



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00761

(22) Data de depozit: 23/11/2022

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI"
"(IFIN-HH), STR.REACTORULUI, NR.30,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• VASILCA SILVANA, STR. CRISAN, NR.2,
CUGIR, AB, RO;

• VIRGOLICI MARIAN,
STR.GOLESCU DINICU NR.31, BL.1, SC.B,
AP.35, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• CUTRUBINIS MIHALIS, BD. FERDINAND I
NR.101, BL.P31, SC.1, ET.9, AP.39,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• MOISE VALENTIN,
STR. MIHAIL SEBASTIAN, NR.137,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) POLIMER HIBRID EPOXI- POLIACRILIC OBȚINUT
PRIN RETICULARE INDUSĂ GAMMA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză a unui polimer tridimensional hibrid reticulat prin iradiere gamma, utilizat pentru impregnarea lemnului și obținerea unor materiale compozite lemn - polimer în procesul de conservare a patrimoniului cultural prin creșterea rezistenței la deformare a artefactelor degradate. Metoda de sinteză conform invenției constă în îmbinarea sinergică a două tipuri de mecanisme de reacție, cel radicalic și cel cationic, în urma cărora a rezultat o structură formată din 75% parte acrilică și 25% parte epoxidică, polimerul dobândind o densitate de reticulare medie care îi conferă o vâscozitate scăzută, cu proprietăți fizico - chimice, mecanice și termice superioare.

Revendicări: 4
Figuri: 7

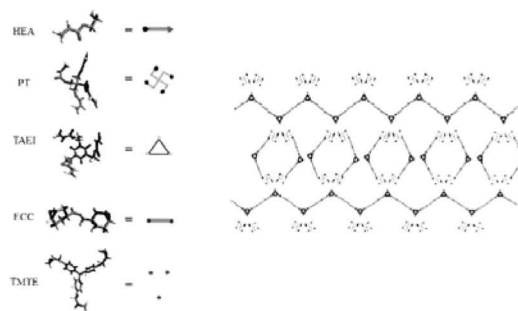


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 0761
Data depozit	23-11-2022

14

Polimer hibrid epoxi-poliacrilic obținut prin reticulare indusă gamma

Descriere:

Invenția se referă la sinteza unui nou material macromolecular hibrid reticulat prin iradiere gamma, utilizat pentru impregnarea lemnului și obținerea unor materiale compozite lemn-polimer.

Conservarea patrimoniului cultural este o necesitate pentru salvarea diversității naționale și a identității culturale, fiind unul dintre cele mai importante obiective ale lumii moderne. În lupta împotriva îmbătrânirii și degradării artefactelor, foarte puține metode pot fi folosite, cel puțin o cauză a degradării putând fi diminuată în mod eficient, aceea de degradare cauzată de atacul mecanic și biologic al Patrimoniul Cultural. Utilizarea materialelor polimerice solubile în solvenți organici pentru conservarea obiectelor de patromoniul cultural este o aplicație spectaculoasă a proceselor de radiopolimerizare prin iradiere gamma și folosită de peste cinci decenii. Printre avantajele reticularii utilizând radiație ionizantă în comparație cu reticularile convenționale care utilizează aditivi chimici, se număra abilitatea de a reticula la temperatura camerei, inițierea nefiind dependentă de temperatură, iar în aceeași măsură, pentru oprirea formării de radicali liberi, e necesară doar sistarea iradierii. Totodată, radiopolimerizarea este rapidă, cu un cost redus, compușii chimici utilizați sunt diminuați - așadar nu există nici reziduuri de la catalizatori - fiind astfel o modalitate mai sustenabilă și mai blândă cu mediul, iar în multe dintre cazuri, produsul final are proprietăți net superioare. Metoda de polimerizare a rășinilor *in situ* pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice ale materialului iradiat s-a dovedit a fi foarte utilă pentru păstrarea artefactelor aflate într-un stadiu de degradare avansat sau pentru a prezerva o funcție supusă unui stres mecanic. Metoda de consolidare nu schimbă proprietățile chimice și fizice de bază ale obiectului. Pentru acest tip de aplicație, până acum au fost utilizate rășinile stiren-poliesterice (Q.K. Tran și colaboratorii, Adv Chem Ser, 1990, 225, 218-233), care totodată asigură și materiale sau produse pentru aproape toate marile industrii. Stirenul este însă inflamabil, toxic și posibil carcinogenic, fapt care a determinat necesitatea înlocuirii acestuia cu alte formulări care să nu fie nocive, deși a fost demonstrat că o concentrație mai mică de 1,746 ppm de stiren este degazat din artefacte consolidate prin radiopolimerizare și inhalat de o persoană aflată în imediata proximitate a acestuia (S. Vasilca și colaboratorii, J Liq.Chromatogr Relat, 2019, 42, 7-8).

Silvana VASILCA
 Marian VIRGOLICI
 Mihalis CUTRUBINIS
 Valentin MOISE

Strategia pentru arhitectura noii formulări polimerice a avut ca punct de plecare rezolvarea problemelor anterioare întâmpinate în crearea materialelor macromoleculare utilizate în conservarea obiectelor de patrimoniu din lemn: stoparea inhibiției oxigenului din mecanismele radicalice (radicalii polimerici într-un mediu care conține O_2 duc la formarea radicalilor peroxidici, care la rândul lor conduc la gelifierea suprafeței polimerilor datorită accesării siturilor acestora în detrimentul monomerilor), scăderea vâscozității pentru a permite o difuzie mai ușoară a formulării în porii lemnului și generării radicalilor liberi formatori de lanțuri inter și intra-moleculare, precum și îmbunătățirea rezistenței mecanice.

În vederea sintezei unor noi formulări, arhitectura macromoleculilor este deosebit de importantă întrucât influențează proprietățile finale ale polimerului rezultat. În cazul reticularii induse prin iradiere gamma, arhitectura moleculară depinde de compoziția monomerică, debitul de doză, doza absorbită și condițiile de reticulare. Invenția urmărește obținerea unui polimer hibrid bazat pe monomeri epoxidici și acrilici multifuncționali, aceștia făcând parte din două clase de materiale termoset, materiale reticulante ireversibile. În vederea dezvoltării arhitecturii rețelei polimerice pentru versatilitatea și ajustarea proprietăților fizico-chimice, s-a urmărit sinergia dintre mecanisme de reacție simultane: cel radicalic provenit de la componentele acrilice și cel cationic de deschidere a grupării oxiran heterociclice de la componentele epoxidice. Dispunând de cele două mecanisme de reacție, polimerul rezultat beneficiază de proprietățile inerente ale reacțiilor radicalilor liberi care produc polimerizarea prin creșterea lanțurilor dintre molecule chiar la temperaturi ambientale, precum și reacțiilor cationice care au beneficiul deosebit de important de stopare a inhibiției oxigenului și reducere a contracției specifice acrilatilor. Formulările epoxi-acrilice au o bună stabilitate termică, rezistență la coroziune și mecanică, proprietate de izolatori electrici, cu o reactivitate ridicată la temperaturi scăzute sau ambientale, independentă de masă, precum și vâscozități scăzute sau moderate. În vederea realizării compozitului lemn-polimer utilizând formularea sintetizată, vâscozitatea este deosebit de importantă pentru a permite accesul facil și o bună difuzie în porii materialului lemnos. În procesele clasice de polimerizare, acriilații au nevoie de un inițiator, în timp ce anhidridele acide, aminele sau bazele Lewis sunt folosite drept agenți de reticulare pentru polimerizarea rășinilor epoxidice. În cazul procesului de radiopolimerizare însă, inițiatorul în cazul ambelor mecanisme este radiația gamma.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE



B. Jansen și colaboratorii (Macromolecules, 1999, 32, 6283–6289) au declarat că într-un sistem de monomeri miscibili, unde există o multi-funcționalitate a sistemelor acrilat și epoxi, monomerii acrilici suferă o polimerizare cu creșterea radicalică a lanțului, cu o viteză mai mare decât cea a polimerizării cationice, așadar, reticularea va bloca polimerii epoxidici și acrilici împreună, însă non-covalent și ireversibil. Totuși, am observat că în urma iradierii monomerilor acrilici ca atare, aceștia au polimerizat la diferite doze absorbite, iar în cazul monomerilor epoxidici, care deși au viteze foarte mici de polimerizare, aceștia nu au polimerizat nici la doze foarte ridicate de iradiere. Cu toate acestea, prezenta grupărilor hidroxil ale monomerilor acrilat cresc viteza de reacție a monomerilor epoxidici și vor determina legarea celor două tipuri de monomeri și formarea rețelei reticulate prin legături covalente determinate de grupările hidroxil, permițând o bună croire a proprietăților polimerului. Acestea vor fi indicate utilizând o serie de tehnici analitice descrise în cele ce urmează.

Alegerea monomerilor făcând parte din cele două clase, s-a realizat în baza funcționalităților de care aceștia dispun, în special în cazul monomerilor hidroxi-acrilici sau a celor cu numeroase grupări carbonil. Un alt factor decisiv în arhitectura moleculară este dimensiunea catenei principale, folosită drept spacer, pentru a crea distanțe între lanțurile polimerice din rețeaua noii formulări. Densitățile mari de reticulare conduc la materiale foarte rigide și rezistente termic, aceste beneficii venind în detrimentul durității copolimerului. Așadar, moleculele acrilice au fost folosite ca spacer pentru a mari distanțele dintre lanțurile polimerice, ducând astfel la densități medii de reticulare, minimizând astfel fragilitatea materialului. Totodată, structura monomerilor poate induce o bună compatibilitate între materialul consolidant și cel lemnos care conține la rândul lui grupări hidroxil provenind de la componentele celulozice.

Invenția este descrisă cu referire la figurile anexate, fiind prezentate următoarele:

Figura 1 ilustrează schematic o rețea probabilă a noului polimer sintetizat;

Figura 2 prezintă cromatograma comparativă HS-GC-MS între amestecul de impregnare și polimerul reticulat;

Figura 3 arată materialele compozite lemn-polimer obținute în urma procesului de consolidare prin radiopolimerizare;

Figura 4 descrie termogramele comparative TG/ DTG pentru lemnul neimpregnat, polimerul hibrid și materialul compozit lemn-polimer rezultat;

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE

16

Figura 5 prezintă termogramele comparative DSC pentru lemnul neimpregnat, polimerul hibrid și materialul composit lemn-polimer rezultat;

Figura 6 arata spectrele comparative ATR-FTIR pentru lemnul neimpregnat, polimerul hibrid și materialul composit lemn-polimer rezultat;

Figura 7 ilustrează variația temperaturii de reacție în funcție de timp, pe parcursul reticularii.

Exemplul 1 de sinteză al copolimerului epoxi poliacrilic:

Sinteza polimerului ramificat a fost realizată folosind 2-hidroxietyl acrilat (HEA), pentaeritritol tetraacrilat (PT), tris[2-(acrililoiloxi)etil] isocianurat (TAEI) drept monomeri acrilici și monomeri epoxidici precum eterul tris(4-hidroxifenil)metan triglicidil (TMTE) sau monomerul cicloalifatic flexibil (3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexancarboxilat) (ECC). Monomerii HEA și ECC au fost folosiți drept spacer acrilic, respectiv epoxidic, iar necesitatea concentrației mai mari a monomerului acrilic trifuncțional cu inel triazinic, TAEI, din formulare este datorată nevoii creșterii densității de reticulare, care să confere rezistența mecanică, termică și chimică polimerului.

Polimerul a fost preparat astfel: într-un pahar Berzelius de 250 mL au fost introduși monomerii ramificați și încălziți la o temperatură de 55°C sub agitare continua timp de 15 minute. Ulterior, a fost oprită încălzirea, adăugat spacer-ul acrilic, apoi monomerul triacrilat, iar la final spacer-ul epoxidic; amestecul final de reacție a fost lăsat sub agitare timp de 1,5 ore. Raportul masic al monomerilor utilizați a variat între 1,5:1,5:3:1:1 și 2,5:2,5:3:1,5:2 - HEA:PT:TAEI:TMTE:ECC. Amestecul a fost introdus în recipiente de sticlă de 20 mL și introdus în camera de iradiere gamma pentru inițierea reticularii. Experimentele de iradiere s-au efectuat cu un irradiador gamma experimental tip "gamma chamber" (GC-5000) la o doză absorbită de 50 kGy, având un debit de doză mediu de aproximativ 2,3 kGy/h. Dozimetria s-a realizat prin metoda de dozimetrie cu Etanol-Clor-Benzen (ECB) (deviația standard de + 2%) [ISO/ASTM 51538]. Iradierile noii formulări polimerice au fost realizate în flacoane sticlă pentru a evita interacția și influența recipientului asupra copolimerului rezultat, însă fără capac pentru a arăta totodată lipsa inhibiției cauzată de moleculele de oxigen.

În ceea ce privește mecanismele de reacție, radiopolimerizarea monomerilor acrilici și epoxidici prin reacții radicalice și cationice, ambele fiind tipuri de polimerizare în lanț, polimerii sunt formați prin adăugarea continuă de monomeri, câte o moleculă pe rând către

Silvana VASILCA

Marian VIRGOLICI

Mihalis CUTRUBINIS

Valentin MOISE

lanțul în creștere și se realizează în trei etape: prima este cea de inițiere a reacției, unde un radical liber este format, apoi, în etapa de propagare, acesta este transferat către monomer, formând un centru activ care poate ataca alți monomeri, ducând la creșterea lanțului polimeric. Ultima etapă este terminarea, unde două molecule conținând radicali liberi reacționează și formează produsul final. Folosind radiația gamma pentru a iniția reacțiile de polimerizare, reacția poate fi orientată și controlată *in situ* prin variația dozei. Sub efectul radiației gamma, legătură π etilenică este scindată homolitic. Fiecare atom de carbon aparținând legăturii devine excitat și se poate lega de un alt radical hidrocarbonat, la o legătură π din alt monomer sau la un atom de carbon nou excitat. Recombinarea competitivă a proceselor este susținută numai atât timp cât amestecul este supus radiației gamma. În acest mod se formează structura finală tridimensională, ceea ce fizic înseamnă că amestecul de impregnare care înainte de iradiere a fost în formă lichidă, devine după iradiere un solid rezistent (Figura 1).

În vederea determinării vâscozității, a fost folosit vâscozimetrul Brookfield DV-E High range viscosimeter, cu ax de tip S63 spindle și 100 rotații per minut. Ecuația Refutas a fost utilizată pentru o bună anticipare a vâscozității amestecurilor multi-component cu diferențe mari de vâscozitate, o reală provocare în cazul sistemelor polimerice. A fost calculată vâscozitatea amestecului format din cele cinci componente pornind de la raportul masic și vâscozitățile acestora, introducând așa numitul indice de amestecare al vâscozităților, care s-a calculat astfel (M. Roegiers&B. Zhmud, Lubrication Science 2011; 23:263–278): $A_i = 14.534 \ln[\ln(\mu_i + 0.8)] + 10.975$ ($i=1-5$), unde μ_i este vâscozitatea cinematică unui component din amestec. Apoi vâscozitatea amestecului este calculată ca: $\mu_{12} = \exp\{\exp[(A - 10.975)/14.534] - 0.8\}$, unde x_i este fracția de masă iar A este indicele de amestecare a vâscozității medii: $A = x_1A_1 + x_2A_2 + x_3A_3 + x_4A_4 + x_5A_5$. Astfel, vâscozitatea amestecului de reacție (calculată/ determinată experimental) a fost 155-170 cP la temperatura ambientală.

Exemplul 2 Optimizarea condițiilor de iradiere pentru radiopolimerizare:

A fost dezvoltată o metodă de cromatografie de gaze cuplată la un detector cu ionizare în flacără și spectrometrie de masă cu o tehnică de eșantionare și injecție HeadSpace (HS-GC-FID-MS), în vederea optimizării condițiilor de iradiere prin stabilirea dozei minime absorbite pentru o reticulare completă, precum și identificarea unor posibili monomeri reziduali din polimerul reticulat obținut prin metodologia propusă.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE

167

Caracterizarea polimerului sintetizat a fost efectuată folosind un echipament Headspace 7697A (Agilent Technologies) cuplat la un Cromatograf de Gaze (GC6890N, Agilent Technologies), având o coloană capilară HP-5MS (30 m x 250 μm x 0,25 μm ; faza staționară nepolară 5 % fenil metil siloxan) și un detector nespecific FID. Parametri Cromatografului de Gaze și ai Headspace-ului, precum și metoda de achiziție HS-GC-FID-MS sunt: gaz de presurizare: Helium; dimensiune buclă: 1mL; diametru linie de transfer: 0.53mm; temperatura cuptor HS: 90°C; temperatura buclă: 100°C; temperatura linie de transfer: 130°C; echilibrare vial: 30.00 min; durată injecție: 0,01 min; presiune de umplere: 65 psi; debit constant prin coloana: 2 mL/min. Parametri cuptor gaz cromatograf: izoterma de 5 min la 40°C, rampă cu 15°C/min până la 240°C, urmat de o rampă de 28°C/min până la 310°C; izoterma de 3 min la 310°C și un raport de splitare de 50:1. Parametri de operare MS sunt: sursa de ionizare tip EI; linia de transfer la o temperatură de 280°C; sursa de ionizare la 230°C; analizorul de masă tip quadrupol la 180°C. Parametri achiziție MS: scanare de la m/z 10 la 700 amu, cu detectorul închis până la minutul 1. Prelucrarea datelor experimentale s-a făcut în Agilent Enhanced Chemstation, deconvoluția spectrelor de masă în AMDIS, iar confirmarea structurii moleculare prin intercomparare cu spectrele de masă ale substanțelor de referință din bibliotecă NIST 2005, în software-ul NIST MS 2.0.

În vederea determinării dozei minime absorbite pentru a avea o reticulare deplină, fără monomeri nereacționați, au fost efectuate studii de iradiere gamma utilizând amestecul de reacție preparat la mai multe doze începând cu 30 kGy, însă abia în jurul valorii de 50 kGy, reacția este completă, fără monomeri remanenți nereacționați în matricea tridimensională (Figura 2).

Exemplul 3 de obținere a unor matriale compozite lemn-polimer:

Procesul de impregnare este realizat într-o instalație specială, capabilă să reziste atât vacuumului cât și presiunii. Instalația este compusă dintr-un recipient de 5 L (volum util), o instalație de vacuum, care constă într-un circuit de vacuum și o pompă de vacuum, o instalație de presiune - compusă dintr-o butelie de azot, un circuit de presiune și numeroase elemente de conexiune - furtunuri și valve.

Impregnarea presupune inserția noii formulări hibride epoxi-poliacrilice lichide (amestecul de impregnare) în porii lemnului, acest polimer având capacitatea de a se reticula, formând o structură tridimensională în porii materialului; prin aceasta, materialului îi sunt conferite

Silvana VASILCA

Marian VIRGOLICI

Mihalis CUTRUBINIS

Valentin MOISE

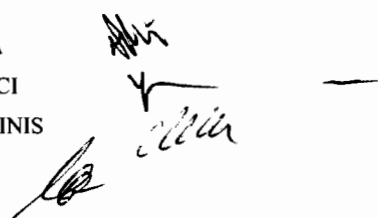
proprietăți mecanice superioare față de forma inițială/ deteriorată, principalele schimbări fiind rezistență mecanică și termică. Consolidarea presupune patru pași principali: obiectul este introdus în recipient, imobilizat cu fire metalice pe o grilă pentru a contracara mișcările de la suprafața amestecului de impregnare și ținut în vacuum pentru 15 ore pentru eliminarea aerului din porii lemnului. Ulterior, amestecul de impregnare este adăugat în recipient, lemnul fiind complet imersat în el. Acesta difuzează în porii materialului, sub presiunea azotului, la 6 bari, pentru 21 ore (parametrul este variabil din considerente de dimensiune și porozitate). La final, recipientul este golit și depresurizat, iar lemnul este scos din recipient și abia după ce îi este îndepărtat excesul de amestec de impregnare de pe suprafața lui folosind pensule și acetonă, acesta este învelit în bumbac și transportat în sursa de radiație gamma. Iradierea a fost efectuată utilizând Iradiatorul industrial gamma SVST Co-60 IRASM, IFIN-HH la o doză țintă de 50 kGy, precum în cazul obținerii polimerului reticulat ca atare, cu un debit de doză de 1,3 kGy/h. Dozele absorbite au fost măsurate utilizând dozimetre de tip etanol-clorobenzen și metoda oscilometrică.

Compozitele lemn-polimer au fost obținute în urma procesului de consolidare prin radiopolimerizare care a constat în inserția noii formulări epoxi-acrilice și reticularea acestora prin iradiere gamma, descrisă mai sus, plecând de la modele lemnoase atât de esență tare cât și de esență moale, având porozități diferite. Tipurile de lemn folosite ca matrice în materialul compozit au fost stejarul (*Quercus robur* L.), molidul (*Picea abies* L.), paltinul (*Acer pseudoplatanus*) și laricele (*Larix decidua*). Ca urmare a consolidării rezulta compozite lemn-plastic cu proprietăți mecanice și termice îmbunătățite, precum și cu o bună rezistență la biodegradare sau repelente la umezeală.

Exemplul 4 Evaluarea procesului de consolidare prin radiopolimerizare:

Pentru a stabili în ce măsură probele de lemn au fost impregnate, acestea au fost cântărite și astfel calculat procentul de rășină din interiorul acestora; totodată au fost măsurate dimensiunile acestora (lungime, lățime, înălțime) și calculată diferența între înainte și după consolidare, după cum urmează mai jos în Tabelul 1 și 2. În ceea ce privește aspectul probelor înainte/după consolidare, acesta se poate observa în Figura 3.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE



12

Tabel 1: Procentul de polimer din probele de lemn consolidat

Tip probă (matrice compozit)	Procentul de polimer din compozitul final-medie	Abatere standard
stejar	31,15%	1,33%
olid	79,56%	3,27%
larice	17,51%	1,54%
paltin	52,01%	1,58%

Tabel 2: Diferența dimensiunilor înainte și după consolidare

Tip probă (matrice compozit)	Diferență dimensiuni – medie (cm)		
	lungime	lațime	înălțime
stejar	-0,09	-0,14	0,05
olid	-0,005	0,012	0,17
larice	-0,01	0,15	-0,02
paltin	0,01	-0,03	-0,19

Deasemenea, au fost efectuate studii de solubilitate ale polimerului la presiune și temperatura ambientală, timp de 72 de ore în diverși solvenți precum apa, cloroform, hexanol sau tetrahidrofuran. Noul material reticulat nu s-a solubilizat sau nu a fost dezintegrat în nici unul dintre acești solvenți, acest aspect fiind pus în evidență în urma realizării unor analize de spectroscopie vibrațională pe solvenții în sine, unde nu au fost identificați monomeri sau alți compuși.

Exemplul 5 Caracterizarea noilor materiale prin Analiza termică simultană TG & DSC:

Pentru analiza TG/DSC (analiza termogravimetrică/calorimetria diferențială dinamică) a fost utilizat echipamentul STA 409 PC Luxx și DSC 3500 Sirius, produse de Netzsch Geratebau GmbH, având următoarea configurație: platan geamă TG/DSC cu termocuple tip S (Pt/Rh, ± 3K); cuptor de alumina: domeniu de temperatură 20-1500°C, viteza de încălzire 0,1 - 50 K/min, controlul temperaturii prin termocuplu tip S; atmosferă dinamică inertă (N₂), gaz cu puritate minimă de 99,999 % și debit de 100 mL/min. Programul de temperatură consta în încălzirea cu viteza de 10 K/min la 590°C, urmată de o izoterma de 10 minute în cazul măsurătorilor TG, iar pentru DSC a fost folosită deasemenea o viteză de încălzire de 10K/min în intervalul de temperatură de la -40°C până la 550°C, cu o izoterma de 10 minute. Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat utilizând programul Netzsch Proteus 8.0.0.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE

Termogramele TG și derivatele acestora (DTG) pentru lemnul neiradiat, compozitul lemn-polimer și polimerul ca atare, sunt prezentate comparativ în Figura 4. Atât proba de lemn, cât și cea compozit prezintă două pierderi de masă specifice materialelor lemnoase, prima fiind determinată de evaporarea apei și corespunde unui pic în termograma DTG în jurul temperaturii de 100°C, iar pentru cea de-a doua pierdere de masă, curbele DTG arată două descompuneri competitive începând în jurul valorii de 250°C, primul pic/ umăr corespunzând decompoziției hemicelulozei, iar cel de-al doilea provine de la celuloză și lignină în jurul valorii de 350°C (Tabel 3). Comparând curbele DTG pentru lemn, compozit și polimer, se poate observa faptul că probele pe bază de lemn încă au apă reziduală. Cea de-a treia decompoziție pentru materialul compozit corespunde degradării provenite de la polimerul cu care acesta a fost impregnat, aspect indicat prin temperatura de degradare similară cu cea a polimerului pur. Motivul pentru care există o singură pierdere de masă în cazul noii formulări polimerice sintetizate este faptul că aceasta este complet reticulată și nu există vreun monomer rezidual nereacționat prins în rețeaua polimerică.

Tabel 3: Proprietăți termice măsurate înainte și după consolidare—pentru un set de probe

Tip probă		COMPOZIT		
		LEMN	LEMN-POLIMER	POLIMER
Proprietate măsurată				
TG	Pierdere de masă I (%)	-6,35285	-3,16467	-
	Pierdere de masă II (%) – pic complex	-72,9488	-30,6483	-
	Pierdere de masă III (%)	-	-45,1468	-85,0681
	Masă reziduală (%)	20,6977	21,0178	13,9319
DTG	Pic pierdere de masă I (°C)	95	80	-
	Pic pierdere de masă II (°C) – pic complex	367	361	-
	Pic pierdere de masă III (°C)	-	445	455

Cat despre curbele DSC (Figura 5), sunt prezentate tranzițiile de fază, astfel, în cazul probelor lemnoase se poate observa încă o dată temperatura de evapoare a apei la aproximativ 100°C, reprezentată printr-un pic endoterm. Există deasemenea un pic complex endoterm în jurul valorii de 370°C corespunzând decompoziției hemicelulozei, celulozei și ligninei. Cel de-al treilea pic al materialului compozit (461,6°C), respectiv picul endoterm de la 477,1°C al polimerului pur, este determinat de descompunerea polimerului reticulat. Astfel, se poate observa rezistența termică a formulării nou sintetizate și îmbunătățirea proprietăților termice ale materialului compozit. De asemenea, analiza termică simultană a arătat faptul că procesul de reticulare a avut o eficiență mare, iar consolidarea nu a afectat stabilitatea termică a lemnului.

Exemplul 6 Caracterizarea structurii moleculare și amprentare materiale prin spectroscopie vibrațională ATR-FTIR:

În ceea ce privește Spectroscopia Vibrațională, configurația utilizată constă în Spectrometrul FT-IR Vertex 70, dotat cu modul Raman RAM II și modul cu sondă IR pentru analiza non-distructivă. Achiziția spectrelor FTIR-ATR s-a efectuat în reflexie pe domeniul spectral 400-4000 cm^{-1} , rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} și 128 scanări per probă. Pentru fiecare probă au fost realizate cel puțin 5 măsurători, iar spectrele prezentate mai jos reprezintă media acestora.

Spectroscopia vibrațională furnizează informații legate de modificări în structura moleculară sau diferențe înainte și după consolidare. În cazul lemnului sau materialului compozit pot exista mici variații în intensitate cauzate de heterogeneitatea lemnului. După consolidare, structura lemnului rămâne aceeași, materialul compozit rezultat prezentând picuri provenite atât de la polimer cât și de la lemn ca atare (Figura 6). Procesul de reticulare este deasemenea pus în evidență prin benzi caracteristice monomerilor constituenți sau lipsa unor dintre acestea, cum ar fi dispariția picurilor corespondente inelului oxiran sau reprezentând conversii de legături duble, datorită ruperii acestora în timpul iradierii gamma.

În ceea ce privește asignarea benzilor caracteristice materialului lemnos, se pot distinge următoarele picuri și valori aproximative: banda de la 3345 cm^{-1} provine de la mișcările de întindere ale grupării hidroxil, 2883 cm^{-1} este specifică vibrației de întindere a grupării C-H, 1733 cm^{-1} reprezintă vibrația de întindere C=O a grupărilor acetil, carbonil neconjugate sau de la acizi carboxilici proveniți de la hemiceluloza, 1593 și 1510 cm^{-1} sunt picurile caracteristice vibrației de întindere C-C de la inelele aromatice din lignină, banda de la 1460 cm^{-1} este dată

Silvana VASILCA

Marian VIRGOLICI

Mihalis CUTRUBINIS

Valentin MOISE

de vibrația de deformare C-H din celuloză și/sau vibrația de îndoire a CH₃ de la lignină, 1420 cm⁻¹ provine de la vibrațiile de forfecare ale grupării CH₂ din celuloză și/sau vibrațiile scheletului inelului aromatic din lignina, în vreme ce 1370 cm⁻¹ reprezintă vibrația de deformare C-H din hemiceluloză sau celuloză, 1260 cm⁻¹ pentru C-O a guaiacolului din lignină, 1155 cm⁻¹ de la vibrația de întindere C-O-C, 1054 cm⁻¹ este reprezentând printr-un umăr de pic datorat vibrației de întindere C-O, precum și în cazul benzii 1025 cm⁻¹, iar 896 cm⁻¹ provine fie de la vibrația de îndoire C=C sau de deformare C-H a celulozei.

În ceea ce privește benzile caracteristice polimerului și materialului compozit, aceștia prezintă o bandă largă caracteristică mișcărilor de întindere N-H în jurul valorii de 3500 cm⁻¹, care spre deosebire de materialul lemnos unde banda este determinată de grupările hidroxil, în cazul polimerului nu mai există astfel de grupări, însă în cazul materialului compozit aria mai mare a acestui pic este determinată de prezența atât a grupărilor N-H cât și O-H. Alte benzi caracteristice sunt cele de la aproximativ 2818 cm⁻¹ asigurate vibrației de întindere C-H, 1720 cm⁻¹ specifice vibrațiilor de întindere ale grupărilor carbonil, benzile intense de la 1634 și 1618 cm⁻¹ specifice prezenței componentelor acrilice provenind de la mișcările de întindere C=C, picul de la 1454 cm⁻¹ asigurat vibrației de îndoire a grupării metilen, 1407 cm⁻¹ caracteristica grupării C=C, 1362 cm⁻¹ specifică vibrației de îndoire C-H, benzile 1262 și 1174 cm⁻¹ de la vibrația de întindere C-O, 983 și 808 cm⁻¹ specifice vibrațiilor de îndoire C=C, precum și picul de la 761 cm⁻¹ determinat de vibrația de întindere C-H.

O altă dovadă a reticularii monomerilor epoxidici este lipsa benzilor de la aproximativ: 3050 cm⁻¹ care reprezintă vibrațiile de întindere C-H din inelul oxiran, 900 cm⁻¹ specifice întinderii C-O a inelului oxiran sau 850 cm⁻¹ asigurat vibrației de întindere C-O-C a inelului oxiran. Aceasta este cauzată de deschiderea grupărilor oxiran heterociclice de la componentele epoxidice.

Exemplul 7 Determinarea temperaturii de reacție și evaluarea proprietăților mecanice:

Pentru a pune în evidență îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului, determinate de procentul ridicat de polimer reticulat în porii materialului lemnos, au fost efectuate teste mecanice pentru a determina modulul de elasticitate, mai exact, rigiditatea probei. Aceasta descrie capacitatea materialului de a rezista la deformarea elastică reversibilă, fiind determinată de geometria probei precum și de modulul elastic al materialului utilizat. Rigiditatea unui

Silvana VASILCA

Marian VIRGOLICI

Mihalis CUTRUBINIS

Valentin MOISE

polimer este adesea măsurată prin modulul lui Young (MOE), care compară relația dintre forța aplicată și deformația rezultată, iar cu cât valoarea modulului este mai mare (adică un stres mai ridicat are ca rezultat o deformare proporțională mai mică), cu atât materialul este mai rigid. Testele au fost efectuate utilizând dispozitivul universal de testare mecanică Z005 (Zwick-Roell) iar prelucrarea datelor cu programul TestXpert. Una dintre cele mai utilizate metode standardizate pentru măsurarea rezistenței la impact este tehnica Charpy. Au fost pregătite numeroase probe de material compozit cât și de control (lemn neconsolidat) având aceleași dimensiuni și grosimi.

Proprietățile mecanice sunt influențate de o serie de factori precum formarea legăturilor de hidrogen, randamentul de conversie al dublelor legături pentru sistemele acrilice sau densitatea de reticulare - în cazul căreia, cu cât aceasta este mai mare, cu atât polimerul rezultat este mai fragil, spărgându-se mai ușor. De asemenea, în special în cazul monomerilor flexibili, un alt fenomen care poate avea o influență majoră asupra proprietăților mecanice este formarea de macrocicluri și deformarea polimerilor.

În Tabelul 4 se pot observa diferențele în ceea ce privește valorile modulului de elasticitate longitudinal ale lemnului înainte și după consolidare, folosind noua formulare polimerică de impregnare. Se poate constata faptul că randamentul de impregnare crește direct proporțional creșterii porozității, iar valoarea Modulului lui Young este invers proporțională porozității. Excepție fac probele având ca matrice lemnul de larice, întrucât acesta prezintă o cantitate semnificativă de rășină naturală în porii acestuia.

Tabel 4: Diferențele Modulului de elasticitate longitudinal între lemn și compozitul lemn-polimer

Tip probă (matrice compozit)	Diferența MOE înainte și după consolidare-medie	Abatere standard
stejar	28,91 %	1,83 %
molid	63,13 %	5,31 %
larice	15,86 %	1,53 %
paltin	49,25 %	3,74 %

În ceea ce privește temperatura de reacție, de obicei, acriilații polimerizează la temperaturi foarte ridicate, astfel o reacție puternic exotermă ar putea induce degradări materialului lemnos în care reticularea are loc. Totodată, monomerii de tip acrilic care au o polaritate mai ridicată

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE

7

sau care formează legături de hidrogen, au o viteză mai mare de reacție. În sistemele macromoleculare, la debutul reacțiilor, cinetica formării lanțului polimeric este foarte ridicată ceea ce determină formarea rețelelor polimerice neomogene. Pe măsură ce polimerizarea progresa, majoritatea grupărilor acrilat sunt legate de rețea, făcând ca propagarea să fie controlată, iar viteza reacției să scadă. A fost studiat timpul și temperatura la care reticularea are loc în noul polimer sintetizat, astfel, maximul reacției exoterme este sub 50°C și este atins în aproximativ o oră (Figura 7). Așadar, această nouă formulare polimerică se pretează utilizării drept consolidant pentru obținerea materialelor compozite lemn-polimer, fără a degrada termic componentele lemnului precum celuloza, hemiceluloza sau lignina.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE



Revendicări

1. Metoda de sinteză a unui polimer hibrid diepoxi-triacrilic tridimensional, reticulat folosind iradierea gamma, care îmbina sinergetic două tipuri de mecanisme de reacție, cel radicalic și cel cationic. Structura acestuia este formată din aproximativ 75% parte acrilică și 25% epoxidică, ducând astfel la o densitate de reticulare medie, care îi conferă o vâscozitate scăzută, cu proprietăți fizico-chimice, mecanice și termice superioare.
2. Procedul de obținere al unui material compozit lemn-polimer utilizând amestecul de reacție de la revendicarea 1 și diferite tipuri de lemn din clase diferite având porozități variate, drept matrice.
3. Dezvoltarea unei noi metode cromatografice Headspace-Cromatografie de Gaze cu detector de ionizare în flacără hifenată la spectrometrie de masă pentru optimizarea condițiilor de iradiere și detecția monomerilor reziduali.
4. Utilizarea unui set de metode de caracterizare fizico-chimice pentru a pune în evidență proprietățile superioare ale materialelor din revendicarea 1 și revendicarea 2, cu potențiale aplicații în consolidarea obiectelor de Patrimoniu Cultural din lemn.

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE



Desene:

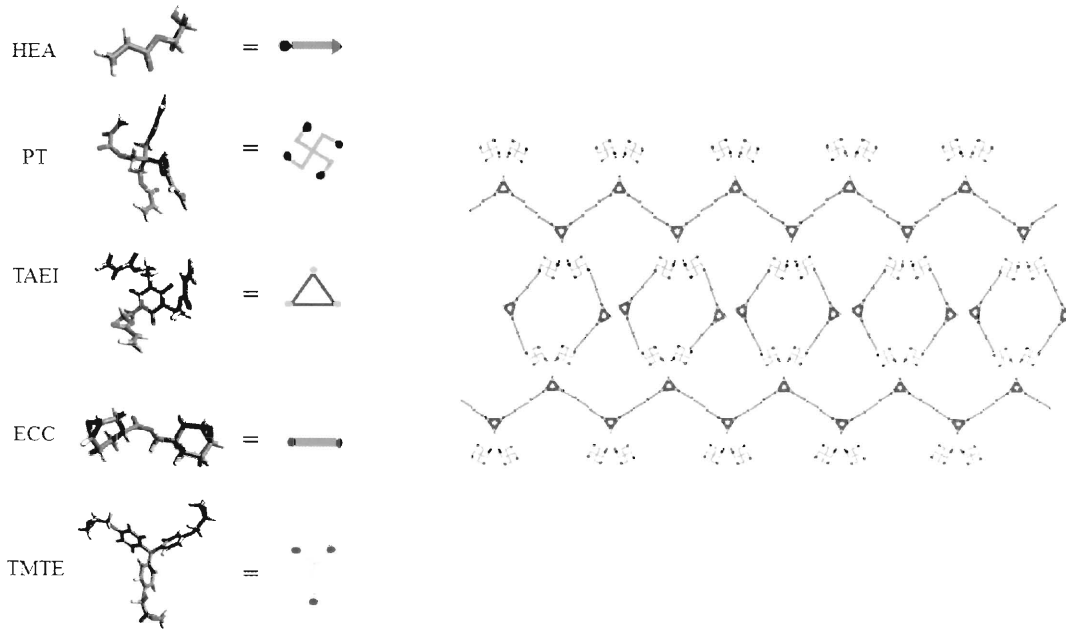


Figura 1

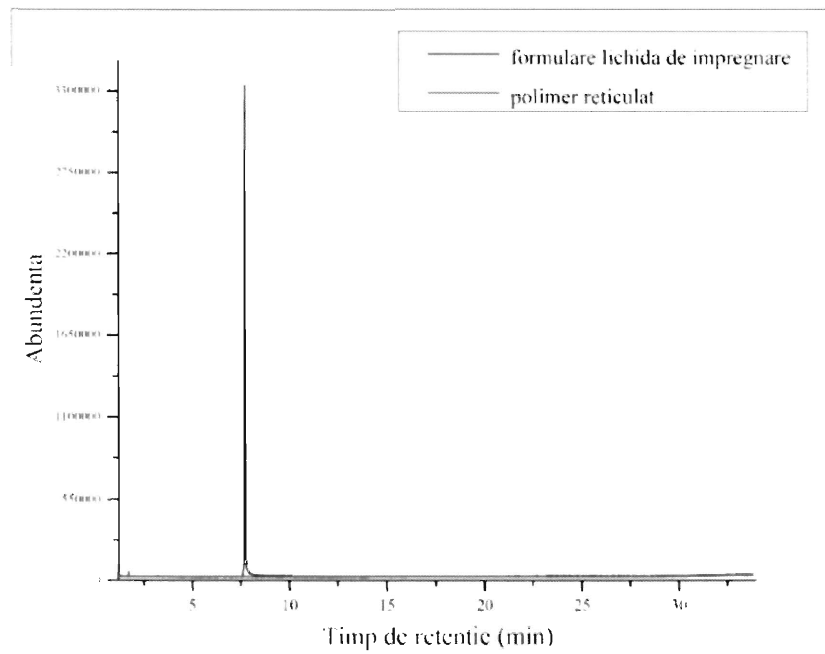
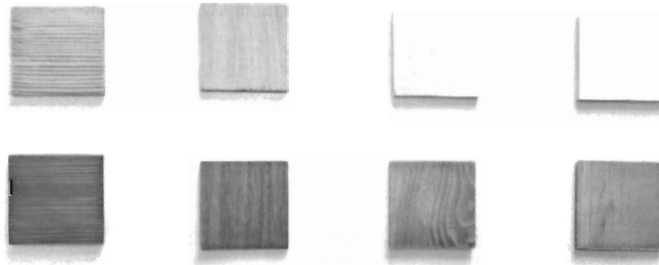


Figura 2

Silvana VASILCA
 Marian VIRGOLICI
 Mihalis CUTRUBINIS
 Valentin MOISE

4

Lemn



Compozit lemn-polimer

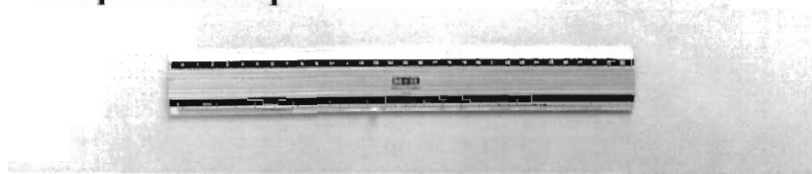


Figura 3

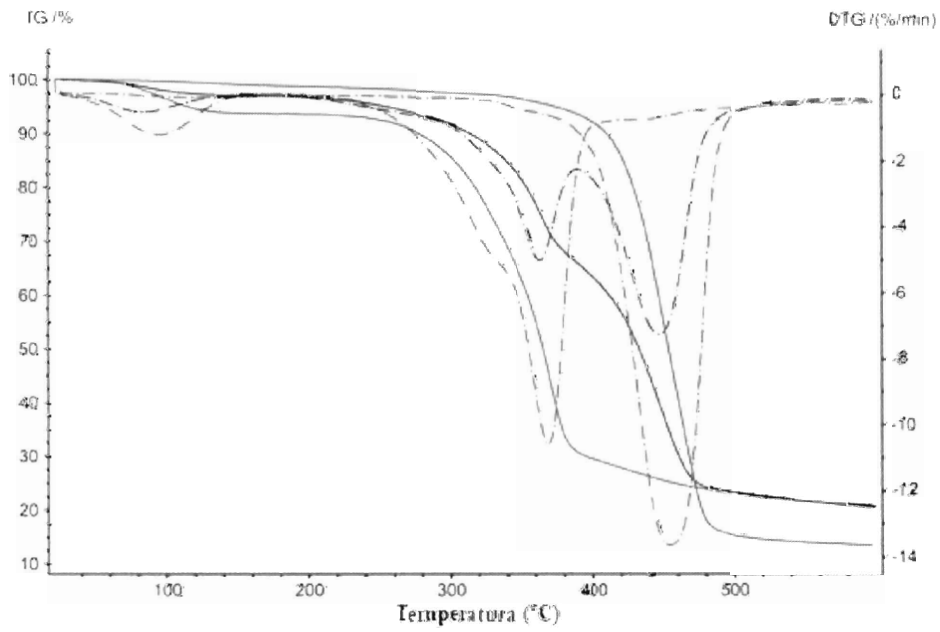


Figura 4

Silvana VASILCA
 Marian VIRGOLICI
 Mihalis CUTRUBINIS
 Valentin MOISE

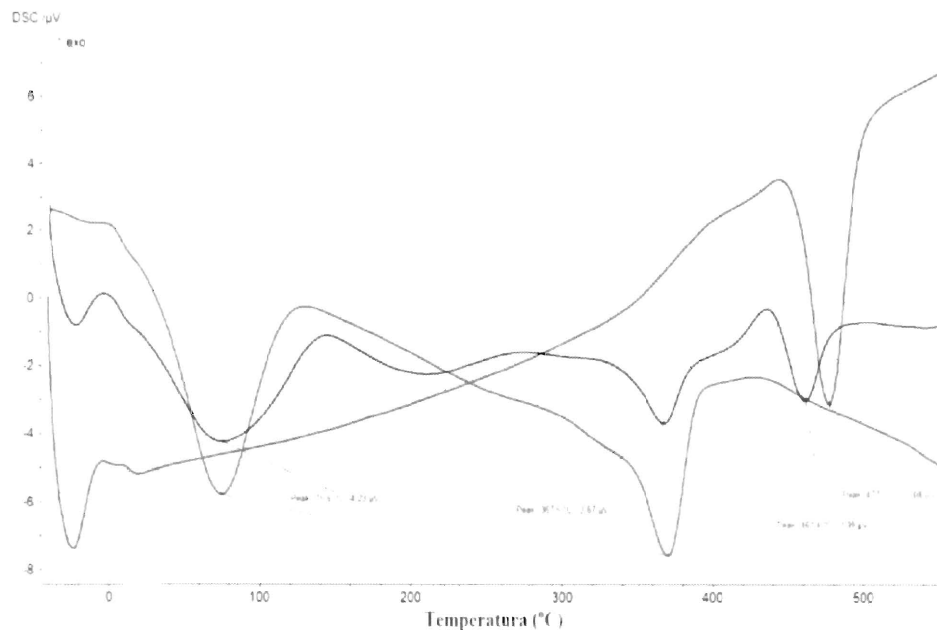


Figura 5

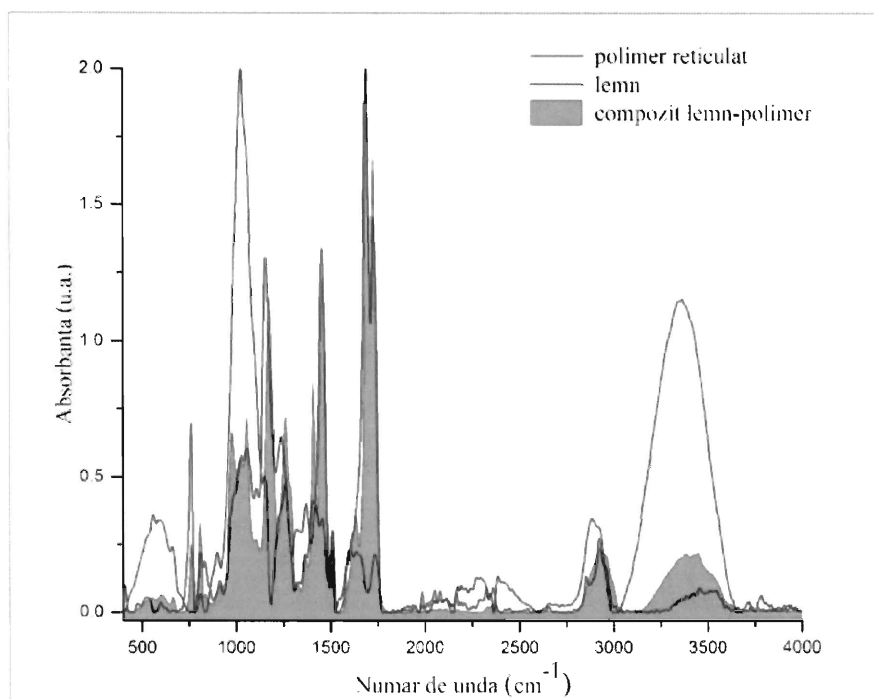


Figura 6

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE

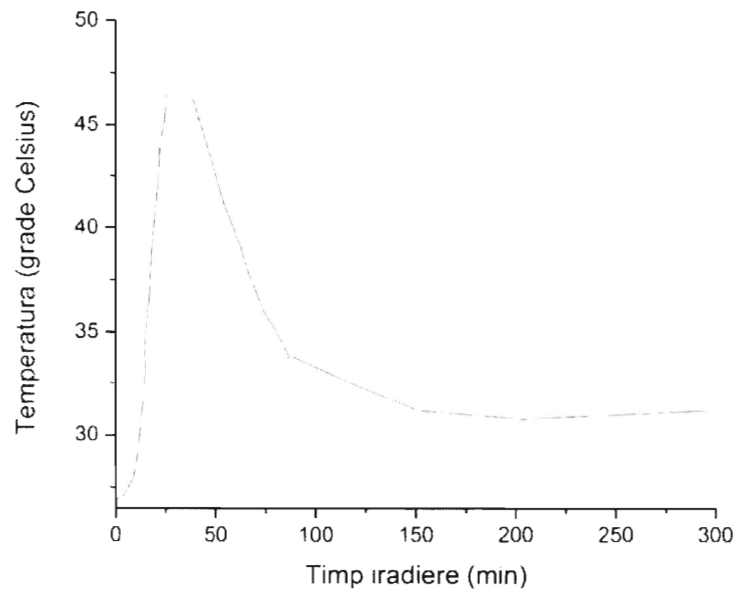


Figura 7

Silvana VASILCA
Marian VIRGOLICI
Mihalis CUTRUBINIS
Valentin MOISE