

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI



RELAȚIA STRUCTURĂ–PROPRIETĂȚI TERMICE LA SISTEME MACROMOLECULARE COMPLEXE

-REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT-

Cristian Barbu–Mic

Conducători de doctorat : Prof. dr. ing. Dan Scutaru

Acad. Bogdan C. Simionescu

IAŞI, 2017

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de <u>25 septembrie 2017</u> la ora <u>16</u> în <u>SALA DE COMSILIU A FACULIĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ și PROTECȚIA MEDI</u>UNIVA avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI TERMICE LA SISTEME MACROMOLECULARE COMPLEXE"

elaborată de domnul BARBU-MIC CRISTIAN în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din: 1. Prof.Univ.Dr.Ing.MĂLUȚAN Teodor Universitatea Tehnică *Gheorghe Asachi* din Iași 2. Prof.Univ.Dr.Ing. SCUTARU Dan Universitatea Tehnică *Gheorghe Asachi* din Iași 3. Acad.Prof.Univ.Dr.Ing. SIMIONESCU C. Bogdan Institutul de Chimie Macromoleculară *Petru Poni* Iași 4. Prof.Univ.Dr.Chim. MANGALAGIU Ionel Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași 5. Conf.Dr.Ing. ALBU Ana Maria Universitatea Politehnica din București 6. CS II, Dr.Ing. MIHAI Marcela Institutul de Chimie Macromoleculară *Petru Poni* Iași

președinte conducător de doctorat conducător de doctorat referent oficial referent oficial referent oficial

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



Secretar universitate, and Ing. Cristina Nagîţ

MULȚUMIRI

Fundamentarea științifică și elaborarea acestei teze de doctorat ar fi fost imposibilă fără ajutorul, sprijinul și îndrumarea unor oameni deosebiți care, prin înalt grad profesional și dăruire, au contribuit la formarea mea profesională și personală.

Domnilor Acad. Bogdan C. Simionescu și Prof. dr. ing. Dan Scutaru (conducători științifici),

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

Doamnei CS. II dr. habil. ing. Marcela Mihai,

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

Domnului CS. dr. ing. Cristian–Dragoș Varganici,

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

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

Cuprins

INTRODUCERE
PARTEA II. CONTRIBUȚII PROPRII7
CAPITOLUL III. RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI TERMICE ÎN POLIIMIDE
SEMIAROMATICE
III.1. Descrierea și caracterizarea structurală a materialelor utilizate
III.2. Studii de stabilitate termică
III.3. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică
III.4. Identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică 14
CAPITOLUL IV. RELAȚIA STRUCTURĂ–PROPRIETĂȚI TERMICE ÎN ARHITECTURI
SUPRAMOLECULARE DE TIP "GAZDĂ–OASPETE" 15
IV.1. Descrierea materialelor
IV.2. Evidențierea termică a fenomenului de complexare
IV.2.1. Evidențierea fenomenului de complexare prin TGA15
IV.2.2. Evidențierea fenomenului de complexare prin DTA18
IV.3. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică18
IV.4. Identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică21
CAPITOLUL V. RELAȚIA STRUCTURĂ – PROPRIETĂȚI TERMICE ÎN
MICROPARTICULE COMPOZITE PE BAZĂ DE CARBONAT DE CALCIU ȘI
POLIELECTROLIȚI (COMPLEMENTARI)
V.1. Descrierea metodelor de sinteză și caracterizare a microparticulelor compozite pe
bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)
V.1.1. Prepararea compozitelor CaCO ₃ /polimer
V.2. Caracterizarea morfologică și dimensională a microparticulelor compozite pe
bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)24
V.3. Caracterizarea electrocinetică a microparticulelor compozite pe bază de carbonat
de calciu și polielectroliți (complementari)27
V.4. Caracterizarea termogravimetrică a microparticulelor compozite pe bază de
carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)
CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

INTRODUCERE

Analiza termică și polimerii sunt două subiecte ale chimiei și științei materialelor care, deși intens studiate, permit încă numeroase interpretări și abordări pe măsura importanței lor.

În gândirea filozofilor Greciei antice legătura între structura materialelor și natura proceselor termice a constituit un principiu de bază în înțelegerea lumii înconjurătoare. Platon (428–348 î.Hr.) și Aristotel (384–322 î.Hr.) au sugerat existența unei materii primare unice și a două seturi de calități contrastante: fierbinte–rece și umed–uscat [1]. Aceste patru calități acționează asupra materiei primare producând cele patru elemente de bază: focul (fierbinte și uscat), aerul (fierbinte și umed), pământul (rece și uscat) și apa (rece și umedă). Toate celelalte rezultă drept combinații ale acestor patru elemente de bază. În cosmogonia taoistă chineză cele cinci componente de bază ale universului fizic erau pământul, lemnul, metalul, apa și focul (Lao–tzu, secolul 6 î.Hr.).

Astăzi este ușor să se extragă rădăcinile acestor teorii, și anume, căldura, Q, este corelată cu focul, în timp ce celelalte trei elemente reprezintă fazele macroscopice tradiționale: gazoasă, lichidă și solidă. Astfel, cu mult timp în urmă, s–a creat o teorie auto– consistentă asupra materiei bazată exclusiv pe ceea ce noi numim astăzi experiență macroscopică.

Analiza termică reprezintă în zilele noastre tehnica macroscopică folosită pentru investigarea materialelor. Pornind de la rădăcinile sale antice, analiza termică s–a dezvoltat pe patru direcții (ramuri) principale: analiza termo–mecanică (TMA), dilatometria (DIL), termogravimetria (TGA) și calorimetria. Variabilele de stare corespunzătoare acestor tehnici sunt presiunea (sau efortul), p, lungimea (sau deformarea), l, volumul, V, masa, m, și schimbarea în conținutul de caldură, ΔH [2].

Conform definiției ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), analiza termică reprezintă investigarea unei schimbări în proprietățile unei probe care este legată de o modificare impusă a temperaturii [3].

Cele mai des utilizate metode de analiză termică includ [4]:

– Calorimetria diferentială (DSC) – tehnica de analiza termică cea mai răspândită. Tehnica DSC măsoară fluxul caloric în material și furnizează informații referitoare la schimbările de fază (traziții amorf–cristaline) precum și asupra modificărilor chimice (procese de degradare și reacții chimice).

– Termogravimetria (TGA) – măsoară schimbările de masă asociate unor evenimente termice. Deși tehnica TGA este în mod uzual folosită pentru determinarea compoziției, ea oferă și informații valoroase referitoare la stabilitatea termică. Mai mult, prin analiza curbelor TGA multiple în diferite condiții de încălzire se poate prevedea stabilitatea termică pe termen lung sau scurt (calcule cinetice).

– Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) – permite determinarea modulelor de acumulare (elastic) și de pierderi (vâscos) pentru materialele supuse eforturilor sinusoidale sau statice.

– Analiza dielectrică (DEA) – este analogul electric al DMA în care se măsoară curentul rezultat dintr–o tensiune sinusoidală impusă. Datorită faptului că atât proprietățile mecanice cât și cele electrice prezintă o sensibilitate înaltă la schimbări minore ale structurii interne a materialelor, DMA si DEA sunt mult mai sensibile la tranzițiile cu energie scazută, cum ar fi tranziția sticloasă a compozitelor pe bază de rășini epoxidice, decât alte metode de analiză termică.

Capitolul 1 prezintă un studiu de literatură cu informații generale despre analiza termogravimetrică (TGA), cuprinzând noțiuni despre: reprezentarea TGA, clasificarea

curbelor TGA și calculul pierderilor de masă, exemple de rezultate și optimizarea rezultatelor obținute prin TGA, termogravimetria derivată și cea de înaltă rezoluție (Hi-Res TGA) și prelucrarea cinetică a datelor termogravimetrice prin metode diferențiale și integrale de evaluare a parametrilor cinetici de degradare termică.

Capitolul II este dedicat descrierii metodei de calorimetrie dinamică diferențială (DSC) și cuprinde noțiuni despre: caracteristicile metodei, tipuri de tehnici DSC, reprezentarea DSC, alegerea condițiilor experimentale, aplicații ale DSC în domeniul polimerilor. În finalul capitolului sunt descrise și tehnicile de DSC și TGA cu modularea temperaturii.

Capitolul III prezintă relația structură–proprietăți termice într–o serie de poliimide semiaromatice, descriind studii comparative de stabilitate termică, determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică și identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică.

Capitolul IV prezintă relația structură–proprietăți termice în arhitecturi supramoleculare de tip "gazdă–oaspete", descriind evidențierea termică a fenomenului de complexare prin tehnicile TGA și DTA, precum și determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică și identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică.

Capitolul V prezintă relația structură–proprietăți termice în microparticule compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari), descriind metodele de sinteză și caracterizare a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari), prepararea compozitelor CaCO3/polimer, caracterizarea morfologică, dimensională, electrocinetică și termogravimetrică a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari).

Capitolul VI este dedicat metodologiei de caracterizare a materialelor studiate.

În finalul tezei sunt prezentate concluziile generale, activitatea științifică și referințele bibliografice.

PARTEA II. CONTRIBUȚII PROPRII

CAPITOLUL III. RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI TERMICE ÎN POLIIMIDE SEMIAROMATICE

III.1. Descrierea și caracterizarea structurală a materialelor

În studiul relației structură-proprietăți termice au fost implicate șase poliimide semiaromatice pe bază de dianhidrida acidului 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxilic (BDTA) și 1,6-hexametilendiamină (HMD), *trans*-1,4-diaminociclohexan (CHDA), 4,4'-diaminodifenilmetan (DDM), 4,4'-diaminodiciclohexilmetan (DCHM), p-fenilendiamină (PPD) și 1,12-dodecandiamină (DoDDA) (schema 1) [71]. Sinteza acestor materiale a făcut subiectul unei teze de doctorat [72]. Structura materialelor a fost evidențiată prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) [71].



Schema 1. Structurile poliimidelor semiaromatice studiate [71]

III.2. Studii de stabilitate termică

Stabilitățile termice ale structurilor studiate au fost estimate utilizând temperatura corespunzătoare pierderii de 5 % masă ($T_{5\%}$) drept criteriu de evaluare al începutului procesului de degradare termică. Termogramele TGA și caracteristicile termice extrase din acestea pentru structurile studiate sunt prezentate în figura 52 și tabelul 2 [71]. Din datele termogravimetrice se poate observa că stabilitatea termică scade în următoarea ordine: BTDA–PPD > BTDA–DDM > BTDA–CHDA > BTDA–DoDDA > BTDA–DCHM > BTDA–HMD.



Figura 52. Curbele TGA ale poliimidelor semiaromatice studiate [71]

Poliimida	$T_{5\%}$ ^a [°C]	$T_{\max}^{b}[^{\circ}C]$	$T_{\text{final}}^{\text{c}}[^{\circ}\text{C}]$	m^{d} [%]	W ^e [%]
BTDA-PPD	583	609	665	33,1	640
BTDA-CHDA	474	502	518	70,3	27,8
BTDA-HMD	433	492	512	66,6	31,0
BTDA-DDM	543	584	651	32,1	66,7
BTDA-DCHM	459	487	506	75,0	24,2
BTDA-DoDDA	468	494	515	82,7	17,1

Tabelul 2. Parametrii caracteristici descompunerii termice [71]

unde: ${}^{a}T_{5\%}$ = temperatura corespunzătoare unei pierderi de masă de 5 %;

 ${}^{b}T_{max}$ = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de degradare termică;

 $^{c}T_{\text{final}}$ = temperatura corespunzătoare sfârșitului procesului de degradare termică;

 ${}^{d}m =$ pierderea de masă corespunzătoare fiecărei etape;

 ^{e}W = cantitatea de reziduu rămas în urma procesului de degradare termică (700 $^{\circ}$ C).

Cea mai mare stabilitate termică a fost manifestată de către structura conținând unități BTDA conectate prin punți o-fenilendiaminice (BTDA-PPD) ($T_{5\%} = 583$ °C), ca urmare a unei conjugări structurale extinse ce induce rigiditate și rezistență termică probei studiate [72]. Acest aspect este reflectat și de către cantitatea semnificativă de reziduu (W = 64 %) și o valoare relativ scăzută a pierderii de masă (m = 33,1 %). Proba BTDA-DDM prezintă o valoare aproape similară a pierderii de masă (m = 32,1 %), dar și o valoare comparabilă a reziduului (W = 66.7 %) cu cea a structurii BTDA–PPD. Prin introducerea puntilor metilenice între ciclurile aromatice în structura BTDA-DDM valoarea stabilității termice scade considerabil, cu 40 °C ($T_{5\%}$ = 543 °C), datorită flexibilizării structurii prin perturbarea conjugării. Conținutul ridicat de reziduu al probelor BTDA-PPD și BTDA-DDM poate fi rezultatul unor cantități mari de entități aromatice solide rămase la finalul procesului de descompunere termică. Conectarea unităților BTDA prin entități cicloalifatice a condus la o scădere în stabilitatea termică a probei BTDA-CHDA cu 69 °C, în comparație cu cea a BTDA–DDM ($T_{5\%} = 474$ °C față de $T_{5\%} = 543$ °C). Acest comportament poate fi explicat prin perturbarea semnificativă în conjugare, datorată prezenței fragmentelor cicloalifatice. Acest aspect este reflectat, de asemenea, și printr-o pierdere de masă semnificativ mai mare (m =70.3 %) si de către o cantitate considerabil redusă de reziduu (W = 27.8 %). Stabilitatea termică a probei BTDA–CHDA ($T_{5\%} = 474$ °C) este comparabilă cu cea a probei BTDA– DoDDA ($T_{5\%}$ = 468 °C). Lanțul de 1,12–dodecandiamină poate genera un grad de împachetare prin complexare cu transfer de sarcină. În acest caz, efectul conjugării în structura BTDA-DoDDA este perturbat considerabil, iar structura prezintă cea mai mare pierdere de masă (m = 82,7 %) și cel mai mic conținut de reziduu (W = 17,1 %). Este bine cunoscut faptul că, în general, rezistența termică a unei structuri scade cu creșterea lungimii lantului alchilic [73]. Proba BTDA-DCHM prezintă o stabilitate termică similară cu cea a probei BTDA-DoDDA. Deși proba BTDA-HMD prezintă cele mai scurte entități alchilice între unitățile BTDA, stabilitatea termică a acesteia este cea mai redusă ($T_{5\%} = 433$ °C). Lungimea semnificativ mai mică a lanțurilor alchil poate să nu permită apariția unui fenomen de împachetare similar celui din structura BTDA-DoDDA, conducând astfel la o scădere a stabilității termice în comparație cu restul structurilor [71].

III.3. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică

Figura 54 prezintă graficele Flynn–Wall–Ozawa (FWO) și Friedman la valori ale lui α cuprinse între 0,1 și 0,9 înregistrate pentru procesul de degradare termică al probei BTDA– DCHM. Ambele metode indică dependența energiei de activare față de gradul de conversie. Procesul de degradare termică într–o singură etapă este confirmat de către panta variației liniilor drepte din figura 54.b. Valorile parametrilor cinetici globali, obținute pentru toate structurile, sunt date în tabelul 3. Variația parametrilor cinetici globali cu gradul de conversie pentru poliimida BTDA–DCHM este prezentată în figura 55 [71]. Diferența dintre valorile parametrilor cinetici globali calculați cu cele două metode izoconversionale este explicată în literatură [76,77].



Figura 54. Graficele FWO (a) și Friedman (b) pentru poliimida BTDA–DCHM [71]

Se poate observa din tabelul 3 și figura 55 că valorile parametrilor cinetici scad cu gradul de conversie, sugerând astfel prezența unui mecanism complex de degradare termică pentru toate poliimdele studiate [78]. Valorile energiilor de activare corespunzătoare inițierii degradării termice scad cu scăderea stabilității termice. Structurile cu conjugare extinsă (cu entități aromatice) sunt caracterizate prin valori ridicate ale energiei de activare, comparativ cu structurile cu entități alchilice. Conform literaturii de specialitate, o astfel de scădere a valorilor parametrilor cinetici este dată de o modificare în etapa determinantă de viteză a unui proces de descompunere termică [79] și poate fi elucidată prin studiul curbei de analiză termică diferențială (DTA), înregistrată simultan cu termograma TGA (figura 56) [71].



Figura 55. Variația valorilor energiei de activare și a factorului preexponențial cu de gradul de conversie pentru proba BTDA–DCHM conform metodelor a) FWO și b) Friedman [71]

	Parametri cinetici				
Structură	α	Frie	dman	Flynn–Wa	all–Ozawa
		$\log A(s^{-1})$	E (kJ/mol)	$\log A(s^{-1})$	E (kJ/mol)
	0,1	16,76	280	25,84	402
	0,2	15,41	275	19,85	319
	0,3	14,51	264	18	293
	0,4	13,29	245	16,83	276
BTDA–DCHM	0,5	12,26	229	15,85	261
	0,6	11,24	225	14,96	248
	0,7	12,23	210	14,05	235
	0,8	10,36	180	13,03	219
	0,9	9,39	170	11,61	199
	0,1	18,18	314	25,77	345
	0,2	16,28	250	22,23	339
	0,3	16,01	245	20,11	270
	0,4	14,31	241	18,21	260
BTDA-CHDA	0,5	11,6	200	17,9	230
	0,6	10,5	195	17,81	226
	0,7	9	159	15,91	197
	0,8	8,2	147	13,95	179
	0,9	8	139	12,66	169
	0,1	24,23	356	25,89	366
	0,2	23,81	289	24,54	312
BTDA–DDM	0,3	22,23	279	23,26	275
	0,4	22,28	260	22,98	254
	0,5	22,24	243	22,11	234
	0,6	22,05	231	22,01	225
	0,7	21,54	195	21,84	187
	0,8	20,18	172	20,55	168
	0,9	18,46	158	19,02	162
	0,1	29,53	375	32,21	372
	0,2	27,44	312	30,19	351
	0,3	25,03	285	29,49	333
	0,4	24,81	270	28,18	298
BTDA-PPD	0,5	23,29	265	27,55	287
	0,6	22,86	258	26,76	279
	0,7	21,98	224	25,19	255
	0,8	20,78	190	24,43	229
	0,9	19,05	169	22,15	197
	0,1	6,63	270	4,88	172
	0,2	11,55	217	9,28	199
	0,3	14,27	236	11,56	222
	0,4	14,29	249	13,33	240
BTDA–HMD	0,5	14,01	243	12,98	225
	0,6	13,64	230	12,55	219
	0,7	12,68	217	12,09	215
	0,8	11,87	210	11,54	200
	0,9	10,08	196	10,87	177
	0,1	8,28	300	7,11	320
	0,2	12,98	225	10,14	205
	0,3	15,87	244	12,02	230
	0,4	16,01	259	14,11	251
BTDA-DoDDA	0,5	15,76	250	13,23	235
	0,6	14,02	241	13,02	227
	0,7	13,12	222	12,98	222
	0,8	12,22	218	12,03	215
	0.9	11.11	189	11.54	185

Tabelul 3. Valorile parametilor cinetici ai structurilor studiate [71]



Figura 56. Curbele simultane TGA/DTA pentru proba BTDA–DCHM [71]

În figura 56 se pot observa trei procese distincte pe curba DTA. Ele descriu descompunerea termică a probei BTDA–DCHM. Primul pic DTA (418 °C), cel mai scăzut în intensitate, descrie un proces endoterm, asociat cu inițierea scindării unor lanțuri polimere. Unele entități formate după acest proces de scindare de lanț se pot recombina, generând un efect exoterm cu un pic la 462 °C. Aceste entități structurale se degradează, descriind un alt efect endoterm cu picul la 489 °C. Efectul exoterm poate fi datorat recombinării unui inel imidic, aspect observat pentru toate probele studiate.

Întrucât dreptele din figura 54.a nu respectă același paralelism pe întrega durată a procesului de descompunere termică, ipoteza alegerii unui model cinetic de ordinul I pentru descrierea funcției de conversie nu reprezintă opțiunea optimă. Astfel, a fost utilizată o metodă de regresie neliniară multivariată [78] pentru a determina forma modelului cinetic care descrie corect procesul de descompunere termică a probei BTDA–DCHM. După testarea a 14 modele cinetice descrise în literatura de specialitate [80], cea mai bună corelare dintre datele experimentale și cele teoretice a fost obținută pentru un model cinetic de ordinul n, descris în ecuația (52), cu o valoare a coeficientului de corelare variind în intervalul 0.99822–0.99941.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{52}$$

Prin metoda regresiei neliniare multivariate au fost determinate valori ale *E* între 289 kJ/mol pentru BTDA–PPD și 208 kJ/mol pentru BTDA–HMD. Valorile log*A* au variat între 27,35 s⁻¹ pentru BTDA–PPD și 11,05 s⁻¹ pentru BTDA–HMD. Toate valorile determinate sunt situate în intervalul valorilor parametrilor cinetici globali determinați cu metodele OFW și Friedman [71]. O valoare a ordinului de reacție (*n*) apropiată de 2 indică faptul că pierderea de masă este însoțită de o scindare aleatorie a lanțului principal cu formarea unor fragmente scurte de polimer și transfer intramolecular [81].

III.4. Identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică

Interpretarea spectrului de masă a fost efectuată utilizând baza de date spectrale NIST. Întrucât spectrele FTIR au indicat compuși volatili similari degajați în timpul procesului de descompunere termică, drept exemplificare au fost identificate principalele fragmente gazoase degajate pe parcursul degradării termice a structurii BTDA–DCHM (Tabelul 4).

	CALLAS	1a + 67 C[71]	
m/z	Masă moleculară	Identificare	Structură
	(g/mol)		
18, 17, 16	18	apă	H ₂ O
28, 16	28	monoxid de carbon	CO
44, 12	44	dioxid de carbon	CO_2
98, 83, 82, 70, 69, 56, 55, 42, 41, 39	98	ciclohexilmetan	
173, 146, 129, 117, 104, 90, 76, 66, 52, 50, 38	173	<i>N</i> –vinilftalimidă	
169, 140, 126, 112, 98, 88, 84, 71, 60, 58, 30	169	<i>N</i> –ciclohexil– <i>N</i> – etilacetamidă	

Tabelul 4. Principalele fragmente volatile identificate în spectrul MS al BTDA–DCHM extras la 487 °C [71]

CAPITOLUL IV. RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI TERMICE ÎN ARHITECTURI SUPRAMOLECULARE DE TIP "GAZDĂ-OASPETE"

IV.1. Descrierea materialelor

Marangoci și colaboratorii [85,100] au descris sinteza, caracterizarea structurală și evaluarea toxicologică a complexului de incluziune β -ciclodextrină–4,4`-bipiridil-bis(siloxan)([2] {[1] [(1,1'-di(propil–3–pentametildisiloxan)–4,4'-bipiridil–rotaxa– β -ciclodextrină]}). Potrivit autorilor, metoda de sinteză a fost compusă din două etape: (i) formarea complexului de incluziune β -ciclodextrina/4,4'-bipiridnă prin coprecipitare, și (ii) cuaternizarea atomilor de azot ai complexului de incluziune, cu atomul de brom din 1–brompropil–3–pentametildisiloxan presintetizat [85]. Structura studiată este descrisă în schema 2 [101].



Schema 2. Structura complexului de incluziune studiat [101]

IV.2. Evidențierea termică a fenomenului de complexare

IV.2.1. Evidențierea fenomenului de complexare prin TGA

Fenomenul de complexare are loc prin stabilirea de legături de hidrogen între atomii de hidrogen din interiorul cavității moleculei gazdă (βCD) și molecula oaspete (Bpy). În

spectrul ¹H–RMN fenomenul de complexare este reflectat prin deplasarea semnalelor protonilor din pozițiile a treia și a cincea din molecula gazdă spre câmpuri spectrale superioare [102]. Complexarea a condus la o scădere semnificativă a toxicității sării de bipiridil blocată pe capete cu PMDS [85]. Metodele de caracterizare termică, precum TGA, DSC sau analiza termică diferențială (DTA) reprezintă instrumente utile în evidențierea interacțiunilor de tip gazdă–oaspete în stare solidă, acestea fiind identificate printr–o diferențiere între substanțele pure și compușii de incluziune din transformările de fază ce au loc în timpul încălzirii [103]. Fenomenul de complexare se evidențiază prin diferențe între profilul de descompunere termică al compusului oaspete pur și cel al complexului de incluziune. Complexarea este indicată print–o creștere a stabilității termice a compusului oaspete complexat, în comparație cu aceea a compușilor individuali. De asemenea, profilul de topire al moleculei oaspete în complexul de incluziune scade în intensitate [104].

Figura 60 prezintă curbele TGA și DTG ale 4,4'-bipiridinei (Bpy), β -ciclodextrinei (β CD), complexului Bpy- β CD, complexului β CD-rotaxan (Br_P5_Bpy_ β CD) (schema 2) și ale amestecului fizic dintre β CD și a rotaxanului necomplexat (Br_P5_Bpy_PMDS). Raportul componentelor din amestecul fizic a fost același ca cel utilizat în sinteza complexului de incluziune și a fost notat PM_Br_P5_Bpy_PMDS_ β CD [85]. Figura 61 prezintă termogramele DTA ale structurilor studiate, înregistrate simultan cu cele TGA. Datele termogravimetrice extrase din figura 60 sunt prezentate în tabelul 5. Temperatura corespunzătoare pierderii de masă de 5 % ($T_{5\%}$) a fost selectată drept criteriu pentru evaluarea stabilității termice a structurilor studiate [101].



Figura 60. Curbele TGA și DTG ale structurilor studiate [101]

Conform figurii 60 și tabelului 5, Bpy pură se degradează termic în jurul temperaturii de 190 °C într–o singură etapă, cu o pierdere de masă de 95 % și o valoare a reziduului de 4.33 %. Figura 61 indică faptul că descompunerea termică a Bpy este însoțită de un proces endoterm larg, în intervalul 192–315 °C, cu un maxim la 273 °C și o valoare a entalpiei de 332 J/g, datorat suprapunerii procesului de fierbere (305 °C) cu cel de descompunere termică [84,105].

Codul probei	Etapa	<i>T</i> _{5%} (°C)	$T_{\rm max1}$ (°C)	<i>m</i> ₁ (%)	T_{max2} (°C)	<i>m</i> ₂ (%)	T_{max3} (°C)	<i>m</i> ₃ (%)	T _{max4} (°C)	<i>m</i> ₄ (%)	<i>T</i> _f (°C)	W (%)
Вру	Ι	190	267	95	-	-	-	-	-		278	4.33
Bpy–βCD	Ι	215	218	12	-	-	-	-	-	-	-	
	II	-	-	-	331	66	-	-	-	-	455	19
Br_P5_Bpy_βCD	Ι	295	308	65	-	-	-	-	-	-	350	27
βCD	Ι	95	104	12	-	-	-	-	-	-	-	
	II	-	-	-	331	67	-	-	-	-	455	19
PM_Br_P5_Bpy_PMDS_	Ι	135	89	5	-	-	-	-	-	-	-	
βCD	II	-	-	-	257	30	-	-	-	-	-	
	III	-	-	-	-	-	345	17	-	-	-	
_	IV	-	-	-	-	-	-	-	509	20	577	28

Tabelul 5. Parametrii caracteristici descompunerii termice [101]

unde: $T_{5\%}$ - temperatura corespunzătoare pierderii de masă de 5%;

 T_{max1} , T_{max2} , T_{max3} , T_{max4} - temperaturile corespunzătoare vitezelor maxime de descompunere termică (vârfurile curbei DTG) pentru fiecare etapă de degradare termică;

 $T_{\rm f}$ - temperatura finală a descompunerii termice;

 m_1, m_2, m_3, m_4 - valorile pierderilor de masă pe fiecare etapă de degradare termică; W - masa reziduală rămasă la sfârsitul descompunerii termice (700 °C).



Figura 61. Curbele DTA ale structurilor studiate [101]

După includerea în cavitatea β CD, stabilitatea termică a moleculei de Bpy crește de la 190 °C la 215 °C [104]. Acest aspect este reflectat în continuare de o creștere semnificativă a masei reziduale a Bpy– β CD (19 %), comparativ cu cea a Bpy pure (4.33 %). Un alt indiciu al complexării constă în pierderea de masă semnificativ mai mică a moleculei oaspete complexată în Bpy– β CD (12 %), comparativ cu cea a Bpy pure (95 %) [84,105]. Cavitatea moleculei gazdă protejează molecula oaspete. Pierderea de masă de 66 % din cadrul celei de–

a doua etape de descompunere a Bpy– β CD este atribuită degradării termice a β CD, la aproximativ 310°C, împreună cu restul medicamentului complexat [104].

Conform literaturii, procesul de descompunere termică a BCD este initiat de către desfacerea legăturilor glicozidice, urmat de un proces similar cu cel de degradare termică a celulozei, ce duce la pierderea structurii glicozidice și a grupărilor hidroxil, cu formarea de fragmente nesaturate, cum ar fi grupările carbonil și structurile aromatice [106]. Curba TGA a βCD pure indică în prima etpă de degradare o pierdere de masă de 12 %, asociată cu eliminarea moleculelor de apă cristalizată din cavitatea sa (figura 60 și tabelul 5). Faptul că intermediarul Bpy-BCD nu suferă pierderi de apă în același domeniu de temperatură, reprezintă o altă indicatie a formării complexului de incluziune, molecula oaspete luând locul celor de apă cristalizată din cavitatea BCD în timpul sintezei. Mai mult decât atât, termogramele DTA din figura 61 indică faptul că procesul endoterm larg corespunzător degradării Bpy pure din complexul de incluziune Bpy-BCD este redus semnificativ în intensitate (25 J/g, comparativ cu 332 J/g) și deplasat spre un domeniu de temperatură mai mare (321 °C), profilul său coincizând aproape cu cel al βCD pure (321 °C, 20 J/g). Singura excepție constă în diferențele valorilor entalpiei și a celor două profile endoterme specifice compusului Bpy-BCD (321 °C si 335 °C), datorită volatilizării simultane a Bpy complexate la un domeniu de temperatură mai mare. După blocarea capetelor Bpy-BCD cu entitățile siloxanice a fost observată o stabilitate termică mai mare a produsului final (Br P5 Bpy β CD) ($T_{5\%}$ = 295 °C), comparativ cu cea a Bpy pure ($T_{5\%}$ = 190 °C) și a Bpy- β CD ($T_{5\%}$ = 215 °C) și cu o pierdere de de masă totală mai mică (65 %) și o masă reziduală mai mare (27 %) (tabelul 5). Procesul de descompunere termică a probei Br P5 Bpy βCD poate fi suprapus cu cel al entitatilor alchil siloxanice din structura sa, care se desfasoară sub 300 °C [107]. Acest aspect poate contribui la accelerarea usoara a degradării termice a βCD din Br P5 Bpy β CD ($T_{5\%}$ = 295 °C), comparativ cu cea a β CD pure (310 °C).

Analizând figura 60 și tabelul 5, se observă că degradarea amestecului fizic are loc în patru etape distincte, caracterizând un sistem multicomponent: pierderea de apă ($T_{max1} = 89$ °C); degradarea Bpy ($T_{max2} = 257$ °C) și suprapunerea degradării β CD cu a Br–PMDS (compusul siloxanic) ($T_{max3} = 345$ °C și $T_{max4} = 509$ °C).

Spre deosebire de amestecul fizic, complexul de incluziune Br_P5_Bpy_βCD se comportă ca un sistem uniform, prin degradarea termică într–o singură etapă și la o temperatură superioară.

IV.2.2. Evidențierea fenomenului de complexare prin DTA

Curba DTA a Bpy pure prezintă un profil endoterm cu două picuri, atribuit eliminării istoriei termice (84 °C) și punctului de topire ($T_m = 113$ °C) (figura 61). Analizând curba DTA a probei Bpy– β CD, se poate observa că cele două picuri endoterme ale moleculei oaspete se comasează într–unul singur, de o intensitate redusă și deplasat către domenii de temperatură mai mici (110 °C). Acest aspect indică formarea unei noi faze solide [108,109]. Complexul de incluziune Br_P5_Bpy_ β CD prezintă, de asemenea, un profil de topire redus în intensitate și deplasat ($T_m = 95$ °C), comparativ cu cel al Bpy pure ($T_m = 113$ °C), acesta fiind un indiciu suplimentar al formării complexului de incluziune [101].

IV.3. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de degradare termică

α	α Parametri cinetici					
	Flynn-W	Flynn-Wall-Ozawa		dman		
	$\log A (s^{-1})$	E (kJ mol ⁻¹)	$\log A(s^{-1})$	E (kJ mol ⁻¹)		
0,1	11,5	106	10,2	93		
0,2	13,0	166	12,2	122		
0,3	14,0	215	13,8	171		
0,4	15,0	265	14,4	220		
0,5	15,9	314	15,0	269		
0,6	16,4	364	15,2	318		
0,7	17,5	413	19,6	367		
0,8	37,5	463	41,0	416		
0,9	68,0	533	80,0	515		

Variația dreptelor din graficul Friedman (figura 63.b) confirmă procesul de degradare termică într–o singură etapă. Întrucât dreptele din graficul FWO (figura 63.a) nu respectă același paralelism, ipoteza alegerii unui model cinetic de ordinul I pentru descrierea funcției de conversie nu reprezintă opțiunea optimă.

Figura 62. Curbele TGA ale probei Br_P5_Bpy_βCD înregistrate la patru viteze de încălzire [101]



Figura 63. Graficele FWO (a) şi Friedman (b) pentru complexul Br_P5_Bpy_βCD [101] **Tabelul 6.** Valorile parametrilor cinetici conform metodelor FWO şi Friedman pentru complexul Br_P5_Bpy_βCD [101]



Figura 64. Variația parametrilor cinetici E și logA cu α pentru Br P5 Bpy β CD [101]

Analizând figura 64 și tabelul 6 se observă că valorile parametrilor cinetici cresc cu gradul de conversie, sugerând astfel un mecanism complex de descompunere termică prin reacții succesive și/sau paralele [78]. Pentru a găsi modelul cinetic adecvat descrierii funcției de conversie care caracterizează etapa de descompunere termică pentru proba Br_P5_Bpy_βCD a fost folosită metoda regresiei neliniare multivariate [78].

Pe baza datelor izoconversionale au fost comparate curbe TGA, simulate de către software, cu cele experimentale. Astfel, au fost testate 13 modele cinetice descrise în literatura de specialitate [79,80]. Tabelul 7 prezintă codurile corespunzătoare mecanismelor de descompunere prezentate în literatura de specialitate și a parametrilor statistici (F_{exp} și F_{crit}), care indică precizia regresiei neliniare multivariate pentru proba Br_P5_Bpy_ β CD. Metoda regresiei neliniare multivariate a permis și determinarea parametrilor cinetici individuali (corespunzători pircurilor curbei DTG). Aceste valori sunt 242 kJ/mol pentru *E*, 15,23 s⁻¹ pentru log*A*, observându–se astfel că acestea se situează în intervalul valorilor parametrilor cinetici globali, calculate utilizând cele două metode izoconversionale, prezentate în tabelul 6.

După cum se poate observa din tabelul 7, rezultatele optime au fost obținute cu modelul cinetic de difuzie bidimensională (D2) pentru care s–a generat o valoare a coeficientului de corelare de 0.9964080, apropiată de unitate. În literatura de specialitate sunt frecvent discutate diferite modele de difuzie precum și teoriile lor [79]. O situație tipică privind diferitele procese de difuzie este aceea în care viteza de reacție este controlată de difuzia unui produs ce volatilizează în structura unui alt reactant sau produs participant, respectând modificările care pot apărea în limitele geometrice ale reacției sau reacțiilor ce au loc la interfață [79]. Având în vedere faptul că valoarea temperaturii picului curbei DTG a complexului studiat (308 °C) (tabelul 5) aproape coincide cu valoarea teoretică a punctului de fierbere al Bpy pure (305 °C), moleculele gazoase rezultate în timpul procesului de descompunere termică a Bpy pot difuza în interiorul cavității β CD, încă stabilă termic la acea temperatură. Apariția unui proces de fierbere a Bpy poate fi indicată și de valorile relativ ridicate ale *E* înregistrate la valori mici ale α (tabelul 6), corelate cu o valoare ridicată a $T_{5\%}$ (295 °C) [101]. Creșterea valorilor *E* cu α indică avansarea dificilă a interfeței reacției cu creșterea temperaturii în materialul încă nereacționat [79].

Parametri cinetici	Date s	tatistice	
	Coeficient de corelare	$F_{\rm crit}$ (0.95)	$F_{\rm exp}$
$\log A(s^{-1}) = 15,23$	0,9964080	1,11	1,00
E (kJ/mol) = 242	0.00(0.00	1 1 1	1.04
$\log A(s^{-1}) = 22,37$	0,9962605	1,11	1,04
E (KJ/mol) = 289	0.0062207	1 1 1	1.05
logA(s) = 20,77 E (l/mol) = 272	0,9902397	1,11	1,05
E(KJ/III01) = 272 log $A(s^{-1}) = 16.6$	0.0058820	1 1 1	1 1/
E(kI/mol) = 70	0,9958820	1,11	1,14
$\log A(s^{-1}) = 14.9$	0.9958205	1.11	1.16
E (kJ/mol) = 285	0,7700200	-,	1,10
$\log A(s^{-1}) = 15,74$	0,9954410	1,11	1,27
E (kJ/mol) = 202		,	,
$\log A(s^{-1}) = 18,85$	0,9896657	1,11	2,86
E (kJ/mol) = 216			
$\log A(s^{-1}) = 15,21$	0,9882964	1,11	3,24
E (kJ/mol) = 207			
n = 1,7			• • • •
$\log A(s^{-1}) = 16,24$	0,9862152	1,11	3,81
E (kJ/mol) = 178	0.0050.400		2.02
$\log A(s^{-1}) = 16,7$	0,9858430	1,11	3,92
E (KJ/mol) = 191	0.0047007	1 1 1	4.20
$\log A(s) = 1/,0/$ E(l/I/mol) = 107	0,9847897	1,11	4,20
E(KJ/III0I) = 197 log $A(e^{-1}) = 16.1$	0 9811923	1 1 1	5 37
E(kI/mol) = 213	0,7011725	1,11	5,57
L(KJ/III0I) = 213 n - 17			
$\log A(s^{-1}) = 15.21$	0.9789912	1.11	5.51
E(kJ/mol) = 201	-,	-,	- ,
n = 1.8			
	Parametri cinetici $\log A (s^{-1}) = 15,23$ E (kJ/mol) = 242 $\log A (s^{-1}) = 22,37$ E (kJ/mol) = 289 $\log A (s^{-1}) = 20,77$ E (kJ/mol) = 272 $\log A (s^{-1}) = 16,6$ E (kJ/mol) = 70 $\log A (s^{-1}) = 14,9$ E (kJ/mol) = 285 $\log A (s^{-1}) = 15,74$ E (kJ/mol) = 202 $\log A (s^{-1}) = 15,74$ E (kJ/mol) = 202 $\log A (s^{-1}) = 15,21$ E (kJ/mol) = 207 n = 1,7 $\log A (s^{-1}) = 16,24$ E (kJ/mol) = 178 $\log A (s^{-1}) = 16,7$ E (kJ/mol) = 191 $\log A (s^{-1}) = 16,7$ E (kJ/mol) = 197 $\log A (s^{-1}) = 16,1$ E (kJ/mol) = 213 n = 1,7 $\log A (s^{-1}) = 15,21$ E (kJ/mol) = 201 n = 1,8	Parametri cineticiDate s Coeficient de corelare $logA (s^{-1}) = 15,23$ 0,9964080 $E (kJ/mol) = 242$ 0,9962605 $logA (s^{-1}) = 22,37$ 0,9962605 $E (kJ/mol) = 289$ 0,9962397 $logA (s^{-1}) = 20,77$ 0,9962397 $E (kJ/mol) = 272$ 0,9958820 $logA (s^{-1}) = 16,6$ 0,9958820 $E (kJ/mol) = 70$ 0,9958205 $logA (s^{-1}) = 14,9$ 0,9958205 $E (kJ/mol) = 202$ 0,9954410 $logA (s^{-1}) = 15,74$ 0,9954410 $E (kJ/mol) = 202$ 0,9882964 $logA (s^{-1}) = 15,21$ 0,9882964 $E (kJ/mol) = 207$ $n = 1,7$ $n = 1,7$ 0,9858430 $logA (s^{-1}) = 16,74$ 0,9858430 $E (kJ/mol) = 178$ 0,9858430 $logA (s^{-1}) = 17,677$ 0,9847897 $E (kJ/mol) = 197$ 0,9811923 $logA (s^{-1}) = 15,21$ 0,9789912 $E (kJ/mol) = 201$ $n = 1,8$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

Tabelul 7. Valorile parametrilor cinetici și statistici obținuți prin metoda regresiei multivariate neliniare pentru proba Br P5 Bpy βCD [101]

IV.4. Identificarea produșilor gazoși rezultați în timpul procesului de degradare termică

Pentru interpretarea spectrului de masă și FTIR a principalilor produși gazoși degajați în timpul procesului de descompunere termică a probei Br_P5_Bpy_ β CD (Tabel 8) s–a utilizat baza de date spectrale NIST.

Fragment principal <i>m/z</i>	Masa moleculară (g/mol)	Identificare	Structura
18, 17	18	apă	H ₂ O
28, 16	28	monoxid de carbon	СО
44, 12	44	dioxid de carbon	CO_2
27, 26	27	acid cianhidric	HCN
32, 29	32	metanol	CH ₃ –OH
46, 45, 31, 39	46	etanol	C ₂ H ₅ -OH
60, 45, 43	60	acid acetic	CH ₃ -COOH
43, 42, 41, 38	43	etilenimină	N H
57, 56, 55, 54, 53, 52, 51, 50	57	ciclopropilamină	
96, 95, 39	96	furfural	O CH=O
82, 81	82	2–metil–furan	CH ₃
82, 80	80	acid bromhidric	HBr

Tabelul 8. Principalii compuși gazoși degajați în timpul descompunerii termice a Br_P5_Bpy_βCD identificați din spectrul MS înregistrat la 308 °C [101]

S–a observat că produșii gazoși ce conțin oxigen, precum apa, oxizii de carbon, acidul acetic, furfuralul, care rezultă în timpul degradării termice a β CD, se degajă la domenii mai joase de temperatură (285–600 °C), spre deosebire de cei ce conțin azot (300–600 °C) și care provin din Bpy (acid cianhidric, etilenimină, ciclopropilamină). Acest aspect confirmă mecanismul de degradare și transfer de masă prin procese de difuzie.

Capitolul V. Relația structură – proprietăți termice în microparticule compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)

V.1. Descrierea metodelor de sinteză și caracterizare a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)

V.1.1. Prepararea compozitelor CaCO₃/polimer

Raportul CaCO₃ / polimer a fost aproape de 50/1 pentru toate probele, așa cum se arată în tabelul 9. Pentru prepararea CPEN, concentrația soluțiilor apoase polianionice a fost de 1,7 x 10^{-3} M pentru PSA (copolimer care conține 55% mol. acid 2-acrilamido-2metilpropansulfonic și 45% mol. acid acrilic, sintetizat și purificat conform ref. [138]) și respectiv 10^{-3} M pentru CSA (de la Sigma, provenit din trahee de bovine) timp ce PAH (cu masă moleculară mică, de la Fluka) a avut o concentrație a soluției apoase de 5 x 10^{-3} M. Dispersiile CPEN au fost preparate prin amestecarea soluțiilor de polielectroliți cu sarcini ionice complementare în proporții adecvate, în funcție de raportul molar n ⁺/n⁻ dorit, (0,2 sau 0,4). După amestecare, dispersiile formate au fost agitate 60 minute și au fost caracterizate și utilizate în prepararea compozitelor după 24 de ore.

				<u> </u>	
Codul proboi	$[Na_2CO_3] =$	CaCO ₃	Polimer	Polimer	CaCO ₃ /Polimer
Couur prober	[CaCl ₂], M	g/100 mL	%	g/100 mL	g/g
C _{0,25}	0,25	2,5	-	-	-
C _{0,25} /PSA _{0,05}	0,25	2,5	0,05	0,05	50/1
C _{0,25} /CSA _{0,05}	0,25	2,5	0,05	0,05	50/1
C _{0,3}	0,3	3	-	-	-
C _{0,3} /PSA _{0,06}	0,3	3	0,06	0,06	50
C _{0,3} /CSA _{0,06}	0,3	3	0,06	0,06	50
			n ⁺ /n ⁻		
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,2}	0,25	2,5	0,2	0,0484	51,65/1
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,4}	0,25	2,5	0,4	0,0493	50,71/1
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,2}	0,25	2,5	0,2	0,0472	52,97/1
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,4}	0,25	2,5	0,4	0,0482	51,,87/1

Tabelul 9. Condițiile de preparare a compozitelor CaCO₃/polimer

Formarea compozitelor CaCO₃/polimer a fost realizată în pahare de sticlă, la 25 °C, conform unei proceduri deja publicate [130]. Compozitele au fost preparate prin dizolvarea Na₂CO₃ în soluție apoasă polianionică sau în dispersia CPEN. Apoi, s-au amestecat rapid volume egale din soluțiile sau dispersiile preparate cu o soluție apoasă de CaCl₂, Na₂CO₃ și CaCl₂ având concentrații egale. Amestecurile au fost agitate timp de 1 min pe un agitator magnetic și apoi menținute în condiții statice timp de 30 min. Microparticulele obținute au fost separate prin filtrare, spălate intens cu apă și în final cu acetonă și apoi au fost uscate în

etuvă la 40 °C, timp de 1,5 ore. Probele cu aceeași concentrație anorganică și fără polimer au fost preparate pentru comparație.

V.2. Caracterizarea morfologică și dimensională a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)

Raportul dintre componentele organice și anorganice din compozitele pe bază de $CaCO_3$ joacă un rol important în structura interioară a materialelor, controlând densitatea de reticulare a polimerului, natura polimorfilor anorganici sau raportul dintre polimorfi. Prin urmare, în acest studiu raportul $CaCO_3$ /polimer a fost menținut constant la valoarea de 50/1 prin modificarea concentrației inițiale a soluțiilor polianionice (0,05 sau 0,06%), a raportului molar, n⁺/n⁻ (0,2 sau 0,4), sau a concentrației precursorilor anorganici (0,25 sau 0,3 M). Probe similare, preparate cu aceiași polimeri dar cu concentrații diferite, au fost studiate într-o lucrare anterioară [130], iar observația principală a fost că prin creșterea concentrației anorganice de la 0,05 M până la 0,3 M, dimensiunile particulelor au crescut, indiferent de structura polianionului. În acest studiu, concentrația polimerului a fost scăzută până la 0,05 și 0,06 %, aproape de concentrația totală de polimer din dispersiile CPEN, cu scopul de a obține un raport CaCO₃/polimer similar celui din probele cu polianioni. Imagini SEM ale probelor pe bază de polianion precum și probe preparate fără polimer și la aceeași concentrație anorganică sunt prezentate în figura 68.



Figura 68. Imagini SEM ale particulelor CaCO₃/polianioni preparate cu o concentrație inițială a soluțiilor polianionice de 0,05 sau 0,06 % și o concentrație anorganică de 0,25 sau 0,3 M; scala $-10 \mu m$.

Așa cum se poate observa în figura 68, creșterea concentrației anorganice inițiale crește dimensiunea particulelor, indiferent de prezența polimerului sau de structura sa. Mai mult decât atât, chiar dacă polimerul sintetic PSA are o catena principală mai flexibilă comparativ cu cea semi-rigidă a CSA, mărimea particulelor compozite este similară pentru același raport anorganic. De obicei calcitul cristalizează sub formă de particule romboedrice în timp ce particulele vaterit prezintă o formă sferică. Prin urmare, luând în considerare forma regulată a microparticulelor observată în imaginile incluse în figura 68, se poate presupune că PSA favorizează formarea polimorfului vaterit, în timp ce prezența particulelor cubice și sferice în compozitele pe bază de CSA sugerează formarea polimorfilor calcit și vaterit, indiferent de concentrația anorganică. Morfologia particulelor compozite CaCO₃/CPEN observate cu ajutorul SEM este prezentată în figura 69.





După cum se observă din figura 69, morfologia suprafeței particulelor este similară pentru toate probele pe bază de CPEN, indiferent de structura polianionului și a raportului molar al CPEN, dar diferă de cea a particulelor preparate cu polianion (figura 68). Aceste observații sunt în acord cu rezultatele obținute atunci când microparticulele au fost preparate cu CPEN pe baza acelorași polianioni și chitosan dar și același raport între polimeri [130]. Cu toate acestea, s-au obținut particule mai mari atunci când PSA a fost utilizat în formarea CPEN, cel mai probabil datorită flexibilității mai mari a părților libere ale polianionilor în exces, care permite formarea unor rețele prin reticularea ionilor încărcați cu ioni bivalenți de calciu. Distribuția dimensiunii particulelor pentru fiecare probă, determinată prin analiza dinamică a imaginii, este prezentată în figurile 70 și 71, dimensiunile medii și modale ale particulelor fiind rezumate în tabelul 10.



Figura 70. Distribuția dimensiunii particulelor obținută prin măsurători FPIA ale microparticulelor CaCO₃/polianioni.



Figura 71. Distribuția dimensiunii particulelor obținută prin măsurători FPIA ale microparticulelor CaCO₃/CPEN.

Tabelul 10. Diametrul mediu, diametrul modal și circularitatea determinate prin FPIA.

Codul probei	Diametrul mediu µm	Diametrul modal µm	Circularitatea medie
C _{0,25}	7,13	5,07	0,831
C _{0,25} /PSA _{0,05}	7,22	6,97	0,915

RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI TERMICE LA SISTEME MACROMOLECULARE COMPLEXE

C _{0,25} /CSA _{0,05}	6,95	6,34	0,951
$C_{0,3}$	8,69	6,07	0,849
C _{0,3} /PSA _{0,06}	11,38	10,89	0,885
C _{0,3} /CSA _{0,06}	10,14	9,68	0,859
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,2}	11,70	10,12	0,836
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,4}	11,92	9,43	0,815
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,2}	8,09	6,83	0,871
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,4}	8,45	7,43	0,881

Asa cum se observă în figura 70, dispersitatea dimensiunilor particulelor scade când polianionii au fost utilizați în prepararea compozitelor, comparativ cu probele preparate fără polimer și cu aceeași concentrație anorganică. Acest lucru poate fi o dovadă pentru un control bun al cristalizării jucat de polianioni. Cu toate acestea, distribuția mărimii particulelor a fost mai largă atunci când s-au folosit CPEN (figura 71). Pentru a sustine în continuare distribuția dimensiunilor particulelor, pot fi luate în considerare valorile diametrului mediu și modal incluse în tabelul 10. Așa cum arată toate graficele din figurile 70 și 71, s-au obținut curbele de distribuție non-simetrice ale dimensiunii particulelor pentru fiecare probă investigată. Prin urmare, diametrului mediu si modal au valori diferite, asa cum se arată în tabelul 10. De obicei, diametrul mediu este o valoare calculată ca medie aritmetică, în timp ce diametrul modal este cel mai înalt vârf obținut pentru frecvență și reprezintă mărimea particulei (sau un interval de mărime) cea mai frecvent întâlnită în distribuție. Chiar dacă diametrul modal nu este utilizat în mod obișnuit, acesta poate constitui o dovadă suplimentară a lărgimii distribuției mărimii particulelor: cele mai apropiate valori ale diametrului mediu și modal pot fi atribuite unei distributii înguste a dimensiunilor particulelor analizate. Prin urmare, asa cum arată valorile din tabelul 10, cele mai apropiate valori între diametrul mediu și modal s-au obtinut pentru probele preparate cu ambii polianioni dar si cu cea mai mică concentratie anorganică (0,25 M). În acelasi timp, valorile circularității pentru cele două probe sunt cel mai aproape de 1 (valoare atribuită sferelor), în timp ce pentru celelalte probe valorile sunt mai mici decât 0,9, ceea ce sugerează prezenta unor particule romboedrice sau în formă ovală.

V.3. Caracterizarea electrocinetică a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)

Deoarece toți polimerii implicați în formarea particulelor conțin grupări ionice, atât densitatea globală de sarcini cât și potențialul zeta de suprafață a particulelor sunt influențate de cantitatea de polimer inclusă în particule. Tabelul 11 rezumă rezultatele măsurătorilor electrocinetice complementare efectuate pe materiale compozite, și anume densitatea de sarcini a particulelor (DS) și potențialul zeta (PZ).

Codul probei	DS, meq/g	PZ, mV
$C_{0,25}$	-28,30	-7,6
C _{0,25} /PSA _{0,05}	-257,46	-24,2
C _{0,25} /CSA _{0,05}	-205,99	-20,3
C _{0,3}	-41,47	-9,7
C _{0,3} /PSA _{0,06}	-294,76	-26,8

Tabelul 11. Densitatea de sarcini (DS) și potențialul zeta (PZ) ale particulelor compozite $CaCO_2/polimer$

C _{0,3} /CSA _{0,06}	-239,52	-23,1
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,2}	-156,79	-16,7
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,4}	-124,44	-13,7
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,2}	-113,64	-13,6
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,4}	-94,94	-11,1

Raportul CaCO₃/polimer este aproape constant în particulele compozite (~50/1, tabelul 9), dar concentrațiile inițiale ale precursorilor au variat în prepararea probei. Prin urmare, creșterea concentrației precursorilor polimerici în amestecul inițial a crescut valorile DS și PZ. Cu toate acestea, cea mai mare creștere a valorilor DS și PZ a fost obținută atunci când polianionii au fost implicați în pregătirea compozitelor. În același timp, pentru aceleași concentrații inițiale s-au obținut valori mai mari atunci când a fost utilizat PSA, ceea ce poate fi o dovadă a cantității mai mari din acest polimer inclus în compozite, chiar dacă aceeași cantitate de CSA a fost folosită în amestecurile inițiale. Diferențele trebuie înțelese ținând cont de masa molară a polianionilor (279 și 463 g/mol pentru PSA și respectiv CSA); pentru aceeași greutate (0,05 sau 0,06%) soluția apoasă PSA conține un număr mai mare de molecule și, prin urmare, o soluție cu densitate de sarcini mai mare.

Valori mai mici ale DS și PZ au fost obținute pentru compozitele pe bază de CPEN, comparativ cu materialele compozite pe bază de polianioni. În timpul formării nanoparticulelor de CPEN, o parte din sarcinile polianionilor sunt compensate de cele policationice, prin urmare, valorile DS și PZ ale dispersiilor CPEN sunt mai mici decât cele corespunzătoare soluției polianionice. Mai mult decât atât, cu cât valoarea n⁺/n⁻ este mai mare, cu atât conținutul în polication este mai mare și, astfel, se obțin valori mai mici ale DS și PZ. Această tendință se observă și în compozitele pe bază de CPEN, valori mai mari fiind obținute, pentru același raport molar, doar când a fost utilizat PSA.

V.4. Caracterizarea termogravimetrică a microparticulelor compozite pe bază de carbonat de calciu și polielectroliți (complementari)

Chiar dacă valorile de DS și PZ pot fi atribuite în mod indirect conținutului de polimer din materialele compozite pe bază de CPEN, rezultatele nu sunt în totalitate relevante. În acest caz, sarcinile polianionilor deja compensate de policationi nu pot fi determinate prin metodele de mai sus, ci doar sarcinile libere ale polianionilor în exces. Prin urmare, pentru a evita limitele metodei, s-au efectuat măsurători termogravimetrice, comparând pierderea în greutate la 500 °C a microparticulelor compozite cu cea a microparticulelor de CaCO₃. Astfel, pentru a demonstra în continuare prezența polimerilor în compozit, în figurile 72 și 73 sunt prezentate graficele TGA ale compozitelor CaCO₃/polimer cu diferite conținuturi în CaCO₃ comparativ cu curbele TGA ale CaCO₃ pur. Tabelele 12 și 13 rezumă datele termogravimetrice pentru toate probele investigate.



Figura 72. Curbele TGA ale compozitelor CaCO₃/polianioni.



Figura 73. Curbele TGA ale compozitelor CaCO₃/CPEN.

Probele $C_{0.25}$ și $C_{0.3}$ sunt stabile termic până la aproximativ 500 °C (Figura 72), iar pierderea de masă de ~ 1,8% din ambele probe (Tabelul 12) este atribuită eliminării conținutului intrinsec de apă din particule. Descompunerea termică înregistrată peste 600 °C, împreună cu pierderile mari de masă, corespund degradării materialului la CaO [139,140]. Creșterea concentrației precursorilor determină o ușoară scădere a conținutului intrinsec de apă (1,78% pentru $C_{0.25}$ și respectiv 1,84% pentru $C_{0.3}$), reflectându-se, de asemenea, și în diferențele de masă reziduală înregistrate la 700 °C (91.85% și 92,58%). Comportamentul termic al probelor compozite pe bază de polianioni depinde de structura polimerilor. Astfel, degradarea termică a compozitelor CaCO₃/PSA are loc în trei etape. În timpul primei etape de degradare, în intervalul de temperatură 50-180 °C, pierderea moleculelor de apă adsorbite are loc simultan cu primul pas de descompunere a polimerului și cu transformarea grupărilor carboxilice vicinale de pe catena principală în structuri anhidridice și degradarea grupărilor sulfonice cu eliminarea SO₂ [141]. A doua regiune de descompunere, între 325 și 475 °C (Tabelul 12), este principala etapă de descompunere polimerică, când au loc reacțiile de depolimerizare și fragmentarea inelelor anhidridice. Având în vedere faptul că a treia etapă de descompunere, peste 600 °C, corespunde degradării CaCO₃, conținutul de polimer poate fi atribuit pierderii de masă la 550 °C, în comparație cu probele preparate cu aceeași concentrație anorganică dar fără polimer. Astfel, chiar dacă raportul CaCO₃/PSA este constant, o creștere a concentrației polimerului în sistemul de cristalizare conduce la o creștere a conținutului de polimeri din microparticulele compozite.

Structura semi-rigidă a CSA determină o stabilitate termică ușor îmbunătățită a compozitelor corespunzătoare (Tabelul 12), comparativ cu a microparticulelor pe bază de PSA care are o catenă principală mai flexibilă. De fapt, CSA nu se descompune sub 600 °C, pierderea de masă de la 550 °C fiind atribuită numai îndepărtării moleculelor de apă adsorbite și/sau combinate din fazele anorganice/organice.

Proba	Etapa	T _i ,	T _{max} ,	T _f ,	W _m ,	Wm	W _{rez 700,}
	_	(°C)	(°C)	(°C)	(%)	550,	(%)
						(%)	
C _{0,25}	Ι	40	77;188;281	293	1,69	1,78	92,58
	II	613	643	697	5,50		
C _{0,25} /PSA _{0,05}	Ι	68	80	188	3,15	3,91	91,29
	II	326	367	475	0,70		
	III	602	643	695	4,78		
C _{0,25} /CSA _{0,05}	Ι	73	82	100	0,40	0,41	92,98
	II	605	628	694	6,60		
C _{0,3}	Ι	68	75;167;217;281	290	1,58	1,84	91,85
	II	596	630	694	6,23		
C _{0,3} /PSA _{0,06}	Ι	54	79	133	3,52	5,40	90,81
	II	325	437	465	1,79		
	III	603	643	695	3,71		
C _{0,3} /CSA _{0,06}	Ι	51	74	233	2,98	3,03	91,86
	II	626	650	689	5,04		

Tabelul 12. Datele termogravimetrice ale compozitelor CaCO₃/polianion

T_i – temperatura inițială de degradare termică; T_{max} – temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere pentru fiecare etapă, evaluată din curbele DTG; T_f – temperatura finală a procesului de degradare termică; W_m – pierderea de masă; W_{m 550} – pierderea de masă la 550 °C; W_{rez 550} – reziduul rămas la 700 °C.

De obicei, formarea CPEN îmbunătățește stabilitatea termică în comparație cu cea a polielectroliților [142]. Prin urmare, așa cum se arată în figura 73, stabilitatea termică a materialelor compozite pe bază de CPEN a crescut comparativ cu cea a compozitelor preparate cu polianioni, stabilitatea lor fiind mai mare decât cea a probei $C_{0.25}$. Creșterea conținutul de polication, ceea ce înseamnă o creștere intrinsecă a compensării de sarcini polianion/polication, conduce la creșterea stabilității termice a compozitelor, indiferent de structura polianionului, descompunerea termică a compozitelor CaCO₃/CPEN având loc la temperaturi mai mari de 600 °C, în paralel cu degradarea CaCO₃ la CaO.

Proba	Etapa	T _i ,	T _{max} ,	T _f ,	W _m ,	Wm	Wrez 700.
	1	(°C)	(°C)	(°C)	(%)	550, (%)	(%)
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,2}	Ι	95	116	140	1,18		
	II	186	189	232	0,30	1,82	92,08
	III	603	644	692	5,44		
C _{0,25} /(PSA/PAH) _{0,4}	Ι	67	82	111	0,47		
	II	160	190	208	0,46	1,05	92,58
	III	600	643	692	6,32		
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,2}	Ι	54	79	177	1,12	1,15	93,91
	II	608	673	689	4,70		
C _{0,25} /(CSA/PAH) _{0,4}	Ι	64	77	106	0,38	0,45	93,03
	II	600	644	691	6,51		

Tabelul 13. Datele termogravimetrice ale compozitelor CaCO₃/CPEN.

 T_i – temperatura inițială de degradare termică; T_{max} – temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere pentru fiecare etapă, evaluată din curbele DTG; T_f – temperatura finală a procesului de degradare termică; W_m – pierderea de masă; W_m 550 – pierderea de masă la 550 °C; $W_{rez 550}$ – reziduul rămas la 700 °C.

CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE

În urma studiilor întreprinde, au fost concluzionate următoarele aspecte generale:

- ✓ A fost investigat comportamentul termic a şase poliimde semiaromatice prin termogravimetrie dinamică în atmosferă de azot şi până la temperatura de 700 °C;
- ✓ Toate structurile s-au descompus termic într–o singură etapă;
- Termostabilitatea poliimidelor studiate a fost dependentă de natura entităților cuplate de BDTA;
- Entitățile aromatice au dovedit a crește semnificativ stabilitatea termică a poliimidelor, comparativ cu entitățile cicloalchilice și alchilice;
- ✓ Analiza gazelor degajate a fost realizată pe un cuplaj TGA-FTIR-MS şi a indicat prezența unui amestec gazos complex conținând apă, monoxid de carbon, dioxid de carbon, ciclohexilmetan, N-vinilftalimidă şi N-ciclohexil-N-etilacetamidă;
- ✓ Metodele izoconversionale FWO şi Friedman şi metoda regresiei neliniare multivariate au fost aplicate pentru a determina valorile parametrilor cinetici;
- Valorile parametrilor cinetici au scăzut cu creșterea gradului de conversie, indicând o modificare în etapa determinantă de viteză;
- ✓ A fost realizat un studiu asupra comportamentului termic a unui complex de incluziune β–ciclodextrină–4,4[°]–bipiridil–bis(siloxan);
- ✓ Apariția fenomenului de complexare a fost evidențiată printr–o creştere a stabilității termice a complexului de incluziune, în comparație cu stabilitatea termică corespunzătoare moleculei gazdă și cele a moleculei oaspete;
- Analiza DTA a indicat fenomenul de complexare prin scăderea în intensitate a profilului de topire a moleculei oaspete din cavitatea βCD;
- ✓ Studiile cinetice neizoterme de degradare au fost realizate prin termogravimetrie dinamică, în azot, până la 700 °C, după înregistrarea termogramelor la patru viteze de încălzire;
- ✓ Valorile parametrilor cinetici globali au fost determinate prin intermediul metodelor izoconversionale Friedman și FWO. Valorile parametrilor cinetici au crescut cu gradul

de conversie, indicând un mecanism complex de descompunere termică. Modelul cinetic care a caracterizat procesul de descompunere termică și valorile parametrilor cinetici individuali au fost determinate cu o metodă de regresie neliniară multivariată. Datele termorgavimetrice au fost descrise de către un model cinetic de difuzie bidimensională;

- ✓ Principalele componente volatile degajate în timpul degradării termice au fost: apa, monoxidul de carbon, dioxidul de carbon, acidul cianhidric, metanolul, etanolul, acidul acetic, acidul bromhidric şi derivaţii de furan.
- ✓ Au fost sintetizate și caracterizarea o serie de compozite CaCO₃/polimer obținute prin creșterea cristalelor de CaCO₃ din soluții suprasaturate, controlate de structura polimerului (PSA - un polimer sintetic, flexibil și CSA - un glicozaminoglican sulfatat cu lanț macromolecular semi-rigid) sau prin utilizarea CPEN (cu aceeași polianioni și PAH). Raportul CaCO₃/polimer a fost menținut constant la 50/1, variind concentrația inițială a soluțiilor polianionice (0,05 sau 0,06 %), raportul molar al CPEN, n⁺/n⁻ (0,2 sau 0,4) sau concentrațiile precursorilor anorganici (0,25 sau 0,3 M);
- ✓ Principalele observații privind compozitele CaCO₃/polimer studiate sunt: (i) creșterea concentrației anorganice inițiale crește dimensiunea particulelor, indiferent de prezența polimerului sau de structura acestuia; (ii) PSA favorizează formarea polimorfului vaterit, în timp ce prezența particulelor cubice și sferice din materiale compozite pe bază de CSA sugerează formarea calcitului și vateritului, indiferent de concentrația anorganică; (iii) morfologia suprafeței particulelor este similară pentru toate probele pe bază de CPEN, indiferent de structura polianionului și de raportul molar al CPEN, și diferă de cea a particulelor preparate cu polianioni; (iv) dispersitatea dimensiunilor particulelor scade când polianionii au fost utilizați în prepararea compozitelor, comparativ cu probele preparate fără polimer și aceeași concentrație anorganică, în timp ce, când au fost utilizați CPEN, s-a observat o distributie mai largă a particulelor.
- ✓ Comportamentul termic al probelor compozite pe bază de polianioni depinde de structura polimerilor. Structura semi-rigidă a CSA determină o stabilitate termică uşor îmbunătățită a compozitelor, care nu se descompun sub 600 °C, pierderea de masă până la 550 °C fiind atribuită doar eliminării moleculelor de apă adsorbite şi/sau combinate din fazele anorganice/organice. Compozitele preparate cu CPEN au arătat cea mai mare stabilitate termică, indiferent de polianionii utilizați în prepararea lor şi indiferent de raportul molar dintre sarcini.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Rezultatele originale prezentate în această teză de doctorat au făcut obiectul a 3 articole științifice, dintre care 2 publicate, 1 acceptat/trimis spre publicare în reviste de specialitate internaționale, 4 comunicări orale, dintre care una premiată, și 4 postere prezentate la manifesătri științifice naționale și internaționale.

> ARTICOLE ȘTIINȚIFICE

1. C.–D. Varganici, D. Rosu, <u>C. Barbu–Mic</u>, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B.C. Simionescu, On the thermal stability of some aromatic–aliphatic polyimides, J. Anal. Appl. *Pyrol.* **113** (2015) 390–401.

FI = 3.471

2. C.–D. Varganici, N. Marangoci, L. Rosu, <u>*C. Barbu–Mic*</u>, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, TGA/DTA–FTIR–MS coupling as analytical tool for confirming inclusion complexes occurrence in supramolecular host–guest architectures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **115** (2015) 132–142.

FI = 3.471

3. C. Barbu–Mic, M. Mihai, C.–D. Varganici, S. Schwarz, D. Scutaru, B. C. Simionescu, Synthesis and characterization of calcium carbonate/polymer composites with high thermal stability, *High Performance Polymers, Manuscript ID - HPP-17-0289* - trimis spre publicare

FI = 1.179

> COMUNICĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

1. C.–D. Varganici, D. Rosu, <u>C. Barbu–Mic</u>, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B. C. Simionescu, Effect of temperature on aliphatic–aromatic polyimides, *Zilele Universității* ,,*Alexandru Ioan Cuza*", Facultatea de Chimie, 31 Octombrie–1 Noiembrie 2014 (comunicare premiată).

2. C.–D. Varganici, N. Marangoci, L. Roşu, <u>C. Barbu–Mic</u>, D. Roşu, M. Pinteală, B.C. Simionescu, Studiul fenomenului de complexare în arhitecturi supramoleculare de tip gazdă– oaspete prin TGA/DTA–FTIR–MS, A XXV–a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni"– "Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari", 24–26 Septembrie 2015, Iași, România.

3. M. Mihai, S. Racovita, F. Doroftei, A.–L. Matricala, <u>*C. Barbu–Mic*</u>, Polyelectrolyte complexes as colloidal dispersion–complex templates for CaCO₃ crystals growth, 12^{th} *International Conference on Colloid and Surface Chemistry*, 16–18 Mai 2016, Iași, Romania.

4. M. Mihai, A.–L. Matricala, F. Doroftei, <u>C. Barbu–Mic</u>, S. Racovita, Microcapsules based on calcium carbonate and pH-sensitive polymers as drug delivery systems, 20th Edition International Conference on Composite Structures, 4-7 Septembrie 2017, Paris, Franța.

> POSTERE

1. C.–D. Varganici, D. Rosu, <u>C. Barbu–Mic</u>, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B. C. Simionescu, Thermal behavior of semiaromatic polyimides, *The 2nd CEEPN Workshop on Polymer Science*, 24–25 Octombrie 2014, Iași, România.

2. C.–D. Varganici, D. Rosu, <u>C. Barbu–Mic</u>, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B. C. Simionescu, Studiul comportamentului termic al poliimidelor semiaromatice, A XXV–a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni"–"Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari", 24–26 Septembrie 2015, Iași, România.

3. M. Mihai, F. Doroftei, S. Racovita, A.-L. Matricala, <u>C. Barbu-Mic</u>, Microcapsules based on calcium carbonate and pH-sensitive polymers, *Eighth Cristofor I. Simionescu Symposium* – *Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science*, 1–3 Iunie 2016, Iași, România.

4. M. Mihai, A.–L. Matricala, F. Doroftei, <u>C. Barbu–Mic</u>, S. Racovita, Composite materials designed by bioinspired crystal growth and polymeric additives, 20th Edition International Conference on Composite Structures, 4-7 Septembrie 2017, Paris, Franța.

> STAGII DE CERCETARE

1. 18 Septembrie–1 Octombrie 2016, "Capsules based on calcium carbonate and polymers studied by electrochemical methods", Institute of Polymer Research, Dresda, Germania.

> MEMBRU ÎN PROIECTE DE CERCETARE

1. Proiect PN–II–RU–TE–2014–4–1433, nr. 94/01.10.2015, Microcapsule pe bază de carbonat de calciu și polimeri sensibili la pH, materiale avansate de eliberare controlată a medicamentelor, Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași; director de proiect: Dr. Marcela Mihai.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. B. Wunderlich, Teaching thermal analysis of polymeric materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 59 (2000) 7–19.

2. B. Wunderlich, Thermal analysis of macromolecules, J. Therm. Anal. 46(3) (1996) 643–679.

3. M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, 2004.

4. T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Wiley & Sons Ltd, 1999.

71. C.–D. Varganici, D. Rosu, <u>C. Barbu–Mic</u>, L. Rosu, D. Popovici, C. Hulubei, B.C. Simionescu, On the thermal stability of some aromatic–aliphatic polyimides, J. Anal. Appl. Pyrol. 113 (2015) 390–401.

72. D. Popovici, *Sinteza și caracterizarea unor polimeri imidici cicloalifatici pentru aplicații de înaltă performanță*, Teză de doctorat, Academia Română, Iași, 2012.

73. S. Chisca, V.E. Musteata, I. Stoica, I. Sava, M. Bruma, Effect of the chemical structure of aromatic–cycloaliphatic copolyimide films on their surface morphology, relaxation behavior and dielectric properties, *J. Polym. Res.* 20 (2013) 111–1–11.

76. P. Budrugeac, E. Segal, Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid–gas reactions, Int. J. Chem. Kinet. 33 (2001) 564–573.

77. P. Budrugeac, D. Homentcovschi, E. Segal, Critical analysis of the isoconversional methods for evaluating the activation energy. I. Theoretical background, *J. Therm. Anal. Calorim.* 63 (2001) 457–463.

78. J. Opferman, Kinetic analysis using multivariate non-linear regression, J. Therm. Anal. Calorim. 60 (2000) 641–658.

79. A.K. Galwey, M.E. Brown, Kinetic background to thermal analysis and calorimetry, în: M.E. Brown (editor), *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1998, p. 150–205.

80. D. Rosu, L. Rosu, M. Brebu, Thermal stability of silver sulfathiazole–epoxy resin network, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 92 (2011) 10–18.

81. D. Rosu, N. Tudorachi, L. Rosu, Investigations on the thermal stability of a MDI based polyurethane elastomer, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 89 (2010) 152–158.

84. M. Irimia, G. Lisa, R. Danac, N. Aelenei, I. Druta, Physico–chemical characterization of some diquaternary salts of 4,4'–bipyridine, *Croat. Chem. Acta* 77(4) (2004) 587–591.

85. N. Marangoci, S.S. Maier, R. Ardeleanu, A. Arvinte, A. Fifere, A.C. Petrovici, A. Nicolescu, V. Nastasa, M. Mares, S.A. Pasca, R.F. Moraru, M. Pinteala, A. Chiriac, Low toxicity β -cyclodextrin-caged 4,4'-bipyridinium-bis(siloxane): synthesis and evaluation, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 546–557.

100. N. Marangoci, *Structuri complexe pe bază de ciclodextrine*, Teză de doctorat, Academia Română, Iași, 2013.

101. C.–D. Varganici, N. Marangoci, L. Rosu, <u>*C. Barbu–Mic*</u>, D. Rosu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, TGA/DTA–FTIR–MS coupling as analytical tool for confirming inclusion complexes occurrence in supramolecular host–guest architectures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 115 (2015) 132–142.

102. A. Corciova, C. Ciobanu, A. Poiata, C. Mircea, A. Nicolescu , M. Drobota, C.–D. Varganici, T. Pinteala, N. Marangoci, Antibacterial and antioxidant properties of hesperidin: β –cyclodextrin complexes obtained by different techniques, *Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 81 (2015) 71–84.

103. A. Corciova, C. Ciobanu, A. Poiata, A. Nicolescu, M. Drobota, C.–D. Varganici, T. Pinteala, A. Fifere, N. Marangoci, C. Mircea, Inclusion complexes of hesperidin with hydroxypropyl– β -cyclodextrin. Physico-chemical characterization and biological assessment, *Dig. J. Nanomater. Bios.* 9(4) (2014) 1623–1637.

104. N. Marangoci, M. Mares, M. Silion, A. Fifere, C. Varganici, A. Nicolescu, C. Deleanu, A. Coroaba, M. Pinteala, B.C. Simionescu, Inclusion complex of a new propiconazole derivative with β -cyclodextrin: NMR, ESI-MS and preliminary pharmacological studies, *Res. Pharm. Sci.* 1 (2011) 27–37.

105. D. Czakis–Sulikowska, J. Radwańska–Doczekalska, M. Markiewicz, M. Pietrzak, Thermal characterization of new complexes of Zn(II) and Cd(II) with some bipyridine isomers and propionates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93(3) (2008) 789–794.

106. F. Trotta, M. Zanetti, G. Camino, Thermal degradation of cyclodextrins, *Polym. Degrad. Stab.* 69(3) (2000) 373–379.

107. J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, OxfordUniversity Press, Oxford, 1999.

108. M. Spulber, M. Pinteala, A. Fifere, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, Inclusion complexes of 5–flucytosine with β -cyclodextrin and hydroxypropyl– β -cyclodextrin: characterization in aqueous solution and in solid state, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 62 (2008) 117–125.

109. F. Taneri, G. Taner, Z. Aigner, M.K Taneri, Improvement in the physicochemical properties of ketoconazole through complexation with cyclodextrin derivatives, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 44 (2002) 257–260.

130. M. Mihai, S. Schwarz, F. Simon, Nonstoichiometric polyelectrolyte complexes versus polyanions as templates on CaCO3-based composite synthesis, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 3144–3153.

138. I. Iliopoulos, R. Auderbert, Complexation of acrylic acid copolymers with polybases: importance of cooperative effects, *Macromolecules* 24 (1991) 2566-2575.

139. M.A. Popescu, R. Iosipescu, C. Matei, G. Fagarasan, V. Plesu, Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 500–507.

140. N. Koga, Y. Yamane, Thermal behaviors of amorphous calcium carbonates prepared in aqueous and ethanol media, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 379-387.

141. Y.A. Aggour, Investigation of the thermal degradation and stability of copolymers of 2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid and methyl methacrylate, *Polym. Degrad. Stab.* 60 (1998) 317-320.

142. S. Dragan, I. Dranca, L. Ghimici, M. Cristea, G. Funduianu, T. Lupascu, Thermal behaviour of some cationic polyelectrolytes and polyelectrolyte complexes, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 733–737.