



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPODORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI,
CERCETĂRII,
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului



**POLIMERI SENSIBILI LA STIMULI
EXTERNI.
SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE**

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Nicolae Hurduc

Doctorand:

Ing. Anca Daniela Hodorog (căs. Rusu)

IAȘI – 2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **25.11.2011**, la ora **11⁰⁰**, în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

" POLIMERI SENSIBILI LA STIMULI EXTERNI. SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE"

elaborată de doamna inginer **Anca Daniela Hodorog (căsătorită Rusu)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Ioan MĂMĂLIGĂ
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Din Iași | Președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Nicolae HURDUC
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Din Iași | Conducător științific |
| 3. Conf.dr.ing. Constanța IBĂNESCU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Din Iași | Membru |
| 4. C.S.I. dr. Mariana PINTEALĂ
Institutul De Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași | Membru |
| 5. C.S.I. dr. Ecaterina Stela DRĂGAN
Institutul De Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași | Membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

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



RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,
Ing. Cristina Nagiț

MULȚUMIRI

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la șlefuirea acestui demers științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Mulțumesc domnului Prof.dr.ing. Nicolae Hurduc, coordonatorul științific al acestei teze, pentru că mi-a dat ocazia să fac parte dintr-o echipă minunată, pentru încrederea și sprijinul acordat, pentru răbdarea cu care mi-a îndrumat pașii în universul chimiei macromoleculare.

Alese mulțumiri doamnei Conf.dr.ing. Constanța Ibănescu, care cu dăruire și cu pasiune, m-a făcut să văd reologia altfel decât o înșiruire de relații matematice. Îi mulțumesc pentru că a știut când să mă mustre și când să mă laude, contribuind astfel la formarea mea ca și cercetător și ca om.

Mulțumesc doamnei Conf.dr.ing. Gabriela Lisa pentru sfaturile utile pe care mi le-a oferit de-a lungul timpului. Le mulțumesc colegilor mei, Silvia, Alina, Corina, Ana, Cristina, Marcel, Vlad, Luiza, Ovidiu, Irina, Călin, Iulian și Iulian pentru susținerea și încurajarea din zilele în care luminița de la capătul tunelului părea așa de departe.

Sincere mulțumiri colectivului de la CEA (Franța) și în special domnișoarei dr. Ioana Moleavin (și Turică ☺) și domnului dr. Licinio Rocha pentru că m-au ajutat să mă integrez ușor și mi-au dat ocazia să văd și să învăț multe lucruri noi.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc familiei mele care m-a susținut necondiționat, mulțumesc soțului meu Robert pentru înțelegerea de care a dat dovadă și fără a căru-i susținere nu aș fi putut realiza tot ce am realizat.

Vă mulțumesc,

Anca Rusu

Sofului meu Robert

și

părinților mei

CUPRINS TEZĂ

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII

Capitolul I. Polimeri sensibili la stimuli externi de natură termică	8
I.1. Introducere	8
I.2. Conceptul de polimeri termosensibili	9
I.3. Micele termosensibile	16
I.4. Potențiale aplicații ale polimerilor amfifili	19
I.5 Concluzii	23
Capitolul II. Polimerizarea radicalică vie-metodă de sinteză a polimerilor termosensibili	24
II.1. Introducere în polimerizarea radicalică vie	24
II.2. Polimerizarea radicalică vie cu transfer de atomi (ATRP)	27
II.3. Polimerizarea SET-LRP	32
II.4 Concluzii	35
Capitolul III. Caracterizarea reologică a polimerilor termosensibili	37
III.1. Proprietăți reologice ale polimerilor termosensibili	37
III.2 Concluzii	48
CONTRIBUȚII ORIGINALE	
Listă abrevieri	50
Capitolul IV. Obiectivele tezei de doctorat	51
Capitolul V. Sinteza și caracterizarea polimerilor amfifili sensibili la stimuli externi de natură termică	53
V.1. Sinteza și caracterizarea 1H-RMN a polimerilor termosensibili	53
V.1.1 Sinteza catenei polisiloxanice de bază	53
V.1.2. Sinteza și caracterizarea 1H-RMN a polisiloxanilor grefați cu Poli(N,N'-dimetilacrilamidă)	55
V.1.3. Sinteza și caracterizarea 1H-RMN a polisiloxanilor grefați cu Poli(N'-izopropilacrilamidă)	62
V.1.4 Concluzii	67
V.2. Caracterizarea termică a polimerilor sintetizați	68
V.2.1 Analiza termică diferențială a sistemelor polimerice termosensibile	68
V.2.2 Analiza sistemelor polimerice termosensibile prin calorimetrie diferențială	74
Concluzii	78
V.2.3 Analiza DSC a soluțiilor apoase de polimeri termosensibili	79
Capitolul VI. Studiul capacităților agregative ale polisiloxanilor grefați cu poli(acrilamide)	82
VI.1. Determinarea concentrației critice de agregare prin metoda spectroscopiei de fluorescență	82
VI.1.1 Agregarea sistemelor polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PDMA	85
VI.1.2 Agregarea sistemelor polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PNIPAM	87
VI.2. Determinarea mărimii agregatelor polimerice	89
VI.2.1 Determinarea mărimii agregatelor micelare polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PDMA	90
VI.2.2 Determinarea mărimii agregatelor polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PNIPAM	93

Concluzii	95
Capitolul VII. Reologia, metodă de studiu a proprietăților termo-asociative	96
VII.1 Introducere	96
VII.2 Studiul relației structură chimică-proprietăți reologice a polisiloxanilor grețați cu PDMA	98
VII.2.1 Determinarea limitei domeniului de vâscoelasticitate liniară	99
VII.2.2 Testul de baleiaj de frecvență	100
VII.2.3 Evidențierea caracterului termosensibil al polisiloxanilor grețați cu PDMA prin teste de baleiaj de temperatură	102
VII.2.4 Teste reologice în regim rotațional –curbele de curgere ale soluțiilor polimerice de polisiloxani cu catene laterale de PDMA	114
VII.3 Studiul relației structură chimică-proprietăți reologice pentru polisiloxani grețați cu PNIPAM	118
VII.3.1 Determinarea limitei domeniului de vâscoelasticitate liniară	119
VII.3.2 Evidențierea caracterului termosensibil al polisiloxanilor grețați cu PNIPAM prin teste de baleiaj de temperatură	119
VII.3.3 Testul de baleiaj de frecvență	126
VII.3.4 Teste reologice în regim rotațional-curvele de curgere ale soluțiilor polimerice de polisiloxani cu catene laterale de PNIPAM	128
VII.4 Rheo –SALS	132
VII.5 Concluzii	140
Capitolul VIII. Evidențierea caracterului termosensibil prin studii de difuzie a luminii	142
VIII.1. Caracterizarea DLS a polimerilor termosensibili	142
VIII.1.1 Caracterizarea DLS a polisiloxanilor grețați cu catene termosensibile de PNIPAM	143
VIII.1.2 Caracterizarea DLS a polisiloxanilor grețați cu catene termosensibile de tip PDMA	151
VIII.1.3 Concluzii	157
VIII.2. Variația intensității luminii laser difuzate de soluțiile polimerice termosensibile în timpul încălzirii	159
VIII.2.1 Caracterizarea polisiloxanilor grețați cu PNIPAM	160
VIII.2.2 Caracterizarea polisiloxanilor grețați cu PDMA	163
VIII.2.3 Concluzii	170
Capitolul IX. Tehnici experimentale și rețete	172
IX.1 Metodele experimentale și aparatura folosită	172
IX.2. Materiale și rețete	177
IX.2.1 Sinteza polisiloxanului cu grupe clorobenzil în catena laterală	177
IX.2.2 Sinteza polimerilor termosensibili	179
Capitolul X. Concluziile tezei de doctorat	187
Memoriu de activitate științifică	191
Listă figuri	194
Listă tabele	203
BIBLIOGRAFIE	205

Introducere

Denumiți și „polimeri inteligenți”, polimerii sensibili la stimuli externi au câștigat din ce în ce mai mult teren în fața sistemelor polimerice obișnuite. Acest tip de polimeri suferă modificări mari și bruște de natură fizică și chimică, ca răspuns la schimbarea condițiilor de mediu. Ei au proprietatea de a recunoaște un stimul drept semnal și de a-și schimba conformația ca răspuns la acțiune acestuia.¹

Temperatura este cel mai folosit stimul extern capabil să inducă schimbări conformaționale în structura polimerilor, acest stimul fiind ușor de controlat și găsindu-și astfel aplicabilitate atât în sisteme *in vitro* cât și *in vivo*. Pentru majoritatea polimerilor sintetici solubilitatea crește cu temperatura, în timp ce polimerii termosensibili sunt solubili în apă rece și suferă o separare de fază la încălzire după temperatura critică a soluției (lower critical solution temperature - LCST)². Funcție de concentrația soluției polimerice, după LCST putem avea o soluție tulbure sau un gel, tranziția de fază fiind complet reversibilă. Fenomenul de LCST se datorează ruperii legăturilor de hidrogen dintre polimer și apă.³

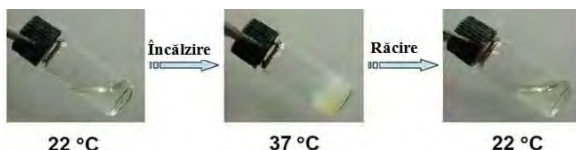


Figura I.2 Comportamentul la încălzire a unei soluții polimerice termosensibile⁴

Polimerii conținând grupări amidice formează cea mai mare clasă de polimeri termosensibili.

Poli(N-izopropilacrilamida) (PNIPAM) este cel mai studiat polimer sintetic termosensibil. În soluție apoasă la 32°C (soluție polimerică limpede) trece de la conformația statistică (încolăcită) la conformația globulară (soluție polimerică tulbure), variind de la un comportament hidrofil, înainte de această temperatură, la unul hidrofob.^{1, 5, 6}

Poli(N,N'-dimetilacrilamida) (PDMA) este des întâlnită în structura polimerilor termosensibili fiind de cele mai multe ori copolimerizată alături de macromolecule termosensibile în scopul controlării valorii LCST acestora prin modificarea raportului hidrofil/hidrofob din structura copolimerului obținut.^{7, 8,}

⁹ Totuși, există date de literatură conform cărora PDMA separă din soluție apoasă la peste de 100°C¹⁰ sau chiar peste 200°C¹¹.

Copolimerii amfifili bloc sau grefați au proprietatea de a se autoasambla în soluție apoasă în micelle polimerice constituite dintr-un miez hidrofob stabilizat de un înveliș polimeric hidrofil ¹²; micellele polimerice se formează atunci când concentrația polimerului depășește o anumită valoare, numită concentrație critică de agregare (CCA). Miezul hidrofob creează un mediu propice pentru încapsularea diferitor substanțe active insolubile în apă, în timp ce învelișul constituit din catene hidrofile creează un echilibru între miezul hidrofob și mediul apos, aceste sisteme putând fi folosite în domeniul eliberării controlate de medicamente ¹³.

Prin intermediul acestei scurte introduceri se încearcă atragerea atenției asupra originalității tematicii abordate lucrarea având un caracter interdisciplinar, situându-se la granița dintre chimia și fizica polimerilor.

Teza de doctorat intitulată „**Polimeri sensibili la stimuli externi. Sinteză și caracterizare**” este structurată în 10 capitole grupate în două părți. Lucrarea are 223 de pagini care includ 29 tabele, 165 figuri și 240 referințe bibliografice.

Prima parte este axată pe analiza datelor din literatura analizându-se importanța domeniului polimerilor amfifili sensibili la stimuli termici, insistând asupra proprietăților acestora în corelație cu structura lor chimică și cu posibilitățile de aplicare. **Capitolul I** constituie inclusiv o motivare a subiectului lucrării și prezintă diferite tipuri de polimeri termosensibili, modul de asamblare a acestora în agregate micelare precum și domeniile în care acești compuși își găsesc aplicabilitate (eliberare controlată de medicamente și gene ¹⁴, imobilizatori enzimatici ¹⁵, senzori ¹⁶, sisteme catalitice inteligente ¹⁷). În **Capitolul II** sunt redate metodele de sinteză a polimerilor termosensibili realizându-se un studiu comparativ între metoda ATRP ¹⁸ și SET-LRP ^{19, 20} în scopul alegerii metodei optime de sinteză. În continuare (**Capitolul III**) se prezintă principalele rezultate obținute până în prezent în caracterizarea reologică a sistemelor polimerice sensibile la stimuli termici. Structura agregatelor și, deci, reologia sistemului depinde de tensiunea de forfecare aplicată. Tensiunea de forfecare este proporțională cu vâscozitatea și depinde de volumul agregatelor. Creșterea dimensiunilor agregatelor duce la creșterea vâscozității sistemului.²¹ La LCST polimerii termosensibili se deshidratează, separă din soluție și tind să se asocieze în agregate intermoleculare acest fenomen putând fi pus în evidență cu ajutorul determinărilor reologice.

A doua parte a tezei debutează cu prezentarea contribuțiilor originale în domeniul sintezei și a caracterizării polimerilor amfifili termosensibili. Astfel,

Capitolul IV prezintă obiectivele generale ale lucrării iar **Capitolul V** insistă pe sinteza, structura și caracterizarea termică a polimerilor termosensibili. Luând în considerare domeniile de aplicabilitate vizate următoarea etapa de studiu, prezentată în **Capitolul VI**, a constat în investigarea proprietăților agregative în soluție apoasă a polimerilor amfifili sintetizați. Aceste studii au fost realizate prin tehnica spectroscopiei de fluorescență și prin DLS. În **Capitolele VII-VIII** polimerii sunt caracterizați din punct de vedere al caracterului termosensibili, aceste proprietăți fiind studiate prin patru metode: reologice, Rheo-SALS, DLS și teste de difuzie a luminii laser în timp real.

Capitolul IX este dedicat prezentării tehnicilor experimentale utilizate.

Teza de doctorat se încheie cu prezentarea concluziilor generale asupra rezultatelor obținute (**Capitolul X**) și menționarea referințelor bibliografice.

Rezultatele originale ce fac obiectul tezei de doctorat sunt publicate sau sunt în curs de publicare în reviste de specialitate cu factor de impact (5 articole) și reviste recunoscute CNCSIS (3 articole), și prezentate sub formă de comunicări orale sau postere la 13 conferințe naționale și internaționale, la două dintre aceste fiind obținute premii.

Capitolul IV. Obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat **POLIMERI SENSIBILI LA STIMULI EXTERNI. SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE** are ca principal obiectiv obținerea și caracterizarea unor polimeri sensibili la stimuli externi de natură termică capabili să înglobeze în structura lor și să transporte în mediul biologic anumite principii active.

Prima etapă în atingerea obiectivelor propuse o constituie alegerea polimerilor suport și a metodei de sinteză. Drept catenă de bază s-a optat pentru o structură de tip polisiloxanic cu o arhitectură de tip liniar sau ciclic. Biocompatibilitatea polimerului suport este unul din motivele pentru care polimerii sintetizați se pretează a fi folosiți pentru imobilizarea de substanțe active. Prezența grupelor clorobenzil pe catena laterală face din polisiloxan un bun maroinițator în reacțiile de polimerizare controlată, permițând astfel conectarea de lanțul polisiloxanic a segmentelor termosensibile.

Pornind de la imaginea ideală a microdomeniilor hidrofobe înglobate într-o matrice hidrofilă, s-a dezvoltat conceptul de sisteme macromoleculare sintetice termoasociative. Arhitectura copolimerilor sintetizați solubili în apă s-a bazat

pe grefarea pe o catenă de bază hidrofobă (unghi de contact $\approx 100^\circ$) a unor segmente laterale hidrofile de tip homopolimer (PDMA, PNIPAM), sau copolimer (obținute prin copolimerizarea unor monomeri hidrofilii, respectiv hidrofobi, de tipul acrilatului de butil sau metilmetacrilatului). Acest concept al existenței segmentelor cu caracter amfifil grefate pe o catenă de bază hidrofobă are un caracter cert de noutate, bazându-se pe o serie de rezultate anterioare obținute în cadrul grupului de cercetare în cadrul căruia s-a efectuat stagiul doctoral ²². Aceste studii au fost dezvoltate pe sisteme azo-polimerice modificate cu grupe cuaternare de amoniu, evidențiindu-se în premieră un mod de organizare cu totul special al agregatelor micelare, care au prezentat o suprafață amfifilă și nu un strat electric continuu, sau unul cu caracter stric hidrofil (cum este cazul micelilor obținute din bloc-copolimeri).

Metoda de sinteză aleasă - polimerizare radicalică vie prin mecanism SET-LRP - este o metodă dezvoltată foarte recent în cadrul grupului coordonat de prof. Virgil Percec (Pennsylvania University) și care permite obținerea unor polimeri cu arhitecturi foarte bine controlate și polidispersități reduse, chiar și în cazul monomerilor de tip acrilic, monomeri care au o tendință pronunțată de transfer de lanț.

Confirmarea structurii chimice a polisiloxanilor grefați astfel obținuți, calcularea gradelor de transformare și a maselor moleculare ale acestora s-a făcut prin spectroscopie ¹H-RMN. Odată confirmată structura chimică polimerii au fost caracterizați din punct de vedere termic pentru a stabili limitele de stabilitate, aspect important atât pentru etapele ulterioare de studiu privind proprietățile termosensibile, cât și pentru determinarea tranzițiilor de fază.

Având în vedere domeniile de aplicabilitate vizate au fost investigate de asemenea, proprietățile agregative în soluție apoasă ale polimerilor amfifili sintetizați. Aceste studii au fost realizate prin tehnica spectroscopiei de fluorescență.

Un alt obiectiv urmărit a fost cel al evidențierii caracterului termosensibil și al fenomenelor ce au loc la atingerea valorii LCST (lower critical solution temperature) prin intermediul măsurărilor reologice. S-a putut propune astfel o nouă metodă de caracterizare a proprietăților agregative în cazul polimerilor termosensibili ²³. Studiul variației parametrilor vâscoelastici în funcție de temperatură simultan cu studiul de difuzie a luminii (Reo-SALS) permite considerarea reologiei ca o metodă deosebit de utilă pentru investigarea proprietăților termosensibile. Corelând structura chimică cu comportamentul

reologic sperăm ca pe viitor să putem sintetiza polimeri cu proprietăți predefinite.

Un alt obiectiv vizat este cel a măsurării intensității luminii laser difuzate de probă în timp real, în momentul încălzirii sistemului.

De asemenea, un obiectiv deosebit de important al tezei l-a constituit corelarea rezultatelor obținute din determinările reologice împreună cu cele de difuzie a luminii în timp real, cu rezultatele obținute prin metode clasice de determinare a valorii LCST corespunzătoare polimerilor sintetizați. O astfel de metodă clasică o constituie tehnica DLS care permite studierea variației diametrului agregatelor polimerice în funcție de temperatura. Măsurătorile DLS au confirmat și proprietățile agregative ale polimerilor amfifili permițând, în cazul existenței micelilor independente, calcularea diametrului acestora la temperatura camerei.

Capitolul V. Sinteza și caracterizarea polimerilor amfifili sensibili la stimuli externi de natură termică

V.1. Sinteza și caracterizarea ^1H -RMN a polimerilor termosensibili

Caracterul de noutate al sistemelor studiate în prezenta teză de doctorat este dat de grefarea polimerilor termosensibili pe catene de bază polisiloxanice hidrofobe, în literatura de specialitate nefiind găsite informații despre astfel de polimeri. Drept segmente termosensibile au fost utilizați polimeri din clasa acrilamidelor, una din cele mai studiate clase de polimeri termosensibili.1 Caracterul amfifil al polimerilor sintetizați este dat de prezența segmentelor hidrofobe reprezentate de catenele de bază de tip polisiloxanic, pe care s-au grefat catene hidrofile acrilamidice (fie de tip homopolimeric fie de tip copolimeric).

V.1.2. Sinteza și caracterizarea ^1H -RMN a polisiloxanilor grefați cu Poli(N,N'-dimetilacrilamidă)

Poli (N,N'-dimetilacrilamida) - PDMA - este un polimer din clasa acrilamidelor cu un domeniu larg de solubilitate. Grefarea PDMA s-a realizat atât pe catenă polisiloxanică liniară cât și pe catenă ciclică, mecanismul de sinteză fiind unul de tip SET-LRP (*Single Electron Transfer Living Radical Polymerization*) (**Figura V.4**). Reacția de polymerizare este inițiată de polisiloxanul cu grupări clorobenzil în catena laterală și este catalizată de Cu

metalic (sub formă de sârmă) în prezența ligandului 2,2'-bipiridil. Solventul de reacție este dimetilsulfoxidul (DMSO). Reacția are loc la 80°C, timp de opt ore. Structura chimică a polimerilor sintetizați a fost confirmată prin spectroscopie ^1H -RMN utilizând drept solvent cloroform deuterat.

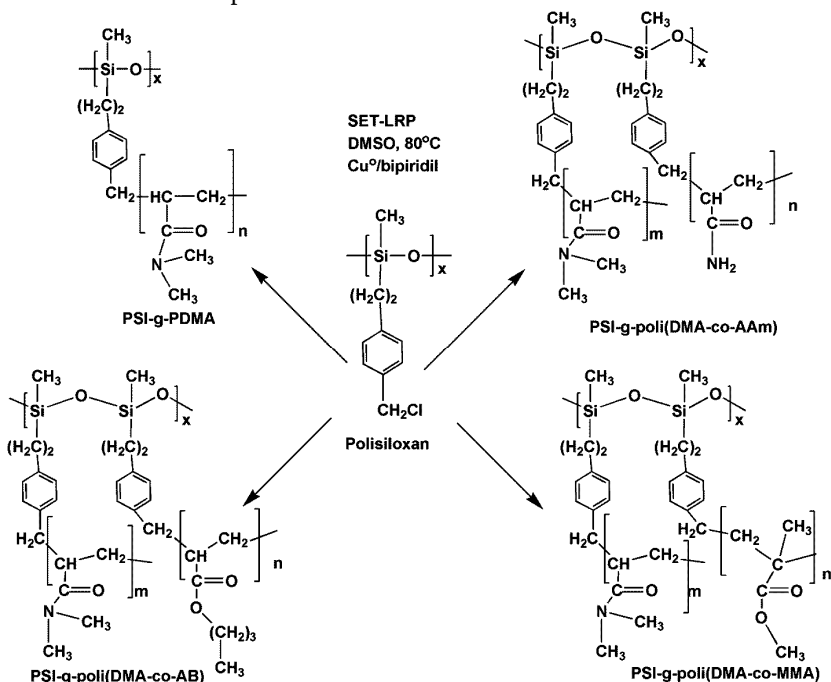


Figura V.4 Schema de sinteză a polisiloxanilor grefați cu PDMA

Spectrele ^1H -RMN confirmă grefarea PDMA pe catena laterală. Din spectre s-au calculat gradele de amorsare ale reacției SET-LRP și masele moleculare ale polimerilor sintetizați. Gradul de amorsare se calculează prin compararea semnalului grupării clorobenzil nereacționate din polisiloxan (4,5 ppm) cu cel corespunzător grupării metil legate de siliciu, de la 0,1 ppm. Gradul mediu de polimerizare al polisiloxanului liniar este de 37, iar în cazul polisiloxanului ciclic numărul de unități structurale este patru.

În **Figura V.5** se prezintă spectrul RMN al probei D 8 (PSI_L-g-PDMA). Semnalele specifice DMA se găsesc la 2,9 ppm pe baza căruia se calculează gradul de polimerizare din catena laterală.

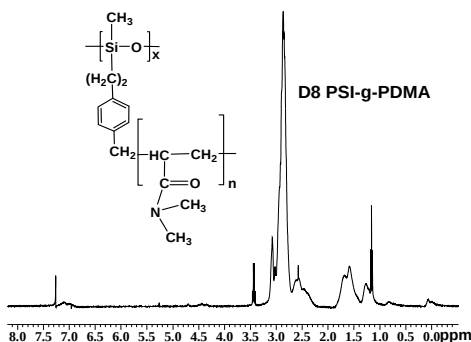


Figura V.5
Spectrul ¹H-RMH pentru
proba D 8, PSI_L-g-PDMA

În scopul modificării valorilor LCST, în următoarea etapă a studiului polisiloxanul a fost grefat cu copolimeri ai DMA cu acrilatului de butil (AB), metil metacrilat (MMA), sau acrilamidă (AAM) obținându-se noi clase de polimeri.

Un alt tip de polimer investigat a fost obținut prin grefarea unor segmente de tip PDMA pe catena laterală a unui polisiloan liniar modificat cu 2,4-dinitrofenol. Utilitatea unor astfel de arhitecturi este legată de capacitatea de complexare a 2,4-dinitrofenolului cu diferite sisteme donoare de electroni, ceea ce ar trebui să aibă ca efect o înglobare mai ușoară a principiilor active care au în structură grupe de tip donor.

V.1.3. Sinteza și caracterizarea ¹H-RMN a polisiloxanilor grefați cu Poli(N'-izopropilacrilamidă)

Poli(N'-izopropilacrilamida) - PNIPAM - este unul dintre cei mai studiați polimeri termosensibili, având o valoare LCST situată în jurul temperaturii de 32°C.¹ În scopul modificării valorii LCST, PNIPAM a fost copolimerizat cu AB, MMA, DMA și AAm, principalii polimeri sintetizați fiind reprezentați schematic în **Figura V.10** Grefarea s-a făcut pe o catenă polisiloxanică liniară.

Grefarea PNIPAM pe catenă hidrofoabă polisiloxanică duce la obținerea unui polimer amfifil hidrosolubil la temperatura camerei. În **Figura V.11** este redat spectrul RMN al probei D 22. Semnalele specifice grupărilor metil din NIPAM se regăsesc în spectru la 1,25 ppm (6 protoni). Homopolimerul PNIPAM (proba D 37) cu o masă moleculară de 60000 a fost sintetizat prin polymerizare radicalică.

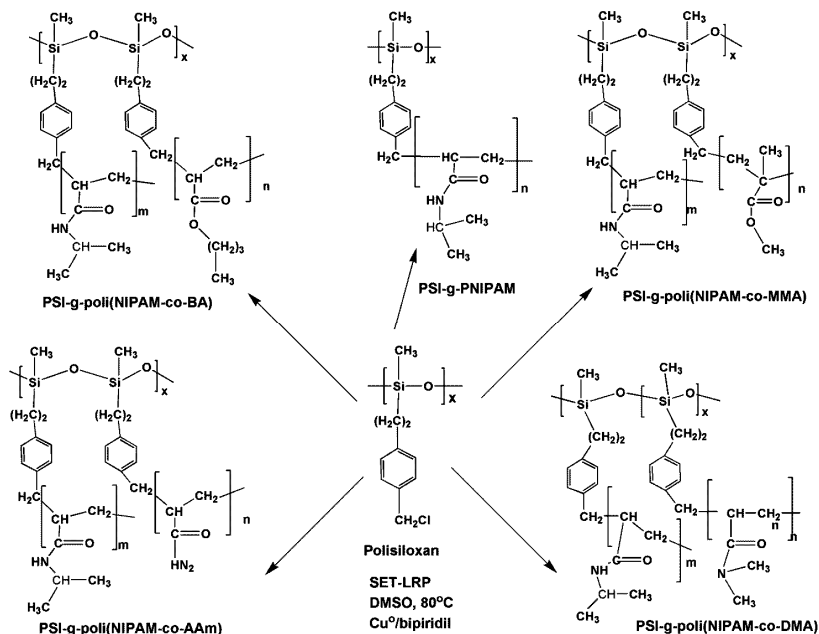


Figura V.10 Schema de sinteză a polisiloxanilor grefați cu PNIPAM

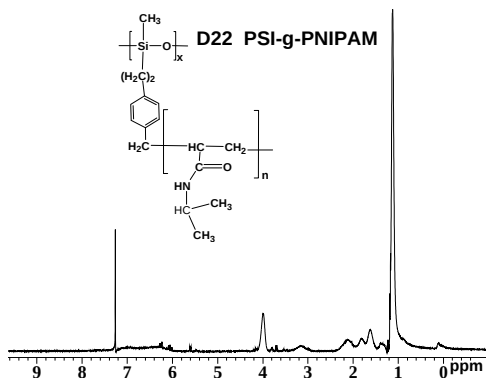


Figura V.11
Spectrul ¹H-RMN al
probei D 22, PSI-g-PNIPAM

DMA a fost monomerul cel mai frecvent utilizat în reacțiile de copolimerizare cu NIPAM, în scopul creșterii valorii LCST cât mai aproape de 37°C

Alte variante de copolimerizare au fost cele în care s-au utilizat alături de NIPAM, acrilatul de butil (AB), respectiv cu metil metacrilat (MMA). Datorita hidrofobicității ridicate a comonomerului, acești compuși nu sunt solubili în

apă. Copolimerizarea NIPAM cu AAm duce la obținerea unor polimeri ușor solubili.

V.1.4 Concluzii

Au fost obținute noi clase de polimeri termosensibili prin grefarea DMA și NIPAM pe o catenă de bază polisiloxanică flexibilă și copolimerizarea acestora cu AB, MMA și AAm. Structurile chimice ale polimerilor obținuți au fost confirmate de spectroscopia RMN. Din spectrele RMN s-au calculat gradele de polimerizare pe catenă laterală, rapoartele de copolimerizare, masele moleculare numerice și gradele de amorsare. În **Tabelul V.1** sunt redați principalii polimeri termosensibili sintetizați.

Tabelul V.1 Principalii polimeri sintetizați

Cod probă	Denumire	Grad de polimerizare pe catena laterală	Raport copolimerizare	Masă molec ulară
D 5	<i>PSI_C-g-PDMA</i>	71	-	29000
D 7	<i>PSI_C-g-PDMA</i>	18	-	7800
D 8	<i>PSI_L-g-PDMA</i>	24	-	94000
D 10	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)</i>	22 DMA / 1,3 AB	17 DMA / 1 AB	10000
D 12	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)</i>	13 DMA / 9 AB	1,4 DMA / 1AB	10500
D 13	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)</i>	9 DMA / 5 AB	1,8 DMA / 1AB	63200
D 14	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)</i>	17 DMA / 7 AB	2,4 DMA / 1AB	11000
D 15	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)</i>	7 DMA / 4 AB	1,7 DMA / 1 AB	50000
D 16	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-MMA)</i>	9 DMA/3 MMA	3 DMA/1 MMA	5400
D 17	<i>PSI_L-g-poli(DMA-co-MMA)</i>	10DMA/4MMA	5DMA/2MMA	54000
D 20	<i>PSI_C-g-poli(DMA-co-MMA)</i>	24DMA/12MMA	2DMA/1MMA	15300
D 21	<i>PSI_L-g-poli(DMA-co-MMA)</i>	18DMA/7MMA	2,6DMA/1MMA	98000
D 22	<i>PSI_L-g-PNIPAM</i>	16 NIPAM	-	71300
D 23	<i>PSI_L-g-poli(NIPAM-co-AB)</i>	12 NIPAM / 3AB	4 NIPAM / 1 AB	78000
D 27	<i>PSI_L-g-poli(NIPAM-co-MMA)</i>	15NIPAM/5MMA	3NIPAM/1MMA	86000
D 28	<i>PSI_L-g-poli(NIPAM-co-AB)</i>	14 NIPAM / 2AB	7 NIPAM / 1 AB	79400
D 29	<i>PSI_L-g-poli(NIPAM-co-DMA)</i>	8NIPAM/ 5 DMA	1,6NIPAM/1DMA	56000
D 30	<i>PSI_L-g-poli(DMA-co-AAm)</i>	1DMA/27AAm	1DMA/27AAm	81000
D 31	<i>PSI_L-g-poli(DMA-co-AAm)</i>	1NIPAM/24AAm	1NIPAM/24AAm	73000
D 32	<i>nitroPSI_L-g-PDMA</i>	11 DMA	-	49000
D 34	<i>PSI_L-g-poli(NIPAM-co-DMA)</i>	15NIPAM/5DMA	3NIPAM/1DMA	91800

Capitolul VI. Studiul capacităților agregative ale polisiloxanilor grefați cu poli(acrilamide)

Copolimerii amfifili bloc sau grefați au proprietatea de a se autoasambla formând astfel miclele polimerice în soluție apoasă. Miclele polimerice sunt constituite dintr-un miez hidrofob și un înveliș hidrofil și se formează la o anumită concentrație minimă a polimerului în apă, denumită concentrație critică de agregarea (CCA).

Datorită prezenței pe lanțul macromolecular a secvențelor hidrofile poli(acril amidice), alături de cele hidrofobe ale polisiloxanului și ale poli(acrilaților), polimerii sintetizați au un caracter amfifil. În cele ce urmează se vor studia proprietățile asociative ale acestor sisteme polimerice. Catenă de bază flexibilă de tip polisiloxanic aduce un caracter de noutate în ceea ce privește structura chimică și arhitectura polimerilor sintetizați. Capacitățile agregative ale polimerilor amfifili cu catenă polisiloxanică au fost studiate pe sisteme fotosensibile, azo-polisiloxan cuaternizat cu diferite amine^{22, 24}, dar nu s-au găsit studii pe polisiloxan grefat cu catene laterale termosensibile din clasa acrilamidelor.

VI.1. Determinarea concentrației critice de agregare prin metoda spectroscopiei de fluorescență

Tabelul VI.1

Valorile concentrației critice de agregare a sistemelor amfifile sintetizate

Probă	Arhitectură	Caracteristici probă	CCA (g/L)
D 5	Ciclic	71 DMA	$1,5 \times 10^{-1}$
D 15	Ciclic	1,7 DMA/1AB	$1,2 \times 10^{-1}$
D 16	Ciclic	3 DMA/1 MMA	$5,5 \times 10^{-2}$
D 17	Liniar	5DMA/2MMA	$1,8 \times 10^{-2}$
D 22	Liniar	16 NIPAM	$6,0 \times 10^{-2}$
D 29	Liniar	1,6NIPAM/1DMA	$1,5 \times 10^{-1}$
D 34	Liniar	3NIPAM/1DMA	$4,3 \times 10^{-2}$
D 32	Liniar	11 DMA, PSI+2,4-dinitrofenol	$1,2 \times 10^{-1}$

Pentru polimerii amfifili sintetizați, a fost analizată intensitatea raportului I_1/I_3 funcție de concentrația soluțiilor, la temperatura camerei. Valorile CCA pentru polimerii cu caracter amfifil sintetizați sunt prezentate în **Tabelul VI.1**.

În cazul polimerilor sintetizați, funcție de structura chimică a acestora, domeniile hidrofobe pot fi formate de catena polisiloxanică de bază, iar cele hidrophile de lanțurile poli(acrilamidice, sau învelișul exterior poate avea el însuși un caracter amfifil, impus de prezența unităților structurale de tip AB sau MMA de pe catenele grefate.

VI.1.1 Agregarea sistemelor polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PDMA

Dintre probele ce au PDMA drept componentă hidrofilă (**Figura VI.4**) cea mai mică valoare CCA corespunde probei D 17 ($1,8 \times 10^{-2}$) iar cea mai ridicată valoare a CCA o are proba D5 ($1,5 \times 10^{-1}$). Valoarea CCA va fi în mod evident impusă de balanța hidrofil/hidrofob, caracteristică fiecărui sistem în parte. În mod clar proba D 17 care are lanțuri grefate de tip poli(DMA-co-MMA) va prezenta un caracter hidrofob mai puternic decât proba D5, care are lanțuri grefate de tip PDMA și în consecință o valoare CCA mai mică.

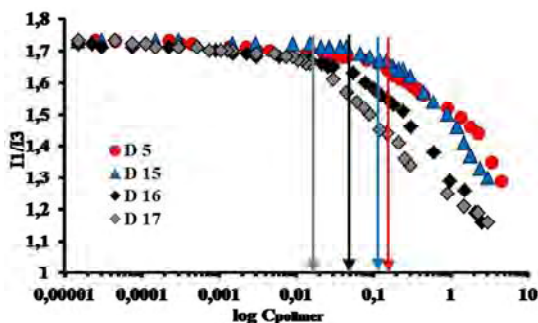


Figura VI.4
CCA corespunzătoare
probelor D 5, D 15, D 16
și D 17

VI.1.2 Agregarea sistemelor polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PNIPAM

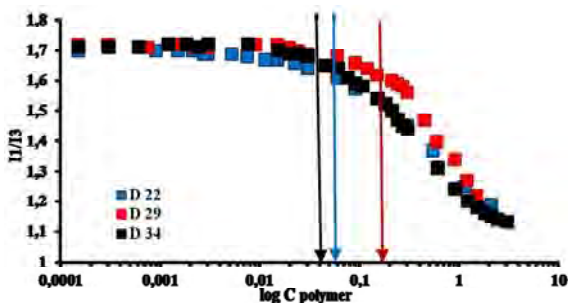


Figura VI.6
CCA corespunzătoare
probelor D 22, D 29 și D
34

Dintre polisiloxanii ce conțin PNIPAM grefat pe catena laterală, cea mai mică CCA o are proba D 34 ($4,3 \times 10^{-2}$) iar cea mai ridicată proba D 29 ($1,5 \times 10^{-1}$), diferențele dintre cele două valori datorându-se probabil lungimii diferite a segmentelor grefate din catena laterală (**Figura VI.6**).

Pentru proba D 22 s-a studiat și influența temperaturii asupra procesului de agregare. Astfel s-au efectuat măsurători la 25°C și la 45°C, cea de a doua valoare de temperatură fiind situată peste LCST. S-a constatat o ușoară scădere a concentrației de agregare, odată cu încălzirea sistemului datorită deshidratării catenelor de PNIPAM. Fenomenul este complet reversibil.

Analizând gradul de transparentă al soluțiilor de probă D22, încălzite la 45°C, observăm că acesta scade odată cu creșterea concentrației (**Figura VI.9**).

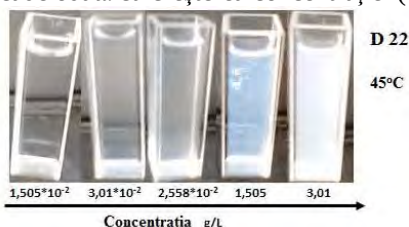


Figura VI.9 Modificarea gradului de transparență al soluțiilor probei D 22 la 45°C funcție de concentrație

VI.2. Determinarea mărimii agregatelor micelare

Studiile s-au făcut la temperatura camerei pe soluții polimerice de diferite concentrații, superioare valorii CCA (între 5 și 0,05mg/ml, fiind tabelate doar rezultatele pentru care sunt îndeplinite condițiile de calitate specifice tehnicii DLS)

VI.2.1 Determinarea mărimii agregatelor micelare polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PDMA

Așa cum se poate observa din **Tabelul VI.2** structura chimică și arhitectura polimerului grefat vor influența semnificativ diametrul micelilor. În cazul în care lanțurile grefate au o structură de tip copolimer DMA/MMA (**Figura VI.1**) nu numai arhitectura de ansamblu a polimerului este importantă, ci și lungimea catenelor laterale.

Așa cum se poate observa din **Tabelul VI.2** structura chimică și arhitectura polimerului grefat vor influența semnificativ diametrul micelilor.

În cazul probei D 21 se obțin cele mai bune valori ale diametrelor micelare, în contextul utilizării sistemelor pentru eliberarea controlată de principii active.

Tabelul VI.2
Caracteristicile agregatelor micelare formate de PSI grefat cu PDMA

Cod probă	Conformație Raport de copolimerizare	Concentrație mg/ml	Intensitate PDS	Număr PDS	Polidisper sitate
D 14	Ciclic 2,4 DMA / 1AB	3	12,5	6,7	0,24
		1	8,4	4,5	0,36
D 15	Liniar 1,7 DMA/1AB	3	17	9,2	0,22
		1	17	9	0,45
D 16	Ciclic 9 DMA/3 MMA	5	13	7,7	0,34
		3	13	7,7	0,31
		1	13	7,4	0,34
		0,3	12	6,8	0,5
D 17	Liniar 10 DMA/4 MMA	5	37	21,5	0,12
		3	36	19,2	0,12
		1	36	18	0,14
		0,3	36	21,6	0,25
		0,05	41	21,5	0,28
D 20	Ciclic 24 DMA/12MMA	3	34	16,5	0,15
		1	32	16,15	0,17
		0,3	34	18,06	0,18
		0,05	34,6	18,28	0,18
D 21	Liniar 18 DMA/7 MMA	3	125	51,2	0,22
		1	127	38,1	0,22
		0,3	120	47,5	0,22
		0,05	125	51,2	0,25
D 30	Liniar 1DMA/27AAm	5	60	15,32	0,26
		3	56	15,8	0,25
		1	47	14,5	0,26
		0,3	48	14,7	0,26
D 32	Liniar 11 DMA +15% dinitrofenol	3	123	46,3	0,25
		1	120	42,6	0,23
		0,3	110	47,3	0,22
		0,05	106	47,3	0,23

Comparând polimerii de masă moleculară mai mică (D16, D17) putem observa o triplare a diametrului agregatelor în momentul în care folosim un polisiloxan linier drept macro-inițiator. Fenomenul este și mai evident atunci

când masa moleculară a polisiloxanului grefat este mai mare (D20, D21) ceea ce va corespunde unor segmente grefate mai lungi (Gp este de 25-36 comparativ cu 12-15 cât este în cazul probelor D16 și D17).

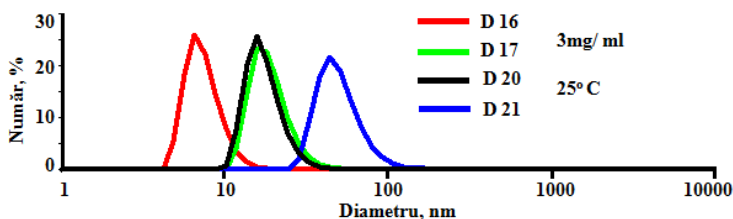


Figura VI.1 Distribuția diametrelor hidrodinamice funcție de numărul de agregate pentru probele D 16, D 17, D 20 și D 21 de concentrație 3mg/ml

VI.2.2 Determinarea mărimii agregatelor micelare polimerice pe bază de polisiloxan grefat cu PNIPAM

Tabelul VI.3

Caracteristicile agregatelor micelare formate de PSI grefat cu PNIPAM

Cod probă	Raport de copolimerizare	Grad de polim. pe catena laterală	Masa moleculară	Conc. mg/ml	Diametru, nm		Polidispersitate
					Intensitate PDS	Număr PDS	
D 37	-	-	60000	3	22	7,7	0,34
				1	33	9,7	0,36
D 22	16 NIPAM	16	71300	3	22,5	14,9	0,07
				1	23	14,2	0,09
				0,3	22	13,7	0,15
				0,05	21	11,8	0,3
D 29	1,6NIPAM/1DMA	8 / 5	5600	5	15,5	9,8	0,33
				3	15,5	9,6	-
				1	15	9,9	0,3
				0,3	14	9	0,35
D 34	3NIPAM/1DMA	15/5	91800	5	84	35,2	0,19
				3	78	36,2	0,17
				1	76	34,5	0,16
				0,3	75	39,9	0,15
				0,05	74	39,3	0,2
D 31	1NIPAM/24AAm	1/24	7300	5	22	11,4	0,24
				3	20	11,4	0,3

În **Tabelul VI.3** sunt redate diametrele micelilor formate în soluție apoasă de polisiloxanii grefați cu PNIPAM. Caracteristicile acestei clase de polimeri sunt asemenea polisiloxanilor cu catene laterale de PDMA; funcție de Număr PDS toate probele au o singură populație cu diametre cuprinse între 7 și 40 nm, iar pe intensitate, în funcție de concentrația soluției polimerice, apar până la trei populații, populația dominantă având diametrul cuprins între 22 și 84 nm și reprezintă peste 95% din totalul populațiilor, de aceea se va prezenta numai populația majoritară.

Concluzii

Studiile de spectroscopie de fluorescență și studiile DLS au evidențiat prezența agregatelor polimerice (micelare) în soluții apoase. Concentrațiile critice de agregare sunt situate în intervalul $6 \times 10^{-2} - 1,2 \times 10^{-1}$ g/L în funcție de structura chimică a polimerului. Agregatele formate au dimensiuni situate pe un interval destul larg (6-52 nm funcție de Număr PDS și 12-127 funcție de Intensitate PDS), mai mari pentru polisiloxanii ce au catenele de PDMA drept grupare amfifilă. Valorile CCA și diametrul agregatelor micelare sunt influențate de structura chimică, arhitectura polimerului și de raportul hidrofil-hidrofob. Totuși nu s-a putut identifica o relație directă între CCA și dimensiunea micelilor și datorită faptului că, pentru majoritatea probelor, măsurătorile DLS pentru soluții de concentrații de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ g/L nu îndeplinesc condițiile de calitate, proba fiind prea polidispersă.

Alți parametri care influențează procesul de agregare micelară sunt structura chimică a polimerului, arhitectura acestuia și lungimea catenelor laterale grefate pe lanțul polisiloxanic. S-a putut observa astfel că polimerii grefați de tip pieptene generează agregate de diametre mai mari decât cei de tip stea. În funcție de structura chimică și lungimea catenei laterale poate afecta diametrul agregatelor micelare, catene laterale mai lungi determinând apariția unor micelle de dimensiuni mai mari, sau fenomene de agregare inter-micelară.

Datorită proprietăților asociative în soluții apoase, acești polimeri se pretează a fi folosiți pentru încapsularea de substanțe active, enzime sau catalizatori.^{25, 26}

Capitolul VII. Reologia, metodă de studiu a proprietăților termo-asociative

Datorită prezenței catenelor laterale poli(acrilamidice), polimerii sintetizați în cadrul acestei lucrări prezintă caracter termosensibil. Este cunoscut faptul că separarea de fază indusă termic, ce apare în soluție, se datorează creșterii interacțiunilor dintre speciile hidrofobe ale polimerului ca efect al reducerii apei structurale în jurul catenelor laterale asociată cu creșterea temperaturii.²⁷ Pe lângă fenomenul de LCST, polimerii termosensibili mai prezintă și alte caracteristici cum ar fi temperatura de asociere (T_{ass})²⁸ care este de cele mai multe ori apropiată de LCST-ul catenelor grefate și comportamentul termodilatant^{29, 30}. Apariția unei structuri de gel fizic pe curbele reologice este asociată cu turbiditatea sistemului, indicând separarea de fază.³¹ Efectuarea determinărilor reologice simultan cu captarea imaginilor de difuzie a lumii în probă (Rheo-SALS) permite obținerea de informații la nivel microscopic. Tehnica permite obținerea informațiilor structurale simultan cu determinările reologice.^{32, 33}

VII.2.3 Evidențierea caracterului termosensibil al polisiloxanilor grefați cu PDMA prin teste de baleiaj de temperatură

Pentru testul de temperatură frecvența a fost fixată la 1Hz, deformarea la 5% respectiv 1% funcție de limita domeniului vâscoelastic liniar stabilită prin testul de baleiaj de amplitudine, temperatura variindu-se de la 5-80°C, cu o viteză de încălzire de 0,5°C/min. Determinarea s-a efectuat cu control de forțe normale pentru a evita alunecările laterale.

La temperaturi scăzute soluția polimerică apoasă are caracter lichid, cu $G' < G''$. Odată cu creșterea temperaturii începe să crească și modulul de înmagazinare, iar după temperatura de tranziție lichid – solid, $G' > G''$, soluția polimerică adoptă caracter de gel. Tranziția de fază are loc la temperatura la care $G' = G''$.

Pentru copolimerii cu MMA tranziția de fază are loc în două trepte, pe curbele reologice fiind evidențiate atât etapa de colaps cât și etapa de agregare. Colapsul intramolecular poate fi asociat temperaturii de LCST. Pentru o soluție D 20 3mg/ml (polimer ciclic) (**Figura VII.14**) pe intervalul 5–49°C vâscozitatea complexă, G' și G'' scad ușor cu creșterea temperaturii, tipic comportării unui fluid vâscoelastic pentru care proprietățile vâscoelastice descresc cu creșterea temperaturii datorită disocierii intermoleculare progresive

a legăturilor de hidrogen. Pe acest interval de temperatură, catenele laterale sunt hidratate. După această temperatură, pe intervalul 49-64°C, datorită colapsului intramolecular, diametrul moleculelor polimerice scade, polymerul adoptă o structură globulară, moleculele polimerice alunecă mai ușor unele pe lângă altele ceea ce duce la o scădere de vâscozitate mai pronunțată. Formarea agregatelor intermoleculare este evidențiată printr-o creștere ușoară a vâscozității complexe, respectiv a modulului vâscos G'' și creșterea cu patru ordine de mărime a modulului elastic G' . La 70°C are loc intersecția celor două module sugerând faptul că soluția polimerică se comportă ca o rețea fizică datorită deshidratării catenelor laterale.³⁴

La încălzire, legăturile de hidrogen formate între grupările amidice și moleculele de apă înconjurătoare se rup treptat. Polimerii liniari au un comportament asemănător.

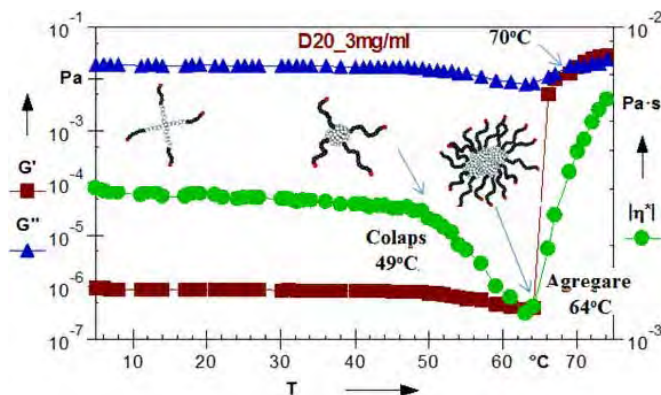


Figura VII.14 Fenomene de tranziție termică observate reologic pentru proba D 20 (3 mg/ml)

Temperatura de colapsare este influențată în oarecare măsură de concentrația soluției polimerice. Temperatura de agregare scade cu creșterea concentrației. De asemenea, creșterea de vâscozitate după etapa de agregare intermoleculară este mai puternică pentru soluțiile mai concentrate. Comportamentul reologic al copolimerului cu PAAm este asemănător cu cel al copolimerilor cu poliacrilați.

Grefarea PDMA pe catene polisiloxanice substituie cu nitrofenol nu modifică comportamentul reologic. Pentru proba D 32 temperaturile de tranziție rămân neschimbate cu creșterea concentrației. În plus, intersecția celor două module are loc aproape simultan cu etapa de agregare, diferența fiind de

numai 1°C.³⁵ Motivul ar putea fi hidrofobicitatea mare a probei datorată nitrofenolului și diametrului mare al micelilor polimerice, 123 nm (Intensitate PDS) (vezi Cap. VI.2.1). Singura probă pentru care intersecția celor două module are loc imediat după formarea agregatelor intermoleculare între micelile polimerice este proba D 21 care în soluție apoasă, la 25°C formează micelile cu diametrul de 125 nm (Intensitate PDS).

Tabelul VII.1

Temperaturile de tranziție specifice polimerilor de tipul PSI-g-poli(DMA-co-MMA)

Probă	Inițiator	Grad polimerizare	Concentrația soluției	Temp. de tranziție, °C		
				T _{colaps}	T _{agregare}	T _{G' = G''}
D 16	Ciclic	9 DMA / 3 MMA 3/1	1 mg/ml	49	57	69
			3 mg/ml	50	66	78
			5 mg/ml	49	60	78
D 17	Liniar	10 DMA / 4 MMA 2,5/1	1 mg/ml	50	70	-
			3 mg/ml	45	57	62
			5 mg/ml	45	58	62
D 20	Ciclic	24 DMA / 12 MMA 2/1	1 mg/ml	49	69	-
			3 mg/ml	49	64	70
			5 mg/ml	49	59	65
D 21	Liniar	18 DMA / 7 MMA 2,6/1	1 mg/ml	50	62	63
			3 mg/ml	50	61	66
			5 mg/ml	50	58	60

Concluzii

În urma testelor de baleiaj de temperatură s-a constatat o modificare a comportamentului reologic în timpul încălzirii probei. Modificările sunt datorate catenelor laterale de PDMA.

Funcție de structura chimică, tranziția de fază are loc în una sau două etape. Pentru polisiloxanii grefați cu PDMA tranziția de fază asociată cu fenomenul de LCST apare sub forma unei agregări intramoleculare și este mai evidentă la concentrații mai mari. Grefarea pe catena laterală a copolimerilor PDMA cu poliacrilați sau PAAM are ca efect modificarea comportamentului reologic, mecanismul transferului de fază având loc în două etape, colaps intermolecular urmat de agregare intramoleculară. Tranzițiile de fază ale probei D 32 (nitro-PSI grefat cu PDMA) urmăresc același mecanism, doar că cele două etape au loc aproape simultan datorită hidrofobității polimerului și a dimensiunilor

mari ale micelilor polimerice. Pentru polimerii ce au PDMA drept catenă termosensibilă, tranziția de fază are loc în intervalul de temperatură 41-53°C, funcție de structura chimică și de concentrația soluției polimerice. În general, temperatura de colaps nu este influențată de concentrația soluției în timp ce temperatura de agregare scade cu creșterea concentrației soluției polimerice.

VII.3.2 Evidențierea caracterului termosensibil al polisiloxanilor grefați cu PNIPAM prin teste de baleiaj de temperatură

Testul de baleiaj de temperatură permite evidențierea asocierilor formate la creșterea temperaturii, atât la nivel macroscopic cât și la nivel supramolecular. Parametrii vâscoelastici măsurați sunt: modulul elastic G' , modulul vâscos G'' și vâscozitatea complexă $|\eta^*|$. Testele au fost efectuate în regim oscilatoriu pentru o amplitudine a deformației $\gamma = 5\%$, pe soluții apoase de concentrații diferite.

O soluție PNIPAM, 3 mg/ml, a fost analizată pentru a avea un etalon și pentru a înțelege mai bine fenomenele ce au loc ca efect al creșterii temperaturii și ca efect al solicitărilor mecanice.

La 32°C, valoare ce apare în datele de literatură ca temperatura de LCST a PNIPAM³⁶, se observă o creștere a parametrilor vâscoelastici, G' crește cu trei ordine de mărime și devine egal cu G'' a cărui valoare crește cu doar un ordin de mărime. Acest fenomen are loc ca urmare a deshidratării catenelor de PNIPAM, a precipitării polimerului, apărând astfel o suspensie de polimer în apă ceea ce are ca efect creșterea vâscozității sistemului.

În cazul unei soluții 1mg/ml de PSI-g-PNIPAM (D 22) pe intervalul 5-31°C proba are un caracter lichid, catenele de PNIPAM sunt sub LCST și sunt solubile în apă, $G' < G''$, cele două module având valori aproximativ constante. La 31°C are loc deshidratarea catenelor laterale de PNIPAM și precipitarea polimerului din soluție, fapt evidențiat printr-o ușoară creștere a celor două module, soluția polimerică devine o suspensie de polimer în apă. Crescând temperatura crește și hidrofobitatea polimerului, legăturile de hidrogen dintre polimer și apă se rup și încep să se formeze agregate intermoleculare hidrofobe fapt evidențiat prin creșterea semnificativă a modulului elastic și o creștere ușoară a modulului vâscos. Formarea acestor agregate depinde de concentrația soluției (scăzând distanța dintre moleculele polimerice acestea interacționează mai ușor), în cazul soluției de 5mg/ml având loc la 42°C. Intersecția celor două module după 62°C, funcție de concentrația soluției polimerice, sugerează faptul

că soluția polimerică se comportă ca o rețea fizică datorită deshidratării catenelor laterale. La 62°C soluția polimerică aproape suferă o tranziție de fază indusă de temperatură de la un fluid vâscoelastic la un solid vâscoelastic. În **Figura VII.29** sunt exemplificate fenomenele ce au loc într-o soluție a probei D 22 la LCST.

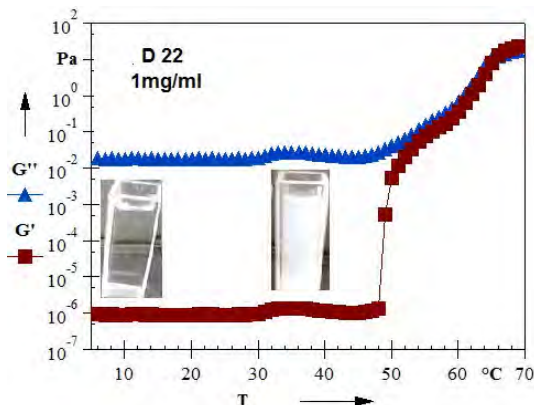


Figura VII.29
*Variația modulelor
vâsco și elastic cu
temperatura pentru
proba D 22, 1mg/ml*

În scopul creșterii valorii LCST PNIPAM a fost copolimerizat cu PDMA, polimer cu un puternic caracter hidrofil, folosit deseori în ajustarea valorii LCST a PNIPAM³⁷. Au fost obținuți copolimeri de tipul PSI-g-poli(NIPAM-co-DMA), respectiv probele D29 cu un raport NIPAM/DMA=1,6/1 și D34 cu un raport NIPAM/DMA=3/1.

Valoarea LCST a unui polimer termosensibil crește cu creșterea lungimii catenelor hidrofile de PDMA⁷. Deși ambele probe au aproximativ aceeași lungime a catenei laterale de PDMA, comportamentul lor reologic este foarte diferit. Cu ajutorul testelor reologice ne propunem să pătrundem în interiorul fenomenelor de asociere/disociere ce au loc la încălzirea soluțiilor de polimeri termosensibili. La temperaturi scăzute comportamentul unei soluții D 29 de concentrație 3mg/ml (**Figura VII.31**)²³ este specific unui lichid vâscoelastic, $G' > G''$. Structura polimerului este stabilă, iar între 5 și 51°C modulele dinamice sunt aproximativ paralele. Pe acest interval de temperatură polimerul este sub LCST și are o conformație extinsă probabil datorită legăturilor de hidrogen dintre grupările amidice ale copolimerilor și moleculele de apă. Continuând încălzirea soluției polimerice se observă o scădere ușoară a modulelor și a vâscozității complexe după temperatura de 51°C ca urmare a deshidratării catenelor laterale și a fenomenului de colaps intramolecular.

Forțele de forfecare duc la apariție unor precipitate de dimensiuni mici ceea ce face ca acestea să alunece mai ușor unele pe lângă altele, forțele de forfecare se reduc, efectul fiind o scădere a vâscozității complexe. La 63°C G'' și $|\eta^*|$ ating o valoare minimă după care cresc ușor, în timp ce G' crește brusc. La 67°C are loc intersecția celor două module. La temperaturi ridicate soluția polimerică are un comportament specific solidelor (gel) ca urmare a creșterii dimensiunilor agregatelor intermoleculare. Pentru acest polimer se pot evidenția reologic ambele fenomene: colaps intramolecular și agregare intermoleculară. Comportamentul reologic este asemănător polimerilor discutați la punctul VII.2.3, acest comportament fiind rezultatul hidrofilicității ridicate a catenelor de PDMA. Concentrația soluției nu influențează semnificativ comportamentul la încălzire

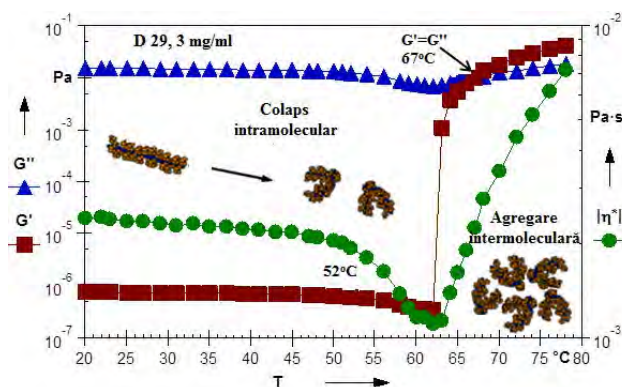


Figura VII.31 Testul de baleiaj de temperatură al unei soluții D 29 (3mg/ml)

Mărind raportul NIPAM/DMA la 3/1 valoarea LCST scade la 43°C fiind distinse două domenii de temperatură. Procesul este brusc și intens, fapt evidențiat și prin SALS. Un comportament asemănător s-a găsit și pentru o soluție de 20g/L 1-PAMH-g-PNIPAM.³⁸

Se pot distinge două domenii de temperatură. La temperaturi mai mici decât LCST, catenele de PNIPAM sunt solubile în apă, iar comportamentul soluției copolimerice este asemănător unui lichid Newtonian. Vâscozitatea complexă descrește ușor cu temperatura până la 43°C-LCST. După această temperatură deshidratarea catenelor de PNIPAM conduce la precipitarea polymerului din soluție și datorită lanțurilor de PNIPAM mai lungi precipitatele sunt de dimensiuni mai mari, fapt evidențiat prin creșterea valorilor parametrilor

vâscoelastici (**Figura VII.33**). În aceste condiții experimentale, modulul de acumulări G' crește cu peste 6 ordine de mărime pe intervalul de temperatură 43-65°C. De asemenea, modulul vâscos crește rapid cu 4 ordine de mărime și ajunge la același ordin de mărime cu modulul elastic. Formarea agregatelor este bruscă și puternică, fapt evidențiat și din imaginile SALS. Aliura curbelor de baleiaj de temperatură a acestei probe este asemănătoare cu cea a unei soluții de PNIPAM.

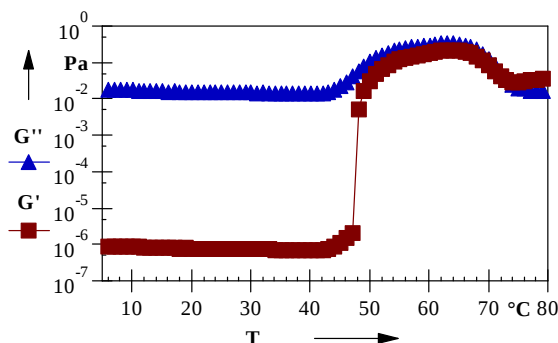


Figura VII.33
Testul de baleiaj de temperatură al probei D 34_3 mg/ml

Concluzii

Analizând **Tabelul VII.6** se constată faptul că temperatura de tranziție în cazul sistemelor polimerice grefate cu PNIPAM este determinată de natura catenelor grefate, catena polisiloxanică de bază jucând un rol secundar. Astfel, proba D 22 (PSI-g-PNIPAM) precipită la 32°, temperatura de LCST găsită pentru PNIPAM în literatură. La concentrații mai mari sau egale cu 1 mg/ml tranziția de fază are loc într-o singură etapă. Polimerul precipită din soluție cu formarea unor agregate polimerice hidrofobe de dimensiuni mari, ceea ce duce la creșterea vâscozității sistemului. Copolimerizare NIPAM cu PDMA pe catena laterală duce la creșterea temperaturii de tranziție. Tranziția de fază a probei D 29 are loc în două etape datorită hidrofilicității ridicate a sistemului (NIPAM/DMA=1,6/). Funcție de structura chimică și de hidrofilicitatea sistemului polimeric sintetizat, fenomenul de LCST se manifestă fie printr-un colaps, la sistemele mai hidrofile, fie printr-o agregare intercatenară în cazul probelor care la LCST formează agregate polimerice hidrofobe de dimensiuni mari.

Tabelul VII.6 Temperaturile de tranziție specifice polisiloxanilor grefați cu PNIPAM

Probă	Raport de copolimerizare	Concentrația soluției	Temp. de tranziție, °C		
			T _{colaps}	T _{agregare}	T _{G'=G''}
D 37	PNIPAM	3mg/ml	-	30	66
D 22	-	1mg/ml	-	31	66
		3mg/ml	-	31	62
		5mg/ml	-	31	64
D 29	1,6 NIAPM/ 1 DMA	1mg/ml	51	66	69
		3mg/ml	51	63	67
		5mg/ml	51	61	64
D 34	3 NIAPM/ 1 DMA	3mg/ml	-	43	73
		5mg/ml	-	43	75
D 31	1 NIAPM/ 24 AAm	1mg/ml	47	62	66
		3mg/ml	47	69	73
		5mg/ml	49	63	71

VII.3.4 Teste reologice în regim rotațional-curbele de curgere ale soluțiilor polimerice de polisiloxani cu catene laterale de PNIPAM

Asemenea polimerilor grefați cu PDMA, vâscozitatea soluțiile polisiloxanilor cu catene de PNIPAM scade ușor pe domeniul vitezelor de forfecare mici după care rămâne constantă. Concentrația soluției influențează doar în mică măsură vâscozitatea sistemului, aceasta având valori puțin mai mari doar pe domeniul vitezelor de forfecare mici, sub 10 s⁻¹. Tensiunea de forfecare crește cu viteza de forfecare, pe aproape tot domeniul analizat. Comportamentul soluțiilor apoase de polisiloxan grefat cu PNIPAM, la temperatura camerei, este unul predominant Newtonian.

În cazul soluțiilor polimerice termosensibile creșterea temperaturii duce la creșterea vâscozității la forfecări mici cu până la patru ordine de mărime. Apariția agregatelor de dimensiuni mari duce la creșterea vâscozității.²¹

În scopul sublinierii caracterului termosensibil s-au efectuat teste de baleiaj de temperatură și în regim rotațional. Proba a fost încălzită pe intervalul de temperatură 20-70°C cu o viteză de încălzire de 0,5°C/minut. Viteza de forfecare a fost fixată la 20 s⁻¹, valoare la care la rece proba are un comportament Newtonian, iar la temperaturi peste LCST are o comportare

pseudoplastică. În **Figura VII.41** este redată variația vâscozității și a tensiunii de forfecare pentru o soluție D 34, 3mg/ml. Temperaturile la care soluția apoasă suferă modificări de vâscozitate coincid cu cele ale modificării vâscozității complexe din testul de baleiaj de temperatură în regim oscilatoriu (**Figura VII.33**).

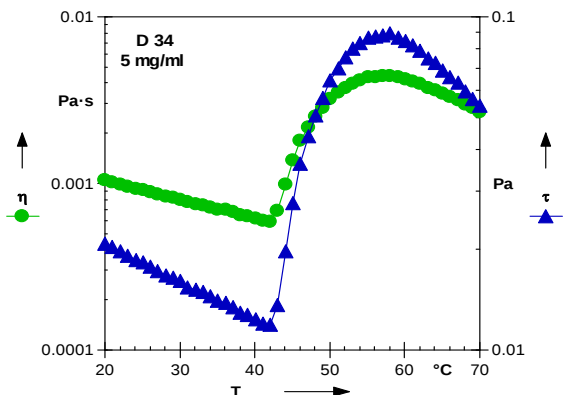


Figura VII.41
 Variația vâscozității și a tensiunii de forfecare cu temperatura pentru o soluție D 34 (5 mg/ml)

VII.4 Rheo –SALS

Reologia oferă informații despre comportamentul macroscopic al probelor, ceea ce înseamnă că reometrul poate fi folosit pentru determinarea proprietăților macroscopice ale materialelor. În orice caz, comportamentul macroscopic al materialelor depinde foarte mult de structura microscopică a acestora. Modulul SALS a fost montat pe un reometru modular **Anton Paar, Physica MCR 501**.

Soluțiile polimerice apoase, pregătite cu 24 de ore înainte, au fost supuse unor teste de baleiaj de temperatură. Frecvența a fost fixată la 1 Hz, amplitudinea deformării la 5% și viteza de încălzire de 0,2°C/min. Testele s-au efectuat cu un control de forțe normale pentru a evita alunecările laterale.

Pentru proba D 22, PSI-g-PNIPAM un maxim al intensității luminii difuzate de probă se atinge la temperatura de 40°C (**Figura VII.43**). Punctul negru din centrul imaginii reprezintă punctul în care raza laser atinge proba. Comportamentul inițial este asociat cu interacțiunile hidrofobe.³⁹

Pentru a putea compara rezultatele obținute din experimente cu diferite lungimi de undă se introduce termenul de vector de difuziune q. La formarea agregatelor coloidale stau forțe de natură fizică, forțe de atracție van der Waals și interacțiuni hidrofobe. În faza de agregare are loc o creștere bruscă a

intensității vectorului de difuzie.³² În cazul probei D22 un maxim al lui q este atins la temperatura de 40°C.

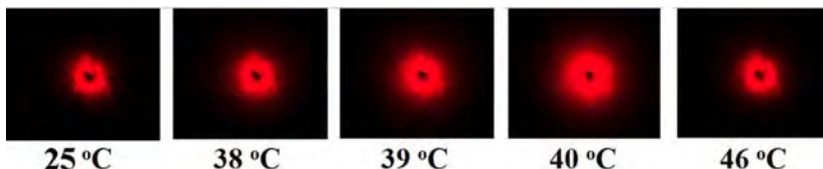


Figura VII.43 Imaginile intensității luminii difuzate de proba D 22 3mg/ml obținute din testul de baleiaj de temperatură

În **Figura VII.45** este redată variația intensității luminii difuzate de o soluție D 22 3mg/ml funcție de temperatură, pentru o valoare constantă a lui q de $10\mu\text{m}^{-1}$. Intensitatea începe să crească începând cu 34°C, temperatură apropiată de valoarea LCST a probei. După 40°C intensitatea începe să scadă datorită separării din soluție a agregatelor de dimensiuni mari. Dezagregarea apare în timp datorită unei competiții între distrugerea și reformarea agregatelor.

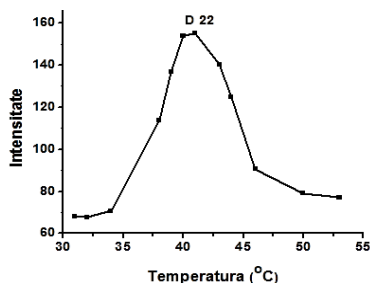


Figura VII.45
Variația intensității luminii difuzate de o soluție D 22, 3mg/ml cu temperatura, $q=10\mu\text{m}^{-1}$

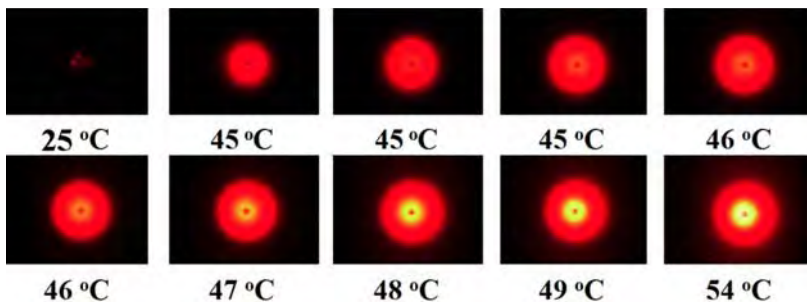


Figura VII.46 Imaginile intensității luminii difuzate de proba D 34 (5mg/ml) obținute din testul de baleiaj de temperatură

Din imaginile redate în **Figura VII.46** observăm faptul că proba D34, PSI-g-poli(NIPAM-co-DMA), are o solubilitate în apă mai bună comparativ cu proba D22, la 25°C difuzia fiind foarte mică, datorită catenelor de PDMA, în schimb precipitarea din soluție este bruscă, colapsarea și agregarea fiind aproape simultane. Intensitatea luminii difuzate începe să crească de la 45°C odată cu creșterea parametrilor vâscoelastici din testul de baleiaj de temperatură.

Asociatele formate în soluția apoasă a probei D34 sunt mult mai puternice, intensitatea de difuzie atinge un maxim la temperatura de 49°C, apoi rămâne constantă (**Figura VII.48**). Creșterea intensității de difuzie este un semnal că asociațiile hidrofobe formate inițial se unesc formând asociații hidrofobe complexe, iar faptul că după atingerea maximului intensității de difuzie mărimea agregatelor rămâne constantă indică formarea unor agregate stabile, interacțiunile de natura fizică nu mai sunt distruse de temperatură. Datele Rheo-SALS denotă o izotropie a intensității luminii difuzate după temperatura de LCST.

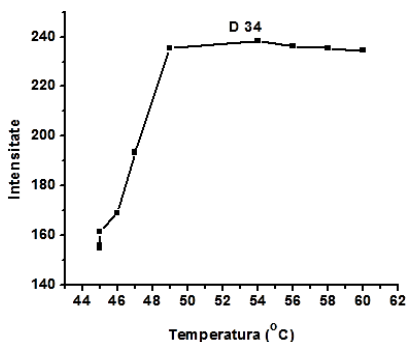


Figura VII.48
Variația intensității luminii difuzate de o soluție D 34, 5mg/ml, cu temperatura, $q=10\mu\text{m}^{-1}$

O soluție de PNIPAM 5mg/ml a fost folosită ca etalon. În **Figura VII.49** sunt redată câteva din imaginile capturate în timpul testului de baleiaj de temperatură.

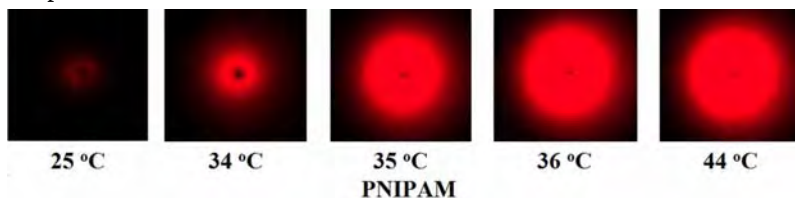


Figura VII.49 Imaginile intensității luminii difuzate de proba D 37 (5mg/ml) obținute din testul de baleiaj de temperatură

VII.5 Concluzii

Studiile reologice pun în evidență caracterul termosensibil al polimerilor sintetizați. În funcție de structura chimică a acestora și de natura catenei termosensibile grefate avem mai multe tipuri de comportamente.⁴⁰ Astfel polimerii din clasa PSI-g-PDMA la cald formează sub influența temperaturii și a forțelor de forfecare agregate polimerice ce duc la creșterea vâscozității sistemului.

Grefarea cu acilați duce la modificarea comportamentului reologic. La încălzire apar două fenomene: colaps intramolecular și agregare intermoleculară. Polimerii din această clasă (exceptând probele D 14 și D 15) formează în soluție apoasă agregate (micele) termosensibile cu miez hidrofof și înveliș amfifil. Înainte de colaps, catenele de PDMA sunt hidratate iar diametrul agregatelor este mai mare. Pe măsura încălzirii probei legăturile de hidrogen dintre polimer și apă se rup ceea ce duce la scăderea vâscozității sistemului. Fenomenul de colaps se explică prin deshidratarea catenelor de PDMA ceea ce duce la adoptarea unei structuri globulare compacte, de diametru mai mic. Efectul este scăderea vâscozității sistemului. Continuând încălzirea, agregatele/micelele colapsate se asociază sub forma unor agregate intramoleculare în scopul reducerii suprafeței de contact cu apa, are loc formarea unor clusteri de dimensiuni mari, cu efect în creșterea vâscozității soluției polimerice. Acești polimeri rămân solubili în soluție apoasă, caracterul termosensibil manifestându-se prin modificările conformaționale ale agregatelor/micelilor polimerice suferite în soluție apoasă. Fenomenul de colaps poate fi asociat cu LCST, cauza fiind aceeași: deshidratarea catenelor laterale.

Datorită catenelor de PAB mai lungi, probele D 15 și D 14, la LCST precipită din soluție, dimensiune precipitatelor crescând cu temperatura. Acest fenomen este mult mai bine evidențiat prin DLS și prin studii de difuzie a luminii în timp real, ce vor fi discutate în capitolele următoare.

Rezultatele arată că în cazul soluțiilor apoase de polisiloxan grefat cu PDMA pot exista două tranziții: ghem-structură globulară și structură globulară-agregat, comportament întâlnit și pentru soluțiile de poli(N,N dietilacrilamidă) ⁴¹. Comportarea polisiloxanilor grefați cu PNIPAM este diferită datorită hidrogenului amidic capabil de a forma legături de hidrogen cu apa. Acești polimeri, la cald precipită din soluție. În funcție de structura chimică avem două comportamente. Polimerii cu un raport NIPAM/DMA mai

mare, la LCST formează precipitate de dimensiuni mari, stabile, care duc la creșterea vâscozității soluției polimerice. Datorită lungimii mai mici a catenelor de PNIPAM, proba D 29 la LCST formează precipitate fine, o suspensie de polimer în apă, care cu creșterea temperaturii cresc în dimensiune, se asociază și duc la creșterea vâscozității.

Ținând cont și de rezultatele obținute prin măsurători DLS (discutate în capitolul următor) putem presupune faptul că valoarea LCST coincide cu temperatura la care are loc prima inflexiune pe curbele reologice de baleiaj de temperatură, funcție de structura polimerică fiind vorba de o scădere sau o creștere a parametrilor vâscoelastici.

Capitolul VIII. Evidențierea caracterului termosensibil prin studii de difuzie a luminii

Proprietățile termosensibile ale polimerilor sintetizați au fost demonstrate și cu ajutorul studiilor de difuzie a luminii. S-au efectuat măsurători DLS în funcție de temperatură, care au permis monitorizarea caracteristicilor morfologice ale sistemelor în timp real.

VIII.1.1 Caracterizarea DLS a polisiloxanilor grefați cu catene termosensibile de PNIPAM

Influența structurii chimice asupra valorii LCST și a diametrului hidrodinamic al agregatelor polimerice

Structura chimică a polimerului sintetizat influențează hidrofobitatea sistemului și implicit diametrul agregatelor și temperatura la care acestea colapsează.

Tabelul VIII.1

Influența structurii chimice asupra valorii LCST a polisiloxanilor grefați cu PNIPAM

Probă 3mg/ml	Denumire	Raport de copolimerizare	Reologie			DLS
			T_{Colap} (°C)	$T_{Agregare}$ (°C)	$G'=G''$ (°C)	LCST (°C)
D 37	PNIPAM		-	31		31
D 22	PSI-g-PNIPAM		-	31	62	31
D 34	PSI-g-poli(NIPAM-g-DMA)	3 / 1	-	43	73	41
D 29	PSI-g-poli(NIPAM-g-DMA)	1,5 / 1	52	63	67	51
D 31	PSI-g-poli(NIPAM-g-AAm)	1 / 24	47	62	66	54

În **Tabelul VIII.1** sunt redate valorile LCST identificate în urma studiilor DLS ale soluțiilor de polisiloxani grefați cu PNIPAM, comparativ cu temperaturile de tranziție de pe curbele reologice discutate în capitolul anterior. PNIPAM liniar (proba D 37) este considerat drept referință. Se observă o bună corelare între valorile LCST obținute prin metoda DLS și temperaturile de tranziție observate pe curbele reologice.

Analizând datele prezentate în **Tabelul VIII.1** observăm faptul că prin grefarea NIPAM pe o catenă polisiloxanică hidrofobă (proba D 22) se obține un polimer termosensibil cu o valoare LCST apropiată de cea a PNIPAM. Proba D 22 prezintă cea mai scăzută valoare LCST din seria polisiloxanilor grefați cu PNIPAM și un diametru corespunzător LCST de 31 nm. Copolimerizarea NIPAM cu DMA duce la creșterea valorii LCST cu aproximativ 10°C. Creșterea este mai pronunțată pentru un raport DMA/NIPAM mai mare.

Structura chimică a sistemului influențează și diametrul agregatelor care apar la LCST.

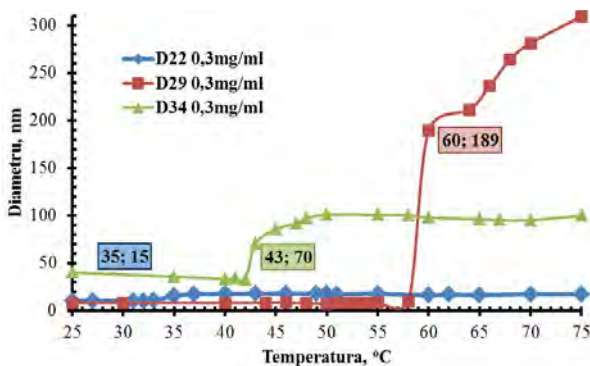


Figura VIII.2 Relația dintre structura chimică și LCST respectiv diametrul hidrodinamic al agregatelor (funcție de Număr PDS)

În **Figura VIII.2** este redată influența structurii chimice asupra temperaturii de LCST și asupra diametrului agregatelor polimerice la temperatura de tranziție în cazul polisiloxanilor cu catene grefate de PNIPAM, pentru soluții de 0,3 mg/ml. Procesele de copolimerizare cu DMA au ca efect o creștere a valorii LCST.

Procesul de agregare-dezagregare este total reversibil, la răcire având loc rehidratarea catenelor laterale termosensibile și solubilizarea probei, diametrul micelilor revenind aproximativ la dimensiunea de plecare.

Influența concentrației asupra valorii LCST și diametrului hidrodinamic al agregatelor polimerice

La încălzire s-a observat o dependență neobișnuită a valorii LCST și a diametrului agregatului în funcție de concentrația soluției polimerice, pe domeniul concentrațiilor mici.

Valoarea LCST a polimerilor termosensibili crește odată cu creșterea concentrațiilor soluției. Pentru o soluție mai concentrată distanța dintre molecule este mai mică iar catenele polimerice deshidratate interacționează mai ușor pentru a forma agregate de diametre mari. De asemenea diametrul agregatelor polimerice după LCST crește cu creșterea concentrației.

În **Figura VIII.4** sunt redate curbele DLS pentru proba D 22 la concentrația de 0,3 mg/ml și respectiv 3 mg/ml. Pentru soluția diluată valoarea LCST crește la 35°C în timp ce diametrul hidrodinamic al agregatului polimeric scade de la 88 nm, în cazul soluției concentrate, la doar 20 nm, pentru proba diluată. Un comportament asemănător a fost observat și de către Matyjaszewski și colaboratorii în cazul soluțiilor de copolimeri ai 2-(dimetilamino)etil metacrilat cu metil metacrilat și ai PDMA cu butil acrilat. 10 Acest comportament ar putea fi explicat ca fiind rezultatul unui proces de fuziune micelară, rezultatul fiind obținerea unor agregate de dimensiuni mai mari.

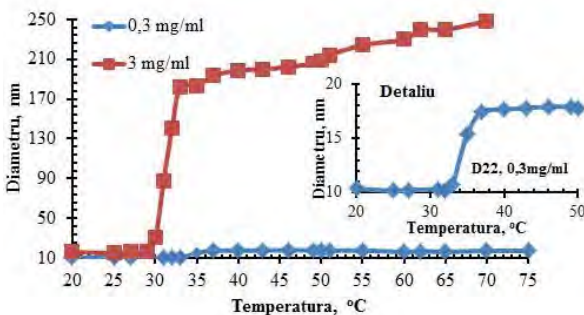


Figura VIII.4 Influența concentrației soluției polimerice asupra valorii LCST și a diametrului hidrodinamic, exemplu pentru proba D 22

În cazul probei D 29 cu o concentrație de 3 mg/ml s-a observat de asemenea un comportament neobișnuit. După atingerea valorii LCST diametrul agregatelor intermoleculare formate depășește scala de măsură a aparatului, soluția este foarte polidispersă iar măsurătorile nu îndeplinesc condițiile de

calitate. În acest caz nu putem lua în calcul dimensiunea agregatului ci doar poziția picului pe scala DLS și temperatura de LCST.

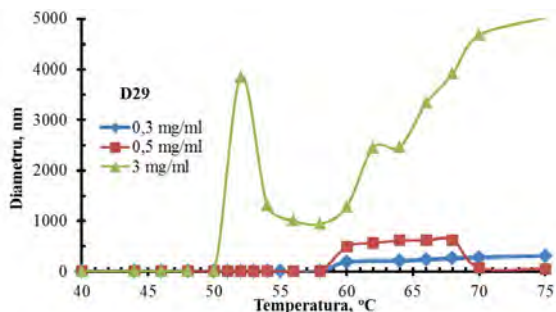


Figura VIII.6 Influența concentrației asupra valorii LCST și a diametrului hidrodinamic al agregatelor polimerice

Analizând curbele din **Figura VIII.6** se observă faptul că diluarea probei duce la creșterea valorii LCST cu 10°C, valoarea fiind apropiată de T_{Agregare} identificată pe curba de baleiaj de temperatură. Interesant de subliniat este faptul că anomaliile de comportament apar în domeniul de temperatură 50-57°C odată cu atingerea valorii de 60°C diametrul agregatelor stabilizându-se în regiunea 600-800 nm indiferent de concentrație. Acest comportament s-ar putea datora și arhitecturii deosebite a polimerului grefat, care este una de tip pieptene, catena de bază fiind însă foarte flexibilă.

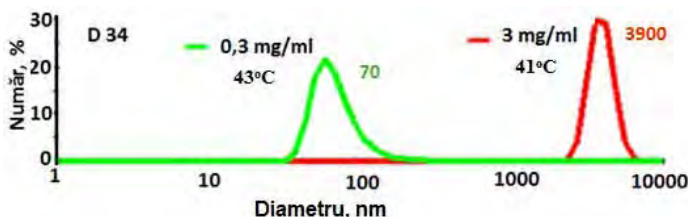


Figura VIII.8 Variația valorii LCST funcție de numărul agregatelor la LCST pentru proba D 34

Analizând datele prezentate în **Tabelul VIII.2** se observă faptul că valoarea LCST și diametrul hidrodinamic al agregatelor polimerice colapsate variază invers proporțional cu concentrația probei. De asemenea, LCST crește cu hidrofilicitatea sistemului polimeric sintetizat.

Tabelul VIII.2

Variația valorii LCST și a dimensiunii agregatelor în funcție de concentrația soluției

Probă	Denumire	Raport de copolimerizare	Conc. mg/ml	T_{LCST} (°C)	Diametru- Număr PDS, nm	
					$T < LCST$	la LCST
D 22	PSI-g-PNIPAM		3	31	15	88
			0,3	35	14	15
D 34	PSI-g-poli(NIPAM-g-DMA)	3 / 1	3	41	36	3900
			0,3	43	40	70
D 29	PSI-g-poli(NIPAM-g-DMA)	1,5 / 1	3	51	10	3160
			0,5	60	9	491
			0,3	60	9	190

VIII.1.2 Caracterizarea DLS a polisiloxanilor grefați cu catene termosensibile de tip PDMA

Grefarea PDMA s-a făcut pe catene polisiloxanice cu geometrie ciclică sau liniară. Testele reologice au evidențiat prezența a două fenomene diferite care apar în timpul procesului de încălzire și anume un colaps intramolecular urmat de o agregare intermoleculară.

Tabelul VIII.3

Influența structurii chimice asupra valorii LCST a polisiloxanilor grefați cu PDMA

Probă	Denumire	Grad de polimerizare	Reologie			DLS
			T_{Colaps} (°C)	$T_{Agregare}$ (°C)	$G' = G''$ (°C)	LCST (°C)
D14	$PSI_C-g-poli(DMA-co-AB)$	17 DMA/7 AB	-	58	63	27-29
D15	$PSI_L-g-poli(DMA-co-AB)$	7 DMA/4 AB	29	57	61	29
D16	$PSI_C-g-poli(DMA-co-MMA)$	3 DMA/1 MMA	50	66	78	50
D17	$PSI_L-g-poli(DMA-co-MMA)$	10 DMA/4 MMA	45	57	62	62
D20	$PSI_C-g-poli(DMA-co-MMA)$	25 DMA/12 MMA	49	64	70	50
D21	$PSI_L-g-poli(DMA-co-MMA)$	18 DMA/7 MMA	50	61	66	56
D30	$PSI_L-g-poli(DMA-co-AAm)$	1 DMA / 27 AAm	51	62	66	50

În **Tabelul VIII.3** sunt prezentate comparativ temperaturile de tranziție identificate prin teste de baleiaj de temperatură și prin măsurători DLS. Și de această dată există o concordanță bună cu rezultatele reologice, iar valorile LCST ale polimerilor sintetizați cresc cu hidrofilicitatea sistemului. Excepție

face proba D 14 pentru care fenomenul de colaps nu a putut fi observat pe curbele de baleiaj de temperatură.

Copolimerizarea DMA cu AB are drept rezultat obținerea unui copolimer cu o hidrofobicitate ceva mai ridicată, valorile LCST situându-se la aproximativ 29°C.

Pentru proba D15 PSIL-g-poli(DMA-co-AB) la temperatura de 29°C se observă o creștere a diametrului agregatelor de la 11 nm la 406 nm (**Figura VIII.11**).

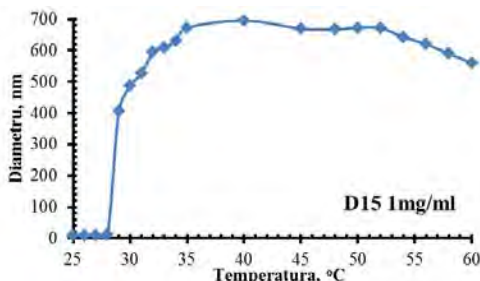


Figura VIII.11
 Variația diametrului agregatelor (Număr PDS) cu temperatura pentru proba D 15 (1mg/ml)

În **Figura VIII.13** este redată distribuția picurilor DLS corespunzătoare temperaturilor de 28 °C și respectiv 29°C (proba D 15).

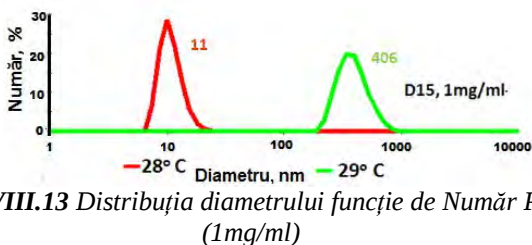


Figura VIII.13 Distribuția diametrului funcție de Număr PDS, D 15 (1mg/ml)

Prin copolimerizarea DMA cu MMA se obține un polimer cu o valoare LCST situată la 62°C. Atât diametrul mediu Z cât și DCR (intensitatea luminii difuzate) cresc ca urmare a formării agregatelor de dimensiuni mai mari, așa cum se poate observa și din **Figura VIII.16**.

Datorită gradului de polimerizare mai mare pe catenele laterale modificările de diametru ale agregatelor corespunzătoare probei D 21 sunt vizibile și pe curbele numerice. Pe curba numerică se pot diferenția temperatura de colaps intramolecular (micelar) la 55°C și temperatura de agregare a micelilor colapsate la 60°C. De asemenea există și o bună concordanță cu rezultatele

obținute din testul de baleiaj de temperatură, așa cum se poate observa și din **Figura VIII.19**.

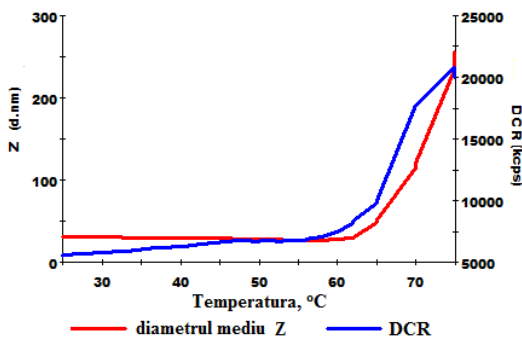


Figura VIII.16

Variația diametrului mediu Z și a intensității luminii difuzate, pentru o soluție corespunzătoare probei D17 (3mg/ml)

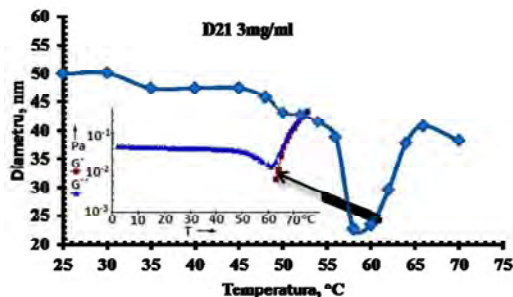


Figura VIII.19

Distribuția diametrului hidrodinamic (Număr PDS) funcție de temperatură pentru o soluție D 21 (3 mg/ml).

În general valoarea LCST corespunzătoare copolimerilor cu MMA, determinată prin măsurători DLS este apropiată ca valoare de temperatura de colaps obținută pe curbele reologice, excepție făcând proba D 17 pentru care aceasta coincide cu temperatura la care are loc intersecția modulelor vâscoelastice.

VIII.1.3 Concluzii

Grefarea catenelor termosensibile de PNIPAM și respectiv PDMA pe catenă de bază polisiloxanică hidrofobă duce la obținerea unor noi clase de polimeri termosensibili a căror valoare LCST poate fi ajustată prin intermediul unor reacții de copolimerizare cu comonomeri hidrofilii sau hidrofobi.

Testele de difuzie a luminii în regim dinamic confirmă caracterul termosensibil al polimerilor sintetizați. S-a găsit o bună concordanță între valoarea LCST determinată prin metoda DLS și temperatura de colaps,

respectiv de agregare, identificată în urma testelor reologice de baleiaj de temperatură.

Pentru polimerii ce conțin catene laterale termosensibile de PNIPAM valorile LCST determinate prin măsurători DLS sunt apropiate de cele identificate în urma testelor reologice, diferența de 1-2°C datorându-se tehnicilor diferite de lucru. Tehnica DLS calculează diametrul hidrodinamic al agregatelor polimerice funcție de intensitatea luminii difuzate de probă pe baza ecuației Stokes-Einstein ⁴² în timp ce metoda reologică măsoară variația parametrilor vâscoelastici cu temperatura, ca urmare a schimbărilor conformaționale ce au loc la încălzire.

Excepție face proba D 31, pentru care diferența dintre colaps și valoarea LCST este de 7°C. Această probă este puternic hidrofilă datorită catenelor lungi de PAAm, polimer ce nu prezintă termosensibilitate, ceea ce duce la creșterea valorii LCST. În aceste condiții, forțele de forfecare grăbesc fenomenul de colaps.

De asemenea s-a observat și o dependență a valorii LCST de concentrația soluției polimerice, acesta crescând odată cu diluția. Diametrul agregatului polimeric după atingerea valorii LCST crește odată cu concentrația, iar o viteză de încălzire mai mare duce la obținerea unor agregate polimerice mici, sistemele colapsate neavând timp suficient pentru a se asocia în agregate de dimensiuni mari. Excepțând proba D 31, la atingerea valorii LCST soluțiile polisiloxanilor grefați cu PNIPAM se tulbură având loc o precipitare a polimerului.

Caracterul hidrofil al PDMA și valoarea ridicată LCST a acestuia va avea ca efect o creștere a valorii LCST corespunzătoare copolimerilor NIPAM/DMA. Hidrofilicitatea ridicată a polimerilor obținuți face ca modificările de diametru și de intensitate a luminii difuzate (DCR) să fie mai puțin intense la atingerea LCST, la unele probe întâlnindu-se modificări evidente doar a diametrelor date de Intensitate PDS (probele D16 și D 17). A fost observată o corelare mai bună a metodelor DLS și reologice pentru polimerii cu structură ciclică.

Flexibilitatea ridicată a catenei polisiloxanice liniare combinată cu efectul forțelor de forfecare face ca pe curbele reologice tranziție de fază să apară mai repede. După atingerea LCST acești polimeri rămân solubili, având însă loc modificări de diametru ale agregatelor urmate de o aglomerare a acestora.

Probele D 14 și D 15 constituie o excepție. Hidrofobicitatea crescută a PAB comparativ cu PMMA face ca acești polimeri să precipite din soluție la 29°C.

Ca urmare a rezultatelor obținute prin măsurătorile DLS și a corelării acestora cu determinările reologice și de fluorescență propunem un model de comportament a sistemului în momentul încălzirii soluției polimerice, acesta fiind reprezentat schematic în **Figura VIII.20**. În soluție apoasă, la o anumită concentrație, polimerul amfifil se autoasamblează în micelle (sau agregate de dimensiuni mai mici) cu miez hidrofob și înveliș hidrofil. La atingerea valorii LCST are loc ruperea legăturilor de hidrogen dintre grupele de tip acrilamidic și apă ceea ce are ca efect colapsul catenelor laterale (grefate) și trecerea la o formă globulară. Crescând temperatura în continuare, sistemele colapsate se asociază în agregate intermoleculare de dimensiuni mari. În funcție de structura chimică a polimerului amfifil, după atingerea valorii LCST, soluția se transformă într-o suspensie fină de polimer (cazul probelor cu un caracter hidrofob mai pronunțat) sau în agregate/micelle colapsate (cazul sistemelor mai hidrofile, care rămân solubile și după atingerea valorii LCST).

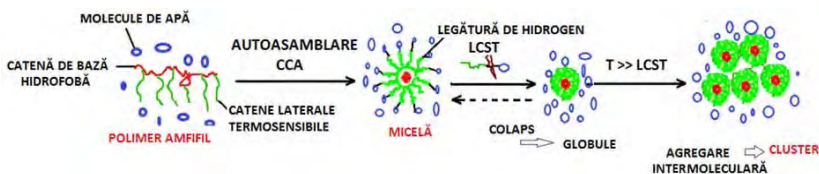


Figura VIII.20 Comportamentul polimerilor termosensibili în soluție

Schimbările conformaționale ce au loc la încălzirea sistemului sunt reversibile. La răcire are loc rehidratarea catenelor polimerice termosensibile urmată după caz de „umflarea” micelilor sau solubilizarea polimerului în apă urmată de auto-asamblarea polimerului sub formă de agregate/micelle polimerice. Pentru fiecare din soluțiile polimerice analizate s-a determinat diametrul hidrodinamic al agregatului și după răcirea probei până la temperatura de 25°C, valorile obținute fiind apropiate de măsurătorile efectuate înainte de încălzirea sistemului.

VIII.2. Variația intensității luminii laser difuzate de soluțiile polimerice termosensibile în timpul încălzirii

În cadrul acestui studiu a fost măsurată în timp real variația intensității cu care o soluție polimerică difuzează lumina la încălzire. Experimentele au fost realizate în cadrul stagiului de cercetare la CEA –Franța, pe un echipament construit în cadrul Laboratorului LIST, alcătuit dintr-o sursă de iradiere laser,

lumina străbătând apoi cuva cu probă de analizat așezată în contact cu o placă de încălzire. Lumina laser difuzată trece printr-un filtru optic, este captată apoi de o fotodiodă, transmisă unui amplificator, fiind comparată apoi cu semnalul de referință. Informațiile sunt transmise unui computer, care reprezintă grafic variația intensității în timp, la intervale de o secundă sau o jumătate de secundă, în funcție de tipul de probă. Temperaturile la care se fac determinările sunt setate manual, astfel încât fiecărei temperaturi să i se poată atribui variația intensității luminii difuzate, în timp real.

VIII.2.1 Caracterizarea polisiloxanilor grefați cu PNIPAM

Pentru proba D 22 (PSI-g-PNIPAM) s-a studiat variația în intensității luminii difuzate de soluția polimerică pe intervalul 25-33°C. La fiecare temperatură setată proba a fost menținută un interval de timp suficient pentru a vedea cum variază intensitatea în timp. Astfel între 25 °C și 32°C intensitatea rămâne constantă iar la 33°C , după aproximativ 34 de minute de la începerea testului, se observă o creștere continuă a intensității luminii difuzate de probă (**Figura VIII.22**). Experimentul a fost derulat pe un interval de 7 ore. Creșterea intensității este dată de creșterea diametrului agregatelor.

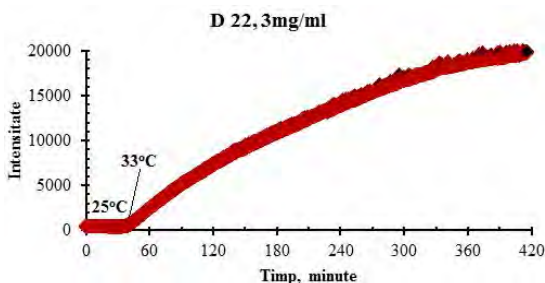


Figura VIII.22
Variația intensității în timp, pe intervalul de temperatură 25-33 °C, pentru o soluție D 22 (3mg/ml)

Rezultatele obținute prin această metodă sunt apropiate ca valoare celor determinate prin metoda DLS, diferențele de 2-4°C fiind puse pe seama tehnicii diferite de analiză.

VIII.2.2 Caracterizarea polisiloxanilor grefați cu PDMA

Dintre polimerii polimerii grefați cu lanțuri PDMA, cel mai pronunțat caracter termosensibil îl au copolimerii cu DMA/AB, respectiv probele D 14 și D 15. Acestea, la cald, precipită din soluție ceea ce are ca efect o creștere puternică a intensității luminii difuzate de probă. În **Figura VIII.27** sunt redată

imaginile surprinse în timpul testului de difuzie laser în cazul soluției corespunzătoare probei D 14, de concentrație 1mg/ml. Se poate observa o reducere a gradului de transparență al soluției polimerice în timpul încălzirii. De asemenea, după 28°C este vizibilă și difuzia razei laser care străbate proba.



Figura VIII.27 Comportamentul la cald a unei soluții D 14, 1mg/ml

Reprezentând intensitatea radiației laser difuzate în funcție de temperatură se poate observa o creștere a valorilor începând cu temperatura de 28°C.

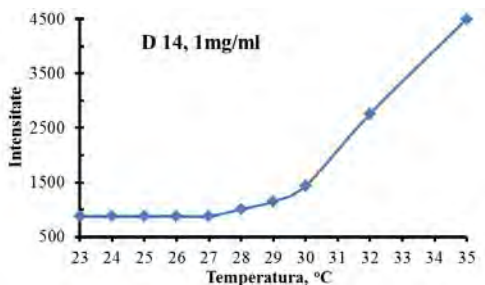


Figura VIII.27
Variația intensității
luminii difuzate de probă cu
temperatura, pe domeniul 23-
35°C, pentru o soluție D 14 (1
mg/ml)

VIII.2.3 Concluzii

Studiile de difuzie a luminii în timp real confirmă încă o dată caracterul termosensibil al polimerilor sintetizați. Deoarece încălzirea probei se face prin contactul cuvei cu o placă de încălzire, apar unele diferențe între temperatura măsurată și temperatura reală a probei, cu toate că s-a folosit și un sistem de agitare. Așa se explică diferențele dintre valorile LCST obținute prin această metodă și cele evaluate prin metoda DLS.

Metoda a dat rezultate mai bune pentru probele care sedimentează la cald. Deși s-a înregistrat o creștere a intensității lumii difuzate cu temperatura și în cazul copolimerilor cu MMA rezultatele obținute pentru valorile LCST nu au putut fi corelate cu cele obținute prin tehnica DLS, aparatura fiind mai puțin sensibilă la modificarea diametrului micelilor termosensibile cu temperatura.

Unul din avantajele acestei metode este acela că permite observarea vizuală a probei în timpul testului. Metoda se pretează mai bine pentru înregistrarea evoluției intensității luminii difuzate de probă în timp la temperaturi prestabilite, comparativ cu identificarea valorii LCST. Metoda permite corelația dintre variația intensității și modificarea diametrului agregatelor polimerice în timp. Astfel, se poate observa dacă diametrul agregatelor care precipită crește în timp (D 22), dacă proba sedimentează (D 29 și D 34) sau dacă diametrul agregatelor crește până la o valoare maximă și apoi rămâne constant (cazul copolimerilor DMA/acrilați).

Modificările conformaționale ce au loc la încălzirea soluțiilor polimerice sunt reversibile.

Capitolul X. Concluziile tezei de doctorat

În urma studiilor dezvoltate în cadrul tezei de doctorat se pot trage următoarele concluzii generale:

- Au fost sintetizați polimeri sensibili la stimuli externi (de natură termică), prin grefarea pe catene polisiloxanice flexibile a unor segmente. S-au folosit două tipuri de arhitecturi ale catenelor polisiloxanice de bază: *ciclice* pentru obținerea unor polimeri de tip stea și *liniare* pentru obținerea de polimeri grefați tip pieptene. Structura chimică a segmentelor grefate a fost de tip homopolimer (PNIPAM, PDMA) sau copolimer (NIPAM/DMA, NIPAM/AB, NIPAM/MMA, NIPAM/AAm, DMA/AB, DMA/MMAM, DMA/AAm) în scopul modificării controlate a valorilor LCST. Confirmarea structurilor chimice a polimerilor sintetizați, precum și calcularea gradelor de polimerizare și a maselor moleculare s-a realizat cu ajutorul spectroscopiei ¹H-RMN.
- Sinteza polimerilor a fost efectuată utilizând tehnica SET-LRP, un tip de polimerizare foarte recent dezvoltată pe plan mondial, care permite obținerea unor lanțuri macromoleculare cu arhitecturi bine controlate, mase moleculare predefinite și polidispersități reduse. Drept grupare activă în procesul de polimerizare s-a utilizat clorobenzilul conectat în catena laterală a polisiloxanilor.
- Polimerii sintetizați prezintă o stabilitate termică rezonabilă, procesele de degradare propriu-zisă începând la temperaturi de peste 120°C. Această valoare este suficient de ridicată, având în vedere domeniile de aplicație vizate și care presupun utilizarea soluțiilor apoase până la temperaturi de

maxim 80°C. Din punct de vedere al procesului de degradare s-a constatat că acesta se derulează în mai multe trepte, în funcție de structura chimică și de arhitectura lanțului. Viteza maximă de degradare a tuturor polimerilor sintetizați este atinsă în jurul temperaturii de 400°C.

- Analizele DSC au permis punerea în evidență a tranzițiilor de fază vitroase, situate la temperaturi cu prinse între 25 și 103°C, excepție fiind proba PSI-g-poli(NIPAM-co-AAm) al cărei T_g este la -1°C. Structura chimică a polimerului, masa moleculară a acestuia și gradul de polimerizare influențează semnificativ valoarea T_g în timp ce arhitectura catenei de bază joacă un rol secundar. Prin alegerea anumitor perechi de comonomeri și prin modificarea rapoartelor de copolimerizare dintre aceștia, putem controla valoarea T_g a polimerului.
- Au fost efectuate și studii DSC ale soluțiilor polimerice apoase în vederea identificării LCST. Această metodă poate fi folosită doar în cazul compușilor care se separă din soluție după atingerea valorii LCST.
- Polimerii termosensibili sintetizați au un caracter amfifil. Din acest punct de vedere au fost sintetizate două tipuri de catene: în cadrul primei categorii segmentele hidrofobe sunt constituite din catenele polisiloxanice, iar cele hidrofile sunt lanțurile grefate de tip PNIPAM, PDMA, sau copolimeri ai acestora cu AAm; în cadrul celei de a doua categorii segmentele hidrofobe rămân aceleași, dar, catenele grefate vor avea pe ansamblu un caracter amfifil, indus prin intercalarea unor unități structurale de tip butil-acrilat, sau metil-metacrilat. Această categorie de micle cu strat exterior amfifil în totalitate sunt foarte rar întâlnite în literatură.
- Toți polimerii sintetizați prezintă capacitatea de a se autoasambla în soluție apoasă generând agregate/micle cu miez hidrofob și înveliș termosensibil. Cu ajutorul spectroscopiei de fluorescență s-au determinat valorile concentrațiilor critice de agregare, acestea variind în intervalul 6×10^{-2} - $1,5 \times 10^{-1}$, în funcție raportul hidrofob/hidofil corespunzător sistemului. Din punct de vedere structural, prezența catenelor polisiloxanice flexibile aduce un caracter de noutate pentru polimerii sintetizați în cadrul tezei.
- Procesul de agregare și dimensiunea agregatelor sunt influențate atât de arhitectura catenei de bază cât și de lungimea catenelor laterale grefate pe lanțul polisiloxanic. Studiile DLS efectuate la temperatura camerei confirmă prezența agregatelor polimerice în soluție apoasă. Agregatele formate au dimensiuni situate pe un interval destul larg (6-52 nm funcție de Număr PDS

și 12-127 funcție de Intensitate PDS), mai mari pentru polisiloxanii ce au grefate catene de PDMA. Diametrul acestora este în mică măsură influențat de concentrația soluțiilor polimerice, în schimb polidispersitatea sistemului crește odată cu gradul de diluție.

- Evidențierea caracterului termosensibil și determinarea valorii LCST prin intermediul studiilor reologice prezintă un caracter de noutate, permițând propunerea unei noi metode de caracterizare a soluțiilor polimerice termosensibile. Comportamentul reologic al polimerilor la încălzire este influențat într-o mare măsură de natura catenei termosensibile grefate. Caracterul termosensibil a fost evidențiat prin teste de baleiaj de temperatură în regim oscilatoriu și în regim rotațional, teste de baleiaj de frecvență și teste de curgere la temperaturi situate atât înainte cât și peste valoarea LCST.
- Polimerii din clasa PSI-g-PDMA formează la cald sub influența forțelor de forfecare direct agregate polimerice, care duc la o creștere a vâscozității sistemului. În cazul copolimerilor de tipul PSI-g-poli(DMA-co-MMA) în timpul procesului de încălzire apar două fenomene distincte și anume, un colaps al agregatelor urmat de o aglomerare a acestora. Polimerii din această clasă formează în soluție apoasă agregate termosensibile cu miez hidrofob și înveliș amfifil. La temperaturi situate înainte de colaps, catenele de PDMA sunt hidratate iar diametrul agregatelor este mai mare. Pe măsura încălzirii sistemului legăturile de hidrogen dintre polimer și apă se rup, ceea ce duce la scăderea vâscozității sistemului. În momentul colapsului, polimerul adoptă o formă globulară compactă în scopul minimizării suprafeței de contact cu apa. Efectul este cel de scădere a vâscozității sistemului. Continuând încălzirea, agregatele colapsate se asociază, fapt reflectat prin creșterea vâscozității soluției polimerice. Acești polimeri rămân solubili în soluție apoasă, caracterul termosensibil manifestându-se prin modificări conformaționale ale agregatelor/micelilor polimerice. Fenomenul de colaps poate fi asociat cu prezența LCST, cauza fiind aceeași: deshidratarea catenelor laterale.
- Comportarea polisiloxanilor grefați cu NIPAM/DMA este diferită comparativ cu sistemele anterioare. Acești polimeri precipită la cald din soluție. În funcție de structura chimică și de raportul hidrofil/hidrofob asistăm la două tipuri de comportamente: fie o succesiune a celor două procese (colaps urmat de o aglomerare a agregatelor), fie o dezvoltare simultană a lor. La valori mari ale rapoartelor de copolimerizare NIPAM/DMA, polimerii formează direct agregate stabile, care duc la creșterea vâscozității soluției polimerice (colapsul

ne fiind vizibil pe curbele reologice). În schimb la un raport mai mic NIPAM/DMA în momentul atingerii valorii LCST asistăm la o precipitare a polimerului din sistem sub forma unor particule fine, care odată cu creșterea temperaturii cresc în dimensiune, se asociază și duc la o creșterea vâscozității.

- Cu ajutorul studiilor Rheo-SALS s-au obținut mai multe informații referitoare la modul de organizare a sistemelor. S-a putut observa astfel o creștere a intensității luminii difuzate și a parametrilor vâscoelastici cu temperatura. Corelând structura chimică cu comportamentul reologic se pot obține informații deosebit de valoroase din punctul de vedere al modului de proiectare al polimerilor astfel încât să obținem proprietăți predefinite.
- Tehnica DLS confirmă caracterul termosensibil al polimerilor amfifili, temperaturile LCST găsite prin această metodă fiind apropiate sau egale cu temperaturile de tranziție identificate pe curbele reologice. Cele câteva excepții (copolimerii DMA cu acilați, grefați pe polisiloxan liniar) demonstrează faptul că forțele de forfecare joacă un rol important asupra comportării soluțiilor polimerice la încălzire, mai ales în cazul probelor cu un caracter hidrofil ridicat. În cazul acestora, forțele de forfecare grăbesc fenomenele de asociere.
- Caracterul hidrofil al segmentelor termosensibile de tip PDMA atenuează modificările de diametru a agregatelor și implicit de intensitate a luminii difuzate (DCR) în momentul atingerii valorii LCST. A fost observată o corelare mai bună a valorii LCST găsită prin metoda DLS cu valoarea T_{colaps} identificată pe curbele reologice în cazul polimerii cu arhitectură tip stea.
- Măsurătorile DLS efectuate în cazul soluțiilor polimerice de diferite concentrații au evidențiat o creștere a valorii LCST odată cu creșterea cu gradului de diluție al probei. De asemenea, dacă la 25°C diametrul agregatelor nu este influențat decât într-o mică măsură de concentrația soluției, după atingerea valorii LCST diametrul hidrodinamic crește odată cu creșterea concentrației de polimer.
- S-a constatat și o oarecare influență a vitezei de încălzire asupra diametrului agregatelor, la o viteză de încălzire mai mică, după atingerea valorii LCST, constatându-se formarea unor agregate de dimensiuni mai mari.
- Ca urmare a rezultatelor obținute prin măsurătorile DLS și a corelării acestora cu determinările reologice și de fluorescență s-a propus un mecanism care încearcă să explice fenomenele care apar la încălzirea soluțiilor. Polimerii cu o hidrofobicitate mai ridicată precipită din soluție în momentul atingerii

valorii LCST, diametrul precipitatelor crescând odată cu creșterea temperaturii. În general acesta este cazul polimerilor cu catene laterale de tip PNIPAM (homopolimer sau copolimeri). Polimerii cu un caracter mai hidrofil rămân solubili în apă pe tot intervalul de temperatură studiat. La atingerea valorii LCST drept urmare a deshidratării învelișului termosensibil al agregatelor/micelilor, asistăm la fenomene de colaps urmate de asocierea agregatelor sub formă de clusteri.

- Studiile de difuzie a luminii în timp real efectuate pe un sistem construit în laborator (CEA, Saclay Franta) confirmă încă o dată caracterul termosensibil al polimerilor sintetizați. Aceasta metodă permite și observarea directă (vizuală) a soluțiilor polimerice în timpul încălzirii. Metoda se pretează mai bine pentru înregistrarea evoluției intensității luminii difuzate de probă în timp la temperaturi prestabilite, decât pentru determinarea valorii LCST.
- Deși numeroase date de literatură relatează faptul că PDMA este un polimer puternic hidrofil care nu prezintă LCST (fiind folosit de regulă doar pentru ajustarea valorii LCST a altor polimeri cu caracter termosensibil cum ar fi PNIPAM), studiile efectuate în cadrul tezei pe soluții de polisiloxani grefați cu PDMA au scos în evidență comportamentul termo-sensibil al polimerului grefat.
- Toate fenomenele care au loc la atingerea valorii LCST sunt complet reversibile.
- Grefarea pe un lanț polisiloxanic substituit cu grupe nitrofenolice a segmentelor de tip PDMA duce la obținerea unui polimer termodilatant, asociatele polimerice apărând la încălzire numai sub acțiunea forțelor de forfecare.
- Datorită caracterului amfifil și al proprietăților termosensibile, polimerii sintetizați ar putea fi folosiți la încapsularea de substanțe active. Biocompatibilitatea polimerului suport este un alt motiv în plus pentru ca acești compuși să fie utilizați în domeniul biomedical.

Memoriu de activitate științifică

Lucrări publicate sau în curs de publicare în reviste cu factor de impact:

1. I. Moleavin, C. Ibănescu, A. Hodorog-Rusu, E. Peptu, F. Doroftei, N. Hurduc, **Amphiphilic azopolymers capable to generate photo-sensitive micelles**,

Central European Journal of Chemistry, 9(6), 2011, 1117-1125, DOI: 10.2478/s11532-011-0102-y

2. Anca Daniela Rusu (Hodorog), Constanta Ibănescu, Maricel Danu, Bogdan C. Simionescu, Licinio Rocha, Nicolae Hurduc, **Thermo-sensitive polymers based on graft polysiloxanes**, *Polymer Bulletin* (trimis spre publicare)
3. Anca Hodorog (Rusu), Elena Resmeriță, Vlad Hurduc, Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, **Stimuli responsive graft polysiloxanes**, *Revue Roumaine de Chimie* (în curs de publicare)
4. Anca Daniela Rusu (Hodorog), Constanta Ibanescu, Ioana Moleavin, Licinio Rocha, Nicolae Hurduc, **Thermo-responsiveness of PDMA-graft polysiloxanes**, *Central European Journal of Chemistry* (în curs de publicare)
5. C. Ibănescu, A. Rusu, B.C. Simionescu, L. Rocha, N. Hurduc, **Rheological monitoring of associative/diasociative processes for thermo sensitive polymers**, *Macromolecules* (în curs de publicare)

Lucrări publicate în volume de specialitate:

6. Elena-Luiza Epure, Anca Hodorog, Nicolae Hurduc, Elena Țăran, Anh V. Nguyen, **Materiale foto-sensibile cu structură azo-polisiloxanică aplicabile în nanomanipularea biomoleculelor**, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, volum de lucrări: Materiale și procese inovative* 2008, pag. 127-131, ISBN 978-973-621-255-0
7. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Iulian Nor, Nicolae Hurduc, Constanța Ibănescu, **Thermosensitive copolymers obtained by living radical polymerization**, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași*, Tomul LV(LIX), Fasc. 4, 2009, pag 191-198, (CNCSIS B+) ISSN 0254-7104
8. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Gabriela Lisa, Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, **Thermo-sensitive graft polysiloxanic micelles** *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași*, Tomul LVII (LXI), Fasc. 3, 2011, (CNCSIS B+) ISSN 0254-7104

Participări la Manifestări Științifice

1. Moleavin I, Epure L, Grama S, Raicu A, Hodorog A, Resmeriță AM, Nor I, Hurduc V, Hurduc N., **Azo-polysiloxanes for complex photo-sensible supramolecular systems**, 1^{er} Colloque Franco-Roumain en Chimie Moleculaire, 10–11 December 2009 Toulouse, Franța.
2. Iulian Nor, Ioana Moleavin, Anca Hodorog (Rusu), Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, **Synthesis by ATRP technique of some grafted polymers**

- sensitive to external stimuli**- International Conference an Material Science and Engineering, BraMat, 26-28 February 2009, Braşov, România
3. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Iulian Nor, Nicolae Hurduc, Constanţa Ibănescu, **Thermo-sensitive amphiphilic systems based on poly (dimethylacrylamide) obtained by living radical polymerization (ATRP)**, Al 9-Lea Simpozion Internaţional de Produse Cosmetice şi Aromatizante “Cosmetologia – Domeniu Multidisciplinar”, 2-5 iunie 2009, Iaşi, România.
 4. I. Nor, A. D. Hodorog (Rusu), M. Danu, V. Hurduc, G. Lisa, M. Bercea, C. Ibănescu, **Rheological properties of modified polysiloxanes sensitive to external stimuli**, Second Cristofor I. Simionescu Symposium, , Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, 2-3 Iunie 2009, Iaşi, România.
 5. E.-L. Epure, I. Moleavin, A.-M. Resmeriţă, S. Grama, A. Raicu, A. Hodorog, I. Nor, N. Hurduc, „ **Light-stimuli polymeric systems, with potential applications in biology** ”, NanoRomânia 2009, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, 2-5 iunie 2009, Iaşi, România.
 6. A. (Rusu), I. Rotaru, I. Nor, C. Ibănescu, N. Hurduc, **Thermo-sensitive polymers with potential applications in drug delivery systems**, „EUROINVENT 2010”, 7-9 mai 2010, Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Iaşi, România.
 7. Resmeriţă Elena, Hodorog (Rusu) Anca Daniela, Hurduc Nicolae, **Polisiloxani modificaţi sensibili la stimuli optici şi termici cu potenţiale aplicaţii în biologie**, 12-14 mai 2010, Sesiunea ştiinţifică studenţească-Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Iaşi, România.
 8. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Iulian Nor, Nicolae Hurduc, Constanţa Ibănescu, **Polimeri grefaţi sensibili la stimuli termici obţinuţi prin polimerizare radicalică vie**, Zilele Academice Iaşene, 8-10 octombrie 2009, Iaşi, România.
 9. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Iulian Nor, Nicolae Hurduc, Constanţa Ibănescu, **Copolimeri termosensibili obţinuţi prin polimerizare radicalică vie**, Zilele Facultatii De Inginerie Chimica şi Protecţia Mediului, Ediţia a VI-a „Noi Frontiere în Chimie şi Inginerie Chimică”, 18-20 noiembrie 2009, Iaşi, România-comunicare orală
 10. Anca Daniela Hodorog (Rusu), Silvia Grama, Gabriela Lisa, Constanţa Ibănescu, Nicolae Hurduc, **Photo and thermo-sensitive micelles**, Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Ediţia a VII-a „90 de ani de la naşterea academicianului Cristofor Simionescu”, 17-19 nov. 2010, Iaşi, România –comunicare orală

11. I. Moleavin, L. Epure, S. Grama, A. Rusu, A. Raicu, L. Rocha, C. Ibanescu, N. Hurduc, **Stimuli responsive polymeric systems, with potential applications in biology**, Journées de chimie organométallique, supramoléculaire et catalyse, Academia Română, 14-15 Aprilie 2011, București, România.
12. Anca Hodorog (Rusu), Elena Resmeriță, Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, Stimuli Responsive Graft Polysiloxanes, La a 10-a Conferința de Chimia Coloizilor și Suprafețelor, cu participare internațională, Universitatea Dunărea de Jos, 9-11 iunie 2011, Galați, România.
13. Elena Resmerita, Anca Rusu (Hodorog), Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, **Double responsive graft Polysiloxanes**, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VIII-a „Materiale și procese inovative”, 16-18 noiembrie 2011, Iași, România.

Premii

- ❑ **medalie de aur** „EUROINVENT 2010” –lucrarea: A. (Rusu), I. Rotaru, I. Nor, C. Ibănescu, N. Hurduc, Thermo-sensitive polymers with potential applications in drug delivery systems
- ❑ Premiu **„For the best poster presentation”** Conferința de chimia coloizilor și suprafețelor, cu participare internațională, Universitatea Dunărea De Jos din Galați, iunie 2011 –lucrarea: Anca Hodorog (Rusu), Elena Resmeriță, Constanța Ibănescu, Nicolae Hurduc, Stimuli Responsive Graft Polysiloxanes

Proiecte de cercetare

Azopolimeri fotosensibili pentru aplicații biologice (BIO-AZO), Capacități modulul III C1-01/2010, membru echipă 2010-2011

Stagii de cercetare

Comisariatul de Energie Atomică CEA-Saclay, Franța, perioada 3 .03.2011-31.05.2011

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

-
- ¹ Gil E.S., Hudson S. M., Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates, Prog. Polym. Sci., 29, 1173–1222 (2004)
 - ² Aseyev V., Hietala S., Laukkanen A., Nuopponen M., Confortini O., Du Prez F. E., Tenhu H. , Mesoglobules of thermoresponsive polymers in dilute aqueous solutions above the LCST, Polymer 46, 7118–7131, (2005)

-
- ³ Badiger M.V., Wolf B.A., Shear Induced Demixing and Rheological Behavior of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide), *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 600–606. (2003)
- ⁴ Zhu W., Nese A., Matyjaszewski K., Thermoresponsive Star Triblock Copolymers by Combination of ROP and ATRP: From Micelles to Hydrogels, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 1942–1952 (2011)
- ⁵ Yin W., Yang H., Zhang X., Wang Z., Ding Y., Zhang G., Cheng R., Investigation of the Self-Association Behavior of a Thermosensitive Copolymer with Lower Critical Solubility Temperature near Human Heat by Dynamic Laser Light Scattering, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 583–588 (2005)
- ⁶ Shi X.Y., Li J.B., Sun C.M., Wu S.K., Water-Solution Properties of a Hydrophobically Modified Poly(N-isopropylacrylamide), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, 247–255 (2000)
- ⁷ Babic M., Horak D., Poly(N,N-dimethylacrylamide)-Based Microspheres Prepared by Heterogeneous Polymerizations, *Macromol. React. Eng.*, 1, 86–94 (2007)
- ⁸ Barker I.C., Cowie J.M.G., Huckerby T.N., Shaw D.A., Soutar I., Swanson L., Studies of the “Smart” Thermoresponsive Behavior of Copolymers of *N*-Isopropylacrylamide and *N,N*-Dimethylacrylamide in Dilute Aqueous Solution, *Macromolecules*, 36 (20), pp 7765–7770 (2003)
- ⁹ Ranganathan K., Deng R., Kainthan R. K., Wu C., Brooks D.E., Kizhakkedathu J.N., Synthesis of Thermoresponsive Mixed Arm Star Polymers by Combination of RAFT and ATRP from a Multifunctional Core and Its Self-Assembly in Water, *Macromolecules*, 41 (12), pp 4226–4234 (2008)
- ¹⁰ Pietrasik J., Sumerlin B.S., Lee R.Y., Matyjaszewski K., Solution Behavior of Temperature-Responsive Molecular Brushes Prepared by ATRP, *Macromol. Chem. Phys.*, 208, 30–36 (2007)
- ¹¹ Fischer F., Zufferey D., Tahocesa R., Lower critical solution temperature in superheated water: the highest in the poly(N,N-dialkylacrylamide) series, *Polymer International*, Vol.60, Issue 8, pp 1259–1260 (2011)
- ¹² Francis M.F., Cristea M., Winnik F. M., Polymeric micelles for oral drug delivery: Why and how, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, No. 7–8, pp. 1321–1335 (2004).
- ¹³ Li G., Guo L., Ma S., Self-Assembly and Drug Delivery Behaviors of Thermosensitive poly(*t*-butyl acrylate)-*b*-poly (N-isopropylacrylamide) Micelles *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 1364–1368 (2009)
- ¹⁴ Tegeli V.S., Thorat Y.S., Shivsharan U.S., Chougule G.K., Gajeli G.B., Kumbhar S.T., A treatise on theory and applications of thermoreversible polymers, *International Journal of Drug Formulation & Research*, Vol. 2(2) 154–175 (2011)
- ¹⁵ Ho K.M., Li W.Y., Wong C.H., Li P., Amphiphilic polymeric particles with core–shell nanostructures: emulsion-based syntheses and potential applications, *Colloid Polym Sci* 288:1503–1523 (2010)
- ¹⁶ Pietsch C., Schubert U.S., Hoogenboom R., Aqueous polymeric sensors based on temperature-induced polymer phase transitions and solvatochromic dyes, *Chem. Commun.*, 47, 8750–8765 (2011)

-
- ¹⁷ Lu Y., Proch S., Schrinner M., Drechsler M., Kempe R., Ballauff M., Thermosensitive core-shell microgel as a “nanoreactor” for catalytic active metal nanoparticles. *J Mater Chem* 19:3955–3961 (2009)
- ¹⁸ Rosen B.M., Percec V., A Density Functional Theory Computational Study of the Role of Ligand on the Stability of CuI and CuII Species Associated with ATRP and SET-LRP, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, 4950–4964 (2007)
- ¹⁹ Rosen B.M., Percec V., A Density Functional Theory Computational Study of the Role of Ligand on the Stability of CuI and CuII Species Associated with ATRP and SET-LRP, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, 4950–4964 (2007)
- ²⁰ S. Fleischmann, V. Percec, Synthesis of Well-Defined Photoresist Materials by SET-LRP, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 48, 2251–2255 (2010)
- ²¹ Barthelmesa G., Pratsinisa S.E., Buggisch H., Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation, *Chemical Engineering Science*, 58, 2893–2902 (2003)
- ²² Moleavin I., Grama S., Carlescu I., Scutaru D., Hurdud N., Photosensitive micelles based on polysiloxanes containing azobenzene moieties, *Polym. Bull.* 65:69–81(2010)
- ²³ Rusu (Hodorog) A.D., Ibănescu C., Danu M., Simionescu B.C., Rocha L., Hurdud N., Thermo-sensitive polymers based on graft polysiloxanes, *Polymer Bulletin* (2011) (trimis spre publicare)
- ²⁴ Ioana Moleavin, Constanta Ibanescu, Anca Hodorog-Rusu, Ecaterina Peptu, Florica Doroftei, Nicolae Hurdud, Amphiphilic azopolymers capable to generate photo-sensitive micelles, *Central European Journal of Chemistry*, 9 (6) 1117-1125 (2011)
- ²⁵ A. (Rusu), I. Rotaru, I. Nor, C. Ibănescu, N. Hurdud, Thermo-sensitive polymers with potential applications in drug delivery systems, „EUROINVENT 2010”, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, România (2010)
- ²⁶ Moleavin I., Epure L., Grama S., Rusu A., Raicu A., Rocha L., Ibanescu C., Hurdud N., Stimuli responsive polymeric systems, with potential applications in biology, *Journées de chimie organométallique, supramoléculaire et catalyse*, Academia Română, București, România (2011)
- ²⁷ Yu Y.Y., Tian F., Wei C., Wang C.C., Facile Synthesis of Triple-Stimuli (photo/pH/thermo) Responsive Copolymers of 2-Diazo-1,2-naphthoquinone-Mediated Poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethylacrylamide), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.47, No.11, 2763-2773 (2009)
- ²⁸ Aubry T., Bossard F., Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer, *Journal of Rheology*, 47 / Issue 2, 577 (2003)
- ²⁹ Zhang X., Zhou L., Zhang X., Dai H., Synthesis and Solution Properties of Temperature-Sensitive Copolymers Based on NIPAMM, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 1099–1105 (2010)

-
- ³⁰ Wang Y., Feng Y., Wang B., Lu Z., A Novel Thermoviscosifying Water-Soluble Polymer: Synthesis and Aqueous Solution Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 3516–3524 (2010)
- ³¹ Seetapan N., Mai-ngam K., Plucktaveesak N., Anuvat Sirivat, Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer, *Rheol Acta*, 45, 1011–1018 (2006)
- ³² Lauger J., Heyer P., Pfeifer G., A new integrated Rheo Small Angle Light Scattering (Rheo-SALS) device, *Annual transactions of the nordic rheology society*, vol. 12 (2004)
- ³³ Pamies R., Zhua K., Kjoniksen A.L., Knudsen K.D., Nystroma B., Temperature-induced intermicellization and contraction in aqueous mixtures of sodium dodecyl sulfate and an amphiphilic diblock copolymer, *Journal of Colloid and Interface Science* 326, 76–88(2008)
- ³⁴ Hodorog (Rusu) A.D., Lisa G., Ibănescu C., Hurduc N., Thermo-sensitive graft polysiloxanic micelles, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome LVII(LXI), Fasc. 3 (2011)
- ³⁵ Hodorog (Rusu) A., Resmeriță E., Hurduc V., Ibănescu C., Hurduc N., Stimuli responsive graft polysiloxanes, *Revue Roumaine de Chimie* (2011) (în curs de publicare)
- ³⁶ Yin W., Yang H., Zhang X., Wang Z., Ding Y., Zhang G., Cheng R., Investigation of the Self-Association Behavior of a Thermosensitive Copolymer with Lower Critical Solubility Temperature near Human Heat by Dynamic Laser Light Scattering, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 583–588 (2005)
- ³⁷ Chaw C.S., Chooi K.W., Liu X.M., Tan C.W., Wang L., Yang Y.Y., Thermally Responsive Core-Shell Nanoparticles Self-Assembled from Cholesteryl End-Capped and Grafted Polyacrylamides: Drug Incorporation and In Vitro Release, *Biomaterials*, 25, 4297–4308 (2004)
- ³⁸ Petit L., Karakasyan C., Pantoustier N., Hourdet D., Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media, *Polymer*, 48, 7098–7112 (2007)
- ³⁹ Liu Z., Maleki A., Zhu K., Kjoniksen A.L., Nystrom B., Intramolecular and intermolecular association during chemical cross-linking of dilute solutions of different polysaccharides under the influence of shear flow, *J. Phys. Chem. B*, 112, 1082–1089 (2008)
- ⁴⁰ Ibănescu C., Rusu A., Simionescu B.C., Rocha L., Hurduc N., Rheological monitoring of associative/diasociative processes for thermo sensitive polymers, *Macromolecules* (în curs de publicare)
- ⁴¹ D.G. Lessard, M. Ousalem, X. X. Zhu, A. Eisenberg, P. J. Carreau, Study of the Phase Transition of Poly(N,N-diethylacrylamide) in Water by Rheology and Dynamic Light Scattering, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, 1627–1637 (2003)
- ⁴² Malvern Instruments, Zetasizer Nano User Manual, MAN0317 Issue 3.1, United Kingdom (2007)