

UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și

Protecția Mediului



Studii privind obținerea și caracterizarea unor polimeri cu arhitecturi controlate, utilizați ca modificatori reologici în industria lacurilor și vopselelor

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Maria Lungu

Doctorand:
Ing. Vlad Hurduc

IAȘI – 2012

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 27 octombrie la ora 11 în sala de consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“ STUDII PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR POLIMERI CU
ARHITECTURI CONTROLATE, UTILIZAȚI CA MODIFICATORI REOLOGICI ÎN
INDUSTRIA LACURILOR ȘI VOPSELELOR ”**

elaborată de domnul *inginer chimist* **VLAD HURDUC** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. CURTEANU SILVIA
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. LUNGU MARIA
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător științific |
| 3. Prof.univ.dr.ing. MĂMĂLIGĂ IOAN
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | membru |
| 4. C.S.I. dr.ing. BERCEA MARIA
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași | membru |
| 5. C.S. II dr.ing MORARIU SIMONA
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași | membru |

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.



Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing.Cristina Nagiț

Mulțumiri

Adresez mulțumirile mele tuturor celor care au fost alături de mine și m-au sprijinit în elaborarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc conducătorului meu de doctorat d-na Profesor dr. ing. Maria Lungu pentru îndrumarea pe care mi-a oferit-o pe tot parcursul stagiului doctoral.

Alese mulțumiri adresez doamnei Conferentiar. Dr. Ing. Constanța Ibănescu care m-a sprijinit pe tot parcursul stagiului doctoral, oferindu-mi nu numai sfaturi în elaborarea tezei.

Mulțumiri D-nei CS I Maria Bercea pentru sprijinul acordat oferindu-mi sfaturi și ajutându-mă în dezvoltarea carierei de cercetător.

Mulțumiri D-nei Conferentiar Gabriela Lisa pentru ajutorul oferit în realizarea analizelor termice pentru compușii sintetizați.

Mulțumesc membrilor comisiei care au acceptat propunerea de evaluare a tezei, precum și pentru sugestiile și corecturile făcute.

Mulțumesc colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară "P. Poni" Iași, pentru sprijinul acordat pe perioada stagiului doctoral.

Mulțumesc familiei care a fost alături de mine și m-a înțeles în momentele dificile.

Mulțumesc soției mele care m-a sprijinit pe parcursul elaborării acestei lucrări, dovedind răbdare și oferindu-mi întotdeauna încurajările de care aveam nevoie și nu în ultimul rând echilibrului pe care mi l-a oferit.

Vlad
Octombrie 2012

CUPRINSUL TEZEI

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII

Capitolul I. Acoperiri organice – considerții generale	3
1.1. Scurt istoric. Definiții	3
1.2. Componenti ai sistemelor de acoperire	6
1.3. Procesul de reticulare-uscarea	8
1.4. Forme de prezentare	10
1.5. Clasificarea lacurilor și vopselelor după poziția în sistemul de vopsire	12
1.6. Lianți alchidici	14
1.7. Alți lianți	23
Capitolul II. Aditivi reologici pentru lacuri și vopsele.....	27
2.1. Aditivi reologici	27
2.2. Modificatori de fază dispersă.....	31
2.3. Factori importanți în alegerea aditivilor reologici adecvați	38
Capitolul III. Sinteza polimerilor cu arhitecturi complexe prin metoda ATRP.....	48
3.1. Noțiuni generale	48
3.2. Arhitecturi de polimeri obținuți prin metoda ATRP.....	51
3.3. Aplicații ale polimerilor grefați drept aditivi reologici.....	63
BIBLIOGRAFIE	67

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Obiectivele tezei de doctorat	73
Capitolul IV. Sinteza și caracterizarea polimerilor hibrizi de tip stea sau pieptene ce pot fi utilizați drept aditivi reologici.....	75
4.1 Sinteza și caracterizarea macro-inițiatorilor.....	75
4.2. Sinteza și caracterizarea polimerilor	78
4.3. Caracterizarea termică a polimerilor.....	90
BIBLIOGRAFIE	105
Capitolul V. Comportamentul reologic al unor sisteme de acoperire pe bază de rășini alchidice și modificatori de vâscozitate	106
5.1. Introducere	106
5.2. Analiza termică și reologică a uleiurilor vegetale	107
5.3. Studiul reologic al lianților alchidici	119
BIBLIOGRAFIE	186
Capitolul VI. Tehnici experimentale.....	190
Capitolul VII. Concluzii generale	199
Memoriu de activitate științifică	208

Introducere

Primele picturi atribuite oamenilor primitivi sunt mai vechi de 25 000 de ani. Picturile din peșteri erau inspirate din aspectele vieții de zi cu zi și erau create pentru a crește puterile vânătorului asupra pradei sale. Materialele folosite în realizarea lor proveneau în întregime din mediul înconjurător. Analizele chimice efectuate pe picturile descoperite în peșterile de la Altamira (Spania) și Lascaux (Franța) au demonstrat că pigmentii folosiți de artiștii din paleolitic aveau la bază, în cea mai mare parte, oxizi de fier și magneziu. Aceste materiale asigurau culorile fundamentale ce se regăsesc în majoritatea picturilor rupestre: negru, roșu și galben, precum și toate nuanțele intermediare. De asemenea s-a mai demonstrat utilizarea carbonului obținut prin arderea lemnului, carbonatului de fier (galben) și a cretei. Acești pigmenti naturali erau transformați în pulbere într-un mojar (o piatră cu o cavitate) cu ajutorul unui pistil. Pulberea era amestecată cu grăsimi animale, albuș de ou, apă și zaharuri vegetale pentru a forma vopseaua și a-i conferi aderență la peretele peșterii. În perioada cuprinsă între anii 600 î.C. și 400 artiștii greci și romani au dezvoltat vopsele pe bază de uleiuri sicative cu o durabilitate mult îmbunătățită. În timpul Evului Mediu cele mai multe picturi, mai ales pe lemn, erau protejate cu ajutorul lacurilor. Cele mai multe lacuri se obțineau prin dizolvarea dferitelor rășini în ulei fierbinte de semințe de in, cânepă sau miez de nucă. La sfârșitul secolului al XVIII-lea cererea de lacuri și vopsele mai ales pentru pictură a devenit atât de mare încât a început să se dezvolte o adevărată industrie pentru producerea acestora. Revoluția industrială a avut o influență remarcabilă și asupra industriei de lacuri și vopsele. Utilizarea intensivă a fierului și oțelului ca material de construcție a crescut necesitatea de grunduri anticorozive. Vopselele pe bază de plumb și zinc s-au dezvoltat pentru a răspunde acestor cerințe. Este interesant de remarcat că grundul simplu pe bază de plumb roșu dispersat în ulei de in este unul din cei mai eficienți agenți anticorozivi cunoscuți.

Intensificarea ritmului descoperirilor științifice și dezvoltarea chimiei de sinteză a influențat semnificativ și industria lacurilor și vopselelor. S-au sintetizat pigmenti noi, cu proprietăți mult îmbunătățite, durabilitate crescută. De asemenea, s-au dezvoltat numeroase clase de vopsele. Utilizarea terebentinei ca solvent organic în producerea lacurilor și vopselelor a fost descrisă pentru prima dată în 1740. Diverși aditivi metalici capabili a grabi procesul de uscare a vopselelor pe bază de uleiuri vegetale au început să fie utilizați în jurul anului 1840. Bazele chimiei rășinilor formaldehidice au fost stabilite între 1850 și 1890, dar utilizarea lor pentru fabricarea vopselelor datează din secolul al XX-lea. În timpul primului război mondial nitroceluloza a fost mult utilizată ca exploziv. După război, cererea de materiale explozive a scăzut și au început să se dezvolte noi utilizări ale nitrocelulozei, printre care și producerea de vopsele. Anul 1918 marchează intrarea pe piață a celui mai cunoscut și răspândit pigment alb: bioxidul de titan. În decursul anilor s-au dezvoltat numeroase tipuri de lacuri și vopsele destinate aplicațiilor celor mai diverse. Preocupările recente se referă la îmbunătățirea sistemelor de vopsire pentru a corespunde cerințelor funcționale dar și celor legate de protecția mediului înconjurător.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Intensificarea ritmului descoperirilor științifice și dezvoltarea chimiei de sinteză a influențat semnificativ industria lacurilor și vopselelor. Preocupările recente se referă la îmbunătățirea sistemelor de vopsire pentru a corespunde cerințelor funcționale și celor legate de protecția mediului. Tematica tezei de doctorat a avut drept obiective principale sinteza și caracterizarea unor polimeri cu arhitecturi controlate, având potențiale utilizări în industria lacurilor și vopselelor. Din punct de vedere structural, s-a optat pentru testarea proprietăților reologice a unor polimeri hibridi de tip hetero-organic. Această opțiune este justificată prin posibilitatea de combinare a avantajelor caracteristice fiecărui tip de structură în parte, cum ar fi: flexibilitatea deosebită a catenei de bază, stabilitatea chimică și termică foarte bune, o bună solubilitate în solvenți organici uzuali, comportament reologic deosebit, datorită arhitecturilor de tip stea sau pieptene utilizate. Polimerii au fost sintetizați prin tehnici de polimerizare radicalică vie (ATRP, SET-LRP) datorită posibilităților de control foarte bun al maselor moleculare și polidispersității reduse a sistemului. O particularitate a structurilor polimerice alese a fost aceea de a combina flexibilitatea deosebit de mare a catenei de bază de tip polisiloxanic, cu rigiditatea segmentelor laterale grefate. Polimerii au fost caracterizați din punct de vedere spectral, precum și din punctul de vedere al proprietăților termice și reologice.

Studiile reologice efectuate au evidențiat avantajele oferite de utilizarea polimerilor cu arhitecturi controlate nu numai ca modificatori reologici în sistemele de vopsire pe baza de lianți alchidici dar și în ceea ce privește posibilitatea obținerii unor vopsele cu proprietăți și aplicații speciale.

Având în vedere faptul că pentru utilizarea polimerilor sintetizați drept aditivi în industria lacurilor și vopselelor, comportamentul la curgere al acestora ocupă locul principal în suita de proprietăți fizice necesare acestui tip de aplicații, a fost acordată o atenție deosebită studierii comportamentului reologic, atât al amestecurilor de polisiloxani grefați cu rășini alchidice, cât și a diferiților precursori utilizați în obținerea componentelor investigate. În acest sens, au fost studiate proprietățile de curgere ale uleiurilor vegetale folosite drept precursori în sinteza rășinilor alchidice, ale lianților de tip alchidic, ale polisiloxanilor sintetizați, precum și ale amestecurilor corespunzătoare. Pentru o aplicare corespunzătoare lacurile și vopselele trebuie să prezinte tixotropie, proprietate care permite atât o aplicare ușoară, cât și o etalare corespunzătoare. Ca atare, studiile reologice au urmărit și stabilirea indicelui de tixotropie al lianților alchidici.

Au fost studiate și proprietățile reologice ale unor amestecuri de polisiloxani cu diferiți oxizi ai metalelor grele, aceștia conferind sistemelor proprietăți optice deosebite, datorită capacității mari de difuzie a luminii. Nu în ultimul rând, au fost investigați din punctul de vedere al proprietăților de curgere și polimeri capabili să răspundă stimulilor externi de natură optică sau termică, adăugarea unor astfel de polimeri într-o vopsea, conferind acesteia proprietăți deosebite, cum ar fi spre exemplu capacitatea de eliberare a principiilor antifungice.

Teza de doctorat este structurată în 7 capitole din care primele două sunt aferente literaturii de specialitate iar restul de 5 capitole sunt contribuțiile originale. Lucrarea conține 210 pagini și 130 de trimiteri bibliografice.

CAPITOLUL IV. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA POLIMERILOR HIBRIZI DE TIP STEA SAU PIEPTENE CE POT FI UTILIZATI DREPT ADITIVI REOLOGICI

Prezentul capitol se refera la principalele aspecte legate de sinteza și caracterizarea unor polimeri grefați, utilizabili drept aditivi reologici. Drept metodă de sinteză s-au ales tehnicile ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) și SET-LRP (Single Electron Transfer - Living Radical Polymerization), acestea permitând obținerea unor polimeri cu arhitecturi complexe și un bun control al maselor moleculare și polidispersităților. Din punct de vedere al structurii chimice atenția a fost concentrată pe sisteme hibride hetero-organice, datorită proprietăților deosebite ale acestora. Catena de bază a polimerilor grefați are o structură polisiloxanică, reacția de grefare fiind posibilă prin intermediul grupelor clorobenzil din catena laterală. Grupele clorobenzil au fost utilizate drept grupe activatoare atât în reacțiile de tip ATRP (catalizate cu ajutorul sistemului $\text{CuCl}/2,2'$ -bipiridil) cât și în cele de tip SET-LRP (catalizate cu ajutorul sistemului $\text{Cu}/2,2'$ -bipiridil).

Polisiloxanii cu grupe clorobenzil în catena laterală au fost obținuți printr-o reacție de policondensare în două trepte: hidroliza unui diclorosilan, urmată de o reacție de echilibrare, responsabilă de creșterea lanțului macromolecular, așa cum se poate observa în Fig. 4.1.

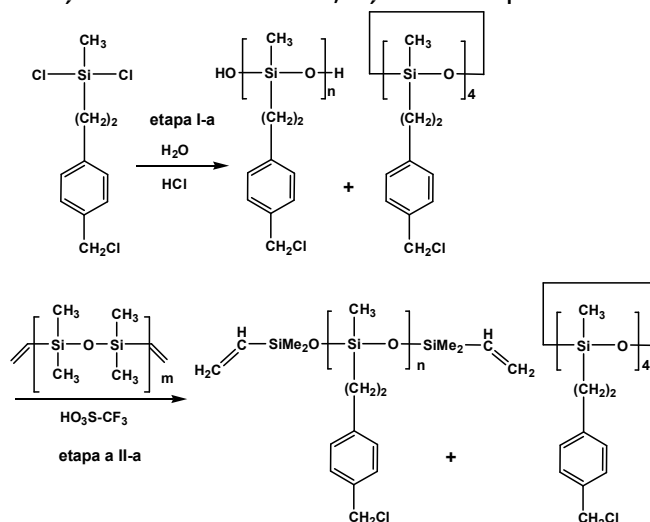
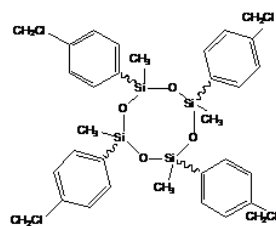
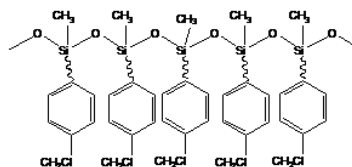


Fig. 4.1. Schema reacției de obținere a macroinițiatorilor de tip polisiloxanic, având grupe clorobenzil în catena laterală

Cei doi derivați siloxanici (tetramerul ciclic și polimerul liniar) având grupe clorobenzil în catena laterală, au fost folosiți în continuare drept macro-inițiatori în reacțiile de grefare de tip ATRP (Fig. 4.2).



Tetramer



Homopolimer

Fig. 4.2. Structurile chimice ale macro-inițiatorilor siloxanici

Structura chimică a polisiloxanului a fost confirmată prin spectroscopie ^1H -RMN, în Fig. 4.3 fiind prezentat un spectru caracteristic polisiloxanului cu grupe clorobenzil în catena laterală. Trebuie menționat faptul că polisiloxanul conține două tipuri de unități structurale (denumite α și β) aflate într-un raport de 25 % unități α și 75 % unități β .

Au fost efectuate și studii conformaționale teoretice pe polisiloxanii liniari, în vederea estimării formei catenei macro-inițiatorului, aspect deosebit de important din punct de vedere reologic. Studiile conformaționale au fost efectuate cu ajutorul unui soft specializat pe polimeri (Materials Studio 2.0) utilizând un câmp de forțe de tip PCFF. Secvența polisiloxanică analizată respectă raportul dintre unitățile structurale de tip α și β , determinat din date experimentale. Și gradul de polymerizare utilizat în simulare este în concordanță cu datele experimentale. Așa cum se poate observa din Fig. 4.4 polisiloxanul liniar prezintă o conformație dezordonată, parțial liniară.

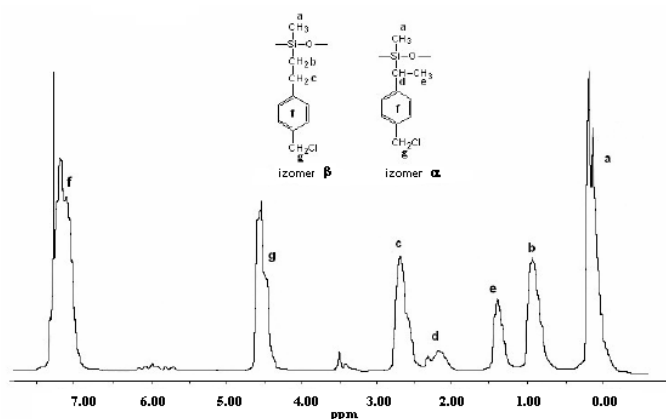


Fig. 4.3. Spectrul ^1H -RMN caracteristic unui polisiloxan liniar cu grupe clorobenzil în catena laterală

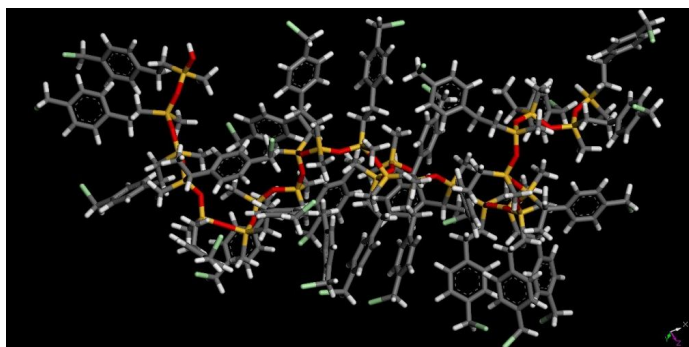


Fig. 4.4. Geometria de minima energie a unui polisiloxan liniar cu grupe clorobenzil în catena de bază

4.2. Sinteza și caracterizarea polimerilor

Obținerea polimerilor grefați s-a efectuat prin polimerizare ATRP în masă, utilizând mici cantități de solvent drept diluant. Monomerii utilizați au fost stirenul, acrilatul de butil și metil metacrilatul. Solvenții de diluare au fost aleși toluenul sau xilenul, în funcție de temperatura la care s-a condus reacția. În cazul utilizării stirenului drept monomer, temperatura de sinteză a fost de 100 °C, solventul de diluare fiind toluenul. În cazul utilizării acrialaților drept monomeri, temperatura de sinteză necesară a fost ceva mai mare (130 °C) necesitând utilizarea xilenilor drept agenți de diluare. În situația în care drept activator s-a folosit tetramerul ciclic au fost obținuți polimeri de tip stea, iar în cazul în care activatorul a fost un polisiloxan liniar, s-au obținut polimeri de tip pieptene. Structura chimică a polimerilor grefați a fost confirmată prin spectroscopie H-RMN. Toți polimerii au fost caracterizați din punct de vedere al maselor moleculare și polidispersității prin metoda GPC. De asemenea, au fost efectuate studii de analiză termică, atât pentru determinarea limitelor de stabilitate, cât și pentru evaluarea temperaturilor de vitrifiere (T_g). În Fig. 4.5 este prezentat spectrul RMN al polimerului H 115, de tip stea.

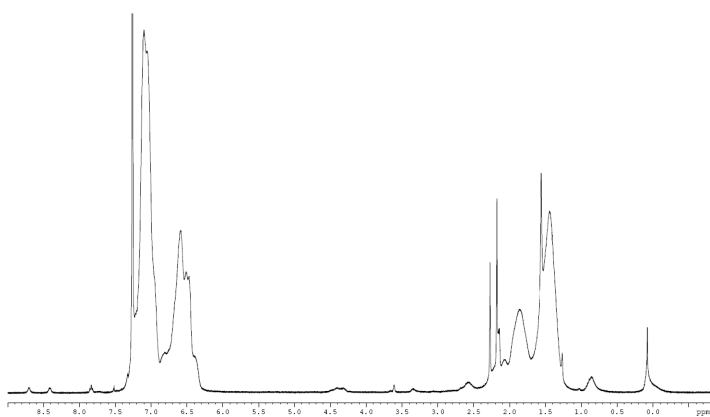


Fig. 4.5. Spectrul RMN corespunzător polimerului H 115 (A 24)

În cazul reacțiilor de copolimerizare, spectrele RMN devin mai complicate, semnalele fiind influențate de prezența diadelor sau triadelor, precum și de vecinătatea unităților structurale diferite.

Relativ la polidispersitatea sistemului este prezentată spre exemplificare cromatograma GPC corespunzătoare probei H102.

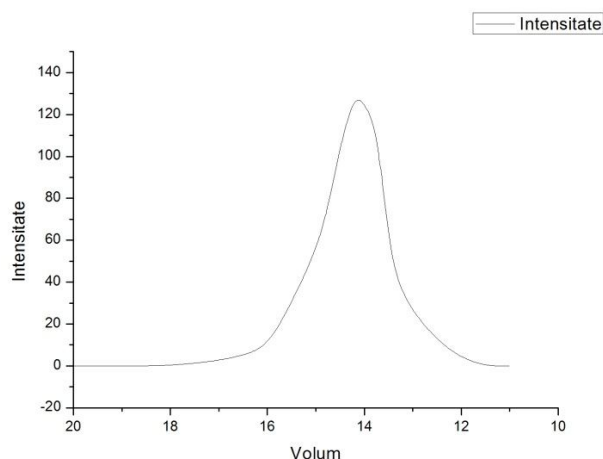


Fig. 4.9. Cromatograma GPC corespunzătoare probei H 102

Dacă în cazul polisiloxanilor grefați cu stiren, clorometil stiren, sau acrilat de butil, metoda de polimerizare controlată prin tehnica ATRP a fost eficientă, obținându-se polimeri cu polidispersitate rezonabilă, în cazul grefării segmentelor de tip poli(acrilamidic) a fost necesară utilizarea variantei de lucru SET-LRP (Single Electron Transfer - Living Radical Polymerisation). Schimbarea tehnicii de polimerizare a fost necesară din cauza fenomenelor intense de transfer de lanț, caracteristice monomerilor de tip acrilamidic, varianta ATRP ducând la obținerea unor polimeri puternic ramificați sau chiar reticulați. Polisiloxanii utilizați drept macro-inițiatori au fost tot de tip liniar sau ciclic, având grupe cloro-benzil în catena laterală, ca și în primul caz. Diferența a constat în modificarea sistemului catalitic utilizat, de această dată fiind folosit sistemul pe bază de Cu metallic și 2,2'-bipiridil, dizolvat în DMSO. Reacția a fost condusă la temperaturi ceva mai scăzute (80-85°C) timpul de sinteză necesar fiind de 6-8 ore. Schema de reacție este prezentată în Fig. 4.15

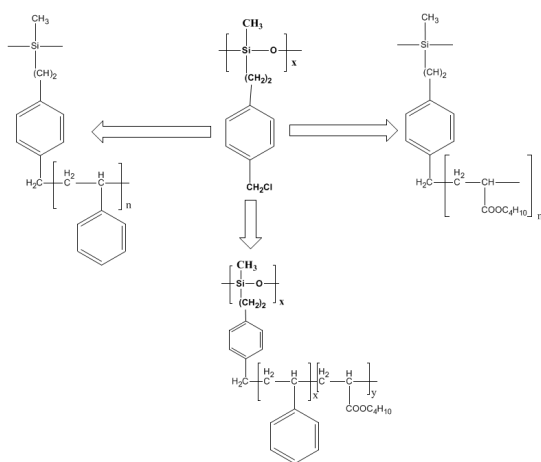


Fig. 4.15. Schema de reacție corespunzătoare tehnicii de polimerizare SET-LRP

Structurile chimice ale polymerilor sintetizați au fost confirmate la fel ca și în cazurile precedente, prin spectroscopie H-RMN. În continuare, se vor discuta câteva spectre caracteristice fiecărui tip de monomer grefat în parte (acrilamidă, acrilat de butil și respectiv metil metacrilat).

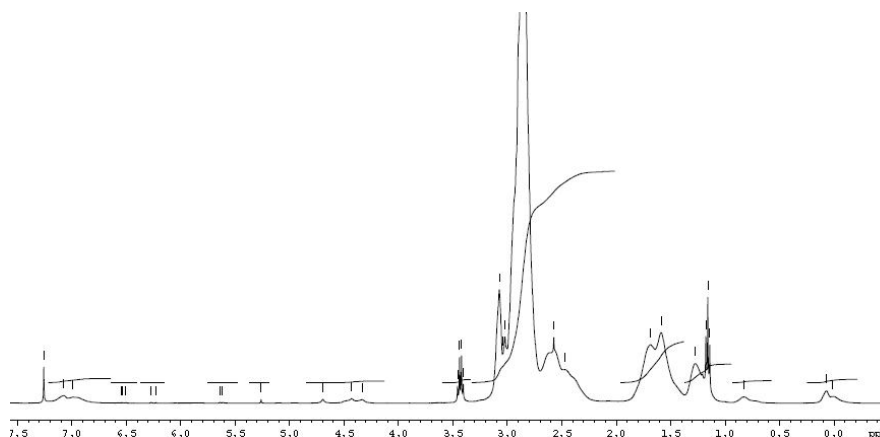


Fig. 4.16. Spectrul RMN corespunzător probei H 107 (Si_L DMA)

În Fig 4.16. se prezintă spectrul ^1H -RMN corespunzător probei H107, un polisiloxan liniar grefat cu segmente de tip poli(dimetil acrilamidă).

4.3. Caracterizarea termică a polimerilor

În continuare se prezintă studiile de calorimetrie diferențială aferente polimerilor sintetizați, studii care au permis identificarea tranzițiilor de fază existente, polimerii prezentându-se de regulă în fază amorfă. Valorile temperaturilor de vitrifiere obținute în urma acestor studii au permis o evaluare calitativă a rigidității polimerilor. Figura 4.19 prezintă termograma polimerului stea H 116 polisiloxan grefat cu stiren/AB în raport 4,2/1. Curbele DSC evidențiază existența unui polimer cu structură amorfă, având o temperatură de vitrifiere ridicată, de 92°C.

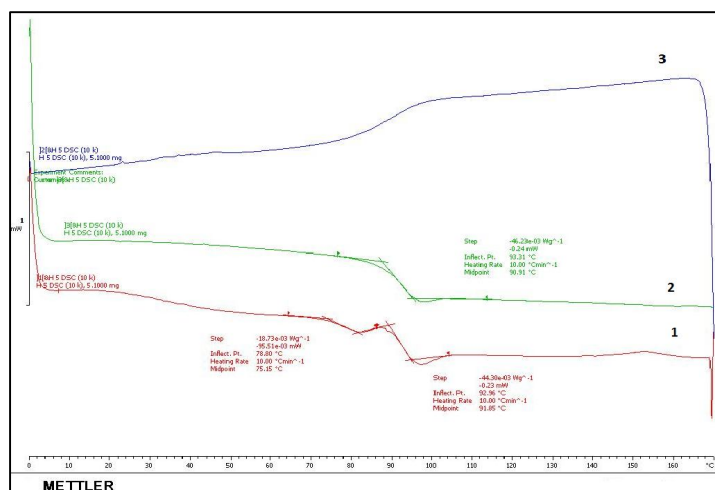


Fig. 4.19. Termograma DSC a polimerului H 116 (1 -prima încălzire; 2 - a doua încălzire; 3 prima răcire)

Chiar dacă polimerii sintetizați urmează a fi utilizați la temperatura ambiantă drept aditivi reologici, au fost efectuate unele studii de stabilitate termică pentru câțiva polimeri reprezentativi. S-au selectat 3 polimeri cu compoziții diferite (H 101, H 102 și H 105) polimeri care au dat comportamente reologice mai interesante. Se poate constata faptul că procesul de degradare termică are loc într-o singură etapă fiind însoțite de un efect endoterm și unul exoterm. Procesul de degradare are loc aproape integral, pierderea în greutate fiind de 96,3 %. Se poate aprecia faptul că toți cei trei polimeri investigați prezintă o stabilitate termică foarte bună, procesele de pierdere în greutate începând la temperaturi de peste 350 °C.

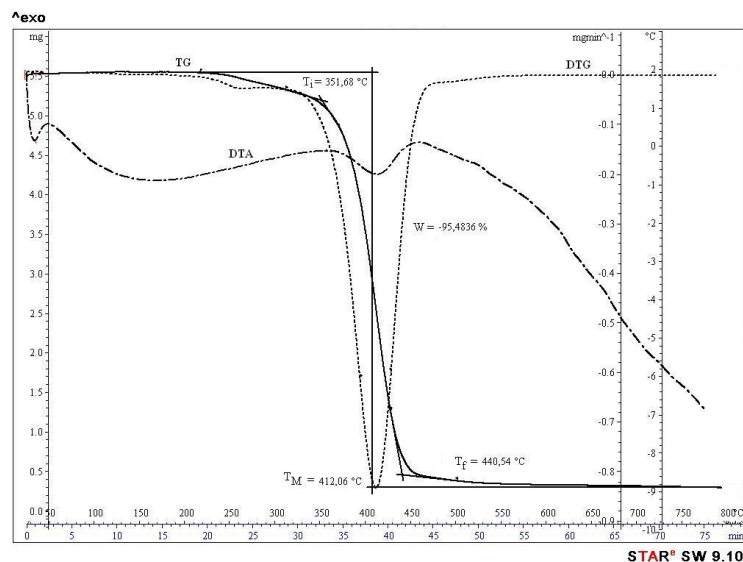


Fig. 4.24. Curbele TG, DTG și DTA pentru proba H 102

CAPITOLUL V. COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR SISTEME DE ACOPERIRE PE BAZĂ DE RĂȘINI ALCHIDICE ȘI MODIFICATORI DE VÂSCOZITATE

5.2. Analiza termică și reologică a uleiurilor vegetale

Pentru o caracterizare cât mai completă a sistemelor de vopsire, mai întâi s-au analizat din punct de vedere termic și reologic uleiurile vegetale utilizate ca materie primă pentru obținerea rășinilor alchidice, insistându-se pe o caracterizare cât mai completă pentru a se evidenția influența diferitelor tipuri de uleiuri asupra comportării reologice a lianților alchidici.

Uleiurile constituind o materie primă de bază în industria lacurilor și vopselelor, în prezentul studiu s-a urmărit caracterizarea termică și reologică a unei serii de uleiuri vegetale cu potențiale aplicații în domeniul acoperirilor organice.

5.2.1.1. Probele de uleiuri

În acest studiu s-au analizat uleiuri vegetale comerciale și anume: ulei rafinat de floarea soarelui, ulei de in, ulei de semințe de porumb, ulei de soia și ulei de măsline. Conținutul de acizi grași din probele analizate, conform datelor furnizate de producător, este prezentat în tabelul 5.1.

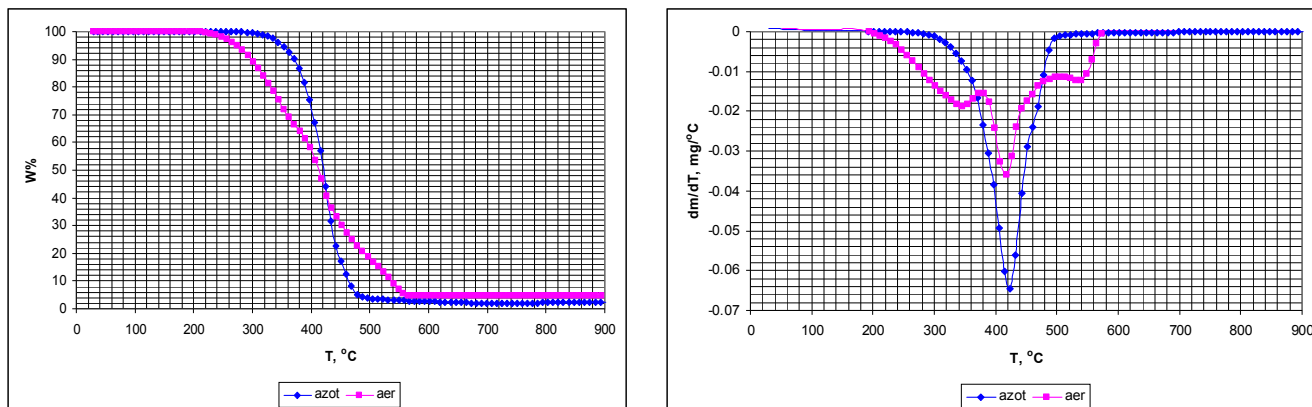
Tabelul 5.1. Conținutul de acizi grași pentru probele de ulei analizate

Tipul uleiului	Compoziția, %		
	Acizi grași saturați	Acizi grași mononesaturați	Acizi grași polinesaturați
Ulei de floarea soarelui	13	21	66
Ulei de in	11	22	67
Ulei de porumb	15	35	50
Ulei de soia	15	23	62
Ulei de măsline	14	73	13

5.2.1.2. Analiza termică

Analiza termică s-a efectuat în azot și în aer – regim dinamic 20ml/min, la diferite viteze de încălzire 10°C/min în intervalul de temperatura 25-900°C, ceilalți parametri operaționali au fost păstrați constanți în vederea obținerii unor date comparabile.

În fFig. 5.1 sunt date ca exemplu curbele TG/DTG caracteristice uleiului de floarea soarelui.



a) Curbele TG

b) Curbele DTG

Fig.5.1. Curbele termogravimetrice înregistrate în azot și în aer pentru uleiul de floarea soarelui

Analizând rezultatele analizelor termice constatăm o bună stabilitate a celor cinci tipuri de uleiuri, degradarea începând în jurul valorii de 350-370°C, dacă atmosfera de lucru este inertă. În aer în prezența oxigenului degradarea uleiurilor se realizează în trei etape, cu diferite pierderi procentuale de masă, începând de la temperatura de 220-300°C. Se constată un mecanism de degradare asemănător pentru uleiurile de in și de soia, în ambele atmosfere, atât în azot cât și în aer. Caracteristici termice asemănătoare prezintă, de asemenea și uleiurile de floarea soarelui, de măsline și de porumb.

5.2.1.2. Analiza reologică

Reologia este o metodă cu aplicații din ce în ce mai largi în studiul materialelor sub formă de soluții, suspensii sau amestecuri. În cazul uleiurilor vegetale, parametrii de bază urmăriți în studiile reologice sunt vâscozitatea și modulele dinamice care oferă informații deosebit de utile referitoare la textura acestora. Dacă se analizează evoluția modulelor de acumulare și pierderi cu creșterea amplitudinii deformației se constată că, pentru toate uleiurile analizate, modulul de pierderi este mai mare decât modulul de acumulare ($G'' > G'$) pe tot domeniul analizat, relație care este caracteristică comportării reologice a materialelor lichide. Mai mult, cu excepția uleiului de porumb, pentru toate celelalte tipuri de uleiuri modulele sunt paralele pe tot domeniul experimental, expresie a existenței unei organizări a materialului lichid. Valorile modulului de elasticitate variază între 9.83×10^{-6} (ulei de floarea soarelui) și 127 Pa (ulei de porumb), iar ale modulului vâscos între 1.9×10^{-1} (ulei de floarea soarelui) și 16 Pa (ulei de porumb). De altfel se poate constata o comportare cu totul particulară a uleiului de porumb, acesta prezentând un platou cu modulele paralele la amplitudini mici ale deformației urmat de o scădere a ambelor module pe măsura ce deformația crește. În Figura 5.7 sunt prezentate curbele de variație ale celor două module la trei temperaturi diferite: 15°C, 25°C și 35°C. Dacă în cazul uleiului de floarea soarelui și soia ambele module scad ușor cu creșterea temperaturii, în cazul uleiurilor de in și măsline comportarea este diferită, evidențiindu-se o creștere a modulelor dinamice cu creșterea temperaturii.

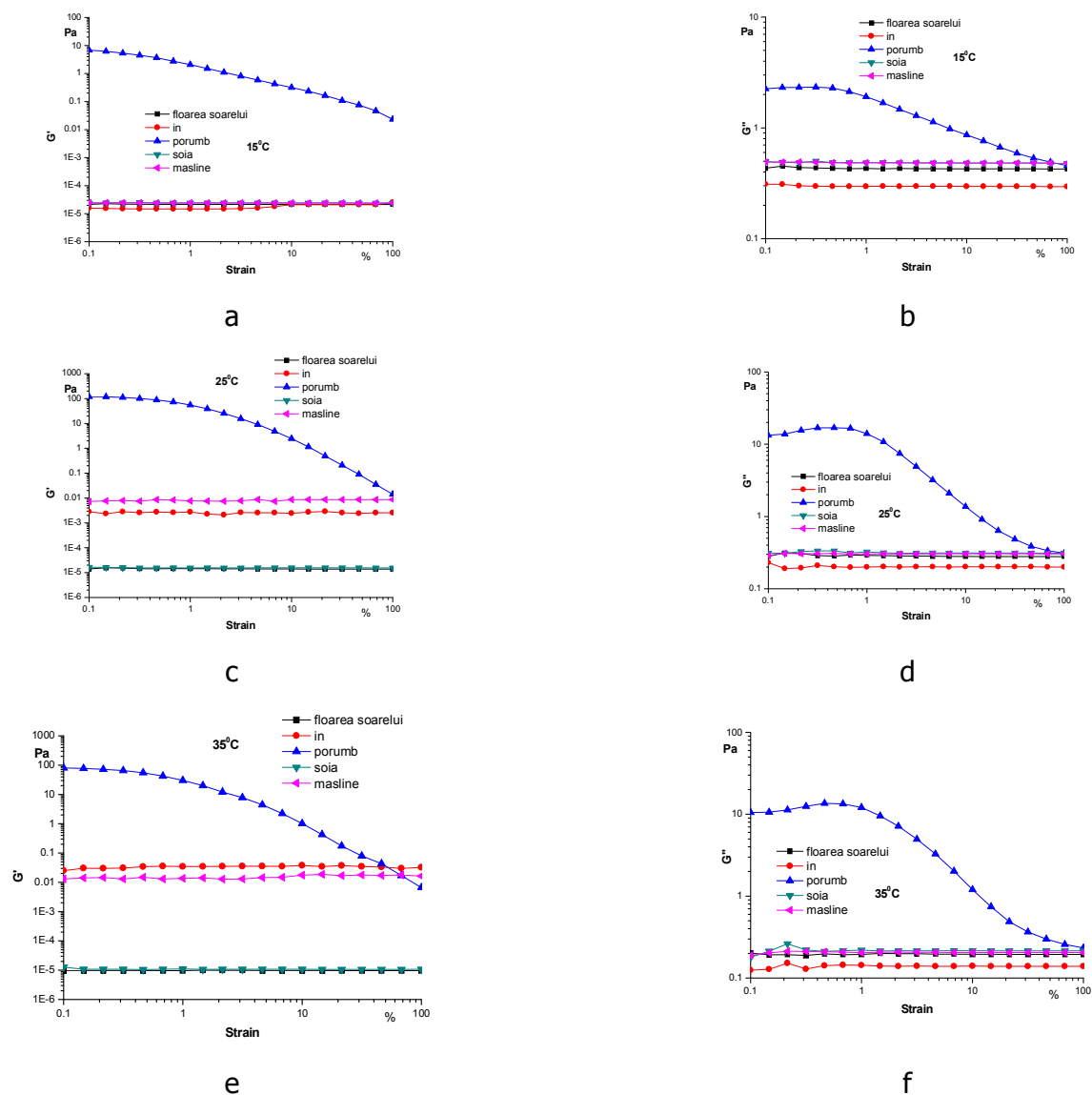


Fig.5.7. Curbele de variație a modulului de acumulare G' și modulului de pierderi G'' cu deformația la diferite temperaturi pentru probe de ulei analizate (a) G' la 15°C; (b) G'' la 15°C; (c) G' la 25°C; (d) G'' la 25°C; (e) G' la 35°C; (f) G'' la 35°C

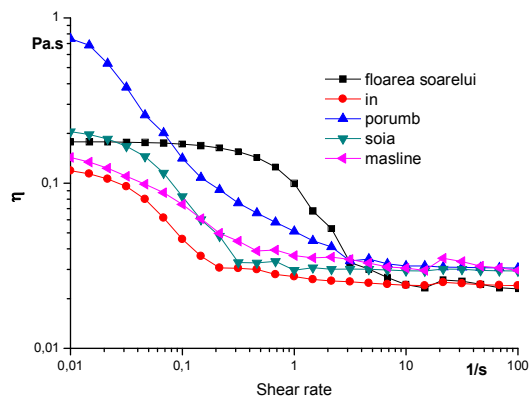


Fig.5.8. Curbele de variație a vâscozității cu viteza de forfecare pentru (a) uleiul de floarea soarelui; (b) uleiul de in; (c) uleiul de porumb; (d) uleiul de soia; (e) uleiul de măsline

În figura 5.8 sunt prezentate curbele de variație a vâscozității dinamice cu viteza de forfecare pentru toate uleiurile analizate. Vâscozitatea uleiurilor vegetale scade cu temperatura ca urmare a creșterii agitației termice a moleculelor care are ca și consecință reducerea forțelor intermoleculare și deci creșterea ușurinței curgerii.

Pe curbele de curgere înregistrate pentru toate probele de uleiuri considerate au fost testate o serie de modele reologice cu ajutorul softului specific aparatului, Rheoplus. În Fig. 5.9 sunt prezentate două exemple caracteristice (ulei de floarea soarelui și de in) privitoare la rezultatele procesului de modelare utilizând modelul Carreau-Yasuda. Cu ajutorul acestui model s-a calculat o valoare de 0,175 Pas pentru vâscozitatea la forfecare zero (fig. 5.9a).

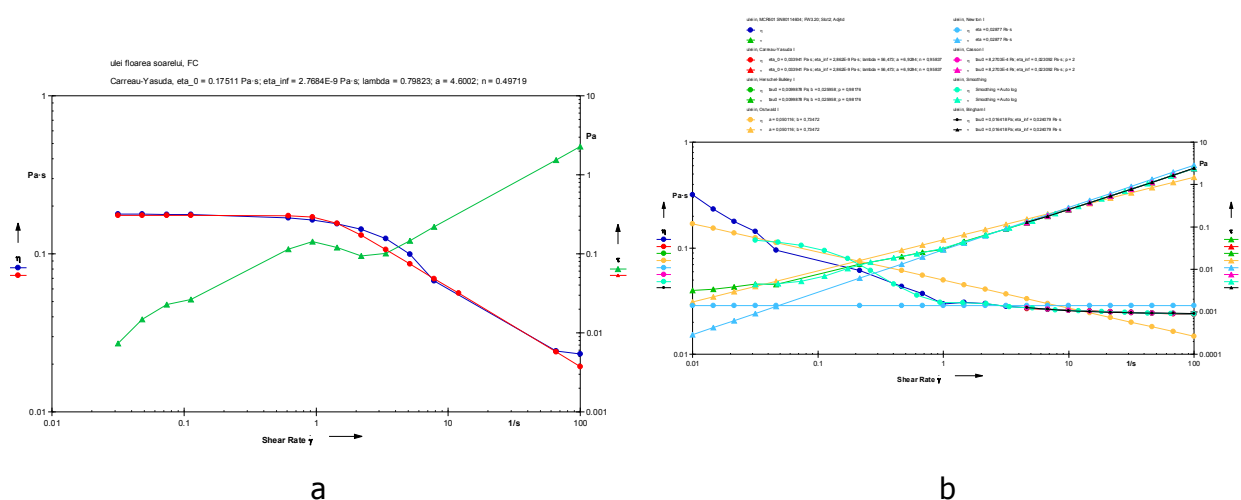


Fig.5.9. Curbele de curgere și modelele reologice testate pentru (a) uleiul de floarea soarelui; (b) uleiul de in.

Pentru uleiul de in (Figura 5.9b) s-au aplicat modelul Carreau-Yasuda care a permis calcularea vâscozității la forfecare zero (0,034 Pas), dar și modelul Herschel-Bulkley care a permis calcularea unui prag de curgere cu o valoare de 0,0099 Pa.

În concluzie se poate aprecia că toate uleiurile vegetale analizate, considerate potențiali precursori în obținerea lianților alchidici utilizați pe scară largă în industria acoperirilor organice, au o comportare ne-Newtoniană, pseudoplastică la viteze mici de forfecare și o comportare Newtoniană cu o vâscozitate independentă de viteza de forfecare la solicitări intense. Modelele matematice utilizate au permis determinarea unor parametri reologici deosebit de importanți pentru prelucrările ulterioare și au creat cadrul necesar analizei lianților alchidici.

5.3. Studiul reologic al lianților alchidici

Luând în considerare importanța reologiei lianților asupra proprietăților acoperirilor finale s-a realizat, mai întâi, un studiu asupra diferitelor tipuri de lianți ce pot fi utilizați pentru obținerea de sisteme de vopsire, căutând metode de îmbunătățire a caracteristicilor de aplicare. Investigațiile reologice s-au realizat pe o serie de lianți pe bază de rășini alchidice produși de S.C. Kober S.A. Piatra Neamț, România. Lianții utilizați sunt rășini alchidice cu ulei scurt, pe bază de acizi grași.

Studiul reologic a fost realizat cu ajutorul unui reometru modular **Anton Paar, Physica MCR 501** prevăzut atât cu sistem Peltier cât și cu un sistem CTD 600 de reglare a temperaturii. Măsurătorile experimentale s-au efectuat cu o geometrie plan-plan.

5.3.1. Teste rotaționale

În Fig. 5.14 este prezentată curba de curgere a liantului alchidic. Curba de curgere a fost înregistrată la o temperatură constantă de 25°C, variind viteza de forfecare între 0,001 și 100 s⁻¹. Așa cum se poate observa din această reprezentare lianții alchidici au prezentat o comportare ne-Newtoniană, pseudoplastică, cu prag de curgere.

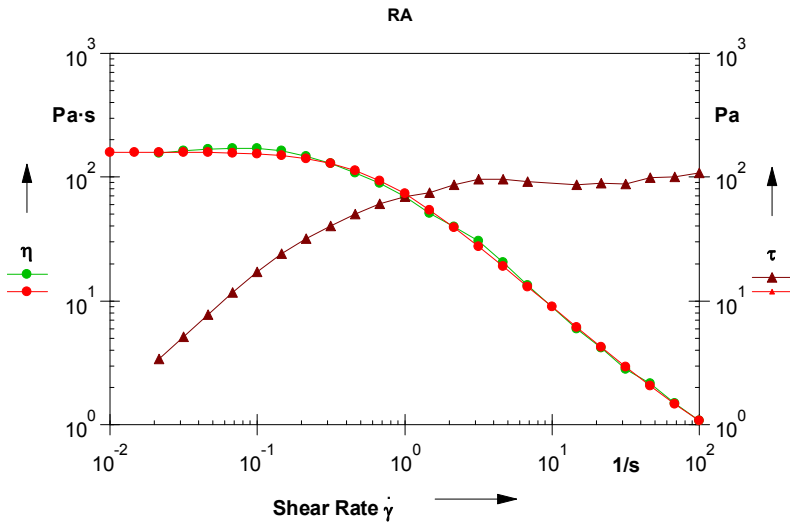


Fig.5.14. Curbele de variație a vâscozității dinamice (η) și a efortului de forfecare (τ) cu viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) pentru liantul alchidic cu aplicarea modelului Carreau-Yasuda (curba roșie)

Analizând curbele de variație a vâscozității cu viteza de forfecare se poate constata faptul că, după depășirea primului domeniu Newtonian, aceasta este o funcție continuă descrescătoare cu $\dot{\gamma}$, demonstrând caracterul pseudoplastic al tuturor sistemelor studiate. Se observă că pe domeniul de viteze de forfecare urmărit, se produce o scădere a vâscozității cu două ordine de mărime (de la 160 la 1,07 Pa·s), vâscozitatea stabilizându-se la valori minime aproximativ în domeniul de gradienti de forfecare $\dot{\gamma} > 10^3$ s⁻¹.

5.3.2. Proprietăți reologice în regim de forfecare oscilatorie

Testul de baleiaj de amplitudine pentru cele trei tipuri de lianți alchidici utilizați în acest studiu este prezentat în figura 5.18. Așa cum ușor se poate observa toți lianții alchidici prezintă valori ale modulelor de acumulare și pierderi destul de apropiate (tabelul 5.4) și o comportare reologică similară. În Tabelul 5.4 sunt prezentate valorile modulelor dinamice pe domeniul de vâscoelasticitate liniară, precum și limitele domeniul de vâscoelasticitate liniară în termeni de deformare (γ_L) și efort de deformare (τ_L).

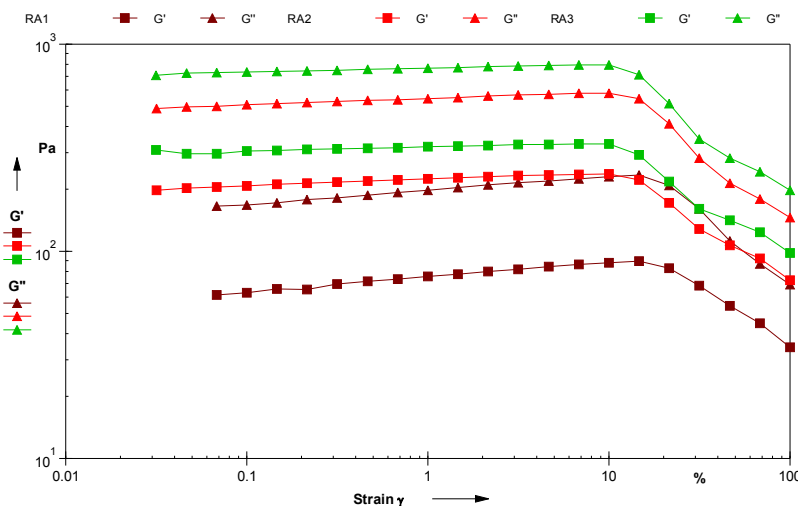


Fig. 5.18. Testul de baleiaj de amplitudine pentru lianții alchidici

Tabelul 5.4. Rezultatele testului de baleiaj de amplitudine

Proba	G'	G''	γ_L	τ_L
RA1	65,86	181,40	10	86,11
RA2	206,32	521,99	10	62,70
RA3	304,17	749,35	10	89,71

Testul de baleiaj de amplitudine evidențiază caracterul de sisteme lichide, stabile mecanic al probelor analizate. Lianții alchidici prezintă un domeniu extins de vâscoelasticitate liniară, cu modulele paralele și fără punct de intersecție între G' și G'' . Diferența de aproape un ordin de mărime între cele două module este o măsură a stabilității structurale în condiții de solicitare mecanică. În figura 5.20 se prezintă un exemplu referitor la rezultatele baleiajului de frecvență pentru unul din lianții alchidici, graficele fiind similare și pentru ceilalți lianți considerați. Așa cum se poate observa, modulul de pierderi este mai mare decât modulul de acumulare pe întreg domeniul de frecvențe analizat, dar diferența dintre cele două module nu este foarte mare. Deci, la temperatura camerei lianții alchidici se comportă ca sisteme lichide, vâscoase și cu o structură stabilă. De asemenea, este evidentă o dependență aproape liniară a modulelor dinamice de frecvență pe întreg domeniul experimental. Valorile mari ale modulului de acumulare indică prezența unei rețele interne stabile de forțe în interiorul probei, măsură a stabilității mecanice și structurale a acesteia. Cele două module cresc cu frecvența cu trei ordine de mărime.

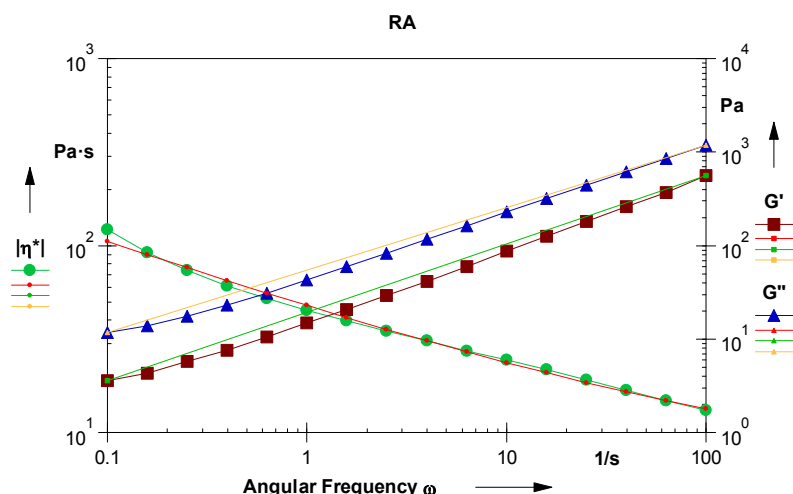


Fig. 5.20. Baleiajul de frecvență cu aplicarea modelului Carreau-Yasuda și calcularea pantei modulelor dinamice G' și G''

Observațiile directe și măsurătorile experimentale ne-au permis să concluzionăm că lianții alchidici, care sunt de fapt soluții concentrate de rășini alchidice în toluen, se comportă ca rețele stabile întrepătrunse ale ghemurilor macromoleculare semiflexibile. Această comportare dovedește

utilitatea deosebită a soluțiilor de rășini alchidice drept lianți pentru o gamă deosebit de largă de lacuri și vopsele.

5.4. Studiul reologic al macroinițiatorilor polisiloxanici

Așa cum s-a precizat în capitolul 4, în sinteza polimerilor grefați de tip stea sau pieptene se utilizează doi derivați siloxanici (un tetramer ciclic și un polimer liniar) având grupe clorobenzil în catena laterală. Pentru a căpăta informații suplimentare referitoare la structura polisiloxanilor ce vor alcătui catena de bază a polimerilor grefați s-au efectuat și studiile reologice pe soluții de macroinițiator liniar și ciclic, la o concentrație de 3 mg/ml în tetraclorură de carbon. Curbele de curgere corespunzătoare polisiloxanului liniar și ciclic sunt prezentate în figura 5.22.

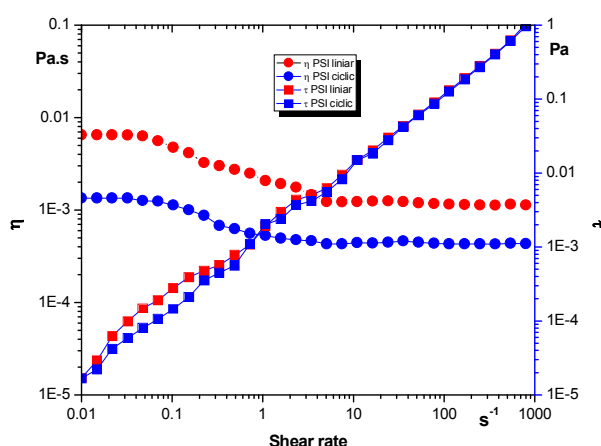


Fig.5.22. Curbele de variație a vâscozității dinamice (η) și a efortului de forfecare (τ) cu viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) pentru macroinițiatorii polisiloxanici

Comportarea soluțiilor este pseudoplastică, ne-Newtoniană. La viteze de forfecare reduse se observă primul domeniu Newtonian cu vâscozitatea independentă de viteza de forfecare (3,82 mPas pentru polimerul liniar și 1,38 mPas pentru cel ciclic), urmat de un domeniu de pseudoplasticitate caracterizat de o ușoară scădere a vâscozității cu viteza de forfecare. La viteze mai mari de $1 s^{-1}$ apare cel de-al doilea domeniu Newtonian caracterizat de o vâscozitate constantă, independentă de viteza de forfecare (2,35 mPas pentru polimerul liniar și 0,44 mPas pentru cel ciclic). De asemenea se poate observa existența unui prag de tensiune, dar la o valoare de aproximativ $1 \times 10^{-5} Pa$. Pentru completarea studiului s-au efectuat și testele clasice oscilatorii: baleiajul de amplitudine și baleiajul de frecvență (figura 5.23). Testele oscilatorii au confirmat rezultatele furnizate de testele rotaționale.

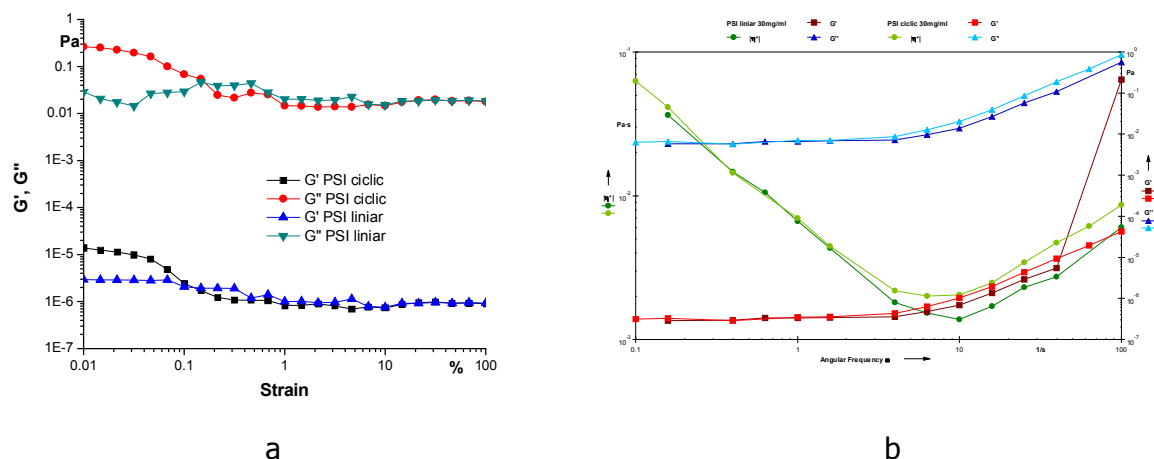


Fig.5.23. Testele oscilatorii efectuate pe soluțiile de polisiloxan liniar și polisiloxan ciclic (a) baleiaj de amplitudine; (b) baleiaj de frecvență

Soluțiile de polisiloxan sunt stabile având dezvoltată o rețea flexibilă și constituie un punct de start deosebit de promițător pentru realizarea de polimeri cu arhitectură controlată cu potențiale aplicații ca modificatori reologici în industria acoperirilor organice.

5.5. Studiul reologic al polimerilor ramificați destinați utilizării drept modificatori reologici

5.5.2. Analiza reologică a polimerilor ramificați

Destinația principală a polimerilor sintetizați în cadrul tezei este cea de modificatori reologici dar, ținând cont de structura sistemelor implicate, au fost vizate și ale aplicații intenționându-se obținerea de materiale speciale care să poată îndeplini, simultan, mai multe funcții atunci când sunt adăugate în sistemul de vopsire. În consecință, s-a urmărit influența unor adaosuri de oxizi metalici asupra reologiei sistemelor analizate.

Tabelul 5.5. Probele supuse studiului reologic

Codul probei	Denumirea probei	Tip adaos	Proportia
H101	Polisiloxan de tip pieptene grefat cu polistiren	-	
H101+Cr	Polisiloxan de tip pieptene grefat cu polistiren	CrO ₃	0,2 g H101 + 0,04 g adaos
H105	Polisiloxan liniar grefat cu copolimer (stiren-co-acrilat de butil)	-	
H105+La	Polisiloxan liniar grefat cu copolimer (stiren-st-acrilat de butil)	La ₂ O ₃	0,2 g H105 + 0,04 g adaos
H114	Polisiloxan de tip stea grefat cu polistiren	-	
H114+La	Polisiloxan de tip stea grefat cu polistiren	La ₂ O ₃	0,2 g H114 + 0,04 g adaos

Pentru toate cele trei probe considerate se constată existența unor structuri stabile în topitură, de tip fluid vâscoelastic, cu $G'' > G'$ pe întreg domeniul experimental. Dacă se analizează valorile modulelor dinamice se observă că valorile cele mai mari atât pentru modulul de pierderi, cât și pentru modulul de acumulare au fost înregistrate pentru polisiloxanul de tip stea grefat cu polistiren (proba H114), în timp ce polisiloxanul liniar grefat cu copolimer (stiren-co-acrilat de butil) (proba H105) are valorile cele mai reduse ale ambelor module (fig. 5.26). Polisiloxanul de tip pieptene grefat cu polistiren (proba H101) are valori ale modulelor dinamice mai apropiate de ale polisiloxanului de tip stea grefat cu polistiren. Dar cele două probe sunt diferite în ceea ce privește stabilitatea structurală, aspect evident în diferența mai mare între cele două module în cazul probei H114.

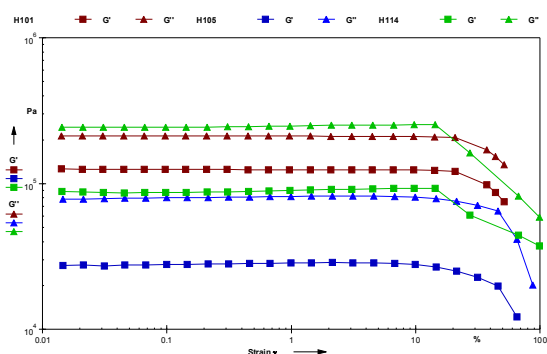
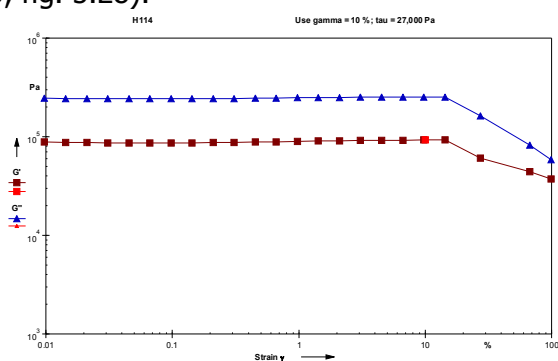
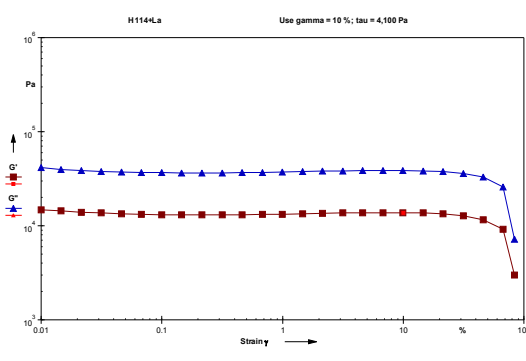


Fig. 5.26. Comparație a modulelor dinamice pentru probele H101, H105 și H114 (110°C)

De asemenea, s-a studiat comportarea reologică a probelor de polisiloxani grefați comparativ cu probele similare dar în care s-au introdus diferite proporții de adaosuri de oxizi metalici (tabelul 5.5, fig. 5.28).



a



b

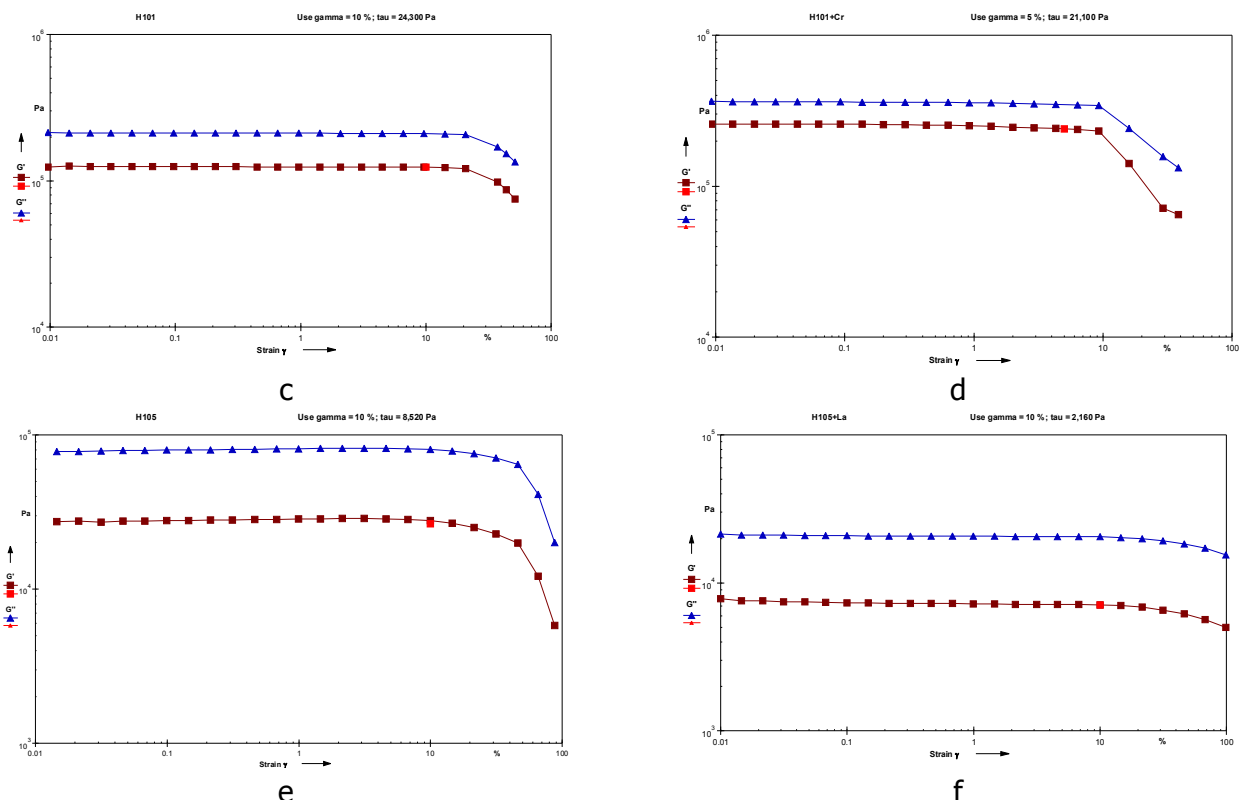


Fig. 5.28. Testele de baleiaj de amplitudine (AS) pentru probele analizate (110°C) a. H114; b. H114+La; c. H101; d. H101+Cr; e. H105, f. H105+La

În tabelul 5.6 sunt furnizate valorile limită ale deformației γ și tensiunii de forfecare τ , așa cum rezultă din baleiajele de amplitudine pentru toate probele analizate. După cum se poate observa din acest tabel majoritatea probelor prezintă o deformație limită în jur de 10%, cu excepția probei H105+Cr pentru care valoarea limită este de 5%. Valorile limită ale tensiunii de forfecare τ_L la care limitele domeniului de vâscoelasticitate liniară sunt depășite (punctul în care valoarea modului de acumulare începe să scadă) pot fi considerate expresii ale pragului de tensiune. Se poate afirma că numai adăugarea de Cr determină o reducere a domeniului de vâscoelasticitate liniară a polimerului de bază. Celelalte adaosuri par a îmbunătăți rezistența polimerului la solicitări și reduc pragul de tensiune, producând, în același timp și o reducere a valorilor atât pentru modulul de acumulare, cât și pentru cel de pierderi. Polimerul liniar pare mai puțin susceptibil la acțiune adaosului metallic decât polimerul de tip stea.

Tabelul 5.6. Valorile deformației și efortului de forfecare ce definesc domeniul de vâscoelasticitate liniară pentru probele analizate

Proba	Temperatura, °C	γ_L , %	τ_L , Pa	G' , Pa	G'' , Pa
H114	110	10	27.000	$9,28 \cdot 10^4$	$2,53 \cdot 10^5$
H114+La	110	10	4.100	$1,38 \cdot 10^4$	$3,86 \cdot 10^4$
H101	110	10	24.350	$1,24 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$
H101+Cr	120	5	21.120	$2,33 \cdot 10^5$	$3,41 \cdot 10^5$
H105	110	10	8.520	$2,78 \cdot 10^4$	$8,06 \cdot 10^4$
H105+La	110	10	2.160	$7,09 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^4$

În cazul polisiloxanului de tip pieptene grefat cu polistiren (H101) se observă un efect de creștere a ambelor module după adaugarea oxidului metalic dar și o ușoară reducere a stabilității structurale și a limitelor domeniului de vâscoelasticitate liniară. Se poate presupune că în acest caz are loc o creștere a rigidității dar și a predispoziției la fracturare a structurii rezultate. În cazul celorlalte două probe adaugarea de La reduce valoarea modulelor dinamice dar extinde domeniul de vâscoelasticitate liniară. Probele devin mai elastice, mai flexibile, capabile să absoarbă șocuri mai mari.

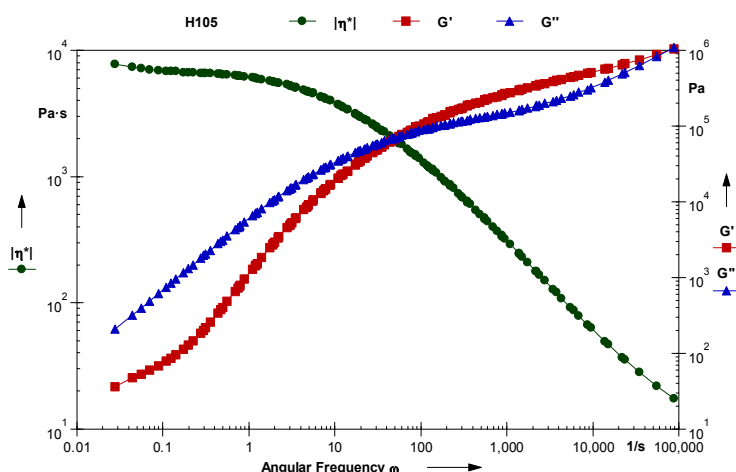


Fig.5.32a. Curba master pentru proba H105

Pentru a analiza comportarea polimerilor sintetizați pe un domeniu foarte larg de frecvențe s-au construit și curbele master prin efectuarea testelor de baleiaj de frecvență la diferite temperaturi și aplicarea principiului de superpoziție timp – temperatură [11, 18, 20, 40]. Dacă se analizează cu atenție curbele master se constată că probele considerate prezintă la frecvențe mici un prim domeniu de comportare Newtoniană, domeniu care permite determinarea vâscozității la forfecare zero, caracteristică deosebit de importantă care poate fi corelată cu masa moleculară a polimerilor [11].

5.6. Reologia polimerilor cu grupe azo în catena secundară

Studiile reologice au vizat obținerea de informații referitoare la forma catenelor macromoleculare în diverși solvenți, având în vedere faptul că aspectele conformaționale pot influența într-o manieră semnificativă modul deordonare la nivel supramolecular. Comportamentul reologic a fost studiat atât în cazul polimerilor având grupele azofenil în configurația trans, cât și în cazul polimerilor având grupele azofenil în configurația cis (după iradiere UV) [52].

Pentru studiile reologice au fost selectate următoarele probe care au fost sintetizate în cadrul laboratorului nostru: **PC1** – PSI + 57% AZO (conc. = 25 mg/ml dizolvate în:- toluene;- CCl₄;- DMF) ; **PC 2** – PSI + 100% AZO (conc.= 25 mg/ml dizolvate în:- toluene;- CCl₄;- DMF)

După preparare toate probele au fost menținute o zi la întuneric. În fig. 5.36 sunt prezentate curbele de variație a vâscozității cu viteza de forfecare pentru PSI și azopolimerii analizați în diferiți solvenți. În cazul soluțiilor de PSI se obțin curbe diferite de variație în cei trei solvenți, o indicație importantă a modului diferit de aranjare și asociere a macromoleculelor. Pentru toți cei trei solvenți

se poate observa o comportare ne-Newtoniană, pseudoplastică dar care este mult mai accentuată atunci când se utilizează drept solvent DMF.

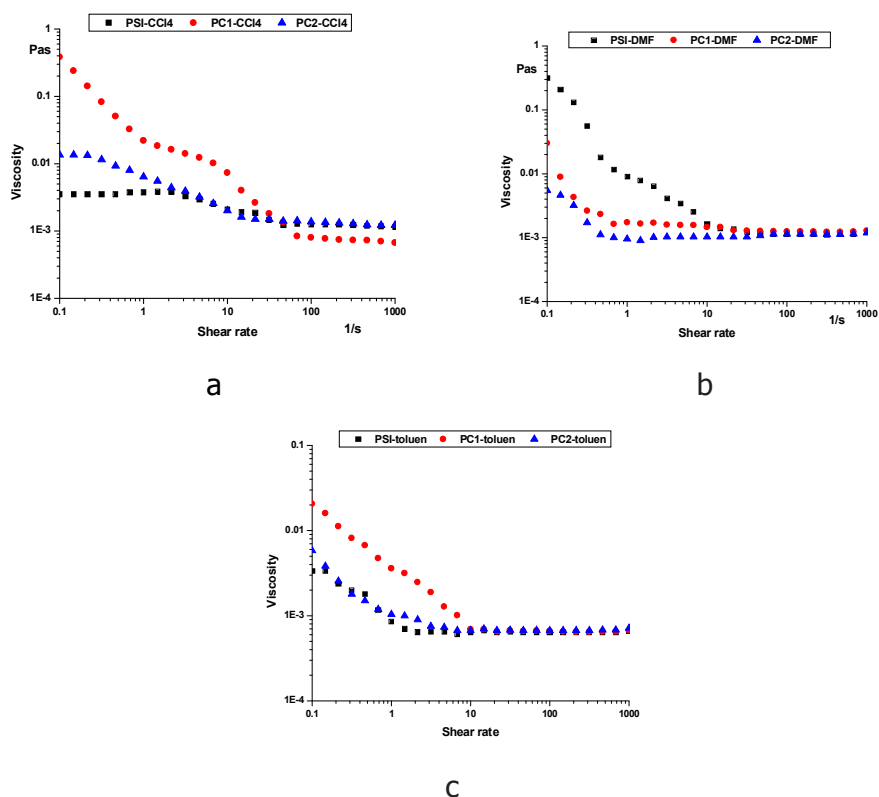


Fig. 5.36. Curbele de variație a vâscozității cu viteza de forfecare pentru PSI și azopolimerii analizați în diferiți solvenți: (a) CCl₄; (b) DMF; (c) toluen

Mai mult, dacă în DMF cele mai multe asociații sunt evidențiate în cazul PSI, situația se schimbă atunci când toluenul sau CCl₄ sunt solvenții aleși. În acest caz proba PC1 are cel mai pronunțat caracter pseudoplastic, mai ales în domeniul vitezelor de forfecare reduse unde timpii de relaxare sunt cei mai mari.

Iradieră probei întârzie procesul de rearanjare a catenelor polimerice, modulul vâscos crescând la 25 de minute de la începerea testului, comparativ cu proba neiradiată când creșterea are loc la 5 minute de la începerea testului. Probele PC1 și PC2 în CCl₄ (Fig 5.40) au fost iradiate imediat după începerea testului. Iradierea duce la o ușoară scădere a celor două module, posibil datorită încălzirii locale în timpul iradierii. În schimb în cazul probei PC2 procesul de reorganizare a catenelor polimerice în soluție este oarecum grăbit. Efectul iradierii pare mult mai evident în cazul probei cu un conținut mai ridicat de grupări azo (PC2) când se poate observa și o schimbare de fază, modulul de acumulare ajungând să depășească modulul de pierderi.

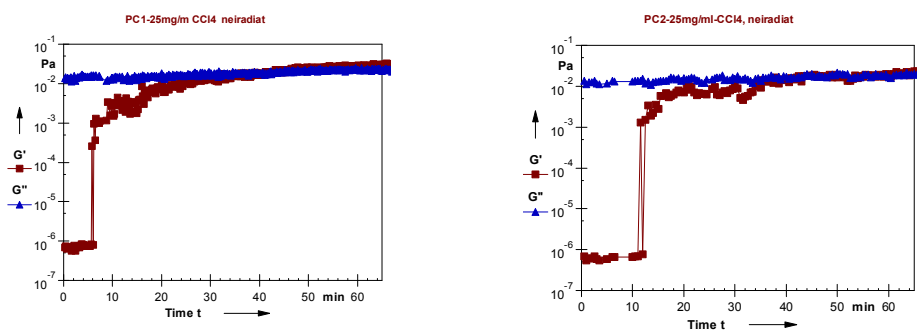


Fig. 5.40. Variația parametrilor vâscoelastici în timp pentru soluțiile PC1 și PC2 în CCl_4 , neiradiate

Schimbarea solventului conduce la modificarea comportamentului reologic. Astfel, în cazul probei PC1 25 mg/ml în DMF, parametrii vâscoelastici sunt constanți în timp. La 44 de minute de la începerea testului proba a fost iradiată 16 minute, testul fiind lăsat să continue (fig. 5.42). Se observa o creștere cu 4 ordine de mărime a modulului elastic imediat după terminarea iradierii (minutul 60). Structura rezultată este una de *pseudo-gel* modulele fiind sensibil egale.

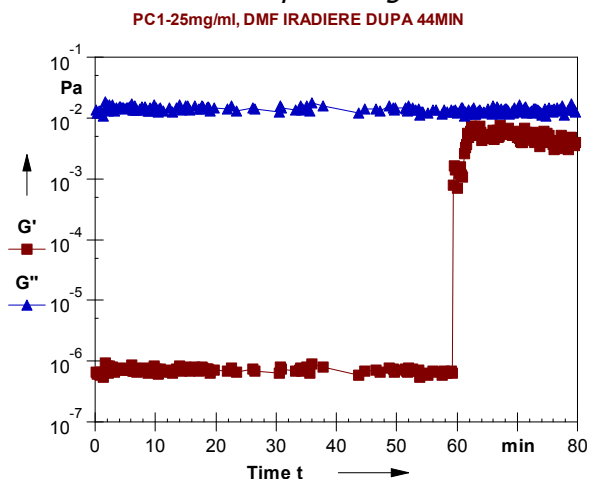


Fig. 5.42. Efectul iradierii asupra soluție PC1 în DMF

În schimb pentru proba PC2 25mg/ml în DMF, cu un procent de 100% grupări azo, nu se observă modificări semnificative ale parametrilor vâscoelastici după iradiere, cele două module fiind constante și paralele pe toată durata testului. Și aceasta probă a fost iradiată 16 minute după 44 minute de la începerea testului (Figura 5.43).

În concluzie, testele reologice au evidențiat o influență a naturii solventului asupra comportării reologice a probelor analizate, ceea ce ne conduce la presupunerea că fenomenele de rearanjare a lanțurilor macromoleculare și eventualele asocieri sunt dependente de mediul în care se găsește polimerul [52]. Pentru a se evidenția eventualele fenomene de asociere/disociere se impun studii de tip Rheo-SALS care, însă, sunt dificil de realizat datorită acțiunii solventului asupra sistemului de măsură al reometrului.

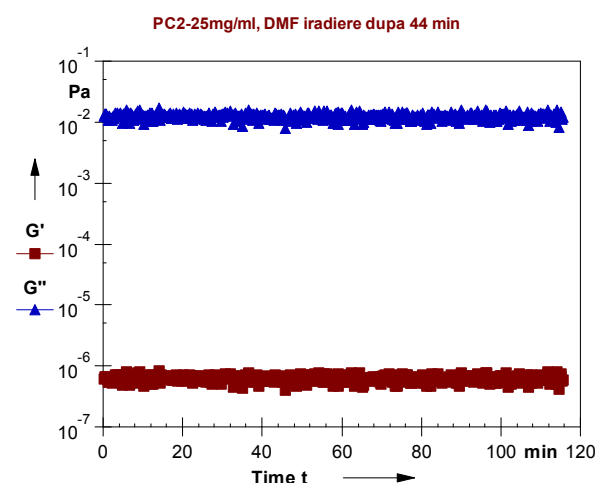


Fig. 5.43. Efectul iradierii asupra soluției de PC2 in DMF

5.7. Reologia polisiloxanilor sensibili la stimuli externi cu aplicații în industria lacurilor și vopselelor

Tabelul 5.8. Caracteristicile polimerilor analizați

Codul probei	Proba	Substituient	Grad de substituție	Grad de polimerizare pe catena laterala	M_n	$T_{g/}$ °C	LCST °C
H112	nitroSI _L -g-DMA	2, 4-dinitrofenol	15%	13	48000	-14	47
H109	Azo-SI _L -g-DMA	Azobenzen	20%	33	103000	-9	45

M_n – masa moleculară; T_g – temperatura de tranziție sticloasă ; LCST = temperatura critică inferioară de solubilitate

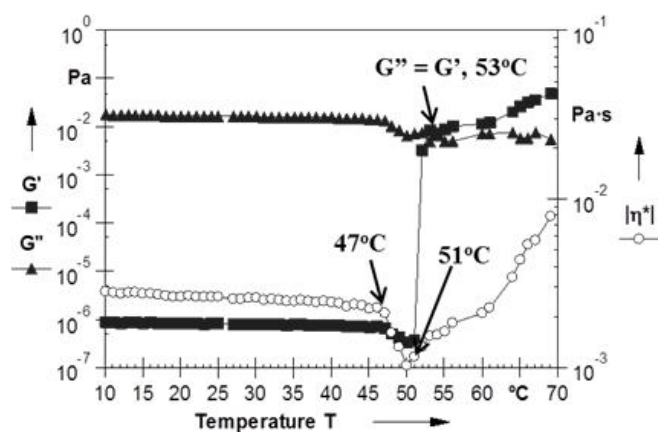


Fig. 5.45. Testul de baleiaj de temperatură pentru proba H112 (1mg/mL)

Probele au fost supuse analizelor reologice pentru a se previziona în ce fel adăugarea lor în sistemele de vopsire pe bază de rășini alchidice poate influența proprietățile finale ale lacurilor și vopselelor. S-au realizat două tipuri de analize reologice: un test de baleiaj de amplitudine pentru stabilirea limitelor domeniului de vâscoelasticitate liniară și un test de baleiaj de temperatură pentru a se stabili în ce fel reacționează astfel de compuși la variațiile de temperatură. Testele de baleiaj de amplitudine au evidențiat o deformare limită de 5% pentru proba H112 și 2% pentru proba H109.

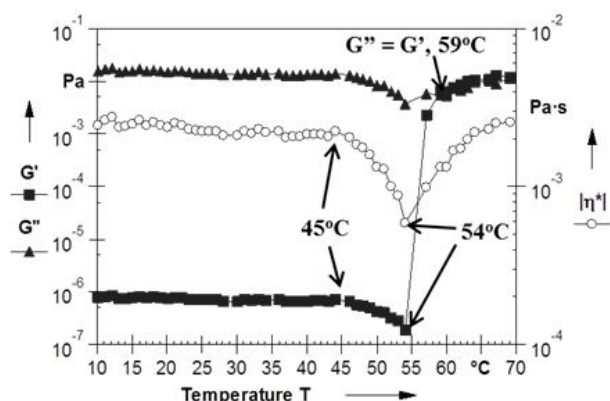
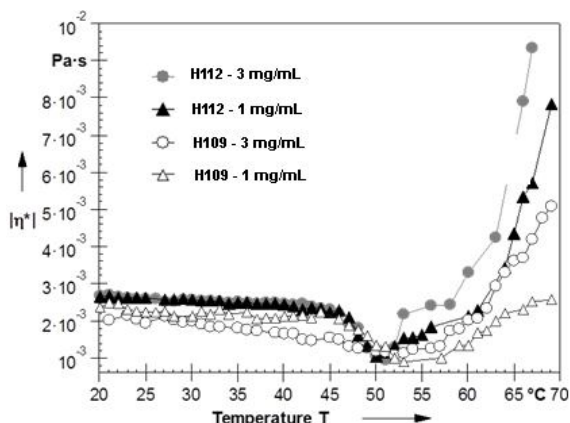


Fig. 5.47. Testul de baleiaj de temperatură pentru probele H109 și H112 (1mg/mL și 3 mg/mL) – reprezentarea vâscozității complexe

Fig. 5.46. Testul de baleiaj de temperatură pentru proba H109 (1mg/mL)

În Fig. 5.47 este redată influența concentrației soluției polimerice asupra vâscozității complexe pentru cele două probe.



Creșterea concentrației soluției de la 1 mg/mL la 3 mg/mL nu determină modificări semnificative nici ale LCST, nici ale comportării reologice generale. Se observă doar o ușoară reducere, cu 2-3°C a temperaturii de agregare în cazul soluțiilor mai concentrate, datorită scăderii distanțelor dintre formațiunile polimerice [73]. Studiul reologic a demonstrat caracterul termosensibil al sistemelor sintetizate putându-se observa tranziții de fază la temperaturi cuprinse între 45 și 59°C, tranziții care sunt evidențiate prin modificarea semnificativă a parametrilor vâscoelastici (modul de acumulare, modul de pierdere și vâscozitatea complexă). Caracterul termosensibil al sistemelor polimerice considerate este datorat grupărilor acrilice laterale, în timp ce prezența grupărilor azo face acești polimeri sensibili și la acțiunea stimulilor luminoși.

5.8. Polimeri cu arhitectură controlată – modificatori reologici în sistemele de vopsire pe bază de lianți alchidici

Caracteristicile reologice s-au determinat cu ajutorul unui reometru de tip Bohlin CVO-50 cu sistem Peltier pentru controlul temperaturii, lucrând cu geometrie plan-plan cu cuplul de 0,5 μN și cu dimensiunile spațiului de lucru de 350 și 800 μm , la mai multe temperaturi, în intervalul 0 – 100°C. Testele s-au efectuat atât în regim de forfecare staționară cât și în regim de forfecare oscilatorie, sistemele studiate fiind constituite în principal dintr-o soluție de rășină alchidică în toluen

(proba **RA**) în care s-au adăugat mici cantități de polimer liniar H106 (proba **H206**) și de polimer ciclic notat H119 (proba **H119**) [86].

5.8.1. Comportarea reologică la forfecarea în regim staționar

În figura 5.48 s-au reprezentat curbele de curgere și curbele de variație a vâscozității pentru cele trei sisteme, la temperatura de 20°C. Pe baza acestor reprezentări se pot face o serie de observații privind modificarea reologiei datorată prezenței polimerilor cu arhitecturi complexe în soluția de rășină alchidică. Astfel, toate sistemele sunt lichide newtoniene, pseudoplastice, cu curbe complete de curgere, în care se pot delimita cele două domenii extreme de comportare newtoniană corespunzătoare vitezelor de forfecare foarte mici și foarte mari.

Adăugarea polimerilor H106 (liniar) și, respectiv H119 (ciclic) duce la creșterea valorilor vâscozității soluțiilor, mai ales în domeniul vitezelor mici de forfecare dar și la extinderea plajei de valori ale vâscozității soluțiilor; diferența între cele două vâscozități newtoniene extreme crește substanțial în prezența polimerilor cu arhitecturi complexe. Această ultimă observație este importantă pentru utilizarea acestor polimeri ca aditivi reologici pentru sistemele de acoperire, de exemplu, pentru care vâscozitatea la forfecare redusă trebuie să fie suficient de mare în vederea îndeplinirii condițiilor de depozitare și transport, pe când în domeniul vitezelor mari de forfecare, corespunzătoare condițiilor de aplicare a acoperirii, vâscozitatea trebuie să scadă simțitor.

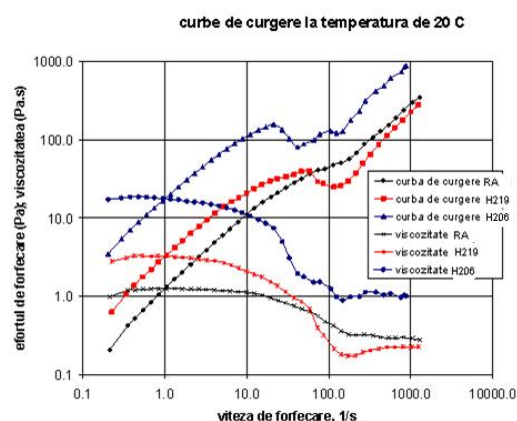


Fig. 5.48. Profilul reologic la forfecarea în regim staționar al sistemelor polimere studiate

Prezența polimerilor H106 și H109 determină apariția unor minime pe curbele de curgere, corespunzătoare vitezei de forfecare de 100 s^{-1} , proprietate care ar putea fi exploatată în aplicații care necesită valori mult reduse ale vâscozității pe anumite domenii înguste de viteze de forfecare.

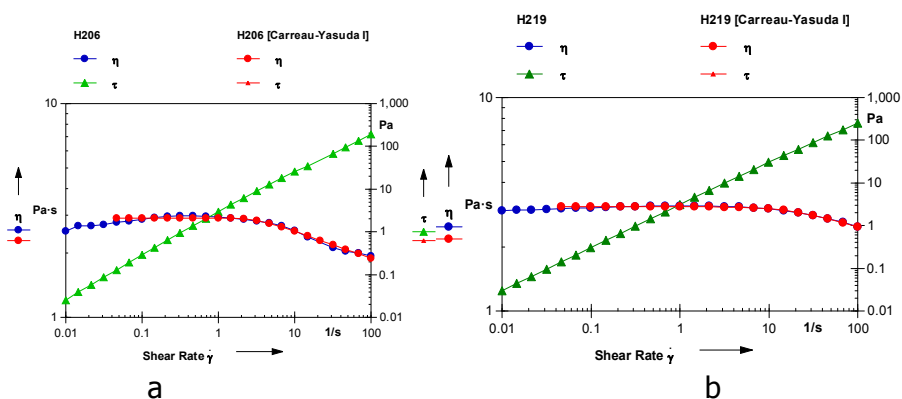


Fig. 5.49. Profilul reologic la forfecarea în regim staționar al probelor H206 (a) și H219 (b) și aplicarea modelului Carreau-Yasuda

Se remarcă valorile apreciabile ale vâscozității la forfecare zero pentru probele H219 (peste 3000 cP) și H206 (20 000 cP) (fig. 5.49), ceea ce recomandă polimerii pentru utilizare ca modificatori de vâscozitate. Așa cum era de așteptat, polimerul liniar H106 introdus în proba H206 are vâscozități cu aproape un ordin de mărime mai mari față de proba martor și chiar față de polimerul ciclic H119 introdus în proba H219, pe tot domeniul de viteze de forfecare acoperit de aparat. Explicația se găsește atât în volumul mare al macromoleculelor și în masa moleculară superioară cât și în flexibilitatea ridicată a lanțului polisiloxanic pe care este structurat polimerul.

5.8.2. Comportarea reologică în regim de forfecare oscilatorie

Parametrii urmăriți în acest caz au fost: componentele modulului complex: G' – modulul de înmagazinare (elastic) și G'' – modulul pierderilor (vâscos), vâscozitatea complexă, η^* și tangenta unghiului de pierderi, $\tan \delta$. Pentru comparație s-au reprezentat acești parametri dinamici pentru cele trei probe, pe același grafic (exemplu fig. 5.50).

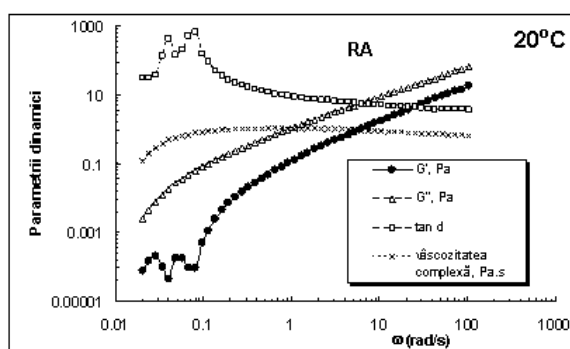


Fig. 5.50. Variația parametrilor dinamici cu frecvența pentru proba martor (RA), la 20°C

Se poate aprecia că toate sistemele studiate au o comportare predominant vâscoasă pe tot domeniul de frecvențe. Introducerea polimerilor modificatori de vâscozitate determină: reducerea domeniilor de variație cu frecvența a parametrilor dinamici, cea mai accentuată influență fiind și în acest caz aceea a polimerului liniar H106. Atenuarea picurilor curbelor de variație cu frecvența a tangentei pierderilor și a oscilațiilor la frecvențe mici remarcate în cazul modulului elastic G' se poate explica prin prezența polimerilor cu arhitecturi complexe a căror sensibilitate la modificarea frecvenței este redusă datorită dimensiunilor mult mai mari ale elementelor de curgere în comparație cu cele ale soluției de bază.

5.8.3. Influența tipului de polimer

Influența tipului de polimer asupra comportării vâscoelastice a sistemelor studiate este evidentă în figurile 5.53 – 5.54. Astfel, se poate constata diferența clară între valorile parametrilor dinamici ai sistemelor conținând polimerul liniar față de valorile celorlalte sisteme.

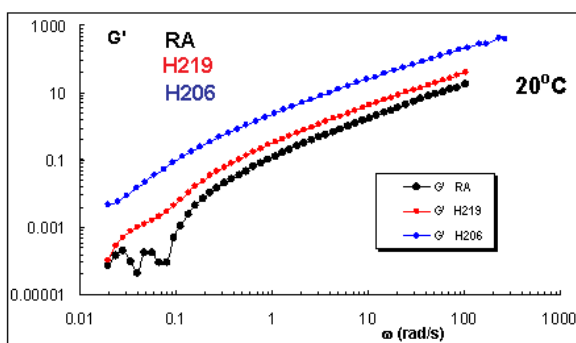


Fig. 5.53. Variația moduluiui de înmagazinare cu frecvența, la temperatura de 20°C, pentru cele trei probe

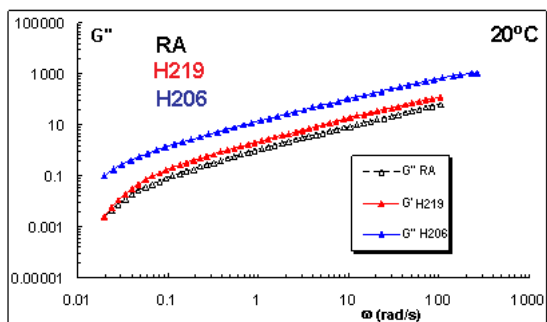


Fig. 5.54. Variația moduluiui de pierderi cu frecvența, la temperatura de 20°C, pentru cele trei probe

5.8.4. Influența temperaturii

Evidențierea influenței temperaturii asupra profilului vâscoelastic s-a realizat prin reprezentarea grafică a variației parametrilor dinamici cu frecvența, la diferite temperaturi. S-au obținut astfel familii de curbe cu alură asemănătoare, aproape paralele pentru modulul vâscos G'' și pentru vâscozitatea complexă η^* și familii de curbe cu ușoară tendință de convergență la frecvențe ridicate, în cazul modulului elastic G' și, deci, al tangentei unghiului de pierderi $\tan \delta$, atât pentru sistemele conținând polimerul liniar (exemple caracteristice fig. 5.57 – 5.58)

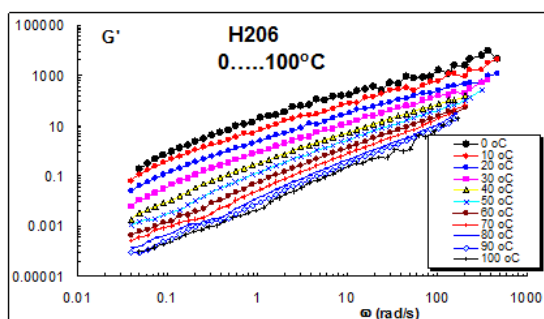


Fig. 5.57. Influența temperaturii asupra variației cu frecvența a moduluiui elastic pentru proba conținând polimerul liniar H106

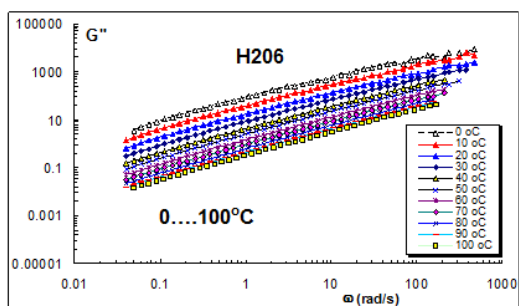


Fig. 5.58. Influența temperaturii asupra variației cu frecvența a moduluiui vâscos pentru proba conținând polimerul liniar H106

Se poate trage concluzia că introducerea unei cantități reduse de polimeri cu arhitecturi controlate într-un sistem produce modificări importante în comportarea reologică a soluțiilor, atât în regim de forfecare staționară cât și în regim de forfecare oscilatorie, creșterea substanțială a vâscozității fiind un argument în sprijinul recomandării acestor polimeri ca modificatori reologici. Modificările în profilul reologic și în valorile vâscozității sistemelor sunt diferite în funcție de structura polimerului și, implicit, de flexibilitatea catenelor. Polimerul liniar introduce rezistențe mai mari în curgere și induce valori ridicate ale vâscozității, cu diferențe mai mari între prima și a doua vâscozitate newtoniană.

Capitolul VII. Concluzii generale

1. S-au sintetizat și caracterizat o serie de polimeri hetero-organici, având drept catenă de bază polisiloxani liniari sau ciclici. Sintezele au fost efectuate prin metode de polimerizare radicalică vie (**Atom Transfer Radical Polymerization** și **Single Electron Transfer - Living Radical Polymerization**), metode ce permit un control foarte bun al arhitecturii și polidispersității sistemului. Drept macroinițiatori au fost folosiți polisiloxani cu grupe clorobenzil în catena laterală, care au funcționat drept grupe de activare. Polimerii au fost caracterizați atât din punct de vedere structural (^1H -RMN), cât și din punct de vedere al proprietăților (analize termogravimetrice, DSC, GPC). Structura hetero-organică, precum și arhitectura polimerilor, constituie gradul de noutate al polimerilor, referitor la proprietățile de aditivi reologici.
2. Particularitățile arhitecturale ale polimerilor sintetizați, constau în aceea că lanțul de bază polisiloxanic prezintă o flexibilitate deosebită, o stabilitate termică și chimică de excepție, pe acest tip de suport fiind conectate segmente rigide sau semi-rigide, cu structură de homo- sau copolimer. Drept monomeri de grefare au fost utilizați stirenul, clorometil-stirenul, acrilatul de butil, dimetil acrilamida, acrilamida, N-izopropil acrilamida și metil-metacrilatul. S-a constatat faptul că marea majoritate a polimerilor au o polidispersitate îngustă (raportată la polidispersitatea macroinițiatorilor) masa moleculară putând fi foarte bine controlată în intervalul 4.000 - 100.000.
3. Polimerii prezintă o stabilitate termică foarte bună, fenomenele de pierdere în greutate începând la temperaturi de peste 350°C. În funcție de structura chimică și de compoziție (în cazul segmentelor laterale cu structură copolimerică) temperaturile de vitrifiere variază între 50 și 90 °C.
4. Pentru o caracterizare cât mai completă a sistemelor de vopsire, s-au analizat din punct de vedere termic și reologic uleiurile vegetale utilizate ca materie primă pentru obținerea rășinilor alchidice, insistându-se pe o caracterizare cât mai completă pentru a se evidenția influența diferitelor tipuri de uleiuri asupra comportării reologice a lianților alchidici. Se poate aprecia că toate uleiurile vegetale analizate, considerate potențiali precursori în obținerea lianților alchidici utilizați pe scară largă în industria acoperirilor organice, au o comportare ne-Newtoniană, pseudoplastică la viteze mici de forfecare și o comportare Newtoniană cu o vâscozitate independentă de viteza de forfecare la solicitări intense. Modelele matematice utilizate au permis determinarea unor parametri reologici deosebit de importanți pentru prelucrările ulterioare și au creat cadrul necesar analizei lianților alchidici.
5. Luând în considerare importanța reologiei lianților asupra proprietăților acoperirilor organice finale s-a realizat un studiu asupra diferitelor tipuri de lianți ce pot fi utilizați pentru obținerea de sisteme de vopsire, căutând metode de îmbunătățire a caracteristicilor de aplicare. Investigațiile reologice s-au realizat pe o serie de lianți pe bază de rășini alchidice produși de S.C. Kober S.A.

Piatra Neamț, România. Lianții utilizați sunt rășini alchidice cu ulei scurt, pe bază de acizi grași. Aceste sisteme s-au sintetizat prin procedeul discontinuu, utilizând metoda prin alcooliză.

6. Testele rotaționale au evidențiat pentru toți lianții analizați o comportare ne-Newtoniană, pseudoplastică, cu prag de curgere. Concordanța dintre datele experimentale și diferite modele reologice a fost verificată utilizând diferite module ale softului specific aparatului **Rheoplus**. Toți lianții alchidici prezintă valori ale modulelor de acumulare și pierderi destul de apropiate și comportare reologică similară.
7. Rezultatele testelor de baleiaj de frecvență au evidențiat faptul că modulul de pierderi este mai mare decât modulul de acumulare pe întreg domeniul de frecvențe analizat, dar diferența dintre cele două module nu este foarte mare. Aplicând *modelul Carreau-Yassuda* în cazul rezultatelor obținute prin baleiajul de frecvență s-a calculat vâscozitatea la forfecare zero, η_0 și vâscozitatea la forfecare infinită, η_∞ . O valoare mare a vâscozității la forfecare zero indică o masă moleculară medie mare și o stabilitate mecanică crescută a probei.
8. Observațiile directe și măsurătorile experimentale a permis să se concluzioneze că lianții alchidici, care sunt de fapt soluții concentrate de rășini alchidice în toluen, se comportă ca rețele stabile întrepătrunse ale ghemurilor macromoleculare semiflexibile. Această comportare dovedește utilitatea deosebită a soluțiilor de rășini alchidice drept lianți pentru o gamă deosebit de largă de lacuri și vopsele.
9. Studiile reologice au urmărit și stabilirea indicelui de tixotropie al lianților alchidici, dovedindu-se faptul că liantul alchidic nu-și recuperează total structura la sfârșitul testului. Aceste observații ne conduc la concluzia necesității utilizării modificatorilor reologici pentru a obține o vopsea complet tixotropă.
10. Baleiajul de amplitudine sugerează pentru ambele tipuri de macroinițiator polisiloxanic o comportare de tip lichid, cu formarea unei structuri relativ stabile chiar și în soluții diluate. În cazul ambelor modulul de pierderi G'' este mai mare decât modulul de acumulare G' cu aproximativ cinci ordine de mărime. Diferența mare, constantă, pe întreg domeniul experimental sugerează stabilitate la acțiunea deformărilor și posibilitatea formării unor legături fizice între lanțurile macromoleculare.
11. Baleiajul de frecvență demonstrează stabilitatea structurii dezvoltate, mai ales la frecvențe mici la care lanțurile macromoleculare au timp să se relaxeze. La frecvențe mari ambele module, dar și vâscozitatea complexă, cresc, pentru polimerul liniar putându-se bănuși chiar existența unui punct de intersecție la frecvențe foarte mari.
12. S-a efectuat un studiu reologic aprofundat pentru polisiloxanii sintetizați, urmărindu-se atât utilitatea lor ca modificatori reologici, cât și influența unor adaosuri de oxizi metalici asupra reologiei sistemelor analizate. Probele prezintă o deformare limită în jur de 10%, cu excepția probei H105+Cr pentru care valoarea limită este de 5%. Se poate afirma că numai adăugarea de Cr determină o reducere a domeniului de vâscoelasticitate liniară a polimerului de bază. Celelalte adaosuri par a îmbunătăți rezistența polimerului la solicitări și reduc pragul de tensiune, producând, în același timp și o reducere a valorilor atât pentru modulul de acumulare, cât și pentru cel de pierderi. Polimerul liniar pare mai puțin susceptibil la acțiune adaosului metalic decât polimerul de tip stea.
13. Polimerii în care se introduc și grupe azobenzenice, în plus față de capacitatea de acțiune drept modificatori reologici, permit o foarte bună etalare a stratului de vopsea, capacități estetice deosebite și posibilitatea eliberării controlate a compușilor antibacterieni. Comportamentul reologic a fost studiat atât în cazul polimerilor având grupele azofenil în configurația trans, cât și

în cazul polimerilor având grupele azofenil în configurația cis (după iradiere UV). S-au efectuat atât teste rotaționale, cât și teste oscilatorii, toate aceste determinări evidențiind posibilitatea utilizării acestor materiale ca adaosuri în sistemele de vopsire. Efectul iradierii pare mult mai evident în cazul PC2 când se poate observa și o schimbare de fază, modulul de acumulare ajungând să depășească modulul de pierderi.

14. Pornind de la diverse sisteme polimerice pe bază de polisiloxani grefați sintetizate atât în cadrul prezentei teze de doctorat, cât și în cadrul Platforme de cercetare MATMIP a părut deosebit de interesant a se studia reologia acestora pentru a verifica potențialele lor aplicații atât ca modificatori reologici în industria lacurilor și vopselelor, dar mai ales datorită posibilității lor de a permite fabricarea de vopsele speciale cu aplicații în domenii de vârf. Pentru grefarea diferiților monomeri acrilici pe catena de bază hidrofobică s-a apelat la tehnica SET-LRP (Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization) iar structura chimică a polimerilor modificați a fost confirmată prin spectroscopie RMN.
15. Studiul reologic a demonstrat caracterul termosensibil al sistemelor sintetizate putându-se observa tranziții de fază la temperaturi cuprinse între 45 și 59°C, tranziții care sunt evidențiate prin modificarea semnificativă a parametrilor viscoelastici (modul de acumulare, modul de pierderi și viscozitatea complexă).
16. S-au investigat în continuare proprietățile reologice a unor sisteme de vopsire în care s-au introdus polisiloxani grefați. Arhitectura complexă, masa moleculară considerabilă, viscozitatea ridicată și proprietățile viscoelastice pronunțate ale polimerilor sintetizați constituie argumente în sprijinul aplicațiilor acestora pentru modificarea și controlul profilului reologic al unor sisteme de acoperire. Testele s-au efectuat atât în regim de forfecare staționară cât și în regim de forfecare oscilatorie, sistemele studiate fiind constituite în principal dintr-o soluție de rășină alchidică în toluen. Toate sistemele sunt lichide newtoniene, pseudoplastice, cu curbe complete de curgere, în care se pot delimita cele două domenii extreme de comportare newtoniană corespunzătoare vitezelor de forfecare foarte mici și foarte mari.
17. Adăugarea polimerilor H106 (liniar) și, respectiv H119 (ciclic) au dus la creșterea valorilor viscozității soluțiilor, mai ales în domeniul vitezelor mici de forfecare dar și la extinderea plajei de valori ale viscozității soluțiilor; diferența între cele două viscozități newtoniene extreme crește substanțial în prezența polimerilor cu arhitecturi complexe. Această ultimă observație este importantă pentru utilizarea acestor polimeri ca aditivi reologici pentru sistemele de acoperire, de exemplu, pentru care viscozitatea la forfecare redusă trebuie să fie suficient de mare în vederea îndeplinirii condițiilor de depozitare și transport, pe când în domeniul vitezelor mari de forfecare, corespunzătoare condițiilor de aplicare a acoperirii, viscozitatea trebuie să scadă simțitor.
18. Testele efectuate în regim oscilatoriu a permis să se aprecieze că toate sistemele studiate au o comportare predominant viscoasă pe tot domeniul de frecvențe. Introducerea polimerilor modificatori de viscozitate determină reducerea domeniilor de variație cu frecvența a parametrilor dinamici, cea mai accentuată influență fiind și în acest caz aceea a polimerului liniar H106. Atenuarea picurilor curbelor de variație cu frecvența a tangentei pierderilor și a oscilațiilor la frecvențe mici remarcate în cazul modulului elastic G' se poate explica prin prezența polimerilor cu arhitecturi complexe a căror sensibilitate la modificarea frecvenței este redusă datorită dimensiunilor mult mai mari ale elementelor de curgere în comparație cu cele ale soluției de bază.
19. Viscozitatea complexă este ușor crescătoare în domeniul frecvențelor mici (până la 0,1 rad/s), după care se menține aproximativ constantă, cu ușoară tendință de scădere. Prezența polimerilor

H106 și H119 crește vâscozitatea complexă a soluțiilor față de rășina fără adaosuri, în cazul polimerului liniar H106 (proba H206) creșterea fiind de un ordin de mărime.

20. Introducerea unei cantități reduse de polimeri cu arhitecturi controlate într-un sistem produce modificări importante în comportarea reologică a soluțiilor, atât în regim de forfecare staționară cât și în regim de forfecare oscilatorie, creșterea substanțială a vâscozității fiind un argument în sprijinul recomandării acestor polimeri ca modificatori reologici.
21. Modificările în profilul reologic și în valorile vâscozității sistemelor sunt diferite în funcție de structura polimerului și, implicit, de flexibilitatea catenelor.
22. Polimerul liniar introduce rezistențe mai mari în curgere și induce valori ridicate ale vâscozității, cu diferențe mai mari între prima și a doua vâscozitate newtoniană.
23. Toate studiile efectuate au permis evidențierea avantajelor oferite de utilizarea polimerilor cu arhitecturi controlate nu numai ca modificatori reologici în sistemele de vopsire pe bază de lianți alchidici, dar și posibilitatea obținerii de vopsele cu proprietăți și aplicații speciale

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. E. Ballester, M. Gallego and M. Valcarcel, *Anal. Chim. Acta*, **308**, 253 (1995)
2. M.H. Gordon and R.E. Griffith, *Food Chem.*, **43**, 71 (1992)
3. S.E. Woodbury, R.P. Evershed and J.B. Rossell, *J. Chromatogr.*, **805**, 249 (1998)
4. G.M.Wood, P.T. Slack, J.B. Rossell, P.J. Mann and P.J. Farnel, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2525 (1994)
5. N. V. K. Dutt, D. H. L. Prasad, *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, **66**, p.701-705, 1989.
6. Seyidov, N.M., Kuliye, R.S., Abasov, A.I., Gasanova, R.Z., *J.Appl.Polym.Sci.*, **46**, p. 1409-1416, 1992.
7. Lazzari, M., Chiantore, O., *Polym.Degrad.Stab.*, **65**(2), p. 303-313, 1999.
8. D. Rudan-Tasić, C. Kofutar, *Acta Chim. Slov.*, **46**(4), p. 511-521, 1999.
9. H. Abramovič, C. Kofutar, *Acta Chim. Slov.*, **45**(1), p. 69-77, 1998.
10. Santos, J.C.O., Santos, I. M. G., Souza, A. G., *J. Food. Eng.*, **67**, 401-405, 2005
11. Mezger, T.G., *The Rheology Handbook*, 2nd Edition, Vincentz Network GmbH, Hannover, 2006, ISBN 3-87870-174-8
12. Blaga, A., Robu, C., „Tehnologia acoperirilor organice”, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1983.
13. Blaga, A., Robu, C., „Tehnologia acoperirilor organice”, vol.II, Ed. Tehnică, București, 1983.
14. Mirci, L., „Acoperiri protectoare și adezivi de natură organică, vol. 1. Criterii de bază”, Rotaprint, Univ. Tehnică Timișoara, 1993.
15. * *, „Rheology Handbook. A Practical Guide to Rheological Additives”, Rheox Inc., Charleston, 1998.
16. Ibanescu, C., „Studiul reologic al unor sisteme polimerice”, Teza de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iasi, 2001
17. Moțoiu, I., Moțoiu, M., „Rășini sintetice pentru lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice”, Ed. Tehnică, București, 1972.
18. Barnes, H.A., *Handbook of Elementary Rheology*, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000.
19. Lungu, M., Lungu, A., *Elemente de reologia polimerilor. Teorie și aplicații*, Editura Performantica, Iași, 2005 ISBN 973-7994-92-2
20. Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
21. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley, New York, 1980.
22. Van Oene, H., *Rheology of Polymer Blends and Dispersion*, în „Polymer Blends”, Paul, D.R., Seymour, N. (eds.), Academic Press Inc., New York, 1978.
23. Bauer, W. H. și Collins, E. A., *Tixotropy and dilatancy* In: Eirich, F.E., *Rheology. Theory and Applications*. vol. IV., New York, Academic Press, 1967
24. Mourey, T.H., Turner, S. R., s.a., *Macromolecules*, **25**, 1992, p.2401
25. Voit, B. I., *Acta Polym.*, **46**, 1995, 87
26. Malmstrom, E., Johansson, M., Hult, A., *Macromolecules*, **28**, 1995, 1698
27. Malmstrom, E., Hult, A., *JMS – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 1997, 555
28. Kim, Z.H., Webster, O., *Plast. Enging.*, **53**, 1999, 201
29. Magnusson, H., Malmstrom, E., Hult, A., Johansson, M., *Polymer*, **43**, 2002, 301
30. Hawker, C.J., Farrington, P.J., s.a., *J.Am. Chem. Soc.*, **117**, 1995, 4409
31. Hsieh, T.T., Tiu, C., Simon, G.P., *Polymer*, **42**, 2001, 1931
32. Chow, T.S., *J. Phys. Condens. Matter.*, **8**, 1996, 8145
33. Guskey, S.M., Winter, H.H., *J. Rheol.*, **35**, 1991, 1191
34. Hayase, S., Driscoll, P., Masuda, T., *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1993, 108
35. Namba, S., Tsukahara, Z., s.a., *Polymer*, **41**, 2000, 5165
36. http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_561077

37. <http://www.aculon.com/particles-polysiloxanes.php>
38. Wu, Q., Lee, M. L., Harrison, R. G., Journal of Chromatography A, 967, 2002, 289–301
39. Im, H., Kim, J., Society of Plastics Engineers, Plastics research on-line, <http://www.4spepro.org/pdf/002657/002657.pdf>
40. van Ruymbeke, E., Muliawan, E. B., Vlassopoulos, D. Gao, H., Matyjaszewski, K., Melt rheology of star polymers with large number of small arms, prepared by crosslinking poly(n-butyl acrylate) macromonomers via ATRP, European Polymer Journal 47, 2011, 746–751
41. Boutevin, B., Granier-Azema, D., Rousseau, A., Bosc, D., Guilbert, M., Foll, F., *Polym. Bull.*, 34 (3), 1995, 309-315,
42. Meng, X., Natansohn, A., Barrett, C., Rochon, P., *Macromolecules*, 29 (3), 1996, 946 -952,
43. Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P., *Polymer*, 38 (11), 1997, 2677-2682
44. Ishow, E., Ling, Q., Delaire, J.A., Nakatani, K., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 4, 2002, S197-S201
45. Cojocariu, C., Rochon, P., *Macromolecules*, 38 (23), 2005, 9526-9538
46. Rochon, P., Ivanov, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 446, 2006, 89-98.
47. Lausten, R., Rochon, P., Ivanov, M., Cheben, P., Janz, S., Desjardins, P., Ripmeester, J., Siebert, T., Stolow, A., *Appl. Opt.*, 44, 2005, 7039-7042.
48. Saphiannikova, M., Henneberg, O., Geue, T., Pietsch, U., Rochon, P., *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, 15084-15089
49. Lagugné-Labarthe, F., Sourisseau, C., Schaller, R. D., Saykally, R. J., Rochon, P., *J. Phys. Chem.*, B108, 2004, 17059-17068.
50. Gauthier, N., Rochon, P., *Am. J. Phys.*, 72, 2004, 1227-1231
51. Che, P., He, Y., Zhang, Y., Wang, X., *Chemistry Letters*, 33 (1), 2004, 22
52. **Nor, I., Enea, R., Hurdac, V., Bercea, M., Rheological study of some photo-response stimuli azo-polysiloxanes, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9 (11), 3639 - 3644 (2007)**
53. Zhu, W., Nese, A., Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 49, 2011, 1942–1952
54. Lendlein, A. Shastri, V. P., *Adv. Mater.*, 22, 2010, 3344–3347
55. Gil, E. S., Hudson S. M., *Prog. Polym. Sci.*, 29, 2004, 1173–1222
56. Schmaljohann, D., *Adv. Drug Delivery Rev.*, 58, 2006, 1655–1670
57. Bajpai, A. K., Shukla, S. K., Bhanu S., Kankane, S., *Prog. Polym. Sci.*, 33, 2008, 1088–1118
58. Li, Y. Y., Zhang, X. Z., Cheng, H., Zhu, J. L., Cheng S. X., Zhuo, R. X., *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 2006, 1913–1919.
59. Petit, L., Karakasyan, C., Pantoustier, N., Hourdet, D., *Polymer*, 48, 2007, 7098–7112
60. Li, G., Guo, L., Ma, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2009, 1364–1368
61. Lee, S. C., Chang, J. Y., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 2009, 1521–1525
62. Zhang, X., Zhou, L., Zhang, X., Dai, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 2010, 1099–1105
63. Cojocariu, C., Rochon, P., *Pure Appl. Chem.*, 76, 2004, 1479–1497
64. Moleavin, I., Ibanescu, C., Hodorog-Rusu, A., Peptu, E., Doroftei, F., Hurdac, N., *Cent. Eur. J. Chem.*, 9, 2011, 1117–1125
65. Moleavin, I., Grama, S., Cârlescu, I., Scutaru, D., Hurdac, N., *Polym. Bull.*, 65, 2010, 69–81
66. Shi, H., Wang, Y., Fang, B., Talmon, Y., Ge, W., Raghavan, S. R., Zakin, J. L., *Langmuir*, 27 (10), 2011, 5806–5813
67. Raicu Luca, A., Rocha, L., Resmerita, A.-M., Macovei, A., Hamel, M., Macsim, A.-M., Nichita, N., Hurdac, N., *EXPRESS Polym. Lett.*, 5, 2011, 959–969
68. Ibanescu, C., Hodorog-Rusu, A., Resmeriță, E., Hurdac, V., *Rev. Rou.Ch.*, *in press*
69. Rosen, B. M., Percec, V., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 45, 2007, 4950–4964
70. Wu, S., Niu, L., Shen, J., Zhang, Q., Bubeck, C., *Macromolecules*, 42, 2009, 362–367
71. Rusu (Hodorog), A. D., Ibanescu, C., Moleavin, I., Hurdac, N., Thermo-responsiveness of polysiloxanes grafted with poly(dimethyl acrylamide) segments, *Cent. Eur. J. Chem.*, 10(4), 2012, 1338-1348,
72. Rusu (Hodorog), A. D., Ibanescu, C., Danu, M., Simionescu, B. C., Rocha, L., Hurdac, N., Thermo-sensitive polymers based on graft polysiloxanes, *Polym. Bull.*, (2012) 69:579–595, DOI 10.1007/s00289-012-0752-8
73. Pietrasik J, Sumerlin BS, Lee RY, Matyjaszewski K, Solution Behavior of Temperature-Responsive Molecular Brushes Prepared by ATRP, *Macromol. Chem. Phys.* 208, 2007, 30–36 doi: 10.1002/macp.200600442
74. Kulicke, W.-M.; Kötter, M.; Gräger, H., Drag Reduction Phenomenon with Special Emphasis on Homogeneous Polymer Solutions, *Advances in Polymer Science*, 1989, 89, 19
75. Doi M., Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford, Oxford University Press, 1986.
76. Islam, M. T., Juliani, L. Archer, A., Varshney, S.K., Rheology of Entangled six-arm and eight arm polybutadiene, *Macromolecules*; 2001; 34, 18, 6438-644.
77. Tezel, A.K. and Leal, L. G., Shear Rheology of Asymmetric Star Polymers, *Macromolecules*, 39(13); 4605-4614 (2006).
78. Milner, S. T., McLeish, T. C. B., Parameter-Free Theory for Stress Relaxation in Star Polymer Melts, *Macromolecules*, 1997, 30 (7), pp 2159–2166
79. Milner, S. T., McLeish, T. C. B., Arm-Length Dependence of Stress Relaxation in Star Polymer Melts, *Macromolecules*, 1998, 31 (21), pp 7479–7482
80. Roovers J., Graessley W.W., Melt rheology of some model comb polystyrenes, *Macromolecules*, 14, 766 (1981)
81. Yurasova T.A., McLeish T.C.B., Semenov A.N., Stress Relaxation in Entangled Comb Polymer Melts, *Macromolecules*, 27, 7205 (1994).
82. Roovers J., Melt rheology of H-shaped polystyrenes, *Macromolecules*, 17, 1196 (1984).
83. McLeish, T. C. B, Milner S.T., Entangled Dynamics and Melt Flow of Branched Polymers, *Adv. Polym. Sci.*, 143 (1999), 195-256.
84. McLeish, T. C. B. Tube theory of entangled polymer dynamics, *Advances in Physics*, 51(6), 1379 (2002).
85. Archer L.A., Varshney S.K., Synthesis and Relaxation Dynamics of Multiarm Polybutadiene Melts, *Macromolecules*, 31, 6348 (1998)
86. **Hurdac, V, Bercea, M., Lungu, M., Nor, I., Copolymers with Controlled Architectures as Rheological Additives for Alkydic Resin Solutions, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 48, 2009, 379–390**

MEMORIU DE ACTIVITATE

Lucrări publicate sau trimise spre publicare

1. Copolymers with controlled architectures as rheological additives for alkydic resin solutions

Vlad Hurduc, *Maria Bercea, Maria Lungu, Iulian Nor*

Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, **48**, 379–390 (2009)

2. Rheological study of some photo-response stimuli azo-polysiloxanes

*Iulian Nor, Ramona Enea, **Vlad Hurduc**, Maria Bercea*

Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **9** (11), 3639 - 3644 (2007)

3. Stimuli responsive graft polysiloxanes

Constanța Ibănescu, Anca Daniela H. Rusu, Elena Resmeriță, **Vlad Hurduc**

Revue Roumaine de Chimie - trimisă spre publicare

Comunicari și Postere

1. Sinteza și proprietățile reologice ale unor polimeri cu arhitecturi controlate

Vlad Hurduc, Iulian Nor, Maria Lungu, Maria Bercea,

A XXIX-a Conferință Națională de Chimie, 4-6 octombrie, Călimănești-Căciulata (2006)

2. Rheological study of some complex architecture of hetero-organics polymers for paints and varnishes – Vlad Hurduc, Maria Lungu,

BRAMAT 2007, International Conference on Material Science and Engineering, 22-24 februarie, Brașov (2007)

3. Influence of the temperature on the rheological behavior of solutions of polymers with different architectures

Vlad Hurduc, Maria Bercea, Maria Lungu, Iulian Nor,

4th Annual European Rheology Conference (AERC), Napoli, Italy, 10-14 April (2007)

(<http://www.rheology-esr.net/AERC/2007/Index.php?MENU=42>)

4. Dynamic behavior of polymers with complex architectures

Vlad Hurduc, Maria Lungu, Maria Bercea

8th International Balkan Workshop on Applied Physics, iulie, Constanta (2007)

5. Rheological study of some photo-response stimuli azo-polysiloxanes

Iulian Nor, Ramona Enea, Vlad Hurduc, Maria Bercea

8th International Balkan Workshop on Applied Physics, iulie, Constanta (2007)

6. Sinteza și comportamentul reologic al unor azo-polisiloxani cu foto-control conformational

Iulian Nor, Vlad Hurduc, Maria Bercea,

Progrese în Știința compusilor organici și macromoleculari, Iași, septembrie, Iași (2007)

7. Comportamentul reologic al unor azo-polisiloxani foto-sensibili cu arhitecturi controlate Iulian Nor, Vlad Hurduc, Maria Bercea,

Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 15-16 noiembrie Iași (2007)