



UNIVERSITATEA “BABEŞ-BOLYAI”, CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICĂ
ŞCOALA DOCTORALĂ FIZICĂ

Studii de degradare fizică și chimică
pe sisteme polimerice

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:
Prof. dr. Mihai Todica

Doctorand:
Carmen Rodica Niculăescu

Cluj-Napoca

2022

CUPRINS

Rezumat.....	4
Capitolul 1: Introducere	
1.1. Materiale polimerice.....	7
1.1.1. Polistirenul (PS).....	10
1.1.2. Polietilena tereftalat (PET).....	11
1.2. Dinții umani: smalțul (FS) și dentina (FD).....	12
Capitolul 2: Metode de degradare	
2.1. Degradarea termică.....	14
2.1.1. Degradarea termică la probe din polistiren (PS).....	15
2.1.2. Degradarea termică la probe din polietilena tereftalat (PET).....	15
2.2. Expunerea la radiație gamma.....	16
2.2.1. Degradarea radiativă la probe din polistiren (PS).....	17
2.2.2. Degradarea radiativă la probe din polietilena tereftalat (PET).....	17
2.3. Expunerea la agenți chimici	
2.3.1. Degradarea chimică a smalțului și a dentinei din dinții umani.....	18
Capitolul 3: Metode fizice de investigare	
3.1. Difrakția de raze X (XRD).....	20
3.2. Spectroscopie în infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR).....	25
3.3. Analiză termică diferențială și termogravimetrică (DTA / TGA).....	29
3.4. Spectroscopie UV-VIS și Fluorescență.....	31
Capitolul 4: Rezultate experimentale - PS	
4.1. Analiza vizuală.....	33
4.2. Analiza TG și DTA.....	34
4.3. Analiza XRD.....	37
4.3.1. Analiza probelor de PS comercial degradate termic.....	37
4.3.2. Analiza probelor de PS degradate termic și apoi iradiate gamma.....	41
4.4. Analiza FT-IR.....	44
4.5. Analiza UV-VIS și în Fluorescență.....	47
4.6. Concluzii.....	52
Capitolul 5: Rezultate experimentale – PET	
5.1. Analiza XRD.....	54
5.1.1. Analiza probelor de PET comercial degradate termic.....	54
5.1.2. Analiza probelor de PET degradate termic și apoi iradiate gamma.....	58
5.2. Analiza DTA.....	64
5.3. Concluzii.....	66
Capitolul 6: Rezultate experimentale – FS și FD	
6.1. Analiza XRD.....	67
6.2. Analiza FT-IR.....	73
6.3. Concluzii.....	77
Capitolul 7: Concluzii finale.....	79
Referințe selectate.....	85
Cuvinte cheie: polietilena tereftalat, dinți umani, degradare, analiză structurală, XRD, FT-IR, UV-VIS, DTA / TG.	
ANEXA 1. LUCRĂRI PUBLICATE.....	89
ANEXA 2. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE.....	90

Capitolul 1: Introducere

1.1. Materiale polimerice

Una dintre preocupările actuale ale furnizorilor de ambalaje din plastic este producerea de "ambalaje verzi", reciclabile și cu o rată de poluarea cât mai scăzută. Din aceste considerente, la ora actuală cercetările privind înlocuirea materialelor polimerice sunt accelerate și urmăresc, în special, obținerea de materiale noi care să fie ușor reciclabile și cu un procent rezidual cât mai mic. Se caută soluții ieftine și eficiente de degradare și reciclare, cum ar fi tratamentele termice, chimice și radiative. Prin aplicarea acestor tratamente, morfologia și chiar structura chimică a polimerilor poate fi modificată, ducând uneori la apariția unor compuși nedorți. De aceea investigarea acestor efecte reprezintă o etapă importantă în procesul de reciclare. Având în vedere cantitățile mari de materiale polimerice care se produc și se utilizează zilnic în întreaga lume, înlocuirea sau reciclarea acestor materiale este o problemă stringentă și necesară, motiv pentru care considerăm că studiul prezentat în această lucrare este de actualitate.

Dintre polimerii de uz general am luat în studiu polistirenul și polietilena tereftalat, iar pentru sistemele biologice am ales dinții umani - smalțul și dentina.

1.1.1. Polistirenul (PS)

Polistirenul este un compus sintetic cu formula chimică $(C_8H_8)_n$ (Fig 1.2), descoperit de către germanul Eduard Simon în 1839. Acest compus face parte din clasa polimerilor sintetici de hidrocarburi aromatice, având la bază monomerul stirel - o hidrocarbură simplă, lichidă, obținută din petrol. Stirelul apare în mod natural și în alimente precum scorțișoara, căpșuni, cafea sau carne de vită. (www.chemicalsafetyfacts.org)

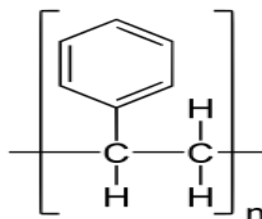


Figura 1.2. Formula structurală pentru PS.

Polistirenul se obține prin reacția de polimerizare a stirelului, prin care se rupe legătura carbon-carbon π a grupării vinil și se formează legătura carbon-carbon σ , atașându-se la carbonul altui monomer de stirel. Polistirenul are o greutate moleculară cuprinsă între 100.000 – 400.000 g/mol și temperatura de topire în jur de 240 °C. Din punct de vedere structural, polistirenul este un material polimeric amorf sau parțial cristalin și prelucrabil termic (*termoplastic*). La temperatura camerei se găsește în stare solidă, dar devine un fluid vâscos dacă este încălzit peste temperatura sa de tranziție vitrosă de aproximativ 100 °C (temperatura de înmuiere) și revine în stare solidă după răcire. Datorită acestui comportament termic, acest material poate fi prelucrat prin extrudare și turnare în diferite forme. În mod natural polistirenul este transparent, dar poate fi colorat cu coloranți în funcție de utilizările acestuia. Este insolubil, ceea ce face ca acest polimer să aibă aplicații într-un domeniu mai vast, este clasat printre cele mai

versatilele materiale plastice folosite în confecționarea produselor de larg consum, fiind produs la nivel mondial în cantități de ordinul milioanele de tone. Sub forma de plastic solid este folosit la ambalarea alimentelor, confecționarea unor ustensile de laborator, la fabricarea de carcase pentru aparate electronice, jucării, etc. Prin extrudare poate fi transformat într-un material expandat folosit pe scară largă la izolarea clădirilor, ambalaje de protecție, piese de automobile, sisteme de stabilizare a drumurilor, etc. Conform standardelor Internaționale (ASTM - Societatea Americană de Testare de Materiale), polistirenul nu este considerat un material biodegradabil, termenul de viață al acestuia fiind estimat la peste 40 de ani. Utilizarea lui, în special, sub formă de spumă, duce la acumulări mari de deșeurile determinând un grad foarte ridicat de poluare a naturii, și în același timp reducerea ratei de supraviețuire a faunei marine și indirect a omului. Din punct de vedere al degradării, polistirenul ocupă locul al doilea după sticlă, deoarece este afectat doar de acțiuni mecanice sau de expunerea la radiații.

1.1.2. Polietilena tereftalat (PET)

Polietilena tereftalat are formula chimică $(C_{10}H_8O_4)_n$ și face parte din categoria poliesterilor termoplastici, a polimerilor care conțin gruparea esterică (-CO-O-). (Fig 1.3) A fost sintetizat pentru prima oară în anii 1940 de către chimiștii de la firma DuPont care căutau să dezvolte materiale polimerice pentru fabricarea de materiale textile.

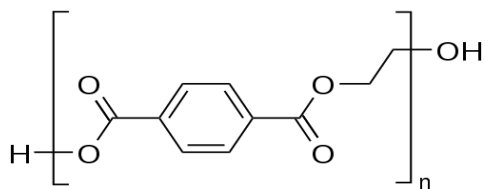


Figura 1.3. Formula structurală a PET-ului.

Polietilena tereftalat este un material incolor, transparent și semi-cristalin care se obține din policondensarea dimetiltereftalatului (acidul tereftalic) cu etilenglicol. Este un poliester *termoplastic* ce devine lichid la o temperatură de aproximativ 260 °C. Încălzit până la punctul său de topire și apoi răcit, materialul nu suferă o degradare semnificativă. PET-ul prezintă diferite grade de cristalinitate și proprietăți mecanice diferite, fiind furnizat de obicei sub formă de granule, compoundinguri cu sau fără umplutură și sub formă de pulberi. Comercial îl întâlnim și sub alte denumiri cum ar fi PETG, PETE sau PETT. Acest polimer îmbunătățit cu glicol (denumit PETG) este mai rezistent la uzură de aceea e folosit la fabricarea recipientelor de apă, fibre pentru îmbrăcăminte, etc. Combinat cu alte materiale, cum ar fi fibra de sticlă sau nanotuburile de carbon, dă naștere unor materiale cu rezistență sporită. Sub formă solidă, este folosit la aproximativ 90% dintre ambalajele destinate pentru produse alimentare sau recipiente de stocare a lichidelor. Este un plastic economic, dar relativ greu de reciclat. De exemplu folia de plastic - utilizată pentru ambalarea produselor, este încălzită până la punctul de topire de 260 °C și apoi răcită nu suferă o degradare semnificativă, ceea ce duce la o acumulare continuă și masivă de deșeurile la nivel național și mondial. Procentul de reciclare este mic, ceea ce îl situează în clasamentul celui mai poluant material produs de umanitate. Acesta este unul dintre motivele pentru care oamenii de știință investighează în mod constant potențialul reciclării / degradării produselor fabricate din PET.

1.2. Dinții umani: smalțul (FS) și dentina (FD)

DINȚII sunt o componentă osoasă a organismului uman formată în mare parte din hidroxiapatită naturală (HA), un compus complex care conține atomi de calciu, de fosfor, de oxigen și hidrogen, și are formula chimică $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1-3]. Componentele principale ale unui dinte sunt coroana și rădăcina. Coroana este protejată de un strat subțire numit SMALȚ, care conține sub el un țesut dur care protejează pulpa dentară, numită DENTINĂ. Hidroxiapatita reprezintă 96 % din volumul smalțului și respectiv 74 % din volumul dentinei [4] și se găsește în structura dintelui uman atât în fază amorfă cât și în fază cristalină. Structura unui dinte se poate modifica sub acțiunea diferiților agenți externi agresivi cum ar fi compoziția alimentelor, șocurile termice sau șocurile chimice. [5]

Smalțul este cel mai dur țesut din organismul uman și conține cristale de minerale (hidroxiapatita) dar și apă în proporție de 1–6 % din masa smalțului.

Dentina este principala structură de susținere a dintelui, fiind acoperită de smalț și este responsabilă de culoarea dinților, conținând între 15–30 % apă din masa sa. [6]

Pe lângă materialul organic, dinții conțin și alte componente anorganice cum ar fi ionii de carbonat CO_3^{2-} . Aceștia sunt localizați în tetraedrul PO_4^{3-} și reprezintă până la 3.5 % din masa smalțului și până la 5.6% din masa dentinei [7, 8]. Dacă dentina este asociată cu partea vitală a dintelui, smalțul joacă rolul de protector împotriva acțiunii negative a factorilor externi precum alimentele, lichidele acidulate sau alte substanțe care intră în cavitatea bucală prin intermediul alimentației și de multe ori au o acțiune agresivă asupra structurii dintelui.

Printre substanțele prezente în alimente și care au o acțiune agresivă asupra dinților se numără acidul citric și acidul acetic conținuți în fructe sau în alte alimente consumate. În afară de alimente, dinții pot intra în contact și cu alte substanțe chimice, cum ar fi substanțele folosite în procedurile de albire a dinților care conțin peroxid de carbamidă, care poate degrada smalțul sau dentina. [9] De obicei, smalțul asigură suficientă protecție dentinei atunci când substanțele sunt în concentrație scăzută, iar timpul de expunere este relativ scurt. În urma unor procedee stomatologice prea frecvente sau incorect realizate, partea de smalț sau de dentină poate fi grav deteriorată. Fenomenul de degradare cauzat de expunerea la substanțele chimice din alimentație este un aspect important, deoarece prin degradare, suprafețele dinților sunt mai puțin rezistente la forțele fizice care apar în timpul masticăției. [5] Există diverse studii care investighează acțiunea anumitor acizi asupra dinților, [10 -13] dar investigarea prin metode fizico-chimice complementare cum ar fi difracția de raze X și spectroscopia FT-IR, sunt mai puțin prezente în literatura de specialitate. Având în vedere acest aspect, ne-am propus să folosim aceste metode în studiul efectului repetat al acidul citric, un agent chimic prezent în alimentația cotidiană.

Capitolul 2: Metode de degradare

2.1. Degradarea termică

Tratamentul termic este un proces prin care se modifică temperatura unui material fiind însoțit de procese fizico-chimice care pot modifica proprietățile acestuia la nivel macro- și microscopic.

Degradarea termică este cea mai simplă metodă de distrugere a materialelor polimerice dar utilizarea sa ar putea produce produse nedorite și poluante mediului înconjurător. [14, 15]

Prin degradarea termică aplicată polimerilor poate produce modificări structurale și chiar apariția unor produși secundari nedoriti. Absorbția energiei poate să producă modificări ireversibile în proprietățile fizico-chimice ale materialelor prin fenomene de oxidare [16-20]. Degradarea termică depinde și de viteza de încălzire-răcire a materialului, ceea ce poate conduce la distrugerea parțială sau totală a structurii sau chiar cristalizare. [21]

În cazul probelor din acest studiu, s-a aplicat procesul de încălzire până la o anumită temperatură, folosind un cuptor cu încălzire la temperatura înaltă Nabertherm LHT 08/16, 8 l, 1600 °C, proces urmat de o răcire lentă. Probele plasate în creuzete ceramice au fost încălzite de la temperatura ambiantă până la 350 °C cu o viteză de creștere a temperaturii de 10 °C / min, apoi au fost lăsate să se răcească lent la temperatura camerei, fără o altă acțiune externă care să grăbească răcirea.

2.1.1. Degradarea termică la probe din polistiren PS

Scopul studiului a fost identificarea modificărilor structurale cauzate de degradarea polistirenului prin încălzire la diverse temperaturi și prin iradiere cu radiație gamma.

Pregătirea probelor

Setul 1 : Douăzeci de probe din polistiren comercial au fost decupate din ambalajele unor produse comerciale, în greutate de aproximativ 500 mg fiecare. Aceste probe din polistiren comercial netratate termic au fost denumite cu **PS**.

Setul 2 : Șase probe de polistiren inițial PS, au fost încălzite în creuzete ceramice pe o plită electrică timp de 30 de minute, la cinci valori ale temperaturii: 140 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C și 350 °C. Procesul de încălzire a probelor a durat aproximativ 30 minute, iar după atingerea temperaturii dorite, au fost luate de pe plită și lăsate să se răcească lent în aer, până la temperatura ambiantă. (aproximativ 20°C) Aceste probe de polistiren tratate termic au fost notate cu **PS 140 °C**, **PS 200 °C**, **PS 250 °C**, **PS 300 °C** și **PS 350 °C**.

2.1.2. Degradarea termică la probe din polietilena tereftalat PET

Polietilena tereftalat este unul dintre cei mai mari poluanți din clasa polimerilor de uz casnic și industrial, fiind un material utilizat în confecționarea majorității recipientelor de stocare de alimente și lichide. La ora actuală, acumularea continuă de deșeuri din PET și rata scăzută de reciclare a produselor din acest material este îngrijorătoare, din această cauză are loc o poluare permanentă a mediului în care trăim. Una dintre cele mai simple metode de reciclare / recondiționare a produselor din PET este degradare termică. Deși este o metodă simplă, ea are anumite neajunsuri pentru că de cele mai multe ori, în urma degradării rezultă și produși secundari de reacție, care

sunt la rândul lor poluanți ai mediului. [14] Investigarea structurală și identificarea unor procese diferite de degradare a acestui material, sunt preocupări la nivel mondial.

Din aceste considerente, obiectivul principal al acestui studiu a fost identificarea modificărilor structurale cauzate de degradarea probelor de polietilenă tereftalat prin aplicarea unui tratament termic de încălzire, urmat de un proces de răcire lent. Un alt obiectiv a fost stabilirea efectelor iradierii asupra structurii materialelor PET, dacă au fost expuse la radiație gamma și au absorbit diferite doze de radiație.

Pregătirea probelor

Au fost pregătite două seturi de probe din PET decupate din recipiente în care a fost îmbuteliată apă. Aceste eșantioane în formă de pătrate, cu dimensiunile de 20 x 20 mm și grosimea de 0.3 mm, au fost spălate de mai multe ori cu alcool și cu apă distilată, apoi uscate la temperatura camerei, în locuri ferite de praf sau alte impurități. Probele au fost analizate atât în starea inițială, cât și după procesul de degradare termică.

Setul 1: Probele de PET inițial, netratate, au fost notate cu **G00 inițial**.

Setul 2: Trei dintre probele inițiale (G00 inițial), au fost plasate în creuzete ceramice și încălzite progresiv pe o plită electrică până la temperatura de 300 °C. Pentru a se obține o topitură omogenă s-au menținut la această temperatură timp de 1 - 2 min. După această etapă au fost lăsate să se răcească progresiv prin convecție pasivă, la temperatura camerei, obținând astfel probe cu aceeași dimensiune și aceeași grosime. Aceste probe au fost notate cu **G00 topit-răcit**.

2.2. Expunerea la radiație gamma

Radiația electromagnetică gamma provine din dezintegrarea radioactivă a nucleelor atomice și constă din fotoni de energie înaltă. A fost descoperită în anul 1900 de Paul Villard, iar trei ani mai târziu în anul 1903, Ernest Rutherford i-a dat denumirea de *raze gamma*, datorită proprietății lor de penetrare a materiei. Comportamentul polimerilor la expunere gamma mare de sute de kGy este descris în diverse studii, dar aceste efecte nu sunt comune deoarece modificările structurale sunt determinate de ruperea legăturii polimerice după iradiere. [24-27] O serie de studii abordează proprietățile polimerilor în funcție de doză și natura probei, dar cu toate acestea există puține lucrări în literatură referitoare la efectul combinat al iradierii gamma la doze moderate cu procesul de degradare termică, motiv pentru care ne-am concentrat atenția în această direcție. Încă din anul 2011 s-a evidențiat că prin iradierea gamma a unor materiale polimerice se induce un efect de cristalizare [16, 28] și s-a arătat o posibilă ionizare și rupere a legăturilor chimice ale lanțurilor polimerice, ca efect al radiației. Doza maximă de iradiere acceptată este de aproximativ 25 kGy, în timp ce pentru pasteurizarea alimentelor dozele acceptate sunt între 2 - 10 kGy. [Safety and nutritional adequacy of irradiated food, World Health Organization Geneva 1994] În cadrul acestui studiu, radiația gamma a provenit de la o sursă ⁶⁰Co (Camera Gamma 900), cu o fluență de 3.46 Gy/h și o densitate uniformă a radiațiilor. Calibrarea debitului dozei a fost efectuat prin dozimetria sulfatului fieros în Gy/h.

2.2.1. Degradarea radiativă la probe din polistiren (PS)

Mai multe eșantioane provenite din polistiren comercial și din setul de polistiren degradat termic, au fost expuse la iradiere gamma timp de aproximativ de 3 luni.

Setul 1: O probă din polistiren comercial neîncălzit (PS), a fost expusă la radiație gamma iar proba iradiată a fost notată cu **PSI**.

Setul 2: Cinci eșantioane de polistiren care ulterior au fost degradate termic la temperaturi între 140 – 350 °C (PS 140 °C, PS 200 °C, PS 250 °C, PS 300 °C și PS 350 °C) au fost expuse la radiație gamma, iar probele rezultate au fost denumite cu **PSI 140 °C, PSI 200 °C, PSI 250 °C, PSI 300 °C și PSI 350 °C**.

2.2.2. Degradarea radiativă la probe din polietilena tereftalat (PET)

Pentru studiul efectului iradierii asupra materialului PET, au fost selectate eșantioane din PET comercial și din setul de PET degradat termic, care apoi au fost expuse la radiație gamma pentru intervale de timp diferite, astfel încât probele să absoarbă doze de radiație diferită, anume: 456 Gy, 3 kGy și 7 kGy. Valorile acestor doze au fost stabilite pe baza studiilor efectuate anterior pe materiale polimerice care aveau proprietăți comparabile cu cele ale materialelor folosite în prezentul studiu, rezultate care au arătat posibilitatea apariției unor modificări prin expunerea la radiații cu doze între 400 Gy - 7 kGy.

Setul 1: Trei probe de PET inițial și netratate termic (G00 inițial) au fost expuse la radiație gamma pentru timpi diferiți, iar probele rezultate au fost notate cu **G00 456 Gy, G00 3kGy și G00 7kGy**.

Setul 2: Trei probe de PET în prealabil topite la 300 °C (**G00 topit-răcit**), au fost expuse la radiație gamma pentru timpi diferiți, astfel ca probele să absoarbă cele trei doze ale radiației selectate 456 Gy, 3 kGy și 7 kGy. Probele rezultate au fost notate cu **G01 topit-răcit irad 456 Gy, G02 topit-răcit irad 3 kGy și G03 topit-răcit G02 irad 7 kGy**.

2.3. Expunerea la agenți chimici

2.3.1. Degradarea chimică la probe prelevate din dinți umani

Scopul studiului a fost identificarea modificărilor structurale datorate acțiunii de degradare a acidului citric (CI) în probe prelevate dintr-un dinte uman.

Pregătirea probelor

Setul 1 : Șase probe au fost prelevate din doi molari umani (M), aleși fără carii sau crăpături și furnizați de un cabinet stomatologic. Dinții au fost tăiați longitudinal paralel cu fața laterală, rezultând două seturi de probe cu părți diferite și anume: două eșantioane cu smalț în partea exterioară - numite fațete cu smalț (**FS**) și două eșantioane cu partea interioară din dentină - numite fațetă cu dentină (**FD**).

Setul 2 : Două probe cu fațeta de smalț și două probe cu fațeta de dentină au fost imersate în soluție de acid citric pur, cu o concentrație de 96%, pentru un timp de patru zile. A fost folosită această concentrație ridicată de acid citric pentru a verifica comportamentul probelor de dinți în condiții extreme. Probele au fost denumite **FS-4dCI** și respectiv **FD-4dCI**.

Setul 3 : După degradarea chimică a probelor de dinți în acid citric timp de patru zile, două dintre acestea au fost scoase, spălate cu apă distilată și lăsate la temperatura camerei, în recipiente închise, timp de 30 de zile în întuneric. Acest experiment s-a realizat pentru a verifica dacă după încetarea acțiunii agentului chimic - acidul citric,

apar fenomene de relaxare în structura dinților. Probele relaxate 30 de zile au fost denumite cu **FS-4dCI+30dRT** și respectiv **FD-4dCI+30dRT**.

Setul 4 : Două probe cu fațeta de smalț și altele două cu fațeta de dentină au fost imersate în soluție de acid citric pur cu o concentrație de 96%, pentru o perioadă de timp de opt zile. Probele rezultate au fost denumite **FS-8dCI** și respectiv **FD-8dCI**.

În analizarea și caracterizarea probelor din acest studiu, au fost aplicate metode complementare și anume: difracția de raze X, spectroscopia în infraroșu FT-IR, spectroscopia UV-VIS și fluorescență, analize termice DTA-TG. Aceste metode vor fi descrise succint în Capitolul 3 al acestei lucrări.

Capitolul 3 : Metode fizice de investigare

În scopul identificării eventualelor modificări structurale, de ordine locală, care pot să apară după procesul de degradare termică sau de iradiere a materialelor, probele luate în studiu, au fost investigate - atât înainte de degradare cât și după tratamentul termic de încălzire sau după iradierea gamma - prin mai multe metode complementare: difracție de raze X (XRD), analize termice (DTA, TG), spectroscopie în infraroșu (FT-IR), spectroscopie UV-VIS și în fluorescență.

Capitolul 4: Rezultate experimentale- PS

4.1. Analiza vizuală

Polimerii sunt materiale amorfe cu un grad de ordonare scăzut, [20, 36] dar, în anumite condiții, pot să includă în structura lor cantități mici de apă sau de solvent, ceea ce ar conduce la o rearanjare locală a lanțului polimeric. Prin încălzire, aceste molecule pot fi îndepărtate prin evaporare, fenomen care este însoțit de o variație în masa probei. Dacă se continuă încălzirea probei până la temperaturi mai ridicate, anumite părți ale probei ar putea fi oxidate, rezultând astfel compuși chimici diferiți de polimerul inițial. Acești compuși se pot îndepărta prin degazare, proces însoțit, de asemenea, de o pierdere în masa probei.

Probele din polistiren - din setul 2, care au fost încălzite pe plită în intervalul de temperatură 22 – 350 °C au fost examinate pentru început vizual pentru a evidenția posibile modificări de culoare. În același timp s-a urmărit și o posibilă modificare a masei lor. Observațiile au fost notate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Datele experimentale după încălzirea probelor la temperaturile selectate.

Nume probă	Masa inițială [mg]	Masa finală [mg]	Temperatura [°]	Culoarea
PS	500	500	22	Alb
PS 140°C	500	500	140	Alb
PS 200°C	500	492	200	Alb-gri
PS 250°C	500	470	250	Gri
PS 300°C	500	440	300	Negru-închis
PS 350°C	500	400	350	Negru

Din analiza datelor experimentale din Tabelul 4.1., se constată că începând cu 200 °C apar schimbări atât în culoarea cât și în masa probelor de polistiren. Cea mai mare pierdere de masă se observă pentru proba încălzită la 350 °C.

4.2. Analiza TG și DTA

Datele analizei vizuale din Tabelul 4.1. au fost reprezentate grafic printr-o curbă ca o funcție masa = f(T) și este prezentată în Figura 4.1. Din analiza curbei termogravimetrice TG din Figura 4.1., se observă că pierderea de masă în proba analizată crește odată cu creșterea temperaturii astfel:

- între 22 – 140 °C nu există variații ale masei, proba este stabilă din punct de vedere termic.
- între 140 – 200 °C pierderea de masă este 1.6 %, eveniment asociat cu evaporarea apei și a solvenților reziduali incluși în matricea polimerică.
- între 200 – 300 °C are loc o pierdere de masă în două trepte: prima de 6 % și a doua de 12 %, pierderi asociate cu descompunerea polimerului.

- între 300 – 350 °C pierderea de masă este mai accentuată, de 20 %, rezultat în concordanță cu observațiilor vizuale care arătau că peste 300 °C probele încep să se înnegrească și să piardă mai mult în greutate.

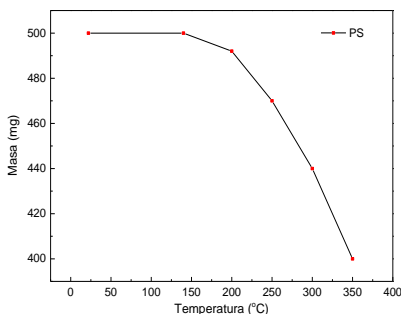


Figura 4.1. Analiza TG pentru polistiren în intervalul de temperatură 20 - 350°C.

Rezultatele experimentale evidențiază că cea mai mare pierdere de masă o are proba încălzită la 350 °C, motiv pentru care s-a recurs la investigarea probelor de polistiren cu analizorul simultan DTA / TGA. Pentru măsurători, au fost selectate două probe: o probă din polistiren comercial neiradiat (setul 1) și cealaltă din polistiren comercial iradiat (setul 3), încălzite cu o viteză constantă de creștere a temperaturii în intervalul 22 – 350 °C.

Din compararea curbelor de analiză termică simultană DTA / TGA (Fig. 4.2.) obținute din măsurătorile probelor de polistirenul comercial neîncălzit (Fig.4.2.a) și pe polistiren încălzit în prealabil până la 350 °C (Fig. 4.2.b) se observă că ele prezintă un comportament diferit.

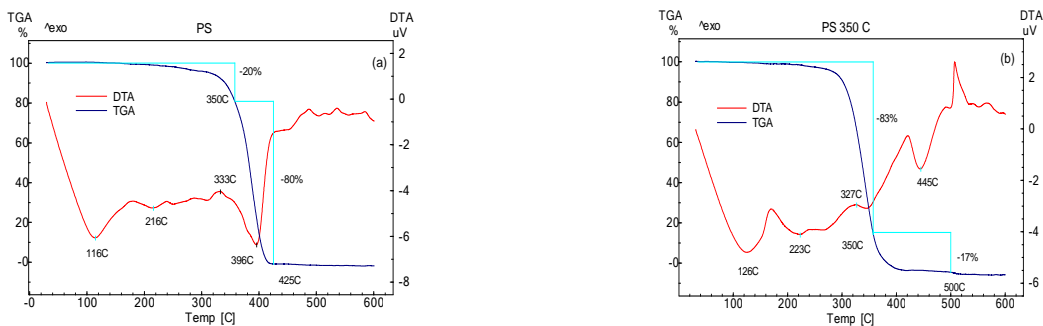


Figura 4.2. Curbele DTA / TGA pentru: (a) polistiren neîncălzit (PS) și (b) polistiren încălzit la 350 °C (PS 350 °C).

Evenimentele termice care apar în fiecare dintre probele analizate prin DTA / TG, în timpul încălzirii (cu analizorul) cu viteză constantă de la temperatura ambiantă până la 600 °C, sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Analizele termice și termogravimetrice au fost în concordanță cu observațiile vizuale rezultate care au confirmat că sub temperatura de 140 °C probele sunt stabile, dar peste această temperatură are loc descompunerea lanțului de polimer și procesul de oxidare.

Tabelul 4.2. Rezultatele analizelor termice DTA/TG ale probelor PS si PS 350 °C.

Proba	Interval de temp	Tmax (DTA)	Δm (TG)	Eveniment asociat
PS	25 – 200 °C	Tendo = 116 °C	-	Topire
	200 – 250 °C	Tendo = 216°C	3%.	Topire, descompunere
	250 – 350 °C	Tendo = 333°C	20%	Descompunere
	350 – 500 °C		79%	Descompunere degradare
PS 350 °C	25 - 250 °C	Tendo = 126°C Tendo = 223°C	6%	Topire simultan cu descompunere
	250 – 350 °C	Texo=327°C	83%	Tranziție în faza cristalină cu descompunere
	350-500°C	Tendo=445°C	17%	Descompunere, degradare

4.3. Analiza XRD

În cazul polistirenului au fost investigate probele supuse la două procese de degradare: degradarea termică simplă a unor probe neiradiate și degradarea termică a unor probe iradiate gamma. Pentru a investiga efectele celor două tipuri de degradări în polistiren, au fost efectuate mai întâi analize pe probe de polistiren neiradiate, iar apoi pe probe iradiate.

4.3.1 Polistiren neiradiat degradat termic

S-au efectuat măsurători XRD pe probele de polistiren comercial în stare inițială și pe cele cinci probe (din setul 3) din polistiren încălzite la temperaturile de 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C și respectiv 350 °C. Difractogramele obținute pe probele încălzite au fost comparate cu difractograma probei de polistiren comercial neîncălzit (PS) și sunt prezentate în Figura 4.3.

Deși aspectul general al difractogramelor pare a fi același, o analiză detaliată evidențiază o revoluție a formei parametrilor acestora în funcție de temperatură. Ca o caracteristică generală se remarcă prezența unui peak larg, centrat în jurul valorii $2\theta = 17.8^\circ$, a cărui amplitudine depinde de tratamentul termic. Forma acestui peak sugerează existența unei importante fracțiuni de fază amorfă în structura probelor.

Din Figura 4.3., se observă că amplitudinea peakului maxim de difracție suferă modificări în intensitate. Astfel, prin încălzirea probelor la 140 °C, 200 °C și 250 °C, amplitudinea crește datorită creșterii fazei cristaline, comparativ cu probele încălzite la 300 °C și 350 °C, unde amplitudinea scade, ceea ce arată o degradare masivă a polimerului la aceste temperaturi.

Încălzirea polistirenului la temperaturi de peste 200 °C are ca efect o rearanjare a lanțurilor polimerice într-o structură mai ordonată ceea ce duce la o creștere a ponderii fazei cristaline. [1, 36, 38, 39]

În concluzie, se poate preciza că pe măsură ce probele sunt încălzite la temperaturi între 250 – 350 °C, poziția maximului de difracție se deplasează la valori mai mari $2\theta = 19.2^\circ$, intensitatea și aria peak-urilor de difracție scade datorită distrugerii fazei ordonate din polistiren prin oxidare.

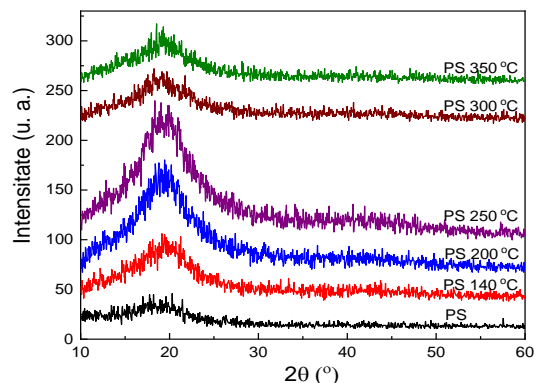


Figura 4.3. Difractograma polistirenului inițial-neîncălzit (PS) comparat cu difractogramele polistirenului încălzit la 140 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C și 350 °C.

Tabelul 4.3. prezintă comparația dintre distanțele interplanare calculate pe baza ecuației Bragg la unghiurile maxime de difracție corespunzătoare fiecărei probe analizate după tratamentul termic.

Tabel 4.3. Distanțele interplanare calculate pentru probele de polistiren tratate termic

Probe	2θ (°)	d(Å)
neiradiate		
PS initial	17.8°	4.98 Å
PS 140 °C	17.8 °	4.98 Å
PS 200 °C	18.7°	4.74 Å
PS 250 °C	18.7°	4.74 Å
PS 300 °C	19.5°	4.55 Å
PS 350 °C	19.5°	4.55 Å

4.3.2. Polistirenul degradat termic și iradiat gamma

În urma absorbției radiației gamma este posibilă trecerea unor atomi din legăturile chimice ale lanțurilor polimerice în stări excitate, lanțul polimeric se poate rupe, ceea ce va duce la reorganizarea locală a întregului ansamblu molecular.

Probele iradiate, încălzite ulterior la temperaturile de 140 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C și la 350 °C au fost analizate prin difracție de raze X.

Din comparația difractogramelor obținute pe proba de polistiren inițial (neiradiat neîncălzit PS) și a probei iradiate și neîncălzite (PSI) (Fig. 4.4.) s-a observat că ambele difractograme prezintă un peak larg caracteristic materialelor amorfe, dar la proba iradiată acesta este ușor deplasat de la valoarea $2\theta = 17.8^\circ$ în cazul probei neiradiate, la $2\theta = 19^\circ$ în cazul probei iradiate.

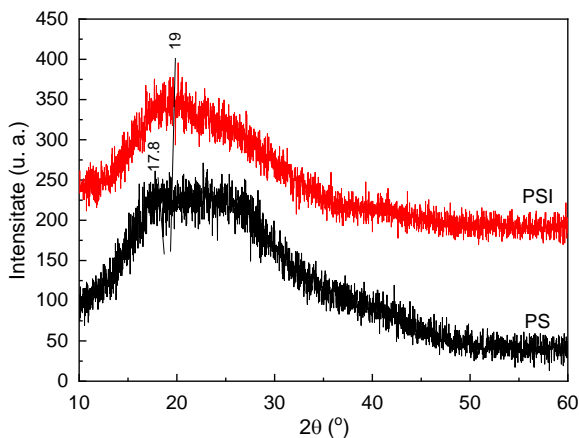


Figura 4.4. Difractogramele XRD pentru polistirenul neiradiat (PS) și pentru polistirenul iradiat (PSI)

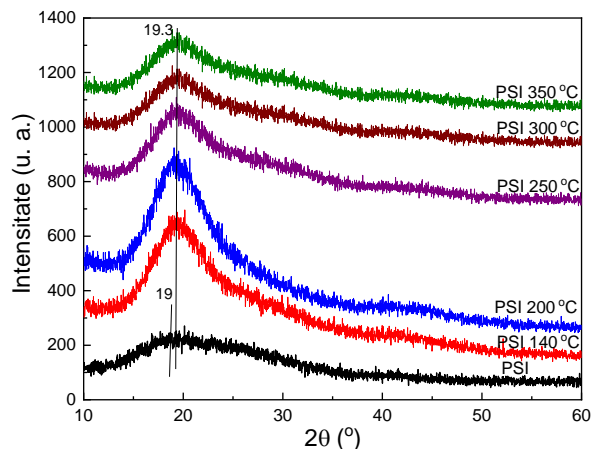


Figura 4.5. Difractograma polistirenului inițial iradiat (PSI) comparat cu difractogramele probelor de polistiren încălzite și apoi iradiate.

Difractogramele probei inițiale de polistiren iradiată (PSI) și a probelor încălzite și apoi iradiate (PSI 140 °C, PSI 200 °C, PSI 250 °C, PSI 300 °C, PSI 350 °C) sunt prezentate în Figura 4.5. și discutate în cele ce urmează.

Probele tratate termic la 140 °C, 200 °C și 250 °C apoi iradiate, prezintă un comportament asemănător probelor neiradiate tratate termic. Similar cu probele neiradiate și tratate termic au fost calculate pe baza ecuației Bragg distanțele interplanare corespunzătoare unghiului de difracție maxim din difractograma fiecărei probe încălzite și apoi iradiate. Datele sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Distanțele interplanare calculate pentru toate probele iradiate scad comparativ cu valorile obținute pentru probele neiradiate. Acest lucru sugerează, o tendință de reordonare (cristalizare) a polimerului într-o structură mai compactă, cu o distanță interplanară mai mică.

Tabel 4.4. Distanțele interplanare calculate pentru probele neîncălzite / încălzite și iradiate gamma.

Probe iradiate	2θ (°)	d(Å)
PSI	19°	4.66 Å
PSI 140 °C	19.3°	4.59 Å
PSI 200 °C	19.3°	4.59 Å
PSI 250 °C	19.3°	4.59 Å
PSI 300 °C	19.3°	4.59 Å
PSI 350 °C	19.3°	4.59 Å

Din comparația rezultatelor din Tabelele 4.3 și 4.4., se observă că după tratamentul termic distanțele interplanare scad comparativ cu valoarea probei de polistiren inițială neîncălzită, iar dacă aplicăm pe lângă tratamentul termic și iradierea probelor, atunci efectul devine mai pronunțat, și scade mai mult distanța interplanară. Există două tendințe: prima este de aranjare a lanțurilor polimerice în structuri ordonate facilitată de creșterea dinamicii locale cu temperatura, iar, pe de o altă parte, o tendință de dezangajare a lanțurilor polimerice din aceste

structuri ordonate determinând chiar această creștere a dinamicii locale. Între temperatura ambiantă și 200 °C este facilitat primul proces, iar peste 200 °C al doilea.

În concluzie, se poate preciza că iradierea gamma ar putea produce pe de o parte, ruperea lanțurilor polimerice urmată de un proces de ordonare în structuri cu plane de difracție diferite comparativ cu proba neiradiată, iar pe de altă parte, la fel ca și în cazul probelor neiradiate, iradierea induce un proces de distrugere a lanțurilor polimerice la temperaturi mari.

4.4. Analiza FT-IR

Analiza prin spectroscopie FT-IR a probelor de polistiren încălzite, a confirmat încă o dată că tratamentele termice pot provoca modificări în structura materialului. Spectrele IR obținute pentru probele de polistiren încălzite, au fost comparate cu spectrul IR al probei neîncălzite (PS) și sunt prezentate în Figura 4.6.

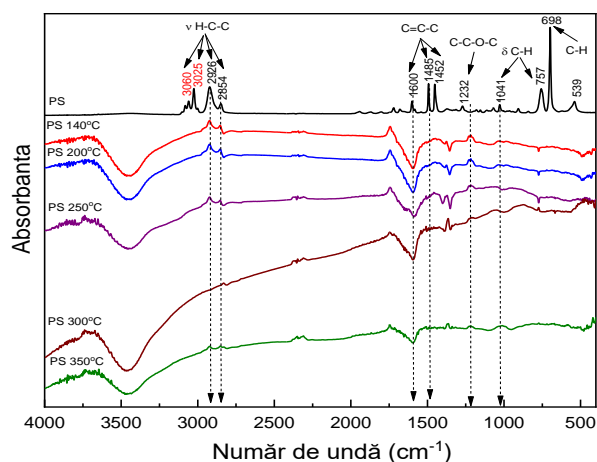


Figura 4.6. Spectrele FT-IR pentru polistiren inițial neîncălzit (PS) și pentru probele de polistiren încălzite la temperaturi între 140 – 350 °C.

Spectrul probei netratate termic (PS) prezintă benzi de vibrație înguste și bine definite. Principalele benzi de vibrație apar la numerele de undă de ~ 1041 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹ și respectiv la 2926 cm⁻¹. Aceste benzi spectrale sunt asociate după cum urmează:

- în intervalul spectral 3000 - 2800 cm⁻¹ benzile spectrale de la 2926 și 2854 cm⁻¹, sunt asociate vibrațiilor de întindere a grupului aromatic H-C-H
- între 1700-1400 cm⁻¹ se identifică trei benzi de absorbție la 1600 cm⁻¹, 1485 și 1452 cm⁻¹, datorate vibrației de întindere a grupării C = C – C din inelul fenil
- banda de intensitate joasă de la 1485 cm⁻¹ corespunde vibrației de încovoiere C – H
- cele două benzi de absorbție situate la 1232 cm⁻¹ și la 1041 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației de întindere C – C – O – C – C, respectiv vibrației de încovoiere C – H în planul grupării fenil. [40- 42]
- în regiunea de frecvențe joase, se observă două benzi de absorbție și situate la 757 și 698 cm⁻¹ care apar cel mai probabil datorită vibrației C-H în afara planului, indicând că este un singur substituent în inelul benzenic. [43]

După încălzirea probelor de polistiren, în spectrul IR apar anumite modificări cum ar fi dispariția anumitor benzi de vibrație, lărgiri ale acestora sau modificări ale amplitudinii lor.

De exemplu în spectrul probei PS 140 °C, benzile de la 3060 și 3025 cm^{-1} dispar, iar benzile de la 2926 și 2854 cm^{-1} își reduc amplitudinea.

Modificări majore apar în regiunea spectrală 1800–400 cm^{-1} , unde vibrațiile de la 757, 698, și 539 cm^{-1} din spectrul probei netratată termic (PS) nu se mai regăsesc în spectrul probei încălzite la 140 °C. Acest lucru sugerează o reducere semnificativă a vibrațiilor moleculare sau chiar dispariția lor, la aceste frecvențe, cauzată de modificarea vecinătății locale a monomerilor în urma reorganizării structurale determinată de temperatură.

La tratamentul de 200 °C și 250 °C, polistirenul are un comportament aproape identic cu cel tratat la 140 °C, ceea ce sugerează că modificările vibraționale apărute prin încălzirea probelor între 20 °C și 140 °C se păstrează în domeniul de temperaturi 150 – 200 °C.

În spectrul probei încălzite la 250 °C benzile de la 1232 și 1041 cm^{-1} dispar, iar celelalte își reduc amplitudinea.

În spectrul probei încălzite la 300 °C, se observă că dispar și benzile de la 2926 și 2854 cm^{-1} , aceasta indicând modificări majore ale vibrațiilor moleculare. Acest lucru este în concordanță cu observațiile XRD, care la rândul lor indică modificări structurale importante.

În spectrul probei PS 350 °C, aproape toate benzile prezente în spectrul probei neîncălzite PS, dispar sau își reduc semnificativ amplitudinea. De fapt proba polimerică tratată la această temperatură este distrusă aproape în întregime prin reacția de oxidare (ardere).

Amplitudinea scăzută a benzilor în regiunea frecvențelor joase, observată la 1250 cm^{-1} este în acord cu alte lucrări raportate în literatură. [44] Rezultatele FT-IR sunt în acord cu rezultatele măsurătorile XRD, care indică modificări structurale la temperaturi ridicate, datorate proceselor de oxidare și descompunere a materialului.

4.5. Analiza UV-VIS și prin Fluorescență

În general, orice tratament termic aplicat unei substanțe produce schimbări în culoare și a proprietăților optice, cum ar fi absorbția luminii sau transparența. Aceste efecte au fost observate și în cazul probelor studiate, fapt pentru care ele au fost investigate și prin metode UV-VIS și fluorescență. Pe baza măsurătorile UV-VIS pe probă de polistiren neîncălzit din setul 1 (PS). (Fig. 4.7.) s-a stabilit ca absorbția puternică are loc în vecinătatea valorii de 300 nm, o lungimea de undă a radiației de excitație adecvată pentru spectroscopia de fluorescență. Considerând acest aspect, au fost înregistrate spectrele de fluorescență pentru proba de polistiren neîncălzit, utilizând radiații de excitare cu trei lungimi de undă și anume: de 315 nm, 340 nm și respectiv 365 nm. (Fig. 4.8.) Din analiza spectrelor, se observă o amplitudine mare în domeniul spectral 340 - 365 nm, poziția maximului peakurilor de fluorescență rămâne neschimbată chiar dacă excitația se modifică, rezultat în acord cu teoria. [30, 33]

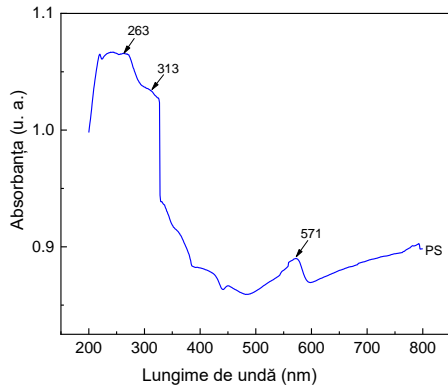


Figura 4.7. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru polistirenul comercial (PS) neîncălzit.

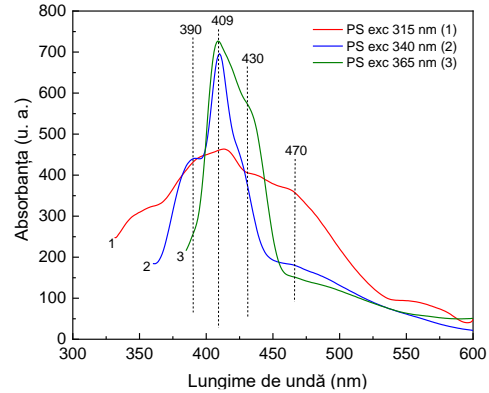


Figura 4.8. Spectrele de fluorescență ale polistirenului neîncălzit PS, excitat la 315, 340 și 365 nm.

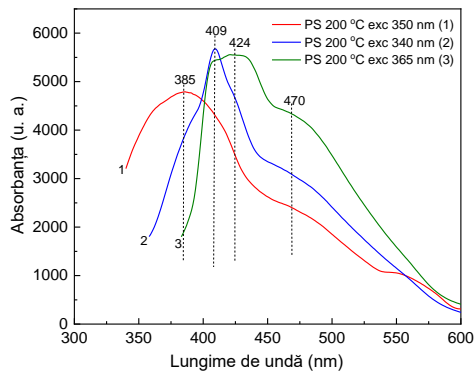


Figura 4.9. Spectrele de fluorescență ale polistirenului încălzit la 200 °C și excitat la 315, 340 și la 365 nm.

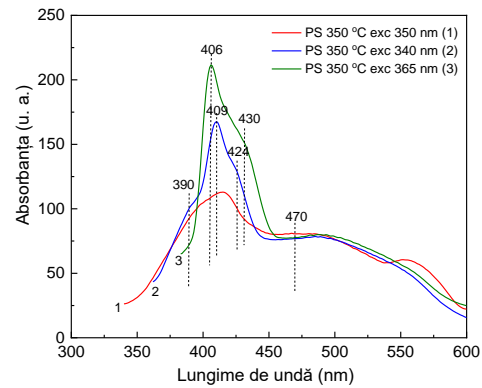


Figura 4.10. Spectrele de fluorescență pentru probele din polistirenul încălzit la 350 °C și excitat la 315, 340 și 365 nm.

Din spectrele de fluorescență ale probelor de polistiren încălzite la 200 °C (din setul 2), excitate la 315 nm, 340 nm și 365 nm s-a evidențiat apariția unor modificări după încălzire în forma și amplitudinea semnalului (Fig. 4.9.) Amplitudinea tuturor maximelor crește în comparație cu amplitudinea semnalelor corespunzătoare probei neîncălzite. Cu toate acestea, poziția peakurilor, având în vedere efectul suprapunerii, rămâne neschimbată după încălzire, ceea ce evidențiază că tranzițiile dintre nivelele electronice implicate nu sunt afectate de procesul de încălzire. Creșterea temperaturii de încălzire a probelor determină modificarea formei generale a spectrului de fluorescență, dar poziția maximumului de fluorescență rămâne la 409 nm. Acest comportament sugerează că tratamentul termic nu induce modificări majore ale nivelelor de energie electronică. Scăderea amplitudinii cu creșterea temperaturii de tratament termic este asociată cu degradarea ireversibilă a probei prin oxidare. Din analiza evoluției semnalelor de fluorescență în funcție de excitație se poate considera efectul de fluorescență cel mai eficient efect de fluorescență este obținut la o excitație de 340 nm.

Spectrele probelor încălzite la 350 °C sunt asemănătoare spectrelor probelor neîncălzite și încălzite la 200 °C, dar amplitudinea peak-urilor se reduce mult. (Fig. 4.10.) Toate excitațiile sunt urmate de o emisie de fluorescență

centrată între 406 nm și 409 nm. Forma semnalului este determinată de contribuția diferită a tranzițiilor între stările S_1 și S_0 la efectul de fluorescență, când frecvența de excitație se modifică. Suprapunerea semnalelor asociate acestor tranziții dă naștere unui spectru de fluorescență rezultat mai larg. Creșterea temperaturii de încălzire a probelor determină modificarea formei generale a spectrului de fluorescență, dar poziția maximumului de fluorescență rămâne la 409 nm. Acest comportament sugerează că tratamentul termic nu induce modificări majore ale nivelelor de energie electronică. Scăderea amplitudinii cu creșterea temperaturii de tratament termic este asociată cu degradarea ireversibilă a probei prin oxidare. Din analiza evoluției semnalelor de fluorescență în funcție de excitație se poate considera efectul de fluorescență cel mai eficient efect de fluorescență este obținut la o excitația de 340 nm.

4.6. Concluzii

Din investigațiile XRD, FT-IR, UV-VIS și fluorescența probelor de polistiren comercial neîncălzit și încălzit la diferite temperaturi, rezultă anumite modificări structurale legate de modul de aranjare a lanțurilor polimerice.

Din analizele XRD s-a arătat că încălzirea polistirenului până la 200 °C duce la o aranjare locală a lanțurilor polimerice în structuri ordonate. Deplasarea ușoară a maximumului de difracție de la $2\theta = 17.8^\circ$ în proba de neîncălzită la $2\theta = 18.7^\circ$ în proba încălzită la 200 °C a indicat evoluția matricii polimerice spre o structură mai compactă. Acest proces de ordonare este preponderent în domeniul de temperaturi 20 – 200 °C, când se observă o creștere a intensității peak-urilor de difracție. Peste această temperatură intensitatea acestora scade, ceea ce indică o distrugere a fazei ordonate. Acest efect este determinat de amplitudinea dinamicii lanțurilor polimerice odată cu creșterea agitației termice. Totodată aici apare și procesul de oxidare și distrugere prin ardere a structurii polimerice.

Din spectrele FT-IR ale probelor de polistiren s-a constatat că apar diferențe între probele încălzite și neîncălzite, atât prin dispariția benzilor de vibrație C-H de la 3060, 3025, 757, 698 și 539 cm^{-1} , cât și prin micșorarea intensității benzilor de vibrație de la 2926, 2854 și 1486 cm^{-1} . În cazul probelor iradiate observăm de asemenea o tendință de ordonare până la temperaturi de maximum 200 °C. Intensitatea peak-urilor de difracție crește și semnalăm chiar apariția unor noi peakuri la $2\theta = 29^\circ$ și 42° . Noile peak-uri indică structuri ordonate cu distanțe interplanare mai mici, cel mai posibil determinate de rearanjarea lanțurilor polimerice mai scurte, determinată de interacția cu radiația gamma. La o temperatură dată, lanțurile scurte au o mobilitate mai mare decât lanțurile lungi, ceea ce le permite o aranjare mai ușoară în structuri ordonate. Dar creșterea agitației termice odată cu creșterea temperaturii, are și un efect distructiv asupra acestor domenii ordonate. Lucrul acesta este demonstrat de scăderea intensității tuturor peak-urilor de difracție, inclusiv a celor noi apărute la $2\theta = 29^\circ$ și 42° , peste temperaturi de 250 °C. Avem două procese concurente, pe de o parte o tendință de ordonare cauzată de o mai mare dinamică a lanțurilor polimerice și, pe de altă parte o tendință de distrugere a acestor structuri determinată de creșterea agitației termice. Dar în ansamblu, diferența dintre difractogramele probelor iradiate și neiradiate, arată un efect clar al iradierii gamma asupra structurii polimerice.

Pe baza spectrelor de absorbție UV-VIS obținute pe probe de polistiren degradat termic, s-a stabilit că cele mai eficiente lungimi de undă de excitație de fluorescență sunt 315 nm, 340 nm și 365 nm. Spectrele probelor excitate la diferite lungimi de undă conțin semnale cu lățimi și amplitudini dependente de frecvența excitației,

comportament corelat cu probabilitățile de tranziție între nivelele electronice implicate în emisia de fluorescență. Cel mai important peak apare la 409 nm indiferent de frecvența de excitație, dar amplitudinea sa depinde de excitație. Ținând cont de amplitudinea și lățimea acestui vârf de fluorescență, considerăm că 340 nm este cea mai eficientă radiație de excitație. După tratamentul termic poziția maximelor curbelor de fluorescență rămâne neschimbată, dar amplitudinea și lățimea lor depind de temperatură. La 200 °C aspectul general al spectrelor este similar cu cel obținut pentru proba neîncălzită, în schimb la 350°C amplitudinea peakurilor scade dramatic datorită procesului de oxidare a unei părți a probei. Cu toate acestea, poziția stabilă a maximelor de fluorescență sugerează o bună stabilitate a polistirenului chiar și la temperaturi ridicate. Această proprietate poate fi luată în considerare în procesele tehnologice de reciclare a acestor materiale prin tratament termic.

Capitolul 5: Rezultate experimentale - PET

În acest studiu s-a urmărit evidențierea schimbărilor structurale care au loc în probe din polietilena tereftalat PET ca urmare a degradării termice și a iradierii gamma. În acest scop, au fost analizate probe degradate prin aplicarea unui tratament termic de încălzire progresivă până la 300 °C, urmat de o răcire lentă prin convecție pasivă la temperatura ambiantă, și probe degradate termic și apoi expuse la radiație gamma. Toate probele au fost analizate prin metode complementare: difracție de raze X, analiză TG și spectroscopie în infraroșu (FT-IR).

5.1. Analiza XRD

Măsurătorile XRD au fost realizate pe probe de PET comercial netratate termic – notate cu G00 inițial, probe de PET tratate termic – notate cu G00 topit-răcit, probe de PET netratate dar iradiate gamma – notate cu G01 iradiat 456 Gy, G02 iradiat 3 kGy și respectiv G03 iradiat 7 kGy și pe probe tratate termic și apoi iradiate gamma notate cu G01 topit-răcit 456 Gy, G02 topit-răcit 3 kGy și respectiv G03 topit-răcit 7 kGy.

5.1.1. Analiza probelor de PET comercial degradate termic prin topire urmată de răcire

Difractogramele obținute pe proba de PET comercial (G00 inițial) și pe proba tratată termic (G00 topit-răcit) sunt prezentate în Figura 5.1.

Tabel 5.1. Calculul distanțelor interplanare pentru G00 și G00 topit-răcit.

Probe neiradiate	2θ (°)	d(Å)	Structura
G00	25.5 °	3.48 Å	amorf+cristalin
G00 topit-răcit	22.6°	3.93 Å	Amorf
	26°	3.42 Å	Amorf
	43.5°	2.07 Å	amorf

Difractograma probei netratate termic G00 inițial, prezintă atât fază amorfă cât și cristalină, o structură ordonată la nivel local, ordine dată de aranjarea locală paralelă a unor porțiuni din lanțurile polimerice. [22] (Fig.5.1, curba A).

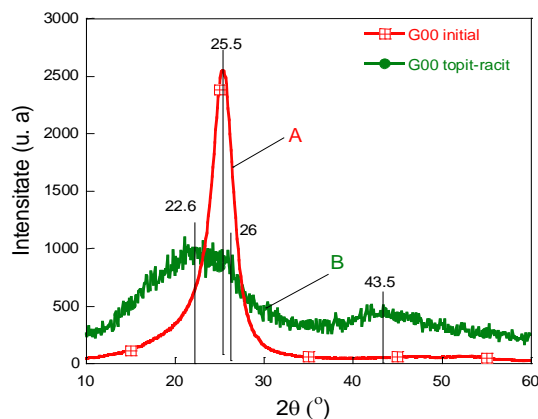


Figura 5.1. Difractogramele XRD pentru proba de PET înainte de tratament termic (G00 inițial, curba A) și după topire-răcire (G00 topit-răcit, curba B).

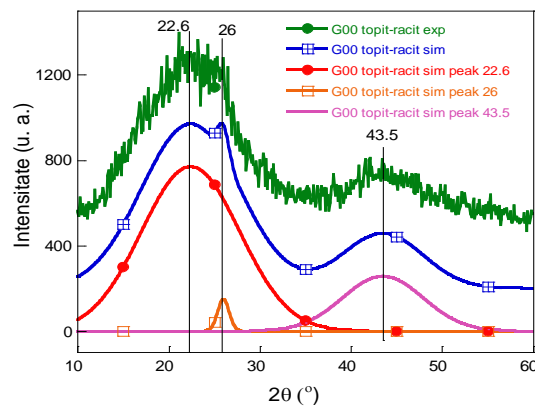


Figura 5.2. Difractograma experimentală a probei de PET după tratament termic (G00 topit-răcit) comparată cu difractogramele simulate la unghiurile de difracție 22.6, 26 și 43.5°.

Din ecuația Bragg pentru maximul liniei de difracție de la $2\theta = 25.5^\circ$, s-a calculat distanța interplanară dintre două lanțuri polimerice și s-a obținut valoarea $d = 3.48 \text{ \AA}$. Aceasta arată că proba G00 inițial conține mai multe domenii ordonate. În afara acestor domenii cristaline, lanțurile polimerice se găsesc în fază amorfă ceea ce duce la lărgirea spectrului de difracție. Din analiza difractogramei probei de PET tratat termic G00 topit-răcit, se observă că apar modificări în amplitudinea și poziția liniei de difracție. (Fig. 5.1. curba B) Procesul de încălzire aplicat PET-ului, lanțurilor polimerice tind să se decupleze din aranjarea ordonată prin difuzie sau reptăție, [1, 45] în probe apar noi domenii ordonate, iar planele cristalografice vor avea distanțe interplanare diferite. Astfel peakul intens de la 25.5° în G00 inițial este înlocuit în difractograma probei tratate termic G00 topit-răcit prin trei peakuri de intensitate mai mică, cu maximele la unghiurile de difracție $2\theta = 22.6^\circ$, 26° și 43.5° . Maximul liniei de difracție de la $2\theta = 26^\circ$ în difractograma probei G00 topit-răcit corespunde peakului de la $2\theta = 25.5^\circ$ în difractograma probei neîncălzite (G00 inițial). Pe de altă parte, intensitatea peakurilor din difractograma probei tratate termic este mult redusă și se constată o deplasare a maximelor peakurilor spre unghiuri mai mari. Se produce o reducere a fracției de fază ordonată din proba inițială G00 inițial (care era la $2\theta = 25.5^\circ$) și o scădere a distanței interplanare în proba topită și răcită (G00 topit-răcit) de la valoarea $d = 3.48 \text{ \AA}$ -în proba netratată, la $d = 3.42 \text{ \AA}$. Această nouă fază ordonată este mai compactă, iar noile peakuri largi de la $2\theta = 22.6^\circ$ și 43.5° indică apariția de noi domenii ordonate, cu distanțe interplanare diferite, anume $d = 3.93 \text{ \AA}$ (la faza corespunzătoare peakului de la 22.6°) și respectiv $d = 2.07 \text{ \AA}$ (la faza corespunzătoare peakului de la 43.5°). Au fost simulate difractogramele cu funcția Gauss (Cap 3. Ec. 4) pentru unghiurile de difracție de la 22.6° , 26° și 43.5° , iar parametrii simulării sunt prezentați în Tabelul 5.1.

Comparativ cu proba G00 inițial se poate observa de asemenea că faza cristalină inițială corespunzătoare peakului de la $2\theta = 26^\circ$, reprezintă doar 1.8 % din întreaga fază. Are loc o distrugere masivă a fazei cristaline după procesul termic de topire și răcire, iar noul maxim de la $2\theta = 22.6^\circ$ este foarte larg, aria sa reprezentând 77 % din întregul spectru XRD, ceea ce înseamnă că are loc o creștere masivă a fazei amorse în detrimentul fazei cristaline inițiale. Încălzirea permite lanțurilor polimerice să părăsească structura ordonată și să adopte un aranjament dezordonat. Peakul de la 43.5° este asociat cu apariția unei noi structuri locale ordonată cu o distanță interplanară mică, $d = 2.07 \text{ \AA}$. Acest efect este determinat de asocierea în mici domenii ordonate local a lanțurilor mai scurte rezultate în urma unui proces de rupere a acestora.

Tabelul 5.2. Parametrii simulării difractogramei probei tratate termic G00 topit-răcit.

2θ [grade]	S [u. a.]	S/S _{tot} [%]	d [Å]
22.6	10283	77	3.96
26	234	1.8	3.42
43.5	2844	21.2	2.07

S= aria de sub fiecare peak, S_{tot} = 3635 u.a. este aria întregului spectru, d= distanța interplanară corespunzătoare maximelor de difracție, S / S_{tot} = fracțiunea de fază cristalină corespunzătoare fiecărui peak din întreaga probă de PET.

Difractograma probei tratate termic (G00 topit-răcit), conține peakuri cu o intensitate scăzută comparativ cu peakurile din proba comercială (G00 inițial) ceea ce evidențiază totodată scăderea cristalinității materialului în urma aplicării tratamentului termic. Prin aplicarea unui tratament termic de topire-răcire materialelor din PET, are loc o distrugerea masivă a fazei cristaline inițiale și apariția de noi centre de cristalizare cu distanță interplanară mai mare, și creșterea ponderii fazei amorfe din polimeri.

5.1.2. Analiza probelor de PET iradiate gamma.

5.1.2.1. Analiza probelor de PET comercial iradiate gamma

Prin compararea difractogramelor obținute pentru probele de PET netratată și neiradiată - G00 inițial cu difractogramelor probelor cu cele trei doze ale radiației (G01 iradiat 456 Gy, G02 iradiat 3 kGy și G03 iradiat 7 kGy), se constată că sunt foarte asemănătoare. (Fig. 5.3.) Se observă doar o modificare slabă a amplitudinii peakurilor de difracție pentru doze de radiații peste 1 kGy. Peak-ul intens și îngust la unghiul $2\theta = 25.5^\circ$ prezent în toate cele trei difractograme ale probelor de PET iradiate gamma corespunde unei distanțe interplanare $d = 3.48 \text{ \AA}$. La fel lărgimea la semiînălțime $\beta = 2.8^\circ$ este aceeași pentru toate probele, indicând o dispersie a distanțelor interplanare cuprinsă între 3.72 și 3.35 \AA , la fel ca și în cazul probei neiradiată G00 inițial. Aceste rezultate evidențiază că iradierea gamma a PET-ului între $465 \text{ Gy} - 7 \text{ kGy}$ poate produce doar scindarea lanțurilor de polimeri cu un aranjament dezordonat al lanțurilor polimerice. [45, 46]

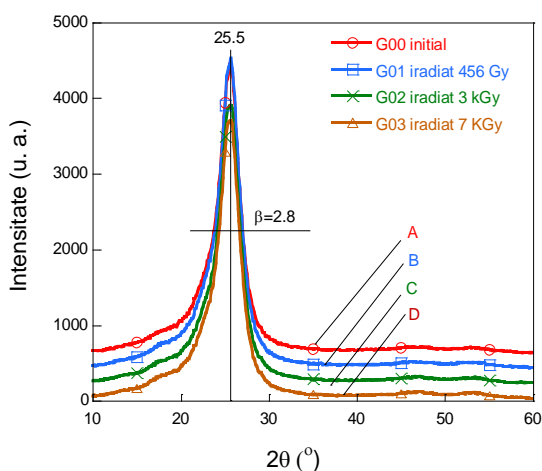


Figura 5.3. Difractogramele probelor de PET netratate termic și după iradierea gamma: G00 inițial (curba A), G01 iradiat 456 Gy (curba B), G02 iradiat 3 kGy (curba C) și G03 iradiat 7 kGy (curba D).

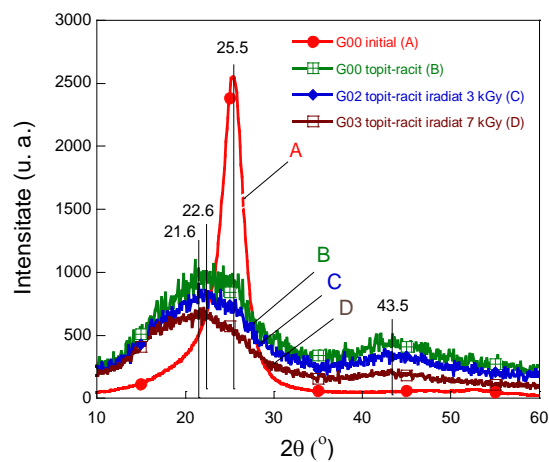


Figura 5.4. Difractogramele XRD pentru probele de PET: neiradiat G00 inițial (curba A), tratat termic G00 topit-răcit (curba B), și tratate termic cu iradiere gamma - G02 topit-răcit iradiat 3 kGy (curba C) și la 7 kGy - G03 topit-răcit iradiat 7 kGy (curba D).

5.1.2.2. Analiza probelor de PET degradate termic prin încălzire-răcire, apoi iradiate gamma

Difractogramele probelor tratate și apoi iradiate - notate cu G01 topit-răcit iradiat 456 Gy, G02 topit-răcit iradiat 3 kGy și G03 topit-răcit iradiat 7 kGy. Difractograma probei G01 topit-răcit iradiat 456 Gy este aproape similară cu a probei tratate termic dar neiradiată (G00 topit-răcit), din acest motiv nu a fost inclusă în comparația cu difractogramele obținute pe probele tratate și iradiate la 3 și 7 kGy, prezentate în Figura 5.4..

Difractogramele probelor tratate termic și apoi iradiate, prezintă modificări semnificative față de a probei G00 inițial. Asociat cu efectul încălzirii, procesul de iradiere duce la o distrugere mai rapidă a fazei ordonate, apare o modificare suplimentară a modelului XRD al probelor încălzite și iradiate, iar efectul crește odată cu doza de radiație absorbită.

După iradierea probelor tratate termic, maximul de difracție de la 25.5° în G00, devine mult mai larg și scade în amplitudine în difractogramele probelor tratate termic și apoi iradiate. Se observă și o ușoară deplasare a maximului de difracție de la 25.5° (G00 inițial) spre unghiuri de difracție mai mici, la 22.6° și 21.6° după tratament termic și iradiere. Aceste modificări sunt mai evidente în probele tratate termic și cu doze de radiație de 3 și 7 kGy. Cu cât doza de iradiere crește, unghiul la care apare maximul de difracție scade, iar peakul de la 43.5° scade în intensitate.

Din compararea difractogramelor probelor tratate termic și iradiate (G00 topit-răcit iradiat), cu a probei G00 inițial (Fig. 5. 4.), se observă că efectul scindării lanțurilor este mai pronunțat la probele tratate și iradiate, permițând lanțurilor să se decupleze cu ușurință și să adopte un aranjament dezordonat. Asociat cu efectul încălzirii, acest proces de iradiere duce la o distrugere mai rapidă a fazei ordonate și creșterea ponderii fazei amorfe, Figura 5.5., iar acest efect crește odată cu creșterea dozei de radiație absorbită.

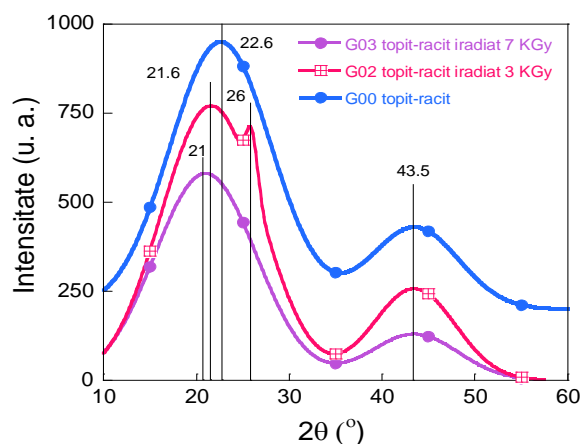


Figura 5.5. Difractogramele XRD pentru proba de PET topit-răcit neiradiat (G00 topit-răcit), probele de PET tratate termic și iradiate gamma G02 topit-răcit iradiat 3 kGy și G03 topit-răcit iradiat 7 kGy.

Analiza cantitativă a difractogramelor probelor G02 topit-răcit iradiat 3 kGy și G03 topit-răcit iradiat 7 kGy, s-a realizat prin simulare, urmând aceeași procedură aplicată și descrisă anterior pentru probele neiradiate. Simularea difractogramelor (Figura 5.6) și a parametrilor simulării difractogramelor sunt prezentate în Tabelul 5.2. Din simularea difractogramelor, rezultă că are loc o lărgire a liniei de difracție prin suprapunerea peakului de la $2\theta = 26^\circ$ cu un nou peak situat la 21.6° , cu o distanță interplanară $d = 4.11 \text{ \AA}$. Prin urmare, în probă apare o nouă fază ordonată cu distanța interplanară $d = 4.11 \text{ \AA}$ (la $2\theta = 21.6^\circ$) ce coexistă împreună cu faza inițială cu $d = 3.42 \text{ \AA}$ care corespundea peakului de la $2\theta = 26^\circ$. Tot din simulare rezultă apariția unei structuri ordonate cu distanța

interplanară $d = 2.07 \text{ \AA}$ corespunzătoare peak-ului $2\theta = 43.5^\circ$. Ponderea acestor faze este dată de raportul dintre aria fiecărui peak și aria întregului spectru și este prezentată în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Parametrii simulării difractogramei probei G02 topit-răcit iradiat la 3 kGy.

2θ [grade]	S [u. a.]	S/S _{tot} [%]	d [Å]
21.6	7580	80	4.11
26	158	1.7	3.42
43.5	1660	18.3	2.07

În același timp, fracția acestei faze crește de la 77 % pentru proba neiradiată (G00 topit-răcit), (Tabelul 5.2.), la 80 % pentru proba G02 topit-răcit iradiat 3 kGy. (Tabelul 5.3.) Peak-urile de la 26° și 43.5° rămân neschimbate, dar aria delimitată de acestea se diminuează datorită reducerii fracției fazei ordonate.

Rezultatele acestui studiu au condus la concluzia că degradarea termică este mai pronunțată pentru probele iradiate decât la probele neiradiate. Acest rezultat este confirmat și de comportamentul probei G03 iradiată cu 7 kGy.

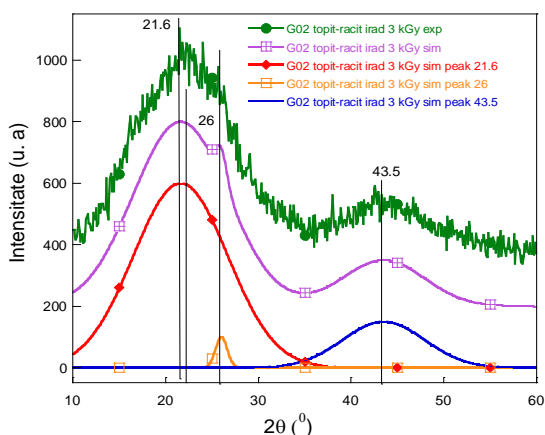


Figura 5.6. Simularea difractogramei probei G02 topit-răcit iradiat 3 kGy.

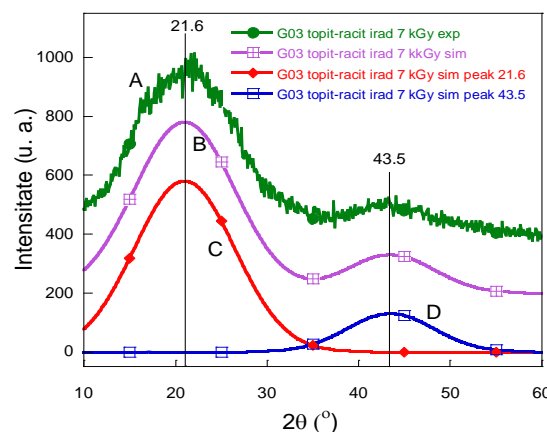


Figura 5.7. Simularea difractogramei probei G03 topit-răcit iradiat 7 kGy.

Din analiza difractogramelor simulate pentru proba G03 topit-răcit iradiat 7 kGy, prezentate în Figura 5.6., se observă o scădere a amplitudinii tuturor maximelor de difracție iar peakul de la 26° dispare. Acest rezultat indică distrugerea completă a fazei ordonate - observată în probe înainte de încălzire, doar peakurile de la 21.6° și 43.5° se păstrează.

Parametrii simulării difractogramelor G03 topit-răcit iradiat 7 kGy sunt prezentați în Tabelul 5.3. Frația fazei amorfe datorate primul peak crește la 83.4 %, în timp ce fracția fazei datorate celui de-al doilea peak scade la 16.6 %.

Tabelul 5.4. Parametrii simulării difractogramei probei G03 tratate termic și iradiate cu 7 kGy.

2θ [grade]	S [u. a.]	S/S _{tot} [%]	d [Å]
21.6	7785	83.4	4.11
43.5	1545	16.6	2.07

Din analizele prezentate, se desprind următoarele concluzii:

- Prin iradierea materialelor din PET, are loc o deplasare a maximului liniei de difracție de la 22.6° în proba neiradiată (G00 topit-răcit), la 21.6° în proba tratată și iradiată la 3 kGy și respectiv la 21° în proba tratată și iradiată la 7 kGy.
- De asemenea se observă și o evoluție a ariei peak-ului S/Stot de la 77 % (Tab. 5.1.) în proba neiradiată (G00 topit-răcit) la 80 % (Tab. 5.2.) în proba tratată și iradiată la 3 kGy (G02 topit-răcit iradiat 3 kGy), ajungând la 83 % (Tab. 5.3.) în proba iradiată la 7 kGy (G03 topit-răcit).

5.2. Analiza DTA

Analizele termice DTA / TGA pe setul de probe neiradiate și iradiate, sunt prezentate în Figura 5.8. Procesul de cristalizare în proba G00 inițial este semnal evidentiat prin semnalul endoterm larg cu maximul la aproximativ 150 °C, rezultat este în concordanță și cu observațiile XRD. Al doilea semnal endoterm mai pronunțat observat la ~252 °C corespunde începerii descompunerii termice a probei. Rezultatul este în acord și cu observațiile XRD, care indică modificări structurale la temperaturi mai mari de 200 °C.

Proba G00 topit-răcit iradiat 7 kGy (curba B) prezintă un comportament asemănător cu al probei neiradiate, cu deosebirea că semnalul endoterm din domeniul de temperatură 80 - 200 °C, este mai larg. Proba iradiată conține și lanțuri rupte cu urmare a absorbției, prezintă o dispersie mai mare de domenii ordonate, comparativ cu proba neiradiată, cu lanțuri polimerice de lungimi diferite, care se pot organiza în structuri ordonate cu distanțe între lanțuri diferite, deci într-o mai mare diversitate de structuri cristaline.

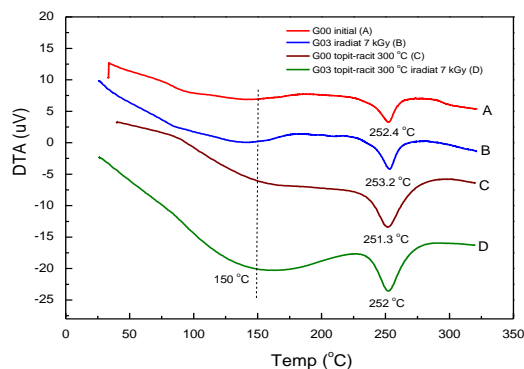


Figura 5.8. Curbele termice DTA pentru PET: inițial (G00 inițial, curba A), iradiat (G03 iradiat 7 kGy, curba B), tratat termic (G00 topit-răcit 300 °C, curba C), tratat termic și iradiat (G03 topit-răcit iradiat 7 kGy, curba D).

Pentru proba tratată termic (curba D) care a absorbit radiația de 7 kGy, datorită absorbției ridicate de fotoni gamma, ponderea evenimentelor de rupere a lanțurilor polimerice este mai mare decât probele neiradiate sau iradiate cu doze

mici. Avem o dispersie mai mare a lungimii lanțurilor polimerice, cu dinamică diferită, ceea ce favorizează organizarea în mai multe structuri ordonate, cu caracteristici de aranjare diferite fiecare cu propriul său comportament termic. Suprapunerea acestora determină lărgirea accentuată a semnalului endoterm din domeniul 80 - 200 °C, cu maximul la aproximativ 150 °C. Pe de altă parte un semnal endotermic puternic este observat la 252 °C indiferent de gradul de iradiere. Presupunem că este asociat descompunerii probelor, fenomen ce nu depinde de lungimea lanțurilor polimerice ci numai de structura lor moleculară. Aceasta din urmă este puțin afectată de iradiere, fapt pentru care toate probele, indiferent de iradiere, se comportă la fel (structura monomerului este aceeași în toate probele). Lungimea lanțurilor polimerice nu influențează acest fenomen.

5.3. Concluzii

Metodele complementare XRD și DTA / DTG furnizează informații legate de organizarea locală a lanțurilor polimerice, de structura lor la nivelul vibrațiilor moleculare, dar și despre comportamentul lor termic.

- Probele PET în stare inițială- nedegradată, fără tratament termic sau radiativ, prezintă un caracter semicristalin cu o importantă fază amorfă, asociată maximului de difracție de la $2\theta = 25.5^\circ$.
- Tratamentul termic modifică dinamica lanțurilor polimerice și rearanjarea lor în structuri ordonate, proces identificat prin apariția unor peak-uri noi de difracție și prin modificarea caracteristicilor semnalului inițial. Pentru probele neiradiate, remarcăm o tendință de ordonare în domeniul de temperatură 20 - 200 °C. Peste 200 °C, deși tendința de ordonare persistă, procesul de distrugere a structurilor ordonate devine preponderent, fenomen indicat de diminuarea amplitudinii peakurilor de difracție.
- Rezultatele prezentate, arată că modificările structurale sunt diferite la probele tratate termic și apoi iradiate, față de comportamentul probelor netratate termic și iradiate. Tratamentul termic împreună cu iradierea probelor de PET conduc la distrugerea structurii ordonate inițiale a materialelor din PET și arată, totodată, că acest efect este dependent de doza de radiație.

Capitolul 6: Rezultate experimentale – FS și FD

Dinții reprezintă o componentă a organismului uman, solicitată la maxim în decursul vieții, fiind supuși la o continuă degradare.. În acest scop, au fost investigate prin difracția de raze X și spectroscopia în infraroșu (FT-IR), probe prelevate din dinți umani în mai multe stadii: în stare inițială-fără degradare, după o degradare chimică în acid citric 4 până la 8 zile și după o perioadă de relaxare a dintelui în afara agentului de degradare.

6.1. Analiza XRD

Difractogramele de raze X obținute pentru proba inițială cu smalț (FS) și proba imersată 4 zile în acid citric (FS-4dCI), au fost comparate cu difractogramele acidului citric (CI) și a hidroxiapatitei pure (HA). (Fig. 6.1)

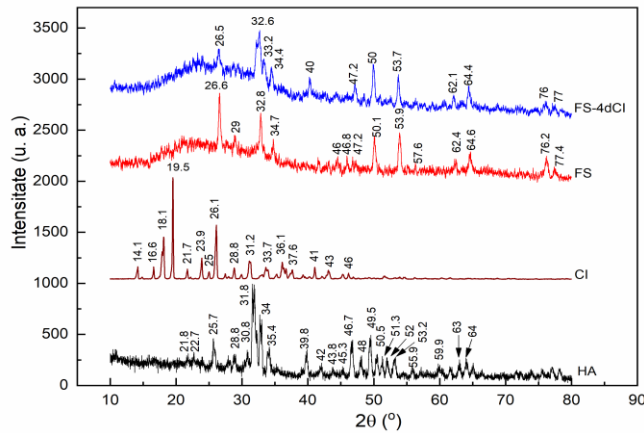


Figura 6.1. Difractogramele XRD pentru hidroxiapatită (HA), acid citric pur (CI) și fațeta cu smalț înainte de imersie în acid citric (FS) și după 4 zile de imersie în acid citric (FS-4dCI).

Difractograma probei cu smalț (FS) înainte de imersie, conține în intervalul unghiular $2\theta = 10 - 40^\circ$ o linie de difracție largă determinată de partea necristalină a hidroxiapatitei. [47] Peste această regiune amorfă se suprapun mai multe linii de difracție cu maximele la $2\theta = 26.6^\circ, 32.8^\circ, 34.7^\circ$. Fiecărui maxim de difracție 2θ i-au fost atribuiți indicii Miller corespunzători planelor cristalografice prin identificarea cu fișierul PDF din baza de date furnizată de Centrul Internațional pentru Date de Difracție JCPDS. Astfel, pentru porțiunea cristalină din difractograma hidroxiapatitei au fost identificate planele cristalografice (002), (211) și (300) conform PDF 024–0033 și PDF 86–1200. [49] La $2\theta = 50.1^\circ$ și 53.9° s-au identificat liniile de difracție atribuite planelor (213) și (004) ale hidroxiapatitei. [11]

Difractograma probei FS-4dCI după patru zile de imersie în acid citric, este foarte asemănătoare cu cea obținută pentru aceeași probă înainte de imersie (proba FS), liniile de difracție se regăsesc la aceleași valori cu ale probei inițiale, iar intensitățile lor sunt similare. Excepție fac doar liniile cu maximele la $2\theta = 26.5^\circ$ și 47.2° care au intensități mai mici. În această difractogramă apar două linii de difracție noi, prima cu maximul la $2\theta = 40^\circ$ care corespunde prezenței de hidroxiapatită, (în HA la 39.8°) și respectiv a doua linie cu maximul la $2\theta = 26.5^\circ$ care a fost asociată acidului citric (în CI era la 26.1°). În afară de aceste linii, nu se identifică nici o altă linie de difracție nouă care să fie datorată prezenței acidului citric, ceea ce dovedește că smalțul prezintă o stabilitate foarte bună în

cazul expunerii la acidul citric pentru o perioadă de timp moderată și nu permite penetrarea acidului în structura smalțului.

Probele cu smalț imersate în acid citric 4 zile și lăsate timp de 30 de zile la întuneric, în afara acțiunii acidului citric, (FS-4dCI+30dRT) au fost analizate prin XRD în scopul identificării anumitor modificări structurale după o lungă perioadă de conservare. (Fig. 6.2.)

Din compararea difractogramei probei cu smalț imediat după degradarea în acid citric (FS-4dCI), cu difractograma aceleiași probe după 30 de zile de stocare (FS-4dCI+30dRT), se observă că liniile de difracție principale corespunzătoare probei FS-4dCI apar la același unghi de difracție și cu o amplitudine similară și în cazul probei FS-4dCI+30dRT.

Pentru a verifica dacă timpul de menținere a probelor în soluția de acid citric influențează structura dinților, una dintre probele cu fațeta de smalț a fost lăsată în soluția de acid citric până la 8 zile (FS-8dCI), după care au fost măsurate prin XRD. Difractograma obținută a fost comparată cu difractogramele probei în starea inițială (FS), respectiv cu difractograma probei imersate 4 zile în soluția de acid citric (FS-4dCI). (Fig. 6.3)

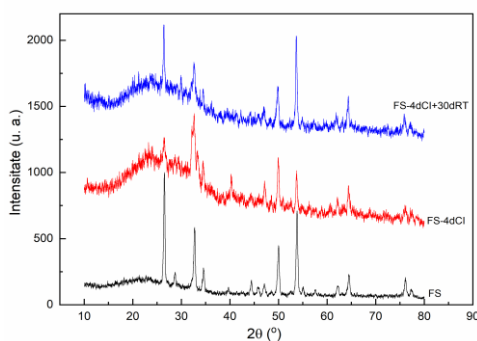


Figura 6.2. Difractogramele XRD pentru probele cu smalț inițiale (FS), după 4 zile de imersie în acid citric (FS-4dCI) și după 30 de zile de relaxare (FS-4dCI+30dRT).

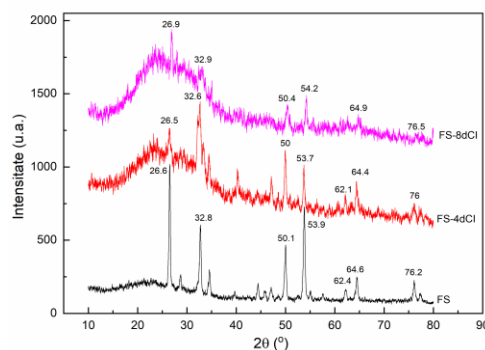


Figura 6.3. Difractogramele XRD pentru probele cu smalț inițiale (FS), după 4 respectiv 8 zile de imersie în acid citric (FS-4dCI și FS-8dCI)

Din analiza XRD a probei FS-8dCI, se observă că nu apar modificări majore după opt zile de menținere a probei în acid citric, dar liniile de difracție ale probei FS-8dCI scad în intensitate comparativ cu cele ale probei cu smalț menținută doar patru zile în acid citric iar maximele liniilor de difracție sunt puțin deplasate înspre valori mai mari, la $2\theta = 26.9^\circ, 32.9^\circ, 50.4^\circ, 54.2^\circ, 64.9^\circ$ și respectiv 76.5° .

Investigații similare au fost realizate pe proba proba inițială cu dentină (FD) și pe proba cu dentină care a fost imersată în acid citric timp de patru zile (FD-4dCI). Difractogramele XRD obținute au fost comparate cu ale hidroxiapatitei (HA) și ale acidului citric (CI). (Fig. 6.4.) Difractograma probei inițiale cu dentină (FD) conține în intervalul unghiular 10° și 40° o porțiune cu linii de difracție mai largi și maximele la $2\theta = 22.7^\circ, 31.8^\circ, 33^\circ, 49.6^\circ, 53.4^\circ$. Aceste unghiuri pot fi observate și în difractograma fațetei cu smalț, ceea ce indică faptul că le corespund plane de difracție similare. Valorile la care apar unele dintre aceste maxime de difracție sunt foarte apropiate de valorile corespunzătoare hidroxiapatitei unde apar la $2\theta = 31.8^\circ, 32.8^\circ, 49.5^\circ, 53.2^\circ$.

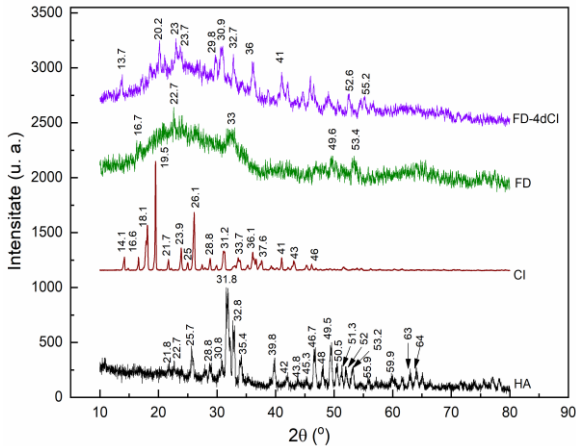


Figura 6.4. Difractogramele XRD pentru hidroxiapatită (HA), acid citric pur (CI), fațeta cu dentină înainte de imersie în acid citric (FD) și după 4 zile de imersie în acid citric (FD-4dCI).

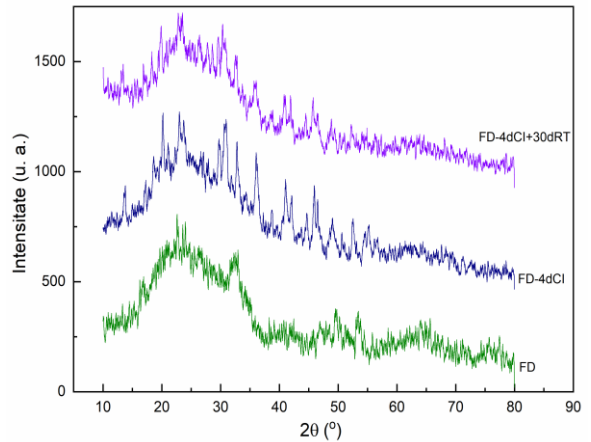


Figura 6.5. Difractogramele XRD pentru proba cu dentină inițială (FD), după 4 zile de imersie în acid citric (FD-4dCI) și după 30 de zile de relaxare (FD-4dCI+30dRT).

Acest comportament este normal având în vedere că hidroxiapatita este componenta principală a smalțului și a dentinei. Cu toate acestea, maximele liniilor de difracție ale dentinei sunt mai largi decât cele obținute pentru probele cu smalț. Acest lucru se explică pe baza diferenței dintre dimensiunea cristalitelor pentru fațeta cu smalț ($D_{FS} \sim 50$ nm) care are o valoare mai mare decât valoarea cristalitelor pentru fațeta cu dentină ($D_{FD} \sim 10$ nm). [11]

Difractograma dentinei imersate în acid citric patru zile (FD-4dCI) prezintă unele modificări comparativ cu difractograma probei inițiale, conține o porțiune cu linii de difracție mai largi și maxime situate la $2\theta = 13.7^\circ, 20.2^\circ, 23^\circ, 23.7^\circ, 29.8^\circ, 30.9^\circ, 32.7^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 42^\circ, 42.2^\circ, 42.2^\circ, 55^\circ$. Liniile de difracție cu maximele la $2\theta = 23.9^\circ, 31.2^\circ, 36.1^\circ, 41^\circ$ au fost atribuite prezenței acidului citric, aceste valori fiind foarte apropiate cu valorile obținute pentru acidul citric pur. În baza apariției acestor linii de difracție noi, se poate afirma că fără protecția smalțului, acidul citric pătrunde în structura dentinei. Difractograma probei FD-4dCI conține unele linii caracteristice hidroxiapatitei situate la $2\theta = 30.8^\circ$ și 32.8° , ceea ce indică persistența hidroxiapatitei în dentină. Absența anumitor linii de difracție în difractograma probei FD-4dCI, argumentează distrugerea parțială a dentinei de către acidul citric. Una din probele cu dentină imersate în acid citric 4 zile a fost lăsată să se relaxate 30 de zile fără acțiunea acidului citric (FD-4dCI+30dRT). Difractograma XRD obținută pentru această probă a fost comparată cu a probei FD înainte și după imersare în acid citric (FD și FD-4dCI). (Fig. 6.5.)

Din comparația difractogramelor obținute pentru proba de dentină inițială, după imersare în acid citric și după relaxare fără acțiunea acidului citric, se constată că probele prezintă un comportament similar cu al probelor cu smalț, difractograma probei cu dentină după 30 de zile de relaxare la temperatura ambientă nu se schimbă. Acest rezultat indică o stabilitate bună timp de 30 de zile a structurii probei dentinei degradată în prealabil în acid citric 4 zile.

Pentru a verifica dacă comportamentul dentinei este influențat de durata de imersare a probei în soluția de acid citric, o probă cu fațeta de dentină a fost menținută în soluția de acid citric 8 zile (FD-8dCI). Difractograma

obținută pentru (FD-8dCI) a fost comparată cu a probei inițiale (FD) și a probei imersate pentru 4 (FD-4dCI). (Fig. 6.6)

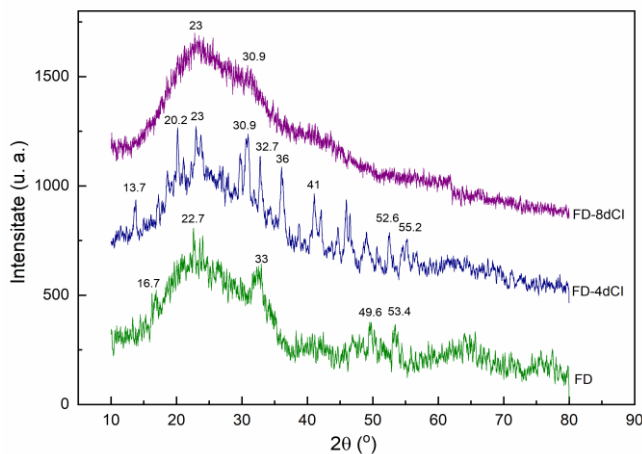


Figura 6.6. Difractogramele XRD pentru proba inițială (FD), proba imersată 4 zile (FD-4dCI) și respectiv 8 zile (FD-8dCI) în acid citric.

Din compararea difractogramelor obținute pentru proba degradată 8 zile în acid citric (FD-8dCI), se observă că în regiunea 2θ : 20 - 35° liniile principale de difracție își păstrează maximele la aceeași valoare dar sunt mai largi, iar restul difractogramei tinde spre o structură amorfă. Lărgirea liniilor de difracție indică distrugerea structurii ordonate după acțiunea acidului citric timp de 8 zile.

Prin compararea rezultatelor XRD obținute pentru probele de smalț și de dentină imersate 8 zile în soluție de acid citric, se constată că, pe măsură ce crește timpul de acțiune a acidului citric, are loc o distrugere masivă a smalțului în cazul probei FS și o amorfizare a structurii în cazul probei FD. Partea rămasă după 8 zile de imersie în acid citric este formată doar din dentină în ambele probe FS și FD.

6.2. Analiza FT-IR

Prin analiza FT-IR a probelor cu fațeta de smalț și fațeta de dentină, s-a urmărit să se obțină informații la scară moleculară, referitoare la posibila reacție chimică dintre acidul citric și dinți. Fiecare componentă nouă rezultată din reacția chimică va fi urmată de modificări în spectrul vibrațional al probelor inițiale. Inițial a fost analizată proba cu fațeta de smalț (FS), înainte de degradarea chimică prin imersarea în acid citric. (Fig. 6.7).

Spectrul FT-IR al probei FS conține benzi de vibrații situate la $\sim 1632, 1461, 1418, 1035, 604, 564 \text{ cm}^{-1}$ și picuri de intensitate joasă -umeri, la $1095, 957$ și 873 cm^{-1} . În intervalul spectral $1190-970 \text{ cm}^{-1}$ sunt prezente benzi datorate grupării fosfat PO_4^{3-} , cu vârfurile la $1095, 1035$ și 957 cm^{-1} . Ioni de carbonat CO_3^{2-} ocupă două poziții [50], în regiunea $1650-1300 \text{ cm}^{-1}$ se observă trei benzi la $1551, 1461$ și 1418 cm^{-1} care indică includerea CO_3^{2-} în poziția OH^- [11]. Banda de frecvență joasă de la 873 cm^{-1} se datorează tot vibrației grupărilor CO_3^{2-} . Benzile de intensitate medie de la 564 și 604 cm^{-1} sunt datorate apei adsorbite. [49]

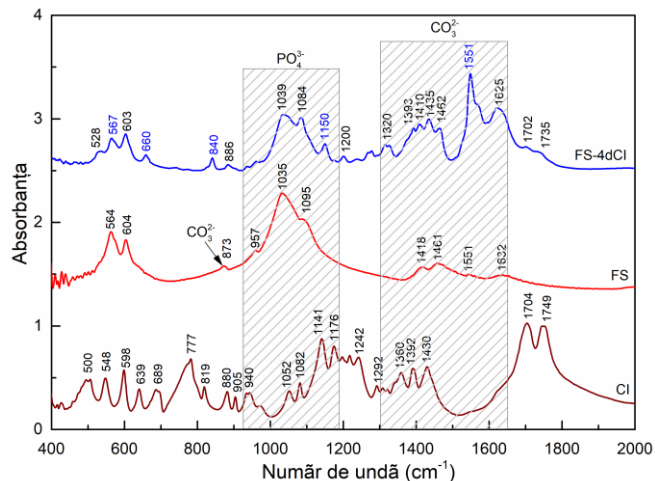


Figura 6.7. Spectrele FTIR în intervalul 400 – 2000 cm^{-1} pentru fațeta cu smalț inițială (FS) și după 4 zile de imersie în acid citric (FS-4dCI), comparate cu spectrul acidului citric.

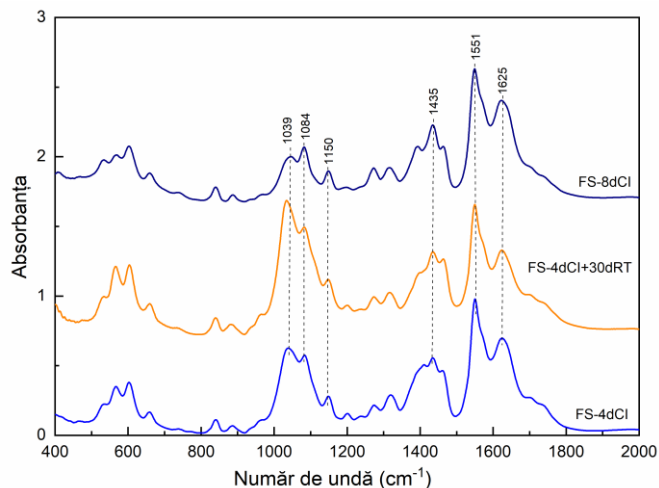


Figura 6.8. Spectrele FT-IR în intervalul 400–2000 cm^{-1} ale probei FS-4dCI după 30 de zile de conservare la RT și după 8 zile de imersare în acid citric.

Comparativ cu spectrul FT-IR al probei inițiale (FS), după menținerea probei cu smalț în soluția de acid citric 4 zile (FS-4dCI) în spectru se observă unele modificări datorate interacțiunii dintelui cu acidul citric. Astfel, vibrațiile existente în proba inițială apar în spectrul FS-4dCI la valori puțin modificate. De asemenea apar moduri de vibrație noi la ~ 660 , 840 , 1150 și 1551 cm^{-1} și un umăr la $\sim 567 \text{ cm}^{-1}$ datorate interacțiunii smalțului cu acidul citric. Vârful situat la $\sim 1632 \text{ cm}^{-1}$ în spectrul FS, apare deplasat la 1625 cm^{-1} în spectrul probei după imersare și cu o intensitate mai mare, această modificare indicând creșterea cantității de apă în dinte după imersarea în acidul citric. Vibrațiile grupării fosfat PO_4^{3-} apar de asemenea în spectrul probei FS-4dCI la valori puțin deplasate, la 1084 și 1393 cm^{-1} , aceste deplasări fiind efectul interacțiunii smalțului cu acidul citric. Vibrațiile caracteristice acidului citric (CI) apar în spectrul probei imersate puțin deplasate de la 1082 cm^{-1} (în spectrul la CI) la 1084 cm^{-1} (în FS-4dCI). Tot datorită prezenței acidului citric apar în spectrul probei imersate vibrații noi la 1702 și 1735 cm^{-1} sub forma unor umeri de intensitate joasă. Apariția vibrațiilor noi se explică prin penetrarea acidului citric în structura smalțului, acest rezultat fiind în concordanță cu rezultatele XRD. Spectrul FT-IR al probei relaxate timp de 30 de zile FS-4dCI+30dRT prezentat în Figura 6.8, nu prezintă schimbări comparativ cu spectrul probei imersată 4 zile în acid citric, ceea ce înseamnă că smalțul are o stabilitate bună după această perioadă de conservare de 30 de zile. Spectrul probei FS imersate în acid citric timp de 8 zile arată aproape similar cu spectrul probei înainte de conservare timp de 30 de zile, cu diferența că amplitudinea benzilor de la 1039 și 1084 cm^{-1} scade. Celelalte vibrații de la 1150 , 1435 , 1551 și 1625 cm^{-1} rămân neschimbate, ceea ce confirmă o stabilitate chimică bună a smalțului împotriva acidului citric.

Investigații similare au fost realizate pe fațeta cu dentina inițială (FD) și pe proba de imersată 4 zile în acid citric (FD-4dCI). (Fig. 6.9) Spectrul FT-IR al probei inițiale cu fațeta de dentină (FD), conține benzi de vibrații caracteristice situate la ~ 1663 , 1546 , 1455 , 1418 , 1031 , 872 , 604 , 561 cm^{-1} și umeri la 1095 și 957 cm^{-1} . În proba FD, benzile de la 1095 , 1031 și 957 cm^{-1} datorate grupării PO_4^{3-} , apar ușor deplasate comparativ cu valorile la care

apar în spectrul probei FS, acest lucru se datorează cel mai probabil diferențelor de cristalinitate dintre smalț și dentină. [52, 53] Vibrația grupărilor carbon ale hidroxiapatitei CO_3^{2-} localizată la 1551 cm^{-1} în spectrul fațetei cu smalț, apare în spectrul fațetei cu dentină deplasat la $\sim 1546\text{ cm}^{-1}$, iar benzile de intensitate medie datorate apei adsorbite se găsesc la 561 și 604 cm^{-1} . După imersarea probei cu dentină în soluția de acid citric, în spectrul probei notată cu FD-4dCI vibrația grupărilor carbon CO_3^{2-} ale hidroxiapatitei se identifică la valori puțin deplasate comparativ cu cele din spectrul FD, situate la 1550 , 1466 și 1392 cm^{-1} . Picurile noi de intensitate medie de la 1150 , 840 , 660 și un umăr la 597 cm^{-1} au fost atribuite diferitelor structuri fosfatice și carbonatice. Aceste modificări în frecvențe și în intensitate sunt atribuite interacțiunii dentinei cu acidul citric și creșterii cantității de apă din probă după imersarea în acidul citric. Vârfurile de la 1704 și 1749 cm^{-1} prezente în spectrul acidului citric, lipsesc în spectrul dentinei inițiale, dar apar după imersare în acid citric la 1702 și 1735 cm^{-1} . Aceasta indică pătrunderea progresivă a acidului citric în structura dentinei în funcție de timpul de imersare. Prezența apei din interiorul dentinei după imersie este confirmată de prezența unui vârf larg la 1632 cm^{-1} .

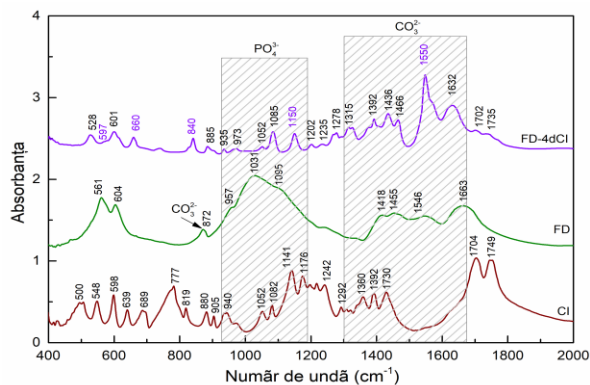


Figura 6.9. Spectrele FTIR în intervalul $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ fațeta cu dentină (FD) inițială și după 4 zile de imersie în acid citric comparate cu spectrul acidului citric (CI).

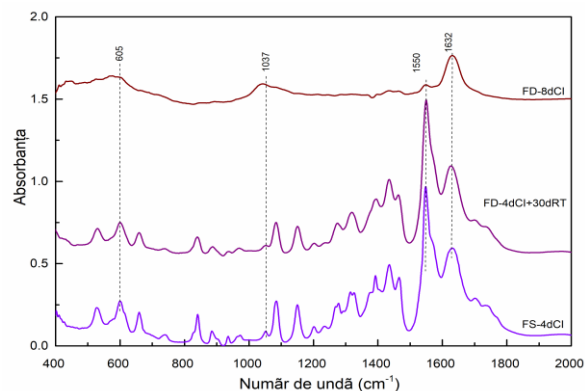


Figura 6.10. Spectrele FT-IR în intervalul $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ale probei FD-4dCI după 30 de zile de conservare la RT și după 8 zile de imersare în acid citric.

Spectrul FT-IR al probei cu dentină după 30 de zile de relaxare arată similar cu spectrul obținut înainte de relaxare. Benzile de vibrație apar fără deplasări semnificative sau modificări ale intensităților. (Fig. 6.10) Aceasta denotă că structura dentinei nu se deteriorează în această perioadă de 30 de zile dacă se menține proba fără acțiunea acidului citric. Modificări importante apar în proba FD imersată timp de 8 zile în acid citric. În spectrul FT-IR se observă benzi la 1632 , 1550 , 1037 și 605 cm^{-1} , iar unele benzi de vibrații lipsesc sau apar reduse în intensitate, cum ar fi cele de la 660 , 840 , 1085 , 1150 , 1702 , 1735 cm^{-1} . Acest lucru ne indică efectul puternic al acidului citric asupra structurii dentinei după 8 zile de imersare în acid.

6.3. Concluzii

Din analizele de difracție XRD și spectroscopie FT-IR pe probele de dinți umani, se desprind următoarele concluzii:

- Difractogramele de raze X pe dinții inițiali prezintă atât o fază ordonată -determinată în principal de hidroxiapatită, precum și o fază amorfă determinată de componentele organice ale smalțului. Această structură rămâne aproape neafectată după 4 zile de imersare în acid citric. Conservarea probelor în recipiente închise la întuneric la temperatura camerei timp de 30 de zile, nu are nici un efect suplimentar asupra structurii lor.
- Dacă perioada totală de imersare a fațetei cu smalț în acid citric crește până la 8 zile, datorită interacțiunii smalțului cu acidul citric este afectată structura ordonată a smalțului. Din difractogramele de raze X se observă o scădere a fazei cristaline. Modificările structurale din fațeta cu smalț imersată 4 zile în acid acetic sunt confirmate și de analiza FT-IR, care identifică schimbări ale legăturilor la nivel molecular. Acest proces se amplifică după o degradare a probei în acidul citric de 8 zile. Prezența acidului citric în structura smalțului este argumentată prin identificarea de noi benzi de vibrație ale acidului citric.
- Difractogramele probelor cu dentină prezintă o structură complet amorfă după 8 zile în acid citric, ceea ce demonstrează că aceste probe sunt mai degradate decât probele cu smalț. Degradarea datorată acidului citric este confirmată și de spectrele FT-IR, din care s-au identificat noi benzi de vibrație datorate prezenței acidului citric. Spectrul FT-IR al probelor cu dentină este complet diferit în comparație cu spectrul probei inițiale, ceea ce indică o pătrundere a acidului în structura dentinei și o reacție chimică cu aceasta.

În concluzie, se poate afirma că smalțul conferă o protecție acceptabilă dintelui uman pentru un timp scurt de expunere la acidul citric, iar dentina, fără protecția smalțului, este puternic afectată de acidul citric.

Capitolul 7: Concluzii finale

Având ca principal obiectiv investigarea efectelor degradării termice, radiative sau chimice în polimeri, au fost studiate trei tipuri de materiale: polistiren, PET și dinții umani. Acest studiu are la bază rezultate originale, care au fost publicate pentru prima dată în reviste științifice de profil.

Din cercetările efectuate se desprind următoarele concluzii:

1. În probele de polistiren comercial (**PS**) apar anumite modificări structurale în urma aplicării unui tratament termic. Din analiza măsurătorilor prin difracție de raze X, spectroscopie FT-IR, UV-VIS și fluorescență, pe probe de polistiren comercial și pe probe de polistiren încălzite până la 350 °C (**PS 140 °C, PS 200 °C, PS 250 °C, PS 300 °C și PS 350 °C**), s-a evidențiat că tratamentul termic influențează modul de aranjare a lanțurilor polimerice.

- Din analizele XRD s-a stabilit că încălzirea polistirenului până la 250 °C conduce la o rearanjare locală a lanțurilor polimerice în structuri ordonate. Acest efect este evidențiat prin creșterea intensității peak-ului maxim de difracție și a valorii unghiului 2θ simultan cu creșterea temperaturii. Creșterea ponderii fazei cristaline se produce în probele încălzite până la 250 °C, peste această temperatură intensitatea peak-ului maxim de difracție scade, ceea ce indică o distrugere a fazei ordonate și degradarea polimerului la un tratament termic de 300 °C și respectiv 350 °C. Acest efect este determinat de amplitudinea dinamicii lanțurilor polimerice odată cu creșterea agitației termice și rearanjarea lor la distanțe interplanare diferite în comparație cu starea de la temperaturi mai joase. Distanța interplanară "d" calculată pentru proba de polistiren inițială și pentru polistiren încălzit la 140 °C a avut valoarea cea mai mare de 4.98 Å, comparativ cu a probelor încălzite la temperaturi mai mari unde valoarea acesteia crește. S-a obținut pentru polistiren încălzit la 200 °C și 250 °C $d = 4.74 \text{ \AA}$, iar pentru probele încălzite la 300 °C și 350 °C $d = 4.55 \text{ \AA}$. Scăderea distanțelor interplanare cu creșterea temperaturii tratamentului termic de 300 - 350 °C indică distrugerea fazei ordonate prin procesul de oxidare și degradare a polistirenului.

- Modificările structurale datorate tratamentului termic aplicat polistirenului, au fost confirmate și de analizele termice și termogravimetrice DTA / TGA care au evidențiat stabilitatea acestui material până la $\sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$, iar peste această temperatură începe să se descompună. Procesul de descompunere continuă la temperaturi de încălzire de peste 250 °C, eveniment care are loc simultan cu oxidarea polimerului, unde s-a obținut cea mai mare valoare a pierderii în masă de 83 %. Dacă continuă încălzirea materialului până la temperaturi mai mari de 500 °C, continuă descompunerea și degradarea polistirenului.

- Din compararea spectrelor FT-IR obținute pe probele de polistiren încălzite cu spectrul probei inițiale de polistiren neîncălzit, s-a constatat că apar diferențe. Benzile spectrale caracteristice polistirenului sunt bine definite și înguste. În spectrele polistirenului tratat termic, unele benzi de vibrație caracteristice polistirenului dispar sau altele suferă modificări ale amplitudinii lor. În spectrul probei încălzite la 140 °C se observă că în intervalul spectral 3000-2800 cm^{-1} , benzile datorate vibrației grupării CH de la 3060 și 3025 cm^{-1} dispar, iar cele de la 2926 și 2854 cm^{-1} își reduc amplitudinea. În regiunea de frecvențe joase dispar vibrațiile CH de la 757, 698, și 539 cm^{-1} , rezultând că prin aplicarea tratamentului termic are loc o organizare structurală care modifică vecinătatea locală a monomerilor. Spectrul probei încălzite la 200 și 250 °C, arată similar cu al probei încălzite la 140 °C. Pe măsură ce temperatura de încălzire a probelor crește până la 350°C, dispar benzile datorate vibrației grupării CH de la 2926 și 2854 cm^{-1} ceea

ce confirmă modificările structurale la temperaturi ridicate, datorate proceselor de oxidare și descompunere a materialului. Aceste rezultate sunt în concordanță cu analizele termice și XRD.

- În cazul probelor de polistiren iradiate (**PS iradiat**), ne așteptăm ca în urma absorbției radiației gamma să se rupă anumite părți ale lanțului polimeric, ceea ce va influența dinamica acestuia și implicit organizarea locală a întregului ansamblu molecular. Din analiza difractogramelor XRD obținute pe probele iradiate și încălzite, se observă un comportament similar cu a probelor încălzite dar neiradiate, lanțurile polimerice prezentând o tendință de ordonare până la temperaturi de maximum 200 °C. Astfel, prin iradierea polistirenul comercial, se produce o deplasare a maximului peak-ului de difracție înspre valori 2θ mai mari, ceea ce conduce la o scădere a distanței interplanare, comparativ cu proba de polistiren comercial neiradiată. Iradierea rupe lanțurile polimerice și produce o rearanjare locală mai compactă a acestora. Comparativ cu proba iradiată dar netratată termic, difractogramele probelor tratate termic până la 350 °C și apoi iradiate (**PS 140°C iradiat**, **PS 200 °C iradiat**, **PS 250 °C iradiat**, **PS 300 °C iradiat** și **PS 350 °C iradiat**), prezintă un comportament similar, după iradiere maximul peak-ului de difracție 2θ crește și prezintă o ușoară creștere în intensitate. În consecință, distanța interplanară scade, rezultat care sugerează tendința polimerului de reordonare într-o structură mai compactă. Datorită tratamentului termic aplicat probelor înainte de iradiere, va crește agitația termică iar lanțurile scurte vor avea o mobilitate mai mare decât lanțurile lungi, ceea ce le permite o rearanjare mai ușoară în structuri ordonate. Dar creșterea agitației termice odată cu creșterea temperaturii, are și un efect distructiv asupra acestor domenii ordonate. Avem două procese concurente, pe de o parte o tendință de ordonare cauzată de o mai mare dinamică a lanțurilor polimerice și pe de altă parte o tendință de distrugere a acestor structuri determinată de creșterea agitației termice. Dar în ansamblu, diferența dintre difractogramele probelor iradiate și neiradiate, arată un efect clar al iradierii gamma asupra structurii polimerice.

- Pe baza spectrelor de absorbție UV-VIS obținute pe probe de polistiren degradat termic, s-a stabilit că cele mai eficiente lungimi de undă de excitație de fluorescență sunt 315 nm, 340 nm și 365 nm. Spectrele probelor excitate la diferite lungimi de undă conțin semnale cu lățimi și amplitudini dependente de frecvența excitației, comportament corelat cu probabilitățile de tranziție între nivelele electronice implicate în emisia de fluorescență. Cel mai important peak apare la 409 nm indiferent de frecvența de excitație, dar amplitudinea sa depinde de excitație. Ținând cont de amplitudinea și lățimea acestui vârf de fluorescență, considerăm că 340 nm este cea mai eficientă radiație de excitație. După tratamentul termic poziția maximelor curbilor de fluorescență rămâne neschimbată, dar amplitudinea și lățimea lor depind de temperatură. La 200 °C aspectul general al spectrelor este similar cu cel obținut pentru proba neîncălzită, în schimb la 350 °C amplitudinea peak-urilor scade dramatic datorită procesului de oxidare a unei părți a probei. Cu toate acestea, poziția stabilă a maximelor de fluorescență sugerează o bună stabilitate a polistirenului chiar și la temperaturi ridicate. Această proprietate poate fi luată în considerare în procesele tehnologice de reciclare a acestor materiale prin tratament termic.

2. Din analizele XRD pe proba de PET comercial **G00** s-a stabilit că inițial prezintă o structură semi-cristalină, cu o ordine locală datorată aranjării locale paralele a unor porțiuni din lanțul polimeric. După aplicarea tratamentului termic de topire-răcire, amplitudinea și poziția maximului de difracție se modifică. În locul maximul peakului de difracție de la 25.5 ° din difractograma G00, în proba tratată termic **G00 topit-răcit**, se observă trei maxime de

difracție largi, de intensitate joasă, situate la 22.6, 26 și 43.5 °. Aceasta se explică prin faptul că lanțurile polimerice tind să se decupleze din starea ordonată prin difuzie sau reptăție, ceea ce conduce la apariția unor domenii ordonate noi, cu distanțe interplanare diferite de cele ale probei netratate. Astfel, se constată că în proba tratată termic are loc o reducere a fracției de fază ordonată și o scădere a distanței interplanare de la 3.48 Å în proba inițială la 3.42 Å în PET-ul topit-răcit. Pe baza funcției Gauss au fost simulate difractogramele pentru peakurile 22.6, 26 și 43.5° și s-a obținut că după tratamentul termic se păstrează doar 1.8 % din faza cristalină inițială corespondentă peakului de la 26°. Peakul larg de la 22.6° s-a datorat creșterii masive a fazei amorfe la 77 %, în detrimentul fazei cristaline inițiale, cu distanța interplanară de 3.96 Å. Distanțele interplanare calculate pentru aceste unghiuri au confirmat că tratamentul termic determină scindarea lanțurilor polimerice, apariția de noi centri de cristalizare și scăderea ponderii fazei cristaline inițiale.

- Analizele XRD pe probe de PET iradiate (**G00 iradiat**) și probe de PET expuse la trei doze ale radiației – cu doza absorbită de probe de 465 Gy, 3 kGy și 7 kGy, au evidențiat că nu se observă diferențe majore comparativ cu proba neiradiată, deoarece maximul de difracție apare tot la 25.5°. Aceasta înseamnă că la doze de până la 7 kGy se produce doar scindarea lanțurilor polimerice, care adoptă un aranjament dezordonat.

- Comparativ cu probele iradiate neîncălzite, efectul iradierii este mai vizibil în probele de PET topit-răcit și apoi iradiate (**G00 topit-răcit iradiat**). Maximul de difracție care în proba inițială netratată termic și neiradiată era la 25.5°, în difractogramele probelor tratate termic și apoi iradiate apare la valori mai mici, la 22.6° și 21.6°, este mult mai larg și scade în amplitudine. Distrugerea fazei ordonate este mai pronunțată în probele care înainte de iradiere au fost supuse la tratamentul termic de topire-răcire, acest efect crește pe măsură ce doza absorbită este mai mare. Cu cât doza de iradiere crește, valoarea unghiului la care apare maximul de difracție scade, iar peak-ul de la 43.5° scade în intensitate. Din simularea difractogramei obținute pentru PET-ul tratat termic și apoi iradiat la 3 kGy, s-a evidențiat că lărgirea liniei de difracție se datorează suprapunerii peakului de la 26° cu un peak nou la 21.6° și altul la 43.5°. Prin iradiere apare o structură ordonată cu distanța interplanară de 4.11 Å și respectiv 2.07 Å corespunzătoare peakurilor de la 21.6° și 43.5°. Ponderele acestei faze ordonate crește de la valoarea 70 % obținută pentru proba tratată termic și neiradiată, la 89% în proba tratată termic și iradiată la 3 kGy. Similar cu studiul probei iradiate la 3 kGy, s-au determinat parametrii simulării difractogramei probei tratate termic și apoi iradiate la 7 kGy. S-a constatat că iradierea produce o scădere a amplitudinii tuturor maximelor de difracție, dispariția peakului de la 26° reprezintă distrugerea completă a fazei ordonate. După iradiere rămân doar fazele de la 21.6° și 43.5°. Ponderele fazei amorfe de la 21.6° crește la 83.4 %, în timp ce fracția fazei datorate peak-ului de la 43.5° scade la 16.6 %.

- Măsurătorile DTA realizate pe probe de PET comercial inițial netratat termic, PET iradiat, PET topit-răcit la 300 °C și PET tratat termic și apoi iradiat gamma cu doza absorbită de 7 kGy, au evidențiat evenimentele termice care apar în probe în timpul încălzirii până la 350 °C. Proba **G00 topit-răcit** tratată termic la 300 °C, are un comportament similar cu al PET-ului inițial, procesul de cristalizare începe de la 150 °C, iar după 200 °C începe descompunerea materialului. Aceste rezultate sunt în concordanță cu analiza XRD care a indicat prezența modificărilor structurale în probe tratate termic la peste 200 °C. Proba de PET tratată termic și apoi iradiată gamma se comportă similar, doar că prin iradiere se produce ruperea lanțurilor polimerice și organizarea lor în mai multe

structuri ordonate, ceea ce duce la lărgirea semnalului endoterm de la 150 °C. Acest comportament este adoptat și de proba tratată termic și apoi iradiată gamma, în care crește ponderea ruperii lanțurilor de polimeri datorită dinamicii diferite a lanțurilor, care favorizează organizarea în structuri ordonate. Semnalul endoterm cu maximul de temperatură la 252 °C, se observă în toate probele indiferent de gradul de iradiere.

3. Măsurătorile pe eșantioane din dinții umani (FS și FD) prin difracție de raze X și spectroscopie FT-IR, au evaluat stabilitatea structurală a smalțului și a dentinei dintelui uman, în condiții de degradare chimică realizată prin expunerea probelor la acțiunea acidului citric pentru diferite intervale de timp.

- Din difractograma de raze X obținută în intervalul unghiular $2\theta = 10 - 40^\circ$ pe proba cu smalț (**FS**), a fost identificată faza amorfă a hidroxiapatitei, peste care s-au suprapus fazele cristaline ale hidroxiapatitei. Din baza de date cristalografică au fost identificate planele cristalografice la care li s-au atribuit indicii Miller.

- Analiza difractogramei obținute pe proba cu smalț imersată patru zile în acid citric (**FS-4dCI**), a evidențiat că pe lângă peak-urile existente înainte de imersie, apar două peakuri noi, primul la $2\theta = 40^\circ$ care corespunde prezenței de hidroxiapatită și respectiv al doilea peak la $2\theta = 26.5^\circ$ care a fost asociat acidului citric (în CI era la 26.1°). Faptul că au rămas neschimbate peak-urile din proba inițială și s-a identificat doar o linie de la acidul citric dovedește că smalțul are rol de protector și conferă dintelui stabilitate nepermițând penetrarea acidului în structura smalțului. Dacă acțiunea acidului citric se prelungește prin imersarea dintelui timp de 8 zile în soluția de acid citric (**FS-8dCI**), s-a observat că liniile de difracție scad în intensitate și sunt deplasate spre valori mai mari ale unghiului de difracție 2θ . Aceste modificări se datorează acțiunii acidului citric care începe să degradeze smalțul intrând în porii dentinei.

- Investigatii similare au fost realizate pe proba cu dentină. Comparativ cu liniile de difracție ale probei cu smalț, dentina (**FD**) prezintă linii de difracție mai largi, aceasta se datorează diferenței foarte mari dintre dimensiunea cristalitelor pentru proba cu smalț ($D_{FS} \sim 50$ nm) și cea a probei cu dentină ($D_{FD} \sim 10$ nm). După imersarea probei cu dentină în acid citric, difractogramele prezintă linii clare ale acidului citric pur după numai 4 zile de imersie (**FD-4dCI**). Se observă prezența hidroxiapatitei, dar unele peakuri dispar. Acest rezultat ne arată că dintele fără protecția smalțului se degradează mult mai repede.

- După o perioadă de imersare de 8 zile a probei de dentină în acid citric (**FD-8dCI**), are loc o lărgire a liniilor principale de difracție, iar restul difractogramei devine amorfă.

- Din analiza spectrelor FT-IR pe probe de cu smalț și cu dentină înainte și după degradarea chimică în acid citric, au fost identificate vibrațiile caracteristice ale grupării fosfat PO_4^{3-} și carbonat CO_3^{2-} . După imersarea în acidul citric aceste vibrații apar la valori puțin modificate și în plus apar și vibrațiile caracteristice acidului citric. În proba cu dentină unele vibrații dispar, aceasta datorită amorfizării structurii odată cu pătrunderea acidului citric în structura dentinei.

-Ca urmare a studiului efectuat se poate susține faptul că smalțul oferă o protecție scurtă dintelui uman față de expunerea la acidul citric, iar dentina, fără protecția smalțului, este puternic afectată de acidul citric.

Referințe selective

1. J. P. Cohen Addad, "Physical properties of polymeric gels", Chichester (UK): John Wiley & Sons, (1996).
4. M. P. Gutierrez-Salazar and J. Reyes-Gasga, "Microhardness and chemical composition of human tooth", *Mater. Res.* 6, 367–373, (2003).
6. K. Mattox, *Biomaterials – Hard Tissue Repair and Replacement*, 3 (D. Muster, Editor), Elsevier, Amsterdam, (1992).
8. H. El Feki, J. M. Savariault and A. B. Salah, "Sodium-carbonate co-substituted hydroxyapatite ceramics", *J. Alloys Compd.* 287, 114–120 (1999).
9. R. Vasluianu, D. A. Forna, M. Zaltariov and A. Murariu, "In Vitro Study Using ATR-FTIR Method to Analyze the Effects of Carbamide Peroxide on the Dental Structure", *Rev. Chim.* 67, 2475–2478, (2016).
10. M. Constantiniuc, M. Muresan-Pop, M. Potara, M. Todica, A. Ispas, M. E. Barbinta-Patrascu, D. Popa "Spectral investigation of the stability of a photopolymerizable composite material", *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 21, 740–745, (2019).
11. J. Reyes-Gasga, E. L. Martínez-Piñeiro, G. Rodríguez-Álvarez, G. E. Tiznado-Orozco, R. García-García and E. F. Brès, "XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite", *Mater. Sci. Eng. C* 33, 4568–4574, (2013).
14. D. C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge (UK), Cambridge University Press, (1981).
15. X. F. Lu, J. N. Hay, Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 42(23), 9423-9431, (2001).
17. M. Pop, S. Traian, L. Daraban, R. Fechete, "¹³C NMR study of gamma irradiated polystyrene", *Studia UBB Chemia*, 56, 129-134, (2011).
18. B. Demirel, A.H. Yaras, B.F. Elcicek, "Crystallization behavior of PET materials", *Bil Enst Dergisi Cilt*; 13:26–35, (2011).
19. Mathew C. Celina, "Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, Polymer Degradation and Stability", 98(12), 2419-2429, (2013).
20. M. Todica, "Proprietăți fizice ale polimerilor", Cluj-Napoca, Presa Universitara Clujeană, ISBN 973-610-376-5, (2005).
21. B. Stuart, "Polymer Analysis". Chichester (UK), John Wiley & Sons, (2002).
22. S. A. Jabarín, "Crystallization kinetics of Polyethylene Terephthalate. II. Dynamic Crystallization of PET", *J. Appl. Polym. Sci.* 34, 97-102, (1987).
23. L. A. Baldenegro-Perez, D. Navarro-Rodríguez, F. J. Medellín-Rodríguez, B. S. Hsiao, C. A. Avila-Orta, I. Sics, "Molecular Weight and Crystallization Temperature Effects on Poly (ethylene terephthalate) (PET) Homopolymers, an Isothermal Crystallization Analysis", *Polym.* 6, 583, (2014).
25. S. Mouaci, N. Saidi-Amroun, V. Griseri, L. Berquez, G. Teyssèdre, N. Belkah , M. Saidi, "Effect of Gamma Irradiation Dose on Space Charge in e-Beam Irradiated PET Films", (2019). IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Richland, United States. 777-780, (2019).
27. M. Todica L. Udrescu, G. Damian, S. Astilean, Spectroscopic investigation of PVA-TiO2 membranes gamma irradiated, *J. Mol. Struct.* 1044, 328, (2013).
28. M. Pop S. Traian, L. Daraban, R. Fechete, "¹³C NMR study of gamma irradiated polystyrene", *Stud. Chem.* 56, 129 (2011).
29. M. Rubinstein and R. Colby "Polymer Physics" Oxford (UK), Oxford University Press (2002).
30. J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Springer, (2006).
32. T. Iliescu, S. Pînzaru. "Spectroscopia Raman și SERS cu aplicații în biologie și medicină", Cluj-Napoca: Casa Cărții de Știință, ISBN: 978-973-133-887-3, (2011).
33. S. Aștilean, "Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică", Cluj-Napoca: Casa Cărții de Știință, (2002).
36. M. Todica, L. Udrescu, "Metode experimentale în fizica polimerilor", Presa Universitară Clujeană, 56, (2013).
37. Shadi L. Malhotra, Jean Hesse, Louis-P Blanchard "Thermal decomposition of polystyrene", *Polymer*, 16(2), 81-93, (1975).
41. M. M. Radhi, A.J. Haider, Z.N. Jameel, T.W. Tee, M. Z.B. Rahman, A.B. Kassim, Synthesis and characterization of grafted acrylonitrile on polystyrene modified with activated carbon using gamma-irradiation. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(11), 1, (2012).
44. C. P. Ennis, R.I. Kaiser, "Mechanical studies on the electron-induced degradation of polymers: polyethylene, polytetrafluoroethylene, and polystyrene", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 45, 14884, (2010).
46. B. Ahmed, S. K. Raghuvanshi, A. K. Srivastava, J. B. M. Krishna, M. A. Wahab, "Optical and structural study of aromatic polymers irradiated by gamma radiation", *Indian Journal of Pure Applied Physics*, 892-898 (2012).

MULȚUMIRI

Această teză de doctorat a fost realizată cu sprijinul unor oameni minunați pe care am avut binecuvântarea de a-i avea alături și cărora le sunt profund recunoscătoare.

Domnului profesorului doctor Todica Mihai, coordonatorul lucrării, îi mulțumesc pentru susținere, încurajare, pentru sfaturi și pentru răbdare. Îi mulțumesc pentru cunoștințele împărtășite, pentru implicare și pentru faptul că m-a susținut pe întreaga perioadă de cercetare.

Mulțumesc comisiei de îndrumare a tezei de doctorat formată din profesor doctor Simon Simion, profesor doctor David Leontin, conferențiar doctor Turcu Flaviu pentru discuțiile, sugestiile interesante și valoroase din timpul perioadei de cercetare.

Aduc mulțumiri domnului profesor doctor Ștefan Răzvan, doamnei asistent doctor Olar Loredana și domnului șef lucrări dr. Pop Viorel, din cadrul Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Cluj-Napoca pentru sprijinul acordat în cercetarea de laborator, în utilizarea echipamentului de laborator, precum și pentru discuțiile utile.

Doamnei cercetător dr. Mureșan-Pop Marieta din cadrul Institutului de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca îi mulțumesc pentru sprijinul, răbdarea și discuțiile constructive avute pe parcursul desfășurării muncii de cercetare.

Mulțumesc Școlii Doctorale de Fizică pentru oportunitatea acordată în urmarea cursurilor de doctorat, perioadă care a contribuit la dezvoltarea mea în plan profesional, dar și uman.

Mulțumiri aduc și finilor mei care au fost în momente importante, frumoase sau grele, mereu lângă mine.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei mele pentru susținerea, înțelegerea, încurajarea și răbdarea arătată pe parcursul acestor ani. Mamei și tatălui meu le mulțumesc în mod deosebit pentru că mi-au sprijinit necondiționat întreaga devenire.