și metodele de analiză și caracterizare ale rășinilor ceton-formaldehidice.

Teza de doctorat se încheie cu concluziile generale ale acestui studiu și lista bibliografică consultată. Teza se extinde pe 140 de pagini și conține 73 figuri, 29 tabele, 23 scheme de reacție și 181 de referințe bibliografice. Numerotarea capitolelor, figurilor, tabelor și schemelor corespunde textului integral al tezei.

Rezultate proprii

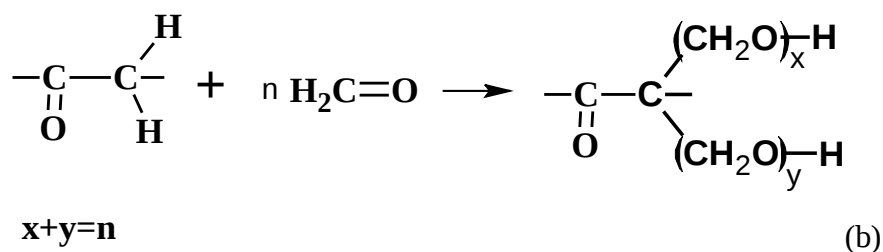
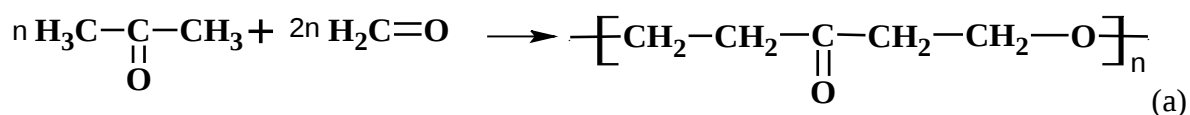
Capitolul II. Sinteza și caracterizarea rășinilor aceton - formaldehidice

II.1. Sinteza rășinilor aceton - formaldehidice obținute în condiții normale de lucru

Rășinile pe bază de acetonă se obțin prin policondensarea acestora cu aldehydele, în particular formaldehida, în diferite proporții molare ($A:F = 1:2 \dots 1:6$) și diferite condiții de alcalinitate și temperatură.

Practic, condensarea acetonei cu aldehida formică este de tip aldolic și a fost realizată prin amestecarea celor doi reactanți în raportul molar prestabilit, folosind aldehida în stare de soluție apoasă (37%) și carbonatul de potasiu drept catalizator. Întrucât reacția dintre cele două componente este puternic exotermă, adăugarea catalizatorului sub formă de soluție apoasă se face în porțiuni, o primă parte la temperatura de 40°C , iar după declanșarea reacției se adăugă cealaltă porțiune, menținându-se amestecul de reacție la 70°C timp de câteva ore pentru definitivarea procesului (4 – 6 ore). După neutralizare cu acid acetic și îndepărtarea apei, formaldehidei și acetonei nereacționate se obține un lichid vâscos, omogen, cu densitatea de aproximativ de 1.206 kg/m^3 la $20 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

S-a lucrat la diferite rapoarte molare $A:F$ cuprinse între 1:2 și 1:6. La folosirea unor cantități mici de aldehydă formică ($A:F = 1:2 \div 1:3$), produsele rezultate reprezintă, de regulă, polimeri liniari sau ușor ramificați (Schema 2.1.a), pentru ca la un exces mare de formaldehydă să se formeze oligomeri polihidroximetilolici puternic ramificați (Schema 2.1.b):



Schema 2.1. Rășină aceton formaldehidică obținută cu cantități mici (a), respectiv mari (b) de formaldehydă

II.1.1. Studiul factorilor care influențează procesul de condensare

Evoluția procesului de condensare al acetonei cu aldehida formică a fost urmărit prin măsurători de vâscozitate, apreciindu-se că aceasta poate constitui o măsură atât pentru gradul de avansare al reacției cât și pentru masa moleculară. Folosind această tehnică s-a urmărit influența mai multor factori ce pot determina desfășurarea procesului de condensare dintre acetonă și formaldehydă la diferite rapoarte ale acestora. Concret s-a lucrat la două rapoarte diferite ($A:F=1:2$ și $1:4$), iar factorii experimentali urmăriți au fost: timpul de reacție, natura și concentrația catalizatorului, rolul catalizatorului cu transfer de fază (CTF).

Prin măsurători de vâscozitate la temperatura de 25°C cu vâscozimetrul Ubbelohde, s-a urmărit avansarea în timp a procesului. Pentru aceasta, au fost prelevate probe din vasul de reacție la intervale de 30 de minute cărora le-a fost stabilită vâscozitatea folosind ca referință vâscozitatea amestecului inițial de reactanți.

$$\eta_{rel} = t/t_i$$

în care: t_i = timpul de curgere a amestecului inițial prin capilara vâscozimetrului la temperatură de 25°C ;

t = timpul de curgere al rășinii AF la aceeași temperatură.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

Tabelul 2.1. Variația vâscozității relative (specifice) a rășinii AF în funcție de timp

Durata reacției (min)	η_{rel}		η_{sp}	
	r.AF=1/2	r.AF=1/4	r.AF=1/2	r.AF=1/4
60	1,25	1,11	0,25	0,11
120	1,33	1,16	0,33	0,16
180	1,35	1,17	0,35	0,17
240	1,42	1,22	0,42	0,22
300	1,49	1,24	0,49	0,24
360	1,49	1,27	0,49	0,27

*T=69° C; catalizator: K₂ CO₃, sol. 10%,; (8< pH < 9)

Se poate observa, că pentru raportul A:F=1:4 este necesară o perioadă de inducție pentru acumularea de derivați hidroximetilolici ce vor condensa ulterior conducând la obținerea de compuși macromoleculari. Este demn de remarcat că rășinile sintetizate la un raport A:F =1:2, prezintă vâscozități mai mari, datorită faptului că se formează preponderent lanțuri moleculare liniare și mai puțini derivați polihidroximetilolici ai acetonei. Condensarea acetonei cu formaldehida este influențată de tipul și concentrația catalizatorului, precum și de prezența catalizatorului cu transfer de fază (CTF) (tabelul 2.2.).

Tabelul 2.2. Variația vâscozității specifice a rășinilor AF în funcție de natura și concentrația catalizatorului

Catalizator	η_{rel}		η_{sp}	
	r.AF=1:2	r.AF=1:4	r.AF=1:2	r.AF=1:4
K ₂ CO ₃ , sol 10%	1,25	1,11	0,25	0,11
K ₂ CO ₃ ,sol 10%+CTF	-	-	-	-
NaOH, sol 5%	1,95	1,52	0,95	0,52
NaOH, sol 8 %	-	-	-	-
NaOH, sol 10 %	2,26	1,79	1,26	0,79
NaOH,sol10 %+CTF	-	-	-	-
NaOH, sol 15 %	2,61	1,99	1,61	0,99
NaOH, sol 25 %	gel	2,29	gel	1,29
NaOH, sol 50 %	gel	gel	gel	gel

*T=69° C, t=120 min ; CTF = Tetra-butil amoniu hidrogen sulfat

Rășina sintetizată în prezența carbonatului de sodiu (soluție 10 %) are vâscozitatea specifică de 0,25 pentru A:F=1:2 și 0, 11 pentru A:F=1:4, în timp ce cea obținută în prezența hidroxidului de sodiu (soluție 10%) prezintă o vâscozitate specifică de 1,26 pentru A:F=1:2 și

1,79 pentru A:F=1:4. De asemenea, se observă o creștere a vâscozității soluției de rășină odată cu creșterea concentrației de hidroxid de sodiu, astfel încât pentru o concentrație de 25% sistemul gelificază.

II.2. Sinteza rășinilor aceton-formaldehidice în câmp de microunde

Până acum din cât se poate observa din literatura studiată, nu s-au făcut încercări de a se sintetiza rășinile ceton-formaldehidice în câmp de microunde. S-au putut găsi câteva date în legătură cu încercări de a obține rășini fenol-formaldehidice în câmp de microunde [160].

Acestea atestă faptul că policondensările asistate de un câmp de microunde se desfășoară cu viteze de reacție mai mari decât cele în condiții normale și conduc la produse cu mase moleculare mai ridicate. Având în vedere această posibilitate s-a procedat la sinteza de rășini aceton-formaldehidice într-un câmp de microunde, urmărindu-se și de această dată influența diferiților parametri asupra desfășurării procesului de policondensare în comparație cu sinteza condusă în condiții normale.

Reacția acetonei cu formaldehida în câmp de microunde a fost realizată în reactorul Milestone Microweave Lab START S multimod, în sistem deschis (eprubetă/balon prevăzut cu refrigerent, agitator magnetic și senzor infraroșu pentru controlul temperaturii IRTC-500).

Parametrii de lucru, stabiliți după încercări preliminare, au fost: temperatura de bază $T_1 = 0^\circ \text{C}$, temperatura de lucru $T_2 = 69^\circ \text{C}$, puterea impusă 300 W. S-a lucrat la două rapoarte molare A/F=1:2 și 1:4, în mediu bazic, folosind drept catalizatori carbonatul de sodiu și hidroxidul de sodiu. Formarea rășinilor a fost monitorizată prin măsurători de vâscozitate specifică, randament și masă moleculară.

II.2.1. Studiul factorilor care influențează procesul de condensare

Determinările de vâscozitate au fost realizate în aceleași condiții ca cele folosite în sintezele conduse în condiții normale de lucru.

Tabelul 1.3. Variația vâscozităților relative și specifice în funcție de durata reacției

Durata reacției (min)	η_{rel}		η_{sp}	
	r.AF=1/2	r.AF=1/4	r.AF=1/2	r.AF=1/4
30	1,71	1,05	0,71	0,05
60	1,77	1,46	0,77	0,46
90	1,78	1,49	0,78	0,49
120	1,81	1,50	0,81	0,50

* $T=69^\circ \text{C}$; catalizator $\text{K}_2 \text{CO}_3$, sol.10% ($8 < \text{pH} < 9$)

La fel ca și în cazul sintezei în condiții normale de lucru se pare că pentru raportul A:F=1:4, este necesară o durată mai mare reacție. Este de remarcat faptul că sinteza în câmp de microunde decurge cu viteze mai mari decât în condiții normale, iar produsele obținute la o perioadă dată de timp prezintă vâscozități mai mari. Aceasta probează faptul că pentru a se atinge aceleași rezultate, în condiții clasice de lucru, sunt necesare durate mai mari de reacție (figura 2.2.).

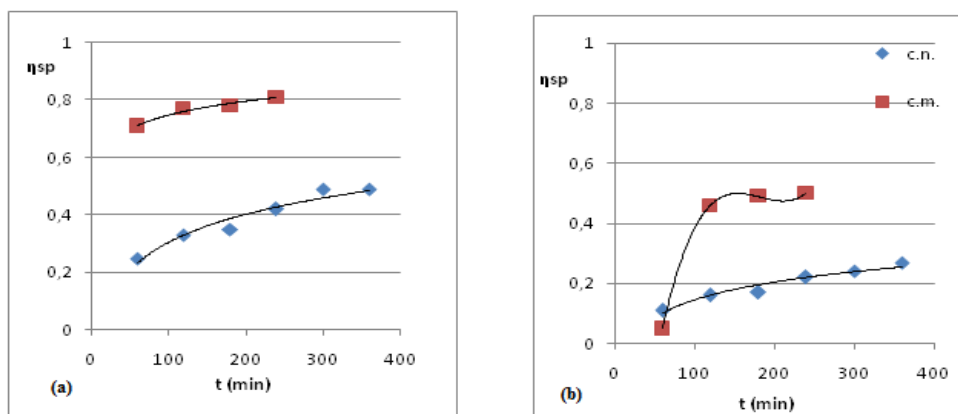


Figura. 2.2. Variația vâscozității specifice în funcție de timp în cazul sintezei rășinilor AF în condiții normale (◆) și asistate de un câmp de microunde (■), la rapoartele molare A:F=1:2 (a) și A:F=1:4 (b)

Similar sintezelor în condiții clasice, atunci când s-a lucrat în prezența hidroxilului de sodiu vâscozitatea probelor prelevate a fost mai mare, iar în condițiile sintezelor în câmp de microunde a fost superioară chiar eșantioanelor analizate în cazul policondensării în condiții normale (tabelul 4).

Tabelul 2.4. Variația vâscozităților relative și specifice în funcție de natura și concentrația catalizatorului

Catalizator	η_{rel}		η_{sp}	
	r.AF=1/2	r.AF=1/4	r.AF=1/2	r.AF=1/4
K ₂ CO ₃ , sol 10%	1,71	1,41	0,71	0,41
K ₂ CO ₃ ,sol 10%+CTF	1,32	1,24	0,32	0,24
NaOH, sol 5%	1, 84	1,44	0, 84	0,44
NaOH, sol 8 %	2.05	1,57	1.05	0,57
NaOH, sol 10 %	2,12	1,66	1,12	0,66
NaOH,sol 10 %+CTF	1,95	1,50	0,95	0,50
NaOH, sol 15 %	2,63	1,77	1,63	0,77
NaOH, sol 25 %	gel	2,09	gel	1,09
NaOH, sol 50 %	gel	gel	gel	gel

*T=69° C, t=30 min; CTF= Tetra-butil amoniu hidrogen sulfat

Se mai poate observa că trendul ascendent al vâscozităților este corelat direct cu creșterea concentrației de catalizator (figura 2.3.), pe de altă parte prezența catalizatorului cu transfer de fază (Tetra-butil amoniu hidrogen sulfat) se pare că nu îmbunătățește conversia la rășină, în acest caz înregistrându-se chiar valori mai mici ale vâscozităților (figura 2.4.).

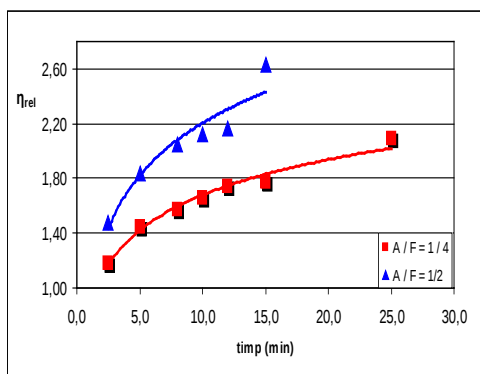


Figura 2.3. Variația vâscozității specifice în funcție de concentrația catalizatorului

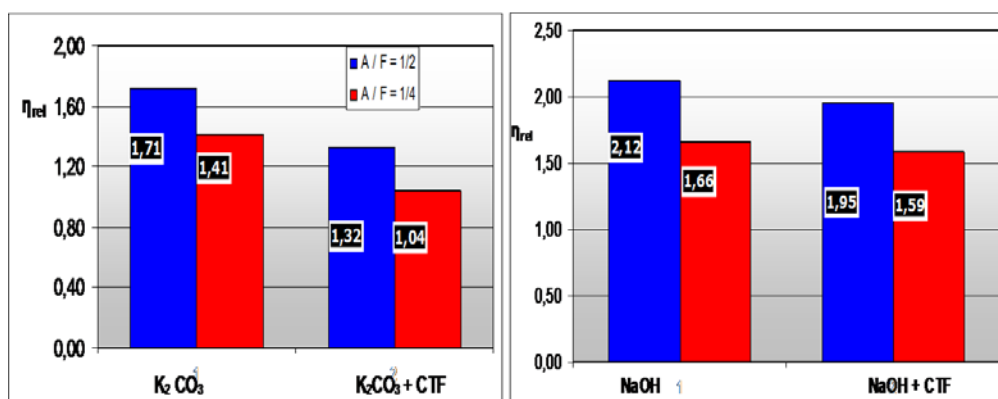


Figura 2.4. Influența catalizatorului cu transfer de fază asupra vâscozității relative a mediului de condensare

În baza celor observate se poate afirma că sinteza asistată în câmp de microunde se desfășoară cu viteză de reacție mai mare, totodată, rezultă rășini cu masă moleculară mai ridicată chiar după durate de reacție mai mici decât în sinteza condusă în condiții clasice (tabelul 2.5).

Tabelul 2.5. Masa moleculară a rășinilor acetone-formaldehidice

Compus Parametri măsurați	Rășini sintetizate în c.n.		Rășini sintetizate în c.m.	
	A:F=1:2	A:F=1:4	A:F=1:2	A:F=1:4
Mm	242	261	219	202
Mw	316	331	281	246
Mz	418	435	364	305
Mz+1	542	579	460	382
Mv	303	318	271	239
Disp.	1,304	1,266	1,285	1,217

Obs. T=69 °C, Timp reacție (c.n.)=6 h, Timp reacție (c.m.)=2 h,

Capitolul IV.

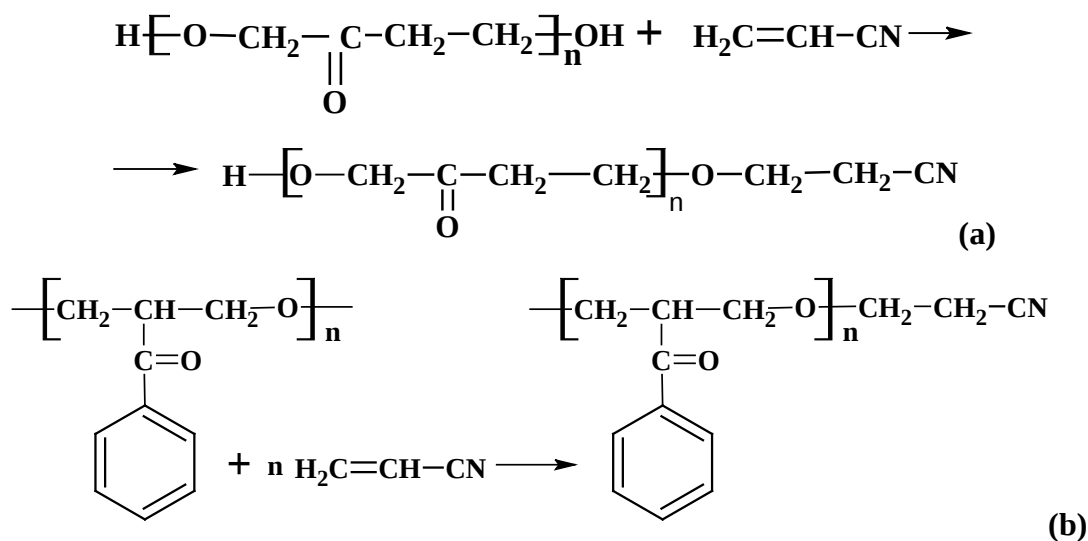
Modificarea rășinilor cetone-formaldehidice

IV.2. Modificarea rășinilor cetone – formaldehidice prin cianoetilare

Un alt aspect abordat în lucrare a constat în modificarea diferitelor rășini cetone-formaldehidice (acetofenon-formaldehidice, ciclohexanon-formaldehidice și acetofenon-formaldehidice) prin cianoetilare cu acrilonitril.

Modificarea rășinilor prin cianoetilare a fost efectuată la raport de 1:2 rășină: acrilonitril, la temperatura de 50°C pe durata a două ore în prezența NaOH, soluție 10% drept catalizator. A rezultat un compus omogen, cărămiziu, solubil în solvenți organici și cu proprietăți diferite față

de compusul de la care s-a plecat. Reacția dintre rășină și acrilonitril decurge conform schemei 4.1.:



Schema. 4.1. Modificarea rășinii AF (a) și Acf-F (b) cu AN

IV.2.1. Caracterizarea structurală

Din spectrele IR ale rășinilor acetofenon - formaldehidice au fost identificate grupele funcționale specifice compușilor obținuți (figura 3.7.). Astfel, banda de absorbție de la 3400-3550 cm^{-1} indică prezența grupelor funcționale -OH; semnalul de la 2843-3100 cm^{-1} reflectă absorbția datorată vibrațiilor de întindere din grupele -CH₂- și CH₃- simetrice și asimetrice cu corespondență la 1380-1450 cm^{-1}

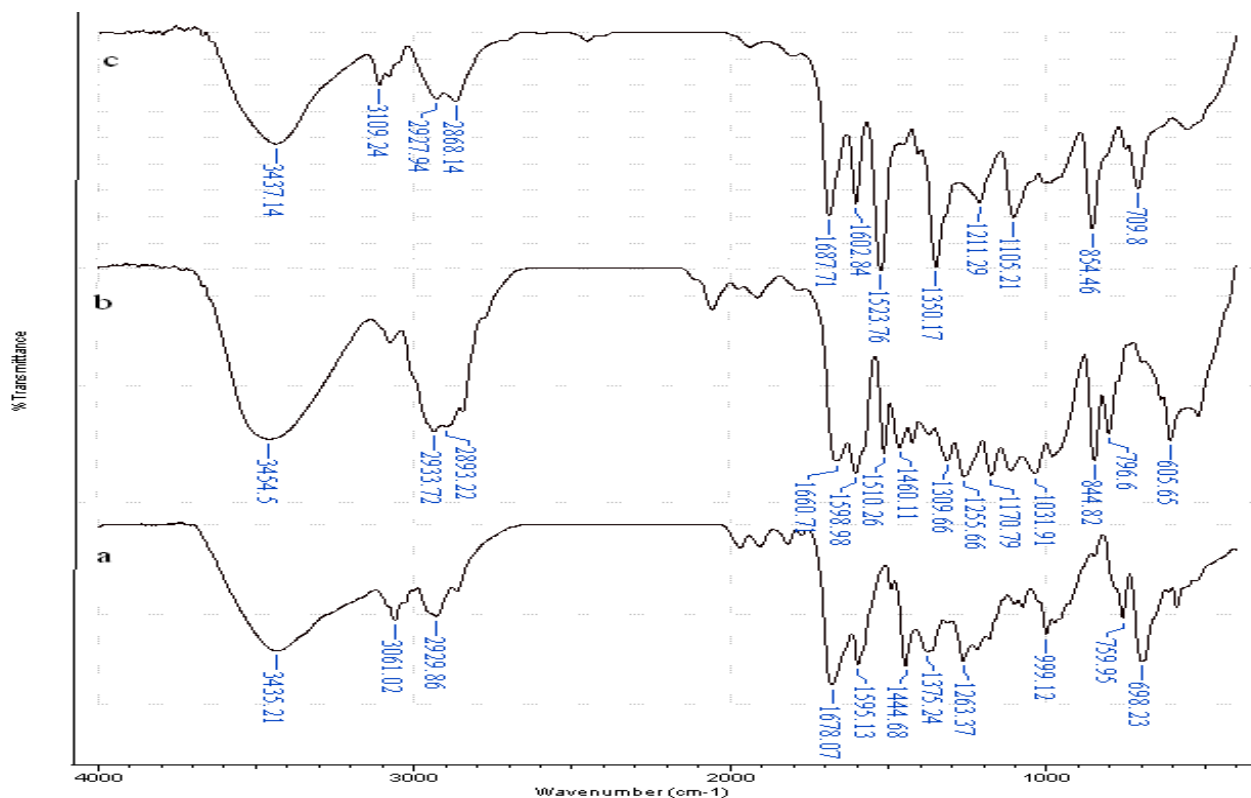


Figura 3.7. Spectrele IR ale rășinilor (a) acetofenon-formaldehidică, (b) metoxi acetofenon-formaldehidică și (c) nitro acetofenon-formaldehidică

Absorbția de la 1700 cm^{-1} denotă prezența grupărilor C=O , care se regăsesc de asemenea și în absorbția de la 1300 cm^{-1} (vibrații de deformare pentru C=O , atașate inelului aromatic). Prezența inelului aromatic mono- și disubstituit este atestată prin banda de absorbție de la aproximativ 1600 cm^{-1} , iar cea a grupărilor eterice prin absorbțiile din zona $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Cât privește derivații de acetofenonă aceștia se identifică prin absorbțiile de la 1350 cm^{-1} (grupa NO_2) (figura 3.7.c)

Banda foarte intensă de la $2850\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ din figura 3.7.b, indică prezența unui număr mai mare de grupări metilice comparativ cu celelalte spectre, fapt justificat având în vedere că s-a lucrat cu p-metoxi acetofenona. Analiza spectrală FT-IR a produselor de cianoetilare pune în evidență prezența benzii de absorbție de la 2248 cm^{-1} ce corespunde grupărilor CN , ceea ce denotă legarea acrilonitrilului în structura rășinii

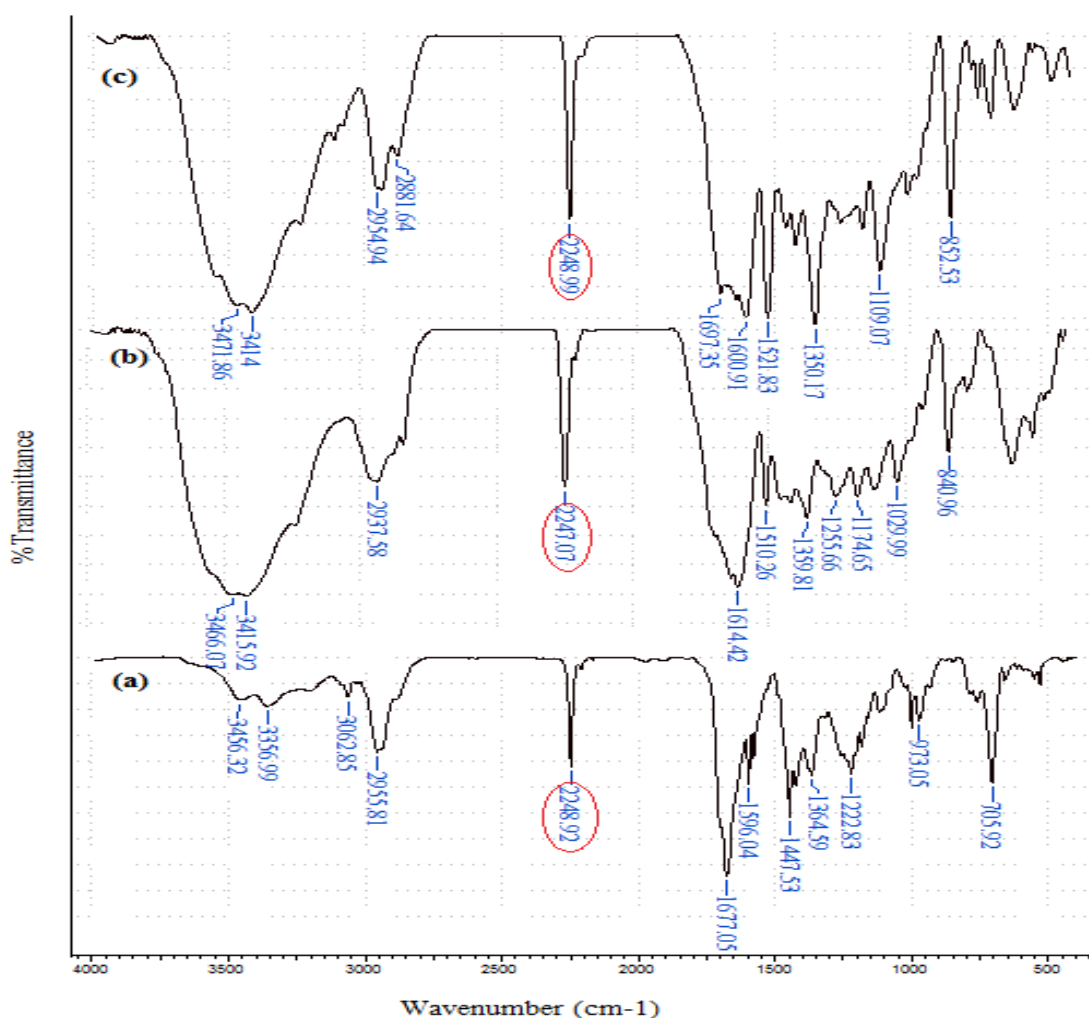


Figura 4.8. Spectrele IR ale rășinilor r.Acf-F-AN (a), r.n-Acf-F-AN(b) și r.m-Acf-F-AN (c)

Din spectre nu absentează nici banda de absorbție centrată la cca. 1700 cm^{-1} care a fost atribuită grupelor carbonilice C=O de asemenea prezență în rășinile de plecare. În funcție de tipul rășinii ceton-formaldehidice în spectrele IR apar mai mult sau mai puțin pronunțate absorbțiile datorate grupărilor metilenice respectiv celor hidroxilice. Cu cât gradul de cianoetilare este mai mare, cu atât intensitatea benzilor atribuite grupelor OH este mai redusă.

IV.2.2. Comportarea termică

Curbele DTA, TG și DTG înregistrate pentru compușii pe bază de acetofenonă și derivați ai acesteia prezintă un proces de degradare începând cu temperaturi mai mici de 100 °C, etape atribuite eliminării de apă. Compusul r.Acf-F-AN prezintă un proces de degradare în două etape: 309 - 401 °C și 491 - 581 °C, înregistrând o viteză maximă de descompunere în prima fază de 347 °C și respectiv 510,18 °C pentru cea de a doua etapă.

Tabelul 4.3. Principalele caracteristici termice ale rășinilor acetofenon-formaldehidice

Compus	Etapă de degradare	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	W (%)	Reziduu (%)
r.Acf-F	I	135,52	148,70	220,40	4,96	14,82
	II	285	367,27	404,38	84,22	
r.Acf-F-AN	I	49	63,60	75,73	10,22	8,49
	II	309,54	347	401,52	75,38	
	III	491,88	510,18	581	15,91	
r.m-Acf-F	I	176,33	217,75	230,72	22,60	27,19
	II	270,90	301,71	320,67	25,63	
	III	350	356,62	390	24,58	
r.m-Acf-F-AN	I	49	54,08	78	10,35	28,58
	II	297,17	328,68	484,84	61,07	
r.n-Acf-F	I	134	161,53	183,43	9,52	48,38
	II	256,56	285,22	305,80	17,68	
	III	341,42	372,90	405,70	9,35	
	IV	456,12	523,42	597,36	15,07	
r.n-Acf-F-AN	I	45,20	64,90	106,51	8,44	25,73
	II	273,92	323,66	343,60	38,75	
	III	516	525,72	589	27,08	

În cazul compusului r.m-Acf-F-AN descompunerea are loc într-o singură etapă cuprinsă între 297,17 - 484,84 °C, înregistrând o temperatură maximă de degradare la 328,68°C și pierdere de masă de 61,07%.

Conform datelor prezentate în tabelul 4.3, rășina r.n-Acf-F-AN prezintă cea mai mică stabilitate termică dintre toți compuși obținuți pe baza de acetofenonă și derivați ai acesteia. Degradarea compusului are loc în două trepte: între 273,92 - 343,60 °C, cu T_{max}=323,66 °C și o pierdere de masă de 38,75% și între 516 – 589 °C, cu o temperatură maximă de degradare de 525,72 °C.

Comparând datele obținute în urma analizei termice ale rășinilor modificate cu cele nemodificate, se observă că prin cianoetilare rezultă compuși cu interacțiuni intermoleculare mai puternice, care conferă materialelor o stabilitate termică mai ridicată.

IV.2.3. Caracterizarea reologică

Curbele de curgere corespunzătoare r.Acf-F și r.Acf-F-AN indică o schimbare de comportament de la un material pseudoplast pentru rășina nemodificată la un material Newtonian pentru compusul modificat. Trebuie precizat că există o diferență foarte mare (de până la 8 ordine de mărime) între vâscozitatea la forfecare zero (determinată cu ajutorul modelului matematic Carreau-Yasuda) corespunzătoare rășinii acetofenon-formaldehidice și cea corespunzătoare rășinii modificată.

De asemeni este de remarcat diferența semnificativă între valorile vâscozității la forfecare zero și valorile vâscozității la forfecare infinită corespunzătoare rășinii nemodificate. Aceasta s-ar

putea interpreta printr-o stabilitate foarte bună în timp, în condiții de depozitare dar și printr-o ușurință la aplicare prin metode ca pulverizarea sau pensularea.

În cazul rășinii metoxi acetofenon-formaldehidică nemodificată și modificată se poate observa aceeași schimbare de comportament semnalată și în cazul rășinii acetofenon - formaldehidice, numai că, în acest caz trecerea se face de la un material Newtonian la unul pseudoplastic. Și în acest caz, rășina nemodificată va avea o stabilitate mai bună în timp.

Modificarea rășinii nitro acetofenon – formaldehidică a condus la formarea unui produs cu o stabilitate în timp mai bună, indicată de valorile η_0 . Această îmbunătățire, combinată cu o vâscozitate ce scade cu viteza de forfecare descriu un produs ce va avea o bună stabilitate la depozitare, va putea menține ușor un ingredient activ în suspensie.

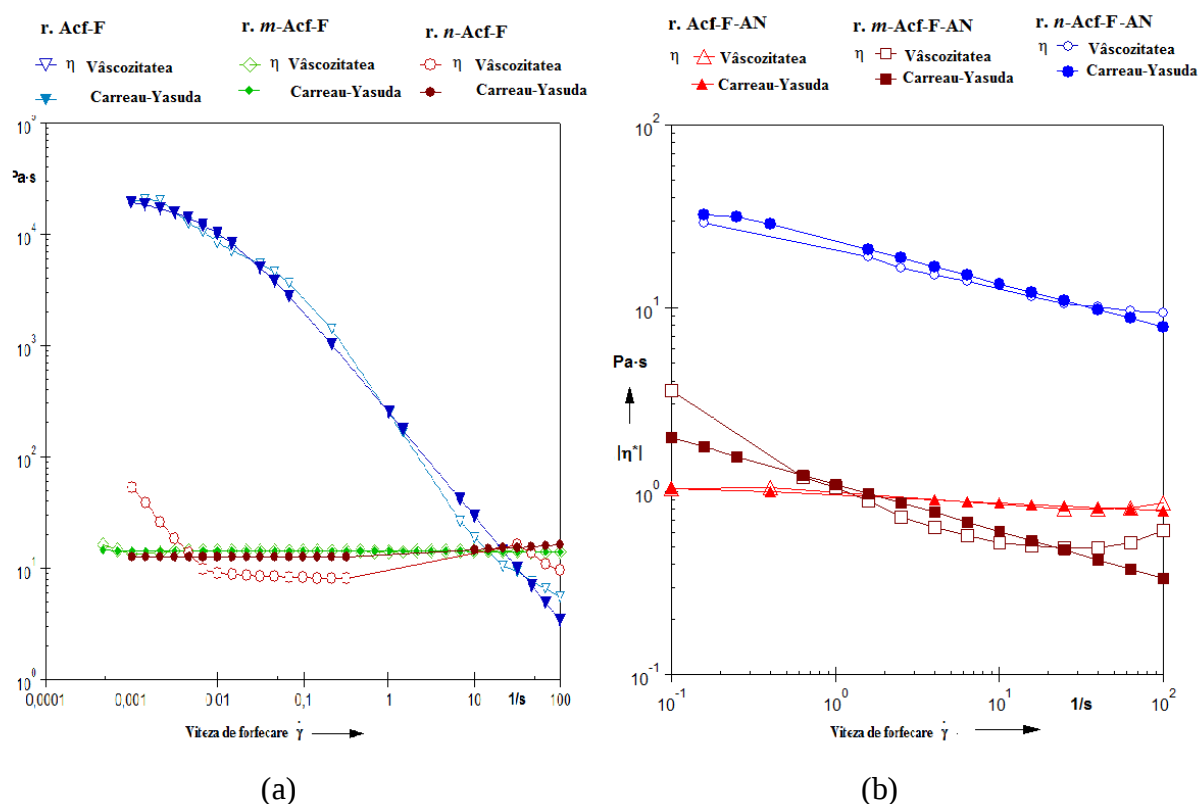


Figura 3.10. Diagrama de curgere a rășinilor: r.Acf-F, r.m-Acf-F, r.n-Acf-F (a) și r.Acf-F-AN, r.m-Acf-F-AN, r.n-Acf-F-AN (b)

Cu ajutorul modelului Carreau-Yasuda au fost determinate și în acest caz vâscozitățile la forfecare 0 și forfecare ∞ (tabelul 4.11.)

Tabelul 4.11. Testele de curgere pentru probele r.Acf-F-AN, r.m-Acf-F-AN, r.n-Acf-F-AN

Proba	r.Acf-F	r.Acf-F-AN	r.m-Acf-F	r.m-Acf-F-AN	r.n-Acf-F	r.n-Acf-F-AN
Parametri măsurati						
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	21908	$3.6873 \cdot 10^7$	19699	1.7267	12565	18245
$\eta_\infty(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$6,626 \cdot 10^{-7}$	-	$1,5941 \cdot 10^{-6}$	-	$9,6141 \cdot 10^{-7}$	-

Datele obținute în urma acestor teste sunt în perfectă concordanță cu cele înregistrate la testele cu baleiaj de frecvență.

Capitolul V. Aplicații

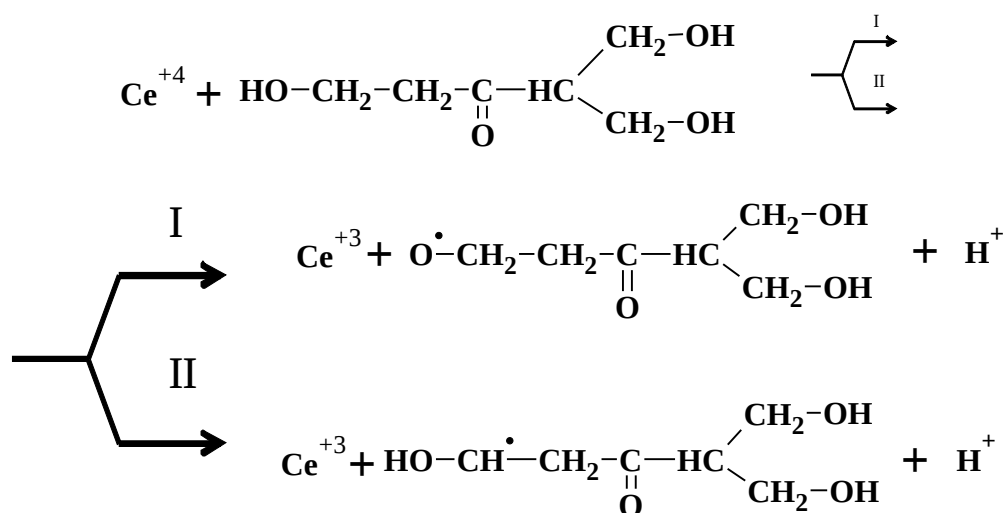
V.1. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la inițierea polimerizării acrilamidei

Procesul de polimerizare a acrilamidei a fost bine studiat de-a lungul timpului în scopul controlului și optimizării precum și pentru îmbunătățirea produsului final. Unul dintre procedeele larg utilizate se referă la polimerizarea monomerului folosind un sistem redox de inițiere.

Polimerizarea a fost efectuată în câmp de microunde, în reactorul Milestone Microweave Lab START S multimod, în sistem închis, prevăzut cu un senzor optic pentru controlul temperaturii. Parametrii de lucru, stabiliți după încercări preliminare au fost: domeniul de temperatura $T_1 = 20-50^\circ \text{C}$, puterea impusă 300 W.

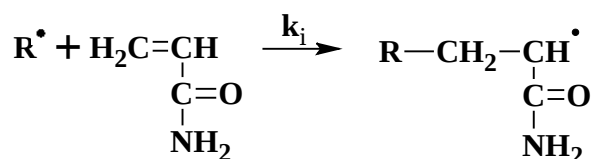
Pe tot parcursul experimentelor volumul sistemului de reacție a fost păstrat constant ($V=50\text{ml}$). Produsul final a fost precipitat în metanol, filtrat pe hârtie de filtru și uscat la pondă constantă la temperatura de 40°C . Concentrația sistemului de inițiere a fost de 2% având un raport între componenta reducătoare și cea oxidantă de 1:1.

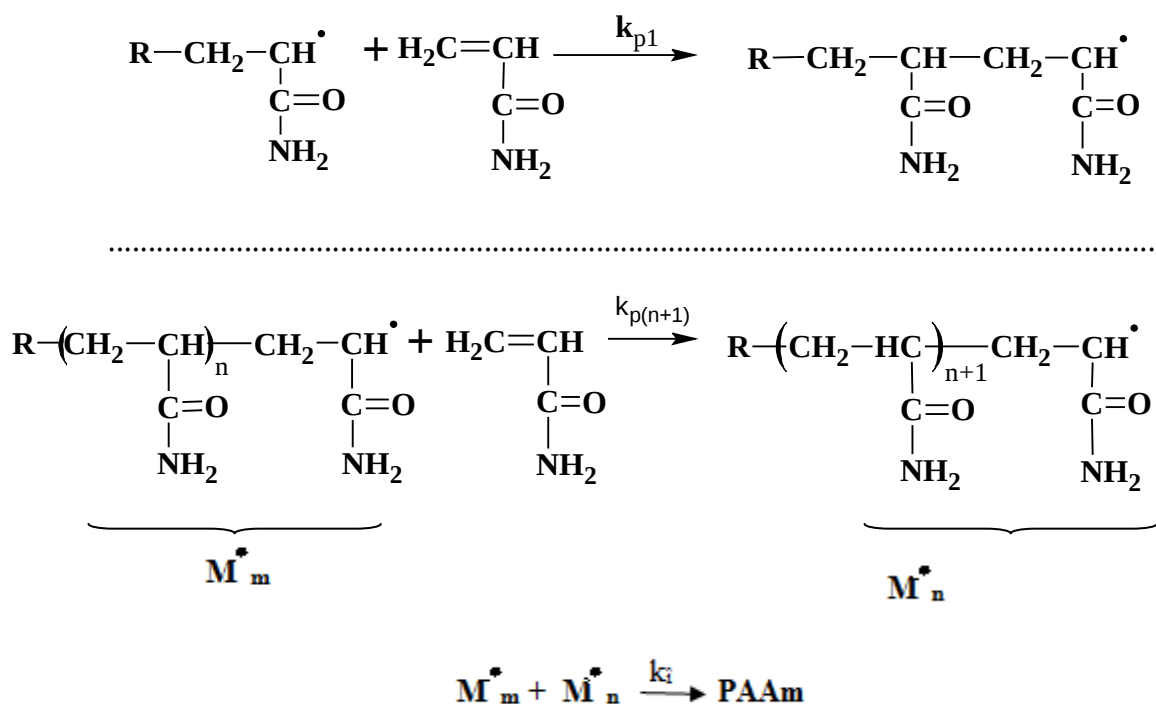
Reacțiile cele mai probabile de formare a radicalilor liberi decurg potrivit schemei 5.1.:



Schema 5.1. Formarea radicalilor liberi ce pot iniția reacția de polimerizare a AAm

Astfel reducerea ionului Ce^{+4} conduce fie la formarea unui radical oxi fie la formarea de radicali mentilen, după cum la procesul redox participă gruparea oxidrilică sau una metilenică a rășini aceton-formaldehidice. Speciile radicalice formate (I,II) inițiază polimerizarea radicalică a AAm potrivit mecanismului ilustrat în schema 5.2.:





Schema 5.2. Polimerizarea radicalică a AAm

Evoluția procesului de polimerizare a fost urmărită gravimetric, apreciindu-se că aceasta poate constitui o măsură pentru gradul de avansare al reacției. Folosind această tehnică s-a urmărit influența mai multor factori ce pot determina desfășurarea procesului de polimerizare, precum durata de reacție, temperatura, concentrația de monomer, concentrația de Ce (SO₄)₂.

Pentru stabilirea cineticii de polimerizare s-au investigat influențele concentrațiilor de monomer (AAm) și ale sistemului de inițiere (CeSO₄) asupra desfășurării reacției de sinteză. (figura 5.3.)

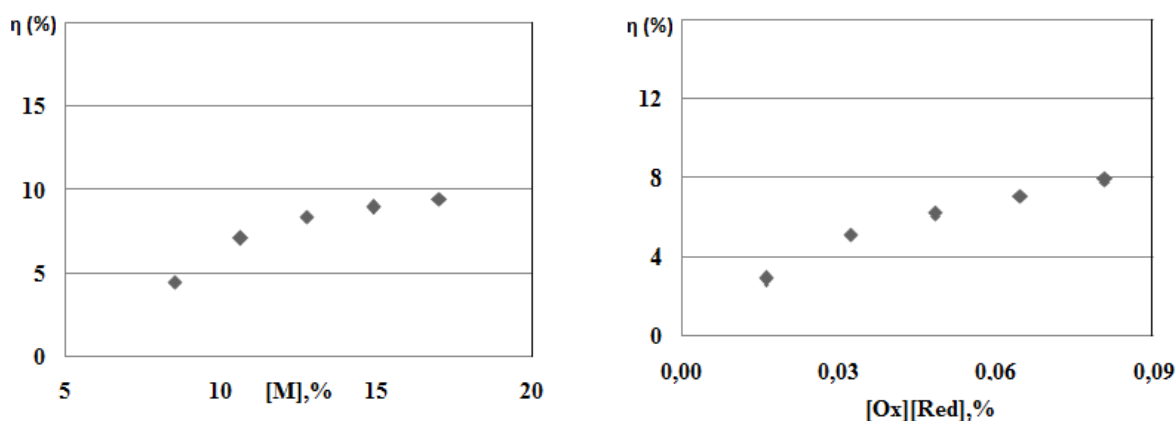


Figura 5.3. Variația randamentului în funcție de concentrația monomerului (a) și a sistemului de inițiere (b)

Randamentul procesului de polimerizare este influențat de concentrația monomerului, relația fiind una de directă proporționalitate. Valoarea randamentului crește de la 4,46% la 9,44% pentru [AAm]. De asemenea, creșterea cantității de agent oxidant conduce la formarea unui număr mai mare de radicali liberi și implicit la creșterea conversiei. Astfel, pentru o concentrație

a $[CeSO_4]$ de 0,01616 % polymerizarea monomerului se face în proporție de 2,85%, pentru ca la o concentrație a $[CeSO_4]$ de 0,08080% conversia să atingă valoarea de 7,92%.

$$V_p = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \cdot k_p [M]^a ([Ox][Red])^b$$

Ordinul de reacție în raport cu monomerul și sistemul de inițiere s-a stabilit din reprezentarea în coordonate semilogaritmice a dependenței dintre viteza de reacție și concentrația celor două componente ale amestecului de polymerizare (figura 5.3.).

$$\ln V_p = \ln k^* + a \ln [M]$$

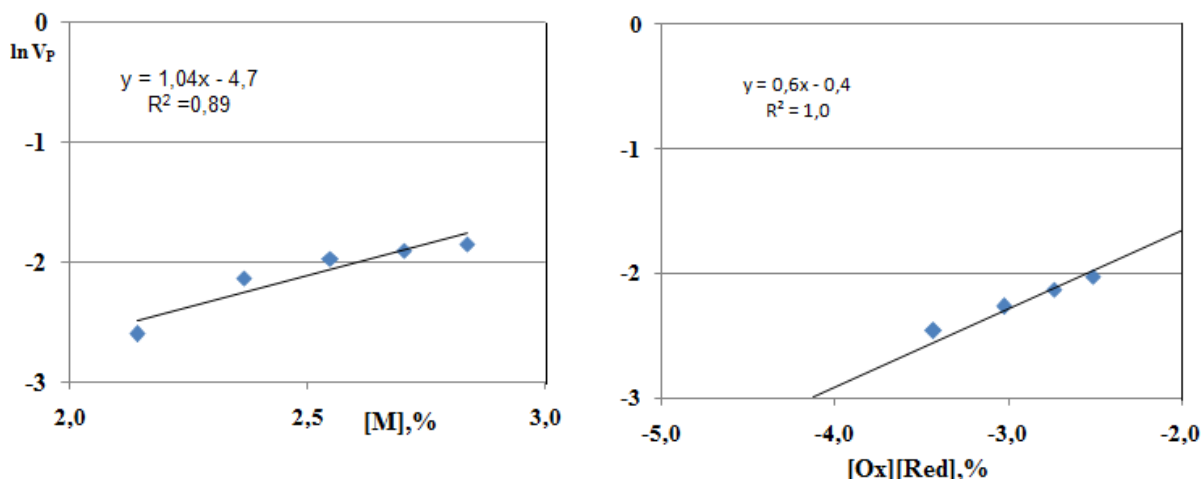


Figura 5.4. Ordinul de reacție în raport cu monomerul (a) și sistemul de inițiere (b)

Din prelucrarea datelor experimentale se ajunge la o ecuație a vitezei de reacție de forma:

$$V_p = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [AAm][Ce^{IV}]^{0,6}[r.AF]^{0,6}$$

Ecuație 5.1.

Din ecuația 5.1. se observă că ordinul de reacție în raport cu monomerul este de 1,04, iar ordinul de reacție în raport cu inițiatorul este de 0,6. Aceste rezultate indică faptul că procesul de polymerizare inițiat de sistemul redox pe bază de Ce^{IV} /r.AF decurge conform unui mecanism convențional de polymerizare radicalică.

V.2. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice ca agent de reticulare

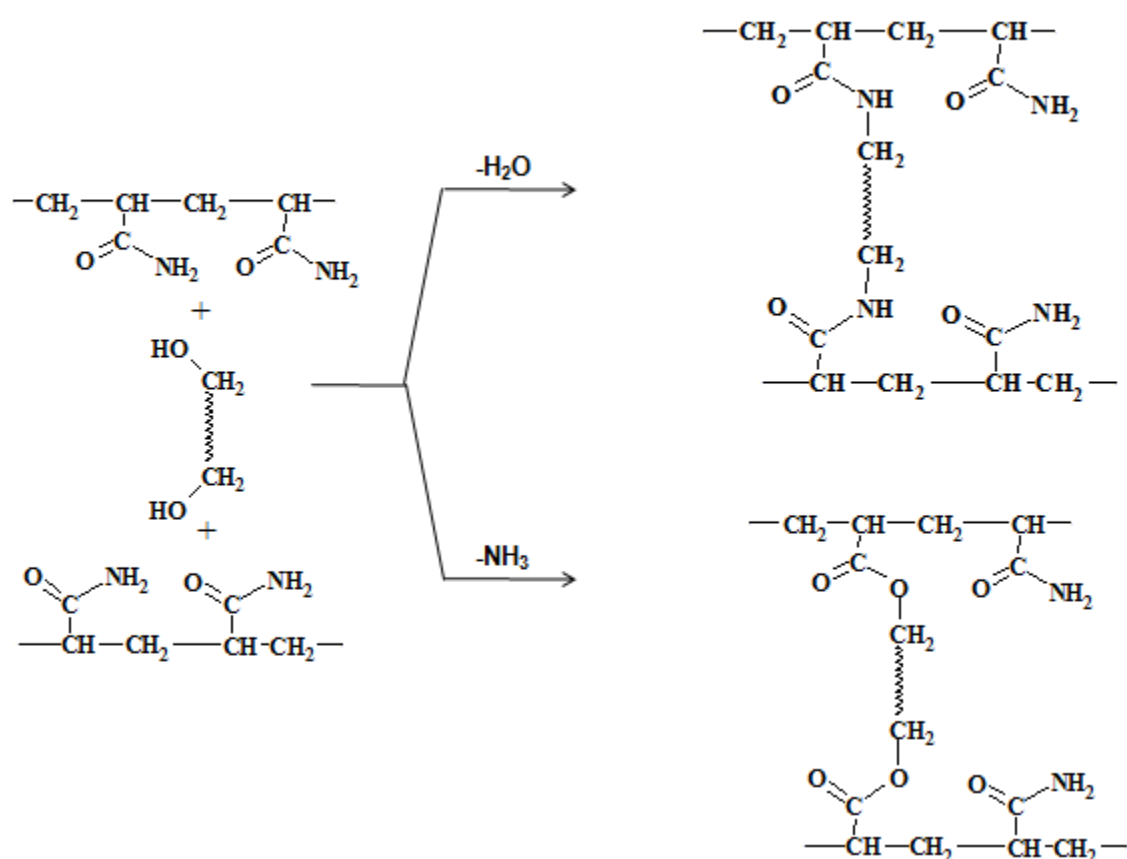
V.2.1. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la obținerea hidrogelurilor pe bază de poliacrilamidă

În vederea obținerii de rețele tridimensionale s-a studiat reticularea cu rășina aceton-formaldehidică a poliacrilamidei liniare presintetizate și influența diferiților factori asupra procesului de obținere a geluri poliacrilamidice. Pentru studiul reacțiilor de reticulare au fost

utilizate o serie de tehnici de analiză: spectroscopia infraroșu, analiza termică diferențială și reologia. Măsurătorile reologice dinamice s-au dovedit a fi o alternativă viabilă pentru descrierea procesului de reticulare fără distrugerea rețelei interne a hidrogelului (*este o metodă non-invazivă*) [173].

Poliacrilamida liniară a fost sintetizată în prealabil prin polimerizare radicalică asistată în câmp de microunde. Sinteza a fost condusă în mediu apos în prezență de persulfat de potasiu ca inițiator ($K_2S_2O_8$) la temperatura de 65 °C. Polimerul astfel sintetizat, are masa moleculară de 450.000 g/mol și a fost folosit ca atare (soluție concentrație 10%). Gelurile poliacrilamidice au fost obținute prin reticularea polimerului liniar cu rășina aceton-formaldehidică în prezența acidului oxalic, soluție apoasă 2%, la temperatura de 35°C.

Procesul de formare a rețelelor tridimensionale decurge conform schemei 5.3.:



Schema 5.3. Formarea rețelelor tridimensionale a gelurilor de PAAm

V.2.1.1. Caracterizarea structurală

Structura compușilor obținuți în urma reticulării poliacrilamidei cu rășina aceton formaldehidică a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei IR (figura 5.5.)

Spectrul IR al hidrogelului PAAm-r.AF (figura 5.5. a) prezintă o bandă de absorbție la 3342 cm^{-1} atribuită grupărilor ---OH funcționale prezente în rășina aceton-formaldehidică și două absorbții de intensitate scăzută la 2928 și 2888 cm^{-1} datorate grupărilor metilenice ce au corespondență și la $1401\text{--}1543\text{ cm}^{-1}$. Absorbția de la 1700 cm^{-1} este atribuită grupărilor ---C=O iar cele de la 1643 respectiv 1619 cm^{-1} indică prezența legăturilor H-N-H din poliacrilamidă.

Semnalele înregistrate în regiunea $1020-1215\text{ cm}^{-1}$ ne indică prezența legăturilor de tip eteric în compusul studiat

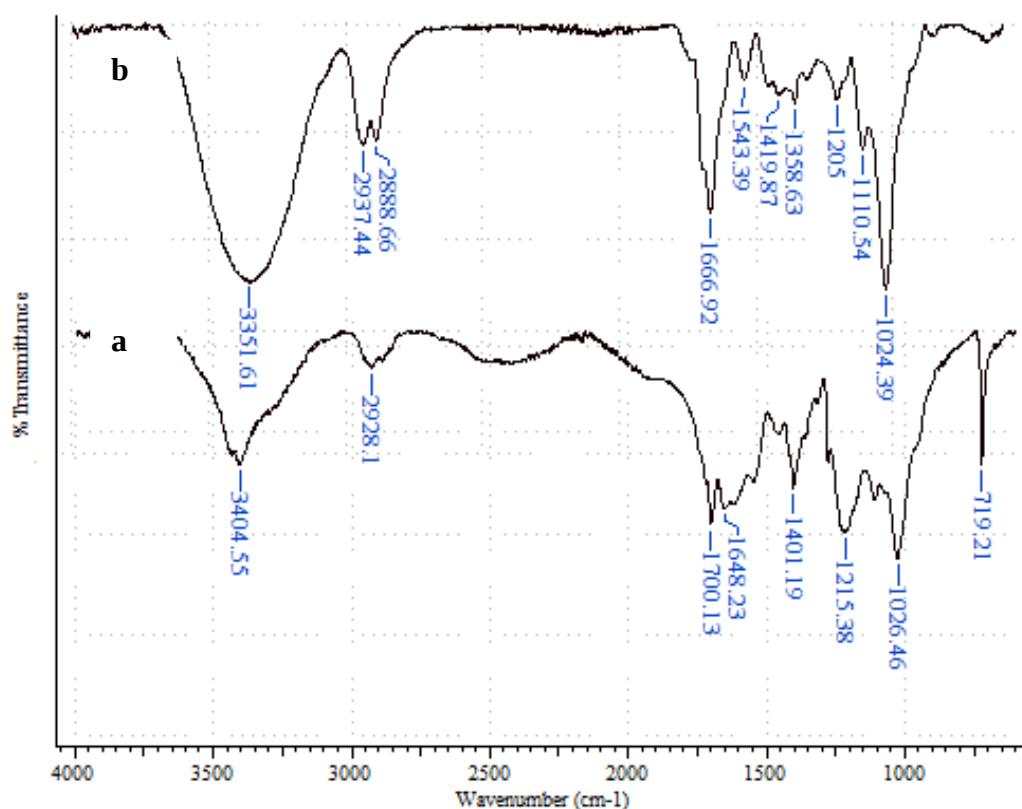


Figura 5.5 . Spectrele IR a compușilor: (a) PAAm-r. AF-Ac-oxalic, (b) PAAm-r. AF-Gl -Ac-oxalic;

În spectrul probei PAAm-r. AF-Gl (figura 5.5. b) se regăsesc aceleași absorbții ca și în compusul fără plastifiant, cu precizarea că se observă o creștere a intensității picurilor, creștere datorată numărului suplimentar de grupări -OH , -C=O și -CH_2 .

V.2.1.2. Comportarea termică

Prin analiza termogravimetrică a probelor martor PAAm, respectiv r.AF, precum și a hidrogelurilor sintetizate, s-a urmărit identificarea transformărilor termice care se petrec în aceste materiale. Astfel, poliacrilamida martor se degradează în trei trepte: $215 - 231^{\circ}\text{C}$; $260 - 310^{\circ}\text{C}$ respectiv $366 - 430^{\circ}\text{C}$ cu pierderile de masă cele mai însemnate (48%) în ultima etapă de descompunere.

Amestecul de poliacrilamidă/acid oxalic evidențiază, de asemenea, trei procese de termodegradare dar la temperaturi ușor mai ridicate: $230 - 297^{\circ}\text{C}$; $359 - 426^{\circ}\text{C}$ și $497 - 650^{\circ}\text{C}$.

De remarcat faptul că martorul PAAm înregistrează doar 7% pierderi de masă în prima etapă, în timp ce amestecul analizat pierde 25 % din masă în prima treaptă și în plus aceasta se degradează aproape integral (reziduu 2,6 % față de 28 % în primul caz). Comportarea diferită a PAAm în prezența acidului oxalic poate fi explicată prin efectul catalitic jucat de acid, care contribuie la eliminarea în proporție ridicată a amoniacului din sistem încă din primele faze ale termodistrucției, concomitent cu ruperea lanțurilor macromoleculare în segmente mai mici. Drept urmare, la sfârșitul procesului se înregistrează o cantitate mai mică de reziduu.

Pentru o mai bună evidențiere a proprietăților termice ale compuşilor studiați, în tabelul 5.2. se prezintă principalele caracteristici termogravimetrice.

Tabelul 5.2. Pricipalele caracteristici termine ale compuşilor studiați

Compusul	Etapă de degradare	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	W (%)	Reziduu (%)
PAAm	I	215,23	219,26	230,52	7,13	28,01
	II	260,46	285,33	310,75	16,92	
	III	366,38	388,21	429,72	47,94	
PAAm+acid oxalic 2%,	I	230,50	239,06	297,29	25,10	2,62
	III	359	381,16	426,59	30,84	
	IV	497	565,30	650	41,44	
r. AF	I	158	192	214	63,11	16,01
	II	382	422	464	20,88	
r. AF+ ac. oxalic 2%	I	182,88	227,76	269	70,03	9,09
	II	370	394,07	449	22	
PAAm + r. AF	I	171,66	188,90	216,76	27,27	28,52
	II	307,48	409,37	472,87	44,21	
PAAm + r. AF (2:1) + ac. oxalic 2%	I	227,73	239,28	288,87	22,88	31,98
	II	325,95	402,47	479,42	45,14	
PAAm + r. AF (2:1) + ac. oxalic 2%+GI	I	205,65	222,92	235,60	40,22	24,56
	II	274,40	297,26	334,59	16,55	
	III	388,46	408,57	453,45	18,75	

În cazul PAAm liniare încălzirea materialului determină apariția punților transversale între lanțuri iar produsul reticulat format lasă în consecință, un reziduu mai consistent.

Analiza comparativă a termogramei rășinii AF martor cu cea a amestecului de rășină și acid oxalic arată că în ambele cazuri termodistrușul are loc în două etape. Dacă la rășină martor cele două trepte de descompunere se situează la 158 - 214°C și 382 - 464°C, în cazul amestecului cercetat acestea sunt întâlnite la 183 - 269 °C și 370 – 449 °C. Se constată și în acest caz o creștere a temperaturii inițiale de descompunere în prima treaptă, cu cca. 25 °C după amestecarea cu acid oxalic, de asemenea, o ușoară creștere a pierderii de masă (de la 63 % la 70 %). De remarcat faptul că în etapa a doua intervalul de descompunere al amestecului se situează la temperaturi mai mici, posibil datorită acțiunii catalitice a acidului care favorizează depolimerizarea rășinii prin eliminare de aldehida formică. Consecința unor astfel de acțiuni se concretizează și în acest caz prin reducerea aproape la jumătate (9,1%) a reziduiului rămas după descompunerea amestecului de rășină cu acid oxalic.

Proba de PAAm cu rășină AF relevă două trepte de descompunere. Procesul începe la temperatura de 171°C care este inferioară descompunerii PAAm, dar ușor mai mare decât cea corespunzătoare descompunerii rășinii AF martor. La sfârșitul procesului se înregistrează practic aceeași cantitate de reziduu (28,5%) cu cea întâlnită la descompunerea PAAm luată separat.

Posibil ca rășina AF, descompunându-se, nu participă decât în mică măsură la constituirea reziduiului.

Hidrogelul obținut prin interacțiunea dintre PAAm, rășină AF și acid oxalic prezintă o termogramă cu două procese termodistructive bine conturate, care se petrec în intervale de temperatură relativ restrânse. Prima treaptă are loc între 228 și 289 °C, cu o pierdere în greutate de 23%, iar cea de a doua treaptă între 326 și 479 °C, cu o pierdere de masă de 45 % pentru ca final să se înregistreze un reziduu de 32 %. Valorile înregistrate cât și măsurătorile reologice denotă formarea unei structuri tridimensionale stabile ca urmare a reticulării componentelor amestecului sub acțiunea catalitică a acidului oxalic.

Din termogramele gelurilor sintetizate cu și fără adaus de acid oxalic se poate observa o stabilitate mai mare a rețelelor obținute în prezența catalizatorului. Această comportare se explică prin obținerea unei densități de rețea mai mare în cazul gelurilor sintetizate în prezența catalizatorului.

Prezența glicerinei în structura hidrogelului conduce la scăderea vitezei de reticulare prin interpunerea acesteia între moleculele de poli(acrilamidă și rășina aceton-formaldehidică rezultând un material mai flexibil și cu un proces de degradare care necesită mai multe etape pentru descompunerea integrală (tabelul 5.2.).

Comparativ cu celelalte probe unde cele mai mari pierderi de masă se înregistrau în ultima etapă de degradare, în cazul de față acestea sunt înregistrate în prima etapă (40 %), fază în care se descompun compușii liniari ce prezintă legături simple, mai puțin stabile, iar în ultimele etape, cei reticulați cu stabilitate termică ridicată.

V.2.2. Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la obținerea compozitelor textile biodegradabile

Rezultatele cercetărilor din ultimele decenii au dovedit că fibrele de origine naturală, cum ar fi cele obținute din in, cânepă, iută pot înlocui cu succes unele dintre materialele (fibră de sticlă) utilizate pentru ranforsarea compozitelor termoplastice sau termoreactive.

Au fost realizate și testate trei tipuri de compozite având compoziții diferite și implicit biodegradabilitate diferită.

Tabelul 5.4. Date privind compozitele cu matrice și ranfort biodegradabile

Cod probă	Matrice		Armatură/ țesătură în (nr. straturi)	Compoziție: matrice/armatură (%)
	Compoziție	Raport componente		
CCP1	CO / A1 / A3	88 / 10 / 2	4	67,1 / 30,9
CCP2	CO / A1 / A3	82 / 10 / 8	4	68,9 / 31,1
CCP3	CO / A1 / A2 / A3	75 / 10 / 13 / 2	4	67,5 / 32,5

Unde: CO= clei de oase;

A1 = Plastifiant (glicerină)

A2 = Material de umplură celulozic (praf de lemn);

A3 =Agent de reticulare (rășină aceton-formaldehidică)

Pentru fiecare categorie de probe au fost realizate câte șase epruvete pe care a fost testat gradul de biodegradare pe parcursul a aproximativ doi ani. Biodegradarea a fost condusă în mediu de laborator ce simulează condițiile de mediu din ape dulci stătătoare. Inoculul a fost preparat în laborator potrivit metodei raportate de J. Chłopek și Colab.[181].

Ca material de ranforsare s-a utilizat o țesătură de in 100%, cu finețea de 5/2, sarcina la rupere 10.000 cN , umiditatea legată 12% și umiditatea reală 10%. Utilizarea cleiului animal ca atare conduce la materiale prea casante și cu rezistență mecanică slabă. Pentru creșterea performanțelor, cleiul de oase necesită reticulare. Din aceste considerente s-a preferat folosirea ca agent de reticulare a unei rășini formaldehidice (rășină aceton-formaldehidică).

Mecanismul cel mai probabil conform căruia se produce reticularea matricei (clei animal-r.AF) folosită la obținerea compozitelor textile studiate este redat în figura 5.11.

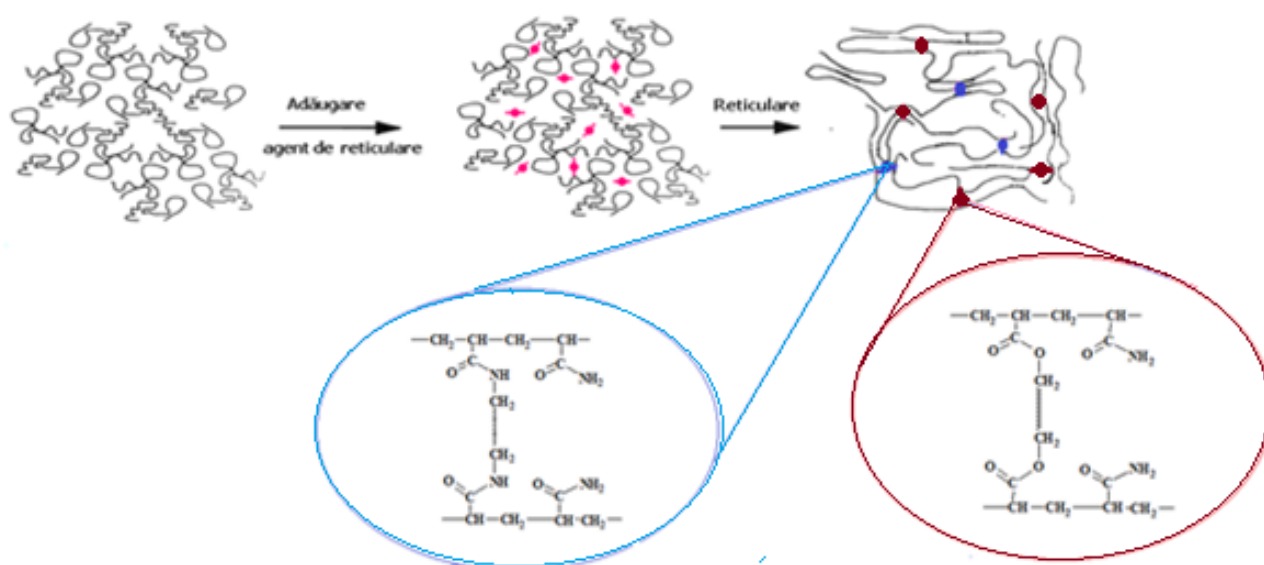


Figura 5.11. Mecanismul de reticulare a matricei.

Modificările caracteristicilor macroscopice (figura 5.13.) precum și pierderea în greutate (tabelul 5.6.) ca măsură a avansării procesului de biodegradare, au fost monitorizate la intervalele prevăzute de protocolul experimental.

Tabelul 5.6. Pierderile în greutate ale probei CCP1, CCP2, CCP3

Nr. epruvetă	Pierderi în greutate (W), (%)		
	CCP1	CCP2	CCP3
1	41,79	13,85	63,30
2	67,44	11,81	64,42
3	68,20	23,26	65,21
4	74,75	77,06	77,09
5	66,75	70,39	77,83
6	91,50	83,03	87,61

*W=pierdere în greutate la timpul "t"

$$W(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\%$$

Ecuția 5.2. Formula de calcul a pierderilor în greutate

Unde: m_i = masa inițială a probei

m_f = masa finală a probei

Din analiza datelor privind pierderea în greutatea înregistrată la probele CCP1 se observă că viteza de biodegradare a acestora este mai mare decât la celelalte două compozite chiar din primele zile de inoculare. Biodegradarea mai lentă a compozitului CCP2 comparativ cu CCP1 se poate datora conținutului mai mare de agent de reticulare în compoziția probei CCP2. În acest caz probabilitatea formării unei matrice cu densitate de rețea mai mare justifică această comportare.

Probele CCP3 prezintă pierderi în greutate de valori ridicate chiar după două săptămâni de imersie în mediu de biodegradare. În continuare nu se mai înregistrează o rată la fel de ridicată a pierderilor în greutate. Acest comportament se poate datora compoziției probelor CCP3 care conțin material de umplură-praf de lemn.

În prezența materialului de umplură numărul și intensitatea interacțiunilor matrice-material textil se reduce și ca urmare materialul compozit se destructurează într-o măsură destul de avansată chiar din primele zile ale experimentului. În acest caz pierderea în greutate din primul interval nu trebuie asociată neapărat cu un proces de biodegradare propriu-zisă, ea putându-se datora și dispersiei de material de umplură în mediu apos. După perioade mai lungi de timp (aprox. 18 luni) pierderea în greutate atinge valori însemnate ajungând până la 90%.

Observațiile directe ale probelor au arătat că, din primele zile ale perioadei de studiu, probele încep să-și modifice forma într-o măsură semnificativă, iar mediul de biodegradare începe să-și modifice culoarea și vâscozitatea. Fenomenul se datorează absorbției apei în probă, a degradării și solubilizării parțiale a matricei din stratificat (figura 5.13.)



Figura 5.13. Etapele de degradare a probei CCP1

Gradul de biodegradare a compozitelor textile sintetizate a fost confirmat și de absorbțiile înregistrate în spectrele UV-Viz ale soluțiilor apoase ale mediului de biodegradare. Pentru exemplificare au fost atașate spectrele UV-Viz pentru probele CCP1, CCP2, CCP3, (figura 5.16.).

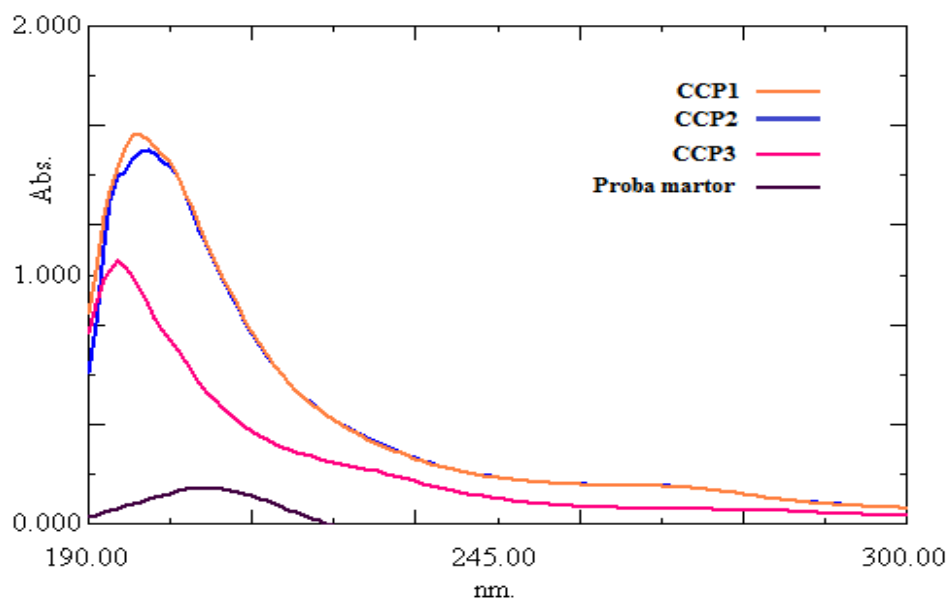


Figura 5.16. Diagramele spectrelor UV-Vis pentru mediul de biodegradare în care au fost imersate probelor timp de 18 luni.

Așa cum era de așteptat, modificarea compoziției soluțiilor mediului de biodegradare se reflectă și în absorbțiile înregistrate în spectrele UV-Viz ale acestor soluții. În spectrele UV înregistrate pentru toate probele după inoculare se observă benzi de absorbție extinse pe un domeniului (între 200-250 nm.).

Înregistrarea spectrelor UV după 18 luni de la începerea experimentului pune în evidență în toate cele trei cazuri prezența de compuși de biodegradare solubili în mediu apos (aminoacizi și proteine micromoleculare). Diferențele de intensitate a benzilor de absorbție specifice probelor CCP1 și CCP2 sunt foarte mici, ceea ce sugerează un grad de biodegradare comparativ.

Spectrul probei CCP3 prezintă o concentrație mai mică de compuși solubili în mediul apos comparativ cu celelalte două compozite. Întrucât matricea acestei probe conține o cantitate mai redusă de clei de oase, este firesc ca și cantitatea de compus micromolecular rezultat la degradare să fie mai mică.

Evoluția mediului de biodegradare urmărită prin spectroscopie UV-Viz arată că pe măsură ce durată procesului de biodegradare avansează, numărul și intensitatea benzilor de absorbție crește. Aceasta dovedește că faza apoasă în care au fost imersate materialele compozite are o compoziție mai complexă, efectul hipercrom sesizat datorându-se creșterii concentrației compușilor de descompunere solubili în mediu apos.

Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut în vedere sinteza, caracterizarea și modificarea unor rășini ceton-formaldehidice precum și studiul cinetic al unei noi metode de sinteză (iradierea cu microunde).

Datele prezentate în acest material permit formularea următoarelor concluzii generale:

➤ În baza celor observate în urma studiului cinetic realizat cu privire la sinteza rășinilor acetone-formaldehidice în condiții normale comparativ cu cea asistată de un câmp de microunde, se poate afirma că aceasta din urmă s-a dovedit a fi o alternativă la sursele convenționale de încălzire demnă de luat în seamă datorită avantajelor pe care le prezintă: consum redus de energie, manevrare ușoară, viteză de reacție mai mare.

➤ Sinteza în câmp de microunde conduce la obținerea de rășini cu masă moleculară mai mare chiar după durate de reacție mai mici decât în sinteza condusă în condiții clasice.

➤ Sinteza rășinilor cetone-formaldehidice decurge prin mecanismul de adiție Michael, pornind de la compuși metilolici rezultați din reacția formaldehidei cu cetone alifatică, cicloalifatică și aromatică. De regulă se folosește formaldehidă sub formă de soluție apoasă, de diferite concentrații.

➤ Sinteza are loc în prezența catalizatorilor bazici: carbonat de potasiu (K_2CO_3), NaOH, KOH etc., cu adăugare sau nu a unui catalizator cu transfer de fază.

➤ Pentru realizarea condițiilor optime de desfășurare a procesului de sinteză, trebuie să se țină cont de următoarele aspecte :

- ✓ folosirea soluțiilor apoase de formaldehidă și catalizatori limitează aplicarea procesului din mai multe privințe
- ✓ cetonele au solubilitate scăzută sau limitată în apă ceea ce impune folosirea unor cantități mari de metanol sau etanol drept solubilizatori;
- ✓ utilizarea soluțiilor de hidroxid de sodiu ca și catalizator conduc la probleme privind îndepărtarea acestuia din produsul final, deoarece necesită numeroase spălări;
- ✓ neutralizarea produsului cu acid acetic, de exemplu, pentru a îndepărta hidroxidul de sodiu conduce la formarea de acetat de sodiu, iar îndepărtarea lui se face cu dificultate și costuri mari;

➤ S-a realizat sinteza de rășini cetone-formaldehidice prin folosirea paraformaldehidei în loc de soluție apoasă de formaldehidă.

➤ Utilizarea cetonele cicloalifatică și aromatică în procesul de sinteză a rășinilor cetone-formaldehidice, conduce la obținerea unor materiale vâscoase sau solide, cu rezistență ridicată la lumină, punct de topire cuprins între 90-110 °C, solubile în hidrocarburi aromatice, esteri, cetone și insolubile în uleiuri minerale.

➤ Caracterizarea acestor compuși s-a realizat prin spectroscopie IR, RMN, termogravimetrie și reologie;

➤ În urma studiului realizat cu privire la modificarea rășinilor ceton-formaldehidice s-a observat că: prin condensarea amestecului de 4-hexil-rezolcinol, acetonă și formaldehidă s-a obținut un produs solid, colorat, insolubil în solvenții organici uzuali.

- ✓ În consecință, s-a procedat la condensarea unei rășini aceton-formaldehidice, ce conține grupări ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) libere, cu 4-hexil-rezolcinol în mediu bazic obținându-se de această dată un produs roșu închis, insolubil în apă dar solubil în solvenți organici;
- ✓ Modificarea *in situ* cu 4-hexil-rezorcinol a rășinii aceton-formaldehidice a condus la obținerea unui nou compus cu proprietăți diferite față de materialul de bază confirmate de analiza structurală, termică și reologică.

S-a realizat extinderea catenei macromoleculare a rășinilor ceton-formaldehidice prin reacția acestora cu clorurile de tereftaloil (CT) și sebacil (CSeb) și prin cianoetilare cu acrilonitril (AN).

- ✓ A fost efectuată reacția dintre rășina aceton-formaldehidică și clorură de tereftaloil, respectiv clorură de sebacil, prin intermediul policondensării interfazice. S-au obținut produse solide, cu proprietăți termice și reologice superioare materialului inițial.
- ✓ Rășina cetonică de plecare se prezintă ca un lichid vâscos. După modificarea cu cele două cloruri acide produsele capătă o consistență solidă, cu puncte de topire ridicate, care în unele cazuri depășesc temperatura de descompunere a materialului (ex. rășina modificată cu clorură de tereftaloil). Drept urmare, studiul comportării termice al acestor materiale dă informații importante asupra potențialelor lor utilizări.
- ✓ În cazul modificării rășinilor ceton-formaldehidice (aceton-formaldehidice, ciclohexanon-formaldehidice și acetofenon-formaldehidice) prin cianoetilare cu acrilonitril s-au obținut noi compuși ce au fost comparați cu rășinile nemodificate
- ✓ Pentru rășinile pe bază de acetofenon-formaldehidică și omologi ai acesteia, s-au constatat cele mai importante modificări structurale, termice și reologice
- ✓ caracterizarea acestora a confirmat faptul că prin introducerea în structura lor a acrilonitrilului, crește stabilitatea termică și de depozitare.
- ✓ rășinile aceton-formaldehidice împreună cu sărurilor de cesiu conduc la formarea de noi sisteme de inițiere redox capabile să inițieze polimerizarea acrilamidei sau a altor monomeri vinilici.
- ✓ s-a constatat că procesul de polimerizare este puternic influențat de factori precum: durata de reacție, temperatura sau concentrația monometrului, respectiv a catalizatorului (oxidantului). Expresia vitezei de reacție stabilită pe baza datelor experimentale confirmă caracterul radicalic al procesului.

➤ Rășinile aceton-formaldehidice au fost utilizate ca agent de reticulare atât pentru obținerea de gelurilor pe bază de poli-acrilamidă cât și la realizarea compozitelor textile biodegradabile

- ✓ Evoluția procesului de reticulare a fost urmărită cu ajutorul măsurătorilor reologice în cazul reticulării poli-acrilamidei, respectiv prin gravimetrie pentru compozitele textile, apreciindu-se ca aceste metode pot constitui o măsură pentru gradul de avansare al reacției.

Elemente de noutate

Rezultatele cercetărilor proprii conțin următoarele elemente de noutate:

- ✓ Utilizarea unei noi metode de sinteză: aplicarea câmpului de microunde la obținerea rășinilor ceton-formaldehidice
- ✓ Obținerea de noi produși prin modificarea rășinilor sintetizate cu diverși compuși: hexil-rezorcinol, săruri acide, acrilonitril
- ✓ Utilizarea rășinilor aceton-formaldehidice la obținerea unui nou sistem de inițiere folosit la polimerizarea acrilamidei și testarea capacității rășinilor ca agent de reticularea întrebuintat la obținerea de geluri poliacrilamidice și composite textile biodegradabile

Bibliografie selectivă

- 10 A.S.Sidhu, S.C.Ellis, *Evaluation on performance of phenol melamin-formaldehyde for plywood*, Forest Prod. J., Oct. **2007**.
- 13 J.K.Fink, 6-Melamine resins. in: *Reactive polymers. Fundamentals and Applications. Aconcise guide to industrial polymers*. William Andrew Inc. Published by Elsevier Inc.,pp.299-305, **2005**.
- 16 M.Wang, M. Leitch și C.Xu, *Synthesis of phenol-formaldehyde resol using organosolv pine lignins*. Eur.Polym.J., **45**, 3380-3388, **2009**.
- 25 P. Gloeckner et al. *Ketone – aldehyde resins having low water content, high thermal stability and yellowing resistance.*, U.S.Patent, No.:7,101,958 B2, **2006**.
- 119 N.Kizilcan, *Lignosulphonate modified ketonic resins*, Pigment and Resin Technol.,**41**, (3), 163-171, **2012**.
- 122 E.Ates, N.Kizilcan, *Aniline oligoaniline modified cyclohexanone-formaldehyde resins*, Pigment and Resin Technol., **40**, (1), 29-35, **2011**.
- 142 L.Xia, H.Zhang, X.Xiang,J.Zuo, J.Yin, *Pyrolysis of furfural-acetone resin as matrix precursor for new carbon materials*, J.Cent.South Univ.Technol.,15, 753-756, **2008**.
- 153 H.S.Patel, B.Patel, K.Patel, S.Desai, *Surface coating studies of alkyd-castor oil-epoxy resin condensate-ketone resin blends*, Int. J. of Polym. Materials, 37, (1),25-32, **2010**.
- 160 S.C.Bajia, P.Swarnakar, *Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole*, , E-J Chem., **4**, (4), 457-460, **2007**
- 165 Andrei Roșu, Maricel Danu, Gina Amărioarei, Alina Nanu, Constanța Ibănescu, Maria Lungu, *Rheological Modifiers of Natural Origins Used in Cosmetic Formulations*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, tomul 57, **2011**
- 173 I. Neamtu, L. E. Nita, A. P. Chiriac, M. Bercea, *Rheological monitoring of in situ poly(acrylamide) gel preparation*,Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8**, (1),p. 201 – 204,**2006**
- 181 S.Grima,V. Bellon-Maurel, F.Silvestre,P.Feuilloley, *A New Test Method for Determining Biodegradation of Plastic Material Under Controlled Aerobic Conditions in a Soil-Simulation Solid Environment*, Journal of Polymers and the Environment, **9**, 1, **2001**

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele tezei de doctorat “*Sinteza, modificarea și caracterizarea rășinilor cetone-formaldehidice*”, au fost valorificate prin:

Lucrări în reviste cotate ISI

Ketones basedc condensates. I.Microweve assisted of acetone formaldehyde resins, Simona Bistriceanu, Victor Bulacovschi, Ana Niconov, Camelia Mihailescu, Constanța Ibănescu, Environmental Engineering and Management Journal, **11** (4), 753-759, **2012**

Rheological research of some polysaccharide gels loaded with Nigella Sativa extracts, A. Roșu, Simona Bistriceanu, Constanța Ibănescu, O. Darabac, Maria Lungu, Cellulose Chemistry and Technology (în curs de evaluare)

Hydrogels Based on Poly(acrylamide) and acetone-formaldehyde resin. Rheological monitoring, Andrei Roșu , Camelia Mihăilescu, Simona Bistriceanu, Gabriela Halitchi, Maria Lungu, Constanța Ibănescu, Environmental Engineering and Management Journal (în curs de evaluare)

Lucrări în reviste cotate B+

Aldehyde condensation polymers of ketones, II. Synthesis and characterization of modified acetone-formaldehyde resins, Ana Niconov, Camelia Mihăilescu, Constanța Ibanescu, Simona Bistriceanu, Victor Bulacovschi, BPI, **Tomul LVI (LX)**, Fasc. 3, pp. 49–59, **2010**

Lucrări publicate în volume ale manifestărilor științifice

1.*Rheological study of ketone-formaldehyde resins*, Bistriceanu Simona, „1st SRL Summer School of Rheology”, Cluj-Napoca, 26-29 august 2010, SSR 2010 Proccedings, **1**, pp.122 (R), **2010**

2.*New biodegradable composites for ambiantal use*, Simona Bistriceanu, Victor Bulacovschi, Camelia Mihailescu, Maria Ivanoiu, Mihai Dărănga, European Exhibition of Creativity and Innovation”, Iasi, Romania, 12-14 mai 2011, Euro Invent Catalogue, pp.140, (R), **2011**

3.*Rheological study of crosslinked systhem based of PAAm collagen and acetone-formaldehyde resins*, Simona Bistriceanu, Roșu Andrei, Maria Lungu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, „A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor”, 9-11 iunie, Galați 2011, Book of absracts, pp. 98, **2011**

4. *Biodegradable composites for ambiantal use*, Simona Bistriceanu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, Maria Ivanoiu, Mihai Dărăngă, Anca Moise, „A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor”, 9-11 iunie, Galați, 2011 Book of absracts, pp. 98, (R), **2011**

5. *Textile composites with adjustable biodegradability. II. Natural fibrers/synthetic polymers*, Camelia Mihăilescu, Simona Bistriceanu, Anca Moise, Mihai Dărăngă, Maria Ivănoiu,

Marian Mareş , „ Symposium Technical Textiles- Present and Futures”, 21-22 octombrie, Iași 2011, Book of abstracts, pp. 53, **2011**

Comunicări la manifestări științifice

1. *Rheological study of ketone-formaldehyde resins*, Bistriceanu Simona, 1st SRL Summer School of Rheology, Cluj-Napoca, 26-29 august, 2010

2. *Polimeri de condensare pe bază de rășini ceton-formaldehidici*, Sesiunea de comunicari științifice, 12-14 mai, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași

3. *Sinteza rășinilor ceton-formaldehidice în condiții normale de lucru și asistate în câmp de microunde*, Simona Bistriceanu, Victor Bulacovschi, Camelia Mihailescu, prezentată în cadrul zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII-a, Iași, 17-19 nov. 2010

4. *Rășini Aceton-Formaldehidice Pentru Compozite Textile*, Simona Bistriceanu, Victor Bulacovschi, Camelia Mihailescu, Anca Moise, Maria Ivanoiu, Mihai Dărănga, prezentată în cadrul zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII-a, Iași, 17-19 nov. 2010

5. *New biodegradable composites for ambiental use*, Simona Bistriceanu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, Maria Ivanoiu, Mihai Dărăngă, lucrare prezentată în cadrul conferinței “European Exhibition of Creativity and Innovation”, Iași, Romania, 12-14 mai 2011

6. *Collagen and acetone-formaldehyde resins*, Simona Bistriceanu, Roșu Andrei, Maria Lungu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, lucrare prezentată în cadrul conferinței A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor 9-11 iunie , 2011 , Galați

7. *Biodegradable composites for ambiental use*, Simona Bistriceanu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, Maria Ivanoiu, Mihai Dărăngă, Anca Moise, lucrare prezentată în cadrul conferinței A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor 9-11 iunie , 2011 , Galați

8. *Rheological study of crosslinked system based of PAAm collagen and acetone-formaldehyde resins*, Simona Bistriceanu, Roșu Andrei, Maria Lungu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, lucrare prezentată în cadrul conferinței A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor 9-11 iunie , 2011 , Galați

9. *Textile composites with adjustable biodegradability. II. Natural fibers/synthetic polymers*, Camelia Mihăilescu, Simona Bistriceanu, Anca Moise, Mihai Dărăngă, Maria Ivănoiu, Marian Mareş, lucrare prezentată în cadrul conferinței „ Symposium Technical Textiles- Present and Futures”, 21-22 octombrie, Iași, **2011**,

Contracte de cercetare

Asistent cercetare-Compozite biodegradabile cu inserții textile pentru produse ambientale ecologice, Biocontex 7220/2009-2011, cod proiect 3433.