



Doctorand: Mihaela Margareta POP
Coducător Științific: Prof. Dr. Mihai TODICA

Rezumatul Tezei de Doctorat

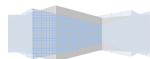
**STUDIUL SPECTROSCOPIC AL UNOR POLIMERI
DE UZ GENERAL SUB ACȚIUNEA UNOR
FACTORI FIZICI ȘI CHIMICI DEGRADANȚI**

Cluj-Napoca

2012

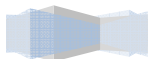
CUPRINS

INTRODUCERE	4
1. POLIMERI	7
1.1 Aspecte generale	7
1.2 Metode de degradare artificială	8
1.2.1 Degradarea termică	9
1.2.2 Degradarea mecanică	10
1.2.3 Degradarea radiativă	10
1.2.4 Biodegradare	11
1.2.5 Reciclarea polimerilor	11
2. CARACTERIZAREA SISTEMELOR STUDIATE	12
2.1 Polietilena de înaltă densitate (HPDE)	12
2.2 Polipropilena (PP)	13
2.3 Polisterenul (PS)	15
3. METODE DE INVESTIGARE	17
3.1 Interacțiunea radiației electromagnetice cu materialul iradiat	17
3.2 Spectroscopia Raman	18
3.2.1 Bazele spectroscopiei Raman	18
3.2.2 Descrierea aparaturii utilizate	21
3.3 Spectroscopia IR cu Transformata Fourier	22
3.3.1 Bazele spectroscopiei IR	22
3.3.2 Descrierea aparaturii utilizate	25
3.4 Rezonanța Magnetică Nucleară	25
3.4.1 Teoria clasică a fenomenului de rezonanță magnetică	26
3.4.2 Efectul Zeeman. Fenomenul de rezonanță magnetică	26
3.4.3 Măsurarea timpilor de relaxare prin metoda RMN	28
în impulsuri	30
3.4.4 Măsurarea timpului de relaxare spin-rețea în system rotator	33
3.4.5 Descrierea aparaturii utilizate	36
3.5 Rezonanța Electronică de Spin	38
3.5.1 Teoria clasică a fenomenului de rezonanță electronica de spin	38
3.5.2 Descrierea aparaturii utilizate	41
4. Rezultate Experimentale	44
4.1 Polietilena de înaltă densitate	44
4.1.1 Degradarea radiativă	44
4.1.1.1 Materiale folosite	44
4.1.1.2 Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin	45
4.1.1.3 Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	49
4.1.1.4 Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR	54
4.1.2 Degradarea termică	56
4.1.2.1 Materiale folosite	57
4.1.2.2 Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin	58
4.1.2.3 Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	59
4.2 Polistiren	65
4.2.1 Degradarea radiativă	65
4.2.1.1 Materiale folosite	65
4.2.1.2 Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin	65
4.2.1.3 Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	68
4.2.1.4 Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR	71
4.2.2 Degradarea termică	73
4.2.2.1 Materiale folosite	73



4.2.2.2	Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin	74
4.2.2.3	Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	75
4.3	Polipropilenă	78
4.3.1	Degradarea radiativă	78
4.3.1.1	Materiale folosite	78
4.3.1.2	Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin	78
4.3.1.3	Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	81
4.3.1.4	Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR	85
4.3.2	Degradarea termică	87
4.3.2.1	Materiale folosite	88
4.3.2.2	Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară	88
4.3.2.3	Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR	92
	CONCLUZII	93
	BIBLIOGRAFIE	93
	LISTA DE LUCRĂRI	101

Cuvinte cheie: polietilenă înaltă densitate, polistiren, polipropilenă, spectroscopie Raman, spectroscopie FT-IR, rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie RES, iradiere gamma, iradiere UV, iradiere X.



INTRODUCERE

În prezent, materialele polimerice ocupă un loc important în toate domeniile activității, fiind prezente din ce în ce mai mult la viața de zi cu zi. Factorii care generează degradarea polimerilor sunt factori fizici precum căldura, lumina și alte radiații de înaltă energie (raze X), tratamentele mecanice, ultrasunetele, factori chimici de tipul solvenților, gaze cum ar fi oxigenul și ozonul sau cu diferiți agenți biologici. Acești factori pot produce reacții de depolimerizare, de scindare a lanțului macromolecular, de oxidare etc. Toate acestea au ca urmare formarea de produși cu lanțuri macromoleculare mai scurte și deci cu proprietăți diferite față de produsele de bază. Producții obținute pot conține și grupări noi care modifică stabilitatea sau toxicitatea compusului macromolecular. Procesul de degradare este nedorit în prelucrarea și în exploatarea substanțelor macromoleculare. Aceste considerente fac ca subiectul tezei să fie unul de actualitate. Polimerii candidați pentru utilizări biomedicale trebuie să prezinte o serie de caracteristici legate de structura lor fizico-chimică și mecanică și de interacțiunea cu mediului fiziologic unde vor fi utilizați.

Deși se află la dispoziție un număr mare de materiale polimerice, biocompatibilitatea și proprietățile mecanice au restrâns sever numărul actual de polimeri ce pot fi folosiți în domeniul medical. În acest scop au fost selectați polimeri precum polietilena de înaltă densitate, polipropilena și polistirenul. Metodele de studiu selectate sunt rezonanța electronică de spin (RES), spectroscopie în infraroșu prin transformata Fourier – FTIR și Raman, rezonanța magnetică nucleară (RMN). Alegerea acestor metode a fost dictată de necesitatea caracterizării probelor din punct de vedere al comportamentului fizic și chimic la nivel microscopic și pentru evidențierea eventualelor modificări structurale la nivel molecular induse de aceste interacțiuni.

În timpul aplicațiilor, acești polimeri sunt supuși unor condiții solicitante cum ar fi, lumina, raze X, UV și gamma, tratamente termice, care pot induce modificări la scară macroscopică și microscopică. Scopul lucrării a fost tocmai investigarea acestor acțiuni în vederea stabilirii condițiilor optime de utilizare a acestora. În teză s-au efectuat studii preliminare pentru a stabili categoria celor mai importanți agenți degradanți cu posibile efecte asupra proprietăților acestor materiale. Lucrarea este structurată după cum urmează, introducere, o parte teoretică referitoare la materialele polimerice în general, caracterizarea sistemelor studiate, metode de investigare și aparatura folosită, o parte experimentală referitoare la rezultatele sistemelor studiate, concluzii și bibliografie.

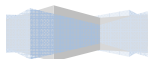
Introducerea prezintă o descriere sintetică a polimerilor și a principalelor caracteristici ale acestora. Descrierea este însoțită de figuri și ilustrații semnificative și trimiteri la referințe bibliografice din domeniu. Acest capitol face o introducere teoretică în studiul degradării polimerilor precum și o scurtă clasificare a acestora.

Caracterizarea sistemelor studiate a fost descrisă în capitolul al doilea. S-au prezentat polimerii studiați precum și informații legate de proprietățile lor fizico chimice, și aplicațiile practice ale acestora.

Metodele de investigare și aparatura folosită au fost descrise pe scurt în capitolul al treilea. Aparatura folosită constă din spectrometrul FT-IR, Raman, RMN și RES.

Capitolul *rezultate experimentale*, este structurat pe mai multe subcapitole care se referă la cei trei polimeri studiați, polietilena de înaltă densitate, polistirenul și polipropilena.

Lucrarea se încheie cu concluziile ce reies în urma acestui studiu și bibliografia utilizată.



REZULTATE EXPERIMENTALE

Datorită proprietăților fizico-mecanice deosebite, polimerii sintetici ocupă un loc important în toate domeniile de activitate fiind prezenți din ce în ce mai mult în viața cotidiană. Dată fiind diversitatea necesităților din domeniul medical și farmaceutic, biomaterialele polimerice sintetice (simple sau compozite) constituie un subiect actual și cu o dinamică deosebită. Sistemele studiate în această teză sunt HDPE (polietilena de înaltă densitate), PP (polipropilena) și PS (polistirenul).

1 Polietilena de înaltă densitate (HPDE)

Polietilena este des utilizată în domeniul medical datorită caracteristicilor fizice, chimice și mecanice pe care le posedă. Structura acesteia este următoarea (Figura 1).

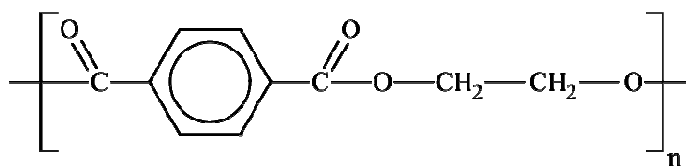


Figura 1 Structura moleculară a polietilenei de înaltă densitate.

Polietilena de înaltă densitate are catene liniare cu ramificații scurte, în număr redus, și se obține prin polimerizarea etilenei la presiune medie și joasă, folosind un catalizator de oxid de molibden sau trioxid de crom. De asemenea se obține prin polimerizarea Ziegler-Natta, utilizând drept catalizatori compuși de titan și conducând reacția la presiune atmosferică. HDPE are densitatea 0,94 – 0,96 g/cm³, un aspect albicios, opacă și mai puțin suplă.

1.1 Degradarea radiativă

5

Gradul de degradare radiativă depinde de lungimea de undă a radiației, de intensitatea și doza radiației, de condițiile iradierii și de structura polimerului iradiat. Este important ca în domeniul medical să fie eliminat orice risc de contaminare radioactivă. În studiul nostru,

proba de polietilenă a fost investigată din punct de vedere a stabilității fizice și chimice după ce a fost iradiată gamma, cu radiație X și UV cu diferite doze. Eșantioanele de HDPE au fost expuse la radiații gamma, UV respectiv radiații X, astfel, i) dozele acumulate la iradierea cu raze gamma au fost cuprinse între $D_1 = 79$ Gy și $D_2 = 8989$ Gy și anume 79; 890; 1399; 3561 și 8989 Gy, la o doză debit 5.3 Gy / h. Timpii de iradiere a eșantioanelor au variat între $t_1 = 1$ h30min și $t_2 = 45$ zile; ii) doza acumulată la iradierea cu raze X a fost 353 Gy, proba fiind iradiată pe parcursul a 12 zile; iii) polietilena înaltă densitate a fost iradiată UV cu o lampă VL la lungimea de undă 254 nm și intensitatea 76 mW/cm^2 timp de 1 h, 4h respectiv 30h la o distanță de 30 cm între lampă și probă.

a). *Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin*

În general iradierea cu radiații gamma respectiv X poate să producă excitări atomice sau moleculare, ionizări, ruperea legăturilor chimice sau modificări conformaționale [1]. Prin spectroscopia RES am urmărit eventualele modificări ale structurii microscopice a polietilenei. Este posibil ca în urma iradierii în această probă să se formeze radicali liberi sau să apară specii atomice cu stare de spin diferită [2]. Formarea radicalilor liberi în polietilena înaltă densitate iradiată gamma a constituit obiectul unor îndelungate studii [3-13]. S-a urmărit comparativ posibilul efect de modificare la scară moleculară după iradiere. Proba martor prezintă un semnal RES larg fără structură hiperfină. (vezi fig.2) [14].

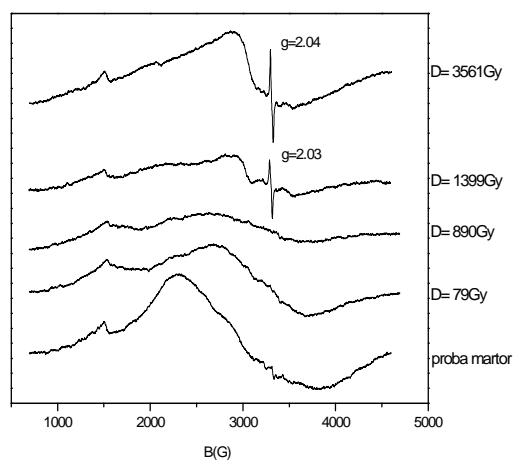
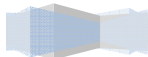


Figura 2. Spectrul RES al polietilenei înalta densitate iradiate gamma la diferite doze



Începând cu doze de iradiere de 1399 Gy, spectrul înregistrat prezintă adițional și un semnal îngust la o valoare a câmpului magnetic $B = 3300$ G și a factorului $g = 2,03$. Rezultă deci, că între $D = 79$ Gy și $D = 1399$ Gy apar electroni neîmperecheați asociați formării unor radicali liberi sau altor configurații energetice [15], unui efect de ionizare sau chiar ruperea unei legături [2]. Amplitudinea mică a semnalului nu permite decelarea unei structuri hiperfine. Este posibil ca sub acțiunea radiației gamma, un electron să fie eliberat dintr-o legătură chimică devenind astfel electron neîmperecheat. La creșterea dozei de radiație, acest semnal persistă, apare la aceeași valoare a câmpului, dar intensitatea lui crește. După ce expunerea încetează, sistemul relaxează (figura 3). Putem asocia acest efect cu un proces de recombinare, adică captarea electronului într-o legătură nesaturată [13,14].

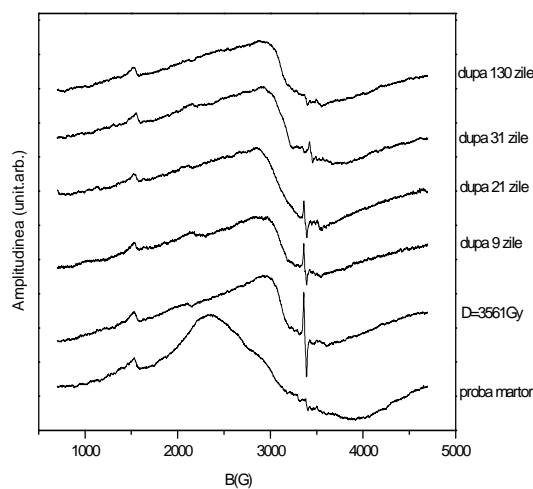
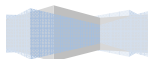


Figura 3. Spectrul RES la relaxare pentru polietilena înaltă densitate

În cazul eșantionului iradiat cu UV spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea iradierii. După 1h de iradiere semnalul este îngust și are o intensitate relativ mică (Figura 4) deci putem spune că apar electroni neîmperecheați [16]. La creșterea timpului de iradiere acest semnal persistă, dar crește în intensitate. Este posibil ca sub acțiunea radiației UV, un electron să fie eliberat dintr-o legătură chimică [8].



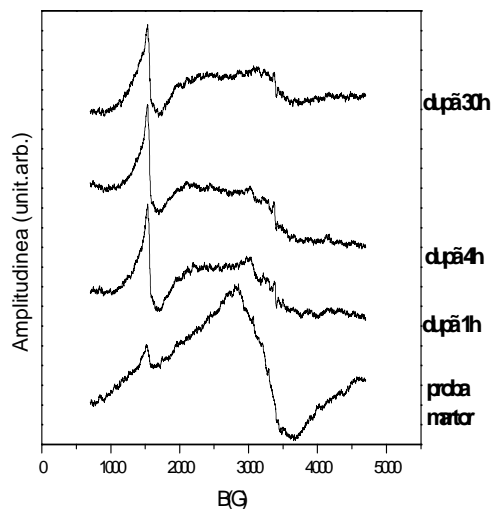
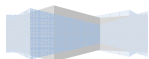


Figura 4. Spectrul RES al polietilenei înaltă densitate iradiată UV

b). Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară

În general, efectul agenților agresivi (radiații gamma sau X) induce modificări cum ar fi: afectarea organizării (afectarea stării cristaline sau amorfe), ruperea lanțurilor polimerice sau ruperea unor legături chimice [17-20]. Am analizat comparativ spectrele ^{13}C NMR respectiv spectrele ^1H NMR pentru eșantionul iradiat și cel neiradiat. Prin rezonanța ^{13}C CPMAS am studiat eventualele modificări structurale. În spectrul ^{13}C CPMAS al probei de polietilenă neiradiată se poate identifica un maxim de absorbție înalt și îngust la 32 ppm și un maxim de absorbție mai larg la 31 ppm [21-23] (Figura 5). Aceste maxime sunt asociate grupului metilen al componentei cristaline respectiv amorfe .



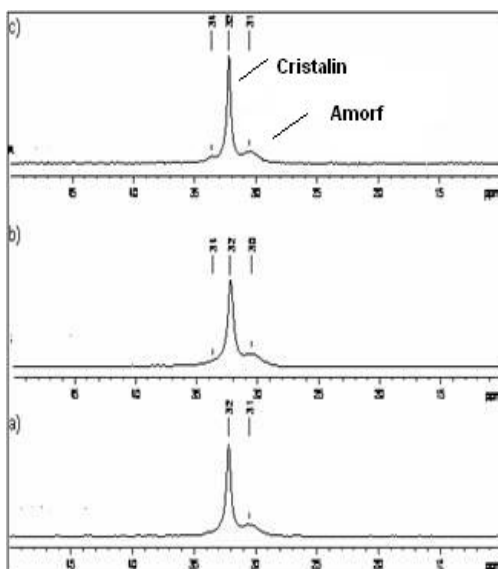
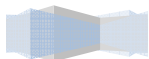


Figura 5. Spectrul CP/MAS ^{13}C RMN al polietilenei înaltă densitate a) în stare pură; b) iradiată gamma c) iradiată X.

După iradierea cu radiație gamma se observă o ușoară modificare a spectrului prin apariția unui peak suplimentar la 34 ppm. Acesta poate fi asociat unui efect de cross-linking în grupul carbon-carbon (C-C) [22-24]. În cazul iradierii cu radiație X, observăm apariția unui maxim de absorbție la 34 ppm atribuit fazei cristaline carbon-carbon (C-C). Intensitatea relativă a acestui maxim înregistrat la iradierea X a polietilenei este mai mare decât în cazul peak-ului înregistrat la iradierea gamma a aceleași probe. Luând în considerare faptul că doza de iradiere a fost de aproximativ 25 de ori mai mică în cazul iradierii X a probei, putem concluziona că acest tip de radiație produce o degradare semnificativ mai mare decât în cazul iradierii polietilenei cu radiație gamma [21]. Putem spune că iradierea X respectiv gamma a favorizat rearanjarea lanțurilor polimerice.

c). *Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR*

Radiația gamma conduce la degradarea polimerului pur [25-27]. Pentru a evidenția posibilele modificări la scară moleculară induse de iradiere s-a folosit metoda Raman și IR. În ceea ce privește spectrul Raman, benzile cele mai intense sunt următoarele: 1060 cm^{-1} și 1125 cm^{-1} C-C stretching band (banda de întindere) 1295 cm^{-1} CH twisting band (banda de răsucire), 1428 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ bending band (banda de îndoire), 2842 cm^{-1} și 2878 cm^{-1} -C-H stretching band (banda de întindere) [28]. (Figura 6).



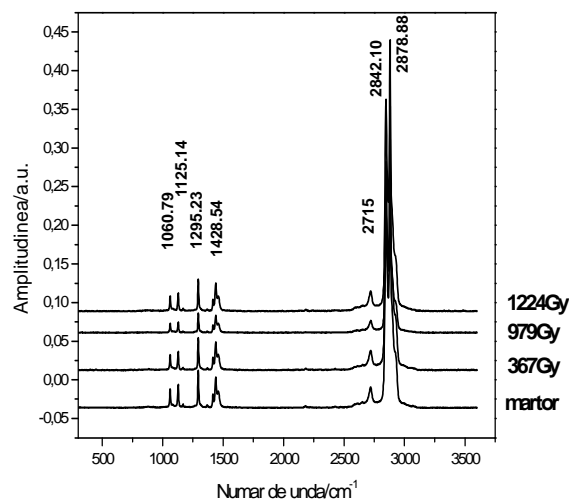


Figura 6. Spectrul Raman al polietilenei înaltă densitate la diferite doze de iradiere.

Benzile de vibrație apar la aceleași numere de undă pentru eșantionul iradiat gamma și cel neiradiat, deci putem spune că nu avem modificări în structura chimică a moleculei. În spectrul IR al polietilenei se disting cu ușurință benzi de absorbție puternice situate la 2846 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de alungire ale legăturilor C-H, 1474 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturilor C-H, 1461 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de deformare datorată grupărilor CH_3 și banda despicată situată la $733\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor lanțurilor lungi conținând 4 sau mai multe grupe CH_2 . [29-31]. Doubletul situat între $730\text{-}719\text{ cm}^{-1}$ corespunde regiunii cristaline a polimerului (Figura 7).

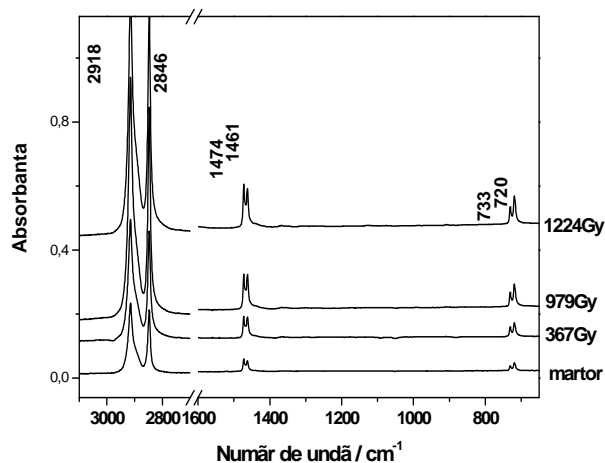
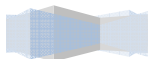


Figura 7. Spectrul IR al polietilenei înaltă densitate la diferite doze de iradiere



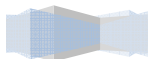
După iradierea gamma benzile de vibrație ale polietilenei înaltă densitate apar la aceleași numere de undă. Odată cu creșterea dozei, aceste benzi de vibrație cresc în amplitudine. Creșterea amplitudinii benzilor de vibrație este determinată de creșterea numărului de legături chimice implicate în astfel de vibrații. Mai multe legături chimice pot vibra când moleculele sunt libere ca să se miște. Un posibil efect al radiației γ este scindarea lanțurilor, având ca și efect creșterea dinamicii locale a lanțului polimeric.

1.2 Degradarea termică

La încălzire, polimerii suferă diferite modificări fizice și chimice însoțite de eliminare a produselor gazoase, lichide, schimbarea culorii. Reacțiile chimice ale polimerilor ce decurg la temperatura înaltă pot fi împărțite în 2 grupe, reacții ce decurg cu ruperea lanțului principal al macromoleculei și fără ruperea lanțului principal al macromoleculei [32-34]. S-au urmărit eventualele modificări ale structurii microscopice ale polietilenei în funcție de diferite tratamente termice (topirea la o temperatură de 240 °C, cicluri de încălzire-răcire, la temperatura de 134 °C, timp de 45 min. și imersia în azot lichid la o temperatură de -196 °C timp de 5 min.). La încălzirea polimerului, în unele locuri ale sistemului, energia mișcării termice devine egală cu energia legăturii chimice și legătura chimică se rupe. Una dintre legaturile stabile la acțiunea termică este legătura C-C. Prezența atomilor de H atașați legăturii C-C duce la micșorarea stabilității termice a legăturii C-C.

a). *Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin*

Am urmărit prin spectroscopie RES eventualele modificări ale structurii microscopice ale polietilenei în funcție de diferitele tratamente termice. Spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea tratamentului termic. S-a analizat comparativ proba martor cu cea degradată termic. Proba martor prezintă semnal RES fără structură hiperfină ceea ce înseamnă că nu există electroni neîmperecheați. Începând cu primul ciclu de încălzire, spectrul înregistrat prezintă un semnal suplimentar la o valoare a câmpului magnetic $B = 3350$ G, dar cu o intensitate mică. Amplitudinea mică a semnalului nu permite decelarea unei structuri hiperfine (Figura 8). Este posibil ca, în urma degradării termice să apară ruperi ale lanțurilor și oxidarea iar în unele cazuri realizarea unor cross-linkuri [2-3]. Acest fenomen este însoțit de apariția unui electron neîmperecheat.



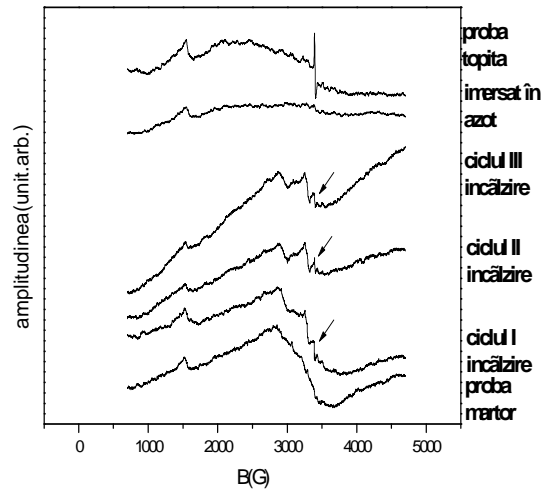


Figura 8. Spectrul RES al polietilenei înaltă densitate în urma degradării termice

Comportamente asemănătoare prezintă și proba de polietilenă topită. Atâta doar că intensitatea semnalului este mai mare și acest semnal apare tot la aceeași valoare a câmpului magnetic $B=3350$ G. În cazul eșantionului imersat în azot lichid semnalul RES a dispărut complet.

b). Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară

Modificarea timpului de relaxare spin-spin, T_2 este asociat în general cu modificarea mobilității lanțurilor polimerice. Această mobilitate poate să fie determinată fie de ruperi de lanțuri polimerice, fie de modificări a vecinătății acestor grupuri. Comparativ, eșantionul martor cu cel tratat termic prezintă evoluții diferite ale magnetizării transversale, ceea ce înseamnă că fenomenele asociate componentelor cristaline și amorse suferă modificări .

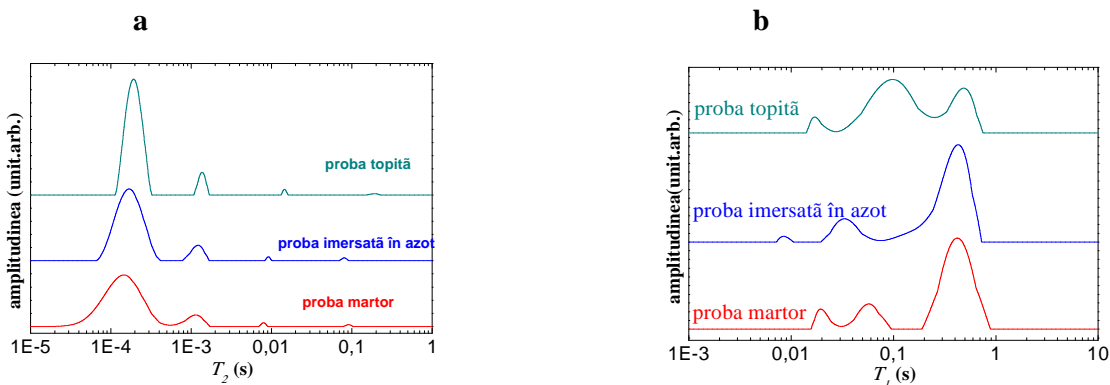
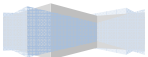


Figura 9. Ponderea timpului de relaxare a) spin-spin; b) spin-rețea pentru polietilena înaltă densitate tratată termic.



Toate curbele de distribuție din spectrul Laplace ale timpului de relaxare spin-spin prezintă 4 peak-uri. Peak-ul principal este localizat la cele mai joase valori ale T_2 , în jurul valorii de 200 μ s, și caracterizează o mobilitate redusă a lanțurilor și poate fi asociat cu faza cristalină a polietilenei (Figura 9a). Al doilea peak situat între 1-2ms caracterizează o mobilitate a lanțurilor polimerice legate, prin urmare poate fi asociat ca fază amorfă a polietilenei. Cu un ordin de mărime mai mare se poate observa un peak asociat unor segmente ale lanțului de mobilitate, cum ar fi buclele din faza amorfă, în timp ce cu două ordine de mărime mai mare se pot observa peak-uri care pot fi asociate cu segmentele lanțului de polimer extrem de mobile, cum ar fi segmentele de terminare. Poziția vârfurilor în distribuțiile T_2 pentru polietilena imersată în azot lichid corespunde cu cea a polimerului pur. Totuși, efectul unei imersii de 5 minute în azot lichid conduce la o distribuție a lanțurilor mai organizată în faza cristalină și amorfă. Cea mai mare omogenizare este produsă de topirea de HDPE. Acest tratament va crește și mobilitatea buclelor libere și finale din faza amorfă. În curbele de distribuție din spectrul Laplace ale timpului de relaxare spin-rețea doar 3 peak-uri pot fi observate (figura 9b), și acestea pot fi asociate din dreapta înspre stânga (valori T_1 descrescătoare) cu fazele cristalină, intermediară și amorfă ale HDPE [24]. Topirea distruge o parte semnificativă din faza amorfă și cristalină și crește densitatea rețelei de polietilenă intermediară.

2. Polistirenul (PS)

Polistirenul este un material termoplastic format din macromolecule liniare neramificate. A apărut ca produs comercial în 1937 și este un material alb, transparent și bun izolator electric. Formula chimică a polistirenului este reprezentată în figura 10. Polistirenul se obține prin polimerizarea radicalică a stirenului, în prezența unui catalizator sau în absența sa, dacă stirenul nu este amestecat cu inhibitori de polimerizare.

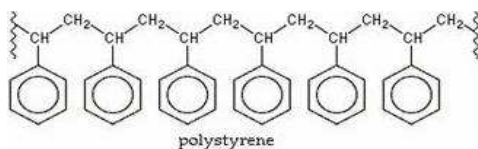


Figura 10. Structura moleculară a polistirenului

2.1 Degradarea radiativă

Studiile efectelor radiațiilor ionizante de înaltă energie (gamma și X), în special pe dispozitive medicale care au în componența lor polistiren, sunt în creștere datorită cererilor de sterilizare medicală. În stare solidă, eșantionul de polistiren a fost expus la radiații gamma, respectiv UV. Iradierea gamma a fost efectuată folosind o sursă de ^{60}Co la o doză debit de 5,3 Gy/h, dozele acumulate fiind cuprinse între 367 Gy și 8989 Gy, timpii de iradiere variind între 1 oră și 67 zile. O parte din probele de polistiren a fost iradiată cu radiații X acumulând o doză de 367 Gy timp de 13 zile. Tot în acest studiu am iradiat UV eșantionul de polistiren cu o lampă VL la lungimea de undă 254 nm timp de 1h, 4h respectiv 30 h [35].

a). Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin

Prin RES s-a urmărit detecția radicalilor liberi formați în timpul iradierii gamma în probă. Spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea iradierii. S-a analizat comparativ proba neiradiată cu cea iradiată gamma (figura 11). Spectrul polistirenului neiradiat prezintă un semnal singular fără structură hiperfină. Acest semnal larg este centrat la valoarea $B = 3500$ G. Nu constatăm modificări semnificative ale spectrului în funcție de doza de iradiere. Acest rezultat indică faptul că nu apar electroni liberi.

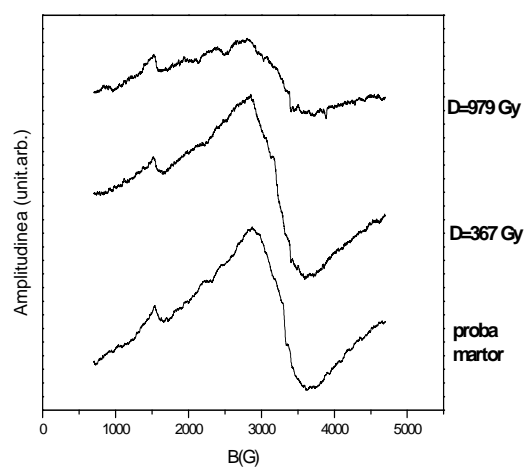
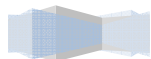


Figura 11. Spectrul RES al polistirenului iradiat gamma la diferite doze



În cazul eșantionului iradiat UV spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea iradierii. În proba martor se observă apariția unui semnal larg centrat la 3400 G (Figura 12). După 1h de iradiere semnalul este îngust și are o intensitate relativă mică, deci putem spune că se modifică vecinătatea electronului neîmperecheat.

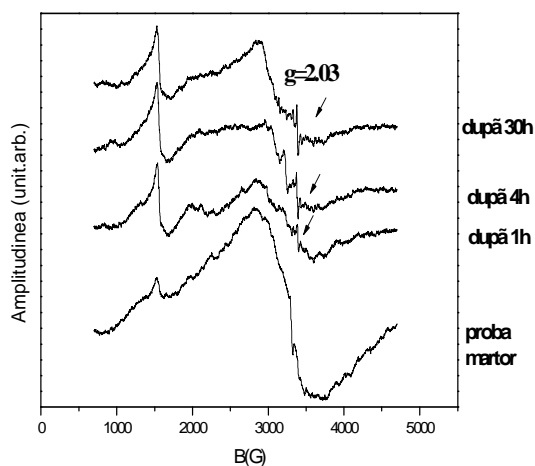


Figura 12. Spectrul RES al polistirenului iradiat UV la diferiți la diferiți timpi de iradiere.

La creșterea timpului de iradiere acest semnal persistă, dar crește puțin în intensitate. Valoarea câmpului magnetic este aceeași indiferent de timpul de iradiere al probei. Este posibil ca sub acțiunea radiației UV, un electron să fie eliberat dintr-o legătură chimică. Putem presupune un efect de ionizare sau chiar ruperea unei legături [36-37].

b). *Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară*

Am urmărit comparativ posibilul efect de modificare la scară microscopică după iradierea gamma respectiv X prin metoda CP MAS NMR. Eșantionul neiradiat prezintă importante maxime identificate la 145 ppm și 128 ppm asociate grupării carbon aromatic [38-39]. După iradiere, semnalul RMN prezintă aceleași maxime la aceleași valori ale frecvenței de rezonanță dar cu amplitudinea mai mică (Figura 13).

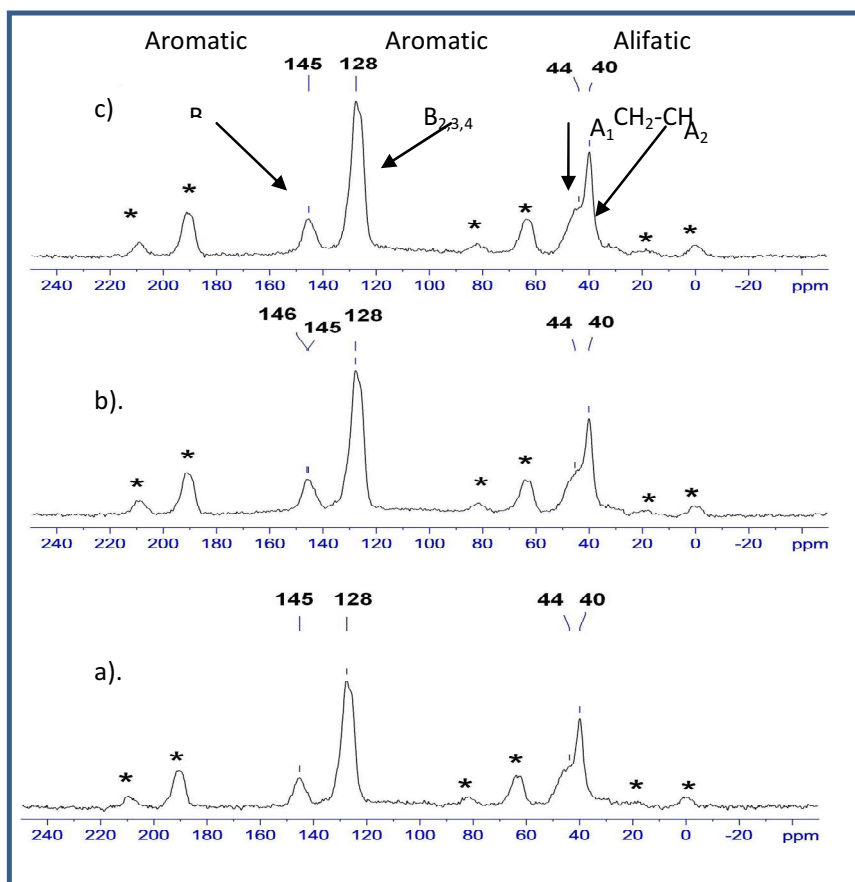


Figura 13 Spectrul RMN CP MAS al ^{13}C pentru polistiren
 a) în stare pură; b) iradiat gamma; c) iradiat cu raze X

Scăderea intensității liniilor este asociată în general cu scăderea numărului de spini care dau semnal de rezonanță eventual o parte din molecule au fost rupte chimic, rezultatul fiind monomeri sau precursori monomerici care dau semnal în alt domeniu decât cel studiat. Prin urmare, până la doză de iradiere $D = 979 \text{ Gy}$ nu putem semnala modificări ale legăturilor chimice. Nu avem modificări structurale ale monomerului, totuși este posibil să apară modificări conformaționale ale vecinătății lanțului polimeric cu repercursiuni asupra dinamicii. În etapa următoare s-a urmărit efectul radiațiilor asupra timpului de relaxare a diferitelor grupări funcționale, aromatice și alifatic. S-a măsurat relaxarea carbonului ^{13}C pentru grupul alifatic și cel aromatic. Proba iradiată gamma și cea neiradiată prezintă evoluții diferite ale magnetizării transversale, la fel și între grupurile aromatice și alifatic există deosebiri. Se poate observa o scădere generală a timpului de relaxare după iradiere. Timpul corespunzător grupării aromatice este redus la jumătate în cazul polistirenului iradiat gamma,

în timp ce o scădere mai rapidă, de aproximativ 5 ori, are loc pentru a doua componentă a aceleași grupări (Tabel 1).

Proba	C aromatic		C metilen-metin
	$T_{1\rho}$ (ms)	$T_{1\rho}$ (ms)	$T_{1\rho}$ (ms)
PS neiradiat	1,9	81,3	63,8
PS iradiat gamma	0,7	14,3	32,7

Tabel 1

Deci timpul de relaxare scade odată cu iradierea. La fel se observă și în cazul carbonului din grupul metilen-metin, unde timpul ajunge la jumătate. Toate aceste rezultate pot fi asociate cu un efect redus de cristalizare indus de iradiere. Modificarea timpului de relaxare este asociată în general cu modificarea mobilității lanțurilor polimerice [40-45].

c). Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR

Pentru a evidenția posibilele modificări induse de iradiere s-a folosit metoda Raman și IR. Eventualele interacțiuni la nivelul polimerului pot fi cercetate prin compararea spectrului probelor în stare inițială și după iradiere. Aceste spectre sunt redată în figura 14.

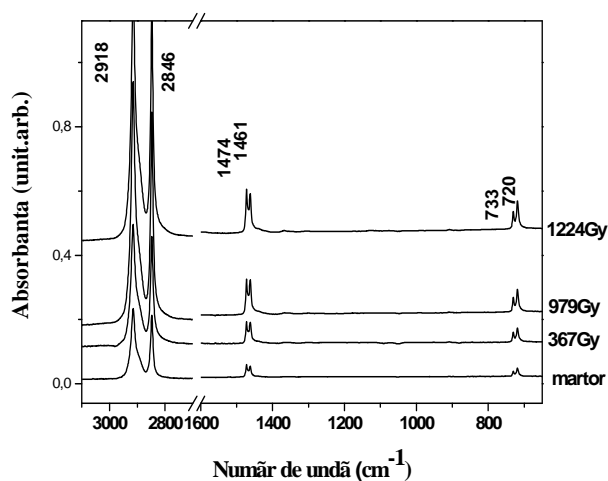
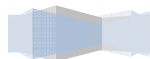


Figura 14. Spectrul IR al polistirenului la diferite doze de iradiere gamma.



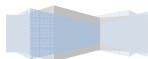
Se observă că spectrul polistirenului în stare pură conține benzi bine definite în domeniul 720–2900 cm^{-1} . Inelul aromatic C_6H_5 generează benzi de vibrație mai mari de 3000 cm^{-1} . Aspectul și amplitudinea spectrului sunt foarte puțin modificate și benzile de vibrație apar la aceleași numere de undă, ca și pentru proba martor. Se observă că odată cu creșterea dozei de iradiere, cresc intensitățile Raman ale benzilor, benzile rămânând la aceleași numere de undă [46-48]. Creșterea intensității benzilor de vibrație este determinată de creșterea numărului de legături chimice implicate în astfel de vibrații.

2.2 Degradarea termică

Absorbția de energie prin încălzire poate determina fenomene reversibile sau ireversibile ce conduc la modificarea parametrilor fizico-mecanici sau în cazul încălzirii în prezența oxigenului din atmosferă cu modificarea proprietăților chimice. Polistirenul a fost supus diferitelor tratamente termice după cum urmează, încălzire până la atingerea temperaturii de topire 250 $^{\circ}\text{C}$; imersie în azot lichid la o temperatură de -196 $^{\circ}\text{C}$. Probele astfel tratate au fost aduse la temperatura mediului ambiant. S-a urmărit prin spectroscopie RES, RMN eventuala modificare a structurii microscopice a polistirenului supus la aceste tratamente termice.

a). *Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin*

Este posibil ca în urma degradării termice în această probă să se formeze radicali liberi sau să apară specii atomice cu stare de spin diferită. Am urmărit prin spectroscopie RES eventualele modificări ale structurii microscopice ale polistirenului în funcție de diferite tratamente termice. Spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea tratamentului termic. S-a analizat comparativ proba martor cu cea tratată termic. Proba martor prezintă semnal RES larg fără structură hiperfină (Figura 15). În cazul polistirenului topit, spectrul înregistrat prezintă un semnal suplimentar la o valoare a câmpului magnetic $B = 3450 \text{ G}$, dar cu o intensitate scăzută. Această intensitate mică nu permite decelarea unei structuri hiperfine. Putem spune că în urma degradării termice pot apărea ruperea lanțurilor [49-50]. La temperaturi de peste 250 $^{\circ}\text{C}$, polimerul suferă procese de degradare termică.



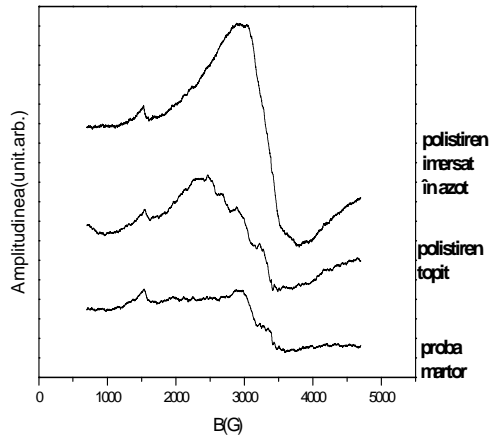


Figura 15. Spectrul RES al polistirenului în urma degradării termice

b). Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară

Prin această metodă s-a urmărit comparativ posibilul efect de modificare la scară moleculară a polistirenului după diferite tratamente termice. Pentru observarea eventualelor modificări de dinamică locală am efectuat măsurători de timp de relaxare spin-spin T_2 (Figura 16a) și timp de relaxare spin-rețea T_1 (Figura 16b). Observăm mici diferențe între proba martor și probele tratate termic.

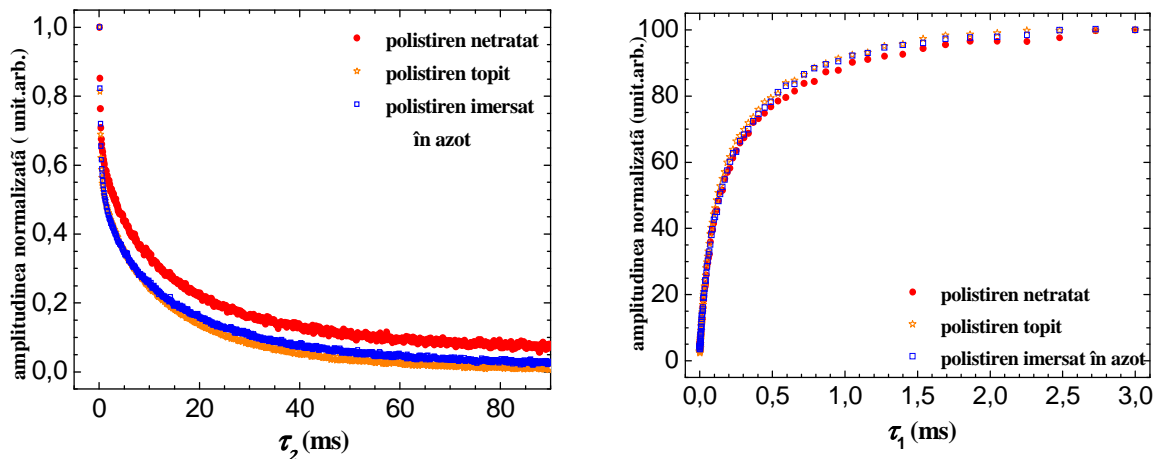
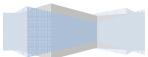


Figura 16. Evoluția magnetizării a).transversale, b).longitudinale a polistirenului la diferite tratamente termice în funcție de timp



Tipul probei	Timp de relaxare spin-spin T_2 (s)	Timpde relaxare spin-rețea T_1 (ms)
Polistiren pur	0,44	53,87
Polistiren topit	0,50	55,98
Polistiren imersat în azot	0,43	40,41

Tabel 2.

În ceea ce privește timpul de relaxare, între proba martor și cea imersată în azot lichid diferențele sunt relativ mici (Tabel 2). Proba topită prezintă o relaxare mai lungă, deci putem trage concluzia că prin topire a fost favorizată dinamica lanțurilor polimerice (ruperea legăturilor chimice) [42]. Stările cu dinamică mai ridicată au pondere mai mare după topire.

3. Polipropilena (PP)

Polipropilena este un polimer foarte asemănător cu polietilena. Este un material solid, de culoare albă, termoplastic. Structura moleculară a polipropilenei este reprezentată în figura 17. Ca și polietilena ea poate fi considerată ca și o hidrocarbură macromoleculară saturată (masa moleculară –80 000 – 200 000). Este un polimer stabil la mediile agresive.

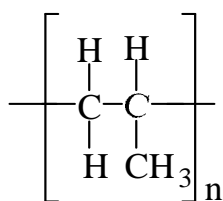
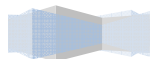


Figura 17. Structura moleculară a polipropilenei

Spre deosebire de polietilenă, ea devine moale la o temperatură mai înaltă (de 160-170 °C). Polipropilena este un material termoplastic interesant din punct de vedere al aplicațiilor biomedicale, datorită combinării unor proprietăți fizice și chimice (bună rezistență chimică și termică, bune proprietăți mecanice și electrice) cu o prelucrare ușoară.



3.1 Degradarea radiativă

Există, în esență, două modalități pentru generarea de radicali liberi într-un lanț polimeric metode chimice și de iradiere cu ajutorul undelor electromagnetice de energie medie și mare. Radiațiile gamma și X produc ionizarea în toate solidele.

a). *Investigarea prin Rezonanță Electronică de Spin*

Rezonanța electronică de spin a fost folosită pentru a interpreta calitativ apariția radicalilor liberi formați în urma iradierii gamma. Formarea de radicali liberi în polipropilena expusă la radiații gamma a fost obiectul unui număr mare de studii de specialitate [51-53]. Spectrele RES au fost înregistrate imediat după încetarea iradierii. S-a analizat comparativ proba neiradiată cu cea iradiată. Proba martor nu prezintă un semnal concludent la un câmp magnetic $B = 3400$ G. La doza de iradiere de 367Gy, spectrul înregistrat prezintă un semnal îngust. Valoarea câmpului magnetic este aceeași 3400 G și factorul giromagnetic $g = 2,01$. Rezultă deci, că apar primii electroni neîmperecheți. Intensitatea mică a semnalului nu permite decelarea unei structuri hiperfine. Este posibil ca sub acțiunea radiației gamma, un electron să fie eliberat dintr-o legătură chimică devenind astfel electron liber. La creștere dozei de radiație, acest semnal persistă, apare la aceeași valoare a câmpului, dar intensitatea semnalului crește (Figura 18).

Observăm că la o valoare a dozei $D = 1224$ Gy, valoarea câmpului magnetic este tot $B = 3400$ G, în schimb amplitudinea crește, putem presupune astfel creșterea numărului de electroni liberi, eventual chiar proces de ionizare.

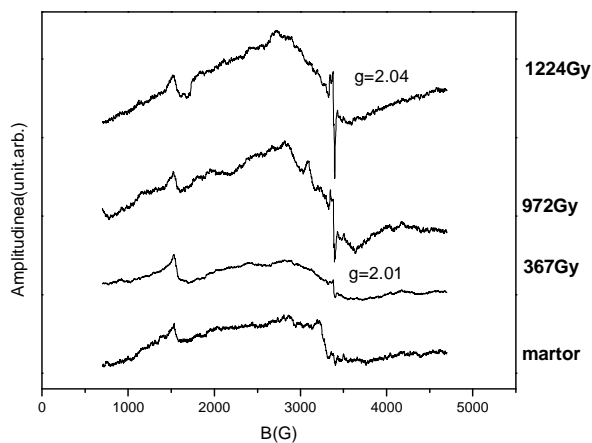
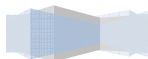


Figura 18. Spectrul RES al polipropilenei la diferite doze de iradiere gamma.



b). Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară

Pentru a evidenția modificările induse de efectul radiațiilor gamma respectiv X asupra polipropilenei, am analizat comparativ eșantionul iradiat gamma la doza de 8989 Gy respectiv iradiat cu raze X la doza de 353 Gy cu cel neiradiat. În spectrul RMN CP MAS al probei neiradiate se pot identifica un maxim de absorbție înalt și îngust la 26 ppm asociat grupării CH și un maxim de absorbție mai larg la 44 ppm asociat grupării CH₂, respectiv 21 ppm asociat grupării CH₃ (Figura 19a). După iradierea cu raze gamma observăm o ușoară modificare a spectrului prin apariția unui peak suplimentar la 32 ppm (Figura 19b). Acesta poate fi asociat unui efect de corss-linking în grupul carbon-carbon (C-C) [54-56]. Doza de iradiere a fost de aproximativ 25 de ori mai mică în cazul iradierii cu raze X a probei.

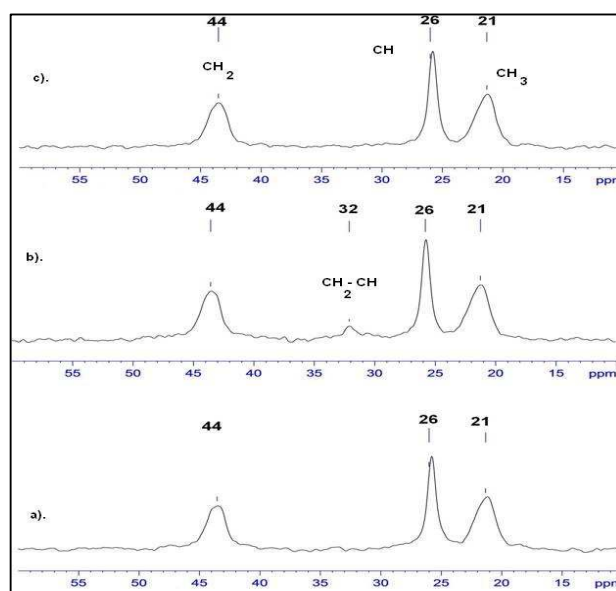


Figura 19. Spectrul RMN CP MAS ¹³C al polipropilenei
 a) în stare pură; b) iradiată gamma; c) iradiată cu raze X

Spectrul RMN CP MAS al probei iradiate cu raze X este prezentat în figura 19c. și se observă că este identic cu spectrul probei neiradiate. La fel ca și în cazul polistirenului acest tip de radiație produce o degradare semnificativ mai mare decât în cazul iradierii cu radiații gamma.

c). *Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR*

Spectroscopia Raman furnizează informații despre structura moleculară a materialului [57]. Efectele degradării radiative a polipropilenei pot determina modificarea spectrelor de vibrație observate prin spectroscopia Raman. Un obiectiv al studiului nostru a fost analiza spectrelor Raman și IR pentru proba expusă la diferite doze ale radiației gamma. Se observă că, spectrul IR al polipropilenei nesupusă iradierii gamma conține benzi bine definite în domeniul $800\text{-}2954\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi sunt redate în figura 20. Cele mai intense benzi sunt atribuite după cum urmează: $2954\text{-}2832\text{ cm}^{-1}$ -C-H îndoire (stretching vibration) și $1457\text{-}1166\text{ cm}^{-1}$ -C-H deformare [58]. Dubletul situat la $972\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ a fost atribuit porțiunii amorphe a polipropilenei.

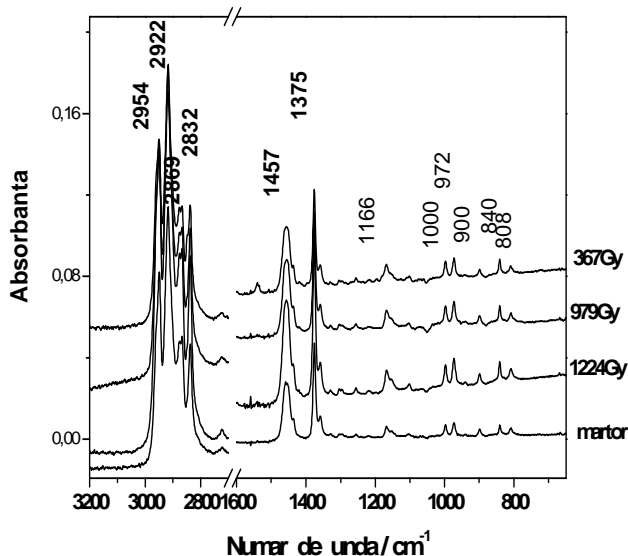
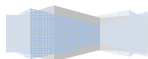


Figura 20. Spectrul IR al polipropilenei la diferite doze de iradiere gamma.

În cazul probei iradiate gamma, se observă că benzile de vibrație apa la aceleași numere de undă, dar amplitudinea lor crește odată cu creșterea dozei de radiație gamma. Creșterea intensității benzilor de vibrație este determinată de numărul de legături chimice implicate în astfel de vibrații. Un posibil efect al radiației gamma este scindarea lanțurilor, având ca efect creșterea dinamicii locale a lanțului polimeric [58-61]. În figura 21 este prezentat spectrul Raman al polipropilenei la diferite doze de iradiere gamma. Spectrul polipropilenei în stare inițială conține benzi vibraționale bine definite în domeniul $390\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.



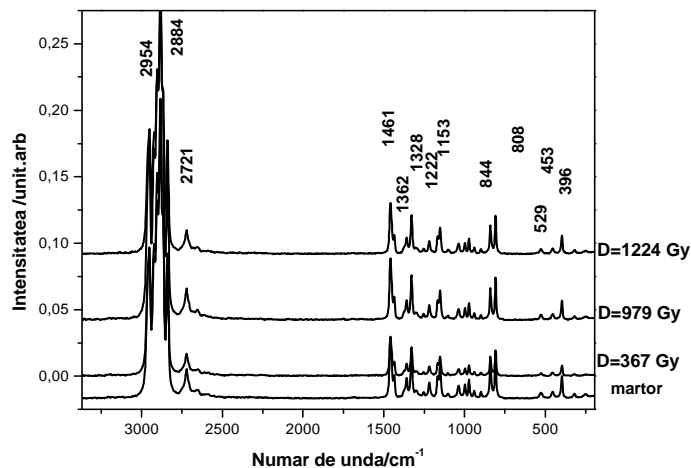


Figura 21. Spectrul Raman al polipropilenei la diferite doze de iradiere gamma.

Diferențele dintre spectrele la diferite doze de radiații sunt mici. Aspectul și amplitudinea spectrului sunt foarte puțin modificate, benzile de vibrație apar la aceleași numere de undă, ca și pentru proba neiradiată, doar că amplitudinea lor crește odată cu creșterea dozei de radiație

3.2 Degradarea termică

Multi polimeri la temperatura înaltă suferă schimbări fizice considerabile care nu sunt însoțite de ruperea legăturii chimice. La încălzirea acestor polimeri are loc eliminarea substituentului transformându-se într-un polimer mai stabil. Cele mai termostabile sunt substanțele macromoleculare cu structură liniară. Mai puțin stabili sunt polimerii ramificați. În etapa următoare eșantioanele de polipropilenă au fost supuse unor procese de încălzire până la atingerea temperaturii de topire 240 °C, după care au fost răcite până la temperatura mediului ambiant. Tot în acest studiu, am efectuat 3 cicluri încălzire-răcire, la temperatura de 134 °C, timp de 45 min., probele fiind apoi răcite la temperatura camerei. Pentru a urmări eventualele modificări a structurii microscopice a polimerului studiat în urma acestei degradări, probei i s-au administrat șocuri termice prin imersia în azot lichid la o temperatură de -196 °C timp de 5 min, urmând a fi adusă apoi la temperatura mediului ambiant. Pe toate aceste probe am efectuat măsurători RMN, IR și Raman, comparând spectrele înregistrate cu spectrul probei martor.

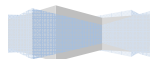
a). Investigarea prin Rezonanță Magnetică Nucleară

Prin Rezonanța Magnetică Nucleară am dorit să urmărim eventualele modificări de dinamică locală în urma degradării termice, am efectuat măsurători de timp de relaxare al protonului spin-spin, T_2 , prin metoda CPMG și timp de relaxare spin-rețea, T_1 , prin metoda recuperării magnetizării longitudinale la saturație. Timpii de relaxare ai magnetizării transversale respectiv timpul de relaxare a magnetizării longitudinale, ai probei de polipropilenă la diferite tratamente termice sunt prezentați în tabelul 3.

Tipul probei	Timp de relaxare spin-spin T_2 (s)	Timp de relaxare spin-rețea T_1 (s)
Proba netratată	0,15	9,8
Proba topită	0,24	15,56
Proba imersată în azot	0,20	10,67

Tabel 3

Se observă o foarte mică diferență în cazul timpului de relaxare spin-spin pentru probă după tratament termic. Putem asocia acestor diferențe mici schimbări ale dinamicii locale. În acest caz, aceste măsurători de timp de relaxare spin-spin pun în evidență efecte ale tratamentului termic asupra polipropilenei. În cazul relaxării magnetizării transversale, timpul de relaxare spin-rețea pentru proba topită este mai mare ($T_1 = 15,56$ s) față de proba netratată ($T_1 = 9,8$ s). Proba topită prezintă o relaxare mai lungă, deci putem concluziona că, prin topire a fost favorizată dinamica lanțurilor polimerice, adică ruperea legăturilor chimice.



b). *Investigarea prin Spectroscopie Raman și IR*

Spectroscopia Raman furnizează informații privind stările de vibrație moleculară. Am făcut această analiză deoarece am vrut să vedem eventualele modificări induse de tratamentele termice. Am comparat spectrele Raman ale probei în stare inițială și după repetate cicluri de încălzire. Spectrul polipropilenei în stare inițială conține benzi vibraționale bine definite în domeniul $808\text{-}840\text{ cm}^{-1}$. Benzile de la 808 și 840 cm^{-1} sunt corelate cu starea de cristalinitate a probei. Astfel, la 808 cm^{-1} banda vibrațională este atribuită lanțului “helix” din structura “cristalină” iar la 840 cm^{-1} este un dublet cu două componente, atribuite astfel, 840 cm^{-1} , lanțuri mai scurte helix și la 830 cm^{-1} lanțuri “ne-helice”. În această regiune, spectrele arata ca în figura 22.

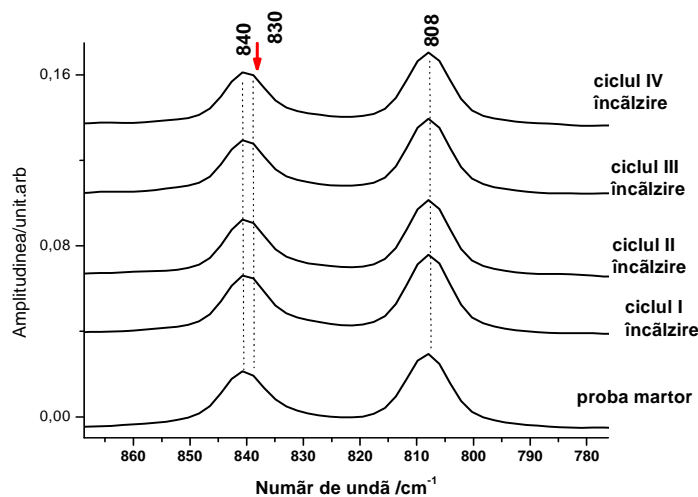
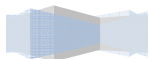


Figura 22. Spectrul Raman al polipropilene la diferite cicluri de încălzire.

Aceste benzi apar și în cazul probei supuse tratamentului termic [61-62]. Cristalinitatea nu s-a modificat la tratamentele respective.



CONCLUZII

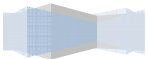
Metodele folosite (RES, RAMAN, IR și RMN) pun în evidență efecte ale degradării asupra polimerilor analizați.

Efectul radiației X și gamma asupra polietilenei este același ca și cel al radiației UV, favorizează procesul de reorganizare structurală. Prin analiza spectrelor RES ale probei iradiate gamma și ale celei neiradiate observăm că, începând cu doza $D=1399\text{Gy}$ apar primii electroni neîmperecheați, deci avem un efect de ionizare sau chiar ruperea unor legături chimice. Amplitudinea mică a semnalului nu permite decelarea unei structuri hiperfine. După ce expunerea la radiații gamma încetează, polietilena relaxează, ceea ce indică un fenomen de recombinație a radicalilor liberi. Timpii de relaxare spin-spin T_2 și spin-rețea T_1 măsurați prin rezonanța magnetică nucleară evidențiază modificări ale mobilității lanțurilor polimerice. Analiza Raman a probei de polietilenă iradiată gamma cu doze până la 1224 Gy nu indică modificarea structurii chimice. În urma degradării termice apare ruperea lanțurilor polimerice, iar efectul imersiei în azot lichid duce la o distribuție mai organizată a fazelor cristaline și amorfe. Cea mai mare omogenitate este produsă prin topirea probei. Procesul de topire distruge o parte semnificativă din faza amorfă și cristalină și crește densitatea rețelei de polietilenă intermediară. În ceea ce privește spectroscopia Raman nu apar modificări în urma iradierii. Benzile de vibrație apar la aceleași numere de undă înainte și după iradierea gamma, deci nu avem modificări în structura chimică a polietilenei.

Radiația gamma produce o degradare mai semnificativă decât radiația X în cazul polipropilenei, fapt confirmat prin RMN. Prin măsurarea și compararea timpilor de relaxare ai protonului, putem spune că sunt puse în evidență efecte ale iradierii gamma asupra polipropilenei. Analiza Raman a probei de polipropilenă după tratamentul termic nu indică nici o modificare a structurii chimice, nu s-a modificat cristalinitatea ei. Totuși prin spectroscopia Raman se observă un efect al radiației gamma asupra polipropilenei și anume creșterea dinamicii locale a polimerului.

În cazul polistirenului iradiat cu UV apare un efect de ionizare și chiar ruperea unor legături chimice, semnalat prin RES. Până la o doză a radiației gamma $D=979\text{ Gy}$ nu se semnalează modificări ale legăturilor chimice. Avem un efect redus de cristalizare indus de iradierea gamma, fapt confirmat prin RMN. Modificarea timpului de relaxare este asociată în general cu modificarea mobilității lanțurilor polimerice. Această mobilitate poate să fie

modificată fie prin ruperea unor lanțuri fie datorită modificării vecinătății acestora. Prin topire a fost favorizată dinamica lanțurilor polimerice. La temperatura de peste 250 °C polimerul suferă procese de degradare termică .

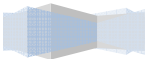


Bibliografie selectivă

1. Z. M. Da Costa, W. M. Pontuschka, V. Ludwig, J. M. Giehl, *A Study base don ESR, XRD and SEM of signal induced by gamma irradiation in eggshell*, Radiation Measurements 42, 1233-1236, (2007).
2. P. Silva, C. Albano, R. Perera, *Use of Electron Paramagnetic Resonance to Evaluate The Behavior of Free Radicals in Irradiated Polyolefins*, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 28, 2, 79-90, (2008).
3. C. Albano, R. Perera, P. Silva, Y. Sanchez, C. Rosales, M. Becerra, *The effect of gamma Rays on Pes/ PAG blends*, Antec (2003).
4. P. Silva, C. Albano, D.Lovera, *Rev. Mex. Fis*, 49,192-194, (2003).
5. V. Simon, *Fizica biomaterialelor*, Presa Universitară Clujeană, (2002).
6. Y. Sanchez, A. Karam, M. Vargas, C. Albano, R. Perera, P. Silva, *Funcionalizacion de Polietileno de Alta Densidad con Dietil Maleato Utilizando Irradiacion Gamma*, Sociedad Venezolana de Quimica, 306-310, (2003).
7. C. Albano, R. Perera, P. Silva, Y. Sanchez, *Caracterizacion a Traves de FTIR y RPE de Diferentes Polietilenos Irradiados*, Sociedad Venezolana de Quimica, 375-378, (2003).
8. R. Perera, C. Albano, Y. Gonzales, P. Silva, M. Ichazo, *Polymer Degrad.Stabil*, 85,375-378, (2004).
9. P. Silva, C. Albano, Y. Gonzales, *Nuclear Instrum.Methods Phys. Res.*, 226, 320-326, (2004).
10. E. Catari, C. Albano, A. Karam, P. Perera, P. Silva, Y. Gonzales, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res.*, 236, 338-342, (2005).
11. P. Silva, C. Albano, A. Karam, M. Vargas, P. Perera, *Rev.Mex.Fils*, 52, 201-203, (2006).
12. SE. Bresler, EN. Kazbekov, EM. Saminski, *Vysokomol. Soedin*, 1, (1959).
13. B. Ranby, JF. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer Verlag, (1997).
14. G. Damian, *EPR Investigation of \square gamma Irradiated anti-emetic drugs*, Talanta, 0, 1-6, (2003).
15. M. Pop, L. Udrescu, O. Ponta, M. Todica, *Spectroscopic Study of Gamma Irradiated High Densitz Polyethylene*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Mathematics, Theoretical Mechanics. Physics, LVII (VXI), (2011).
16. B. Ranbz, JF. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag (1997)
17. H. Fumitaka, Z. Qingren, R. Kitaman, ^{13}C NMR Stuy of Radiation-Induced Cross-Linking of Linear Polyethylene , *Macromolecules*, 23, 997-980, (1990).
18. M. Todica, *Proprietăți fizice ale polimerilor*, Presa Universitară Clujeană, (2005)
19. D. E. Axelson, *High Resolution NMR Spectroscopy of Syntetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers, (1986).
20. W. L. Earl, D. L. VaderHart, *Macromolecules*, 12, 762, (1979).
21. A. L. Cholly, W. M. Ritchey, J. L. Koenig, *Investigation of the effect of Gamma –Radiation on High-Density Polyethylene by Solid State Magic-Angle ^{13}C NMR Spectroscopy*, Macromolecular Science Department 41,8, (1987).
22. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric System*, Inter Science 62
23. D. Moldovan, M. Pop, R. Fechete, A. Baudouin, M. Todica, *Investigation of the Effects of Degradation of High Density Polyethylene by ^{13}C NMR Spectroscopy and ^1H Relaxometry* , *Studia UBB Chemia*, LVI, 3, 5-13, (2011).
24. M. Ilcin, O. Hola, B. Bakajova, *FT-IR study of gamma–radiation induced degradation of polyvinyl alcohol and PVA*, *J.Radioanal Nucl. Chem*, (2008).
25. F. Cataldo, O. Ursini, E. Lilla, *J. Radioanal Nucl. Chem*, 275, (2008).
26. M. Pentimalli, D. Capitani, A. Ferrando, D. Ferri, *AL Polymers*, (2000).
27. C. Albano, R. Perera, P. Silva, *Polymer Bull*, 51, (2003).
28. R. Kitamaru, F. Horii, *Macromolecules*, 19,636, (1986).
29. A. L. Choly, PhD Thesis, Case Western Reserve University, (1983).
30. D. W. Hahn, D. L. Wofarth, N. L. Parks, *Analysis of polyethylene wear debris using micro Raman*
31. S. Astilean, *Metode și Tehnici Moderne de Spectroscopie Optică*, Casa Cărții de Știință, (2002).
32. W. Schnabel, *Polymer degradation, principles and practical application*, Hanser-Macmillen, (1981).

33. T. Czvikovszki, *Recycling and treatment of plastics waste*, Iaea-Tecdod, (1998).
34. R. Fechete, D. Demco, D. Moldovan, R. Chelcea, E. Culea, *Rezonanță Magnetică Nucleară*, Risoprint, 2010
35. M. Pop, L. Daraban, P.V., Winkel, M. Todica, *Absorbtion experiments of and radiation in polymers*, Studia Universitatis Babes- Bolyai, Physica, LV1 , (2010).
36. R. Mathews, Intern. Journal Appl.Radiation Isotopes, 33, (1982).
37. M. Ikeya, *New application of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy*, World Scientific, (1993).
38. M. Li, C. Li, B. Zhang, W. Huang, A. Men, B. He, *Eur. Polym. J.*(1998).
39. T. Nakaoki, M. Kobayashi, *J. Mol. Struct.*343, (2003).
40. M. Todica, *Metode aplicative de rezonanță magnetică nucleară*, Presa Universitară Clujeană, (2001).
41. E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*, 35, (1994).
42. M. Pop, S. Traian, L. Daraban, R.Fechete, ¹³C NMR, *Study of Gamma Irradiated Polystyrene*, Studia Universitatis Babes- Bolyai Chemia, 56, (2011).
43. M. Ilcin, O. Hola, B. Bakajova, *FT-IR study of gamma-radiato induced degradation of polyvinyl alcohol and PVA*, J.Radioanal Nuclear Chem, (2008).
44. F. Cataldo, O. Ursini, E. Lilla, J. Radioanal Nucl. Chem, 275, (2008).
45. M. Pentimalli, D. Capitani, A. Ferrando, D. Ferri, *AL Polymers*, 41, (2000).
46. Microscopic Structural Studies on Polymer Surfaces using FT-IR and FT-IR.
47. N. Chuaqui, *Food packaging materials and radiation processing of food: a brief review*, International Journal Appl. Instrum. C. Radiat. Phys. Chem.,34, (1992).
48. A. E. Goulas, M. G. Kontominas, *Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semi rigid plastics*, Radiat.Phys.Chem.,69, (2004).
49. M. V. Motyakin, J.L. Gerlock, S.Schlick, *Electron spin resonance imaging of degradation and stabilization processes*, *Macromolecules*, 32,(1999).
50. K. Kruczala, M. V. Motyakin, S. Schlick, *1D and 2D spatial-spectral electron spin resonance imaging of degradation and stabilization processes in poly(acrylonitrile, butadiene, styrene)*, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000).
51. Reyes Romero, E. Davidson, D. Moronta, *Irradiation on Polyolefins an ESR Study*, *Molecular Crystal and Liquid Crystals*, 418, (2004).
52. B. Eda, K. Nunomo, M. Iwasaki, *Behavior of peroxy radicals trapped in gamma irradiated polypropylene as studied by electron spin resonance*, *Jornal of Polymer Science B*, 7, (2003).
53. L.Forrestal, W.Hodgston, *Electron spin resonance studies of irradiated polypropylene*, *Polymer Chemistri*, (2003).
54. A. Zambelli, A. L. Segre, M., G.Natta, *NMR Data on the Stereoregularity of polypropylene*, *Die Makro molcekulare chemie*, 110, (1967).
55. R. F. Nogueira, M. I. B. Tavares, R. A. S.San Gil, N.M.da Silva, *Solid State NMR investigation of polypropylene/ Brazilian clay blending process*, *Polymer Testing*, 24, (2005).
56. C. A. Fyfe, *Solid State NMR of Chemists*, CFC Press, (1983).
57. O. Cozar, L. David, C. Cristea, L. Găină, *Identificarea structurii moleculare prin metode spectroscopice*, Presa Universitară Clujeană, (2004).
58. A. T. Fintzou, A. V. Bandeka, M. G. Kontaminas, K. A. Riganak *Changes in physico chemical and mechanical properties of gamma irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose*, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, (2005)
59. R. Buchalla, C. Schuttler, K. W. Bogl, *Effects of ionizing radiation plastic food packagin materials: a review. Part I, Chemical and physical changes*, *J.Food. Protect.*56, (1993).
60. T. Iliescu, S. Pinzaru, *Spectroscopia Raman si SERS cu aplicații în biologie și medicină*, Casa Cărții de Știință, (2011)
61. Localisation of polymer phases by Raman Microscopy Mapping Components of a Blend in a Plane, and Depth Profiles of Laminated Film, *Polymers* 03.
62. K. Kruczala, B. Varghese, JG. Bokria, S. Schlick, *Thermal aging of heterophasic propylene-*

ethylene copolymers, based on ESR, FTIR and DSC, Macromolecules, 36, (2003).



Mulțumiri

De la înscriere și până la susținerea tezei au trecut 3 ani. Au fost încercări și drumuri care s-au închis, dar au fost și încercări care au condus la reușite încurajatoare. Pentru întreg sprijinul acordat pe parcursul acestor ani, pentru că m-a susținut în momentele în care lucrurile nu ieșeau așa cum aș fi vrut.... pentru împărtășirea bucuriei reușitelor... pentru sprijin și încurajare.... pentru încrederea pe care mi-a acordat-o, îi mulțumesc **domnului Prof. Dr. Todica Mihai**. De asemenea mulțumesc referenților: Prof. Dr. Iosif Malaescu, Conf. Dr. Simona Cînta Pinzaru și Conf. Dr. Radu Fechet pentru obiectivitatea cu care au tratat această teză, pentru valoroasele sugestii și observații ce au dus la realizarea formei finale a tezei de doctorat.

Multe alte persoane m-au sprijinit și încurajat pe parcursul acestui drum lung. Nu le voi nominaliza aici, sunt persoane dragi, de a căror prezență mă bucur zi de zi. Mă consider norocoasă că le-am întâlnit. Sper ca împreună să înțelegem ceea ce Noica a spus cândva:

„Omul nu este propriul lui prezent. El este propriul său viitor.”

Mihaela Margareta Pop

Cluj-Napoca, februarie 2012

