



UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GH. ASACHI” DIN
IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

PARTICULE CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Conducător științific
Acad. BOGDAN C. SIMIONESCU

Doctorand,
ANAMARIA DURDUREANU
(ANGHELUȚĂ)

IAȘI, 2011

ACEASTA TEZA DE DOCTORAT CUPRINDE CELE MAI IMPORTANTE REZULTATE OBTINUTE IN CADRUL STUDIILOR DOCTORALE EFECTUATE SUB INDRIUMAREA ACAD. BOGDAN C. SIMIONESCU.

Adresez multumiri si recunoștință domnului **Acad. Bogdan C. Simionescu** pentru increderea acordată, pentru sprijinul moral si științific, pentru ca mi-a oferit posibilitatea sa lucrez intr-un colectiv cu oameni de calitate care mi-au fost alături.

Doamnei **Dr. Mariana Pintea** sincere multumiri si recunoștință pentru indrumarea științifica pe parcursul anilor de doctorat, pentru răbdarea si bunavoința de care a dat dovada la formarea mea ca cercetător si ca om.

Multumiri pentru colaborarea fructuoasa pe parcursul studiilor doctorale si pentru optimismul doamnei **Dr. Lucia Pricop**.

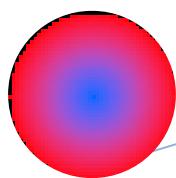
Recunoștință si simpatie pentru doamna **Dr. Valeria Harabagiu** care mi-a insuflat dorința de a fi cat mai exigentă si curajoasa.

Deosebite multumiri pentru preicioasele indrumari domnului **Dr. Rodinel Ardeleanu** si doamnei **Dr. Viorica Hamciuc**.

Multumesc **colegilor** de laborator care au fost alături de mine atât profesional cât și personal, precum și colegilor de la departamentul de caracterizare fără de care nu se puteau valorifica rezultatele experimentale obținute.

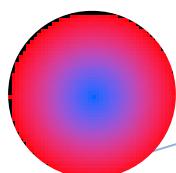
Sprințul **sotului meu** și inocența copilului meu mi-au dat putere și răbdare să duc la bun sfârșit acest capitol al vieții. Multumesc de asemenea **parintilor** și **prietenilor** pentru susținerea morala care mi-au oferit-o.

Dedic aceasta lucrare copilului meu, **Andrei!**



CUPRINS

	<i>teza/rezumat</i>
Introducere	1
Abrevieri	4
Partea I. Date de literatura	5
Capitolul I. Micro- si nanoparticule de magnetita monodisperse	6
I.1. Aspecte generale	6
I.2. Metode de sinteza ale particulelor de magnetita	20
I.2.1. Sinteza particulelor de magnetita prin co-precipitare	20
I.2.2. Sinteza particulelor de magnetita prin mojarare	21
I.2.3. Sinteza particulelor de magnetita prin reactia sol-gel	22
I.2.4. Sinteza particulelor de magnetita prin metoda microemulsilor	22
I.2.5. Alte metode de sinteza	23
I.3. Influenta concentratiei speciei ionice Fe(II) in formarea particulelor de magnetita	26
Capitolul II. Particule de magnetita miez-coaja	28
II.1. Sinteza de particule de magnetita miez-coaja	31
II.2. Aplicatii ale micro- si nanoparticulelor de magnetita miez-coaja	39
II.2.1. Aplicatii biomedical	39
II.2.2. Aplicatii in cataliza	43
II.2.3. Aplicatii industriale	43
Partea a II-a. Rezultate proprii	46/5
Capitolul III. Particule magnetice obtinute prin legaturi covalente intre miez si coaja	49/7
III.1. Particule de magnetita cu invelis hidrofob de tip monomer silanic sau polidimetilsiloxanic	51/8
III.1.1. Particule magnetice cu invelis hidrofob monomer silanic	51/8
III.1.1.1. Sinteza particulelor magnetice cu invelis hidrofob trietoxialil- sau trietoximetil-silan (ATES, MTES)	51/8
III.1.1.2. Caracterizarea particulelor magnetice neacoperite	54
III.1.1.3. Caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja (miez: magnetita, coaja: monomer silanic)	56/8
III.1.1.4. Concluzii	62
III.1.2. Particule magnetice cu invelis hidrofob polimeric de tip polidimetilsiloxan	63/11
III.1.2.1. Sinteza particulelor magnetice acoperite cu PDMS-TES	64/11
III.1.2.2. Caracterizarea intermediarilor si a particulelor magnetice acoperite cu PDMS-TES	72
III.1.2.3. Sinteza si caracterizarea particulelor magnetice acoperite cu PDMSg-E	90/17
III.1.2.3.1. Sinteza copolimerului PDMSg-E	90/17
III.1.2.3.2. Sinteza particulelor magnetice miez-coaja Ma-PDMSg-E	93/18



CUPRINS

III.1.2.3.3. Caracterizarea structurala a intermediarilor si a particulelor Ma-PDMSg-E	94/18
III.1.2.4. Concluzii	102
III.2. Particule magnetice hidrofile cu legaturi covalente intre miez si coaja	104/21
III.2.1. Sinteza si caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja, miez: magnetita, coaja: 3-aminopropilsiloxi (Ma-APTES)	104
III.2.2. Sinteza si caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja, miez: magnetita, coaja: 3-glicidoxipropiltrimetoxi (Ma-GOPS)	114/26
III.2.3. Concluzii	122
Capitolul IV. Particule magnetice miez-coaja hidrofobe cu legaturi de hidrogen intre miez si coaja	123/29
IV.1. Sinteza copolimerului PDMSgPEO-COOH	124/30
IV.2. Sinteza de particule magnetice miez-coaja Ma-PDMSgPEO-COOH cu legaturi de hidrogen intre miez si coaja	127/31
IV.3. Caracterizarea copolimerului si a particulelor miez-coaja	128/32
IV.3.1. Caracterizarea structurala si comportamentul in solutie a copolimerului amfifil PDMSgPEO-COOH	128
IV.3.2. Caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja Ma-PDMSgPEO-COOH	142/33
IV.4. Concluzii	150
Capitolul V. Particule magnetice miez-coaja obtinute prin metode combinate	151/37
V.1. Sinteza particulelor de magnetita cu invelis hidrofob prin mojarare (Mmoj)	152/37
V.2. Sinteza particulelor de magnetita cu invelis hidrofil (Mmoj-APTES)	154/37
V.3. Caracterizarea produsilor	155/38
V.4. Concluzii	175
Capitolul VI. Concluzii generale	177/44
Capitolul VII. Partea experimentală	178
VII.1. Materiale	178
VII.1.1. Reactivi	178
VII.1.2. Solventi	182
VII.2. Sinteza produsilor	183
VII.3. Aparatura utilizata pentru caracterizarea compusilor sintetizati	191
ANEXA-Lista publicatii	197/46
Bibliografie	202/51

Particule cu proprietati magnetice

INTRODUCERE

Micro- si nanoparticulele magnetice sunt compusi pe baza de Fe, Ni sau Co. Cele mai utilizate dintre aceste tipuri de particule sunt particulele de magnetita (particule de oxid feroferic, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) deoarece sunt mai putin sensibile la procesul de oxidare si la pierderea proprietatilor magnetice. Particulele pe baza de magnetita sunt intens studiate in ultimele decenii deoarece au aplicatii importante atat industriale si catalitice, cat si in biomedicina, in domeniul oncologiei. Compusii cu care s-a realizat acoperirea/stabilizarea particulelor de magnetita sunt compusi cu siliciu, atat monomeri silanici cat si (co)polimeri siloxanici care prezinta diferite functiuni. In urma procesului de acoperire a particulelor se obtin particule de tip miez-coaja (*core-shell*).

Teza de doctorat intitulata *Particule cu proprietati magnetice* a avut drept obiectiv principal prepararea prin metode economice, usor de realizat si caracterizarea de particule magnetice de tip miez-coaja (magnetita-compusi cu siliciu), propuse ca potentiiale vehicule magnetice in industrie sau biotehnologie/biomedicina. In acest sens, pentru unele sinteze s-au utilizat anumiti monomeri silanici cu diferite functiuni iar in alte sinteze s-a impus alaturi de prepararea particulelor magnetice invelite sinteza si caracterizarea surfactantilor utilizati/(co)polimeri siloxanici cu diverse grupari functionale, capabile sa interactioneze cu gruparile active de pe suprafata particulelor de magnetita. Particulele magnetice invelite cu monomeri sau (co)polimeri pot fi inglobate in fluide transportoare, ferofluide, iar in functie de hidrofobia/hidrofilia gruparilor atasate particulelor, fluidele pot fi, de asemenea, hidrofobe sau hidrofile.

Teza este alcautuita din doua parti, prima parte – date de literatura si partea a doua – rezultate proprii si este structurata in sapte capitole. Primele doua capitole sunt incluse in partea de literatura a tezei, iar restul capitolelor reprezinta partea de rezultate proprii.

In capitolul I si in capitolul II este prezentat un studiu amplu de literatura privind stadiul actual al cercetarilor in domeniul particulelor pe baza de magnetita, si anume se discuta unele notiuni introductive de magnetism, sinteza de particule de magnetita si de particule de tip *miez-coaja* pe baza de magnetita, factorii care influenteaza structura si proprietatile particulelor de magnetita, aplicatiile acestor tipuri de particule de magnetita miez-coaja precum si cateva exemple de particule magnetice miez-coaja obtinute de diversi cercetatori.

Partea de **rezultate experimentale** este structurata in trei capitole si relateaza sintezele realizate in urma programului de studii doctorale precum si caracterizarea sistemelor obtinute din punct de vedere structural, morfologic, dimensional. S-a avut in vedere, de asemenea, si caracterizarea din punct de vedere al proprietatilor magnetice prin determinarea magnetizatiei masice de saturatie a particulelor.

Capitolul III trateaza obtinerea de particule magnetice de tip *miez-coaja* prin interactiuni covalente intre miez si invelis, care contin un miez de magnetita si invelis hidrofil sau hidrofob indus de structura chimica a monomerilor/polimerilor utilizati. Pentru realizarea acestor sinteze se pleaca de la reactia de co-precipitare a doua saruri de fier (clorura ferica $FeCl_3 \cdot xH_2O$ si clorura feroasa $FeCl_2 \cdot xH_2O$) in solutie amoniacala, obtinandu-se particule de magnetita.

Pentru obtinerea de particule hidrofobe, particulele de magnetita au fost invelite cu diferiti surfactanti, monomeri cu functiuni etoxi sau metoxi, precum si cu polidimetilsiloxan cu grupari functionale etoxi printr-o reactie de condensare intre gruparile hidroxilice (de pe suprafata magnetitei) si gruparile functioanale specifice din monomerii silanici sau polimerii siloxanici. Structura chimica, morfologia si proprietatile particulelor sintetizate au fost studiate in comparatie cu particulele de magnetita preformata. Monomerii utilizati in obtinerea particulelor cu invelis hidrofob au fost: aliltriethoxsilanul (ATES) si metiltriethoxsilanul (MTES).

Particulele de magnetita au fost de asemenea functionalizate prin legaturi covalente cu polimerul siloxanic functionalizat cu gruparea trietoxi pe capat (α -triethoxsilil-polidimetilsiloxan) (PDMS-TES) si respectiv cu polimerul siloxanic grefat cu grupari esterice pe lant (PDMSg-E). Pentru fiecare dintre acestei doi polidimetilsiloxani este relatata sinteza si caracterizarea structurala. In cazul particulelor functionalizate cu PDMS-TES au fost obtinute noi ferofluide siliconice magnetice prin dispersarea particulelor de magnetita acoperite cu siloxan in polidimetilsiloxan cu masa moleculara mica sau mare. Polisiloxanul cu grupari esterice pendante PDMSg-E este utilizat ca surfactant in procesul de acoperire a particulelor de magnetita prin reactia dintre gruparile functionale de pe suprafata magnetitei si gruparile functionale esterice ale posiloxanului. Sinteza acestor particule magnetice de tip *miez-coaja* are loc intr-o singura etapa.

Particulele miez-coaja cu invelis hidrofil au fost obtinute prin interactiunea covalenta dintre gruparile hidroxilice functionale ale particulelor de magnetita si gruparile functionale

etoxi/metoxi ale monomerilor 3-aminopropiltretoxisilan si 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan (GOPS). Acoperirea suprafetei particulelor de magnetita se realizeaza in a doua etapa, cand are loc formarea legaturii Si-O-Fe prin legarea covalenta a gruparilor functionale de pe suprafata particulelor de magnetita si gruparile functionale etoxi/metoxi ale monomerul silanic (APTES/GOPS).

Capitolul IV vizeaza obtinerea de particule magnetice *miez-coaja* cu invelis hidrofob obtinute prin legaturi de hidrogen. Astfel, se prezinta sinteza si caracterizarea copolimerului amfifil grefat siloxan/ α -carboxiester-poli(etilen oxid) (PDMSgPEO-COOH), micelizarea atat in solutie apoasa cat si in solutie de toluen precum si formarea microparticulelor de magnetita de tip miez-coaja stabilizate cu copolimerul prin interactiunea gruparilor functionale ale magnetitei si ale copolimerului (-COOH) prin legaturi de hidrogen. Obtinerea magnetitei precum si procesul de acoperire al particulelor au loc intr-o singura etapa.

In capitolul V este relatata sinteza de particule de magnetita printr-o metoda mai eficiente de sinteza a particulelor de magnetita, o reactie in stare solidă realizata prin mojararea componentilor in atmosfera inerta in interiorul unei camere izolate. De asemenea, se demonstreaza influenta concentratiei speciei chimice Fe(II) asupra dimensiunii particulelor de magnetita, sinteza realizandu-se la trei valori ale raportului molar intre speciile chimice Fe(II)/Fe(III) (0,35, 0,25 si 0,15). S-a observat ca diametrul mediu al particulelor de magnetita scade cu scaderea raportului molar. Precursorii utilizati sunt sarurile de clorura ferica si ferosa, ambele utilizeaza in stare solidă, hidroxidul de sodiu in stare solidă, iar cu rol de surfactant un aduct format din acid oleic si oleilamina. Acestei componenti sunt mojarati impreuna, durata reactiei fiind de cateva minute, iar particulele obtinute au un caracter hidrofob. Pentru obtinerea de particule hidrofile se pleaca de la particulele hidrofobe care au dimensiunea cea mai mica (raportul speciilor chimice Fe(II)/Fe(III)=0,15), acoperite cu 3-aminopropiltretoxisilan prin interschimbarea invelisului de acid oleic-oleilamina. Datorita prezentei gruparii aminice, particulele rezultate sunt dispersate in apa. Reactia particulelor de magnetita cu monomerul 3-aminopropiltretoxisilan (APTES) este o reactie de schimb de ligand, avand loc interschimbarea invelisului de acid oleic-oleilamina cu APTES.

Teza se incheie cu concluziile generale (capitolul VI) si partea experimentală (capitolul VII) in care sunt relatate metodele de sinteza utilizate pentru toti (co)polimerii cat si pentru particulele magnetice *miez-coaja*, reactivii utilizati, aparatura folosita in caracterizarea produsilor, precum si lista bibliografica consultata.

Particule cu proprietati magnetice

Abrevieri

Ac₂O	<i>anhidrida acetica</i>
AFM	<i>microscopia de forta atomica</i>
A-PEO-TS	<i>α-alil-ω-trimetilsilil-poli(etilen oxid)</i>
APTES	<i>3-aminopropiltriethoxisilan</i>
ATES	<i>Aliltriethoxisilan</i>
CDCl₃	<i>cloroform deuterat</i>
CMC	<i>concentratie critica micelara</i>
DLS	<i>difuzia dinamica a luminii</i>
D₄	<i>Octametilciclotetrasiloxan</i>
EDX	<i>energie de dispersie de raze X</i>
FT-IR	<i>spectroscopie in infrarosu cu transformata Fourier</i>
G	<i>Gauss</i>
GOPS	<i>3-glicidoxipropiltrimetoxisilan</i>
GPC	<i>cromatografie pe gel permeabil</i>
Hci	<i>camp coercitiv</i>
HMDS	<i>Hexametildisiloxan</i>
H_iPDMS/H-PDMS	<i>polidimetilsiloxan cu grupari de hidrogen pendante oligomer H-metilsiloxan</i>
L-31	<i>magnetita obtinuta prin co-precipitare</i>
Ma	<i>magnetita obtinuta prin mojarare</i>
Mmoj	<i>magnetizatie remanenta</i>
Mr	<i>magnetizatie masica de saturatie</i>
Ms	<i>Metiltetriethoxisilan</i>
MTES	<i>Polidimetilsiloxan</i>
PDMS	<i>poli(etilen oxid)</i>
PEO	<i>microscopie electronica de baleaj</i>
SEM/ESEM	<i>magnetometru cu proba vibranta</i>
VSM	<i>spectroscopie fotoelectronica in domeniul razelor X</i>
XPS	<i>α-triethoxisilik-polidimetilsiloxan</i>
PDMS-TES	<i>copolimer grefat polidimetilsiloxan- g- α-carboxiester-poli(etilen oxid)</i>
PDMSgPEO-COOH	<i>copolimer polidimetilsiloxan grefat cu radicali organici cu grupari esterice finale</i>
PDMSg-E	

Partea a II-a. Rezultate proprii

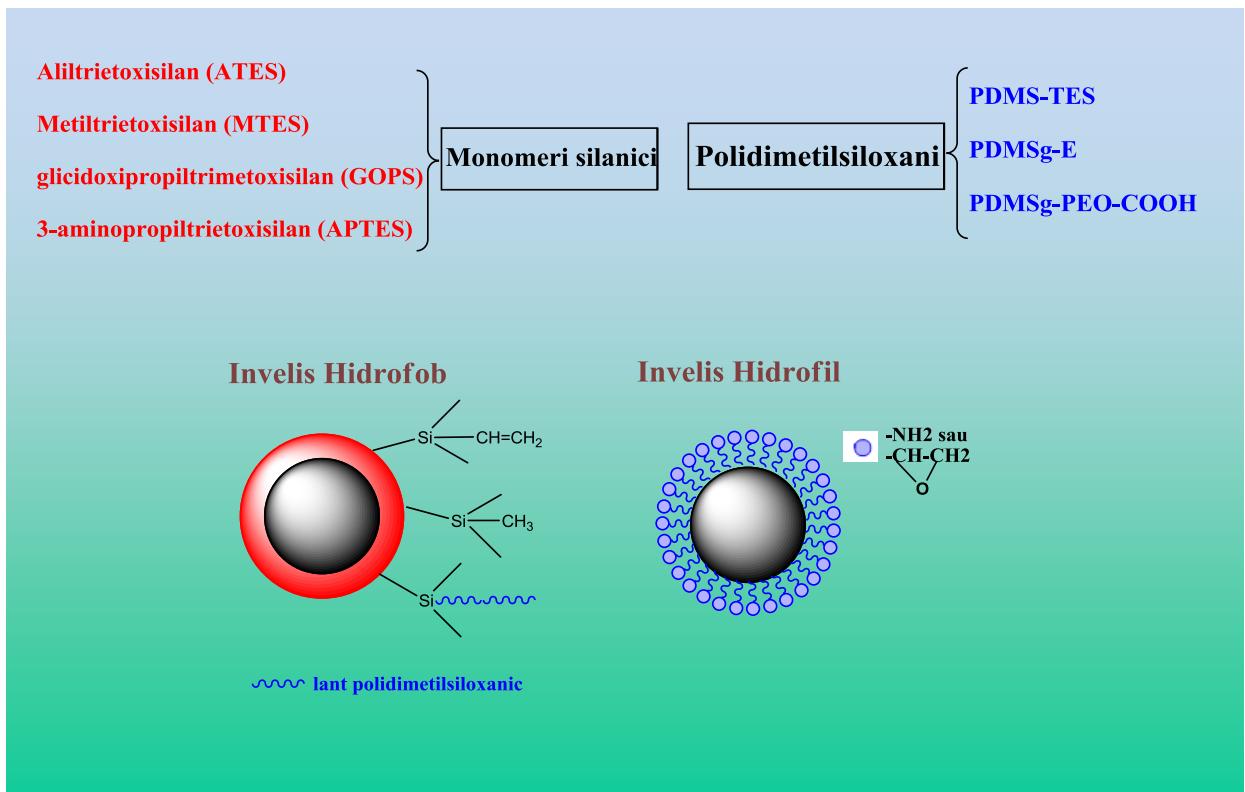
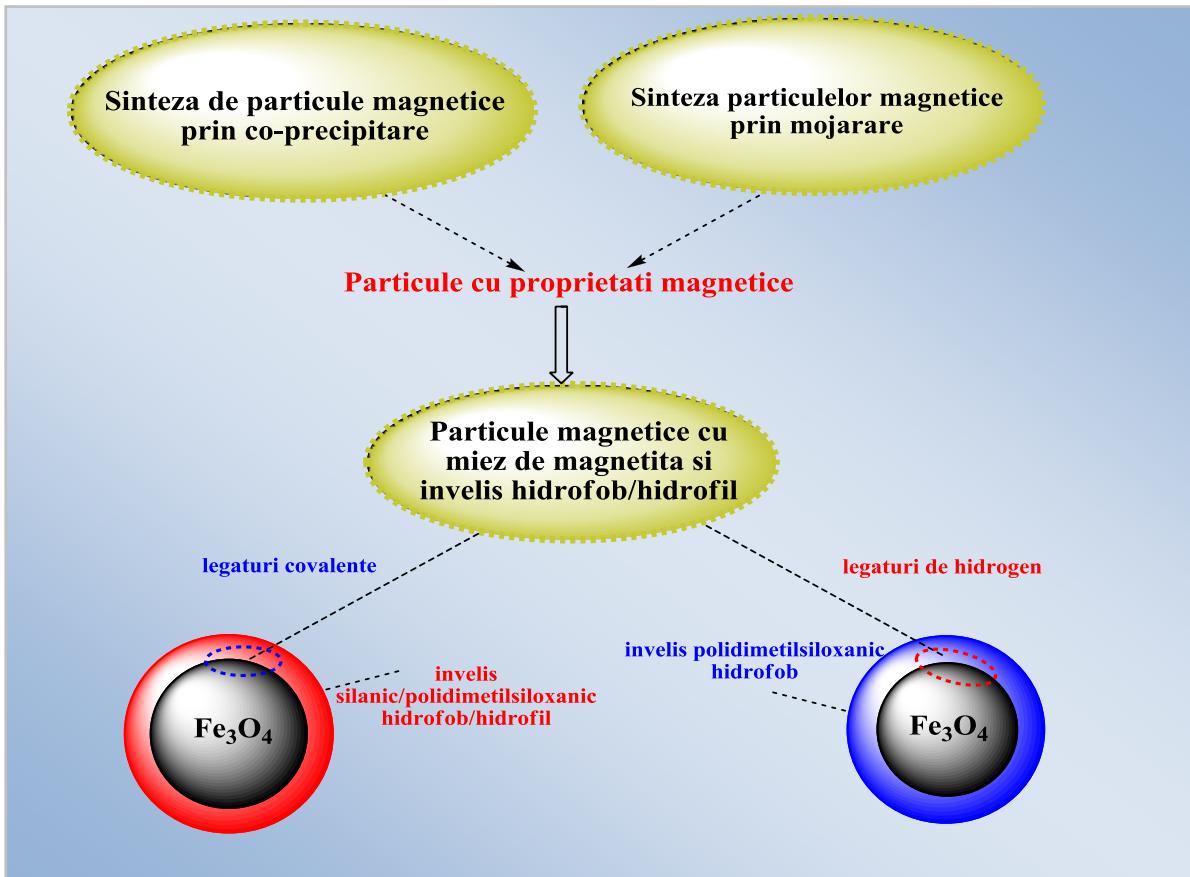
Teza de doctorat intitulata “**Particule cu proprietati magnetice**” prezinta metodele de obtinere ale particulelor magnetice sferice de tip *core-shell* (*miez-coaja*), *core-* magnetita, *shell* - monomer sau (co)polimer cu rol de *surfactant*, capabile sa stabilizeze particulele magnetice intr-un solvent specific aplicatiei (ex.: sa imprime hidrofilie sau hidrofobicitate suprafetei). Surfactantul trebuie sa aiba in structura chimica grupari functionale ce sunt capabile sa interactioneze cu gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita preformate (prin legaturi de hidrogen sau covalente) si sa fie stabile in mediile impuse de domeniul de aplicabilitate.

In capitolele ce prezinta rezultatele proprii sunt descrise metodele de sinteza prin care s-au obtinut particulele de magnetita, mecanismele prin care s-a realizat invelirea acestora cu diferiti compusi, sinteza surfactantilor macromoleculari si caracterizarea fizico-chimica a intermediarilor de reactie si a particulelor finale.

Surfactantii utilizati pentru stabilizarea particulelor de magnetita sunt monomeri silanici sau (co)polimeri cu secvente polidimetilsiloxanice, ce poseda in structura chimica grupari functionale adecvate aplicatiei finale.

Particulele de magnetita s-au obtinut prin:

- co-precipitarea sarurilor bivalente si trivalente de fier (in diferite rapoarte molare Fe(II)/Fe(III)) in medii alcaline, atat in absenta cat si in prezenta surfactantului;
- mojararea sarurilor bivalente si trivalente de fier (in diferite rapoarte molare Fe(II)/Fe(III) in prezenta unui surfactant nespecific, urmata de o reactie de interschimbare a invelisului hidrofob cu un surfactant hidrofil).



Prezentarea schematica a structurii rezultatelor experimentale

Partea a II-a. Rezultate proprii

Capitolul III. Particule magnetice obtinute prin legaturi covalente intre miez si coaja

In functie de metoda de sinteza se pot impune anumite proprietati particulelor magnetice pe baza de magnetita: dimensiune, polidispersitate dimensională, forma și valorile magnetizării. Metoda utilizată trebuie să fie reproductibilă, economică, să nu implice etape dificile de purificare a produsului și să permită aplicarea la scară largă. Cele mai utilizate metode de obținere a particulelor de magnetita sunt: co-precipitarea, metoda sol-gel, reacțiile de descompunere sonochimică, reacții pe baza de poliole, mojararea etc.

Modalitățile de sinteza abordate în teza sunt co-precipitarea și mojararea (reacția în masa). Sinteza particulelor de magnetita prin co-precipitarea clorurilor ferice și feroase este considerată cea mai economică metodă de obținere a oxizilor de fier (magnetita și maghemita), și se realizează în soluție apoasă amoniacală¹ în prezență sau absență unui solvent organic, sau în masa (în prezența de NaOH solid și în absența oricărui solvent). Reacția de co-precipitare se realizează în soluție apoasă amoniacală în absență unui solvent organic, acoperirea particulelor de magnetita fiind locul intr-o etapa ulterioară, distinctă, în timp ce, dacă se realizează în prezența unui solvent organic nemiscibil cu apă în care este solubilizat un *surfactant*, stabilizarea particulelor fiind locul *in-situ la interfața apa-solvent*.

Pentru a realiza legarea covalentă a monomerilor, homopolimerilor și bloc copolimerilor trebuie ca acestia să conțină în structura chimică funcțiuni organice capabile de interacții cu grupurile hidroxilice de pe suprafața particulelor de magnetita. Grefarea s-a realizat prin reacția de condensare a grupurilor hidroxilice de pe suprafața particulelor de magnetita cu grupuri funktionale ale monomerului sau polimerului utilizat. Cea mai frecventă grupare funcțională, capabilă să interacționeze cu grupurile hidroxilice de pe suprafața particulelor de magnetita, este gruparea trietoxi- sau trimetoxi-silil-^{2,3}, caracterul final al suprafetei fiind dat de prezența unor funcțiuni în structura monomerului sau (co)polimerului ce formează învelisul particulei.

III.1. Particule de magnetita cu invelis hidrofob de tip monomer silanic sau polidimetilsiloxanic

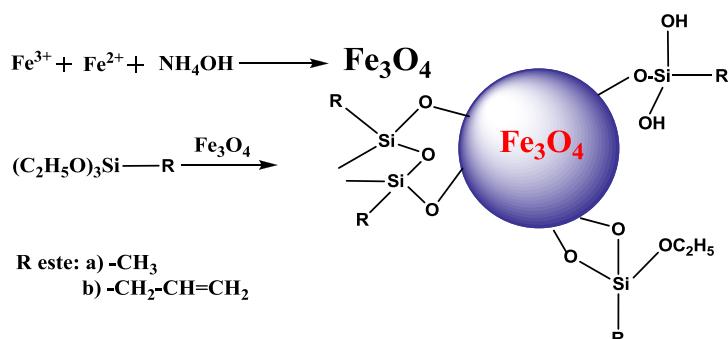
III.1.1. Particule magnetice cu invelis hidrofob monomer silanic

III.1.1.1. Sinteza particulelor magnetice cu invelis hidrofob trietoxialil- sau trietoximetilsilan (ATES, MTES)

Gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita (Ma) au capacitatea de a interactiona cu gruparile functionale specifice prezente in structura chimica a *surfactantului*.

Particulele magnetice de tip *miez-coaja* au miezul de magnetita si invelisul hidrofob indus de prezenta gruparile alil si metil^{2,4,5,6} din monomerii silanici. Aceste grupari sunt legate covalent de particulele de magnetita prin intermediul unui spatiator siloxi (R_3SiO-). O atentie deosebita s-a acordat studiului influentei radicalului organic legat de Si asupra capacitati de reactie a magnetitei cu trietoxisilanii utilizati si asupra polidispersitatii dimensionale a particulelor.

Reactia de condensare este similara pentru cei doi monomeri silanici si are loc la temperatura de reflux a solventului utilizat, conducandu-se la formarea legaturii Fe-O-Si.



Schema III.5. Reprezentarea schematica a modului de legare covalenta a trietoxisilanilor ATES si MTES pe suprafata particulelor de magnetita

III.1.1.3. Caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja (miez: magnetita, coaja: monomer silanic)

➤ Caracterizarea structurala prin spectroscopia FT-IR

Spectrele FT-IR ale particulelor de magnetita *miez-coaja* (Figura III.2) indica prezenta legaturii covalente dintre monomerul silanic si suprafata magnetitei prin aparitia benzilor din domeniul spectral $1100-1040\text{ cm}^{-1}$, specifica vibratiilor gruparilor Si-O-Si².

Pentru ATES, spectrul FT-IR indica o scadere a numarului de grupari –OH caracteristice pentru Ma prin scaderea intensitatii benzii de la 3400 cm^{-1} si aparitia benzilor de la 2975 cm^{-1} si 2925 cm^{-1} corespunzatoare vibratiilor de alungire ale gruparilor alilice. Benzile de la 1166 cm^{-1} si de la 901 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor gruparilor Si-C. Particulele de magnetita grefate cu MTES prezinta benzi caracteristice vibratiilor gruparilor Si–CH₃ la 1272 cm^{-1} si la 927 cm^{-1} si gruparilor Si–CH₂ la 2969 cm^{-1} .

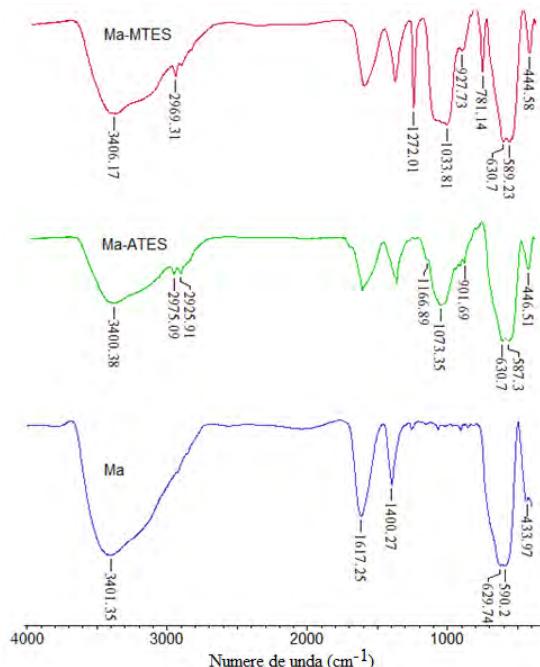


Fig. III.2. Spectrele FT-IR pentru Ma; Ma-ATES; Ma-MTES

➤ *Analiza termogravimetrica*

Analiza termogravimetrica (Figura III.3) permite observarea etapelor de descompunere care au loc in intervalul de temperatura $50\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

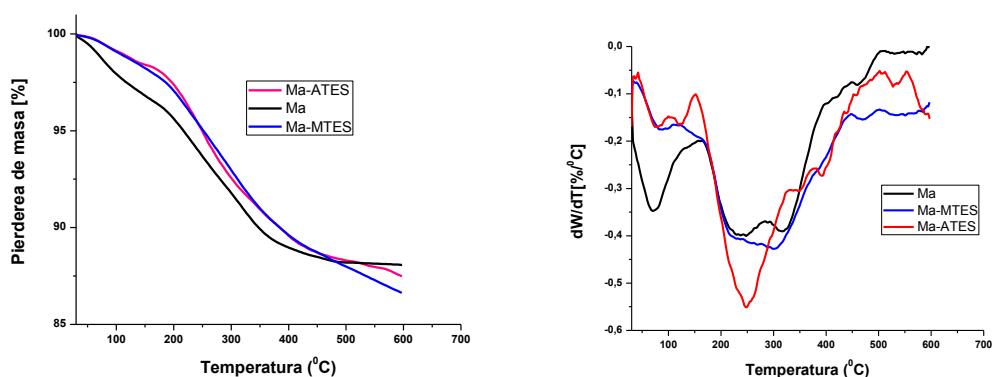


Fig. III.3. Curbele TG/DTG pentru Ma; Ma-ATES; Ma-MTES

➤ *Analizele de distributie dimensională prin difuzia dinamica a luminii (DLS)*

Figura III.4 prezinta distributiile dimensionale ale particulelor de magnetita-monomer trietoxi- sau trimetoxisilan. Dupa modificarea suprafetei particulelor de magnetita, fractia de particule cu dimensiuni mici dispare complet formandu-se particule cu dimensiuni in jur de 496 nm in cazul acoperirii cu aliltrie toxisilan si de 532 nm in acoperirea cu metiltetra toxisilan, prezentand valori ale polidispersitatilor dimensionale mici ($\sim 0,2$). Dupa acoperire se remarcă o creștere globală a dimensiunilor particulelor, demonstrându-se că particulele de magnetita au fost acoperite cu monomerii silanici.

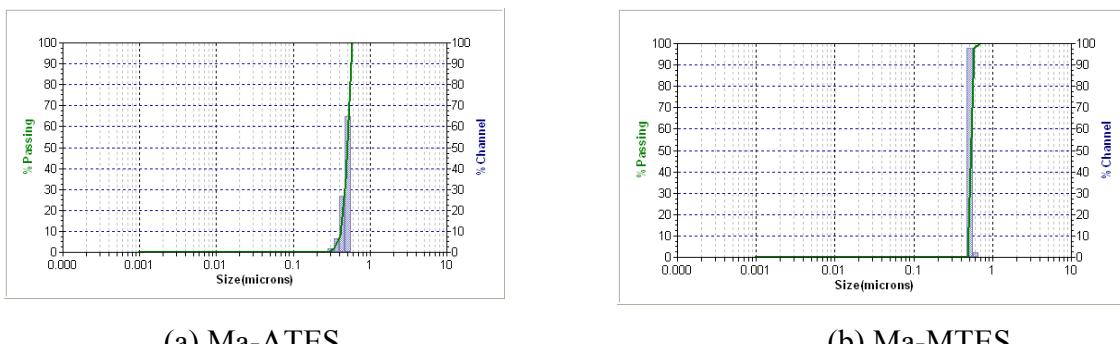


Fig. III.4. Diagramele de distributie dimensională pentru (a) Ma-ATES si (b) Ma-MTES

➤ *Proprietăatile magnetice*

S-au evidențiat valori ale magnetizării masice de 56 emu/g pentru Ma-ATES și respectiv de 55 emu/g pentru Ma-MTES. Acestea sunt foarte apropiate de valoarea de magnetizare masică a particulelor de magnetita neacoperite (64 emu/g), ceea ce permite utilizarea acestora pentru aplicații specifice. Scaderea valorilor de magnetizare masică, în cazul particulelor de magnetita acoperite, este atribuită, în special, existenței radicalului organic ce diminuează concentrația globală a magnetitei în același volum de particule.

De asemenea, este de menționat că aceste particule nu prezintă un fenomen de histerezis caracteristic materialelor superparamagnetice⁷.

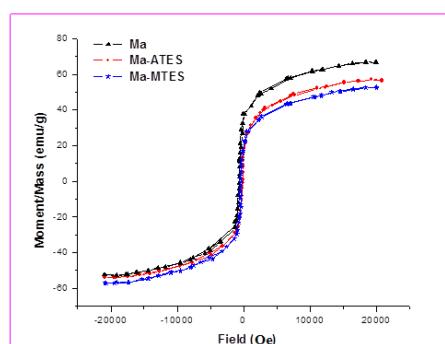


Fig. III.5. Curbele de magnetizare masică pentru particulele de Ma, Ma-ATES și Ma-MTES

III.1.2. Particule magnetice cu invelis hidrofob polimeric de tip polidimetilsiloxan

Obtinerea de fluide magnetice stabile in polidimetilsiloxani nefunctionalizati poate fi realizata prin acoperirea particulelor magnetice cu polisiloxani functionalizati sau copolimeri hidrofobi, prezintand in structura chimica o regiune functionalizata (capabila sa reacioneze cu gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita) si o secenta hidrofoba nereactiva (care este solvatata in mediul de dispersie sau in fluidul transportor). Fluidele magnetice pe baza de nanoparticule de magnetita stabilizate steric intr-un fluid siloxanic cu masa moleculara mica prezinta aplicatii biomedicale datorita combinarii stabilitatii oxidative a magnetitei cu biocompatibilitatea polidimetilsiloxanilor⁸.

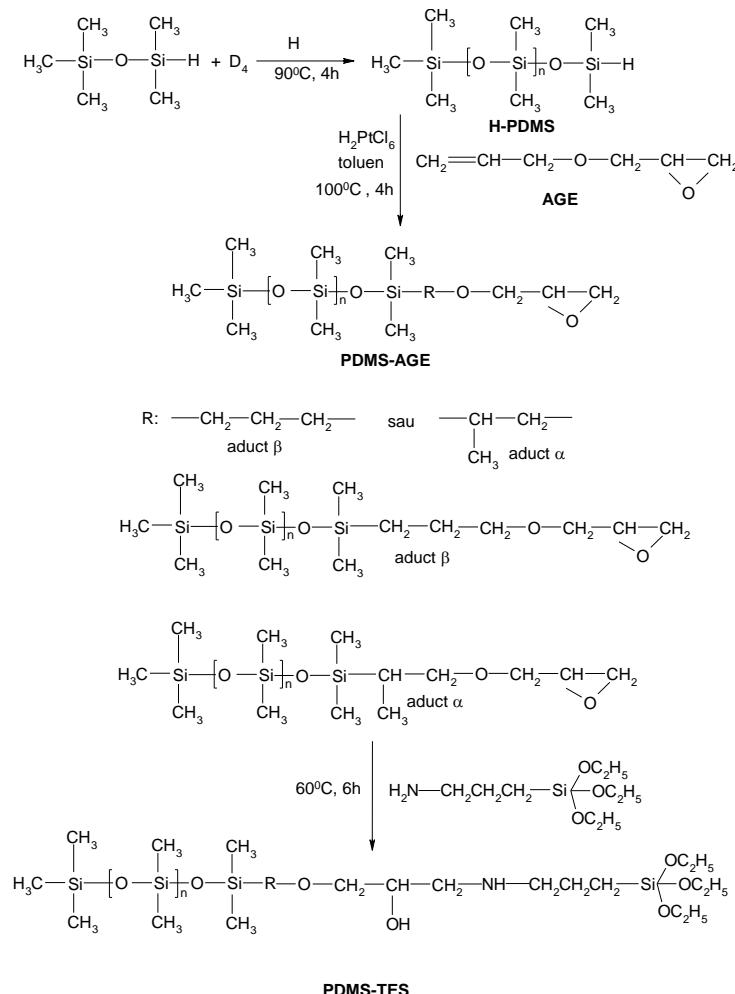
Obiectivul acestui subcapitol este de a prezenta rezultatele obtinute in urma acoperirii particulelor de magnetita, prin legare covalenta, cu un polidimetilsiloxan α -functionalizat cu grupari trietoxisilil- (α -*triethoxsilil-polidimethylsiloxane*) (**PDMS-TES**) si un polidimetilsiloxan grefat cu aliglicidil-eter. Gruparile epoxidice au fost transformate in grupari esterice la capatul lantului grefat (**PDMSg-E**) prin reactia cu anhidrida acetica.

Sinteza particulelor magnetice de tip *miez-coaja* are loc intr-o singura etapa in care gruparile hidroxilice de pe suprafata magnetitei reacioneaza cu gruparile functionale atasate lantului de polidimetilsiloxan. Au fost obtinute dispersii coloidale stabile care contin particule de magnetita acoperite cu polidimetilsiloxani **PDMS-TES**⁹ sau **PDMSg-E**¹⁰, de dimensiuni mici, dovedindu-se faptul ca polimerii utilizati ca *surfactanti* sunt eficienti. Polisiloxanii cu grupari functionale pendante prezinta un interes deosebit ca materiale biomedicale¹¹, rasini de acoperire a suprafetelor¹², materiale fotoreactive¹³ sau cristale lichide¹⁴ in functie numarul, pozitia si de natura gruparilor functionale atasate lantului polimeric.

III.1.2.1. Sinteza particulelor magnetice acoperite cu PDMS-TES

Sinteza α -triethoxsilil-polidimethylsiloxanului (PDMS-TES)

Schema generala de obtinere a polimerului α - trietoxisilil-polidimethylsiloxanului (PDMS-TES) care include toate etapele de sinteza este prezentata in Schema III.9.

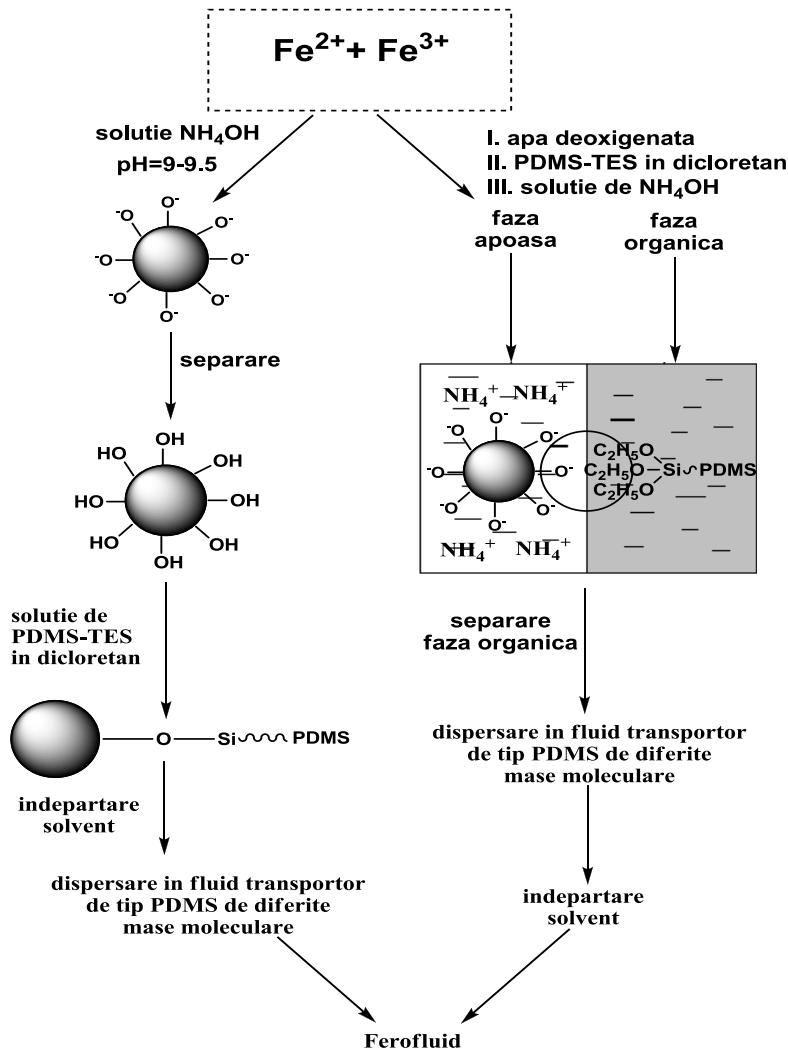


Schema III.9. Sinteza α - trietoxisilil-polidimetilsiloxanului (PDMS-TES)

Obtinerea de ferofluid pe baza de polidimetilsiloxan si particule Ma-PDMS-TES

Obtinerea fluidelor magnetice pe baza de polidimetilsiloxani si particule magnetice acoperite cu polisiloxani sau copolimeri ai acestora a fost realizata prin doua metode (schema III.10.):

- I. Particulele de magnetita acoperite (*miez-coaja*) sunt dispersate intr-un fluid (polidimetilsiloxan) (**Ma-PDMS-TES₁**).
- II. Solutia coloidală a particulelor magnetice *miez-coaja* intr-un solvent organic, obtinuta intr-o singura etapa de reactie (co-precipitarea sarurilor de fier a avut loc in prezenta surfactantului, reactantii au fost dispersati intr-un amestec apa-solvent organic nemiscibil cu apa) a fost dispersata intr-un polidimetilsiloxan, urmata de indepartarea solventului prin distilare la vid (**Ma-PDMS-TES₂**).



Schema III.10. Obtinerea particulelor de magnetita cu PDMS-TES prin cele două metode

Structura, dimensiunea si morfologia particulelor magnetice miez-coaja Ma-PDMS-TES

Principalii factori care asigura stabilitatea ferofluidelor sunt forma, dimensiunea particulelor si structura chimica a invelisului, responsabil pentru asigurarea compatibilitatii cu fluidul transportor. Din aceste considerente, in acest capitol sunt prezentate studiile asupra formei si dimensiunii particulelor de Ma-PDMS-TES₁ dispersate in PDMS_{10 000} si de Ma-PDMS-TES₂ dispersate in D₄ si in PDMS_{10 000}, prin tehnici de microscopie (microscopie de forta atomica (AFM), microscopie electronica de baleaj (SEM)) si difuzia dinamica a lumini.

Tabel III.3. Valorile medii calculate pentru raza reala a particulelor de magnetita acoperite si neacoperite dispersate in PDMS_{10 000} si in D₄

<i>Denumirea probei</i>	<i>Suprafata scanata</i> (μm^2)	<i>Numarul de particule scanate</i>	<i>Caracteristicile particulelor</i>		
			<i>Diametrul mediu AFM</i> (nm)	<i>Inaltimea medie AFM</i> (nm)	<i>Raza medie reala (nm)</i>
<i>Ma</i>	10X10	47	679±20	59±20	338±20
<i>Ma-PDMS-TES₁ in PDMS_{10 000}</i>	10X10	19	885±20	48±20	442±20
<i>Ma-PDMS-TES₂ in PDMS_{10 000}</i>	2X2	20	214±20	22±20	104±20
<i>Ma-PDMS-TES₂ in D₄</i>	5X5	17	376±20	85±20	183±20

Din analiza datelor prezentate in tabelul III.3. se poate observa ca particulele de magnetita neacoperite au un diametru mediu de 600-700 nm, Ma-PDMS-TES₁ 800 nm si mai mici pentru particulele acoperite *in situ* (Metoda II, capitolul III.1.2.1.), de 350 nm pentru Ma-PDMS-TES₂ in D₄ si 200 nm pentru Ma-PDMS-TES₂ in PDMS₁₀₀₀₀, indicand o mai buna dispersie si omogenitate ridicata a ferofluidului care contine particulele invelite prin metoda intr-o singura etapa (Ma-PDMS-TES₂) (capitolul III.1.2.1.).

Rezultatele obtinute prin microscopia de forta atomica privind dimensiunile si forma particulelor au fost sustinute si de rezultatele obtinute prin microscopia electronica de baleaj.

In figura III.19. sunt reprezentate spectrele FT-IR ale particulelor de magnetita acoperite si neacoperite (Ma-PDMS-TES). Spectrul FT-IR al Ma (figura III.19a.) prezinta benzi de absorbtie caracteristice gruparilor Fe-O¹⁵ la 629, 590 si 440 cm⁻¹. Benzile de la 3396, 1617 si 1400 cm⁻¹ sunt caracteristice vibratiilor de alungire ale gruparilor -OH din apa adsorbita la suprafata particulelor si vibratiilor de deformare ale gruparilor OH¹⁶. Spectrul FT-IR ale particulelor acoperite prin ambele metode cu PDMS-TES prezinta o scadere in intensitate a benzii corespunzatoare gruparii -OH si prezinta unor benzi noi la 1094 si 1024 cm⁻¹, specifice vibratiilor gruparilor Si-O-Si din PDMS-TES. Dupa functionalizarea particulelor de magnetita cu PDMS-TES, benzile caracteristice vibratiilor gruparilor Fe-O sunt deplasate la 628, 588 si 448 cm⁻¹ datorita formarii legaturilor Si-O-Fe (in urma reactiei dintre gruparile -OH de pe suprafata particulelor de magnetita si gruparile etoxisillice din

polimer). De asemenea, se observa trei benzi de absorbtie la 1260, 2923 si 2853 cm⁻¹, care corespund vibratiilor gruparilor Si-CH₃ si vibratiei de alungire ale gruparilor C-H si C-H₂. Benzile largi de la 3400 si 1628 cm⁻¹ pot fi atribuite vibratiilor dealungire ale gruparilor N-H care se suprapun peste benzile corespunzatoare vibratiilor gruparilor hidroxilice nereactionate de pe suprafata particulelor de Ma¹⁵. Aceste observatii demonstreaza acoperirea cu polisiloxana particulelor magnetice.

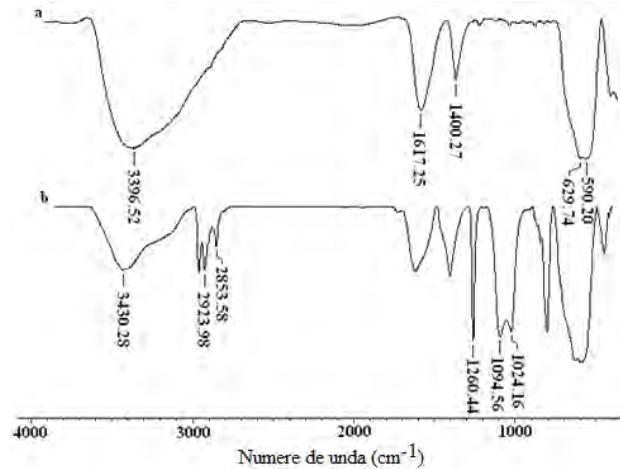


Fig. III.19. Spectrele FT-IR pentru particulele de (a) Ma si de (b) Ma-PDMS-TES₁

Pentru studiul proprietatilor magnetice ale particulelor de magnetita acoperite s-au facut masuratori de magnetizatie masica pe un magnetometru cu proba vibranta (VSM) si s-au comparat rezultatele obtinute cu cele pentru magnetita neacoperita si cu datele din literatura. Particulele acoperite de Ma-PDMS-TES₁ prezinta o valoare a magnetizatiei masica de saturatie de 46 emu/g, iar particulele Ma-PDMS-TES₂ de 45 emu/g (figura III.21b.).

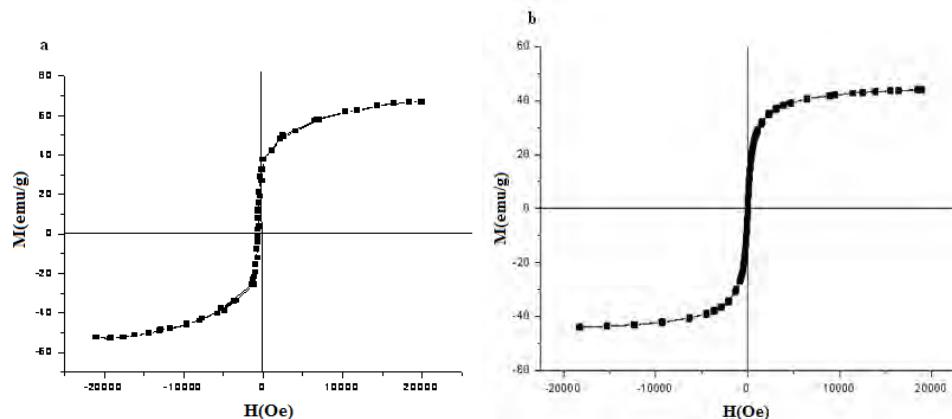


Fig. III.21. Curbele de magnetizare pentru particulele (a) Ma si (b) Ma-PDMS-TES₁

Proprietatile reologice ale fluidului magnetic pe baza de PDMS si particule Ma-PDMS-TES₂

Figura III.22. prezinta variația vascozitatii functie de viteza de forfecare pentru supernatanti (suspensiile de 250 nm pentru Ma-PDMS-TES₂ in PDMS_{10 000} si 500 nm pentru Ma-PDMS-TES₂ in D₄) la diferite campuri magnetice.

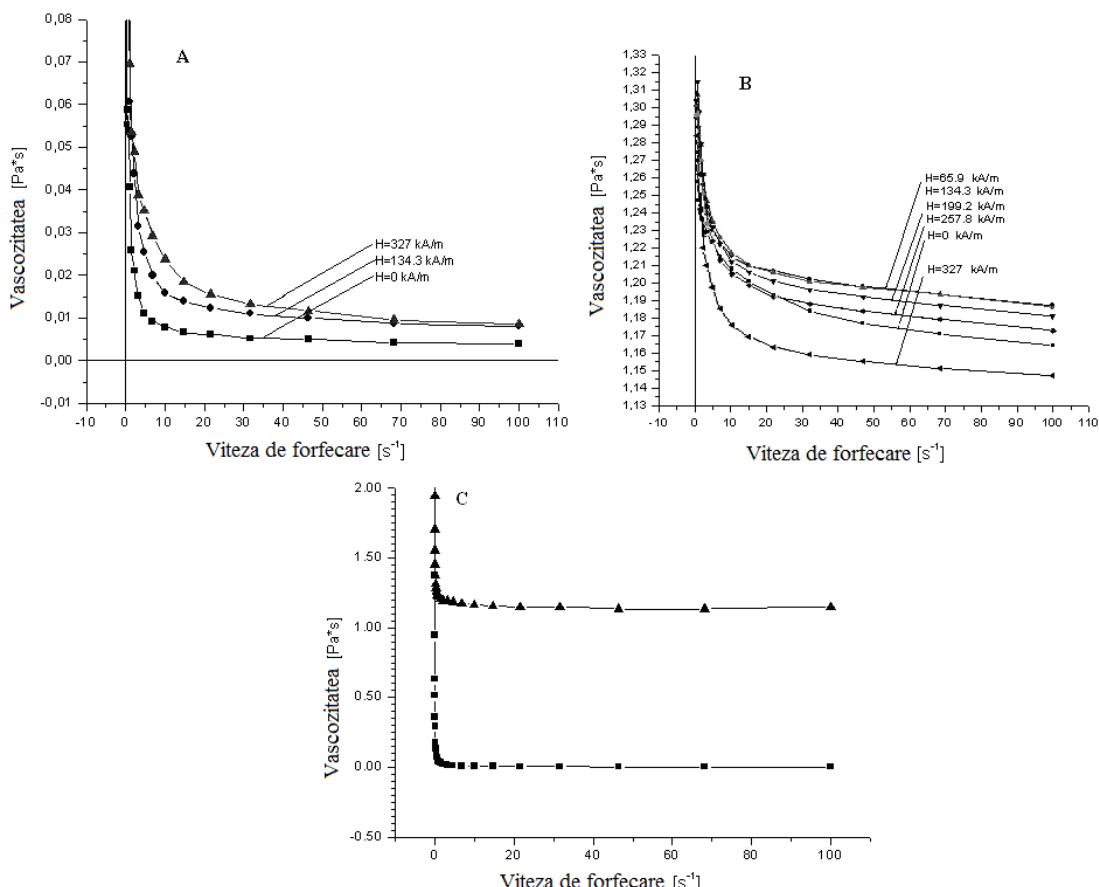


Fig. III.22. Influenta vitezei de forfecare asupra vascozitatii (curbe de curgere la diferite valori ale campului magnetic) pentru suspensiile de particule Ma-PDMS-TES₂ in D₄ (a) si in PDMS_{10 000} (b) dupa 90 de zile; Variatia vascozitatii pentru fluidele transportoare D₄ (■) si PDMS₁₀₀₀₀ (▲) (c)

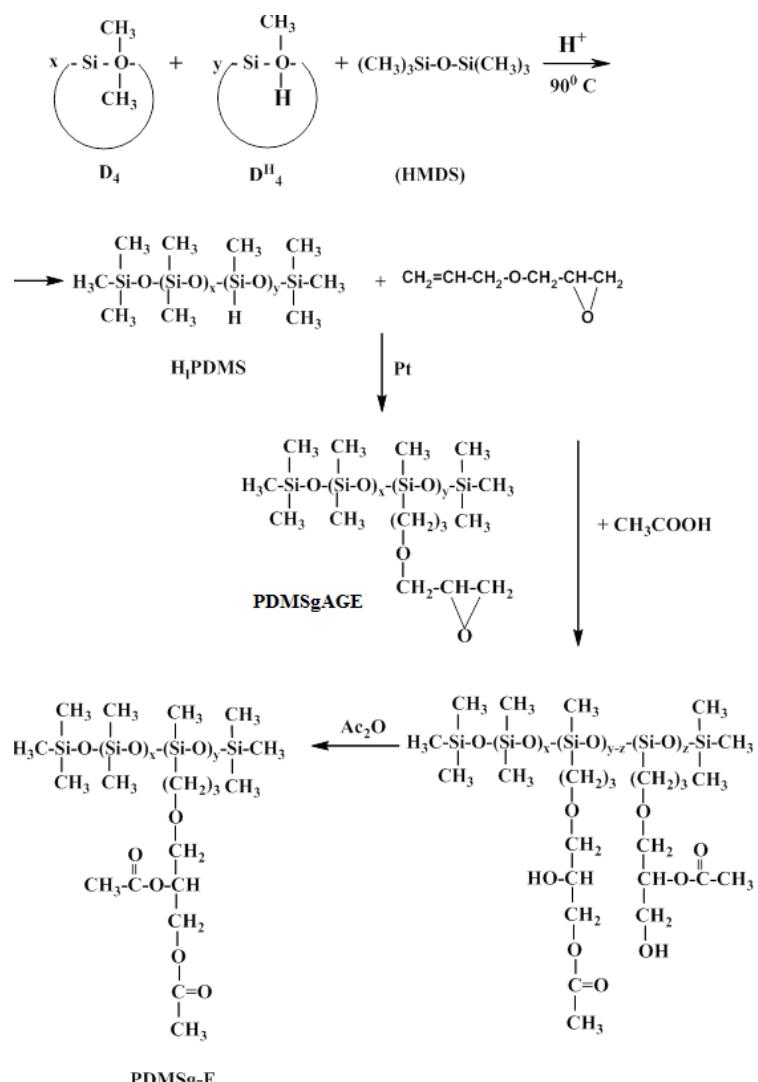
Vascozitatea probelor la camp magnetic zero depinde de masa moleculara a fluidului „transportor” pentru acelasi tip de particule disperse. Pentru aceeasi clasa de polimeri cu rol de fluid transportor, cresterea masei moleculare conduce la cresterea vascozitatii. La valori mici ale vitezei de forfecare, vascozitatea fluidului magnetic este ridicata deoarece particulele disperse formeaza “clusteri”. Odata cu cresterea vitezei de forfecare vascozitatea scade pana la o valoare specifica campului magnetic aplicat, indicand distrugerea totala sau parciala a „clusterilor”¹⁷.

III.1.2.3. Sinteza si caracterizarea particulelor magnetice acoperite cu PDMSg-E

In acest capitol sunt prezentate aspecte privind sinteza polidimetilsiloxanului grefat cu grupari esterice (PDMSg-E), utilizat ca surfactant pentru acoperirea, prin intermediul legaturilor covalente, a particulelor de magnetita. Acoperirea particulelor magnetice a avut loc intr-o singura etapa prin co-precipitarea la pH=9-11 a sarurilor de fier intr-un amestec apa – diclorometan si surfactant¹⁸.

III.1.2.3.1. Sinteza copolimerului PDMSg-E

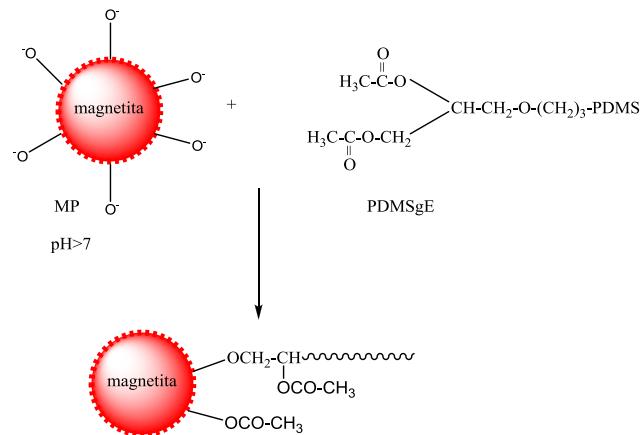
Copolimerul (PDMSgE) a fost obtinut printr-o metoda de sinteza in mai multe etape (Schema III.11.).



Schema III.11. Sinteza copolimerului PDMSg-E

III.1.2.3.2. Sinteza particulelor magnetice miez-coaja Ma-PDMSg-E

Particulele de magnetita *miez-coaja* au fost obtinute *in situ*, intr-un amestec apa-diclorometan prin co-precipitarea sarurilor de fier la un pH~9-10 in prezenta surfactantului PDMSg-E.



Schema III.12. Procesul de acoperire a particulelor de magnetita (Ma) cu PDMSg-E

III.1.2.3.3. Caracterizare structurala, morfologica, dimensională și a proprietăților magnetice ale particulele miez-coaja Ma-PDMSg-E

Structura particulelor de magnetita acoperite cu PDMSg-E a fost determinata prin spectroscopie FT-IR și analize termogravimetrice. S-au determinat, de asemenea, dimensiunile particulelor prin difuzia dinamica a luminii, morfologia prin AFM și SEM, și proprietatile magnetice prin masuratori VSM.

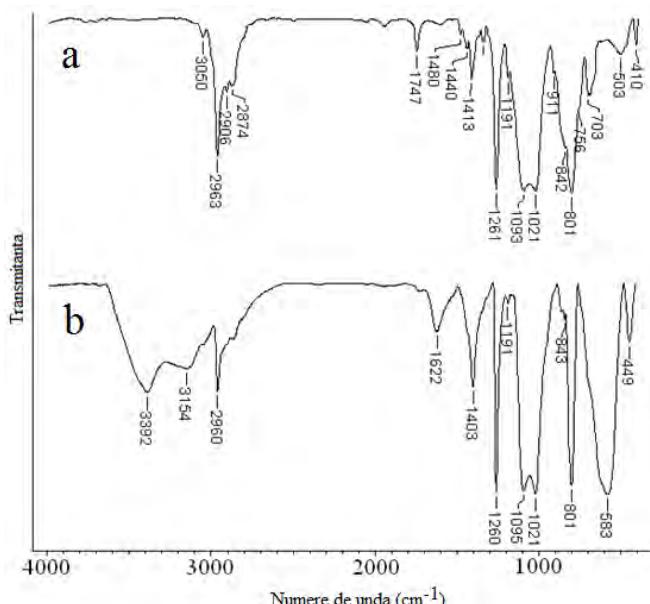


Fig. III.29. Spectrele FT-IR ale (a) PDMSg-E și (b) Ma-PDMSg-E

Studiile de descompunere termica confirma compozitia particulelor de magnetita. Analiza termogravimetrica (ATG) si analiza termica diferentiala (DTG) (Figura III.30.) a particulelor *miez-coaja* Ma-PDMSg-E evidenteaza o pierdere de masa de aproape 9% (specifica sechantei organice din lantul siloxanic) pana la o temperatura de 250°C . Alte doua pierderi de masa de ~4 si de 2%, se inregistreaza in jurul temperaturii de 380°C si respectiv 680°C atribuite descompunerii lantului polisiloxanic si respectiv transformarii magnetitei in maghemita. La 850°C , masa reziduala de aproape 85%, este corespunzatoare continutului de magnetita.

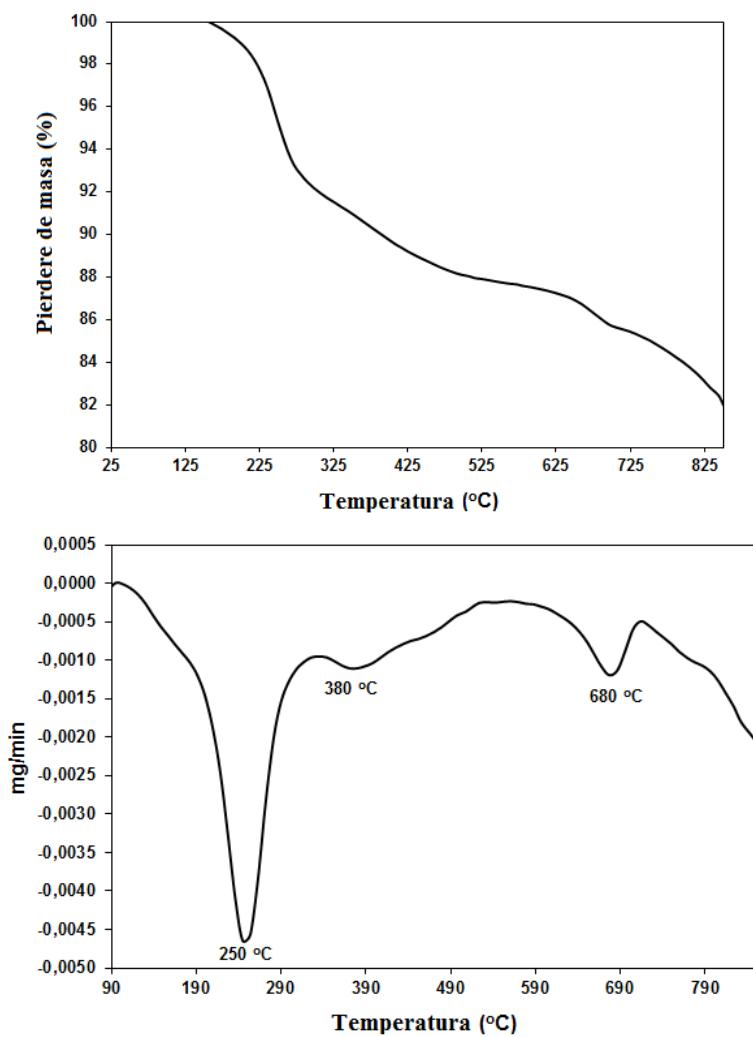


Fig. III.30. Curbele termogravimetrice (TG, DTG) ale particulelor Ma-PDMSgE

Analize dimensionale. Diametrul hidrodinamic al particulelor acoperite a fost calculat cu ajutorul difuziei dinamice a lumинii prin metoda CONTIN obtinandu-se 172,3 nm, iar indicele de polidispersitate dimensională de 0,392 (figura III.31a). Nanoparticulele au fost

dispersate in toluen, considerat un solvent bun pentru polisiloxani, si au fost ultrasonicate timp de 5 min.

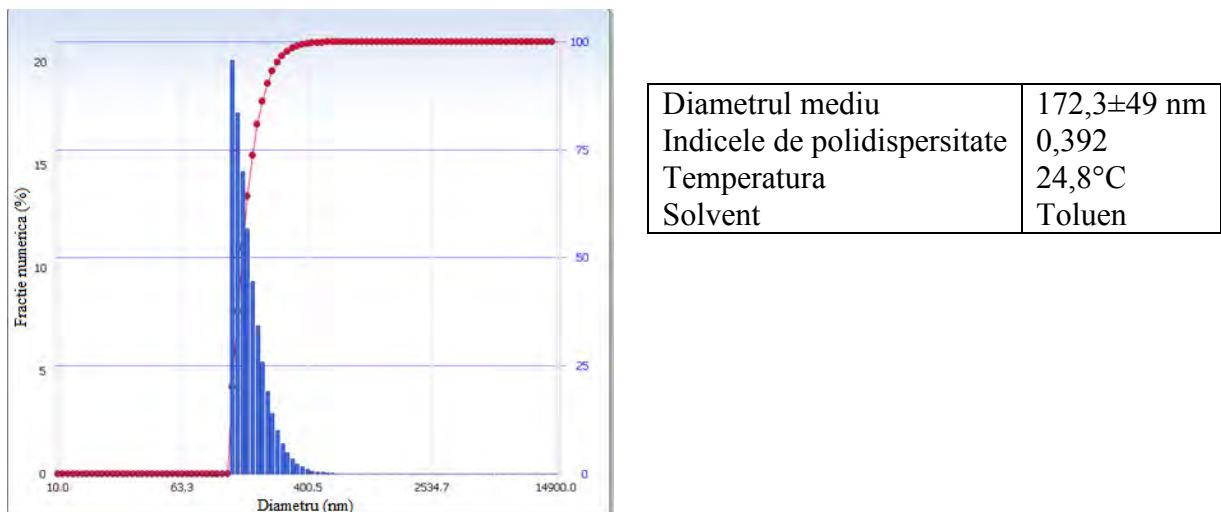


Fig. III.31. Distributia numerica dimensionala a particulelor Ma-PDMSg-E

Proprietatile magnetice ale particulelor Ma-PDMSg-E determinate la temperatura camerei, prin magnetometrie, sunt prezentate in figura III.32. Magnetizatia masica de saturatie a particulelor Ma-PDMSg-E are valoarea de 47,194 emu/g, valoare mai mica decat cea a particulelor de magnetita neacoperite (64 emu/g)⁹. Aceasta poate fi atribuita densitatii mici a componentei magnetice din structura particulelor acoperite^{19,20} pentru unitatea de masa, neuniformitatii suprafetei si procesului de oxidare al magnetitei in timpul acoperirii cu polimer.

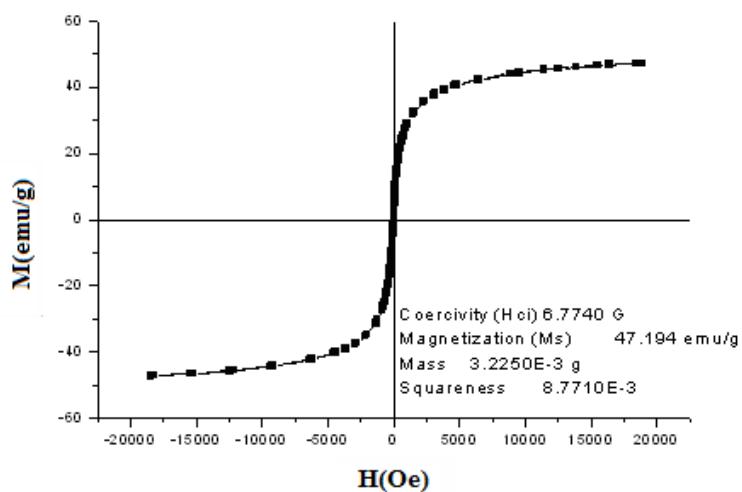
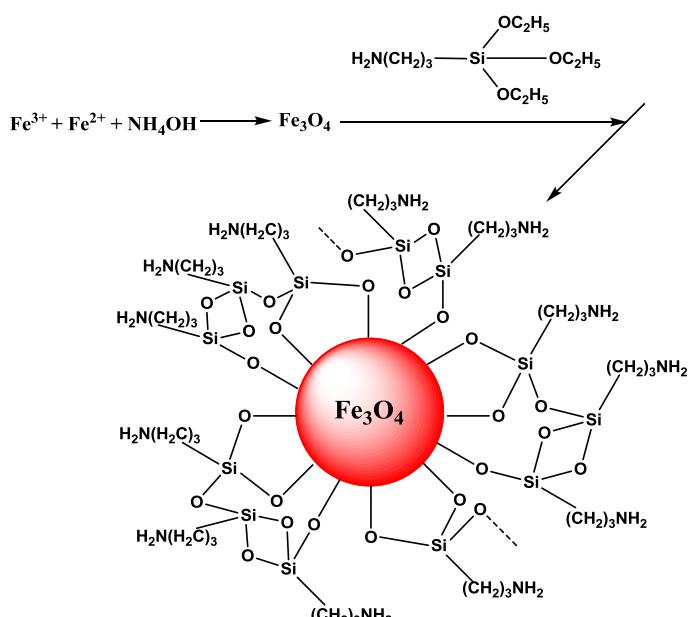


Fig. III.32. Curba de magnetizare a particulelor magnetice acoperite

III.2. Particule magnetice hidrofile cu legaturi covalente intre miez si coaja

Particulele de tip *miez-coaja* cu invelis hidrofil au fost obtinute prin condensarea gruparilor hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita (Fe-OH) cu gruparile functionale etoxisilil ale monomerului 3-aminopropiltriethoxilsilan (APTES), respectiv metoxisilil ale monomerului 3-glicidoxipropiltrimetoxilsilan (GOPS). Caracterul hidrofil al particulelor obtinute este dat de gruparile aminice respectiv epoxidice atasate monomerilor, grupari ce nu interactioneaza cu suprafata particulelor de magnetita.



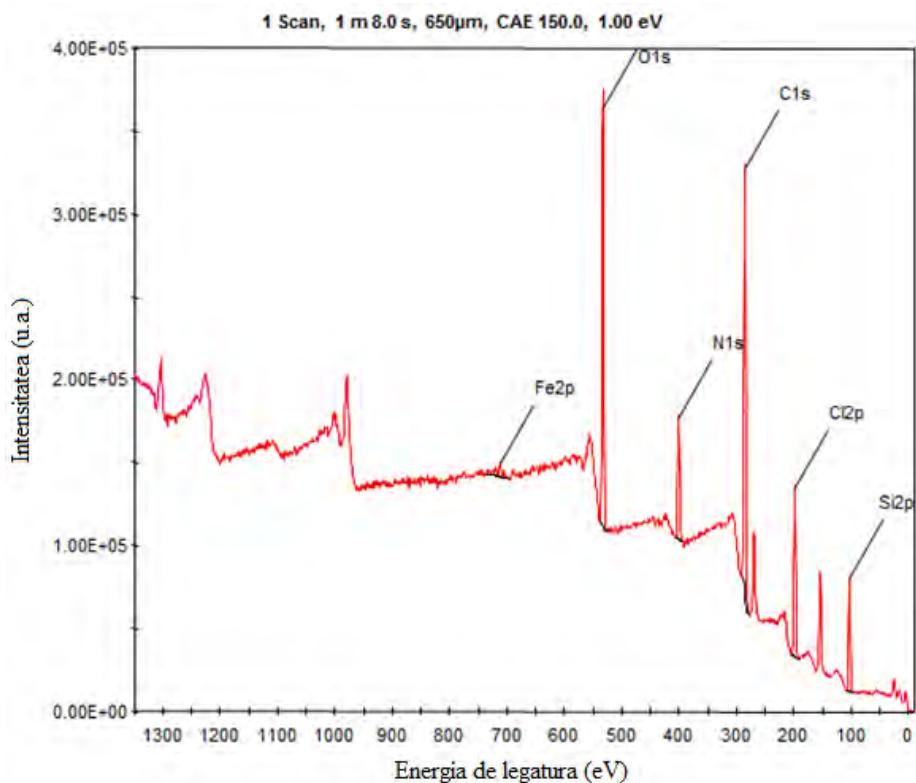
Schema III.13. Obtinerea particulelor Ma-APTES

➤ Spectroscopia fotoelectronica in domeniul razelor X (XPS)

Pentru studiul suprafetei si compozitiei structurale a particulelor miez-coaja s-a utilizat spectroscopia fotoelectronica in domeniul razelor X (XPS).

Spectrul XPS (figura III.34.) al probei de Ma-APTES prezinta picuri bine definite pentru atomii de C, O, Si, Cl si N si un pic slab pentru atomul de Fe, sugerand faptul ca particulele de magnetita sunt acoperite de un film foarte subtire de monomer. Proba a fost analizata in modul magnetic datorita magnetizarii probei. Analiza in modul magnetic prezinta o sensibilitate mult mai buna (de cca. 4-5 ori) fata de analiza XPS in modul electrostatic.

Pentru evidențierea tipurilor de legături la care participă diversi atomi din probă s-a realizat deconvolutia spectrelor de inalta rezolutie corespunzatoare fiecarui tip de atomi in picurile componente. Prezența atomului de Si2p in structura probei de Ma-APTES este evidentiată prin aparitia picului de la 102,4 eV specific Si. Semnalul corespunzator atomului de C1s prezintă trei picuri specifice. Primele două picuri pot fi atribuite legăturilor C-C și C-N, iar al treilea de intensitate mai mică legăturii O-C=O. Semnalul corespunzator atomului N1s prezintă două picuri reprezentative pentru gruparea aminică din structura monomerului silanic. Spectrul specific atomului O1s poate fi descompus în trei picuri corespunzătoare grupelor C-O și Si-O, iar al treilea corespunzător unui oxid anorganic provenit din structura magnetitei. Semnalul corespunzător atomului de Fe2p este foarte slab, facând dificila confirmarea structurii magnetitei, se poate afirma totuși că este un oxid de fier.



	Energia de legătura (eV)	% atomice
Si2p	102,4	12,4
Cl2p	198,2	8,2
C1s	285,2	50,7
N1s	400,9	8,0
O1s	532,3	20,3
Fe2p	711,5	0,4

Fig. III.34. Spectrul XPS al particulelor Ma-APTES

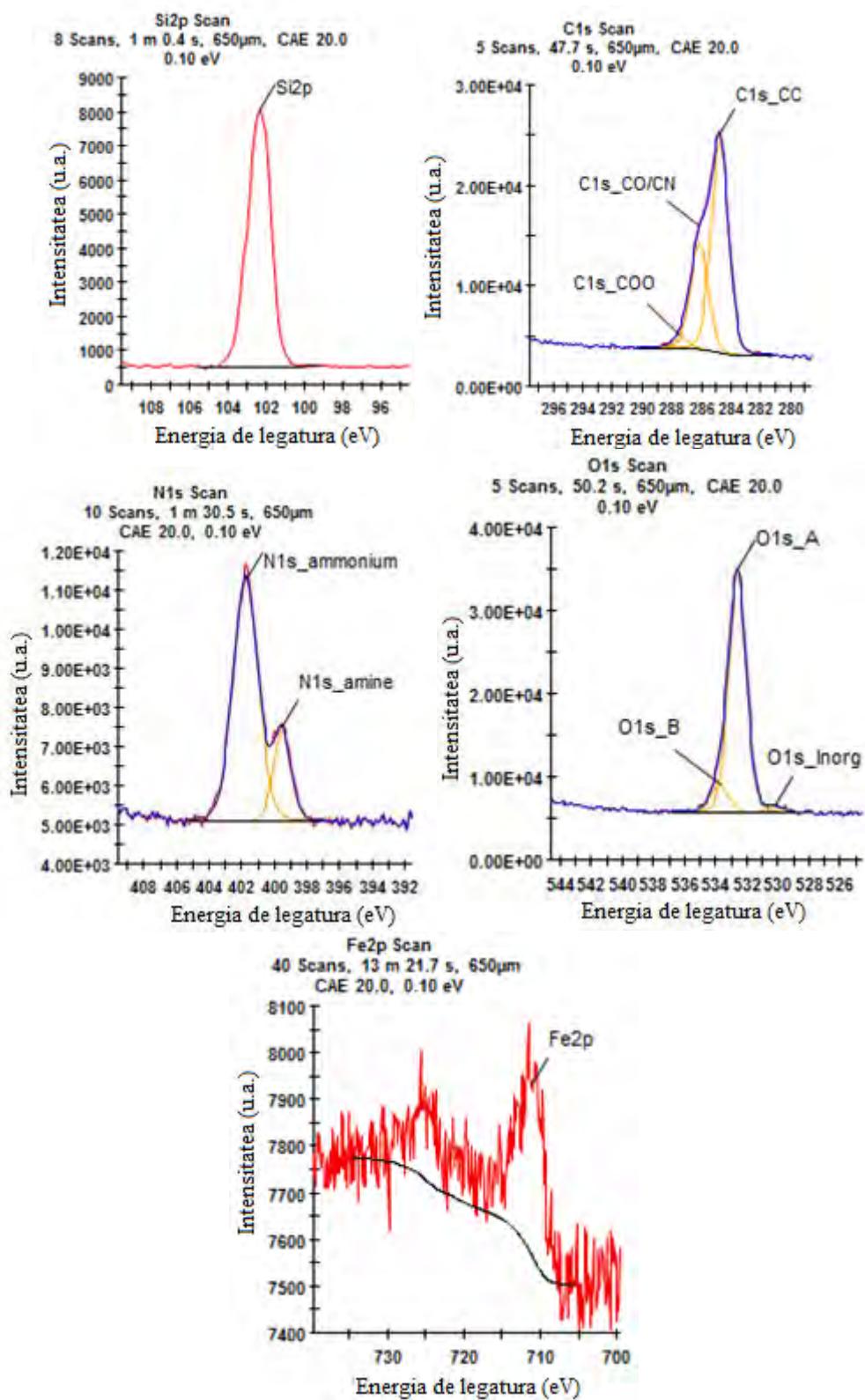


Fig. III.35. Spectrele XPS de inalta rezolutie ale Si2p, C1p, N1s, O1s si Fe2p

Analiza componentei principale a fost utilizata pentru identificarea profilelor atomilor (Figura III.36.). Din forma profilelor se observa ca dupa bombardarea suprafetei cu ioni Ar^+ unii atomi sunt indepartati. Daca numarul de bombardari creste, la suprafata probei ramane un material pe baza de Si, o clorura anorganica (cloruri de fier), clorura de amoniu (sare de amoniu pentru co-precipitarea sarurilor de fier), clorura organica (dicloretan, solvent pentru etapa de acoperire a particulelor de magnetita), oxisilan (provenit din APTES), o amina (provenita din structura monomerului) si atomi de Fe. In urma bombardarii succesive a suprafetei unele semnale ating o zona de platou, in timp ce alte semnale continua sa creasca sau sa scada, indicand faptul ca proba de magnetita nu este acoperita omogen de invelisul silanic.

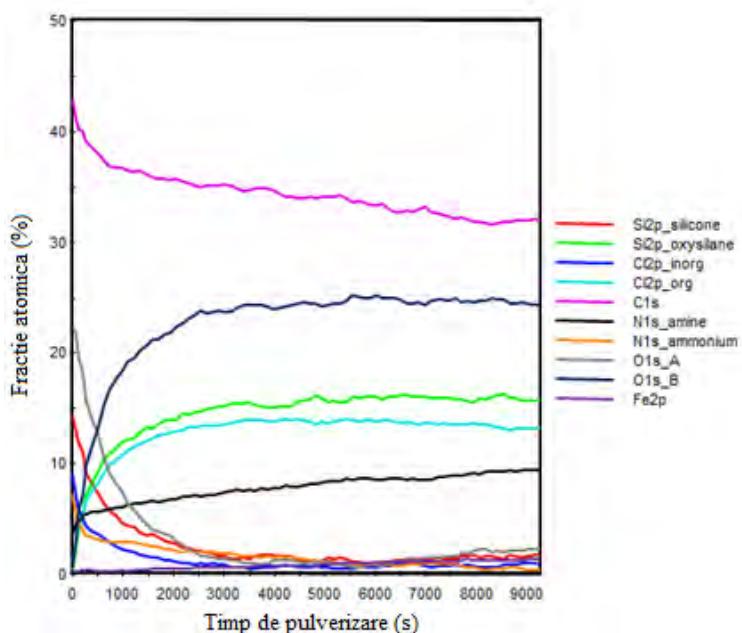


Fig. III.36. Spectrul XPS al profilelor compozitiei procentuale pentru C1s, Si2p, O1s, Cl2p, N1s si Fe2p

➤ Analizele de distributie dimensionalala (DLS)

Analizele de distributie dimensionalala (DLS) pentru particulele de magnetita (Ma) sunt prezentate in Tabelul III.1. (capitolul III.1.1.2.). In cazul particulelor de Ma-APTES (Figura III.38.) se observa ca valoarea diametrului mediu este de pana la 500 nm cu o polidispersitate dimensionalala mica de 0,2. Deoarece particulele de magnetita neacoperite au un diametru mediu de 250 nm, se poate considera ca grosimea medie a invelisului este de 125 nm.

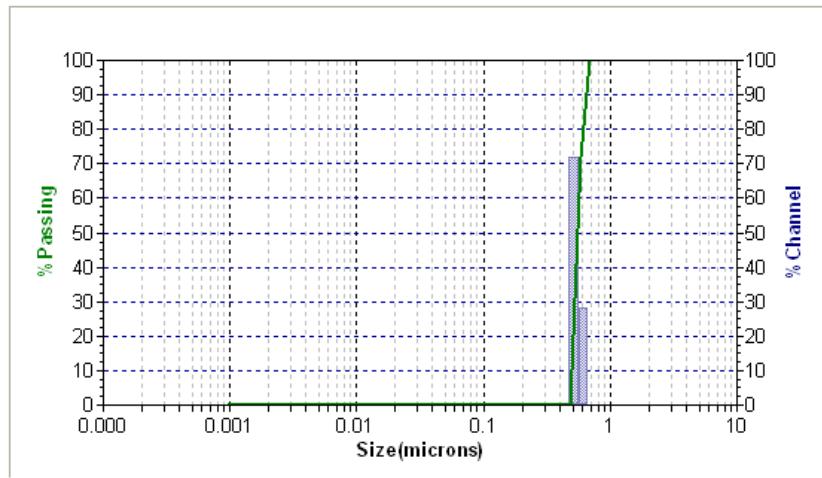


Fig. III.38. Diagrama de distributie dimensională a particulelor de Ma-APTES

➤ *Proprietatile magnetice*

Figura III.39. prezinta curba de magnetizare obtinuta pentru particulele de Ma-APTES. Se remarcă o scadere a magnetizatiei masica de saturatie a particulelor acoperite (22 emu/g) comparativ cu a celor neacoperite (64 emu/g), scadere ce se datoreaza, grefarii particulelor de APTES pe suprafata particulelor de magnetita, ceea ce conduce la o diminuare a concentratiei particulelor de magnetita in aceeasi unitate de volum.

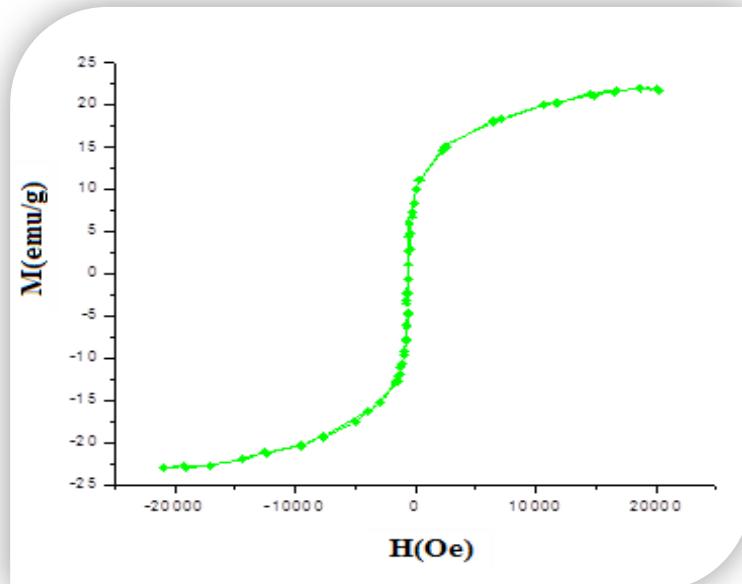
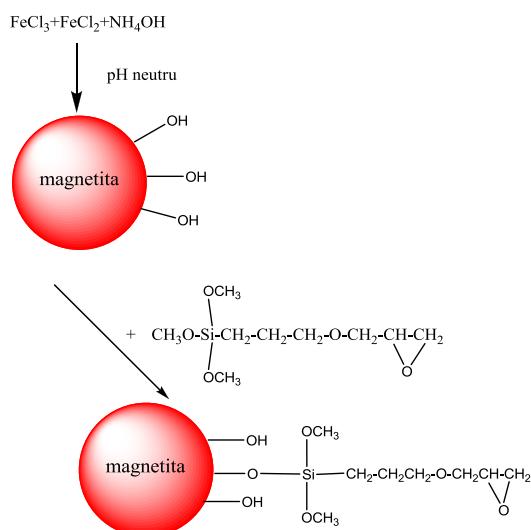


Fig. III.39. Curba de magnetizare pentru particulele de Ma-APTES

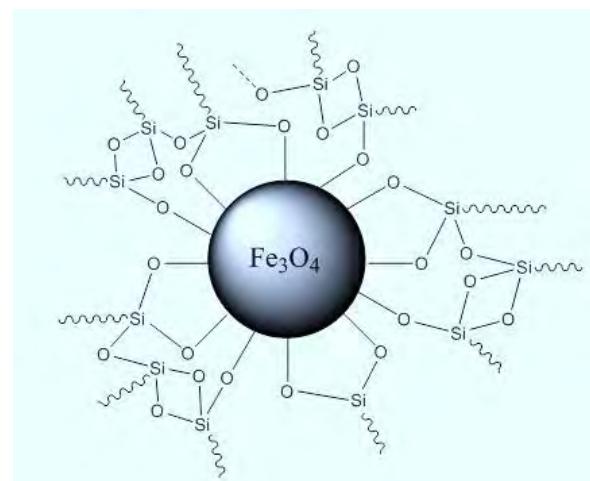
III.2.2. Sinteza si caracterizarea particulelor magnetice miez-coaja, miez: magnetita, coaja: 3-glicidoxipropiltrimetoxi (Ma-GOPS)

Gruparile epoxidice grefate pe suprafata particulelor de magnetita prezinta comportare specifica in reactiile cu apa, acizi sau alcoolii. Literatura descrie transformari ale polisiloxanilor functionalizati cu grupari epoxidice cu piperidina²¹, cu acizi carboxilici²², derivati organici ai azotului^{23,191} sau polimeri adevarat functionalizati²⁴.

Particulele de magnetita preformate au fost acoperite prin legare covalenta^{3, 25} cu 3-glicidoxipropiltrimetoxisan (GOPS) ca urmare a reactiei de condensare dintre gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita (Fe-OH) si gruparile metoxisilice ale monomerul silanic (Schema III.9.). Invelisul de 3-glicidoxipropiltrimetoxisan (GOPS) stabilizeaza dimensional particulele de magnetita si face posibila obtinerea de fluide magnetice stable.



Schema III.14. Obtinerea particulelor de Ma-GOPS



Schema III.15. Reactii secundare posibile ale gruparilor metoxisilici

Legarea covalenta a 3-glicidoxipropiltrimetoxisan prin intermediul gruparilor etoxidice de suprafata particulelor de magnetita a fost pusa in evidenta printr-o serie de metode de caracterizare din punct de vedere structural cum ar fi: spectroscopia FT-IR si analiza termogravimetrica (ATG), iar din punct de vedere morfologic s-a utilizat spectroscopia de forta atomica (AFM) si microscopia electronica de baleaj (SEM), combinata

cu spectroscopia de raze X cu energie dispersativa (ESEM-EDX), si de asemenea au fost analizate si proprietatile magnetice ale particulelor acoperite si neacoperite.

➤ *Microscopia de forta atomica*

Pentru particulele de Ma, Ma-GOPS si pentru agregatele de Ma-GOPS au fost obtinute valori medii ale r_{Ma} , $r_{Ma\text{-GOPS}}$ si $r_{\text{aggregates}}$, de 98 ± 20 , 132 ± 20 si respectiv 320 ± 20 nm. Diferenta dintre valorile lui r corespunzatoare particulelor individuale de Ma-GOPS si de Ma corespunde valorii grosimii invelisului particulelor $r_{\text{Ma-GOPS}} - r_{\text{Ma}} \approx 34 \pm 20$ nm. Aceasta evidentaiza posibilitatea ca invelisul sa prezinta o structura mai complexa decat cea descrisa in Schema III.9. O parte dintre gruparile metoxisililice din molecula de GOPS, dau reactii secundare (condensare, hidroliza), urmate de alte reactii de condensare.

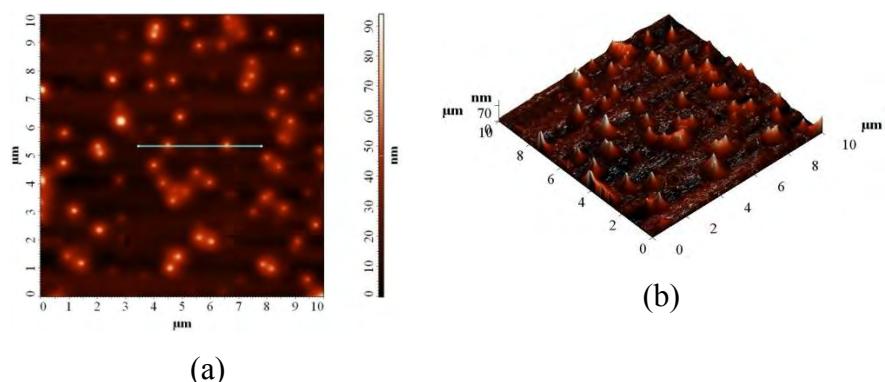


Fig. III.44. Imaginile AFM pentru particulele de Ma: (a) imagine 2D; (b) imagine 3D

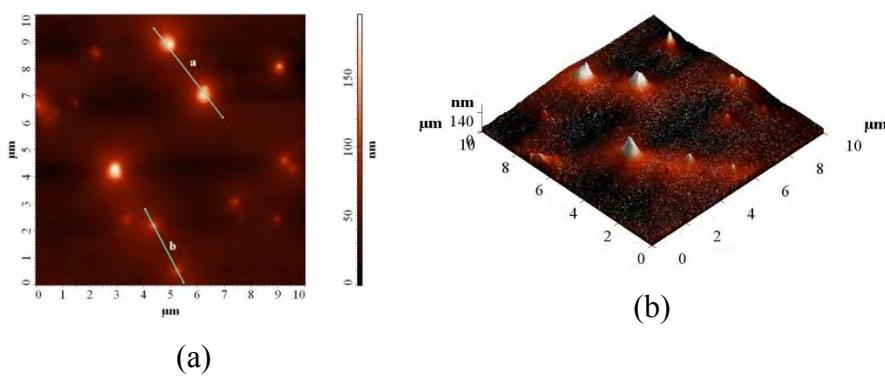


Fig. III.45. Imaginile AFM ale particulelor de magnetita acoperite: (a) imagine AFM-2D; (b) imagine AFM-3D

➤ *Microscopia electronica de baleiaj*

Forma sferica precum si dimensiunile particulelor de Ma-GOPS au fost confirmate si de analizele SEM (Figura III.46.).

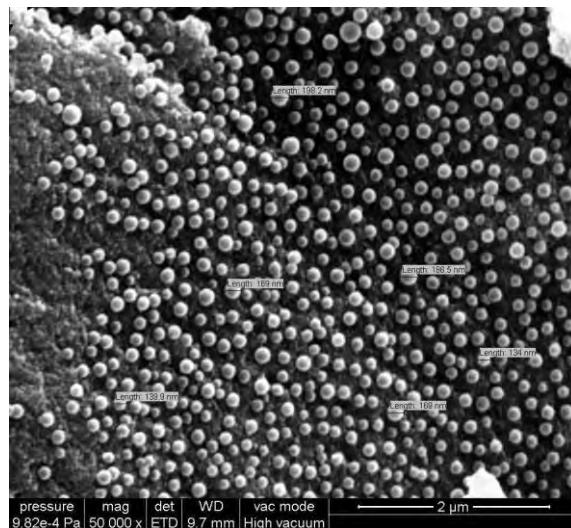


Figura III.46. Imagine ESEM pentru particulele de Ma-GOPS

➤ *Proprietatile magnetice*

Pentru studiul comportarii magnetice a particulelor de Ma-GOPS au fost realizate masuratori de magnetizare, iar rezultatele obtinute au fost comparate cu cele ale particulelor de Ma neacoperite (figura III.48.). Magnetizatia masica de saturatie a particulelor de magnetita neacoperite este de 64 emu/g (coercivitate: 0,70146 G)²⁶, iar a celor de Ma-GOPS de 46 emu/g (coercivitate: 1,2667 G). Scaderea magnetizatiei masice de saturatie in cazul particulelor magnetice acoperite se poate atribui mai multor factori, cum ar fi:

- concentratia in magnetita, din aceeasi unitate de volum, este mai mica;
- atasarea invelisului inactiv magnetic la suprafata particulelor de magnetita;
- existenta unui proces de oxidare a particulelor de magnetita in timpul reactiei cu GOPS^{31,169}.

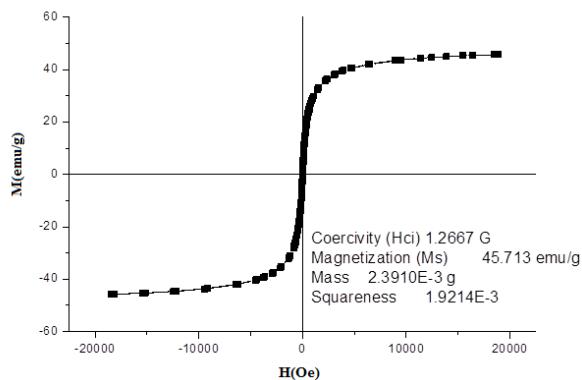
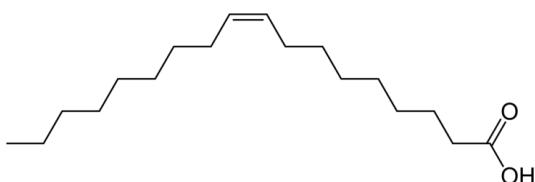


Fig. III.48. Curaea de magnetizare obtinuta prin metoda VSM la temperatura camerei pentru particulele Ma-GOPS

Capitolul IV. Particule magnetice miez-coaja hidrofobe cu legaturi de hidrogen intre miez si coaja

Datorita aplicatiilor industriale (cataliza, purificarea apelor, industria farmaceutica, etc.), chimia suprafetei particulelor de magnetita joaca un rol hotarator. Particulele de magnetita se obtin in medii apoase din care cauza atomii de fier de la suprafata, care nu sunt legati de oxigen actioneaza ca acizii Lewis, pot coordina moleculele de apa (pot ceda o pereche de electroni) care disociaza rapid, conducand la obtinerea de legaturi hidroxilice reactive de tip Fe-OH.

Literatura de specialitate prezinta ca stabilizator pentru particulele de magnetita acidul oleic (acid nesaturat, cu opt atomi de carbon si cu o grupare terminala carboxilica $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ (Schema IV.1.). Gruparea carboxilica a acestuia participa la formarea de legaturi de hidrogen cu grupurile hidroxilice de la suprafata particulelor de magnetita, si astfel are loc *invelirea* particulelor si totodata stabilizarea acestora impotriva aglomerarilor. Particulele de magnetita acoperite cu acid oleic sunt folosite in obtinerea de fluide magnetice hidrocarbonate^{27,28}.



Schema IV.1. Structura chimica a acidului oleic

O alta alternativa de acoperire a particulelor de magnetita o reprezinta utilizarea copolimerilor amfifili care conduc la obtinerea de particule *miez-coaja* cu posibile aplicatii in transportul de medicament. Utilizarea acestui tip de acoperiri prezinta un interes crescut datorita posibilitatii de a controla proprietatile dispersiilor si investigarii in detaliu a fortelor care determina agregarea^{29,30,31,32,33,34}. Functie de marimea particulelor, de proprietatile magnetice, de structura chimica a copolimerului si masa sa moleculara particulele *miez-coaja* (*miez*: magnetita, *coaja*: copolimer) pot fi utilizate pentru impunerea unui anumit comportament specific al sistemelor biologice complexe. In acest context, este foarte importanta cunoasterea comportamentului si proprietatilor in solutie a copolimerilor utilizati pentru acoperirea particulelor de magnetita.

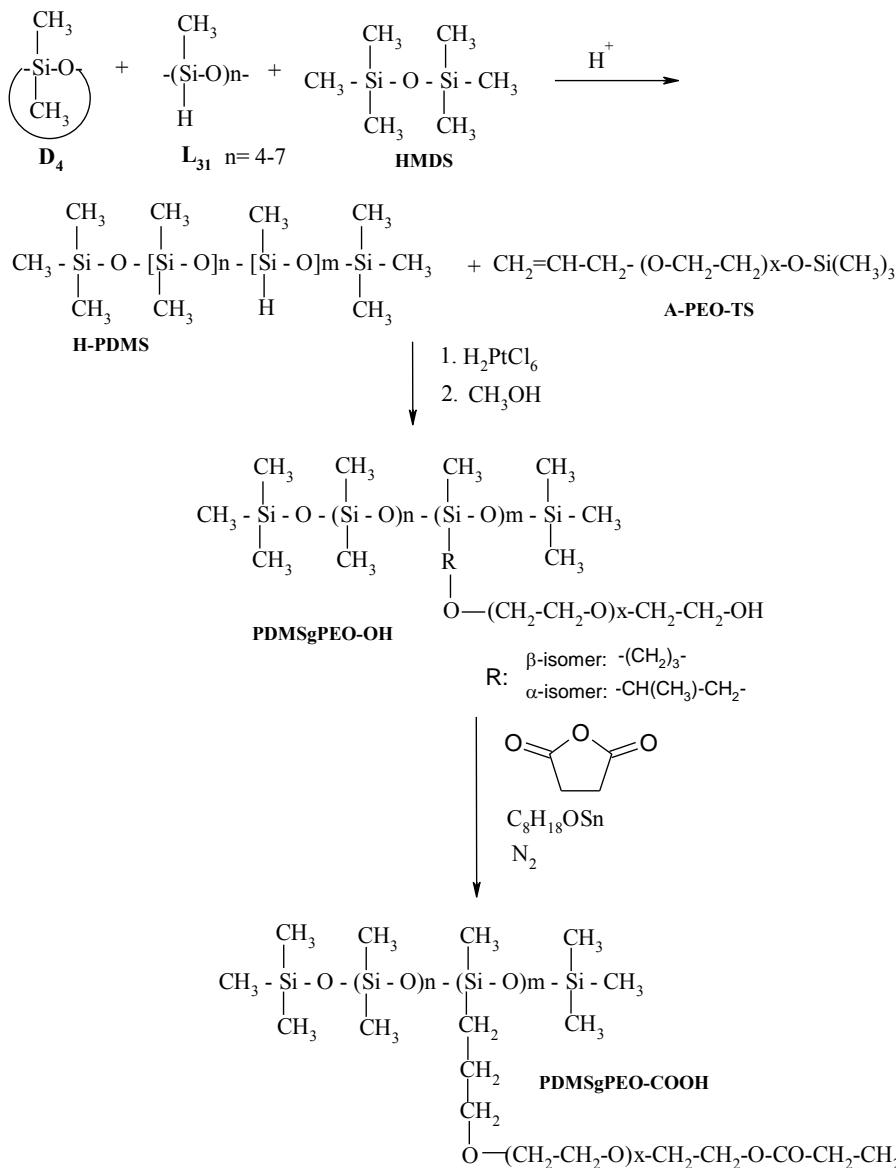
Copolimerii amfifili introdusi intr-un solvent selectiv pentru una sau doua secente, prezinta o separare de faze cu autoasamblare in micle, care contin un *miez*, constituit dintr-o secenta insolubila in solventul de lucru, inconjurat de un invelis solubil in solventul de lucru²⁹. Intr-un amestec de solvenți polari/nepolari secenteile hidrofile sunt direcționate către solventul polar, iar secenteile hidrofobe către cel nepolar. Tinând cont de acest comportament specific al copolimerilor amfifili, se poate presta bila o relație structura-proprietăți și implicit un design al nano-obiectelor și nanoparticulelor³⁵. Recent, s-a studiat sinteza reactoarelor moleculare active pe baza de poliorganosiloxani amfifili utilizati in obtinerea de coloizi pe baza de Zn²⁺ și de aur^{36,37,38,39}. Incompatibilitatea polidimetilsiloxanului (PDMS) cu marea majoritate a polimerilor organici⁴⁰ datorita hidrofobicitatii este balansata de prezenta unitatilor solubile de polietilenoxid (PEO). Copolimerii dibloc polidimetilsiloxan-poli(etilen oxid) (PDMS-PEO) sunt puternic amfifili și se autoasambleaza in solutie cu formarea unor morfologii diferite in functie de natura solventului, gradul de polimerizare și de proportia intre secenteile hidrofobe și hidrofile²⁹.

Copolimerii dibloc amfifili care contin grupari carboxilice se utilizeaza la obtinerea de nanofluide magnetice stabilizate steric⁴¹. PDMS-PEO actioneaza ca surfactant de stabilizare pentru particulele de magnetita datorita capacitatii gruparilor carboxilice de a interactiona prin legaturi de hidrogen cu gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita^{41,42}.

Scopul acestui capitol este sinteza, caracterizarea și studiul micelizării atât in solutie apoasa cat și in toluen a copolimerului amfifil grefat polidimetilsiloxan- g- α-carboxiester-poli(etilen oxid) (PDMSgPEO-COOH)^{43,44}, precum și formarea particulelor magnetice *miez-coaja* (*miez*: magnetita, *coaja*: PDMSgPEO-COOH)^{45, 46}, prin formarea legaturilor de hidrogen intre gruparilor hidroxilice ale magnetitei și gruparile carboxilice ale copolimerului. Obtinerea magnetitei (Ma) precum și procesul de acoperire al particulelor au loc intr-o singura etapa, denumita *in-situ*.

IV.1. Sinteza copolimerului PDMSgPEO-COOH

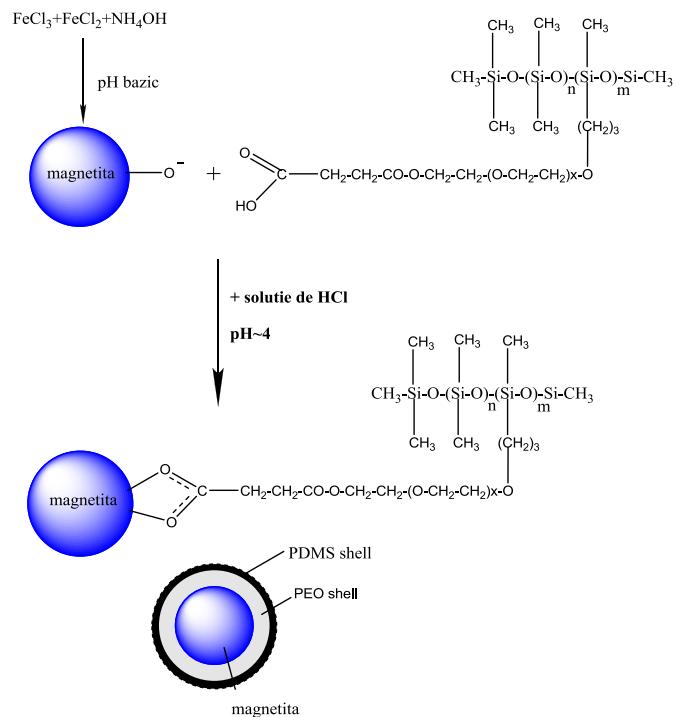
Copolimerul PDMSgPEO-COOH a fost obtinut cu un randament mic (60-65%) datorita reacțiilor secundare (descompunerea gruparilor COOH și reticularea) precum și datorita procedurii laborioase de purificare a produsului.



Schema IV.2. Sinteza copolimerului poli{dimetilsiloxan-g-[carboxiester-poli(etilen oxid)]} (PDMSgPEO-COOH)

IV.2. Sinteza de particule magnetice miez-coaja Ma-PDMSgPEO-COOH cu legaturi de hidrogen intre miez si coaja

Particulele de magnetita au fost obtinute prin co-precipitarea ionilor de Fe^{2+} si Fe^{3+} , conform metodei prezentate in capitolul III.1.1.1.



Schema IV.3. Obtinerea particulelor miez-coaja Ma-PDMSgPEO-COOH

IV.3. Caracterizarea copolimerului si a particulelor miez-coaja

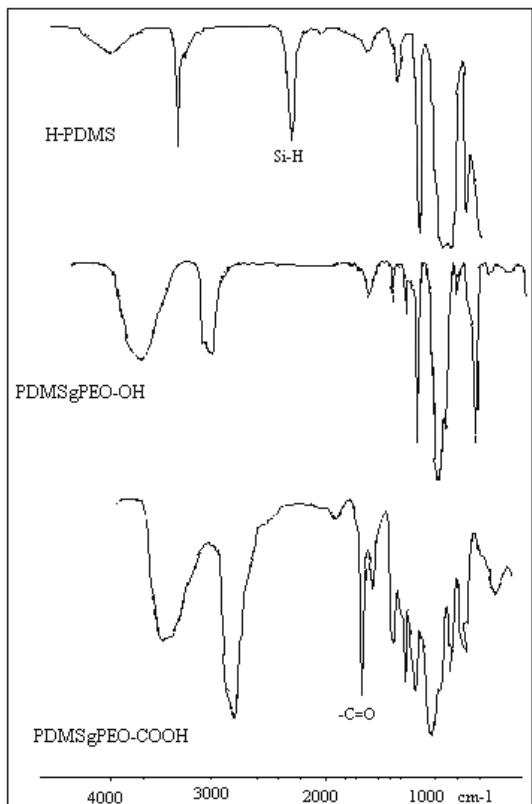


Fig. IV.1. Spectrele FT-IR (KBr) ale H-PDMS, PDMSgPEO-OH si copolimerului PDMSgPEO-COOH

Spectrul FT-IR al copolimerului grefat PDMSgPEO-COOH (Figura IV.1.) a evidențiat existența benzilor caracteristice ambelor secvențe polimerice.

IV.3.2. Caracterizarea particulelor magnetice „miez-coaja” Ma-PDMSgPEO-COOH

In cazul particulelor de Ma-PDMSgPEO-COOH aceste benzi se deplaseaza la 626, 583 si 444 cm⁻¹ ceea ce demonstreaza formarea legaturilor Fe-O-Si²⁺. De asemenea, spectrul FT-IR al particulelor de Ma-PDMSgPEO-COOH prezinta o banda noua extinsa la 1096 cm⁻¹ specifica vibratiei de intindere a legaturilor Si-O-Si care este suprapusa cu banda corespunzatoare vibratiilor gruparilor C-O-C. In spectrul FT-IR al particulelor *miez-coaja* se observa doua benzi de absorbtie la 1730 si la 1630 cm⁻¹ specifice vibratiilor gruparilor C=O carboxilice si/sau esterice. Dupa complexarea gruparilor -COOH pe suprafata particulelor de magnetita (realizarea legaturilor de hidrogen intre gruparile carboxilice din structura copolimerului si gruparile hidroxilice de pe suprafata particulelor de magnetita) se observa deplasarea benzii de absorbtie specifice gruparii carboxilice C=O din PDMSgPEO-COOH de la 1735 cm⁻¹ la 1730 cm⁻¹, in timp ce banda corespunzatoare gruparii esterice C=O din copolimer prezinta o deplasare de la 1645 la 1630 cm⁻¹. Banda larga de la 3406 cm⁻¹, caracteristica gruparilor hidroxilice si apei adsorbite de pe suprafata particulelor de magnetita, scade in intensitate in spectrul Ma-PDMSgPEO-COOH, si totodata se observa formarea a doua benzi la 3139 si la 3045 cm⁻¹ datorate formarii legaturilor de hidrogen dintre gruparile –OH de pe suprafata magnetitei si gruparea –COOH din copolimer⁴⁷.

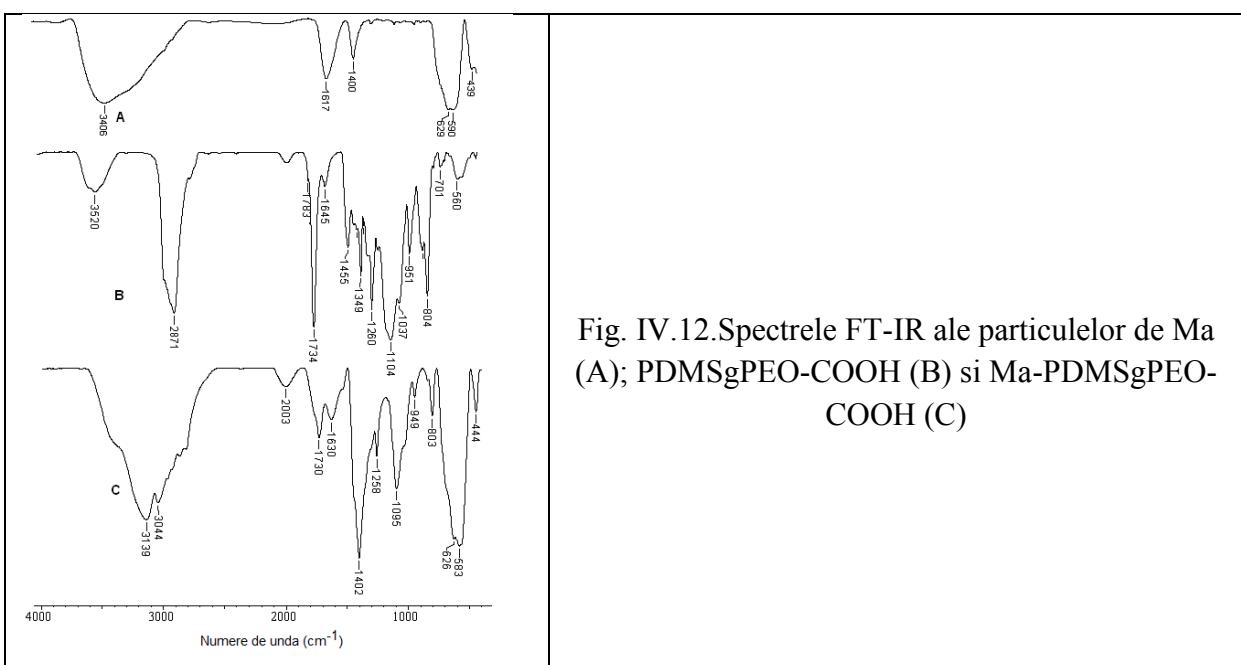
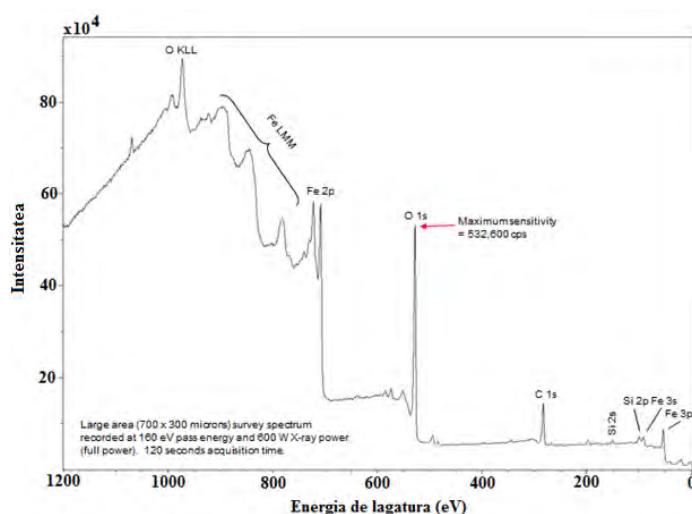


Fig. IV.12. Spectrele FT-IR ale particulelor de Ma (A); PDMSgPEO-COOH (B) si Ma-PDMSgPEO-COOH (C)

➤ Pentru analiza suprafetei si a compozitiei structurale a particulelor *miez-coaja* s-a utilizat **spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS.)**

Spectrul XPS „survey” al probei de Ma-PDMSgPEO-COOH (figura IV.13.) contine picurile caracteristice atomilor din structura probei.

Existenta in structura probei a atomilor de Si2p a putut fi pusa in evidenta prin aparitia picului de la 100 eV in spectrul din figura IV.13. Atomii de C1s prezinta in spectru un pic in jurul valorii de 280 eV. Picul corespunzator atomului de O1s apare la o valoare a energiei de legatura de 530 eV. Pentru atomul de Fe apar mai multe picuri corespunzatoare atomilor Fe2p, Fe3s si Fe3p.



Element	C	O	Fe	Si
Concentratia (% at.)	24,84	40,96	27,84	1,27

Fig. IV.13. Spectrul XPS survey al particulelor Ma-PDMSgPEO-COOH; Tabel: compozitia atomica obtinuta din analiza XPS a probei Ma-PDMSgPEO-COOH

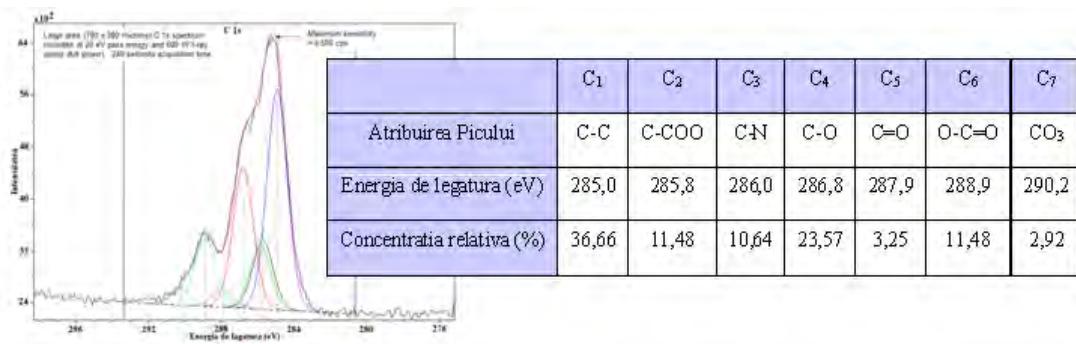


Fig. IV.14. Deconvolutia spectrului XPS de inalta rezolutie al C1s; Tabel: Atribuirea atomilor de C la legaturile care sunt posibile cu atomul de C

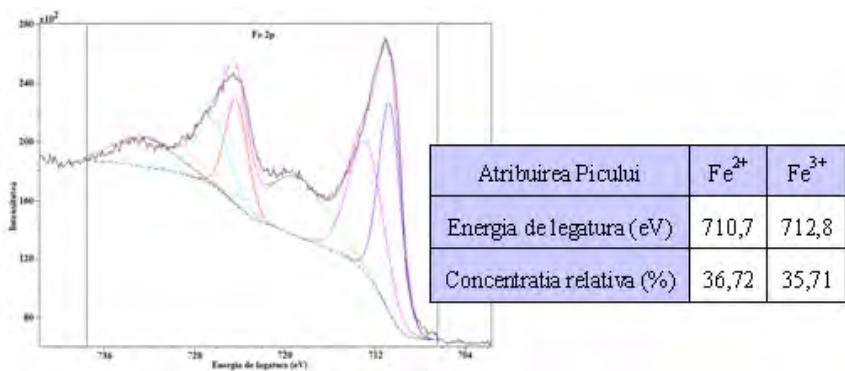


Fig.IV.15. Deconvolutia spectrului XPS de inalta rezolutie al atomului Fe2p

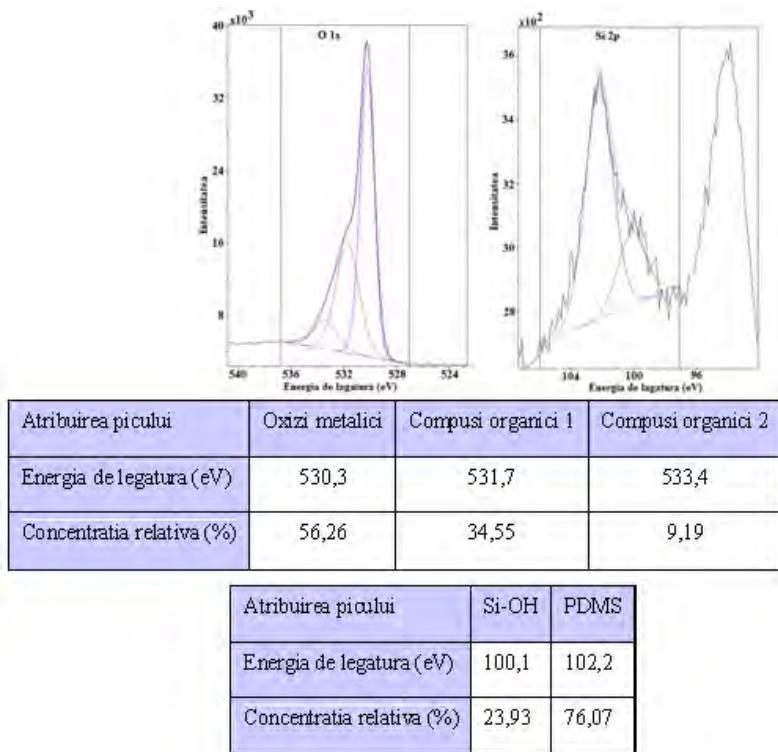


Fig.IV.16. Deconvolutiile spectrelor XPS de inalta rezolutie al O 1s si al Si 2p; Tabel: atribuirile picurilor de O 1s si Si 2p

Analizele XPS confirma acoperirea particulelor de magnetita cu un invelis siloxanic prin inregistrarea spectrelor de inalta rezolutie specifice atomilor de Si 2p, C 1s, O 1s si Fe 2p.

- Din imaginile **AFM** ale filmului obtinute prin depunerea unui microvolum de particule disperse in octametilciclotetrasiloxan pe o suprafata de sticla in absenta campului magnetic (figura IV.17.) se observa formatiuni de forma sferica cu morfologie de tip *miez-coaja* si cu diametru de acesteia de 500 nm. Imaginile de contrast de faza nu evidențiaza o modificare

semnificativa a acesteia (doar $4,5^0$), ceea ce indica faptul ca particulele sunt acoperite de polimer. Variatiile de faza mici sunt datorate diferenelor de inaltime ale particulelor.

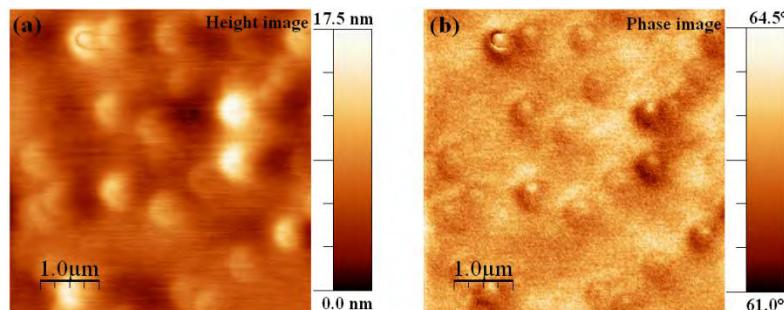


Fig. IV.17. Imaginele AFM de inaltime (a) si de faza (b) pentru particulele Ma-PDMSgPEO-COOH (suprafata de scanare $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, 22 particule)

➤ Pentru studiul comportarii magnetice a particulelor de Ma-PDMSgPEO-COOH au fost realizate ***masuratori de magnetizare*** (Figura IV.19.). Valoarea mai mica a magnetizatiei masice de saturatie ($54,152 \text{ emu/g}$) comparativ cu cea pentru magnetita preformata (64 emu/g) este atribuita efectului de suprafata, adica invelisului de polimer inactiv magnetic. Nu se evidentaiza proprietati de histerezis, curbele caracteristice fiind complet reversibile.

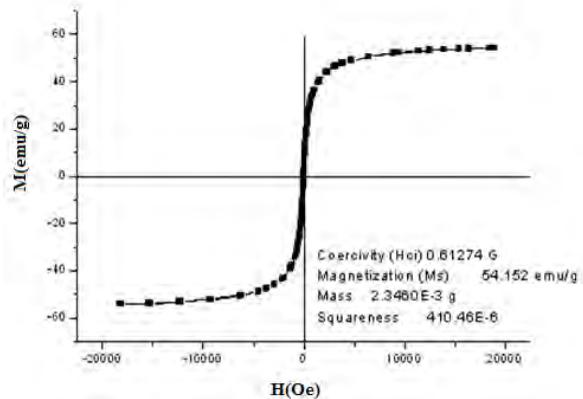


Fig. IV.19. Curba de magnetizare a particulelor de Ma-PDMSgPEO-COOH

Capitolul V. Particule magnetice miez-coaja obtinute prin metode combinate

Acest capitol trateaza sinteza si caracterizarea particulelor de magnetita de tip *miez-coaja* prin mojarare (cunoscuta sub denumirea de metoda mecanochimica)⁴⁸, fiind o metoda economica, usoara, care se realizeaza fara utilizarea solventilor toxici si nu necesita aparatura performanta.

Sinteza particulelor de magnetita (Mmoj) are loc prin mojararea intensa, in atmosfera inerta, a amestecului format din clorurile ferice si feroase hidratate cu 6 si respectiv 4 molecule de apa, hidroxid de sodiu (sub forma de pelete macinate) si un surfactant (pentru a impiedica aglomerarea particulelor de magnetita formate). Surfactantul poseda in structura chimica grupari reactive capabile sa dea legaturi de hidrogen cu gruparile hidroxilice (Fe-OH) de pe suprafata magnetitei. Cel mai utilizat surfactant in procesul de mojarare este amestecul acid oleic-oleilamina (1:1)⁴⁹, care imprima la suprafata particulei de magnetita un caracter hidrofob.

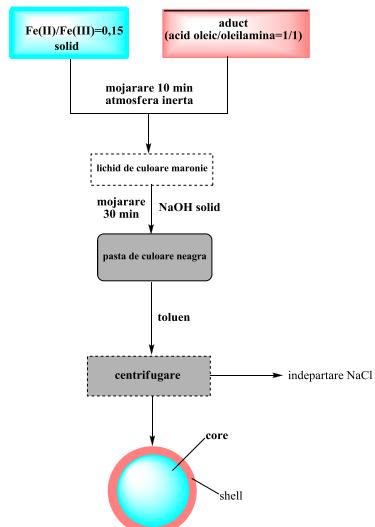
Pentru schimbarea caracterului hidrofob intr-unul hidrofil suprafetei particulelor de magnetita s-a recurs la inlocuirea invelisului de acid oleic cu 3-aminopropiltetoxisilan (imprima suprafetei, prin gruparile aminice, un caracter hidrofil). De asemenea, s-a urmarit influenta raportului molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ asupra dimensiunilor finale ale particulelor de magnetita⁵⁸ observandu-se faptul ca dimensiunile particulelor obtinute sunt direct proportionale cu raportul molar.

V.1. Sinteza particulelor de magnetita cu invelis hidrofob prin mojarare (Mmoj)

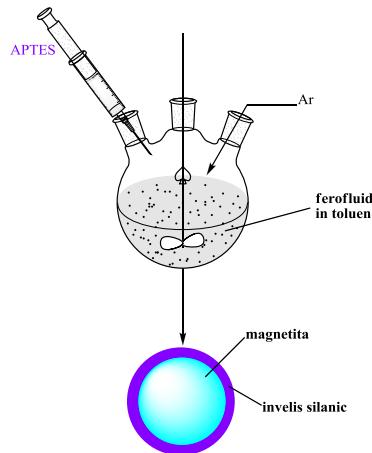
S-au utilizat trei rapoarte molare $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,35; 0,25; 0,15$ obtinandu-se particule magnetice *miez-coaja* de diverse dimensiuni (400, 15 si 9 nm).

V.2. Sinteza particulelor de magnetita cu invelis hidrofil (Mmoj-APTES)

Reactia particulelor Mmoj cu monomerul 3-aminopropiltetoxisilan (APTES) este o reactie de schimb de ligand si anume interschimbarea invelisului de acid oleic-oleilamina cu APTES (schema V.2).



Schema V.1. Ilustrarea schematica a reactiei de obtinere a particulelor de Mmoj



Schema V.2. Obtinerea de particule miez-coaja prin interschimbarea invelisului hidrofob cu un invelis hidrofil

V.3. Caracterizarea produsilor

➤ In spectrul **FT-IR** al particulelor de magnetita acoperite cu aductul acid oleic-oleilamina (figura VI.1a) se evidentaiza picuri caracteristice legaturilor Fe-O de la 457, 626,8 si 695,3 cm⁻¹ si banda de la 3391 cm⁻¹ caracteristica legaturii Fe-OH. Prezenta benzilor de la 1406 cm⁻¹ (atribuita vibratiei de legatura C-H din structura aductului), 2852-2923 cm⁻¹ (corespunzatoare legaturilor C-H din secventa hidrocarbonata a complexului) si a benzii de la 1530 cm⁻¹ (atribuita structurii bidentate -COO-Fe), demonstreaza adsorbtia pe suprafata particulelor de magnetita numai al acidului oleic. Oleilamina este adsorbita la suprafata particulei de magnetita doar daca se foloseste 100% oleilamina, insa in cazul utilizarii unui amestec de surfactanti (in cazul nostru acid oleic-oleilamina) are loc legarea preferentiala a acidului deprotonat carboxilat⁵⁰. Dupa interschimbarea surfactantului hidrofob cu unul hidrofil de APTES particulele prezinta picuri caracteristice invelisului hidrofil (figura V.1b). Prezenta legaturii covalente dintre monomerul silanic si suprafata magnetitei este demonstrata prin aparitia benzii de la 1027-1121 cm⁻¹ caracteristica pentru legaturile Si-O-Fe si Si-O-Si. Benzile de absorbtie de la 2929 cm⁻¹ si 1313 cm⁻¹ sunt asociate cu banda de vibratie a legaturilor -CH₂ din gruparea aminopropil si respectiv legaturilor C-N, iar banda de la 924 cm⁻¹ este specifica legaturilor Si-CH₂. Schimbarea ligandului poate fi demonstrata si prin deplasarea benzilor caracteristice legaturii Fe-O de la 457, 626,8 695 cm⁻¹ pentru particulele invelite cu acid oleic la 490, 529 si 696 cm⁻¹ pentru particulele cu invelis hidrofil. Banda de

absorbtie de la 3430 cm^{-1} este caracteristica gruparilor libere terminale NH_2 - din structura APTES, banda acoperita cu banda de vibratie a gruparilor $-\text{OH}$.

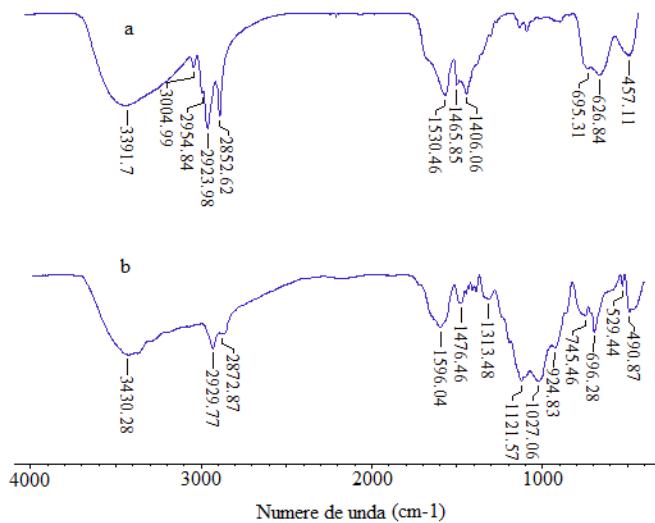


Fig. V.1. Spectrele FT-IR pentru: (a) Mmoj; (b) Mmoj-APTES

➤ Analize termogravimetrice

Curbele TG si DTA pentru particulele Mmoj-APTES (Figura V.2.) indica faptul ca odata cu cresterea temperaturii degradarea are loc in trei trepte majore de degradare indiferent de viteza de incalzire, remarcandu-se faptul ca odata cu cresterea vitezei de incalzire are loc o deplasare a maximului de degradare pentru fiecare treapta spre valori mari ale temperaturilor de descompunere termica⁵¹ (Figura V.2.). De asemenea, se remarcă o delimitare mai bună a celor trei intervale de descompunere odata cu scaderea vitezei de incalzire.

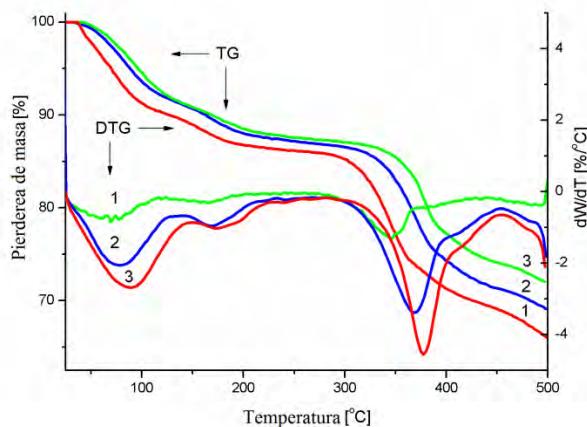


Fig. V.2. Curbele TG/DTG inregistrate la diferite viteze de incalzire pentru Mmoj-APTES: (1) 5 Kmin^{-1} ; (2) 10 Kmin^{-1} ; (3) 20 Kmin^{-1}

➤ *Analize de dimensiune, polidispersitate si potential zeta pentru particulele miez-coaja hidrofile*

In analiza dimensionala s-a urmarit influenta raportului $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ utilizat in sinteza de particule de magnetita. Tabelul V.4 si figurile V.9-V.11. prezinta caracteristicile dimensionale pentru trei sarje de particule obtinute prin mojararea sarurilor de fier in prezenta de acid oleic-oleilamina si hidroxid de sodiu cu trei rapoarte molare $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Tabel V.4. Caracterizarea dimensională a particulelor de magnetita invelite cu acid oleic-oleilamina in functie de raportul molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Cod	Raport molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Diametru mediu (nm)	Polidispersitate dimensionala
MmojI	0,35	400	0,778
MmojII	0,25	15	0,221
MmojIII	0,15	9	0,316

Tabel V.4. Diametrele medii d_{10} , d_{50} si d_{90} ale particulelor hidrofobe si hidrofile

Cod proba	d_{10}	d_{50}	d_{90}
MmojI	302,5 nm	347,8 nm	498,9 nm
MmojII	11,4 nm	14 nm	19,6 nm
MmojIII	6,9 nm	8,1 nm	11,7 nm
Mmoj-APTES	25,9 nm	30,1 nm	42,2 nm

Particulele magnetice cu suprafata hidrofila (cod proba: Mmoj-APTES), obtinute prin interschimbarea invelisului hidrofob de acid oleic cu APTES (Capitolul V.2.) prezinta un diametru mediu de 33,9 nm si indicele de polidispersitate de 0,512 (Figura V.12.).

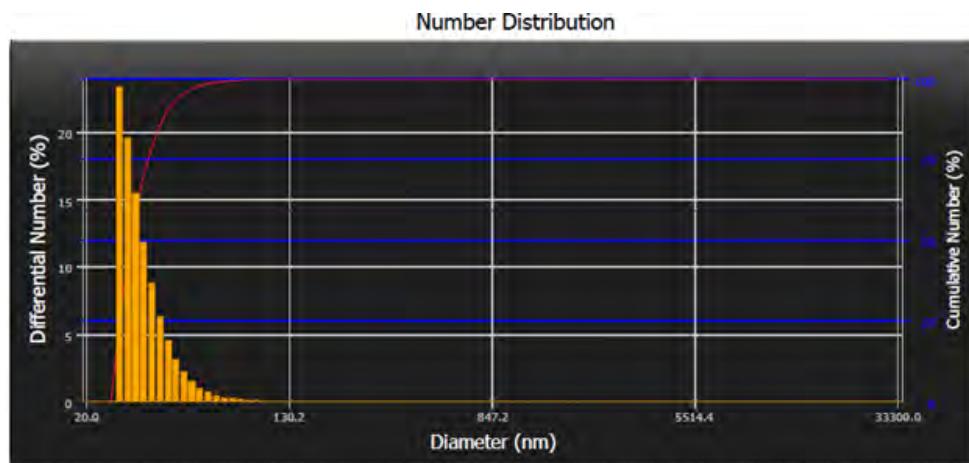


Fig. V.12. Distributia numerica diferențială pentru particulele Mmoj-APTES

Potentialul zeta (ζ) pentru particulele cu invelis hidrofil Mmoj-APTES a fost determinat cu analizorul DelsaNano echipat cu modulul DelsaNanoAT Autotitrator. Astfel, se constata ca valoarea potentialului zeta (Figura V.13) este pozitiva atunci cand valoare pH-ului este cuprinsa in intervalul 3-5,73, zero pentru pH=5,73 (denumita punctul izolelectric (pH_{ie})) sau negativa pentru pH cuprins in intervalul 5,73-8,3. De asemenea, se observa ca variația potentialului zeta in functie de pH ($\zeta=f(pH)$) este o curba sinusoidală ce prezinta o valoare maxima pozitiva pentru perechea de puncte $\zeta=48,74$ mV si $pH=3,2$ si o valoare maxima negativa pentru perechea $\zeta= -58,17$ mV si $pH= 6,81$, fiind punctele in care solutia coloidală prezinta cea mai buna stabilitate. Din curbele de distributie Intensitate = f(ζ) pentru anumite valori diferite ale pH-ului(Figura V.14., Tabel V.6.) se observa ca sistemul coloidal prezinta valori mari ale intensitatilor pentru $\zeta = 48,74; 39,73; 32,38$ si $-58,17$ mV, valori corespunzatoare valorilor de pH de $3,20; 5,08; 8,88$ si, respectiv, $6,81$. In concluzie, particulele Mmoj-APTES prezinta o stabilitate ridicata in mediu apos la pH neutru, fapt ce le recomanda pentru potentiile aplicatii biomedicale.

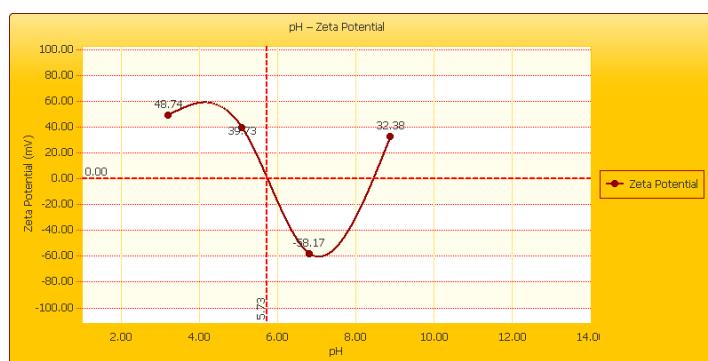


Fig. V.13. Variatia potentialului zeta in functie de pH pentru particulele Mmoj-APTES

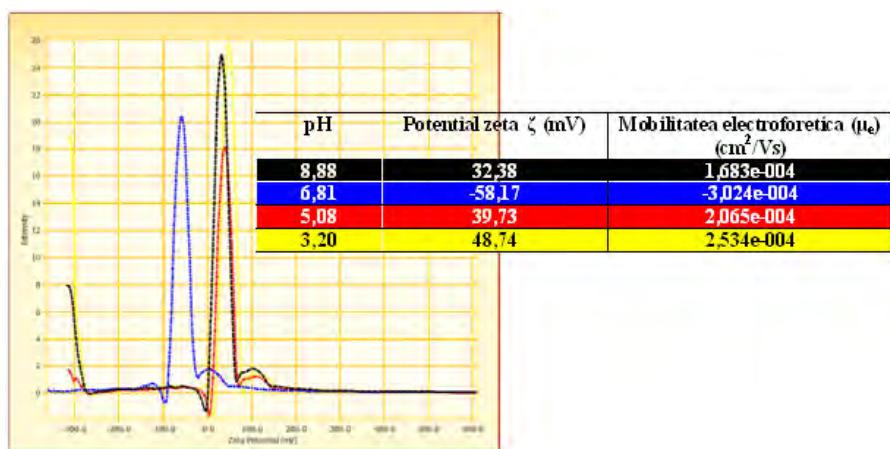


Fig. V.14. Curbele de distributie ale potentialului zeta in functie de pH; Tabel V.6. Valorile potentialului zeta, pH-ului si mobilitatea particulelor hidrofile Mmoj-APTES

Proprietatile magnetice

Din curbele de magnetizare (Figurile V.19.; V.20.) pentru particulele in stare solida si pentru ferofluidele corespunzatoare s-a constatat ca atat particulele hidrofobe (Mmoj) cat si cele hidrofile (Mmoj-APTES), sunt superparamagnetice, avand aceleasi valori pentru magnetizatia masica daca ne raportam la unitatea de masa. Prin inlocuirea invelisului hidrofob de acid oleic cu un invelis hidrofil de APTES proprietatile magnetice au fost conservate, realizandu-se functionalizarea suprafetei nanoparticulelor in sensul dorit de obiectivele tezei.

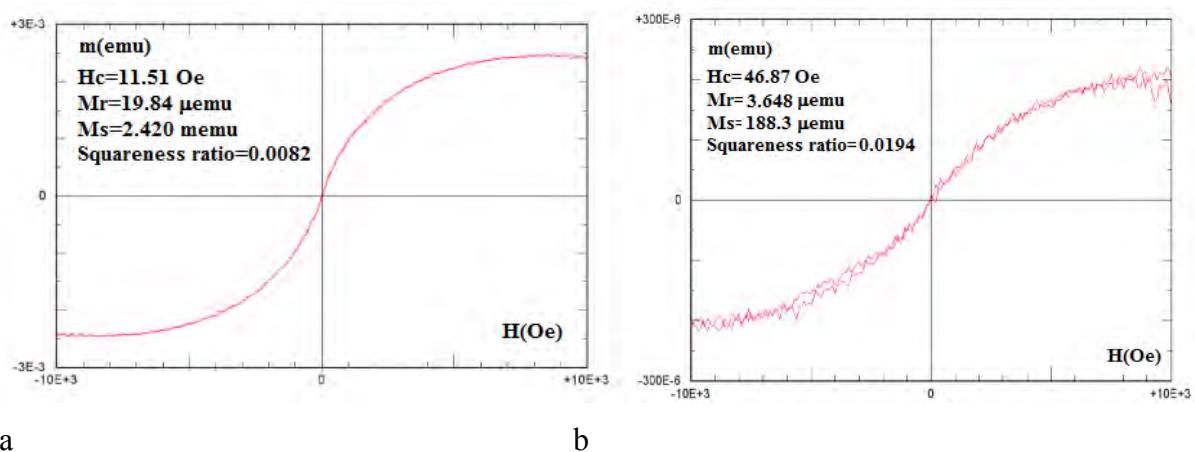


Fig. V.19. Curba de magnetizare pentru particulele hidrofobe (Mmoj) in stare solida (a) si dispersate in toluen (ferofluid) (b)

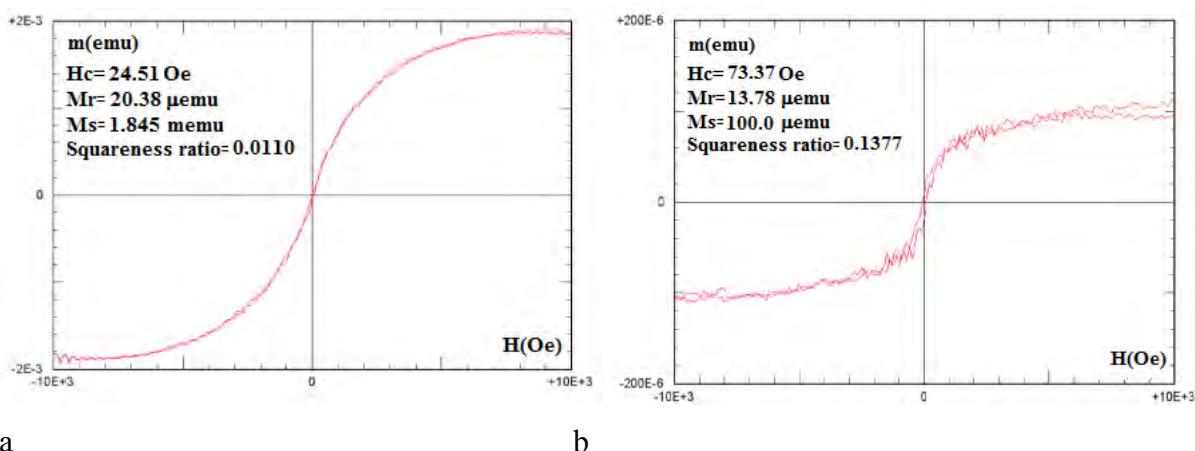


Fig. V.20. Curba de magnetizare pentru particulele hidrofile (Mmoj-APTES) in stare solida (a) si dispersate in apa (ferofluid) (b)

Capitolul VI. Concluzii generale

Teza de doctorat intitulata **Particule cu proprietati magnetice** prezinta rezultatele obtinute in cadrul grupului nostru de cercetare cu privire la obtinerea si caracterizarea de particule magnetice. Obiectivul principal l-a constituit obtinerea prin doua metode (co-precipitare si mojarare) de particule care prezinta magnetizatie si stabilizarea acestora cu diferiti compusi mic/macromoleculari cu siliciu. Structura surfactantilor macromoleculari utilizati a fost determinata prin diferite metode, iar particulele magnetice obtinute in urma procesului de acoperire au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, dimensional si al proprietatilor magnetice.

Particulele magnetice obtinute pe baza de magnetita pot fi dispersate in diferite fluide transportoare hidrofobe sau hidrofile in functie de caracterul invelisului acestora. Rezultatele obtinute prin diferite metode de analiza au evideniat legarea chimica/fizica a invelisului de suprafata particulelor de magnetita, obtinerea de particule acoperite cu dimensiuni de ordinul nano-/micrometrilor (nu depasesc $1\mu\text{m}$), cu forma relativ sferica si care prezinta o polidispersitate scazuta. Toate particulele obtinute prezinta magnetizatie si sunt superparamagnetice. Valorile mai scazute ale magnetizatiei masice ale particulelor miez-coaja fata de magnetita de la care s-a plecat se datoreaza invelisului de surfactant nemagnetic.

Majoritatea particulelor obtinute pot fi utilizate in diferite ramuri ale industriei cum ar fi cele mecanice sau chimice datorita dimensiunilor de sute de nanometri. Particulele cu invelis hidrofil pot fi aplicabile in domeniul biologic prin functionalizarea acestora cu diferite entitati biologice care permit transportul la tinta al medicamentelor.

In functie de modul de acoperire si de natura surfactantului s-au stabilit urmatoarele:

- Pentru obtinerea particulelor de magnetita s-a plecat de la doua metode diferite: co-precipitarea si mojararea. Co-precipitarea a fost realizata prin doua variante: in absenta

stabilizatorului sau in prezenta stabilizatorului. In urma analizelor efectuate la produsii finali s-a demonstrat ca prin folosirea primei metode se obtin dimensiuni ale particulelor mai mici, caracteristica foarte importanta in aplicatiile ulterioare ale acestor particule. Comparativ cu metoda prin mojarare insa se observa ca in cazul ultimei metode dimensiunile sunt mai mici fiind cuprinse in intervalul 9-33 nm.

■ Spectrele FT-IR ale particulelor magnetice cu invelis hidrofob/hidrofil obtinute prin legaturi covalente intre miez si coaja evidențiaza formarea legaturii Si-O-Fe prin aparitia benzii caracteristice legaturii Si-O-Si in spectrul FT-IR.

■ Analiza particulelor miez-coaja a evidențiat aparitia, alaturi de legaturile covalente dintre grupurile -OH ale magnetitei si grupurile functionale ale silanilor, a unor reactii secundare intre grupurile functionale pe suprafata particulelor formandu-se o retea.

■ S-au obtinut coloide magnetice stabile in timp care contin particule de magnetita acoperite cu PDMS-TES si care au fost suspendate in fluide siliconice. Studiile reologice ale dispersiilor au ilustrat dependenta vascozitatii de viteza de forfecare de intensitatea campului magnetic si de temperatura. Odata cu cresterea vitezei de forfecare vascozitatea scade la o valoare caracteristica campului magnetic aplicat.

■ Copolimerul PDMSg-PEO-COOH utilizat in obtinerea particulelor cu invelis hidrofob cu legaturi de hidrogen intre miez si coaja este caracterizat de micelizarea atat in mediu apesar cat si in mediu organic datorita caracterului sau amfifil. Formarea particulelor magnetice acoperite a fost evidentata prin spectroscopie FT-IR si XPS. Analizele XPS a permis determinarea compozitiei prin aparitia unor picuri bine definite ale atomilor din structura invelisului si un pic mai slab pentru atomul de Fe sugerand faptul ca particulele de magnetita sunt acoperite de un film foarte subtire de stabilizator. Imaginele AFM au pus in evidenta o morfologie de tip „miez-coaja” cu o forma a particulelor aproximativ sferica si un diametru mediu de 500 nm. Din analizele EDX se poate observa distributia uniforma a elementelor din compozitia particulelor Ma-PDMSgPEO-COOH.

■ Metodele combinate au permis obtinerea a doua tipuri de particule *miez-coaja*: cu invelis hidrofob si cu invelis hidrofil. Particulele cu invelis hidrofob au fost obtinute printr-o metoda fara solvent, prin mojarare. Particulele cu invelis hidrofil, solubile in apa, s-au realizat prin interschimbarea invelisului cu un aminosilan. Valoarea potentialului zeta al acestor particule hidrofile in functie de valoarea pH-ului este in afara intervalului de instabilitate (-/+30 mV).

Anexa - Lista publicatii

Participari la sesiuni stiintifice nationale si internationale

④ 27-30 septembrie 2006

Compozite magnetice organice/anorganice

Zilele Academice Iesene, a XX-a sesiune de comunicari stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara “Petru Poni”, Iasi

A. Durdureanu-Angheluta, R. Ardeleanu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, H. Chiriac, N. Lupu

④ 5-7 iulie 2007

Silane Covered Magnetite Particles. Preparation and characterization

8-th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta

A. Durdureanu-Angheluta, R. Ardeleanu, M. Pinteala, V. Harabagiu, H. Chiriac, B. C. Simionescu

④ 26 – 30 august 2007

Particules magnétiques solubles dans l'eau

8ème Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Grenoble-Franta, poster 55

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

④ 26 – 30 august 2007

Précurseurs siloxanes pour des particules magnétiques

8ème Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Grenoble-Franta, poster 86

L. Pricop, V. Hamciuc, **A. Durdureanu-Angheluta**, M. Pinteala, V. Harabagiu

④ 22-27 septembrie 2007

New Route to End Amino-functionalized Polyoxazolines as Shell of Fe₃O₄ Nanoparticles

ESF-EMBO Symposium Biomagnetism and Magnetic Biosystems Based on Molecular Recognition Processes, Spania, poster A

A. Durdureanu-Angheluta, G. David, M. Pinteala, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

④ 22-27 septembrie 2007

Synthesis and characterization of a new polymeric system based on polystyrene with secondary amine chain end and magnetite

ESF-EMBO Symposium Biomagnetism and Magnetic Biosystems Based on Molecular Recognition Processes, Spania, poster I

A. Farcas, **A. Durdureanu-Angheluta**, N. Marangoci, M. Pinteala, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

④ 06-09 iulie 2008

Magnetite Particles Functionalized with a Silane Monomer (GOPS)

9-th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP 2008), Constanta

A. Durdureanu-Angheluta, A. Fifere, M. Pinteala, V. Harabagiu, L. Pricop, B. C. Simionescu

④ 19-24 septembrie 2008

Magnetite particles functionalized with an COOH-siloxane

ESF-UB Conference in Biomedicine Nanomedicine 2008, San Feliu de Guixols, Spania

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, L. Pricop, I. Stoica, V. Harabagiu, B.C. Simionescu

④ 02-06 iunie 2008

Magnetite particles (Ma) functionalized with an ester grafted polysiloxane

6-th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, Sankt Petersburg, Rusia

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, L. Pricop, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

④ 02-03.06.2009

Micellization in amphiphilic siloxane/ α -carboxyester-poly(ethylene oxide) graft copolymers solutions. Applications

Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science Second Cristofor I. Simionescu Symposium, Iasi, Romania

A. Durdureanu-Angheluta, L. Pricop, M. Pinteala, R. Tigoianu, I. Stoica, A. Dascalu, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

© 27 – 29 august 2009

Particule Magnetiques “Core-Shell“ Obtenu par Polysiloxanes Greffe avec Carboxyliques Groups

IXème Colloque Franco - Roumain sur les Polymères „Synthese et Proprietes des Polymeres; Les Polymeres et l’Environnement” Alba Iulia, Roumanie

A. Durdureanu-Angheluta, L. Pricop, M. Pinteala, V. Harabagiu, B. C. Simionescu

© 6-8 septembrie 2011

Particules magnetiques “core-shell“ solubles dans l’eau, precursors pour l’eliberation controllee des medicaments

Xème Colloque Franco Roumain sur les Polymères, Ecole des Mines de Douai, Douai, France

A. Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, L. Pricop, M. Pinteala, B. C. Simionescu

© 6-8 septembrie 2011

Influence de la chaine polymerique sur la taille des particules magnetiques

Xème Colloque Franco Roumain sur les Polymères, Ecole des Mines de Douai, Douai, France

A. Durdureanu-Angheluta, L. Pricop, A. Dascalu, M. Pinteala, B. C. Simionescu

Lucrari publicate in reviste cotate ISI

© Silane Covered Magnetite Particles. Preparation and characterisation

A. Durdureanu-Angheluta, R. Ardeleanu, M. Pinteala, V. Harabagiu, H. Chiriac, B. C. Simionescu

Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3 (1), 33-40, **2008**

© Glycidoxypropylsilane-functionalized Magnetite as Precursor for Polymer-covered Core-shell Magnetic Particles

A. Durdureanu-Angheluta, I. Stoica, M. Pinteala, L. Pricop, F. Doroftei, V. Harabagiu, B. C. Simionescu, H. Chiriac

High Performance Polymers, 21 (5), 548-561, **2009**

④ **Synthesis and characterization of magnetite particles covered with α -triethoxysilyl-polydimethylsiloxane**

A. Durdureanu-Angheluta, L. Pricop, I. Stoica, C-A. Peptu, A. Dascalu, N. Marangoci, F. Doroftei, H. Chiriac, M. Pinteala, B. C. Simionescu

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 2956–2968, 2010

④ **Synthesis and micellization of polydimethylsiloxane-carboxy-terminated poly(ethylene oxide) graft copolymer in aqueous and organic media and its application for the synthesis of core-shell magnetite particles**

L. Pricop, A. Durdureanu-Angheluta, M. Spulber, I. Stoica, A. Fifere, N. L. Marangoci, A. I. Dascalu, R. Tigoianu, V. Harabagiu, M. Pinteala, B. C. Simionescu
e-Polymers, no. 093, 2010

④ **Progress in the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with amino groups on the surface**

A. Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, A. Fifere, A. Coroaba, H. Chiriac, M. Pinteala, B. C. Simionescu, in curs de publicare, 2011

④ **Covalent coating magnetite with siloxane functionalized with ester groups**

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, L. Pricop, B. C. Simionescu, in curs de publicare, 2011

④ **Polisiloxane networks. Synthesis and thermo-mechanical characterisation**

L. Pricop, A. Durdureanu-Angheluta, acceptata spre publicare, Revue Roumaine de Chimie, 2011

Capitol de carte

④ **Tailored and Functionalized Magnetite Particles for Biomedical and Industrial Applications**

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, B. C. Simionescu

Intech Open Access Publisher, Book: Materials Science, ISBN 979-953-307-485-5, edited by: Dr. Sabar Derita Hutagalung, acceptat spre publicare, 2011

Lucrari publicate in volum la manifestari internationale

■ **New magnetic organic-inorganic conjugates**

A. Durdureanu-Angheluta, M. Pinteala, R. Ardeleanu, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, H. Chiriac, N. Lupu

Bulletin of the Transilvania University of Brasov • BRAMAT 2007, Vol.II, Brasov-Romania, p.115-118

■ **Synthesis and characterization of a new polymeric system based on polyisoprene with secondary amine chain end and magnetite**

A. Farcas, **A. Durdureanu-Angheluta**, M. Pinteala, V. Harabagiu

Bulletin of the Transilvania University of Brasov • BRAMAT 2007, Vol.II, Brasov-Romania, p.131-134

■ **Particules magnetiques “core-shell“ solubles dans l'eau, precursors pour l'eliberation controllée des medicaments**

A. Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, L. Pricop, M. Pinteala, B. C. Simionescu

Xème Colloque Franco Roumain sur les Polymères, Ecole des Mines de Douai, Douai, France, 2011

■ **Influence de la chaine polymerique sur la taille des particules magnetiques**

A. Durdureanu-Angheluta, L. Pricop, A. Dascalu, M. Pinteala, B. C. Simionescu

Xème Colloque Franco Roumain sur les Polymères, Ecole des Mines de Douai, Douai, France, 2011

Granturi/contracte - membru in echipa de lucru

Pe parcursul elaborarii tezei am beneficiat de sprijin financiar din urmatoarele granturi:

- Nanoconjugate ale ciclodextrinelor cu eliberare controlata de principii active anti-hiv si antimicotice (CICLOMED); Contract nr 2-CEEX 06-D11-106
- Nanomateriale: Interactiuni supramoleculare in sisteme polimerice si hibrizi organici-anorganici; aspecte fundamentale, mecanisme, metode. CNCSIS
- Retea stiintifica pentru dezvoltarea materialelor polimere multifunctionale (MULTIPOL); Contract CEEX nr. 40(510)
- Adaptare de sevante de pulsuri si interconectare nationala a laboratoarelor de spectroscopie RMN supraconductoare (NMRSTAR). Contract nr. 2-CEEX06-11-41
- Nanoconjugate multifunctionale pentru sinteza combinatoriala si nanomedicina. 2008 Contract CNCSIS 55GR

- Proiect Planuri Sectoriale 2011 - „Evaluarea potentialului romanesc de cercetare in domeniul chimiei si elaborarea strategiei nationale de cooperare internationala”.

Bibliografie selectiva

¹R. Massart, *IEEE Trans Magn.* 17, 1247–1248, **1981**

² **A.Durdureanu-Angheluta**, R. Ardeleanu, M. Pinteala, V. Harabagiu, H.Chiriac, B.C.Simionescu, *DJNB* 3, 33–40, **2008**

³**A. Durdureanu-Angheluta**, I. Stoica, M. Pinteala, L. Pricop, F. Doroftei, V. Harabagiu, H. Chiriac, B.C. Simionescu, *High Perform. Polym.* 21, 548–561,**2009**

⁴**A. Durdureanu-Angheluta**, M. Pinteala, R. Ardeleanu, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, H. Chiriac, N. Lupu, New magnetic organic-inorganic conjugates, Bulletin of the Transilvania University of Brasov BRAMAT, Vol.II, Brasov-Romania, p.115-118, **2007**

⁵**A. Durdureanu-Angheluta**, R. Ardeleanu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, H. Chiriac, N. Lupu, Compozite magnetice organice/anorganice, Zilele Academice Iesene, a XX-a sesiune de comunicari stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara “Petru Poni”, Iasi, 27-30 septembrie **2006**

⁶**A. Durdureanu-Angheluta**, R. Ardeleanu, M. Pinteala, V. Harabagiu, H. Chiriac, B.C. Simionescu, Silane Covered Magnetite Particles. Preparation and characterization, 8-th International Balkan Workshop On Applied Physics Constanta, Romania, July 5-7, **2007**

⁷ R.C.Plaza, J.L. Arias, M. Espin, M.L. Jimenez, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* 245, 86-90, **2002**

⁸ J.P. Dailey, J.P. Phillips, C. Li, J.S. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 140-148,**1999**

⁹**A. Durdureanu-Angheluta**, L. Pricop, I. Stoica, C.A. Peptu, A. Dascalu, N. Marangoci, F. Doroftei, H. Chiriac, M. Pinteala, B.C.Simionescu, *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 2956–2968, **2010**

¹⁰**A. Durdureanu-Angheluta**, M. Pinteala, L. Pricop, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, Magnetite particles (Ma) functionalized with an esther grafted polysiloxane, 6-th International

Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, Sankt Petersburg, Rusia, 02-06 iunie **2008**

- ¹¹H. Inoue, S. Kohama. *J. Appl. Polim. Sci.* 29, 877-889, **1984**
- ¹² Y. Chujo, K. Murai, Y. Yamasnita, Y. Okumura, *Makromol. Chem.* 186, 1203, **1985**
- ¹³ X. Coqueret, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, R. Mercier, L. Pouliquen, L. Randrianarisoa-Ramanantsoa, *Pure&Appl. Chem.* 82(8), 1603-1614, **1990**
- ¹⁴H. Finkeimann,G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1, 31, **1980**
- ¹⁵ (a) B. Feng, R.Y. Hong, L.S. Wang, L. Guo, H. Z. Li, J. Ding, Y.Zheng, D.G. Wei, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 328, 52-59, **2008**; (b) M. Yamamura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macedo, M.Nakamura, H.E. Toma, *J. Magn. Magn.Mater.* 279, 210-217, **2004**
- ¹⁶V.S. Zaitsev, D.S. Filimonov, I.A. Presnyakov, R.J. Gambino, B. Chu, *J. Colloid Interface Sci.* 212, 49–57, **1999**
- ¹⁷X. Yang, C. Aldrich, *Int. J. Miner. Process.* 77, 95– 103, **2005**
- ¹⁸**A. Durdureanu-Angheluta**, L. Pricop, M. Pinteala, G. Stoian, H. Chiriac, B.C. Simionescu, Covalent coating magnetite with siloxane functionalized with ester groups, in curs de publicare, **2011**
- ¹⁹ H. Xu, N. Tong, L. Cui, Y. Lu, H. Gu, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 125-130, **2007**
- ²⁰ R.V. Ramanujan, Y.Y. Yeow, *Mater. Sci. Eng. C* 25, 39-41, **2005**
- ²¹ I. Yilgor, J.E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.* 86, 1-87, **1988**
- ²²L. Pouliquen, X. Coqueret, A. Lablache-Cambier, C. Loucheux, *Makromol. Chem.* 193, 1273-1282, **1992**
- ²³M. Pinteala, V. Harabagiu, M.N. Holerca, I.I. Negulescu, B.C. Simionescu, *Macromolecular Reports* 32 (5), 671-678, **1995**
- ²⁴ M. Antonietti, S. Forster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* 29, 3800–3806, **1996**
- ²⁵**A. Durdureanu-Angheluta**, A. Fifere, M. Pinteala, V. Harabagiu, L. Pricop, B.C. Simionescu, *Magnetite particles functionalized with a silane monomer (GOPS)* Simpozionul “9th International Balkan Workshop on Applied Physics” (IBWAP 2008), Constanta, Romania, **2008**
- ²⁶ P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.J. Gambino, B. Chu, *Langmuir* 15, 1945–1951, **1999**

-
- ²⁷ O. Ayala-Valenzuela, P.C. Fannin, R. Betancourt-Galindo, O. Rodriguez-Fernandez, J. Matutes-Aquino. *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 111-113, **2007**
- ²⁸ X. Liu, M.D. Kaminski, Y. Guan, H. Chen, H. Liu, A.J. Rosengart, *J. Magn. Magn. Mater.* 306, 248-253, **2006**
- ²⁹ G. Riess, *Progr. Polym. Sci.* 28, 1107-1170, **2003**
- ³⁰ I. Astafieva, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Macromolecules* 28, 7127-7134, **1995**
- ³¹ E.A. Lysenko, T.K. Bronich, E.V. Slonkina, A. Eisenberg, V.A. Kabanov, A.V. Kabanov, *Macromolecules*, 35, 6351-6361, **2002**
- ³² V. Schadler, V. Kniese, T. Thurn-Albrecht, U. Wiesner, H.W. Spiess, *Macromolecules*, 31, 4828-4837, **1998**
- ³³ S. Jain, F.S. Bates, *Science*, 300, 460-464, **2003**
- ³⁴ D.E. Discher, A. Eisenberg, *Science*, 297, 964-967, **2002**
- ³⁵ G.A. Shandryuk, E.V. Matukhina, R.B. Vasilev, A. Rebrov, G.N. Bondarenko, A.S. Merekalov, A.M. Gaskov, R.V. Talroze, *Macromolecules*, 41, 2178-2185, **2008**
- ³⁶ A. Voronov, A. Kohut, W. Peukert, *Langmuir*, 23, 360-363, **2007**
- ³⁷ N. Jungmann, M. Schmidt, M. Maskos, *Macromolecules*, 36, 3974-3979, **2003**
- ³⁸ C. Racles, M. Cazacu, A. Ioanid, A. Vlad, *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1527-1531, **2008**
- ³⁹ G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, *Science* 254, 1312-1319, **1991**
- ⁴⁰ M. Pinteala, V. Harabagiu, Polisiloxani si materiale modificate cu polisiloxani, *Ed. Politehnium, Iasi*, **2006**
- ⁴¹ G.D. Moeser, W.H. Green, P.E. Laibinis, P. Linse, T.A. Hatton, *Langmuir* 20, 5223-5234, **2004**
- ⁴² K.S. Wilson, L.A. Harris, J.D. Goff, J.S. Riffle, J.P. Dailey, *European Cell and Materials* 3, 206-209, **2002**
- ⁴³ L. Pricop, **A. Durdureanu-Angheluta**, M. Spulber, I. Stoica, A. Fifere, N.L. Marangoci, A.I. Dascalu, R. Tigoianu, V. Harabagiu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, *e-Polymers* 093, **2010**
- ⁴⁴ **A. Durdureanu-Angheluta**, L. Pricop, M. Pinteala, R. Tigoianu, I. Stoica, A. Dascalu, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, Micellization in amphiphilic siloxane/α-carboxyester-poly(ethylene oxide) graft copolymers solutions. Applications, *Frontiers in Macromolecular*

and Supramolecular Science Second Cristofor I. Simionescu Symposium, Iasi, Romania, **02-03.06.2009**

⁴⁵ **A.Durdureanu-Angheluta**, M. Pinteala, L. Pricop, I. Stoica, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, “Magnetite particles functionalized with an COOH-siloxane”, ESF-UB Conference in Biomedicine Nanomedicine 2008, San Feliu de Guixols, Spania, **19-24 septembrie 2008**

⁴⁶ **A. Durdureanu-Angheluta**, L. Pricop, M. Pinteala, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, Particule magnetiques „core-shell” obtenu par polysiloxanes greffe avec carboxyliques groups, IXème Colloque Franco - Roumain sur les Polymères Synthese et proprietes des polymeres; les polymeres et l'environnement, Alba Iulia, Roumanie **27 – 29 Août 2009**

⁴⁷ J. Zhu, Z. Ren, G. Zhang, X. Guo, D. Ma, *Spectrochimica Acta Part A* 63, 449–453, **2006**

⁴⁸ H. Karami, *J. Clust. Sci.* 21, 11–20, **2010**

⁴⁹ M. Klokkenburg, J. Hilhorst, B.H. Erne, *Vibrational Spectroscopy* 43, 243-248, **2007**

⁵⁰ T. Kikuchi, R. Kasuya, S. Endo, A. Nakamura, T. Takai, N. Metzler-Nolte, K. Tohji, J. Balachandran, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 10, 1216-1222, **2011**

⁵¹ D. Rosu, N. Tudorachi, L. Rosu, *J. Anal. App. Pyrolysis* 89, 152–158, **2010**