

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI**

SISTEME POLIMERE COMPLEXE PE BAZĂ DE COPOLIMERI MALEICI

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător științific,
Prof. dr. ing. Marcel Ionel Popa**

**Doctorand,
Chim. Irina Popescu**

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" IAȘI
RECTORATUL

Către.....

Vă facem cunoscut că în ziua de 12 octombrie 2011 la ora 10:00, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"SISTEME POLIMERE COMPLEXE PE BAZĂ DE COPOLIMERI MALEICI"

elaborată de doamna chim. **Irina POPESCU** în vederea conferirii titlului științific de doctor în chimie.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL	președinte
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași	
Prof. univ. dr. ing. Ionel Marcel POPA	conducător științific
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași	
Dr. ing. Ecaterina Stela DRĂGAN, C.S.I	membru
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași	
Prof. univ. dr. chim. Florica Silvia Cristina PAȚACHIA	membru
Universitatea "Transilvania" din Brasov	
Conf. univ. dr. Ionel HUMELNICU	membru
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" Iași	

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 Nagăț

*Alese mulțumiri conducătorului meu științific **Prof. dr. ing. Marcel Ionel Popa** pentru sprijinul moral și științific, pentru încrederea acordată, bunăvoință și înțelegere.*

*Un omagiu respectuos doamnei **dr. Gabrielle Charlotte Chițanu** căreia îi datorez formarea mea profesională. Cunoștințele sale în domeniul copolimerilor maleici mi le-a împărtășit cu dărnicie, făcând posibilă realizarea acestei teze de doctorat.*

Mulțunesc colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, atât celor care m-au ajutat cu materiale sau la efectuarea unor analize, cât și celor care m-au ajutat cu sfaturi, pentru toată bunăvoința arătată de-a lungul anilor.

Mulțumesc colegelor de laborator pentru ajutorul și sprijinul moral acordat.

CUPRINS

Pag. Teză/Rezumat

Introducere.....	1/5
Partea I. Date de literatură.....	3
Capitolul I. Stadiul actual al cercetărilor privind sistemele polimerice complexe pe bază de copolimeri maleici.....	3
I.1. Copolimeri maleici.....	3
I.1.1. Sinteza copolimerilor anhidridei maleice.....	3
I.1.2. Reacții chimice pe copolimerii anhidridei maleice.....	6
I.1.3. Caracterizarea copolimerilor anhidridei maleice.....	8
I.1.4. Aplicații ale copolimerilor maleici.....	13
I.1.4.1. Aplicații biomedicale ale copolimerilor maleici.....	13
I.1.4.2. Alte aplicații ale copolimerilor maleici.....	17
I.2. Comportarea polielectroliților în soluție.....	18
I.2.1. Polielectroliți – considerații generale.....	18
I.2.2. Metode de caracterizare a polielectroliților maleici în soluție.....	21
I.3. Complecși interpolielectrolitici.....	29
I.3.1. Formarea complecșilor polielectrolitici – considerații generale.....	29
I.3.2. Metode de caracterizare a complecșilor polielectrolitici.....	32
I.3.3. Aplicații ale complecșilor interpolielectrolitici.....	36
I.3.3.1. Aplicații bazate pe procesul de formare a complecșilor interpolielectrolitici.....	36
I.3.3.1. Aplicații ale complecșilor polielectrolitici ca materiale polimerice...	38
Partea a II-a. Rezultate proprii.....	41
Capitolul II. Partea experimentală.....	41
II. 1. Materiale.....	41
II.2. Mod de lucru.....	42
II.2.1 Copolimerizarea anhidridei maleice.....	42
II.2.2. Hidroliza și purificarea avansată a copolimerilor.....	42
II.2.3. Obținerea complecșilor polielectrolitici.....	43
II.2.4. Teste de floclulare.....	44
II.2.5. Obținerea multistraturilor autoasamblate.....	44
II.2.6. Obținerea filmelor de copolimer maleat de sodiu- <i>co</i> -acrilonitril.....	45
II.3. Metode de caracterizare.....	45
II.3.1. Spectroscopie FTIR și RMN.....	45
II.3.2. Spectroscopie UV.....	45
II.3.3. Spectroscopie de fluorescență.....	45
II.3.4. Titrări potențiometrice, conductimetrice și turbidimetrice.....	46
II.3.5. Determinări viscozimetrice.....	48
II.3.6. Alte metode.....	48
Capitolul III. Sinteza și caracterizarea unor copolimeri maleici.....	51/6
III.1. Copolimerul anhidridă maleică- <i>co</i> -acrilonitril.....	52/6
III.1.1. Caracterizarea copolimerilor obținuți.....	53/7
III.1.2. Influența condițiilor de sinteză asupra compoziției și masei molare a copolimerilor anhidridă maleică- <i>co</i> -acrilonitril.....	58/9
III.2. Copolimerul anhidridă maleică- <i>alt</i> -vinilciclohexan.....	60/11

III.3. Copolimerul anhidridă maleică- <i>alt</i> -vinilnaftalen.....	64/12
III.4. Copolimerul anhidridă maleică- <i>alt</i> -vinilcarbazon.....	69/14
Capitolul IV. Studiul în soluție apoasă a polielectroliților maleici.....	75/17
V.1. Disocierea unor copolimeri alternanți ai acidului maleic – influența comonomerului.....	75/17
V.2. Fluorescența în soluție apoasă a copolimerului acid maleic- <i>alt</i> -vinilnaftalen.....	85/24
IV.2.1. Conformația copolimerului în soluție apoasă și influența acesteia asupra spectrelor de fluorescență.....	86/24
IV.2.2. Stingerea ionică a fluorescenței.....	92/28
Capitolul V. Complecși interpolielectrolitici pe bază de copolimeri maleici.....	98/30
V.1. Studiul interacțiunii între polielectroliți maleici și chitosan.....	98/30
V.1.1. Caracterizarea chitosanului.....	99
V.1.2. Studiul în soluție a interacțiunii între polielectroliți maleici și chitosan.....	100/30
V.1.3. Studiul complecșilor în stare solidă.....	106/33
V.2. Studiul interacțiunii între polielectroliți maleici și polimeri sintetici.....	108/34
V.2.1. Complecși polielectroliți maleici / polimer sintetic tare.....	108/34
V.2.2. Complecși polielectroliți maleici / polimer sintetic slab.....	116/39
Capitolul VI. Potențiale aplicații ale sistemelor polimere complexe pe bază de copolimeri maleici.....	119/41
VI.1. Obținerea de microparticule prin chelatizarea copolimerilor maleici cu ioni divalenți.....	119/41
VI.2 Utilizarea complecșilor polielectrolitici pe bază de copolimeri maleici și polimeri sintetici ca floclulanți.....	120/41
VI.3 Obținerea de multistraturi pe bază de polielectroliți maleici.....	122/43
VI.3.1 Multistraturi cu grupe cromofore de carbazon.....	122/43
VI.3.2. Multistraturi ce încorporează compuși aromatici greu solubili în apă (piren).....	125/45
VI.3.3. Depunerea de multistraturi pe filme de maleat de sodiu-acrilonitril...	128/47
Concluzii generale.....	133/49
Bibliografie (selectivă).....	142/55

Teza de doctorat intitulată „**Sisteme polimere complexe pe bază de copolimeri maleici**” are **162 de pagini** care includ **10 tabele**, **15 scheme**, **93 figuri** și **409 indicații bibliografice**, dintre care **23** sunt **contribuții proprii**.

În cele ce urmează sunt prezentate aspectele semnificative abordate în cadrul tezei de doctorat, urmărind îndeaproape cuprinsul lucrării. Rezumatul respectă numerotarea capitolelor, figurilor, schemelor, tabelelor, și a bibliografiei cuprinse în teză.

Listă de abrevieri

AM	-	anhidridă maleică
AN	-	acrilonitril
VChx	-	vinilciclohexan
VN	-	vinilnaftalen
VCz	-	vinilcarbazon

POB	-	peroxid de benzoil
DMA	-	N,N-dimetilacetamidă
NMP	-	N-metil-2-pirolidonă
THF	-	tetrahidrofuran
AM-AV	-	poli(anhidridă maleică–alt–acetat de vinil)
AM-St	-	poli(anhidridă maleică–alt–stiren)
AM-AN	-	poli(anhidridă maleică–co–acrilonitril)
AM-VChx	-	poli(anhidridă maleică–alt–vinilciclohexan)
AM-VN	-	poli(anhidridă maleică–alt–vinilnaftalen)
AM-VCz	-	poli(anhidrida maleică–alt–vinilcarbazol)
AcM-AV	-	poli(acid maleic–alt–acetat de vinil)
AcM-St	-	poli(acid maleic–alt–stiren)
AcM-VChx	-	poli(acid maleic–alt–vinilciclohexan)
AcM-VN	-	poli(acid maleic–alt–vinilnaftalen)
MNa -AV	-	poli(maleat de sodiu–alt–acetat de vinil)
MNa -St	-	poli(maleat de sodiu–alt–stiren)
MNa-VN	-	poli(maleat de sodiu–alt–vinilnaftalen)
MNa-AN	-	poli(maleat de sodiu–co–acrilonitril)
PDADMAC	-	poli(clorură de dialildimetilamoniu)
PAH	-	poli(alilamină hidroclorurată)
ChCl	-	clorhidrat de chitosan
D_h	-	diametrul hidrodinamic
t %	-	turbiditatea procentuală a soluției
DO_{500}	-	densitatea optică la 500 nm
T_R	-	turbiditate reziduală

INTRODUCERE

Sistemele ce prezintă structură ordonată / agregare / asamblare, în care cel puțin unul dintre componenți este un polimer, se numesc sisteme polimere complexe. Acestea cuprind pe lângă complexii interpolimerici și sistemele formate prin interacțiuni între polimeri și ioni, molecule, particule coloidale sau suprafețe. Forțele de interacțiune secundare ce se stabilesc în sistemele polimere complexe sunt: forțe Coulombiene, legături de hidrogen, forțe Van der Waals, interacțiuni prin transfer de sarcină sau interacțiuni hidrofobe. În complexii interpolielectrolitici, între doi polielectroliți cu sarcini opuse, predomină interacțiunile prin forțele electrostatice, dar și celelalte tipuri de interacțiuni secundare joacă un rol important în formarea agregatelor.

Copolimerii anhidridei maleice cu diverși monomeri vinilici sau acrilici prezintă interes atât din punct de vedere teoretic, cât și practic. Cele mai multe utilizări ale acestora sunt în mediu apos, unde unitățile de anhidridă maleică hidrolizează transformându-se în copolimeri ai acidului maleic. Grupele carboxilice formate pot disocia, dând naștere la sarcini electrice pe lanțul macromolecular, copolimerii comportându-se ca polielectroliți anionici. Prezența a două grupe carboxilice adiacente în unitățile de acid maleic conferă acestora proprietăți deosebite: disocierea în două trepte, formarea legăturilor de hidrogen între grupa disociată și cea adiacentă nedisociată, interacțiunea specifică cu ioni divalenți. Prin alegerea comonomerului sau prin introducerea de noi grupe (prin reacții de esterificare sau amidare la ciclul maleic) se poate varia balanța hidrofil/hidrofob a polielectroliților maleici care joacă un rol important în diverse aplicații ale acestora.

Polielectroliții maleici pot fi folosiți ca parteneri anionici în obținerea complexelor interpolielectrolitici în soluție și a multistraturilor autoasamblate. În aceste sisteme un rol important îl joacă disocierea și conformația polielectroliților maleici, de aceea acestea trebuie studiate anterior.

Teza de față își propune studiul sistemelor polimere complexe pe bază de copolimeri maleici și ioni și/sau polimeri cu sarcină opusă. Astfel, obiectivele tezei au fost: (i) de a sintetiza și caracteriza noi copolimeri binari ai anhidridei maleice cu diferite balanțe hidrofил/hidrofob, (ii) de a studia comportarea în soluție apoasă a polielectroliților maleici, în special a influenței structurii copolimerului și a gradului de disociere asupra conformației lanțurilor și a proprietăților acestora, (iii) de a studia formarea complexelor polielectrolitici între polielectroliții maleici și policaioni sintetici sau naturali și (iv) de a evidenția potențiale aplicații ale sistemelor polimere complexe pe bază de copolimeri maleici.

Teza este împărțită în 6 capitole structurate astfel:

Capitolul I prezintă date de literatură privind sinteza, caracterizarea și aplicațiile copolimerilor maleici, comportarea polielectroliților maleici în soluție precum și formarea, caracterizarea și aplicațiile complexelor interpolielectrolitici.

Capitolul II cuprinde materialele, metodele și tehnicile utilizate pentru sinteza și caracterizarea copolimerilor maleici, pentru studiul comportării în soluție apoasă a polielectroliților maleici precum și pentru studiul formării complexelor interpolielectrolitici.

Capitolul III cuprinde rezultatele originale obținute în sinteza și caracterizarea unor noi copolimeri ai anhidridei maleice cu acrilonitril, vinilciclohexan, 2-vinilnaftalen și N-vinilcarbazol.

Capitolul IV cuprinde rezultatele originale privind studiul comportării în soluție apoasă a polielectroliților maleici, mai precis influența comonomerului asupra disocierii și conformației polielectroliților maleici, precum și fluorescența în soluție apoasă a copolimerului acid maleic-2-vinilnaftalen.

Capitolul V cuprinde rezultatele originale privind studiul interacțiunii polielectroliților maleici cu policaioni naturali și cu policaioni sintetici cu tării ionice diferite în absență și în prezență de sare.

Capitolul VI prezintă potențiale aplicații ale copolimerilor maleici bazate pe interacțiunea acestora cu ioni divalenți sau cu polielectroliți cu sarcină opusă.

Teza se încheie cu concluzii generale și cu lista bibliografiei consultate (selectivă în rezumat).

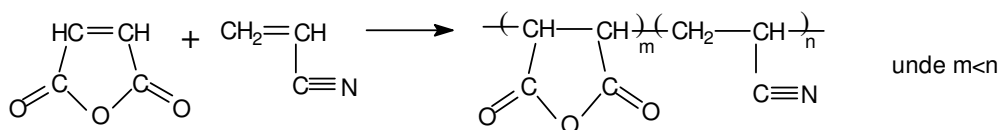
Capitolul III. Sinteza și caracterizarea unor copolimeri maleici

În acest capitol este prezentată sinteza și caracterizarea copolimerilor AM cu acrilonitril, vinilciclohexan și cu comonomeri vinilici cu cicluri condensate (vinilnaftalen și vinilcarbazol). În afară de aceștia, în teza de față au fost utilizați și copolimerii alternanți ai AM cu acetat de vinil, cu N-vinilpirolidonă și cu stiren, obținuți în cadrul laboratorului de „Polimeri naturali. Materiale bioactive și biocompatibile” din care fac parte.

III. 1. Copolimerul anhidridă maleică-co-acrilonitril (AM-AN) [341]

Sinteza copolimerului AM-AN s-a realizat prin copolimerizare radicalică, conform Schemei 6. În literatură se pot găsi constantele de copolimerizare: $r_{1(AM)}$ ca

fiind foarte apropiată de zero, indiferent de solvent, iar $r_{2(AN)}$ ca luând valori între 2,23 și 7,7, în funcție de solventul utilizat [2]. De aceea, cantitatea de AM în copolimerul AM-AN este mult mai mică decât cea corespunzătoare raportului 1:1 între comonomeri.



Schema 6. Copolimerizarea anhidridei maleice cu acrilonitril

În acest subcapitol s-a urmărit obținerea de copolimeri AM-AN cu conținut cât mai mare de AM și cu masă molară relativ mare. În acest scop au fost efectuate o serie de reacții de copolimerizare în care s-au variat: natura solventului, concentrația comonomerilor și raportul dintre comonomeri.

III.1.1. Caracterizarea copolimerilor obținuți

Pentru determinarea compoziției copolimerilor AM-AN, s-a adaptat metoda titrării conductometrice în amestec acetonă:apă [95] înlocuind acetona, în care copolimerul AM-AN nu este solubil, cu alți solvenți organici. În Figura 10 sunt prezentate curbele de titrare conductometrică în amestec NMP:apă și în amestec DMA:apă 1:1 (v:v). Se poate observa că doar curba de titrare în DMA:apă prezintă o mai clară modificare a pantei, putându-se astfel determina punctul final al titrării.

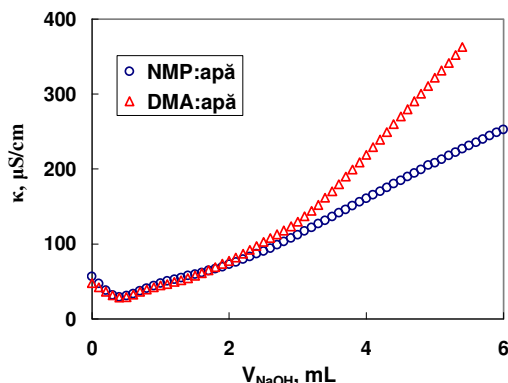


Figura 10. Curbele de titrare conductometrică a probei AM-AN₁₂ în amestec NMP:apă și DMA:apă

Spectrul FTIR al copolimerului AM-AN (Figura 11) prezintă benzile caracteristice legăturii C=O din unitățile de AM la 1850 și 1782 cm^{-1} [93] și banda caracteristică vibrațiilor de întindere a legăturii C≡N din unitățile de AN de la 2244 cm^{-1} .

Compoziția copolimerilor a putut fi evaluată prin spectroscopie FTIR utilizând legea Lambert-Beer pentru aria benzii de absorbție a AN de la 2244 cm^{-1} , A_{AN} , și pentru aria benzii de absorbție a AM de la 1782 cm^{-1} , A_{AM} :

$$A_{AN} = \alpha_{AN} \cdot b \cdot X_{AN}$$

$$A_{AM} = \alpha_{AM} \cdot b \cdot X_{AM}$$

unde α este o constantă de proporționalitate analogă absorbitivității din legea Lambert-Beer, b este drumul optic (distanța pe care radiația traversează proba), iar X_{AN} și X_{AM} sunt fracțiile de masă corespunzătoare monomerilor. Raportul A_{AN}/A_{AM} este o funcție liniară de $X_{AN}/(1 - X_{AN})$:

$$\frac{A_{AN}}{A_{AM}} = \frac{\alpha_{AN} \cdot b \cdot X_{AN}}{\alpha_{AM} \cdot b \cdot X_{AM}} = \frac{\alpha_{AN}}{\alpha_{AM}} \cdot \frac{X_{AN}}{1 - X_{AN}} \quad (26)$$

Pe baza unui set de calibrare înregistrat pe amestecuri cu diferite rapoarte de amestecare a monomerilor în N-metil pirolidonă s-a calculat panta α_{AN}/α_{AM} . Valoarea lui X_{AN} dintr-un copolimer AM-AN a fost apoi estimată utilizând raportul A_{AN}/A_{AM} din spectrul copolimerului.

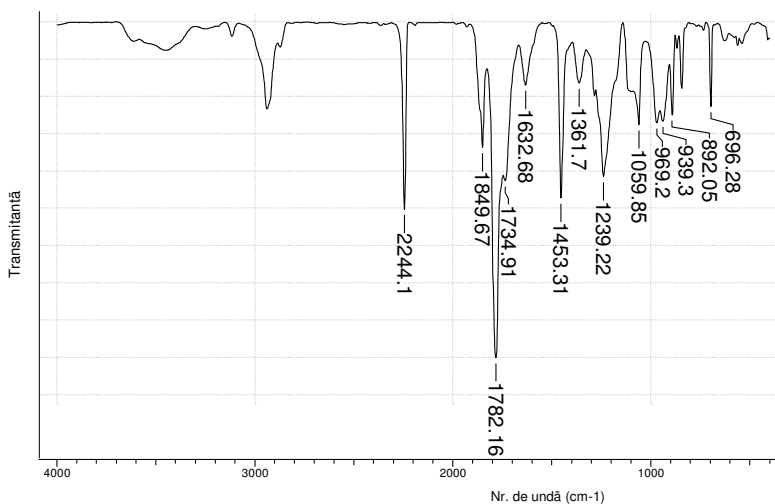


Figura 11. Spectrul FTIR al copolimerului AM-AN

Pentru a confirma rezultatele obținute prin titrare conductometrică și prin spectroscopie FTIR, a fost realizată și titrarea în mediu neapos Brown-Fujimori [94] iar rezultatele sunt sintetizate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Comparație între compoziția a două probe de copolimer determinată prin diverse metode

Metoda de determinare a compoziției	Compoziția copolimerului, AM-AN (moli)	
	Proba AM-AN ₆	Proba AM-AN ₁₂
Titrare conductometrică în amestec NMP:apă	1:7	1:5,4
Titrare conductometrică în amestec DMA:apă	1:5,5	1:6
Spectroscopie FTIR	1:7,7	1:8
Titrare în mediu neapos Brown-Fujimori	1:5,4	1:5,1

O bună concordanță se observă între rezultatele titrării conductometrice și metoda Brown-Fujimori. Metoda spectroscopiei FTIR duce la determinarea unui conținut mai mare de AM, comparativ cu titrările, ceea ce se poate datora faptului că doar ciclurile de anhidridă nehidrolizate (ce dau semnal la 1782 cm⁻¹) sunt luate în considerare în această metodă. Titrarea în mediu neapos nu este o metodă foarte exactă deoarece determinarea punctului final al titrării se face prin vizualizarea schimbării culorii indicatorului acido-bazic. Trebuie menționat și faptul că, în general, determinarea compoziției copolimerilor maleici prin titrări potențiometrice poate conduce la erori: în funcție de natura comonomerului și de condițiile de titrare se pot vedea ambele sau doar una din cele doua grupe carboxilice alăturate [93, 116, 217]. De aceea, titrarea conductometrică în amestec

DMA: apă 1:1 (v:v) pare a fi cea mai de încredere și cea mai convenabilă metodă de determinare a compoziției copolimerilor AM-AN.

Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-AN, prezentat în Figura 12, confirmă structura copolimerului. Semnalul larg de la 3,3-4 ppm corespunde protonilor metinici (CH) din unitățile de AM, semnalul centrat la 2,05 ppm se poate atribui protonilor din grupele CH_2 ale unităților de AN, iar picul centrat la 3,15 ppm se poate atribui protonilor din grupele CH ale unităților de AN. Deoarece semnalul corespunzător protonilor metilenici din AM nu este bine separat de a celor din AN, nu se poate determina cu precizie compoziția copolimerului AM-AN din spectrul RMN.

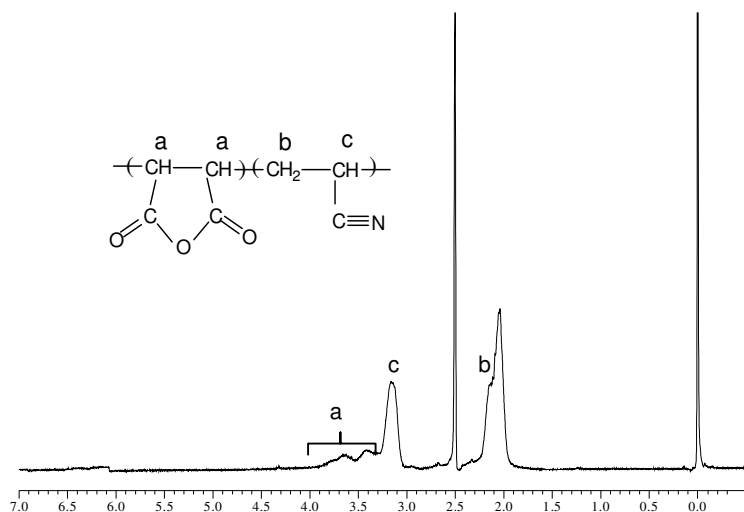


Figura 12. Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-AN înregistrat în dimetilsulfoxid deuterat

Compararea maselor moleculare ale polimerilor obținuți în diferite condiții de sinteză s-a realizat indirect, comparând valorile viscozității intrinseci $[\eta]$ determinate în N-metil pirolidonă, la 30°C. Deoarece nu au fost găsite date în literatură referitoare la constantele K și a din ecuația Mark-Houwink-Sakurada, nu s-au putut determina valorile maselor molare, dar măsurătorile GPC în dimetilformamidă, pe două probe de copolimer AM-AN au arătat că o valoare a $[\eta]$ de 0,262 corespunde unei mase molare de 600.000 g/mol, iar o valoare a $[\eta]$ de 0,526 corespunde unei mase molare de 1.000.000 g/mol.

III.1.2. Influența condițiilor de sinteză asupra compoziției și masei moleculare a copolimerilor AM-AN

Studiul **influenței solventului** la copolimerizarea radicalică a AM cu AN s-a realizat modificând natura solventului și menținând constante concentrația monomerilor C_M , (mol/L), raportul monomerilor și concentrația inițiatorului C_I , (g de inițiator la 100 g monomeri). Tabelul 6 prezintă rezultatele privind compoziția și viscozitatea intrinsecă a copolimerilor AM-AN obținuți în diferiți solvenți. Compoziția copolimerilor este între 1:4,5 și 1:7,5 (AM:AN), iar viscozitatea intrinsecă ia în principal valori între 0,2 și 0,3 dL/g. Excepție face copolimerizarea în acetonitril, când viscozitatea intrinsecă a copolimerului este mult mai mare (0,526 dL/g), obținându-se în acest caz și randamentul cel mai mare. Deoarece copolimerizarea acestei perechi de comonomeri nu este o copolimerizare alternantă, ca în cazul

altor copolimeri maleici, se poate presupune o solvatare diferită a monomerilor sau a macroradicalilor în funcție de compoziție.

Tabelul 6. Influența naturii solventului asupra compoziției și viscozității intrinseci a copolimerului AM-AN. Raportul între monomeri AM:AN = 1:1 (mol:mol), $C_M=9,24$ mol/L, inițiator: POB, $C_I=0,5\%$ (g inițiator/100 g monomeri); durata reacției : 6 ore

Solvent	Randame nt, %	Raport AM:AN în copolimer (mol:mol)	$[\eta]$ (dl/g)
Benzen	11,0	1:5,0	0,262
Dioxan	13,5	1:5,5	0,280
Cloroform	7,8	1:7,5	0,246
Acetonitril	19,0	1:6,3	0,526
N, N-Dimetilacetamidă	5,7	1:4,5	-

Influența concentrației monomerilor asupra compoziției și viscozității copolimerilor AM-AN sintetizați în benzen și dioxan este prezentată în Tabelul 7. Viscozitatea intrinsecă, o măsură a masei molare, scade cu scăderea concentrației monomerilor, ceea ce este în acord cu teoria clasică a copolimerizării.

Tabelul 7. Influența C_M asupra compoziției și viscozității intrinseci a copolimerului AM-AN Inițiator: POB; $C_I= 0,5\%$ (g inițiator/100 g monomeri); raport AM:AN = 1:1 (mol:mol); temperatura: 80 °C; durata reacției: 6 h.

Solvent	C_M , mol/L	Randament, %	Raport AM:AN în copolimer (mol:mol)	$[\eta]$ (dl/g)
Benzen	9,24	11,0	1:5,0	0,262
	5,44	9,1	1:3,0	-
	3,86	9,7	1:6,9	0.149
Dioxan	9,24	13,5	1:5,5	0,280
	5,44	13,0	1:7,8	0,262
	3,86	8,0	1:10,0	0,209

În Tabelul 8 este prezentată **influența raportului comonomerilor** în amestecul inițial de reacție asupra compoziției și viscozității intrinseci a copolimerilor AM-AN sintetizați în benzen și în dioxan. Cu creșterea fracției de AM în amestecul de reacție, crește puțin și fracția de AM din copolimer. Aceasta se poate datora însă și adsorbției fizice a monomerului de AM pe copolimer.

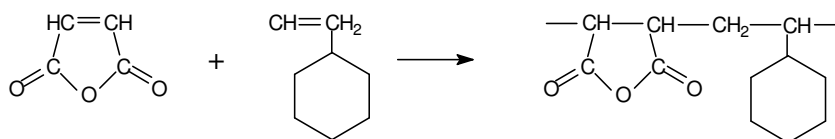
Tabelul 8. Influența raportului comonomerilor în amestecul inițial de reacție asupra copolimerilor AM-AN. $C_M = 9,24$ mol/L, inițiator: POB $C_I= 0,5\%$ (g inițiator/100 g monomeri), temperatura: 80 °C; durata reacției: 6 h

Solvent	MA:AN (moli)	Randament, %	Raport AM:AN în copolimer (mol:mol)	$[\eta]$ (dl/g)
Benzen	1:1	11	1:5	0,262
	2:1	6,7	1:5	-
	3:1	4,2	1:4	-
Dioxan	1:1	13,5	1:5,5	0,280
	2:1	5,7	1:3	0,173
	3:1	2,8	1:3	-

Din experimentările efectuate pentru sinteza copolimerilor AM-AN se observă că randamentul reacției nu este foarte bun, iar conținutul de AM în copolimer este relativ mic, între 9 și 25% molare, ceea ce este însă în concordanță cu datele din literatură [43, 44]. Natura solventului și concentrația monomerilor influențează compoziția și viscozitatea intrinsecă a copolimerilor. Copolimeri cu o compoziție cât mai bogată în AM și masă molară cât mai mare se obțin prin copolimerizarea AM cu AN într-un raport molar de 1:1 utilizând dioxan sau acetonitril ca solvent, concentrație a monomerilor de 5-10 moli/L și POB ca inițiator.

III.2. Copolimerul anhidrida maleică–*alt*–vinilciclohexan (AM-VChx)

Sinteza copolimerului AM-VChx s-a realizat prin copolimerizare radicalică, conform Schemei 7. Constantele de copolimerizare ale celor doi comonomeri, AM și vinilciclohexan (VChx) sunt: $r_{1(AM)}=0,22$ și $r_{2(VChx)}=0,008$, iar AM și VChx formează un complex cu transfer de sarcină [2, 346] ce participă la reacția de propagare. Acestea constituie premisele formării unui copolimer AM-VChx cu tendințe de alternare.



Schema 7. Copolimerizarea anhidridei maleice cu vinilciclohexan

Reacțiile de copolimerizare au fost efectuate utilizând ca solvent benzen sau dioxan. Condițiile de reacție au fost: raport între monomeri: 1:1 (moli), $C_M = 4,6$ mol/L, inițiator: POB, $C_I = 0,5$ %, temperatura 80 °C, durata de reacție 6 ore. Atât în dioxan cât și în benzen, copolimerul a fost obținut în soluție și a fost recuperat prin precipitare în eter etilic, apoi uscat în etuva la 40 °C și presiune scăzută. Masa molară (determinată prin GPC în THF) a copolimerului AM-VChx sintetizat în benzen este de 7.600 g/mol, iar a copolimerului sintetizat în dioxan este de 2.600 g/mol, copolimerul putând fi considerat doar un oligomer, explicându-se astfel și solubilitatea copolimerului în mediul de reacție. În continuare este prezentată caracterizarea copolimerului AM-VChx sintetizat în dioxan.

Spectrul FTIR confirmă structura chimică a copolimerului AM-VChx prin prezența benzilor corespunzătoare unităților de AM (1858 și 1779 cm^{-1} –vibrațiile de valență ale grupelor C=O din ciclul anhidridic, 1224 , 1074 și 925 cm^{-1} –vibrațiile de valență a grupei C-O-C din ciclul anhidridic) cât și ale unităților de VChx (2856 și 2930 cm^{-1} - vibrații de întindere ale grupelor metilen din ciclohexil).

Compoziția copolimerului determinată prin titrare conductometrică, este de 1:1,2 (mol: mol) AM:VChx. Compoziția copolimerului AM-VChx se poate determina și din spectrele RMN ^1H și ^{13}C . În spectrul RMN ^1H (Figura 16), semnalul larg centrat la $3,5$ ppm corespunde protonilor metinici din unitățile de AM, iar între $0,7$ și $2,4$ ppm apar toți cei 14 atomi de hidrogen ai unităților de vinilciclohexan. Raportul între comonomeri determinat din raportul integralelor este de 1:0,8 (mol:mol) AM: VChx. Trebuie menționat că cei 11 atomi de hidrogen din ciclohexanul monosubstituit se regăsesc la deplasări chimice diferite, în funcție de poziția lor (axială sau ecuatorială) dar și în funcție de izomerul de conformație căruia îi aparțin (ciclohexanului monosubstituit ecuatorial sau axial).

În spectrul RMN ^{13}C al copolimerului AM-VChx (Figura 17) se regăsesc, pe lângă atomii de C ai grupelor C=O din AM (la 173 ppm) și atomii de C ai grupelor de acid maleic (la 167-166 ppm) rezultate prin hidroliza parțială a AM. Între 27-28 ppm apar atomii de carbon **c** și **d** iar între 29-30 ppm apar atomii de carbon **b** din ciclohexanul monosubstituit. Raportând integralele semnalelor atomilor de carbon maleici **a** și **k** la integrala semnalului dat de cei cinci atomi de carbon **b**, **c** și **d** din vinilciclohexan, se obține o compoziție de 1:0,88 (mol:mol) AM:VChx.

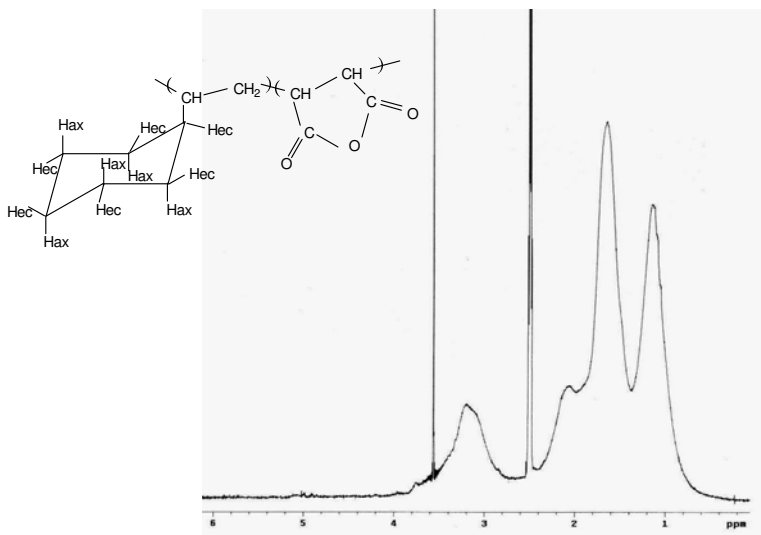


Figura 16. Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-VChx în d_6 -dimetilsulfoxid

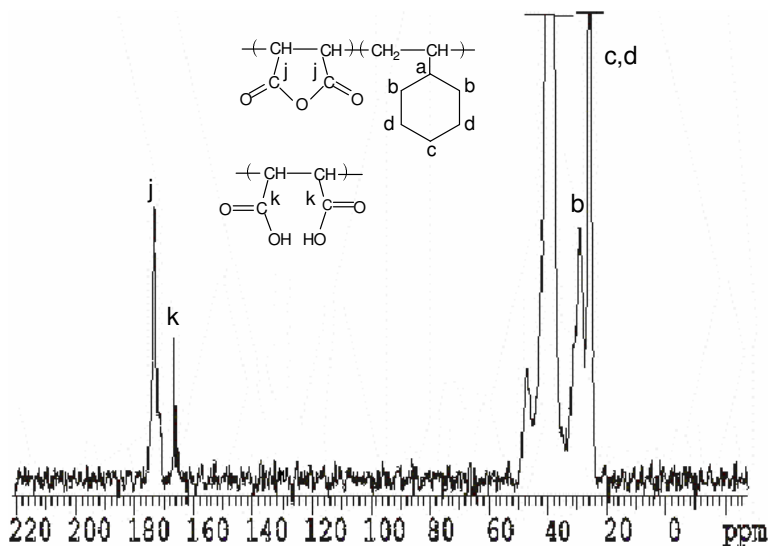
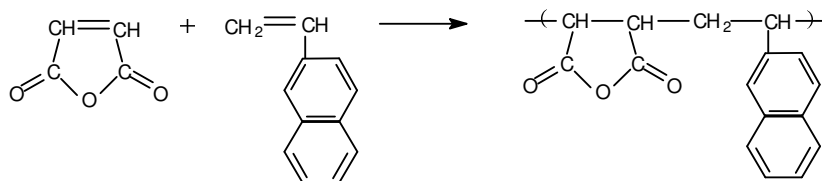


Figura 17. Spectrul RMN ^{13}C al copolimerului AM-VChx parțial hidrolizat în d_6 -dimetilsulfoxid

III. 3. Copolimerul anhidridă maleică–*alt*-2-vinilnaftalen (AM-VN)

Reacția care stă la baza obținerii copolimerului AM-VN prin copolimerizare radicalică a AM cu 2-vinilnaftalen (VN) este prezentată în Schema 8.



Schema 8. Copolimerizarea anhidridei maleice cu 2-vinilnaftalen

Formarea unui complex cu transfer de sarcină între comonomeri este pusă în evidență de culoarea galbenă a soluției atunci când comonomerii sunt puși în contact în mediu de reacție (benzen). Rapoartele mici de reactivitate $r_{1(AM)} = 0,034$ și $r_{2(VN)} = 0,07$ [98] sugerează structura alternantă a copolimerului AM-VN, cu prezența însă a unor mici fracțiuni de diade VN-VN și AM-AM.

Copolimerizarea AM cu VN a fost realizată utilizând benzen ca solvent, raport al monomerilor de 1:1 (molar), concentrația monomerilor fiind de 2,65 mol/L. Ca inițiator radicalic s-a utilizat AIBN, $C_1 = 0,5\%$, temperatura a fost de 80 °C, iar durata reacției de 6 ore. Copolimerul a fost separat prin filtrare și a fost apoi purificat prin reprecipitare din tetrahidrofuran în eter etilic. Randamentul reacției a fost de 90%.

Structura chimică a copolimerului a fost confirmată de spectrul FTIR prin prezența benzilor de absorbție de la 1600, 1508, 859, 820 și 748 cm^{-1} atribuite naftalenului β -substituit, a benzile caracteristice grupei C=O din AM localizate la 1856 și 1778 cm^{-1} precum și a benzilor caracteristice grupei C-O-C din ciclul anhidridic la 1084 și 924 cm^{-1} . Compoziția copolimerului AM-VN, determinată prin titrări conductometrice, spectroscopie UV și spectroscopie RMN a fost apropiată de 1:1 (mol:mol).

Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-VN (Figura 22) prezintă un semnal larg centrat la 7,5 ppm dat de protonii aromatici ai naftalenului. Semnalul centrat la 3,4 ppm este atribuit protonilor metinici din anhidrida maleică, iar semnalul între 1,6 și 3,1 ppm se datorează grupelor CH și CH_2 din unitățile de VN. Compoziția copolimerului determinată din spectrul RMN ^1H este de 1:0,9 (mol:mol) AM:VN.

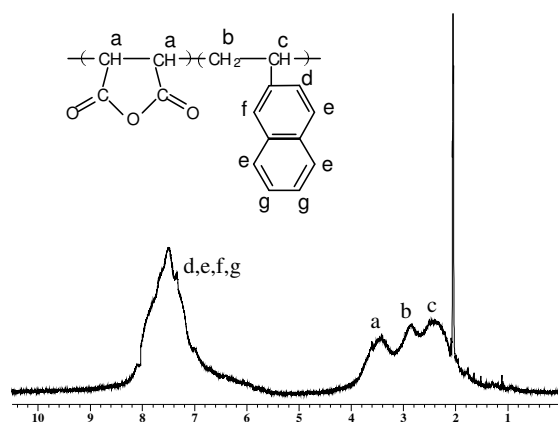


Figura 22. Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-VN înregistrat în d_6 -acetonă deuterată.

Figura 23 prezintă spectrul RMN ^{13}C al unui copolimer AM-VN. Picul de la 170-174 ppm este atribuit grupelor CO din unitățile de AM, iar picul de la 167 ppm, grupelor CO din unitățile de AM hidrolizate la acid maleic. Între 140 și 121 ppm se înregistrează semnalele pentru cei 10 atomi de carbon din naftalenul β -substituit. Compoziția calculată din spectrul RMN ^{13}C utilizând raportul integralelor semnalelor carbonilor maleici (de la 170-174 și 165-168 ppm) și a carbonilor aromatici (121-140 ppm) este de 1:0,92 (mol:mol) AM:VN, la fel ca cea calculată pe baza spectrului RMN ^1H .

În spectrele de fluorescență a copolimerului AM-VN în solvenți organici, prezentate în Figura 25, se observă atât emisia de monomer a naftalenului la 340 nm, cât și un umăr la 400 nm datorat emisiei de excimer (excimerii se formează când două grupe de naftalen se așează paralel una cu cealaltă la o distanță mai mică de 3 Å). Fluorescența de excimer este în concordanță cu rezultatele altor

autori ce au arătat că structura „alternantă” a copolimerului AM-VN include și mici fracțiuni de diade VN-VN [98, 24]

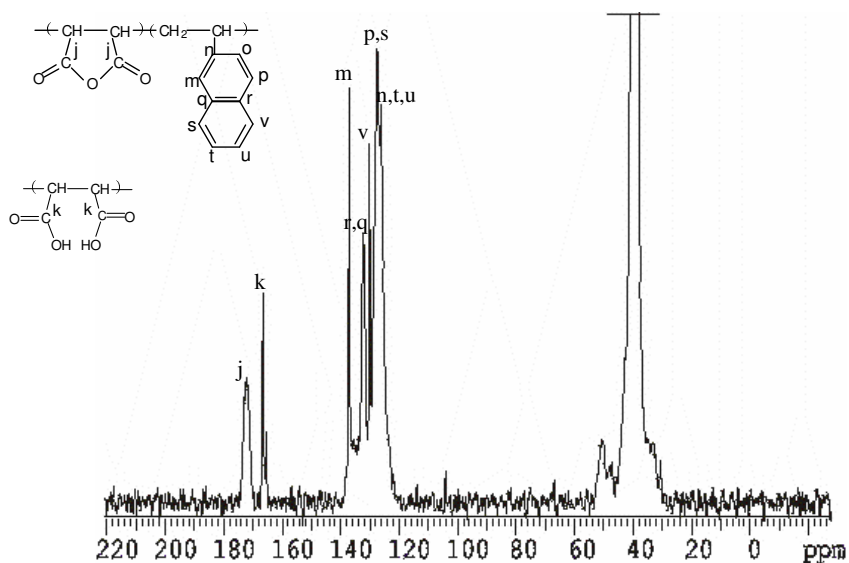


Figura 23. Spectrul RMN ^{13}C al unui copolimer AM-VN parțial hidrolizat înregistrat în d_6 -dimetilsulfoxid

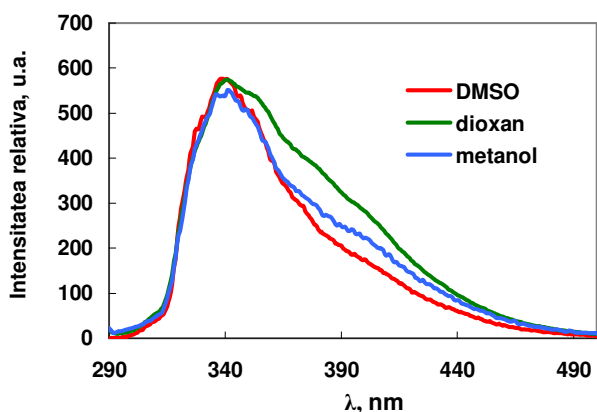


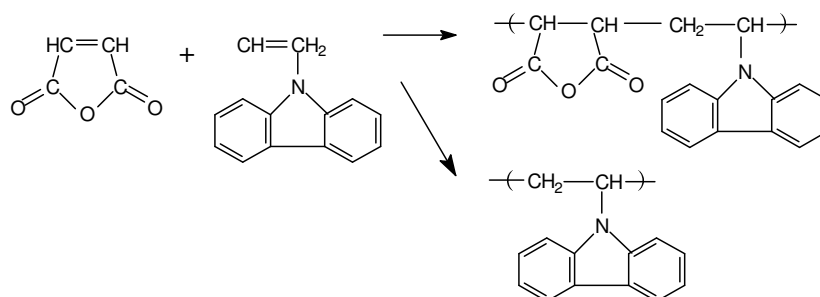
Figura 25. Spectrul de fluorescență al copolimerului AM-VN în DMSO, dioxan și metanol, $\lambda_{\text{excitare}} = 280 \text{ nm}$, $C_P = 7,5 \times 10^{-3} \text{ g/L}$

Masa molară medie a copolimerului AM-VN obținută din analiza GPC în THF este $M_w = 13.400 \text{ g/mol}$, $M_n = 6.600 \text{ g/mol}$ iar indicele de polidispersitate (M_w/M_n) este 2.

III.4. Copolimerul anhidridă maleică–*alt*-vinilcarbazol (AM-VCz)

Mecanismul de copolimerizare a N-vinilcarbazolului (VCz), un monomer tipic cu efect donor de electroni cu AM, un monomer acceptor de electroni, a fost studiat luându-se în considerare atât participarea monomerilor liberi, cât și a complexului cu transfer de sarcină la reacția de propagare [351-354]. Măsurile de precauție trebuie luate însă la această copolimerizare, deoarece în prezența acceptorilor de electroni, VCz poate participa la reacții fotocatalitice care duc la obținerea de poli-N-vinilcarbazol (prin homopolimerizarea cationică sau radicalică a VCz) sau de ciclodimeri ai VCz. [357].

O parte a reacțiilor ce au loc la copolimerizarea AM cu VCz sunt prezentate în Schema 9. Pentru obținerea de copolimeri AM-VCz trebuie ca reacția să fie ferită de lumină. În plus, deoarece polaritatea solventului influențează cursul acestor reacții [32], trebuie folosiți solvenți bazici nepolari.



Schema 9. Copolimerizarea anhidridei maleice cu N-vinilcarbazol

Copolimerizarea AM cu VCz s-a realizat într-un balon de reacție acoperit cu folie de aluminiu în prezență de AIBN ca inițiator radicalic, $C_1 = 0,1\%$, utilizând dioxanul ca solvent, $C_M = 2,3 \text{ mol/L}$, raportul monomerilor: 1:1 (molar). Reacția a fost condusă timp de 7 ore la $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Atât copolimerul, cât și ceilalți produși de reacție s-au obținut în soluție. Amestecul de reacție a fost precipitat în eter etilic. Copolimerul AM-VCz a fost separat de homopolimerul poli(N-vinilcarbazol) și de ciclodimerii vinilcarbazolului prin solubilizare în acetonă (doar copolimerul este solubil în acetonă) urmată de recuperare prin precipitare în eter etilic. Randamentul reacției este însă foarte mic, sub 10% .

Spectrul FTIR confirmă structura copolimerului AM-VCz. Se regăsesc în spectru benzile polivinilcarbazolului: 3061 cm^{-1} (vibrațiile de întindere a legăturilor C-H din ciclul aromatic), 1598 , 1483 și 1452 cm^{-1} (vibrațiile de alungire ale legăturilor C=C din carbazol), 1219 , 1334 cm^{-1} (legăturile C-N din carbazol), 748 cm^{-1} (vibrația de deformare a legăturilor C-H din carbazol). Benzile caracteristice AM (1860 , 1781 , 1089 și 929 cm^{-1}) se regăsesc de asemenea în spectrul copolimerului.

Compoziția copolimerului AM-VCz determinată prin titrare conductometrică în amestec THF:apă a fost de 1:1,3 AM:VCz (mol:mol).

Spectrul RMN ^1H a copolimerului AM-VCz este prezentat în Figura 28. Protonii metinici ai AM, împreună cu protonii alifatici metinici și cei metilenici ai VCz dau în spectru un semnal larg între 1 și 4 ppm. Protonii aromatici ai VCz apar între 4,5 și 8,5 ppm. Cele două inele benzenice nu sunt echivalente magnetic datorită restricției rotației grupei voluminoase a carbazolului legat la lanțul polimeric și a efectelor de curent inelar a inelelor vecine, astfel că spectrul RMN al grupei carbazol nu este simetric [358]. Atomul H-d va fi mai ecranat și se va regăsi în spectru între 4,6-6 ppm.

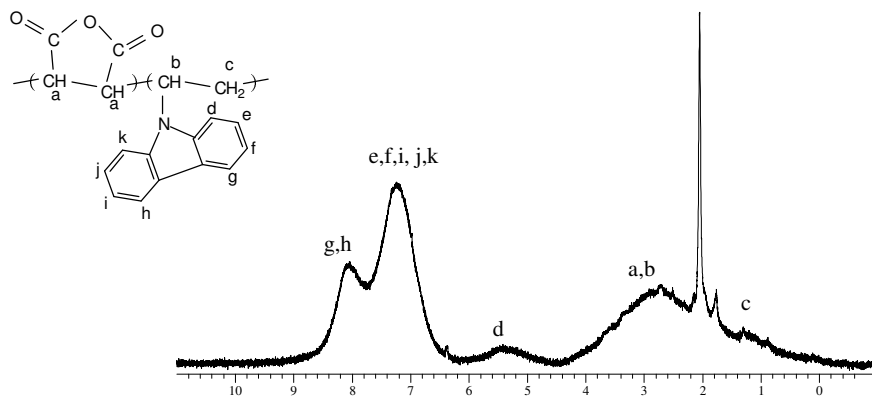


Figura 28. Spectrul RMN ^1H al copolimerului AM-VCz în d_6 -acetonă

În spectrul RMN ^{13}C al copolimerului AM-VCz (Figura 29), ca și în cazul celorlalți copolimeri, la 170-174 ppm se regăsesc atomii de C din grupele CO ale ciclului maleic, iar la 167 ppm, atomii de C ai grupelor COOH ale grupelor maleice hidrolizate. Atomii de carbon aromatici ai carbazolului se evidențiază între 102-142 ppm, cu observația că atomii C-*a* și C-*l* apar la câmp mai scăzut (sunt mai dezecrañați), iar atomii C-*b* și C-*k* apar la câmp mai înalt. [32, 358]. Cei doi atomi ai grupelor -CH- din AM și atomul de carbon β din VCz se regăsesc între 42-51 ppm, iar peste semnalul atomului de carbon α din VCz (33-39 ppm) se suprapune semnalul puternic al solventului. Compoziția copolimerului calculată din spectrul RMN ^{13}C utilizând raportul integralelor semnalelor atomilor C-*m* și C-*n* și a atomilor C-*a,l* sau C-*b,k* este de 1:1,3 (mol:mol) AM:VCz, în concordanță cu valorile obținute pentru compoziția copolimerului determinată prin conductometrie.

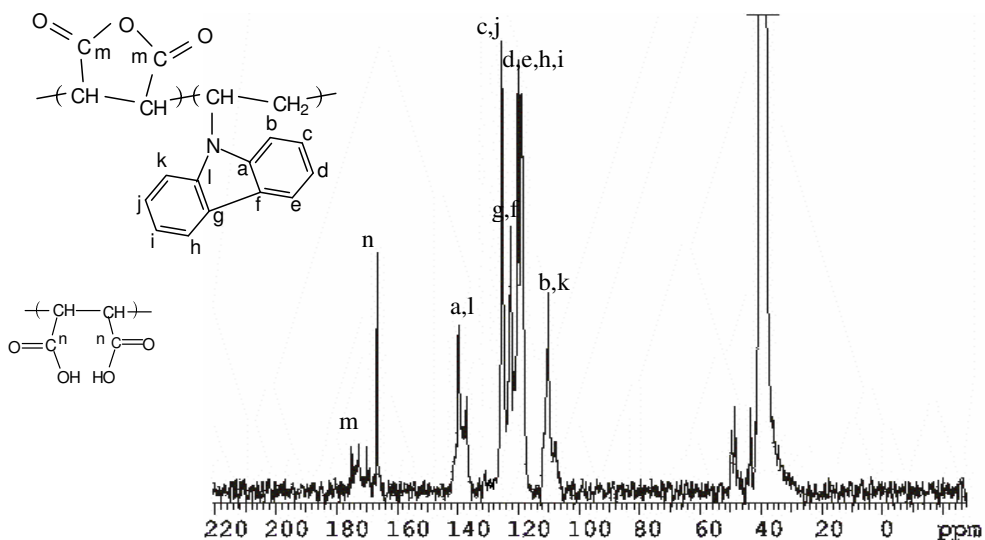


Figura 29. Spectrul ^{13}C al copolimerului AM-VCz parțial hidrolizat

În figura 32 este prezentat spectrul de fluorescență al copolimerului AM-VCz în dioxan. Emisia de monomer a carbazolului (la 345 nm) se regăsește doar ca un umăr, în spectrul copolimerului observându-se doar emisia excimerului ca o bandă largă cu maximul la 360 nm. Formarea excimerului s-a demonstrat a avea loc prin suprapunerea parțială a grupelor de carbazol atât în diadele VCz-VCz [361] cât și în secvențele alternante ale copolimerului AM-VCz [102].

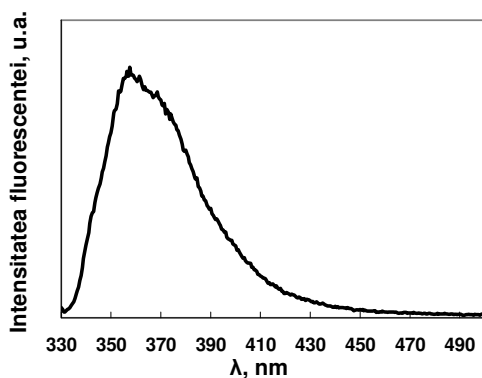


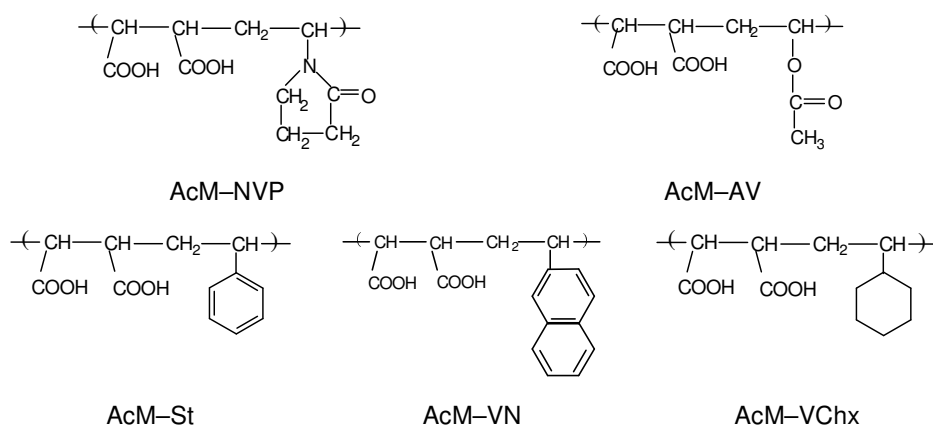
Figura 32. Spectrul de fluorescență al copolimerului AM-VCz în dioxan, $\lambda_{\text{excit}} = 324 \text{ nm}$

Masa molară medie a copolimerul AM-VCz determinată prin GPC în THF este de 10.800 g/mol.

Capitolul IV. Studiul în soluție apoasă a polielectroliților maleici

IV.1. Disocierea unor copolimeri alternanți ai acidului maleic – influența comonomerului [362]

Pentru studiul influenței comonomerului asupra disocierii copolimerilor maleici în soluție apoasă s-au utilizat doi copolimeri alternanți ai acidului maleic cu comonomeri hidrofili (N-vinilpirolidonă, acetat de vinil) și trei cu comonomeri hidrofobi (stiren, vinilnaftalen și vinilciclohexan). Structura acestor cinci copolimeri este prezentată în Schema 10. Ei au fost obținuți din copolimerii corespunzători ai anhidridei maleice prin hidroliză și neutralizare, purificare avansată și trecere pe coloană schimbătoare de ioni. Disocierea copolimerilor de acid maleic în absență sau în prezență de sare neutră a fost studiată prin titrări potențiometrice și conductometrice, iar tranzițiile conformaționale ce pot apărea la disociere au fost investigate prin măsurători viscozimetrice și prin utilizarea pirenului ca sondă de fluorescență.



Schema 10. Structura copolimerilor alternanți ai acidului maleic

Titrări potențiometrice

Pentru studiul disocierii polielectroliților maleici în soluție apoasă, titrantul utilizat a fost soluție LiOH 0,1 N, iar concentrația copolimerilor maleici a fost de $\sim 5 \times 10^{-3}$ N (10^{-2} M). Punctul final al titrării a fost determinat ca punct de inflexiune al curbei $\text{pH} = f(\text{volumul de titrant})$, ce corespunde maximului pe curba primei derivate $\text{dpH}/d(\text{volum titrant})$. Concentrația soluției de polielectrolit a fost calculată utilizând volumul de hidroxid la punctul de inflexiune. Gradul de neutralizare α_N a fost calculat ca raport: $\alpha_N = [\text{LiOH}]/C_p$, unde $[\text{LiOH}]$ este molaritatea titrantului iar C_p este molaritatea totală a grupelor carboxilice primare. Conform acestei definiții, $\alpha_N = 1$ la neutralizarea grupelor carboxilice primare și $\alpha_N = 2$ la neutralizarea completă a unităților acide dibazice.

Figura 36 prezintă influența comonomerului asupra curbelor de titrare potențiometrică în absență de sare. Disocierea primei grupe carboxilice (la $\alpha_N = 1$) este evidențiată de punctul de inflexiune al curbei de pH funcție de α_N și de maximul derivatei de ordinul întâi. Al doilea stadiu de neutralizare (la $\alpha_N = 2$) nu a

putut fi detectat în apă pură, excepție făcând copolimerul AcM-AV, unde a doua grupă carboxilică a fost evidențiată pe curba derivată prin apariția unui pic larg cu intensitate mică.

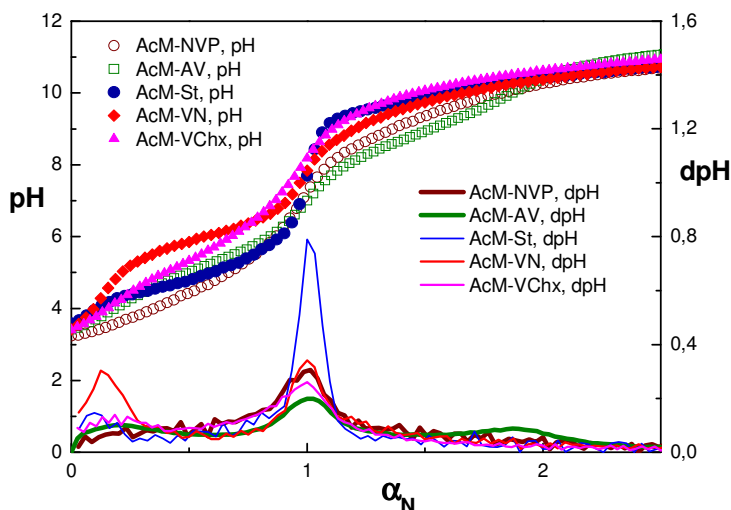


Figura 36. Curbele de titrare potențiomtrică a copolimerilor de acid maleic cu LiOH 0,1 N în apă. Curbele derivatelor sunt de asemenea prezentate.

Pentru a putea evidenția disocierea ambelor grupe carboxilice, este necesară adăugarea în sistem a unei sări anorganice (electrolit suport) [81, 217]. În Figura 37 sunt prezentate curbele de titrare potențiomtrică, împreună cu prima derivată, a celor cinci copolimeri de acid maleic în prezență de LiCl 0,1 M. În acest caz se evidențiază titrarea celei de-a doua grupări carboxilice, însă doar pentru copolimerii cu comonomeri hidrofilii (AcM-NVP și AcM-AV). Disocierea grupei carboxilice primare se poate detecta pentru toți copolimerii, cu excepția copolimerului AcM-VN (în acest caz curba de pH nu prezintă un punct de inflexiune iar derivata nu prezintă un maxim la $\alpha_N = 1$).

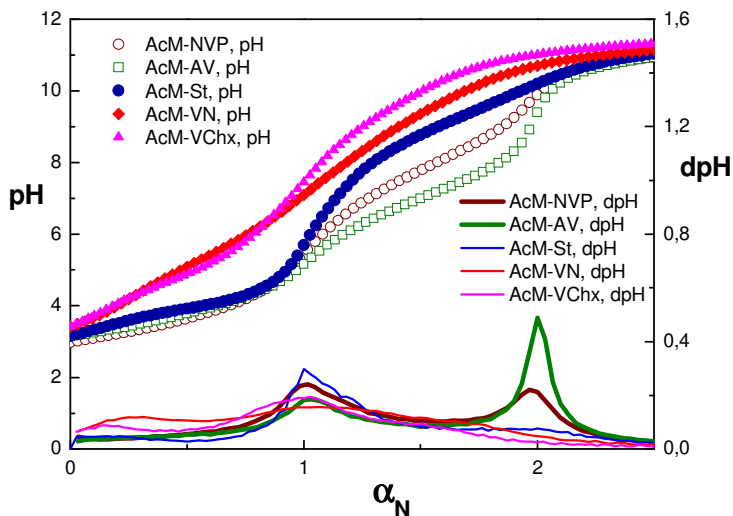


Figura 37. Curbele de titrare potențiomtrică a polielectroliților maleici cu LiOH 0,1 N în prezență de LiCl 0,1 M

Alt electrolit suport ce poate fi utilizat pentru determinarea punctului final al titrării potențiomtrice este CaCl_2 [81, 217]. Figura 38 prezintă curbele de titrare potențiomtrică a celor cinci copolimeri maleici în prezență de CaCl_2 în concentrație mică (0,005M). În acest caz se observă cea de-a doua grupă carboxilică pentru toți

copolimerii, forma curbelor de titrare potențiomtrică fiind influențată de natura comonomerului. Maximul curbei derivate crește cu creșterea hidrofiliei comonomerului, în ordinea: AcM-VChx < AcM-VN < AcM-St < AcM-AV < AcM-NVP. Totuși, disocierea primei grupe carboxilice (la $\alpha_N = 1$) a fost detectată doar pentru copolimerii AcM-St, AcM-AV și AcM-NVP.

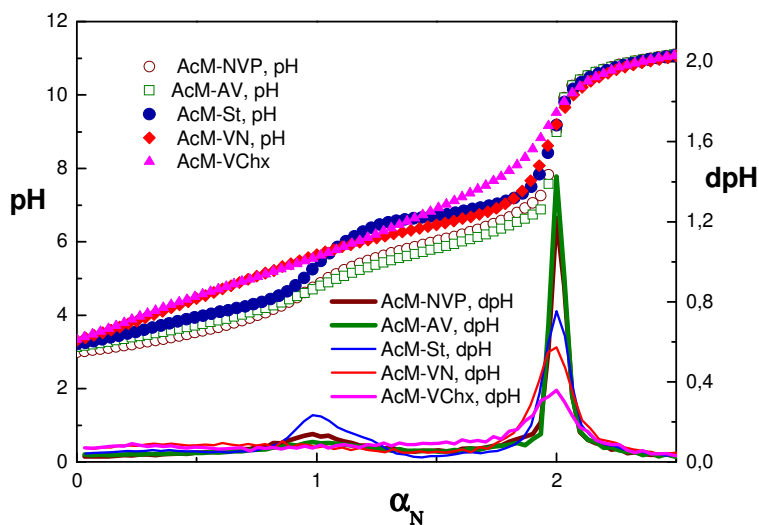


Figura 38. Curbele de titrare potențiomtrică a polielectroliților maleici cu LiOH 0,1 N în prezență de CaCl₂ 0,005 M

Constantele de disociere aparentă $pK_{a,1}$ și $pK_{a,2}$ pot calculate ca funcții de α utilizând ecuațiile:

$$pK_{a,1} = pH - \log[\alpha/(1-\alpha)] \quad \text{pentru } 0 < \alpha < 1$$

$$pK_{a,2} = pH - \log[(\alpha-1)/(2-\alpha)] \quad \text{pentru } 1 < \alpha < 2$$

unde gradul de disociere, α , este calculat din datele de titrare:

$$\alpha = \alpha_N + ([H^+] - [OH^-]) / C_p = \alpha_N + (10^{-pH} - 10^{-14+pH}) / C_p$$

În Figura 39 sunt reprezentate valorile constantelor aparente de disociere ($pK_{a,1}$ și $pK_{a,2}$) în funcție de gradul de disociere, α .

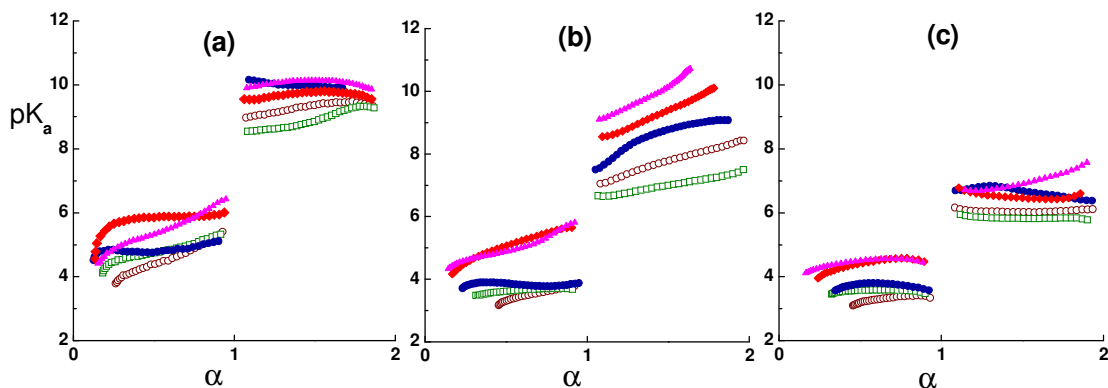


Figura 39. Dependența lui $pK_{a,1}$ și $pK_{a,2}$ de α pentru copolimerii: AcM-NVP (\circ), AcM-AV (\square), AcM-St (\bullet), AcM-VN (\blacklozenge) și AcM-VChx (\blacktriangle): în apă (a), în prezență de LiCl 0,1 M (b) și în prezență de CaCl₂ 0,005 M (c).

Se observă că, în comparație cu pK_a în apă pură (Figura 39a), adaosul de LiCl duce la scăderea valorilor $pK_{a,1}$, și într-o măsură mai mare a valorilor $pK_{a,2}$ (Figura 39b). Această scădere este și mai pronunțată în cazul adaosului de $CaCl_2$ (Figura 39c). Natura comonomerului influențează constantele aparente de disociere. Astfel, $pK_{a,1}$ și $pK_{a,2}$ scad cu scăderea caracterului hidrofob al comonomerului. Valorile pK_a sunt mai mici pentru copolimerii AcM-NVP și AcM-AV decât pentru copolimerii AcM-St, AcM-VN sau AcM-VChx.

În apă pură, copolimerii hidrofobi, și în special copolimerul AcM-VN, prezintă la valori mici ale α_N o creștere abruptă a pH-ului și un pic în curba dpH (Figura 36). Această comportare deosebită conduce și la o creștere abruptă a valorilor $pK_{a,1}$ la grade mici de disociere (Figura 39a) și indică o tranziție conformațională de la o configurație de ghem încolăcit, stabilizată de forțele hidrofobe, la o configurație mai extinsă datorită creșterii repulsiilor electrostatice dintre sarcinile formate [81, 214]. Aceste tranziții conformaționale sunt reduse în prezență de LiCl și nu se pot observa în prezență de $CaCl_2$.

Valorile constantelor de disociere intrinseci ($pK_{a,1}^0$ și $pK_{a,2}^0$), obținute prin extrapolarea dreptelor $pK_a = f(\alpha)$, la $\alpha = 0$ sunt prezentate în Tabelul 9. Scăderea valorilor $pK_{a,2}^0$ la adăugarea de sare se datorează ecranării interacțiunilor electrostatice dintre grupele COO^- deja dissociate și grupele adiacente $COOH$, ceea ce duce la facilitarea disocierii grupei carboxilice secundare din unitățile de acid maleic.

Tabelul 9. Influența structurii copolimerului asupra constantelor de disociere intrinseci și asupra parametrilor din titrarea conductometrică

	fără sare		0,1 M LiCl		0,005 M $CaCl_2$		f^{H^+}	α_N^*
	$pK_{a,1}^0$	$pK_{a,2}^0$	$pK_{a,1}^0$	$pK_{a,2}^0$	$pK_{a,1}^0$	$pK_{a,2}^0$		
AcM-NVP	3,5	8,2	2,8	5,5	3,0	6,0	0,082	1,61
AcM-AV	4,2	7,3	3,4	5,6	3,5	5,8	0,050	1,63
AcM-St	-**	10,3	-	6,0	3,8	-	0,039	1,41
AcM-VN	-	9,5	4,1	5,9	4,0	6,9	0,037	1,38
AcM-VChx	-	10,1	4,3	6,45	4,2	5,2	0,036	1,20

*punctul de modificare a pantei din curbele de titrare conductometrică
 **extrapolarea nu se poate realiza din cauza tranzițiilor conformațional

Titrări conductometrice

Conductivitatea specifică (κ) a unei soluții de polielectrolit include contribuțiile contraionilor, co-ionilor și a poliionilor la transportul curentului. Deoarece conductivitatea specifică depinde și de numărul de ioni pe unitate de volum și de mobilitatea lor, titrările conductometrice pot da informații despre interacțiunile dintre poliioni și contraioni.

Figura 40 prezintă curbele de titrare conductometrică a celor cinci copolimeri ai acidului maleic în soluție apoasă în absența sării. Forma curbelor de titrare este caracteristică pentru poliiazidii slabi [204]. La grade mici de neutralizare conductivitatea scade din cauza neutralizării ionilor H^+ liberi prezenți în sistem, proveniți din auto-disocierea poliacidului. Disocierea ulterioară a grupelor $COOH$ duce la creșterea conductivității. Curbele de titrare devin mai plate după $\alpha_N \sim 1$ datorită condensării contraionilor. Creșterea abruptă a conductivității, dată de

excesul de agent de titrare, începe însă înainte de neutralizarea totală și a celei de-a doua grupe carboxilice (înainte de $\alpha_N = 2$), așa cum ar fi normal. Această comportare a fost însă observată și pentru poli(acid maleic) sau poli(izobutilenă-alt-acid maleic) la concentrații mici de polimer [227] și posibilele explicații sunt: (i) contraionii nu sunt puternic legați de poliion, (ii) restul grupelor COOH rămân nedisociate sau (iii) o parte din contraionii din vecinătatea poliionului sunt înlocuiți de protonii disociați. În orice caz, gradul de neutralizare la care se produce modificarea pantei („breaking point”) este influențat de structura copolimerului. Creșterea abruptă a conductivității începe la valori mai mici ale α_N în cazul copolimerilor cu comonomeri hidrofobi (AcM-St, AcM-VN și AcM-VChx) comparativ cu copolimerii cu comonomeri mai hidrofilii (Figura 40 și Tabelul 9).

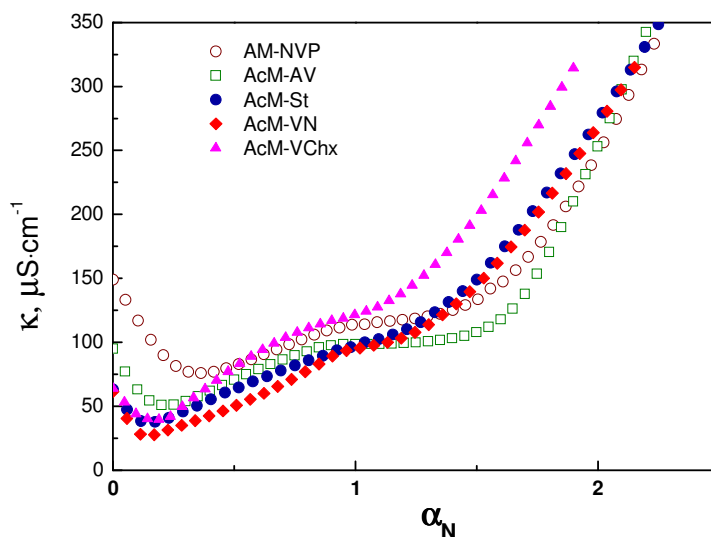


Figura 40. Curbele de titrare conductometrică cu LiOH 0,1 M a copolimerilor de acid maleic în apă

În Tabelul 9 sunt prezentate valorile fracției de ioni H^+ liberi (f^{H^+}) determinate din datele de titrare conductometrică utilizând ecuația:

$$f^{H^+} = \frac{\kappa_i}{10^{-3} C_P \lambda_{H^+}}$$

unde κ_i este conductivitatea soluției de polielectrolit la începutul titrării; C_P este concentrația polimerului, iar λ_{H^+} este conductivitatea echivalentă a ionilor H^+ . Valori f^{H^+} arată că autodisocierea copolimerilor maleici în apă este cu atât mai pronunțată cu cât copolimerii sunt mai hidrofilii.

În Figura 41 sunt prezentate curbele de titrare conductometrică a celor cinci copolimeri de acid maleic cu LiOH în prezență de $CaCl_2$ 0,005 M. Așa cum era de așteptat, conductivitatea în prezență de electrolit suport prezintă valori mai mari decât conductivitatea în absență de sare, datorită prezenței în sistem a co-ionilor și contraionilor din sarea neutră disociată. Spre deosebire de titrarea în apă, conductivitatea specifică a scăzut uniform după neutralizarea ionilor H^+ liberi, până la $\alpha_N \sim 2$. În Figura 42 sunt prezentate, pentru cazul copolimerului AcM-NVP, curbele de titrare conductometrică în prezență de LiCl 0,005 M sau $CaCl_2$ 0,005 M comparativ cu cele obținute în absență de sare. Se poate observa că, spre deosebire de adaosul de LiCl, care nu modifică forma curbelor de titrare, adaosul

de CaCl_2 duce la scăderea conductivității odată cu creșterea gradului de neutralizare. Aceasta se datorează probabil înlocuirii contraionilor de Li^+ cu co-ionii de Ca^{2+} astfel încât în soluție scade numărul ionilor liberi de Ca^{2+} , aceștia având o conductanță echivalentă mai mare decât ionii de Li^+ . Aceasta este în acord cu datele teoretice ce prezic că dacă un polielectrolit este în prezența unui amestec de contraioni monovalenți și divalenți, contraionii divalenți se vor lega preferențial [203]. Legarea contraionilor divalenți este favorizată steric de cele două grupe carboxilice alăturate.

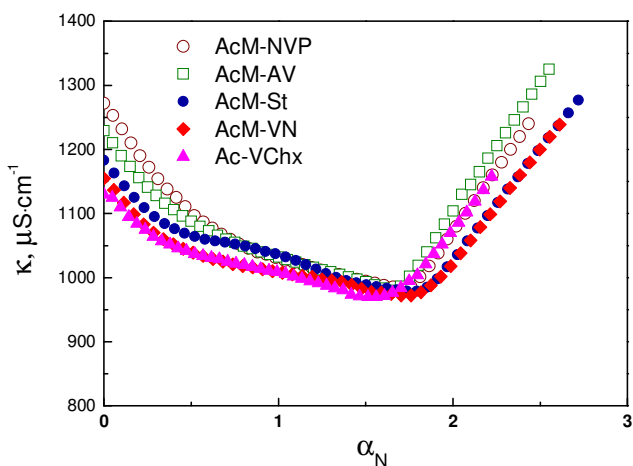


Figura 41. Curbele de titrare conductometrică cu LiOH 0,1 N a copolimerilor de acid maleic în prezență de 0,005 M CaCl_2 .

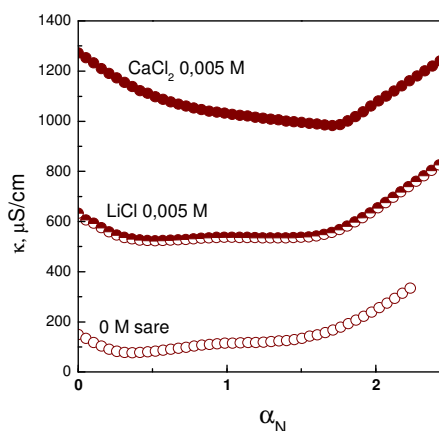


Figura 42. Curbele de titrare conductometrică a copolimerului AcM-NVP în absența sării, în prezență de LiCl 0,005 M și în prezență de CaCl_2 0,005 M.

În Figura 43 este prezentată variația turbidității soluțiilor de copolimeri maleici în prezență de CaCl_2 cu creșterea gradului de neutralizare a acestora. Gradul de neutralizare la care aceștia precipită este influențat de caracterul hidofil/hidrofob al comonomerului și scade în ordinea: AcM-NVP (nu precipită) > AcM-AV > AcM-St > AcM-VN. În cazul copolimerului AcM-VChx, datorită masei molare mici, precipitarea a apărut doar ca o slabă opalescență a soluției. Stabilitatea copolimerilor maleici în prezență de CaCl_2 dovedește de asemenea faptul că locul cationilor univalenți ce realizează disocierea polielectrolitului este luat de către cationii divalenți din sistem. Ionii de Ca^{2+} leagă două grupe COO^- prin formarea unor punți intra- sau intermoleculare conducând chiar la precipitarea lanțurilor polimere.

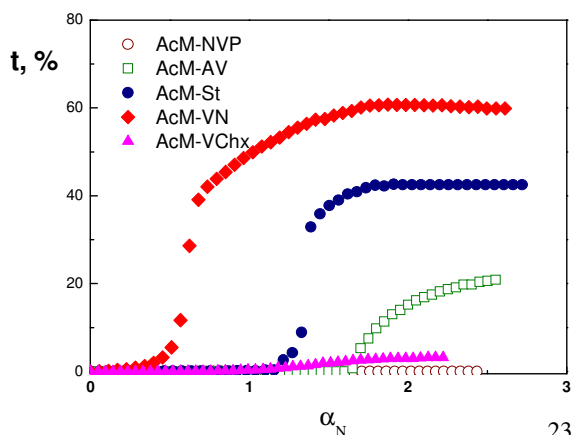


Figura 43. Variația turbidității la titrarea cu LiOH 0,1N a copolimerilor maleici în prezență de CaCl_2 0,005 M.

Titrări viscozimetrice

Figura 44 prezintă variația viscozității reduse a polielectroliților maleici în timpul neutralizării. Un studiu comparativ a datelor viscozimetrice pentru cei cinci copolimeri maleici a fost oarecum dificil de realizat deoarece masele molare ale copolimerilor AcM-AV și AcM-St sunt mult mai mari decât masele celorlalți copolimeri. Oricum, viscozitatea crește cu α_N în domeniul $\alpha_N = 0 \dots 1$, așa cum era de așteptat: disocierea grupelor carboxilice duce la creșterea repulsiilor electrostatice și la extinderea lanțurilor încolăcite. Scăderea viscozității peste $\alpha_N = 1$ este specifică poliacizilor dicarboxilici [214, 224]. Acest maxim al viscozității la $\alpha_N = 1$ arată că raza de girație a polielectrolitului în acest punct este maximă, ceea ce se explică printr-o balanță între interacțiunile de respingere electrostatică a sarcinilor de pe lanț și interacțiunile de atracție la distanță mică prin legaturile de hidrogen între grupele carboxilice ionizate și cele neionizate [216].

Trebuie subliniat că, în cazul copolimerului AcM-VN, în prima parte a neutralizării, viscozitatea crește încet până la $\alpha_N = 0,4$, după care creșterea este bruscă. Această comportare poate fi explicată prin tranziția conformațională a lanțurilor polimere, ceea ce este în concordanță cu datele obținute prin titrare potențiometrică.

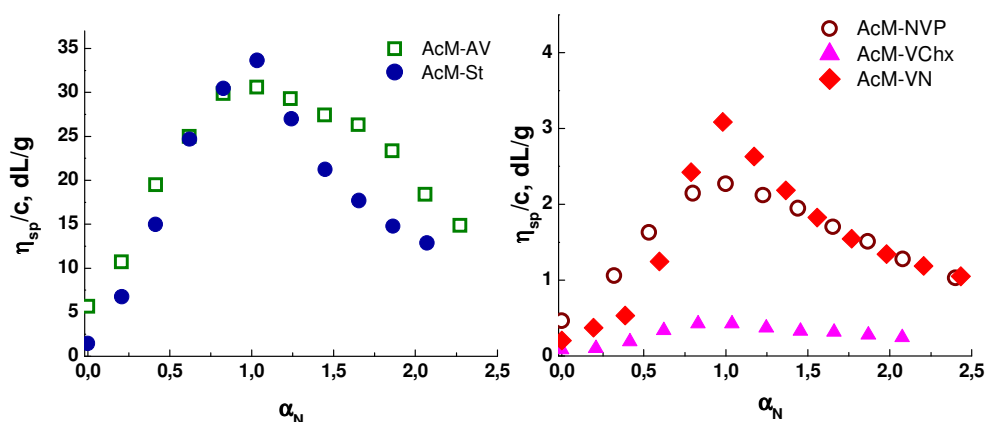


Figura 44. Dependența de α_N a viscozității reduse a copolimerilor acidului maleic în apă, $C_P \sim 5 \times 10^{-3}$ N, agent de titrare: LiOH 0,5 N

Măsurători de fluorescență a pirenului

Pentru a studia modificarea conformației copolimerilor maleici în procesul de disociere, s-a utilizat pirenul ca sondă de fluorescență. În figura 45 este prezentată variația raportului dintre intensitatea celui de-al treilea pic și a primului pic din spectrul fin de fluorescență al pirenului, I_3/I_1 , în funcție de gradul de disociere al polielectroliților maleici. Așa cum era de așteptat, în cazul copolimerilor cu comonomeri hidrofilii (AcM-NVP și AcM-AV) raportul I_3/I_1 a fost aproape independent de α_N prezentând valori caracteristice solvenților polari [243]. Copolimerii cu comonomeri hidrofobi în formă acidă (la $\alpha_N = 0$) prezintă valori mari ale raportului I_3/I_1 datorită microdomeniilor hidrofobe formate în jurul moleculelor de piren. În cazul copolimerilor AcM-St și AcM-VChx, valoarea raportului I_3/I_1 scade cu neutralizarea datorită extinderii ghemurilor macromoleculare, până când atinge valori caracteristice solvenților polari. Excepție face însă copolimerul AcM-VN, în cazul căruia parametrul de micropolaritate I_3/I_1 ia valori între 0,95-0,85, ce corespund pirenului în solvenți aromatici. Această comportare sugerează că

microdomeniile hidrofobe formate de grupele de naftalen, în care sunt solubilizate moleculele de piren, sunt prezente pe întreg domeniul de neutralizare.

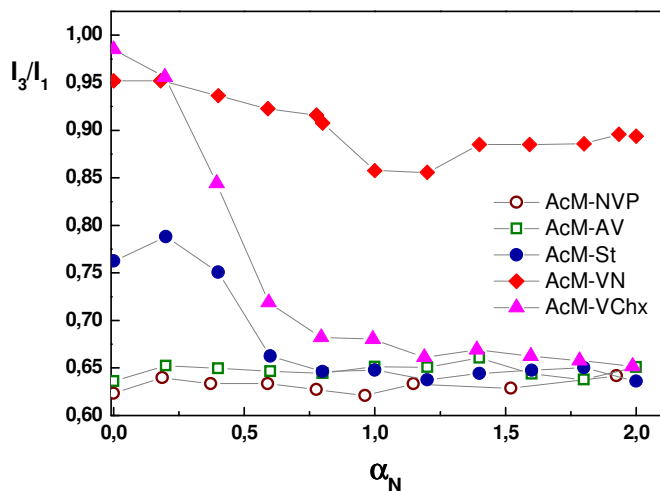


Figura 45. Variația raportului I_3/I_1 cu gradul de neutralizare al copolimerilor maleici, $C_P \sim 0,01$ M, agentul de neutralizare: soluție LiOH 0,1 N.

IV.2. Fluorescența în soluție apoasă a copolimerului acid maleic-*alt*-vinilnaftalen [365]

Proprietățile optice ale polielectrolitilor cu grupe aromatice depind de microvecinătatea grupelor cromofore. Grupe cromofore aromatice ale acestor polielectroliti amfifili se pot agrega în soluții apoase formând structuri organizate [369, 370]. Microdomeniile hidrofobe formate de grupele aromatice pot solubiliza compuși organici puțin solubili în apă [369].

În acest capitolul este studiată fluorescența în soluție apoasă a copolimerului AcM-VN în funcție de conformația polielectrolitului și de prezența în sistem a agenților de stingere a fluorescenței. Conformația, la rândul ei, a fost studiată în funcție de gradul de disociere și de tăria ionică prin măsurători de viscozitate, de fluorescență a pirenului ca sondă și de dimensiune a particulelor.

IV.2.1. Conformația copolimerului în soluție apoasă și influența acesteia asupra spectrelor de fluorescență

Studiul conformației copolimerului AcM-VN

În Figura 46 este prezentată viscozitatea redusă a unei soluții de copolimer AcM-VN $5,2 \times 10^{-3}$ N în funcție de gradul de neutralizare la diferite tării ionice. Copolimerul în formă acidă prezintă valori mici ale viscozității, indicând o structură compactă datorită agregării resturilor hidrofobe de naftalen. Creșterea viscozității până la $\alpha_N = 1$ se datorează repulsiilor electrostatice a sarcinilor de pe lanț ce conduc la expansiunea lanțurilor polimere, iar scăderea ulterioară a viscozității se datorează legăturilor de hidrogen între grupele carboxilice disociate și cele nedisociate ce conduc la o înghețare ulterioară a lanțului.

În apă pură, viscozitatea redusă crește brusc pentru $\alpha_N > 0,4$ datorită expansiunii polimerului. Această tranziție conformațională a fost evidențiată și prin titrarea potențiomtrică a acestui copolimer (Capitolul IV. 1). În prezență de 0,01 M LiCl, tranziția conformațională este mult diminuată, iar la 0,1 M LiCl nu mai are loc nici o tranziție conformațională. În cazul din urmă, copolimerul păstrează o forma

compactă cu creșterea α_N deoarece sarea ecranează repulsiile electrostatice dintre grupele carboxilice dissociate care nu mai pot duce la expansiunea lanțurilor.

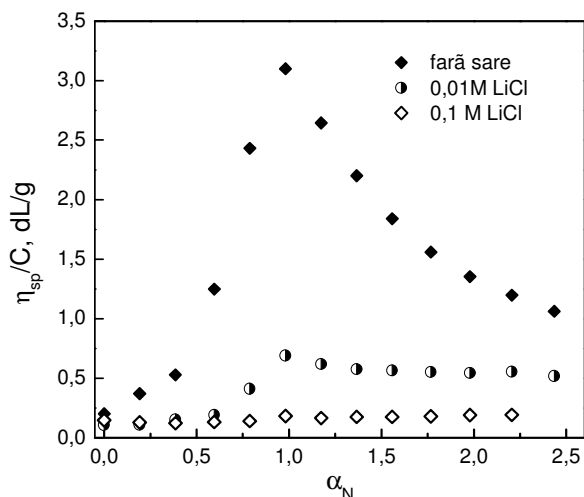


Figura 46. Dependența viscozității reduse a copolimerului AcM-VN de gradul de neutralizare în apă și în prezență de sare (LiCl) la diferite concentrații. $C_P = 5,2 \times 10^{-3}$ N, agent de titrare: LiOH 0,5 N

În Figura 47 (a și b) sunt prezentate datele obținute prin măsurători de difuzie dinamică a luminii efectuate pe copolimerul AcM-VN la diferite grade de disociere în absență și în prezență de sare (LiCl 0,1 M). În apă pură se observă o distribuție trimodală, iar în prezență de sare o distribuție bimodală a dimensiunii polielectrolitului. Trebuie însă precizat că în absență de sare sau la tării ionice mici, polielectrolitii prezintă în general o distribuție bimodală a timpilor de relaxare, corespunzând modului rapid și modului lent de relaxare [238, 283]. Modul rapid, caracterizat printr-un coeficient de difuzie bine definit, poate fi asociat (în regim diluat) cu difuzia lanțului liber. Modul lent, a cărui origine nu este însă clară, dispare doar la concentrații mari de sare. În cazul copolimerului AcM-VN, la o concentrație de 0,1 M LiCl modul lent de relaxare a fost doar diminuat. Deși în soluțiile polielectrolitilor, cât timp este prezent și modul lent de relaxare, aplicarea ecuației Stokes-Einstein este discutabilă și diametrul hidrodinamic nu reflectă realitatea, totuși am comparat în Figura 47c dimensiunile polielectrolitului obținute din modul rapid de difuzie. Se observă astfel o comportare a dimensiunii lanțurilor polielectrolitice asemănătoare cu cea găsită pentru viscozitatea redusă: în absența sării dimensiunea lanțului polielectrolitic este maximă la $\alpha_N = 1$, iar în prezență de LiCl 0,1 N ghemurile macromoleculare au dimensiuni în jur de 12-15 nm.

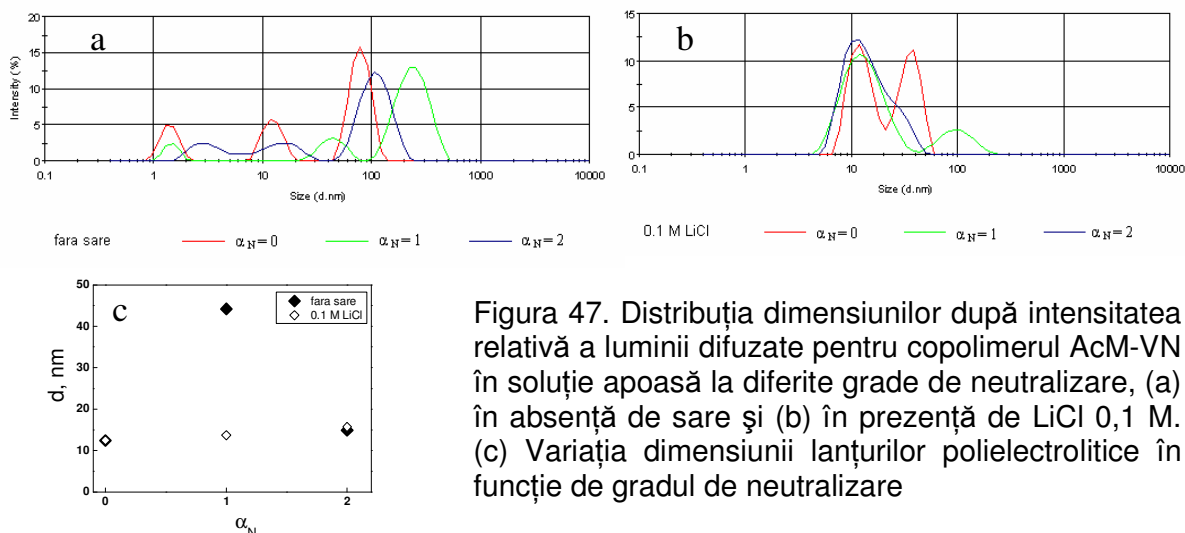


Figura 47. Distribuția dimensiunilor după intensitatea relativă a luminii difuzate pentru copolimerul AcM-VN în soluție apoasă la diferite grade de neutralizare, (a) în absență de sare și (b) în prezență de LiCl 0,1 M. (c) Variația dimensiunii lanțurilor polielectrolitice în funcție de gradul de neutralizare

Conformația polielectrolitului amfifil în soluție apoasă a fost studiată și utilizând pirenul ca sondă. Variația raportului I_3/I_1 cu gradul de neutralizare în absență și în prezență de sare este prezentată în Figura 49. Hidrofobia microdomeniului înconjurător moleculelor de piren a scăzut cu creșterea densității de sarcină a copolimerului, până la $\alpha_N = 1-1,2$, apoi raportul I_3/I_1 a crescut ușor până la o valoare limită. Oricum, parametrul de micropolaritate I_3/I_1 ia valori între 0,95 și 0,85, ce corespund solvenților aromatici, sugerând că microdomeniile hidrofobe formate de grupele de naftalen sunt prezente pe tot domeniul de neutralizare.

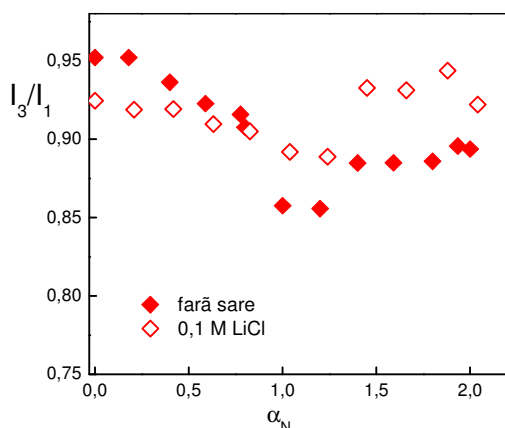
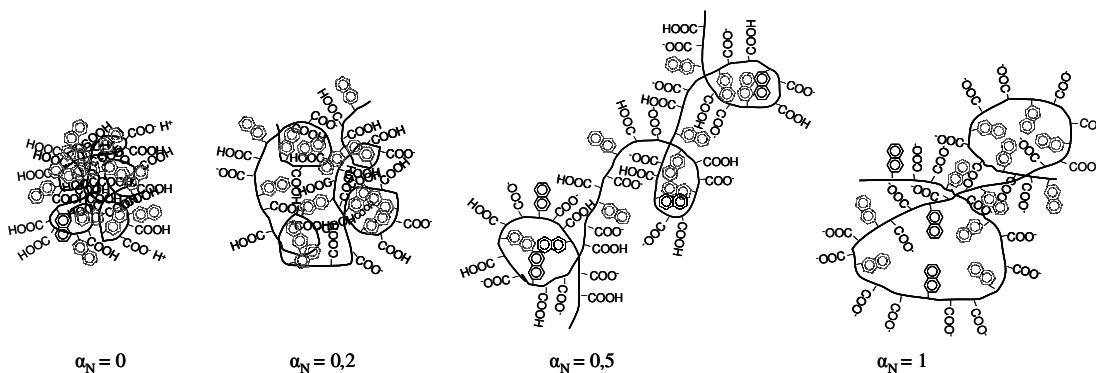


Figura 49. Dependența raportului I_3/I_1 de gradul de neutralizare a copolimerului AcM-VN, $C_P = 5,2 \times 10^{-3} N$

Pe baza măsurătorilor de viscozimetrie, de diametru hidrodinamic și de fluorescență a pirenului se poate spune că în prezență de 0,1 M LiCl copolimerul AcM-VN se află într-o conformație de ghem încolăcit a cărei extindere depinde foarte puțin de gradul de neutralizare. În absența sării însă, la $\alpha_N \sim 0,4$, polielectrolitul suferă o tranziție conformațională de la ghem compact la o formă mai extinsă, apoi, cu creșterea gradului de neutralizare, lanțul polielectrolitic se extinde până la $\alpha_N \sim 1$ păstrând însă microdomeniile hidrofobe formate de grupele de naftalen. Peste acest grad de neutralizare, lanțul polielectrolitic se restrânge ca dimensiuni. În Schema 11 este prezentat modelul propus pentru conformația polielectrolitului amfifil AcM-VN în apă (fără adaos de sare) în funcție de gradul de neutralizare..



Schema 11. Model conceptual ce ilustrează modificarea conformației polielectrolitului AcM-VN în apă

Fluorescența în soluție apoasă a copolimerului AcM-VN

În Figura 50 sunt prezentate spectrele de fluorescență ale copolimerului AcM-VN în apă, la diferite grade de neutralizare. Fluorescența de monomer a grupelor de naftalen se regăsește la 340 nm iar fluorescența de excimer se poate observa în jur de 385 nm. Fluorescența de excimer se poate datora: (i) fracțiilor mici de diade VN-VN din copolimer care asigură suprapunerea nucleelor aromatice la mai puțin de 3Å și formarea excimerilor, (ii) migrării energiei de tip Föster pe lanțul polimeric prin secvențele VN-AcM care joacă un rol important în concentrarea energiei de excitare la locurile de pe lanț ce pot forma excimeri, și (iii) aglomerării grupelor de naftalen de pe lanț datorită conformației înghemuite a lanțurilor polimere sau datorită micelilor formate de grupele naftalen chiar la grade mari de disociere. Deoarece în spectrele de emisie ale copolimerului AM-VN în solvenți organici fluorescența de excimer apare doar ca un umăr, se poate spune că cel din urmă motiv, (iii), este cel ce conduce la emisia de excimer mult mai intensă în soluții apoase.

Eficiența formării excimerului în soluții apoase de AcM-VN, exprimată ca raport între intensitățile emisie de excimer de la 385 nm (I_E) și emisie de monomer de la 340 nm (I_M) depinde de apropierea grupelor de naftalen care este influențată de conformația polielectrolitului. Figura 51 prezintă dependența raportului I_E/I_M de gradul de neutralizare al polielectrolitului, în absență și în prezență de sare. La grade mici de neutralizare, polielectrolitul amfifil se găsește într-o conformație de ghem încolăcit foarte compact, ceea ce face ca grupele de naftalen de pe lanț să fie foarte apropiate și astfel eficiența formării excimerilor este foarte mare. Scăderea abruptă a raportului I_E/I_M peste $\alpha_N \sim 0,4$ se datorează expansiunii lanțului polimeric. Raportul I_E/I_M continuă să scadă datorită creșterii distanțelor dintre grupele de naftalen, așa cum este arătat în Schema 11. Peste $\alpha_N \sim 2$, adăugarea de LiOH în sistem nu mai influențează forma curbelor de fluorescență și raportul I_E/I_M rămâne constant. Așa cum era de așteptat, în prezență de sare uni-univalentă, care ecranează repulsiile electrostatice, polielectrolitul este într-o conformație mai înghemuită care favorizează formarea excimerilor.

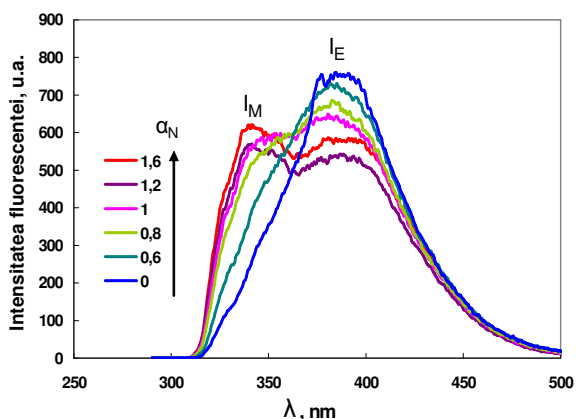


Figura 50. Spectrele de fluorescență ale polielectrolitului AcM-VN în apă la diferite grade de neutralizare, $\lambda_{excit} = 280$ nm, (5×10^{-5} moli naftalen/L)

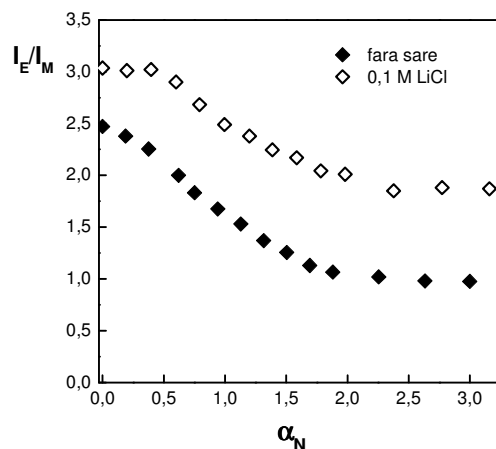


Figura 51. Eficiența de formare a excimerilor (I_E/I_M) în funcție de gradul de neutralizare, agent de titrare: LiOH 0,01 N, $C_P = 1 \times 10^{-4}$ N

IV.2.2. Stingerea ionică a fluorescenței

În capitolul de față este studiată stingerea fluorescenței copolimerului AcM-VN de către cationii metalici Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} și Zn^{2+} în soluție apoasă. Figura 52 prezintă spectrele de fluorescență ale copolimerului AcM-VN în absența stingătorului și în prezența CuSO_4 în diferite concentrații molare.

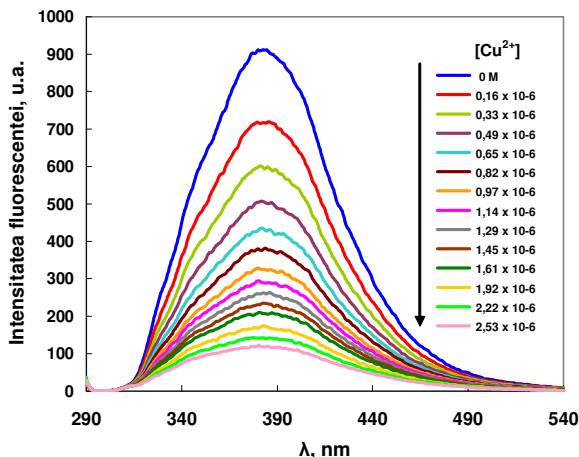


Figura 52. Spectrele de fluorescență ale copolimerului AcM-VN în soluție apoasă în prezența a diferite concentrații de stingător CuSO_4 , $\lambda_{\text{excit}} = 280 \text{ nm}$, $[\text{naftalen}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Datele obținute din spectrele de fluorescență au fost utilizate pentru reprezentarea Stern-Volmer:

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

unde I_0/I este raportul dintre intensitatea fluorescenței în absența stingătorului și în prezența stingătorului, $[Q]$ este concentrația stingătorului, iar K_{SV} este constanta de stingere Stern-Volmer. Reprezentarea Stern-Volmer pentru stingerea fluorescenței de excimer a copolimerului AcM-VN de către diferiți ioni metalici (Figura 53) arată că ionul de Cu^{2+} este stingătorul cel mai eficient. Eficiența de inhibare a fluorescenței scade în ordinea: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Eficiențele relativ mari de stingere a fluorescenței de către cationii metalici se pot explica prin atracția electrostatică a acestora de către grupele carboxilice din polielectrolit ceea ce conduce la apropierea dintre stingător și fluorofor. De asemenea, transportul energiei de-a lungul lanțului polimeric poate contribui la această eficiență ridicată a stingerii.

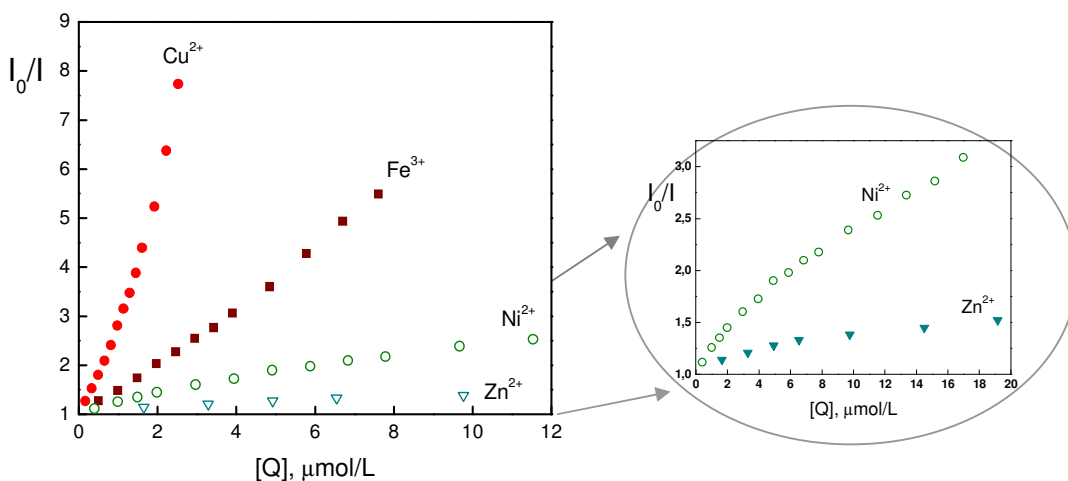


Figura 53. Curbele Stern-Volmer de stingere a fluorescenței de excimer a copolimerului AcM-VN în soluție apoasă în prezența a diferiți ioni metalici, $[\text{naftalen}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Din panta inițială a curbelor I_0/I s-au putut calcula constantele aparente Stern-Volmer (K_{SV}^a) iar valorile acestora sunt date în Tabelul 10.

Tabel 10. Valorile constantelor aparente Stern-Volmer la stingerea fluorescenței copolimerului AcM-VN de către ionii metalici

agent de stingere a fluorescenței	K_{SV}^a , L/mol
Cu^{2+}	$1,6 \times 10^6$
Fe^{3+}	$5,3 \times 10^5$
Ni^{2+}	$1,9 \times 10^5$
Zn^{2+}	$5,5 \times 10^4$

Influența sării adăugate asupra stingerii fluorescenței copolimerului AcM-VN este prezentată în Figura 54. Adăugarea de NaCl în sistem scade eficiența inhibării fluorescenței datorită: (i) ecranării atracției electrostatice dintre polianion și Cu^{2+} , (ii) înlocuirii ionilor de Cu^{2+} din vecinătatea polielectrolitului de către excesul de contraioni de Na^+ și (iii) colapsării lanțurilor polielectrolitice în prezență de sare.

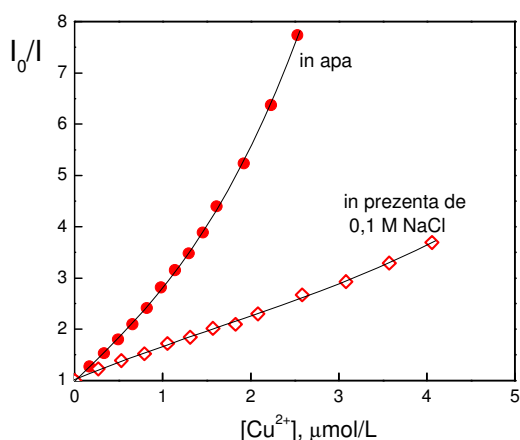


Figura 54. Efectul adăugării de NaCl asupra curbelor Stern-Volmer de stingere a fluorescenței copolimerului AcM-VN de către ionii Cu^{2+} , $[naftalen] = 3 \times 10^{-5}$ M

În Figura 55 este prezentată influența gradului de neutralizare a copolimerului AcM-VN asupra stingerii fluorescenței grupelor de naftalen de către Cu^{2+} .

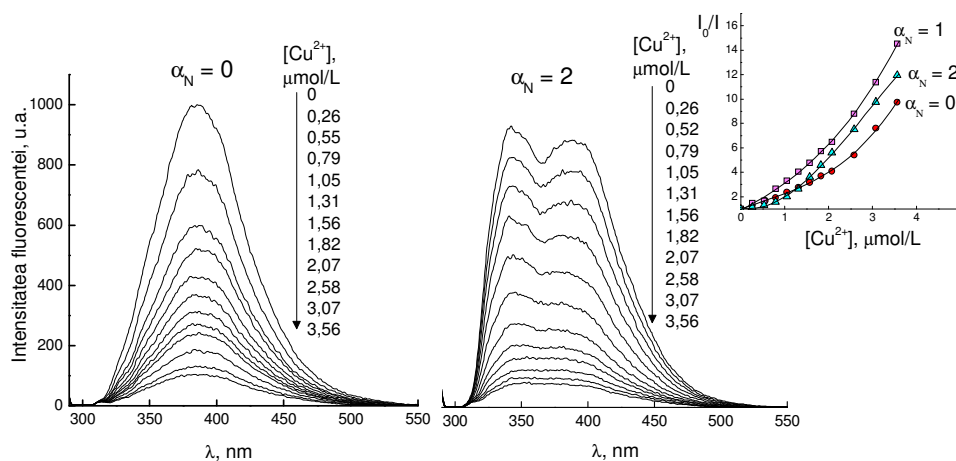


Figura 55. Stingerea fluorescenței copolimerului AcM-VN la diferite grade de neutralizare prin adăugare de $CuSO_4$. Figura din dreapta sus prezintă curbele Stern-Volmer de stingere a fluorescenței de excimer, $[naftalen] = 3 \times 10^{-5}$ M

Curbele Stern-Volmer prezentate în partea din dreapta sus a Figurii 55 arată că stingerea fluorescenței de excimer nu este practic afectată de gradul de neutralizare, deci nu este afectată de modificarea conformației polielectrolitului. Stingerea fluorescenței de monomer și a celei de excimer prezintă aceleași valori ale raportului I_0/I . Toate acestea sugerează că ionii de Cu^{2+} sting eficient atât grupele de naftalen expuse în faza apoasă cât și pe cele aflate în microdomeniile hidrofobe. Aceasta vine în acord cu cercetările ce arată că ionii metalelor tranziționale sting fluorescența moleculelor de naftalen înglobate în micellele surfactanților doar prin atragerea ionilor metalici de către grupele anionice ale surfactanților de la exteriorul micelilor [375]. Astfel, cel mai probabil stingerea este statică prin transfer energetic de la grupele excitate de naftalen la ionii metalici, transfer energetic ce este mijlocit de lanțul polimeric.

Capitolul V. Complecși interpolielectrolitici pe bază de copolimeri maleici

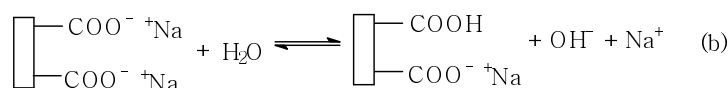
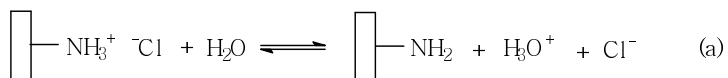
Polielectroliti maleici utilizați în studiile de formare a complecșilor interpolielectrolitici au fost copolimeri alternanți MNa-AV ($M_w=91.000$), MNa-St ($M_w=95.000$) și MNa-VN ($M_w=13.000$) obținuți prin hidroliza și neutralizarea copolimerilor anhidridei maleice cu soluții de NaOH și purificați apoi prin diafiltrare și liofilizare. pH-ul, conductivitatea și turbiditatea au fost urmărite direct în timpul titrării, iar densitatea optică și diametrul hidrodinamic al particulelor de complex au fost măsurate după 24 ore. Curbele de titrare sunt reprezentate în funcție de raportul între concentrația de polication (PC) și cea a polielectrolitului maleic (PM) exprimate în echivalenți ($[\text{PC}]/[\text{MP}]$), sau invers ($[\text{MP}]/[\text{PC}]$).

V.1. Studiul interacțiunii între polielectroliti maleici și chitosan [382]

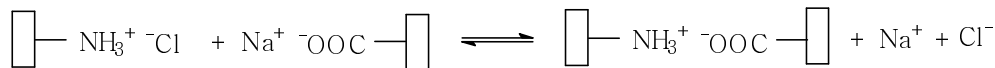
În acest capitol este studiată formarea complecșilor polielectrolitici (CPE) între chitosan și copolimerii acidului maleic în soluție prin potențiometrie, conductometrie și turbidimetrie, urmărindu-se influența structurii copolimerului maleic, a ordinei de amestecare a partenerilor și a sării uni-univalente adăugate asupra formării CPE. Complecșii în stare solidă au fost studiați prin spectroscopie FTIR și analiză termogravimetrică.

V.1.2. Studiul în soluție a interacțiunii între polielectroliti maleici și chitosan

Atât chitosanul cât și copolimerii acidului maleic sunt polielectroliti slabi, astfel încât după transformarea în sare (cu HCl și respectiv cu NaOH), o parte din ionii ce asigură disocierea sunt îndepărtați prin diafiltrare, polielectroliti rămânând în soluție parțial disociați. Echilibrele de disociere sunt prezentate în Schema 13 iar formarea CPE între ChCl și polianionii maleici este prezentată în Schema 14.



Schema 13. Echilibrul de disociere a ChCl (a) și a polielectrolitilor maleici (b)



Schema 14. Formarea CPE între ChCl și polielectrolitii maleici

În Figurile 58 și 59 este prezentată influența comonomerului la adăugarea de ChCl peste soluția de polielectrolit maleic. Formarea CPE este susținută de modificarea turbidității chiar de la rapoarte mici $[\text{ChCl}]/[\text{PM}]$, iar precipitarea complexelor are loc la raportul $[\text{ChCl}]/[\text{PM}] = 0,8$ în cazul copolimerului MNa-AV și la raportul $[\text{ChCl}]/[\text{PM}] = 0,5$ în cazul copolimerului MNa-St (Figura 58). Trebuie ținut însă cont de faptul că grupa carboxilică secundară a polielectrolitilor maleici nu este total disociată, chiar dacă aceștia se află în formă de sare. Copolimerul mai hidrofil MNa-AV este mai disociat decât MNa-St, pH-ul soluțiilor inițiale fiind 9 și respectiv 6,7 (Figura 59), ceea ce corespunde unui grad de neutralizare $\alpha_N = 1,6$ pentru copolimerul MNa-AV și $\alpha_N = 1$ pentru MNa-St (Capitolul IV.1). Prezența a mai multor grupe carboxilice disociate pe lanțul copolimerului MNa-AV, față de MNa-St explică și turbiditatea mai mare în cazul CPE format la adăugarea de ChCl peste soluția PM mai hidrofil.

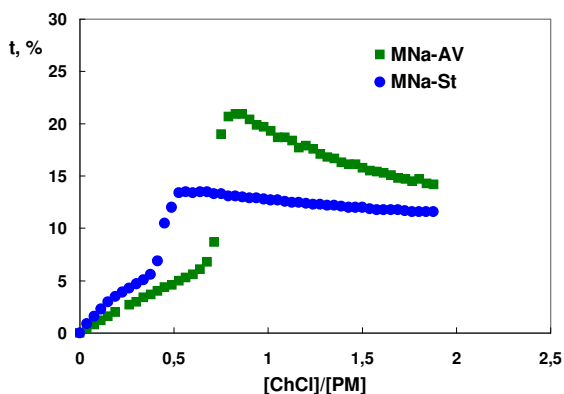


Figura 58. Curbele de titrare turbidimetrică la adăugarea soluției de ChCl 10^{-2} N peste soluția de PM 10^{-3} N.

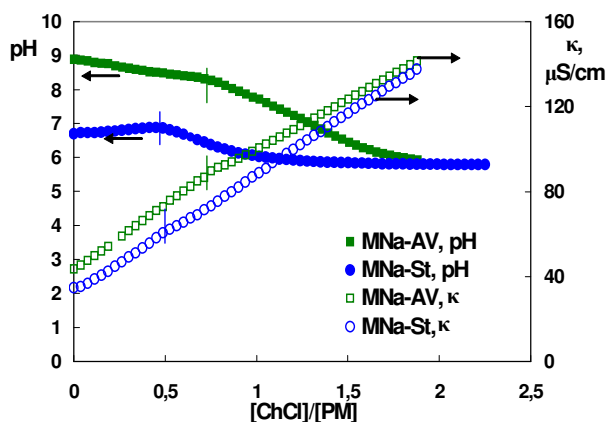


Figura 59. Curbele de titrare potențiometrică și conductometrică la adăugarea soluției de ChCl 10^{-2} N peste soluția de PM 10^{-3} N. Punctele finale ale titrării turbidimetrice sunt marcate prin linii verticale.

Curbele de titrare conductometrică (Figura 59) prezintă o modificare ușoară a pantei la punctul de echivalență: la începutul complexării conductivitatea crește cu viteză constantă datorită eliberării în soluție a contraionilor cu mobilitate și conductibilitate mare, iar după punctul final al titrării („breaking point”), ce coincide

cu precipitarea CPE, creșterea conductivității cu adăugarea titrantului se datorează excesului de ChCl. Curbele de titrare potențiomtrică prezintă de asemenea o modificare a pantei la punctul de echivalență: pH-ul scade încet sau rămâne constant până la punctul de echivalență, după care pH-ul scade mai pronunțat datorită adaosului de ChCl în exces, soluția acestuia fiind slab acidă. Metodele electrochimice sunt în bună concordanță cu rezultatele obținute prin turbidimetrie, punctele finale ale titrării determinate prin potențiometrie, conductometrie și turbidimetrie fiind identice.

Influența comonomerului maleic asupra curbelor de titrare, atunci când PM este adăugat peste soluția de ChCl, este prezentată în Figurile 61 și 62. Din curbele de titrare turbidimetrică (Figura 61) se observă că în cazul CPE format cu copolimerul MNa-AV apare o tendință de a se redizolva la adaos de PM în exces: scade turbiditatea după punctul de echivalență. La adăugarea de sare neutră în sistem în concentrații mici, se observă o creștere accentuată a turbidității după punctul de echivalență deoarece repulsiile electrostatice între sarcinile de același semn de pe un lanț polielectrolitic scad, iar acesta luând o conformație mai încolăcită va conduce la creșterea turbidității CPE formați. Până la punctul de echivalență, pH-ul crește destul de puțin. Conductivitatea crește datorită eliberării contraionilor, ca urmare a formării CPE. După echivalență pH-ul crește brusc, iar conductivitatea crește mai lent doar datorită conductivității excesului de PM. Atât creșterea conductivității dată de eliberare contraionilor de Cl^- și Na^+ , cât și creșterea pH-ului după punctul de echivalență, sunt mai pronunțate în cazul copolimerului MNa-AV, deoarece acesta este mai disociat decât MNa-St. Titrările turbidimetrice și cele potențiomtrice sunt de asemenea în bună concordanță, punctul de echivalență găsimu-se la un raport $[\text{PM}]/[\text{ChCl}] = 1,5$ și $1,8$ pentru CPE formați cu MNa-AV și respectiv cu MNa-St. Așa cum era de așteptat, o cantitate mai mare de copolimer MNa-St, mai puțin disociat, este necesar pentru neutralizarea sarcinilor pozitive ale ChCl.

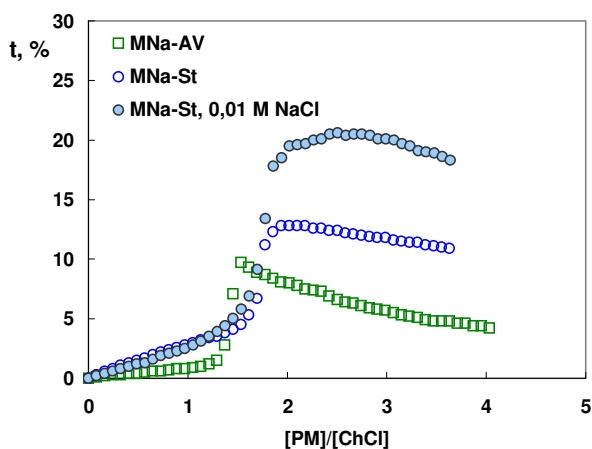


Figura 61. Curbele de titrare turbidimetrică ale ChCl cu PM în absență și în prezență de sare adăugată, $C_{\text{PM}} = 10^{-2}$ N, $C_{\text{ChCl}} = 5 \times 10^{-3}$ N.

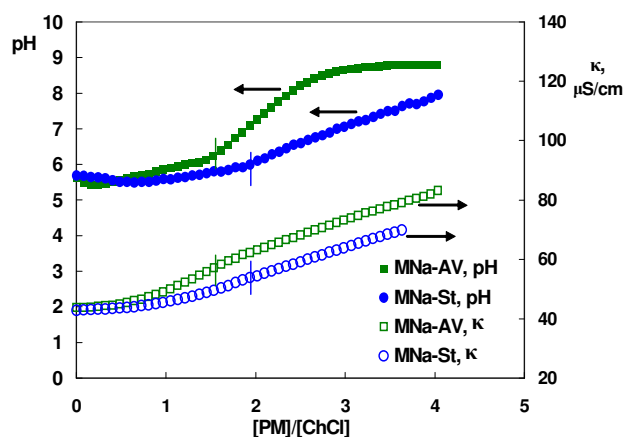


Figura 62. Curbele de titrare potențiomtrică și conductometrică la adăugarea de PM peste soluția de ChCl, $C_{\text{PM}} = 10^{-2}$ N, $C_{\text{ChCl}} = 5 \times 10^{-3}$ N. Punctele la care are loc precipitarea CPE sunt indicate prin linii verticale

Figura 64 însumează influența ordinii de adăugare a polielectroliților asupra formării CPE între PM și ChCl. În cazul copolimerului MNa-AV, ordinea de adăugare influențează valoarea raportului între parteneri la care are loc formarea și separarea CPE: $[\text{ChCl}]/[\text{MNa-AV}] = 0,8$ la adăugarea de ChCl peste MNa-AV și $0,6$ la adăugarea MNa-AV peste ChCl.

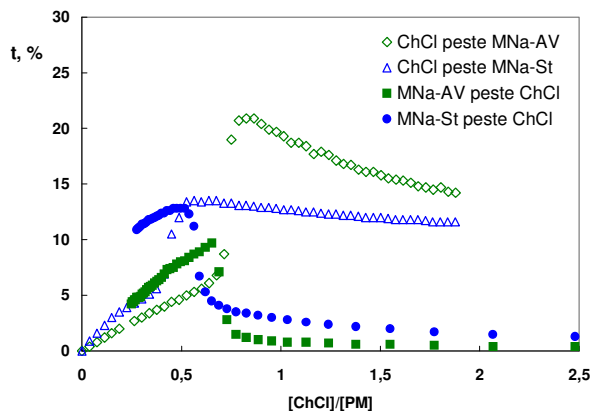


Figura 64. Influența ordinii de adăugare a polielectroliților asupra curbelor de titrare turbidimetrice.

V.1.3. Studiul complexelor în stare solidă

CPE formați între ChCl și PM la echivalență au fost separați din soluție prin centrifugare uscați, iar apoi au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR și analiză termogravimetrică. În Figura 66 sunt prezentate spectrele FTIR ale complexelor polielectrolitici MNa-St/ChCl împreună cu spectrele partenerilor. În spectrul ChCl se poate observa banda largă la 3500 cm^{-1} caracteristică grupelor $-\text{OH}$ ale polizaharidei peste care se suprapune semnalul apei precum și benzile de la 1650 , 1550 și 1318 cm^{-1} corespunzătoare amidei I, amidei II și respectiv amidei III. În spectrul copolimerului maleic apare o bandă proeminentă la 1720 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturii carbonil ($\text{C}=\text{O}$) din grupa carboxilică nedisociată COOH , o bandă la 1585 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de întindere asimetrică a grupei COO^- precum și semnalul caracteristic comonomerului (700 cm^{-1} - nucleului fenilic). În spectrul CPE se regăsește banda corespunzătoare grupei COO^- (1585 cm^{-1}) sub forma unui umăr, dar și banda corespunzătoare grupei COOH (1720 cm^{-1}), ceea ce arată că în aceste condiții, o parte din grupele carboxilice ale PM rămân nedisociate în CPE.

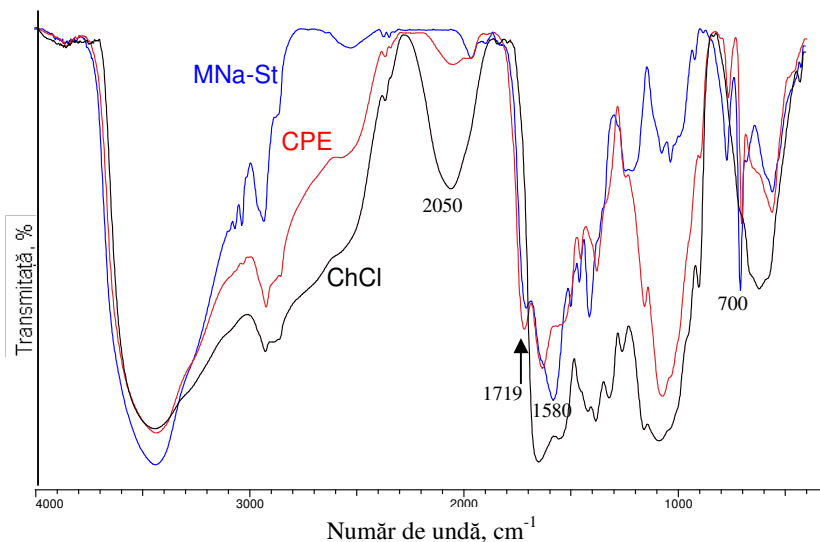


Figura 66. Spectrul FTIR al complexului polielectrolitic MNa-St/ChCl și al celor doi parteneri

În Figura 67 este prezentată analiza termică a complexului MNa-St/ChCl, a celor doi parteneri și a amestecului fizic în raport $[\text{ChCl}]/[\text{MNa-St}] = 0,5$. Curbele TG și DTG evidențiază un comportament diferit al CPE comparativ cu amestecul fizic. Luând în considerare temperatura la care viteza de degradare este maximă (T_{max}), stabilitatea termică scade în ordinea: MNa-St ($T_{\text{max}} = 293^{\circ}\text{C}$) > CPE ($T_{\text{max}} = 253^{\circ}\text{C}$) > amestec fizic ($T_{\text{max}} = 247^{\circ}\text{C}$) > ChCl ($T_{\text{max}} = 234^{\circ}\text{C}$). Creșterea stabilității termice a CPE și faptul că pierderea de masă a CPE este mai mică decât a amestecului fizic se datorează interacțiunilor puternice, ce au loc în complex, între polielectroliți.

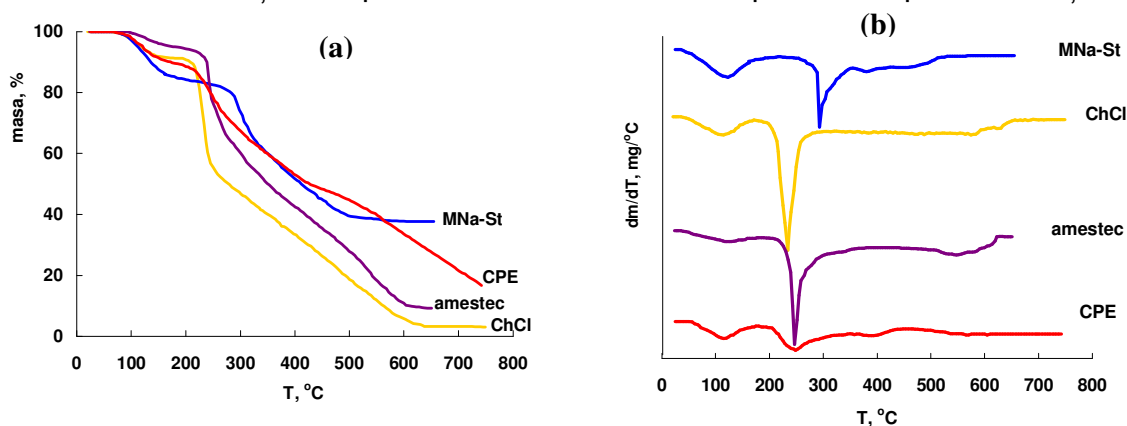


Figura 67. Curbele TG (a) și DTG (b) ale partenerilor ChCl, MNa-St, ale amestecului fizic și ale CPE

V.2. Studiul interacțiunii între polielectroliți maleici și policationi sintetici

Pentru o mai bună înțelegere a interacțiunii dintre PM și parteneri cationici s-au utilizat policationi sintetici, care, spre deosebire de polielectroliții naturali au o structură regulată. S-au utilizat policationi cu tării diferite: poli(clorura de dialildimetil amoniu) (PDADMAC) ca polication tare și poli(alilamina hidroclorurată) (PAH) ca polication slab. Ca polielectroliți anionici s-au utilizat PM hidrofilii MNa-AV și PM hidrofobi MNa-St și MNa-VN. Formarea CPE în soluții diluate a fost urmărită prin titrări turbidimetrice, potențiometrice și conductometrice, iar dimensiunile particulelor au fost determinate prin difuzia dinamică a luminii. Conductivitatea, pH-ul și turbiditatea au fost măsurate direct în sistem în timpul adăugării titrantului. Pentru determinarea densității optice la 500 nm (DO_{500}) și a dimensiunii particulelor s-au preparat soluțiile de CPE la diferite rapoarte între polielectroliți, s-au agitat soluțiile timp de 60 minute, iar măsurătorile s-au realizat după 24 ore.

V.2.1. Complecși polielectroliți maleici / polication sintetic tare

Deoarece copolimerii acidului maleic sunt polianioni slabi, a căror constantă de disociere a grupelor carboxilice secundare $pK_{a,2}^0$ este între 7 și 10 (în absența sării), ei sunt total disociați la $\text{pH} = 10$. Policationii tari precum PDADMAC sunt total disociați în soluție, indiferent de pH, și de aceea ei pot complexa prin legături electrostatice atât la $\text{pH} = 10$ cât și la $\text{pH} = 6$. Atât soluțiile polielectroliților maleici, cât și cea a policationului au fost aduse la același pH cu NaOH sau HCl. S-a urmărit influența structurii copolimerului maleic, a pH-ului și a ordinei de adăugare a partenerilor asupra formării complecșilor polielectrolitici în soluție, mai concret

asupra raportului între polielectroliti la punctul final al titrării și a dimensiunii particulelor de complecși polielectrolitici.

Influența structurii copolimerului maleic

În Figura 68 sunt prezentate curbele de titrare turbidimetrică la adăugarea de PDADMAC peste soluțiile polielectrolitelor maleici, la pH 10, realizate atât prin măsurarea turbidității în sistem în timpul titrării cât și prin măsurarea DO_{500} după 24 ore. Se observă o bună concordanță între metodele de măsurare a turbidității ($t\%$ și OD_{500}) în ceea ce privește punctul de echivalență: raportul la care precipită CPE nu se modifică după 24 ore. Diferența apare la ordinea turbidității după punctul de echivalență: $PDADMAC/MNa-VN < PDADMAC/MNa-AV < PDADMAC/MNa-St$ la măsurarea turbidității în timpul titrării și $PDADMAC/MNa-AV < PDADMAC/MNa-St < PDADMAC/MNa-VN$ după 24 ore. Creșterea în timp a turbidității CPE formați cu copolimerul MNa-VN se datorează agregării secundare a complecșilor primari ce are loc în timp, în special prin interacțiuni hidrofobe [258]. În favoarea acestei afirmații este dimensiunea particulelor foarte mare pentru CPE formați cu MNa-VN, găsită prin măsurători de difuzia luminii, comparativ cu a celorlalți CPE (vezi Figura 69).

Punctul de echivalență la care are loc precipitarea CPE se găsește la un raport $[PDADMAC]/[PM] = 1$ în cazul copolimerului hidrofil MNa-AV și 0,9 în cazul copolimerului MNa-St. La pH = 10 ambele grupe carboxilice ale copolimerilor maleici sunt disociate, dar compensarea sarcinilor copolimerului mai hidrofob de către lanțurile rigide de PDADMAC nu are loc total. O situație specială este în cazul copolimerului cel mai hidrofob MNa-VN ce formează domenii hidrofobe chiar și la acest pH (vezi cap. IV.1): turbiditatea soluției acestui copolimer începe să crească ușor la adăugarea unor cantități mici de PDADMAC, apoi turbiditatea crește treptat la rapoarte $[PDADMAC]/[MNa-VN]$ între 0,6 și 1, spre deosebire de ceilalți copolimeri unde turbiditatea crește brusc la atingerea echivalenței. Deoarece CPE până la punctul de echivalență pot fi considerați copolimeri bloc formați din fragmente hidrofobe în care sarcinile sunt neutralizate prin complexare și fragmente de polielectrolit cu sarcini rămase necomplexate ce asigură solubilitatea în apă, este normal ca în cazul unui polielectrolit mai hidrofob, fragmente necomplexate să nu poată asigura solubilitatea în apă a CPE, astfel încât precipitarea CPE să aibă loc chiar înaintea neutralizării totale a sarcinilor.

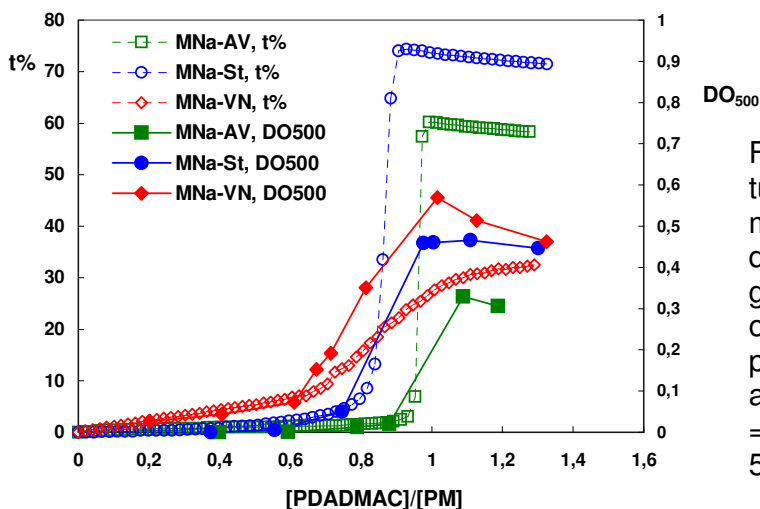


Figura 68. Curbele de titrare turbidimetrică realizate prin măsurarea turbidității în sistem direct în timpul titrării (punctele goale) și prin măsurarea densității optice după 24 ore (punctele pline). Soluția de PDADMAC este adăugată peste soluția de PM, pH = 10, $C_{PDADMAC} = 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{PM} = 5 \times 10^{-4}$ M

Figura 69 prezintă diametrul hidrodinamic al dispersiilor obținute când PDADMAC a fost adăugat soluțiilor de PM. În cazul copolimerilor MNa-AV și MNa-St, dimensiunile CPE înainte de echivalență sunt în jur de 100 nm, iar după echivalență sunt în jur de 250-350 nm pentru copolimerul hidrofil MNa-AV și mai mari (330- 440 nm) pentru copolimerul MNa-St. Dispersiile de CPE formate în jurul raportului de echivalență nu sunt deloc stabile, dar cele formate la rapoarte mai mari [PDADMAC]/[PM] sunt stabilizate de către polianionul în exces de pe exteriorul particulelor. CPE formați cu copolimerul MNa-VN face excepție de la aceste discuții, deoarece forțele hidrofobe mai puternice în acest caz conduc la agregarea puternică a particulelor formate peste un raport [PDADMAC]/[MNa-VN] = 0,6, diametrul agregatelor luând valori de până la 2500 nm.

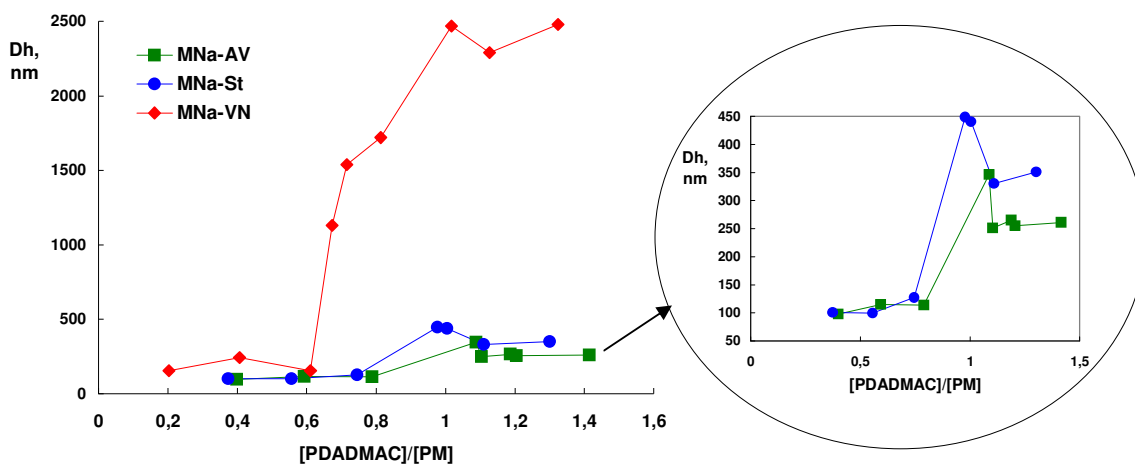


Figura 69. Dimensiunea particulelor de complex obținute la adăugarea de PDADMAC peste soluția de PM, pH = 10, $C_{\text{PDADMAC}} = 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{PM}} = 5 \times 10^{-4}$ M

Influența pH-ului

În general disocierea grupelor ionice ale polielectroliților slabi depinde de pH, iar PM prezintă două grupe carboxilice învecinate cu tării diferite, ceea ce face ca disocierea lor să depindă mult de pH-ul soluției. Astfel, dacă la pH = 10 sunt disociate ambele grupe carboxilice ale PM, la pH = 6 este disociată doar prima grupă carboxilică (Capitolul IV.1). PDADMAC, fiind un polielectrolit cu grupe cationice tari, este disociat în totalitate, indiferent de pH-ul soluției. În Figura 70 sunt prezentate curbele de titrare turbidimetrică la adăugarea de PDADMAC peste soluția de PM, atât soluția de polication cât și cea de polianion având pH-ul fie 6 fie 10. Așa cum era de așteptat, precipitarea CPE formați la pH = 6 nu mai are loc la un raport [PDADMAC]/[PM] = 1, ci între 0,4 și 0,5. Se observă valori mici ale turbidității după punctul de echivalență pentru CPE formați cu MNa-St și MNa-VN la pH = 6, ceea ce se datorează probabil agregării particulelor de CPE formate cu copolimeri hidrofobi, iar turbiditatea, depinzând și de numărul și de dimensiunea particulelor, scade atunci când numărul de particule scade drastic, chiar dacă dimensiunea acestora este mare.

Figura 71 prezintă influența pH-ului asupra diametrului hidrodinamic al particulelor de CPE formate la adăugarea de PDADMAC peste PM. Așa cum se observă, particulele de complex PDADMAC/MNa-St până la punctul de echivalență prezintă dimensiuni mai mari la pH = 6 decât la pH = 10 deoarece la $\alpha_N=1$ (pH=6)

conformația lanțurilor este cea mai extinsă. Complecții PDADMAC/MNa-VN cu exces de policaion agregă mai puțin la pH = 6 decât la pH = 10 probabil datorită faptului că la pH = 6, unde disociază doar una din grupele carboxilice, toate sarcinile sunt complexate de către PDADMAC chiar în timpul titrării, iar la pH=10 unde ambele grupe carboxilice sunt disociate acestea vor fi mai greu de complexat imediat datorită împiedicărilor sterice date de grupele de naftalen, ceea ce face ca sarcinile anionice rămase necomplexate să ducă la unirea particulelor de complex și agregarea lor puternică ulterioară. Aceasta ar explica și de ce la pH = 10 turbiditatea măsurată în timpul titrării are valorile cele mai mici pentru copolimerul MNa-VN iar cea măsurată după 24 ore are valorile cele mai mari (comparativ cu a celorlalți copolimeri).

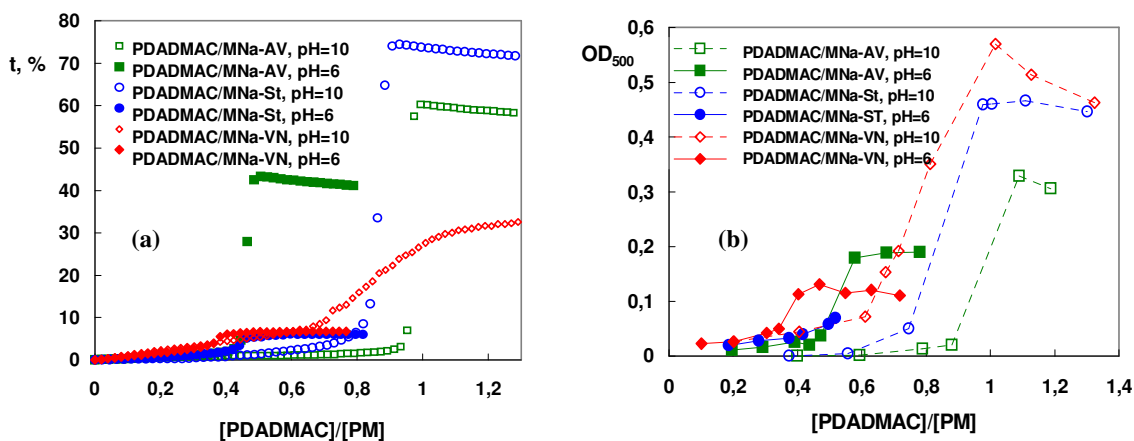


Figura 70. Influența pH-ului asupra turbidității măsurate în sistem în timpul adăugării de PDADMAC peste soluțiile de PM (a) și asupra densității optice măsurate după 24 ore (b), $C_{\text{PDADMAC}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{PM}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

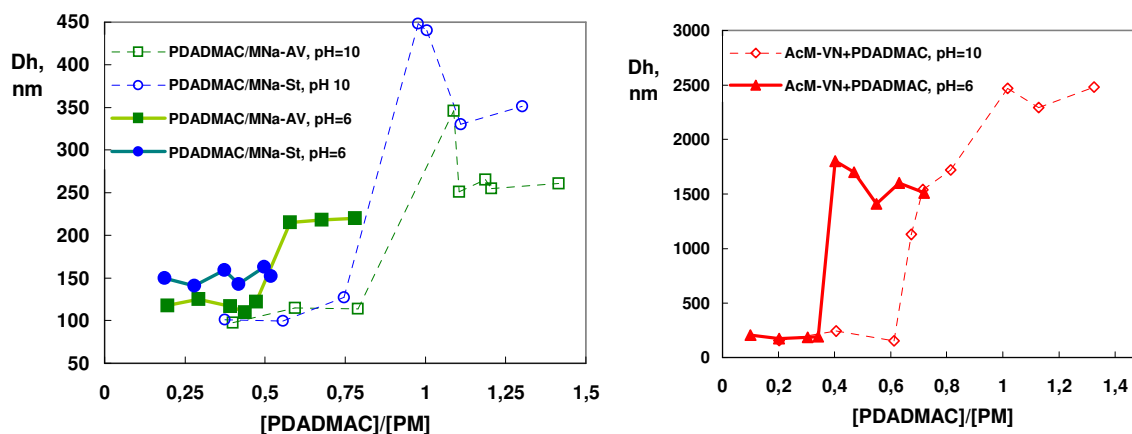


Figura 71. Influența pH-ului asupra dimensiunii particulelor de CPE formate la adăugarea de PDADMAC peste soluția de PM, $C_{\text{PDADMAC}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{PM}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Titrarea copolimerilor maleici (pH = 6) cu PDADMAC (pH = 6) se poate urmări și prin potențimetrie și conductometrie, așa cum se arată în Figura 72. Scăderea pH-ului până la echivalență (Figura 72a) se datorează deprotonării

grupelor COOH ale PM induse de polication. În timpul precipitării CPE, pH-ul scade brusc, ieșirea CPE din sistem fiind marcată de punctul de inflexiune a curbei potențimetrice (maximul derivatei dpH). Conductivitatea sistemului (Figura 72b) crește de asemenea brusc la punctul de echivalență datorită eliberării ionilor H_3O^+ , a căror conductivitate este mult mai mare decât a contraionilor Na^+ și Cl^- . În cazul copolimerului MNa-VN deprotonarea are loc în mai mică măsură decât la ceilalți copolimeri, pH-ul scăzând mai puțin în acest caz.

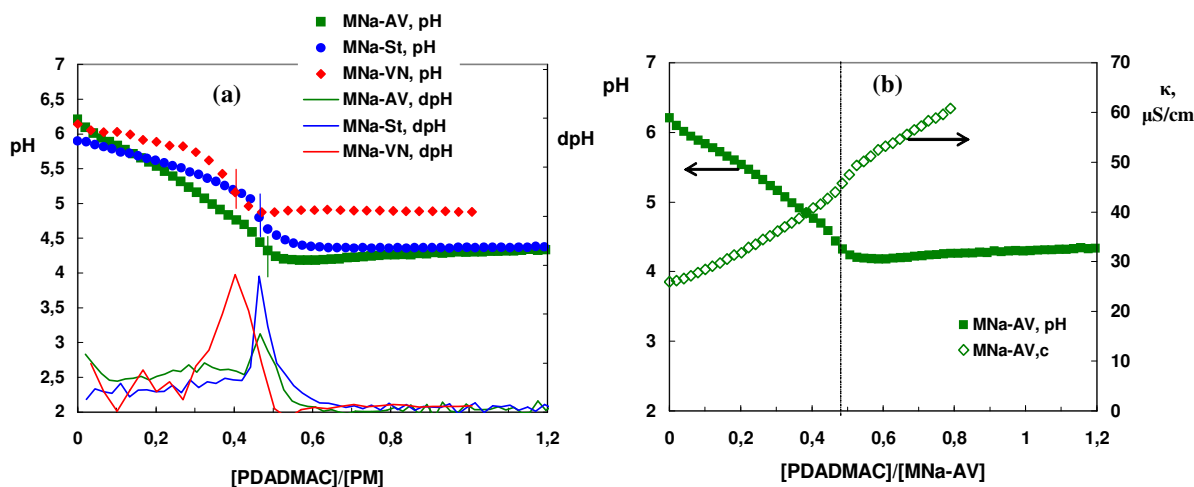


Figura 72. (a) Curbele de titrare potențimetrică la adăugarea de PDADMAC ($pH = 6$) peste soluțiile de (PM $pH = 6$) și (b) curba de titrare potențimetrică împreună cu cea conductometrică la adăugarea de PDADMAC peste MNa-AV. $C_{PDADMAC} = 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{PM} = 5 \times 10^{-4}$ M. Raportul la care are loc precipitarea complexelor polielectrolitici este indicat prin linie verticală.

Influența ordinii de adăugare a poliionilor complementari

În Figura 73 sunt prezentate comparativ curbele de titrare turbidimetrică pentru formarea complexelor prin interacțiunea PDADMAC cu PM modificând ordinea de adăugare a polielectroliților. Pentru o mai ușoară comparație s-a reprezentat turbiditatea în funcție de raportul [polication]/[polianion], ceea ce înseamnă că titrarea s-a făcut de la stânga la dreapta la adăugarea de PDADMAC peste PM și de la dreapta la stânga la adăugarea de PM peste PDADMAC. După cum se observă, ordinea de adăugare a poliionilor influențează semnificativ raportul la care are loc precipitarea CPE dar și valoarea turbidității după echivalență. La adăugarea de polication peste polianion, precipitarea complexului are loc la un raport $[PDADMAC]/[PM] = 0,48$ pentru copolimerul MNa-AV și 0,46 pentru copolimerul MNa-St, iar la adăugarea polianionului peste polication, precipitarea are loc la un raport $[PDADMAC]/[PM] = 0,60$ pentru copolimerul MNa-AV și 0,62 pentru copolimerul MNa-St.

Deoarece turbiditatea complexelor formați cu exces de PM este mai mare decât a complexelor formați cu exces de PDADMAC, dar în ceea ce privește dimensiunea, ordinea este inversă (Figura 74), putem spune că numărul de particule formate după punctul de echivalență este mai mare la adăugarea de PM peste PDADMAC.

Din Figura 74 ce prezintă dimensiunea particulelor în funcție de ordinea de adăugare a polielectroliților se poate observa că în cazul copolimerului mai hidrofob MNa-St, particulele formate la adăugarea de polication peste polianion (până la

punctul de echivalență) sunt mai mari decât cele formate la adăugarea de PM peste PDADMAC. Dimensiunea agregatelor după punctul de echivalență este mai mare la exces de PDADMAC decât la exces de PM (în cazul copolimerului MNa-AV), ceea ce se poate explica prin faptul că PDADMAC, fiind un polication de tip integral, cu sarcinile pozitive pe catena principală, este mai puțin eficient decât PM în protecția particulelor împotriva agregării.

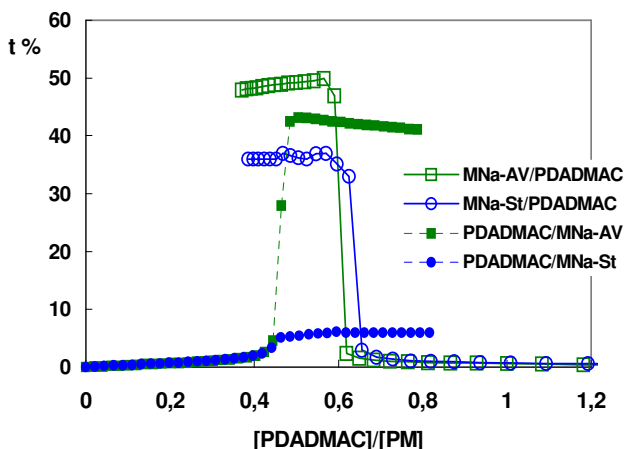


Figura 73. Curbele de titrare turbidimetrică la adăugarea PDADMAC ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) peste PM ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) și la adăugarea de PM ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) peste PDADMAC ($5 \times 10^{-4} \text{M}$), pH = 6.

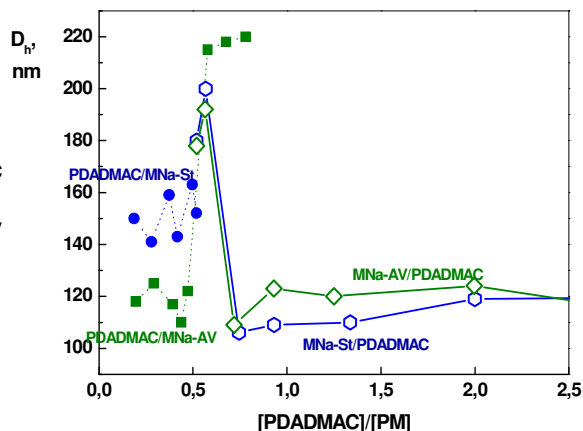


Figura 74. Dimensiunea particulelor în funcție de ordinea de adăugare a polielectroliților, pH = 6.

Formarea CPE la adăugarea de PM peste PDADMAC a fost urmărită și prin potențiometrie și conductometrie (Figura 75). La punctul de echivalență pH-ul crește brusc datorită consumului de ioni H_3O^+ pentru a acidifica PM adăugat, iar conductivitatea scade brusc datorită mobilității mari a acestor contraioni a căror număr scade brusc din sistem. Până la punctul de echivalență conductivitatea crește cu viteză mare datorită eliberării de contraioni în sistem, iar după punctul de echivalență creșterea conductivității este mai mică și se datorează doar adaosului de polianion în exces.

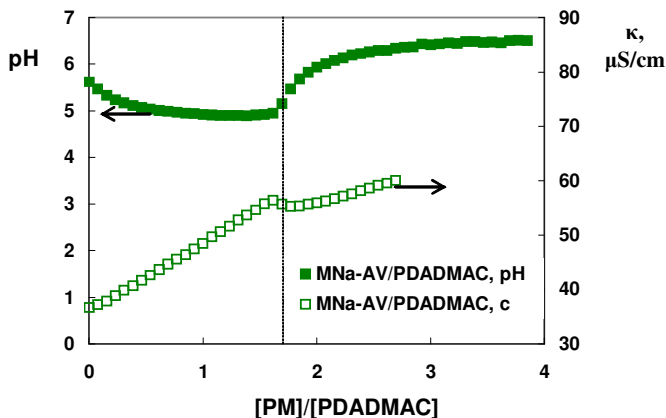


Figura 75. Curbele de titrare potențiometrică și conductometrică la adăugarea de MNa-AV ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) peste soluția de PDADMAC ($5 \times 10^{-4} \text{M}$), pH = 6. Raportul la care are loc precipitarea CPE este indicat prin linie verticală.

V.2.2. Complecși polielectroliți maleici / polication sintetic slab

S-a urmărit influența structurii copolimerului maleic și influența concentrației de NaCl asupra interacțiunii dintre PM și PAH în soluție apoasă, studiată prin

turbidimetrie și metode electrochimice. Figura 76 prezintă curbele de titrare turbidimetrică la complexarea PM cu PAH. Se observă că în absența sării, după punctul de echivalență, turbiditatea este mai mică în cazul copolimerilor hidrofobi MNa-St și MNa-VN decât în cazul copolimerului MNa-AV. Dacă în cazul copolimerului MNa-AV prezența sării nu influențează raportul $[PAH]/[PM]$ la care turbiditatea crește brusc, în cazul copolimerilor hidrofobi MNa-St și mai ales MNa-VN, cu creșterea concentrației sării, precipitarea CPE are loc la cantități mai mici de policaion. În cazul acestor copolimeri hidrofobi turbiditatea crește cu creșterea concentrației NaCl, prezența sării favorizând ieșirea din sistem a CPE chiar înainte de neutralizarea totală a sarcinilor.

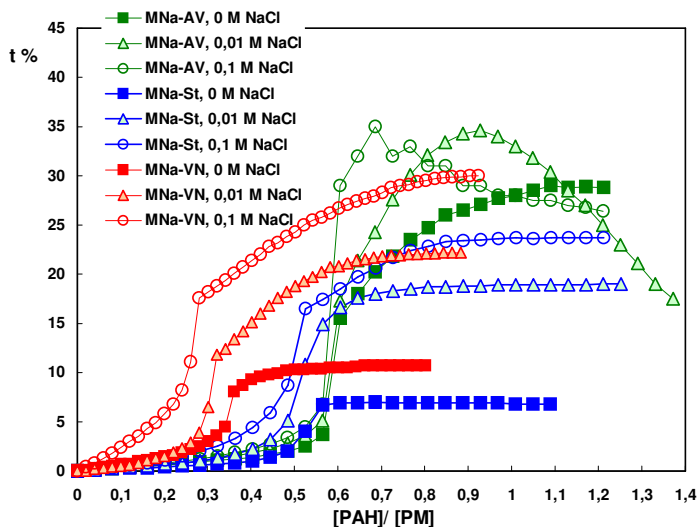


Figura 76. Curbele de titrare turbidimetrică la adăugarea de PAH (10^{-2} N) peste soluțiile de PM (10^{-3} N) în absență și în prezență de sare în diferite concentrații

Interacțiunea între PM și PAH a fost urmărită și prin titrări potențiometrice și conductometrice (Figura 77). pH-ul soluțiilor de PM a scăzut în timpul titrării, atât datorită disocierii grupelor $-COOH$ induse de adaosul de policaion cât și datorită pH-ului mai scăzut al titrantului. Adaosul de NaCl în sistem a condus la scăderea pH-ului inițial, ceea ce înseamnă că grupele $-COOH$ ale PM sunt deprotonate fiind astfel înlesnită complexarea. În absența sării uni-univalente conductivitatea crește datorită eliberării de contraioni prin complexare, creșterea fiind foarte rapidă la punctul de echivalență datorită eliberării de ioni H_3O^+ . Punctele de echivalență la care precipită CPE coincid cu modificarea pantei în curbele potențiometrice și cu punctul de inflexiune în curbele conductometrice.

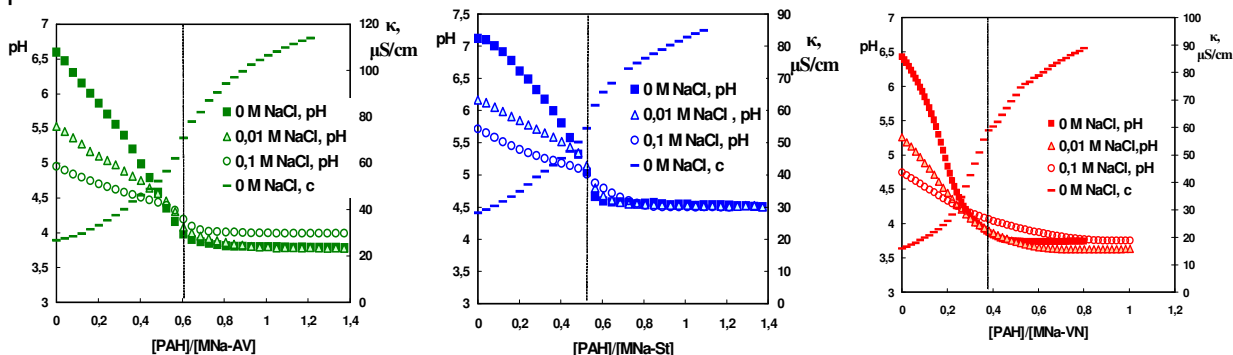


Figura 77. Curbele de titrare conductometrice și potențiometrice la adăugarea de PAH 10^{-2} N peste soluțiile de PM 10^{-3} N: MNa-AV (a), MNa-St (b) și MNa-VN (c) în absență și în prezență de NaCl în diferite concentrații.

VI. Potențiale aplicații ale sistemelor polimere complexe pe bază de polielectroliți maleici

VI.1. Obținerea de microparticule prin chelatarea copolimerilor maleici cu ioni divalenți

Așa cum s-a arătat în Capitolul IV.1, Figura 43, copolimerii maleici cu comonomeri hidrofobi precipită în prezența ionilor divalenți Ca^{2+} , peste un anumit grad de disociere, care este cu atât mai mic cu cât hidrofobia comonomerului este mai mare. Această comportare poate fi utilizată la obținerea de microparticule sferice pe bază de copolimeri maleici. Pentru aceasta, o soluție concentrată (10%) de copolimer MNa-St a fost adusă la $\text{pH}=10$ cu NaOH 1 N pentru disocierea ambelor grupe carboxilice ale copolimerului și apoi a fost picurată printr-un ac de seringă într-o soluție CaCl_2 1 M. Se obțin astfel particule sferice cu diametrul de 1,2 μm . Imaginea acestor particule (după obținerea loc în soluția de CaCl_2), împreună cu imaginea de microscopie electronică sunt prezentate în Figura 78. Pentru a obține particule cu dimensiuni mai mici sunt însă necesare alte tehnici precum emulsificarea, sau nebulizarea, experimente ce vor fi continuate în scopul obținerii de sisteme cu eliberare controlată a medicamentelor.

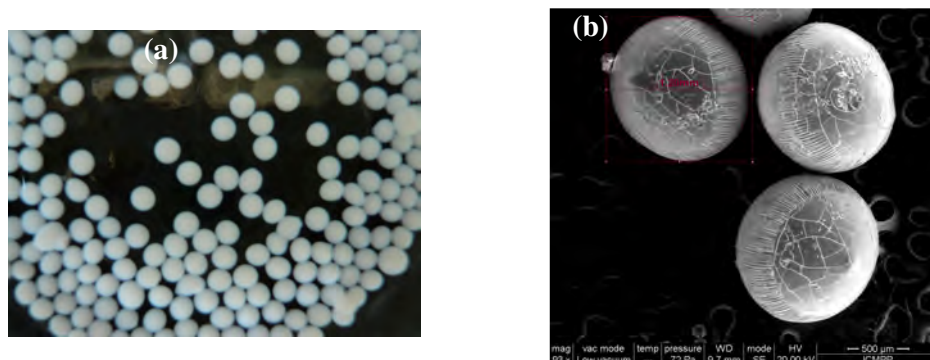


Figura 78 Imagini ale particulelor obținute din copolimerul MNa-St prin chelatare cu Ca^{2+} (a) și imagini SEM ale particulelor sferice(b).

VI.2. Utilizarea complexelor polielectrolitici pe bază de copolimeri maleici și policaioni sintetici ca floclanți

Polielectroliții sunt utilizați în procesele de separare în sistem apos, dar principalul dezavantaj al utilizării acestora ca floclanți este fereastra îngustă de floclare, deoarece cu creșterea dozei de polimer suspensia este re-stabilizată, acesta acționând ca dispersant. Pentru mărirea ferestrei de floclare se pot utiliza CPE formați in-situ în sistem [303] sau CPE preformați [307].

Utilizarea CPE preformați pe bază de polielectroliți maleici în procesele de floclare a fost studiată pe o dispersie model de caolin. Această argilă prezintă capacitate de schimb cationic, de aceea la floclarea dispersiei de caolin s-au utilizat complecși polielectrolitici nestoechiometrici pe bază de PDADMAC și polielectroliți maleici cu sarcini pozitive în exces.

S-au utilizat soluții ale polielectroliților maleici MNa-AV și MNa-St purificați, a căror concentrație a sarcinilor a fost determinată prin titrare polielectrolitică ($n^- = 7 \times 10^{-3} \text{M}$). Complecșii polielectrolitici nestoechiometrici s-au preparat adăugând

volumen cunoscute de soluții ale PM peste o soluție de PDADMAC ($n^+ = 5 \times 10^{-3} M$) sub agitare, astfel încât să se obțină diferite rapoarte între sarcini (n^-/n^+). Dispersiile coloidale stabile formate au fost caracterizate după 24 ore prin difuzia dinamică a luminii și prin măsurători de potențial zeta. În Figura 79 sunt prezentate potențialul zeta și dimensiunile particulelor de complecși polielectrolitici în funcție de raportul dintre sarcini. În cazul în care potențialul zeta este pozitiv sau negativ, particulele sunt stabile, iar la valori apropiate de zero ale potențialului zeta se formează particule neutre ce sunt instabile (la $n^-/n^+ \sim 1,1$). Deoarece particulele de caolin sunt încărcate negativ, în experimentele de floclurare s-au utilizat particule de complecși MNa-AV / PDADMAC și MNa-St / PDADMAC cu potențial zeta pozitiv, obținute la un raport de amestecare între sarcini n^-/n^+ de 0,4 și 0,8, dimensiunile acestora fiind în jur de 110-120 nm.

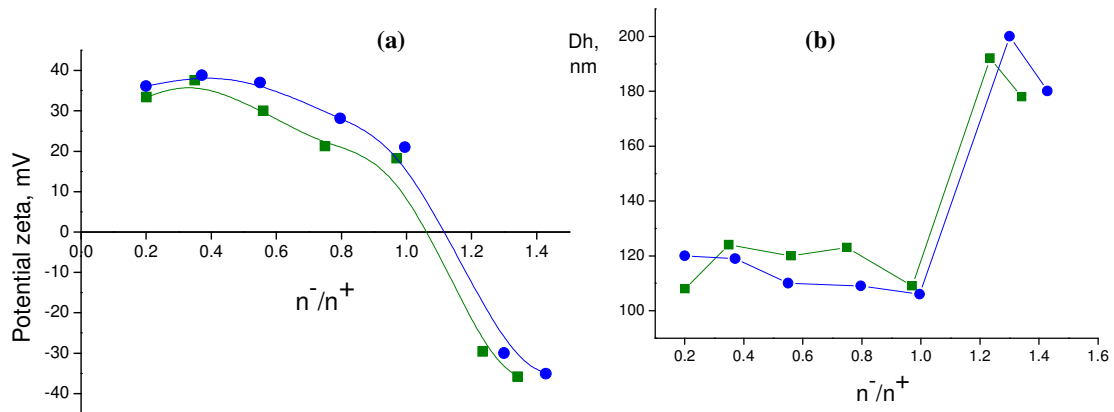


Figura 79. Potențialul zeta (a) și diametrul hidrodinamic (b) al particulelor de CPE, MNa-AV / PDADMAC (■) și MNa-St / PDADMAC (●) utilizate ca floclanți

În Figura 80 sunt prezentate curbele de floclurare ale suspensiilor de caolin la utilizarea CPE nestoechiometrici pe bază de polielectroliti maleici și PDADMAC în comparație cu cea obținută când este utilizat ca floclant doar PDADMAC.

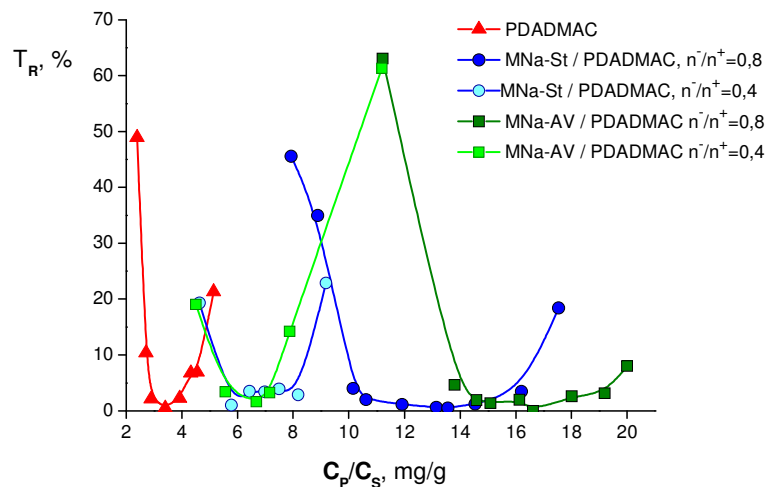


Figura 80. Valorile turbidității reziduale (T_R) ale suspensiilor de caolin în funcție de raportul între concentrația polimerilor (C_p) și concentrația suspensiei (C_s) atunci când PDADMAC și complecși polielectrolitici nestoechiometrici sunt adăugați ca floclanți

Atunci când suspensia de caolin este flocluată cu policationul pur, raportul optim de flocluant (la care turbiditatea reziduală este sub 5%) este de 3,4 mg polimer/g argilă, iar peste această concentrație, argila este redispersată. Complecșii polielectrolitici cu sarcină pozitivă mai mare ($n^-/n^+ = 0,4$) poartă doar 60% din sarcina PDADMAC-ului, de aceea raportul optim de floclurare crește față de policationul singur, dar fereastra de floclurare este lărgită. Atunci când se utilizează complecși polielectrolitici cu sarcină pozitivă mică ($n^-/n^+ = 0,8$), concentrația optimă de floclurare este destul de mare, 10,2 mg/g pentru MNa-St / PDADMAC și 14 mg/g pentru MNa –AV / PDADMAC, dar fereastra de floclurare este foarte largă, de 5,8 și respectiv 5,3 mg/g. Așa cum era de așteptat, complexul cu copolimerul mai hidrofob, AcM-St, este mai eficient ca flocluant deoarece pe lângă interacțiunile Coulombiene în procesele de separare solid-lichid participă și forțele hidrofobe sau legăturile de hidrogen.

VI.3. Obținerea de multistraturi pe bază de polielectroliți maleici

Tehnica depunerii strat cu strat (LbL) permite obținerea de filme subțiri nanostructurate și constituie una dintre cele mai accesibile metode de modificare a suprafețelor. Proprietățile luminescente ale unor astfel de filme pot fi utilizate pentru fabricarea de diode emițătoare de lumină, iar stingerea fluorescenței poate fi utilizată pentru fabricarea de senzori optici [338]. Depunerea multistraturilor de polielectroliți pe membrane poate conduce la îmbunătățirea proprietăților de separare a membranelor și la reducerea colmatării acestora [406]. Polielectroliții maleici sunt candidați potriviți pentru obținerea de multistraturi prin interacțiuni electrostatice (cu grupele COO^-), dar și prin legături de hidrogen (cu grupele COOH nedisociate).

VI.3.1. Multistraturi cu grupe cromofore de carbazol

Prin tehnica LbL au fost obținute multistraturi utilizând PAH ca polication și copolimerul maleat de sodiu-vinilcarbazol (MNa-VCz) ca polianion. Substratul a fost tratat în prealabil cu soluție pyranha pentru formarea sarcinilor negative pe plăcuțele de cuarț sau siliciu, după care substratul a fost imersat alternativ în soluție de polication și polianion de concentrație 2×10^{-2} N. Între depuneri, substratul a fost spălat cu apă bidistilată și uscat în curent de aer.

Prezența grupei cromofore de carbazol a permis monitorizarea depunerii multistraturilor prin spectroscopie UV. Așa cum se observă în Figura 81, creșterea straturilor (până la 7 straturi duble) este liniară. Prezența sării (NaCl) în soluțiile din care are loc depunerea are ca efect creșterea cantității de polimer în filmul autoasamblat. Creșterea tăriei ionice produce ecranarea respingerilor dintre sarcinile de pe același lanț, polielectrolitul trecând într-o configurație încolăcită, dar și ecranarea atracțiilor intercatenare, fiind astfel necesară o cantitate mai mare de polianion pentru a inversa sarcinile suprafeței. Ambele efecte conduc la creșterea grosimii straturilor [406].

Informații despre morfologia și rugozitatea filmelor multistrat au fost obținute prin tehnica AFM cu contact intermitent (Figurile 82 și 83). În absența sării, înălțimea medie a filmului crește de la 5 nm pentru 5 perechi de straturi la 9 nm pentru 10 perechi de straturi, iar rugozitatea crește de la 1,23 nm la 2,35 nm (pentru 5, respectiv 10 perechi de straturi). În prezență de sare însă, atât înălțimea straturilor cât și rugozitatea este mai mare: pentru 5 perechi de straturi înălțimea

medie este de 12 nm iar rugozitatea de 2,66 nm, iar pentru 10 perechi de straturi înălțimea medie este de 19 nm iar rugozitatea de 3,94 nm.

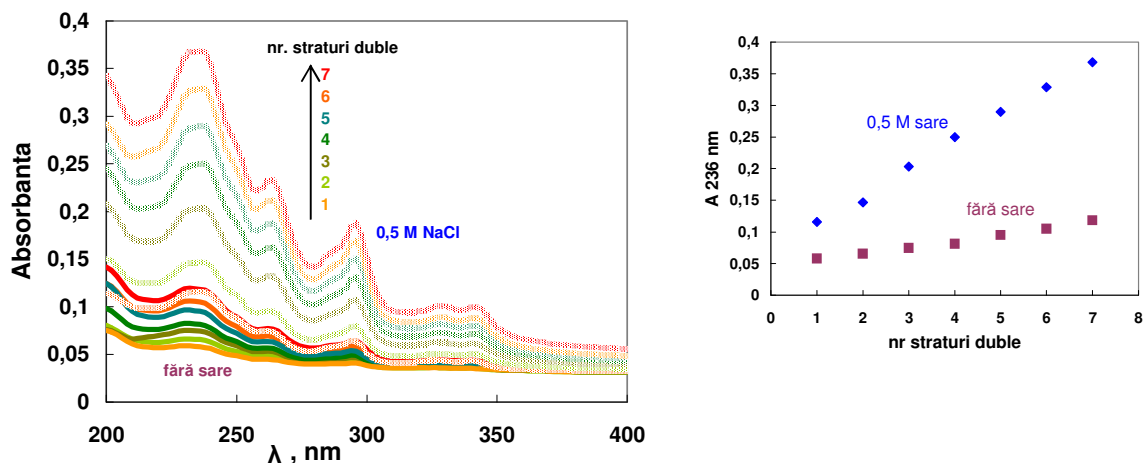


Figura 81. Spectrele de absorbție UV-viz ale multistraturilor de PAH / MNa-VCz ($C_p = 2 \times 10^{-2}$ N) depuse în absență și în prezență de NaCl 0,5 M. În figura din dreapta este prezentată creșterea absorbanței la 236 nm cu numărul de perechi de straturi

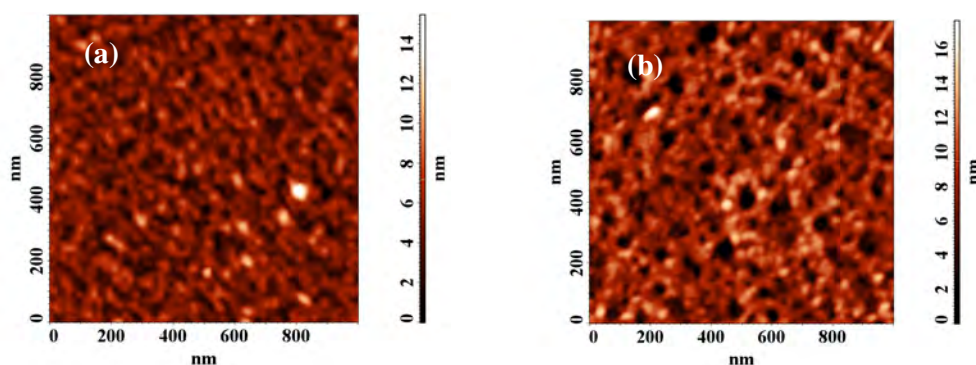


Figura 82. Imaginile AFM ale filmelor multistrat depuse în absența sării pe plăcuțe de siliciu $(PAH/MNa-VCz)_n$ cu $n = 5$ (a) și $n = 10$ (b).

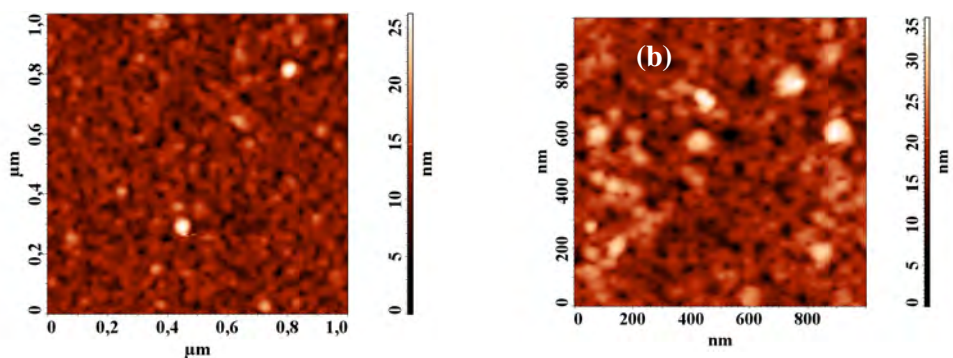


Figura 83. Imaginile AFM ale filmelor multistrat depuse pe plăcuțe de siliciu $(PAH/MNa-VCz)_n$ cu $n = 5$ (a) și $n = 10$ (b) obținute în prezență de NaCl 0,5 M.

Deși masa copolimerului MNa-VCz este destul de mică (11.000 Da), imaginile AFM arată că acesta formează clustere datorită hidrofobiei grupelor de carbazol. Formarea acestora prin înghemuirea lanțurilor și suprapunerea grupelor de carbazol este demonstrată și prin fluorescență. Figura 84 prezintă spectrul de fluorescență a 10 perechi de straturi $(PAH/MNa-VCz)$ comparativ cu spectrul

copolimerului MNa-VCz în soluție. Se observă în film apariția în jur de 420 nm a fluorescenței de excimer caracteristică și soluțiilor de poli(N-vinilcarbazol) [408].

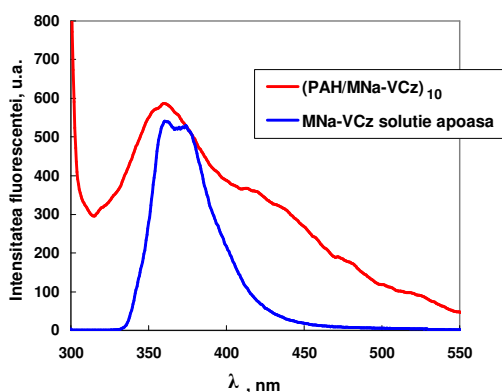


Figura 84. Spectrul de fluorescență a 10 straturi duble (PAH/MNa-VCz) depuse pe sticlă comparativ cu spectrul copolimerului MNa-VCz în soluție apoasă, $\lambda_{\text{excit}} = 292 \text{ nm}$.

VI.3.2. Multistraturi ce încorporează compuși aromatici greu solubili în apă (piren)

Așa cum s-a arătat în Capitolul IV.2.1, copolimerul MNa-VN formează microdomenii hidrofobe ce pot fi utilizate ca „gazde” pentru compuși aromatici. Prin tehnica depunerii strat cu strat se pot obține filme subțiri autoasamblate care să încorporeze astfel de compuși greu solubili în apă.

Difuzia dinamică a luminii pe probe de MNa-VN în prezență de sare în concentrație de 0,1 N (figura 47 b) a arătat că macromoleculele de MNa-VN adoptă o conformație compactă micelară cu diametrul hidrodinamic de $\sim 10 \text{ nm}$. Același lucru poate fi observat din imaginea AFM a unui singur strat dublu de PAH/MNa-VN depus pe plăcuță de siliciu, imagine prezentată în Figura 85. Acest prim strat arată ca un monostrat cu defecte format din particule cu înălțimea de 3,5-4 nm. Dimensiunea particulelor măsurată prin difuzia luminii este mai mare decât cea măsurată prin AFM deoarece în prima metodă particulele sunt în apă în stare umflată iar prin depunere pe siliciu intervine atât uscarea cât și interacțiunea cu substratul.

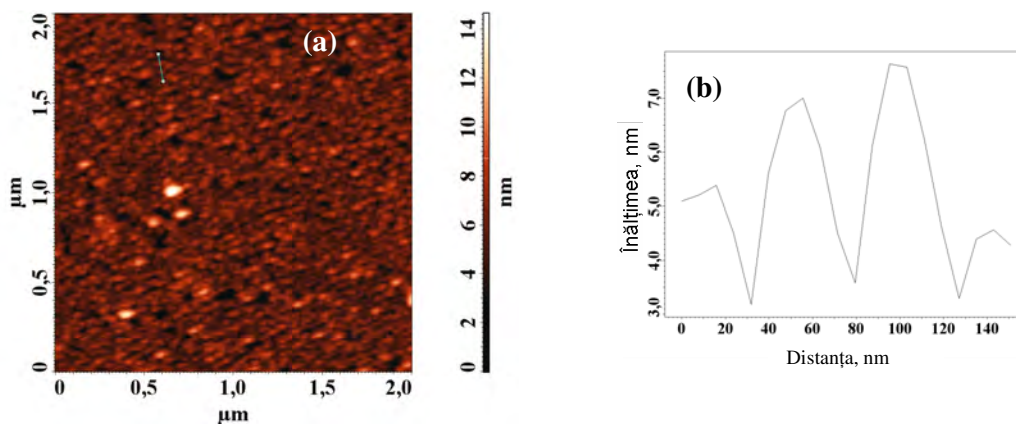


Figura 85. Imaginea AFM (a) și profilul (b) unui strat dublu PAH/MNa-VN depus pe plăcuță de siliciu în prezență de NaCl 0,1 M, $C_P = 2 \times 10^{-2} \text{ N}$

Lanțurile de AcM-VN cu conformație compactă micelară pot fi tratate ca nanoparticule încărcate, ele nedesfăcându-se după adsorbție, așa cum se vede în

imaginile AFM (Figurile 85 și 86). Așa cum se observă din Figura 86, cu creșterea numărului de straturi se diminuează golurile, iar înălțimea filmului depus crește de la 11 nm pentru 5 duble straturi la 27 nm pentru 10 duble straturi.

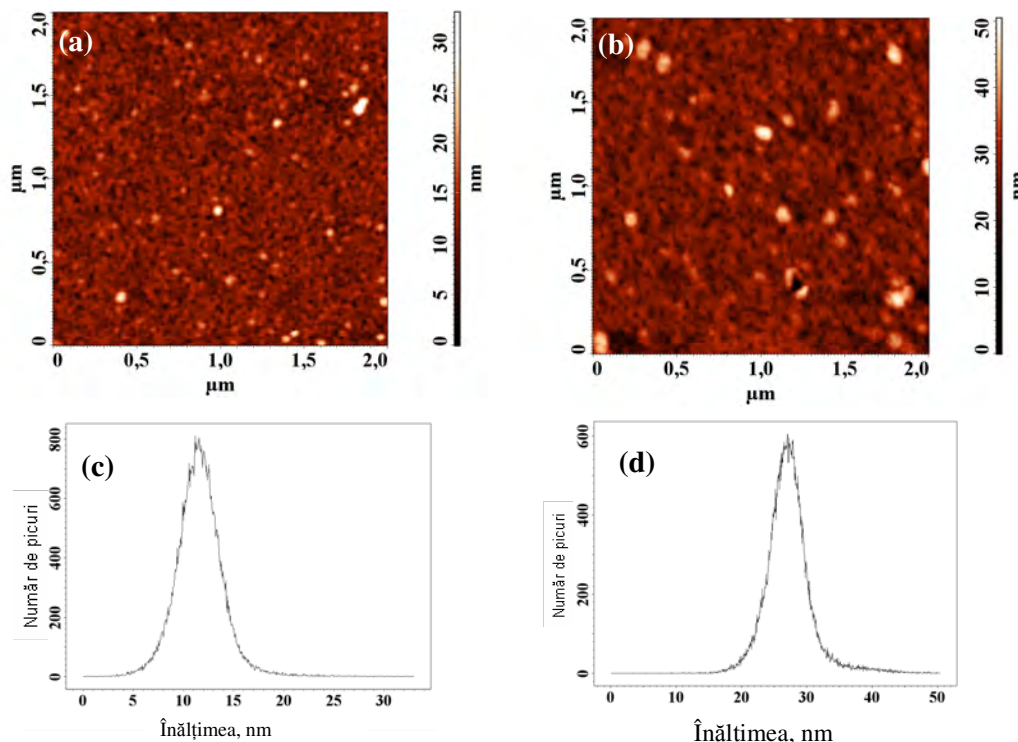


Figura 86. Imaginile AFM ale filmelor multistrat (PAH/MNa-VN)_n cu n=5 (a) și n=10 (b) depuse pe plăcuțe de siliciu în prezență de NaCl 0,1 M, împreună cu histogramele acestora (c și d). $C_P = 2 \times 10^{-2}$ N

Ca și compus aromatic greu solubil în apă s-a ales pirenul a cărui prezență se poate pune în evidență prin spectroscopie UV și de fluorescență. Pentru a putea îngloba cât mai mult piren în multistraturile autoasamblate s-a lucrat în prezență de 0,1 M NaCl și la pH = 4 unde macromoleculele de MNa-VN adoptă o conformație mai compactă. În absența pirenului, creșterea multistraturilor de PDADMAC/MNa-VN depuse pe plăcuțe de cuarț a fost urmărită prin spectroscopie UV-viz (Figura 87). Se observă o creștere liniară a absorbției cu numărul de cicluri de depunere.

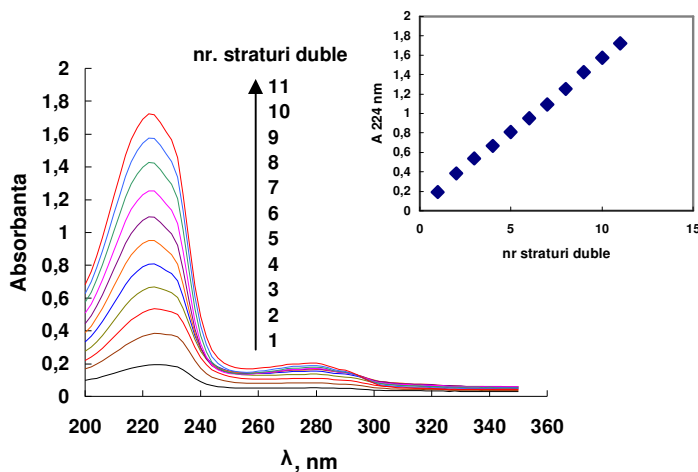


Figura 87. Spectrele de absorbție UV a multistraturilor de PDADMAC/MNa-VN (pH = 4), depuse în prezență de NaCl 0,1 M; $C_P = 2 \times 10^{-2}$ N. În figura din dreapta sus este prezentată creșterea absorbției la 224 nm în funcție de numărul straturilor duble.

Pirenul a fost introdus în soluția copolimerului maleic prin adăugarea unui volum mic de soluție de piren în metanol (10^{-3} M) peste soluția apoasă a copolimerului MNa-VN (pH = 4, NaCl 0,1 M), astfel încât concentrația pirenului în soluția finală a fost de 2×10^{-5} M. Copolimerul MNa-VN cu piren înglobat în microdomeniile hidrofobe a fost apoi utilizat ca partener anionic în depunerile strat cu strat. Creșterea cantității de piren cu creșterea numărului de straturi depuse pe sticlă a fost urmărită prin fluorescență. Așa cum se arată în Figura 88, cu creșterea numărului de straturi depuse crește intensitatea fluorescenței. Chiar dacă spectrul fin de fluorescență al pirenului în film nu este bine evidențiat, raportul I_3/I_1 are valori în jur de 0,96, ceea ce corespunde domeniilor hidrofobe.

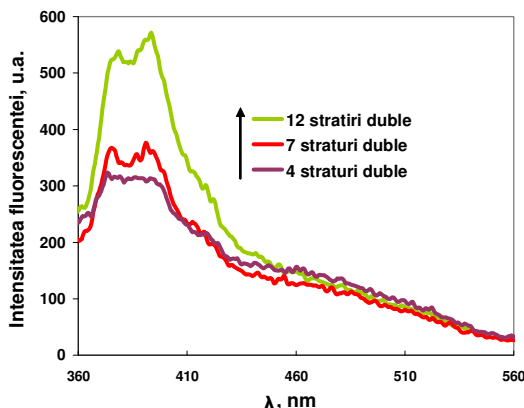


Figura 88. Spectrul de fluorescență a multistraturilor de polielectroliti conținând piren PDADMAC/(AcM-VN + Py), $\lambda_{excit}=335$ nm

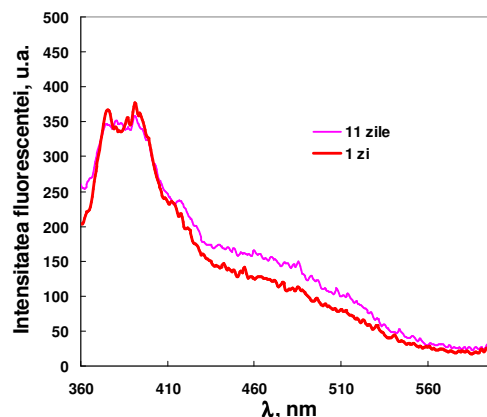


Figura 89. Evoluția în timp a spectrului de fluorescență a 7 straturi duble PDADMAC/(AcM-VN+Py)

Interesantă este evoluția în timp a spectrelor de fluorescență a filmelor prezentată în figura 89. Se poate observa o creștere a fluorescenței de excimer a pirenului (470 nm) după 11 zile, ceea ce sugerează o reorganizare a straturilor în timp astfel încât grupele de naftalen ajung mai mult în contact unele cu altele.

VI.3.3. Depunerea de multistraturi pe filme de maleat de sodiu-acrilonitril

Membranele pe bază de poli-acrilonitril, datorită proprietăților excelente (stabilitate termică, toleranță la solvenți, bacterii sau iradiere foto) sunt utilizate în diverse domenii precum pervaporare, purificarea apei, hemodializă. Slaba hidrofilie a acestora poate fi îmbunătățită prin modificarea suprafeței, dar și prin utilizarea copolimerilor de acrilonitril cu comonomeri hidrofilii [193].

Copolimerul insolubil în apă AM-AN cu compoziție 1:6 (moli AM: moli AN) și masă molară 1.000.000 g/mol (determinate prin GPC în dimetilformamidă) a fost utilizat pentru prepararea de filme prin depunere din soluție. Filmele au fost obținute prin depunerea pe suport de sticlă a unei soluții de copolimer AM-AN în dimetilsulfoxid cu concentrația de 20 % urmată de uscarea în etuvă la 80 °C și presiune scăzută timp de câteva zile. După desprinderea filmelor de pe suport, acestea au fost ținute în soluție apoasă cu NaOH 0,1 N pentru desfacerea ciclurilor de anhidrida din copolimer și formarea grupelor carboxilice în film.

Filmele astfel obținute au servit ca suport pentru depunerea straturilor alternante de PAH și copolimer MNa-AV prin tehnica LbL. Multistraturile au fost

depusă în prezență de NaCl 0,01 N, iar concentrația polielectroliților complementari a fost de 2×10^{-2} N.

Spectrul ATR-FTIR al filmului de MNa-AN cu 15 straturi de PAH/MNa-AV comparativ cu al filmului inițial demonstrează depunerea multistraturilor, iar din imaginile de microscopie electronică ale suprafeței filmelor se observă că prin depunerea multistraturilor suprafața filmului devine mai netedă (Figura 91).

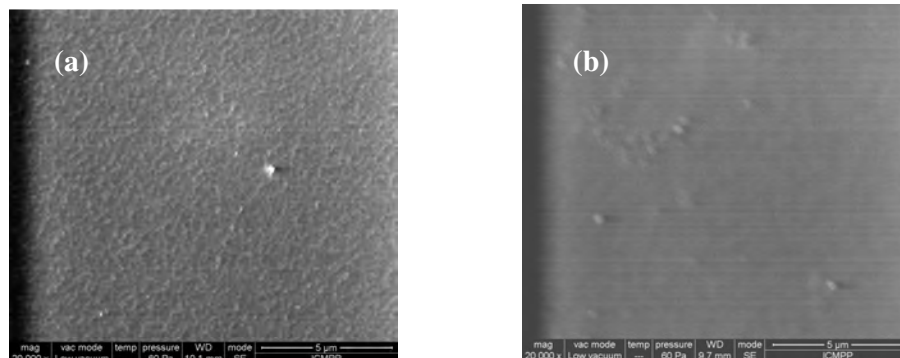


Figura 91. Imagini SEM ale suprafeței filmului de MNa-AN (a) și ale suprafeței filmului de MNa-AN pe care s-au depus 15 perechi de straturi (PAH/MNa-AV)

Umflarea filmelor în apă a fost investigată prin monitorizarea creșterii masei filmelor imersate în solvent timp de 48 ore. Din Figura 92 se observă scăderea relativ mică a gradului de umflare în apă cu creșterea numărului de straturi depuse, ceea ce sugerează că filmele obținute sunt poroase, iar multistraturile acoperă porii, astfel încât, cu creșterea multistraturilor se micșorează dimensiunea și numărul porilor, scăzând astfel cantitatea de apă ce poate fi absorbită.

Pentru a studia sensibilitatea la pH a filmelor obținute a fost măsurat gradul de umflare a filmelor în soluții apoase cu diferite valori ale pH-ului, obținute prin adăugarea de soluție HCl sau NaOH. Așa cum se observă din figura 93, la pH acid (mai mic de 4), gradul de umflare al filmelor este mult diminuat probabil datorită protonării grupelor carboxilice din copolimerul MNa-AN. Gradul de umflare este constant în intervalul de pH 4÷9,5, peste care acesta crește. Pentru a stabili care este influența copolimerului MNa-AN și care este influența multistraturilor depuse este necesară continuarea studiilor.

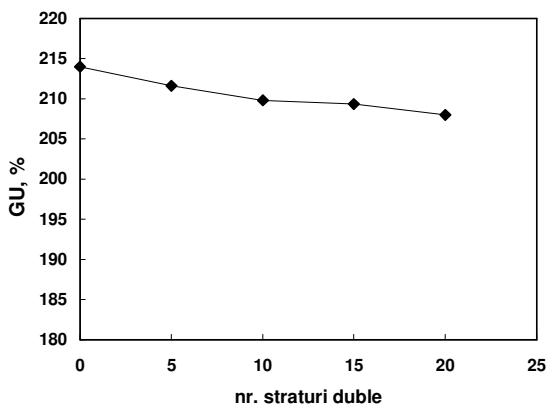


Figura 92. Gradul de umflare în apă în funcție de numărul straturilor (PAH/MNa-AV) depuse pe filmele de MNa-AN

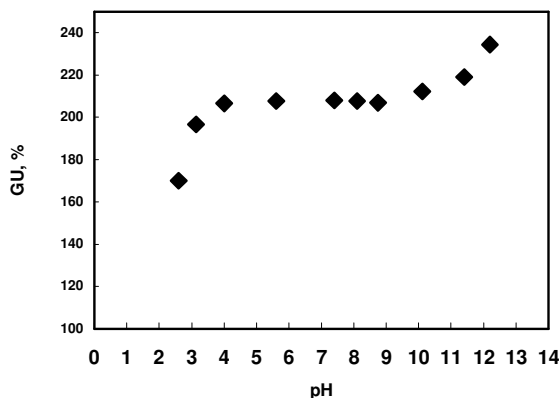


Figura 93. Influența pH-ului asupra gradului de umflare a filmelor de MNa-AN pe care au fost depuse 15 straturi duble (PAH/MNa-VN)

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată „**Sisteme polimere complexe pe bază de copolimeri maleici**” are **162** de pagini împărțite în 6 capitole care includ **10** tabele, **15** scheme, **93** figuri și **409** indicații bibliografice. Teza este structurată în două părți: **Partea I** prezintă informații din literatură privind stadiul actual al cercetărilor în domeniul copolimerilor maleici, al comportării în soluție a polielectroliților maleici și în domeniul complexșilor interpolielectrolitici (Capitolul I), iar **Partea a II-a** conține contribuții proprii privind sinteza și caracterizarea unor copolimeri maleici, privind studiul în soluție apoasă a polielectroliților maleici și a formării complexșilor polielectrolitici pe bază de copolimeri maleici, precum și rezultate originale privind aplicațiile sistemelor polimere complexe pe bază de copolimeri maleici (Capitolele II-VI).

Primul capitol rezumă **informațiile din literatură** referitoare la sistemele polimere complexe pe bază de copolimeri maleici, și anume:

- sinteza, caracterizarea și aplicațiile copolimerilor maleici;
- comportarea polielectroliților în soluție apoasă și metodele de studiu a disocierii polielectroliților maleici și a conformației acestora;
- formarea complexșilor interpolielectrolitici, și anume factorii care influențează formarea acestora și metode de studiu în soluție și în fază solidă, precum și aplicațiile acestora.

Studiile originale efectuate în cadrul tezei de doctorat s-au concentrat pe următoarele direcții:

1. Sinteza și caracterizarea copolimerilor anhidridei maleice cu acrilonitril, vinilciclohexan, 2-vinilnaftalen și N-vinilcarbazol;
2. Studiul disocierii și conformației polielectroliților maleici precum și studiul fluorescenței copolimerului acid maleic - 2-vinilnaftalen;
3. Studiul formării complexșilor interpolielectrolitici între polielectroliții maleici și plicationi naturali și sintetici;
4. Evaluarea unor potențiale aplicații ale sistemelor polimere complexe pe bază de polielectroliți maleici.

Din studiile realizate privind **sintetiza și caracterizarea unor copolimeri ai anhidridei maleice** s-au desprins următoarele:

❖ Compoziția copolimerilor statistici AM-AN obținuți prin copolimerizare radicalică este cuprinsă între 1:4 și 1:10 (moli : moli) AM:AN, iar masa molară a acestora variază între 600.000 și 1.000.000 g/mol. Natura solventului și concentrația monomerilor influențează compoziția și masa molară a copolimerilor. Pentru a obține copolimeri cu conținut cât mai mare de AM și masă molară cât mai mare, este necesară copolimerizarea AM cu AN într-un raport molar de 1:1 (mol:mol) utilizând dioxan sau acetonitril ca solvent și o concentrație a monomerilor de 5-10 moli/L. Din comparația mai multor metode de determinare a compoziției copolimerilor AM-AN (spectroscopie FTIR, titrare conductometrică în amestec solvent organic:apă și titrare în mediu neapos) se poate spune că titrarea conductometrică în amestec DMA:apă 1:1(v:v) este preferată pentru determinarea compoziției acestor copolimeri.

❖ Copolimerul alternant AM-VChx, obținut prin copolimerizare radicalică, are o compoziție (determinată prin titrare conductometrică în amestec tetrahidrofuran :

apă și prin spectroscopie RMN) apropiată de 1:1 (mol:mol) AM:VChx. Masa molară a acestui copolimer este mică.

❖ Copolimerul alternant AM-VN, obținut prin copolimerizare radicalică, are o compoziție (determinată prin titrări conductometrice, spectroscopie UV și spectroscopie RMN) apropiată de 1:1 (mol: mol) AM:VN. Masa molară a acestui copolimer, determinată prin GPC este de 13.000 g/mol.

❖ La copolimerizarea radicalică a AM cu VCz, pe lângă copolimerul alternant AM-VN se obțin și produși secundari de reacție (homopolimer a VCz sau ciclodimeri ai VCz). Compoziția copolimerului AM-VCz (determinată prin titrare conductometrică în amestec THF:apă și spectroscopie RMN) este apropiată de 1:1 (moli : moli) AM:VCz. Masa molară a copolimerului este în jur de 10.000 g/mol, dar randamentul reacției de obținere a acestuia este mic.

Din studiile întreprinse asupra **comportării în soluție apoasă a unor polielectroliți maleici** s-au desprins următoarele concluzii:

❖ Conformația polielectroliților maleici în timpul neutralizării este un rezultat al balanței între forțele de repulsie electrostatică și forțele de atracție prin interacțiuni hidrofobe și legături de hidrogen. De aceea caracterul hidrofil/hidrofob al comonomerului influențează conformația copolimerului, și ca rezultat al acesteia, și forma curbelor de titrare potențiomtrică.

❖ Prin titrări potențiomtrice în apă se evidențiază doar disocierea primei grupe carboxilice. Adaosul de LiCl ca electrolit suport permite evidențierea celei de-a doua grupe carboxilice, însă doar pentru copolimerii cu comonomeri hidrofilii (AcM-NVP și AcM-AV). Adaosul de CaCl₂ în concentrații foarte mici permite însă acest lucru atât pentru copolimerii cu comonomeri hidrofilii, cât și cu comonomeri hidrofobi (AcM-St, AcM-VN și AcM-VChx).

❖ Constantele de disociere aparente corespunzătoare celor două grupe carboxilice adiacente ($pK_{a,1}$ și $pK_{a,2}$) cresc odată cu creșterea hidrofobiei comonomerului. Adaosul de LiCl și mai ales de CaCl₂ conduce la scăderea constantelor de disociere, și în special a $pK_{a,2}$.

❖ În absența sării, la grade mici de neutralizare, copolimerii hidrofobi suferă o tranziție conformațională de la ghem compact la o formă mai extinsă. Această tranziție conformațională, evidențiată de titrările potențiomtrice, a fost confirmată și de măsurătorile de fluorescență a pirenului, iar în cazul copolimerului AcM-VN, și de măsurătorile viscozimetrice.

❖ Titrările conductometrice ale copolimerilor maleici arată faptul că punctul final conductometric se găsește înaintea neutralizării totale a grupelor carboxilice, iar gradul de neutralizare la care acesta are loc depinde de asemenea de structura copolimerului.

❖ Prin titrări conductometrice și turbidimetrice s-a demonstrat că ionii divalenți de Ca²⁺ din sarea adăugată în sistem (CaCl₂) sunt legați preferențial de către grupele carboxilice disociate ale polielectroliților maleici. Astfel, cu creșterea gradului de neutralizare are loc precipitarea copolimerilor maleici în prezență de CaCl₂.

❖ Din titrările viscozimetrice se observă că viscozitatea redusă a polielectroliților maleici prezintă un maxim la $\alpha_N = 1$, ceea ce se explică printr-o balanță între interacțiunile de respingere electrostatică a sarcinilor de pe lanț și interacțiunile de atracție prin legături de hidrogen. Extinderea lanțurilor polielectroliților maleici este maximă la semineutralizare.

❖ Prin utilizarea pirenului ca sondă de fluorescență, în cazul copolimerilor hidrofobi AcM-St și AcM-VChx se observă o scădere a raportului I_3/I_1 cu creșterea gradului de neutralizare, fapt explicat prin trecerea acestora de la conformația încolăcită (în formă acidă) într-o conformație mai întinsă. Copolimerul AcM-VN formează însă microdomenii hidrofobe ce se păstrează pe întreg domeniul de neutralizare. Aceste microdomenii hidrofobe formate de către grupele de naftalen fac ca acest copolimer să poată fi utilizat pentru solubilizarea compușilor aromatici polinucleari sau a altor compuși organici greu solubili în apă.

❖ Conformația polielectrolitului AcM-VN, studiată prin măsurători de viscozimetrie, prin fluorescența pirenului ca sondă și prin măsurători de dimensiune, este influențată de tăria ionică și de gradul de neutralizare. Conformația influențează la rândul ei fluorescența copolimerului în soluție apoasă, eficiența de formare a dimerilor excitați de naftalen fiind cu atât mai mare cu cât conformația polimerului este mai compactă. Prezența fluorescenței de excimer chiar și la neutralizare totală se datorează microdomeniilor hidrofobe formate de acest polielectrolit amfifil. În prezența sării, copolimerul adoptă o conformație încolăcită, eficiența de formare a excimerilor fiind astfel mai mare în prezență de sare decât în apă pură.

❖ Stingerea fluorescenței copolimerului AcM-VN de către ionii metalelor tranziționale (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) arată că ionii de Cu^{2+} sunt stingătorii cei mai eficienți. Eficiențele mari de stingere a fluorescenței de către ionii de Cu^{2+} și Fe^{3+} constituie premise în obținerea de senzori de fluorescență. Dacă gradul de neutralizare al copolimerului AcM-VN nu influențează semnificativ stingerea, prezența altor săruri în sistem poate fi un inconvenient deoarece s-a arătat că prezența sării uni-univalente conduce la scăderea eficienței de stingere a fluorescenței.

Din studiile realizate privind **formarea complexilor interpolielectrolitici** între polielectrolitii maleici și policationi slabi precum chitosan și PAH și policationi tari precum PDADMAC, se desprind următoarele concluzii:

❖ În general se observă o bună concordanță între turbidimetrie și metodele electrochimice (potențiometrie și conductometrie) în ceea ce privește determinarea punctului de echivalență. Atunci când copolimerii maleici nu sunt total disociați raportul între polielectrolitii complementari la punctul de echivalență (exprimat în echiv:echiv) este diferit de 1:1. Prezența grupelor carboxilice nedisociate se regăsește în spectrul FTIR al complexilor dintre polielectrolitii maleici și chitosan.

❖ Interacțiunea polianionilor maleici cu policationi tari (PDADMAC) s-a putut studia la $\text{pH} = 10$, unde ambii polielectroliti sunt total disociați, în acest caz stoechiometria complexului fiind de 1:1 (echiv:echiv). Influența pH -ului, ce determină gradul de disociere al PM, s-a dovedit a fi hotărâtoare atât asupra raportului între polielectrolitii la punctul de echivalență cât și asupra numărului și dimensiunii particulelor de complex.

❖ Modificarea balanței hidrofil/hidrofob a copolimerilor maleici prin alegerea comonomerului influențează conformația polielectrolitilor și ca urmare aceasta influențează complexarea cu diverși policationi. Cu creșterea hidrofobiei polielectrolitilor maleici, precipitarea complexilor are loc la rapoarte mai mici $[\text{polianion}]/[\text{polication}]$, iar complexii formați cu copolimeri hidrofobi au dimensiuni mai mari decât cei formați cu copolimeri hidrofilii. În cazul copolimerului AcM-VN,

după 24 ore se obțin agregate cu dimensiuni foarte mari, în acest caz agregarea secundară prin forțe hidrofobe jucând un rol foarte important.

❖ Ordinea de adăugare a polielectroliților complementari influențează atât valoarea raportului între polielectroliți la care are loc precipitarea complexilor cât și dimensiunea particulelor de complex, înainte și după punctul de echivalență..

❖ Prezența sării uni-univalente în sistem, în concentrații mici, conduce la disocierea copolimerilor maleici, fapt observat și prin potențiometrie, favorizând astfel formarea complexilor polielectrolitici. De aceea turbiditatea după punctul de echivalență este mai mare în prezență de sare decât în apă pură.

Studiile efectuate privind **potențiale aplicații ale sistemelor polimere complexe pe bază de copolimeri maleici** au condus la următoarele concluzii:

❖ Prin chelatizarea copolimerilor maleici cu ioni divalenți se pot obține particule sferice.

❖ Utilizarea complexilor polielectrolitici nestoechiometrici formați între copolimeri maleici și PDADMAC la floclarea unei suspensii de caolin a condus la lărgirea ferestrei de floclare comparativ cu utilizarea policationului singur.

❖ Creșterea multistraturilor obținute prin depuneri succesive de PAH și MNa-VCz este liniară, așa cum s-a demonstrat prin spectroscopie UV. Spectroscopia de fluorescență și imaginile AFM ale multistraturilor demonstrează formarea de clustere de către copolimerul amfifil MNa-VCz.

❖ Microdomeniile hidrofobe formate de către copolimerul MNa-VN în soluție apoasă pot fi utilizate pentru solubilizarea substanțelor greu solubile în apă precum pirenul și ulterior pentru imobilizarea lor în filme subțiri prin depunerea multistraturilor de polielectroliți. Imaginile AFM demonstrează păstrarea microdomeniilor hidrofobe în filmele subțiri obținute cu MNa-VN ca polianion. Creșterea multistraturilor cu piren imobilizat a fost demonstrată prin spectroscopie de fluorescență.

❖ Au fost obținute filme de MNa-AN prin depunerea unei soluții de AM-AN în dimetilsulfoxid și evaporarea solventului, urmată de deschiderea ciclurilor maleice prin tratarea filmelor cu soluție de NaOH. Pe aceste filme s-au depus multistraturi de PAH/MNa-AV, fapt demonstrat prin spectroscopie ATR-FTIR. Gradul de umflare în apă a filmelor obținute scade cu creșterea numărului de straturi depuse, ceea ce sugerează că filmele sunt poroase iar multistraturile acoperă parțial porii filmelor. Gradul de umflare al acestor filme este sensibil la pH.

Rezultatele originale prezentate în teză precum și studiile de literatură au condus la publicarea a **6 lucrări științifice** (dintre care 5 lucrări în reviste cotate ISI și o lucrare într-o revistă indexată BDI) precum și a **3 lucrări** în volume ale unor manifestări științifice, astfel:

Lucrări publicate în reviste naționale și internaționale

1. **I Popescu**, D.M. Suflet, I.M. Pelin, M.I. Popa, "Influence of the comonomer on the dissociation of some alternating maleic acid copolymers", *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, **2011**, acceptată
2. **I Popescu**, A. Airinei, D.M. Suflet, M.I. Popa, "Maleic acid–2-vinylnaphthalene copolymer in aqueous solution: investigation of the dissociation and fluorescence quenching", *J. Polym. Res.*, **2011**, DOI 10.1007/s10965-011-9630-6

3. **I Popescu**, D.M. Suflet, I.M. Pelin, G.C. Chițanu, „Biomedical applications of maleic anhydride copolymers”, *Rev. Roum. Chim.* **2011**, 56(3), 173-188
4. **I. Popescu**, M.I. Popa, G.C. Chițanu, “Supramolecular systems from natural polymers and maleic polyelectrolytes”, *Macromol. Symp.*, **2008**, 272, 125-131
5. G.C. Chițanu, **I. Popescu**, I.M. Pelin, I.M. Avădanei, “Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. 4. Synthesis and characterization of maleic anhydride - acrylonitrile copolymers”, *Rev. Roum. Chim.* **2008**, 53(7), 577-583 .
6. G.C. Chițanu, **I. Popescu**, A. Carpov, “Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. 1. Addition Polymerization – Literature Survey”, *Rev. Roum. Chim.* **2005**, 50(7-8), 589-599

Lucrări publicate în extenso în volume de manifestări științifice

1. G.C. Chitanu, **I. Popescu**, A.G. Anghelescu-Dogaru, I. Dumistracel, “Biomedical applications of maleic anhydride copolymers and their derivatives”, *Proceedings of International Conference on (Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources*, Viena, Austria, 18 – 21 noiembrie **2007**, 170-177.
2. G.C. Chitanu, G. Aldea, A.G. Anghelescu-Dogaru, **I. Popescu**, D.M. Suflet, A. Carpov, “Polymères multi-fonctionnels à base de copolymères d’anhydride maléique pour nanotechnologies”, *3-ème Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée*, Slănic Moldova, Bacău, România, 22-26 sept. **2004**, 549-552.
3. G.C. Chitanu, **I. Popescu**, D.M. Suflet, A. Carpov “Synthèse des copolymères d’anhydride maléique aux propriétés préétablies”, *3-ème Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée*, Slănic Moldova, Bacău, România, 22-26 sept. **2004**, 529-532.

O parte din datele originale au fost prezentate sub formă de comunicări orale sau postere la manifestări științifice naționale și internaționale (**6 comunicări și 11 postere**), astfel:

Comunicări:

1. **I. Popescu**, M.I. Popa, „Modificări conformaționale și proprietăți fotofizice ale copolimerului acid maleic-2-vinilnaftalen în soluție apoasă”, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VII-a – „90 de Ani de la Nasterea Academicianului Cristofor Simionescu”*, Iași, România, 17-19 noiembrie, **2010**.
2. **I. Popescu**, G.C. Chițanu, M.I. Popa, „Noi copolimeri maleici cu unități cromofore pentru aplicații optice”, *Zilele Facultății de inginerie chimică și protecția mediului*, ediția a VI-a *Noi frontiere în chimie și inginerie chimică*, Iași, România, 18-20 noiembrie **2009**.
3. **G.C. Chițanu**, **I. Popescu**, Noi aplicații ale copolimerilor maleici în domeniul micro/nano; *Simpozionul Micro/Nano Interacții și Sisteme pe bază de Polimeri Naturali și Sintetici*, Iași, România, 26 septembrie **2008**.
4. **G.C. Chițanu**, G. Aldea, **I. Popescu**, J.-M. Nunzi, “New multi-functional materials based on maleic anhydride copolymers for advanced application”, *4M Workshop Micro and nanotechnologies and Multifunctional Materials for Life quality and Industry applications*, Sinaia, România, 30 sept. **2005**.
5. **G.C. Chițanu**, G. Aldea, J.-M. Nunzi, **I. Popescu**, D.M. Suflet, H. Tenhu, Multi-functional materials based on maleic anhydride copolymers for nano(bio)applications, *Seminarul Național de Nanoștiință și Nanotehnologie, ed. a 4-a*, București, 18 ian. **2005**.

6. G.C. Chitanu, **I. Avram (Popescu)**, S. Strandman, S. Holappa, M. Karesoja, H. Tenhu "New copolymers of maleic anhydride with possible "protein-like" structure", *International Conference for INTAS Monitorizing*, Semipalatinsk, 22-24 septembrie **2002**.

Postere:

1. Comportarea in solutie apoasa a unor copolimeri alternanti ai acidului maleic: influenta comonomerului; I. Popescu, D.M. Suflet, G.C. Chitanu; *A XXXI-a Conferinta Nationala de Chimie*, Râmnicu Vâlcea, România, 6-8 octombrie **2010**.
2. I. Popescu, G.C. Chitanu, M.I. Popa, „Thin films from functionalized maleic anhydride copolymers obtained by layer by layer technique”, *Polyelectrolytes 2008*, Coimbra, Portugalia, 16-19 iunie **2008**.
3. **I. Popescu**, M.I. Popa, G.C. Chițanu, “Supramolecular systems from natural polymers and maleic polyelectrolytes”, *International Conference on (Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources*, Viena, Austria, 18 – 21 noiembrie, **2007**.
4. G.C. Chitanu, **I. Popescu**, A.G. Angheliescu-Dogaru, I. Dumistracel, “Biomedical applications of maleic anhydride copolymers and their derivatives”, *International Conference on (Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources*, Viena, Austria, 18 – 21 noiembrie, **2007**.
5. I.M. Pelin, G.C. Chițanu, **I. Popescu**, M. Avădanei, G.A. Rimbu, “Maleic anhydride copolymers for thin layers fabrication”, I, *The 5th International Conference "New research trends in material science"*, ARM-5, Sibiu, 5 - 7 septembrie **2007**.
6. G.C. Chitanu, **I. Popescu**, I.M. Pelin, G.A. Rimbu, “Maleic copolymers as potential materials for membrane fabrication”, *The 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers*, ICAPP, Bangkok, Thailand, 25-28 iunie **2007**.
7. G.C. Chitanu, **I. Popescu**, D.M. Suflet, A. Carpov, “Synthèse des copolymères d'anhydride maléique aux propriétés préétablies”, *3-ème Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée*, Slănic-Moldova, Bacău, 22-26 sept **2004**.
8. **I. Popescu**, G.C. Chitanu, M.I. Popa, “Polyelectrolyte complexes between cationic polysaccharides and maleic acid copolymers”, *Polyelectrolytes 2004*, Amherst, USA 14-18 iunie **2004**.
9. **I. Popescu**, G. C. Chițanu, M.I. Popa, A. Carpov, “Interaction of chitosan with maleic acid copolymers”, *Mediul și Industria*, Bucuresti, 29-31 oct. **2003**.
10. G.C. Chițanu, G. Aldea, J.M. Nunzi, S.Dabos-Seignon, A.G. Angheliescu-Dogaru, **I. Popescu**, A. Carpov, H. Tenhu, “Multifunctional polyelectrolytes containing maleic acid or it's derivatives for nanoapplications”, *26th Edition CAS 2003 Program*, Sinaia, 28.09 - 2.10 **2003**.
11. **I. Avram (Popescu)**, G.C. Chițanu, “Sinteza și caracterizarea copolimerului anhidrida maleica- vinilciclohexan”, *A III-a Conferință a Facultății de Chimie Industrială*, Iași, 13-15 nov. **2002**.

O parte din rezultatele tezei de doctorat au fost incluse în **proiectele de cercetare:**

1. G.C. Chițanu, D. M. Suflet, **I. Popescu** (membru), I. M. Pelin, „Materiale oxidice micro și nanostructurate cu cromatică luminescentă controlată pentru dispozitive de iluminat” (MAMINAL), PNCD II, contract nr. 71-122, **2007-2010**.
2. G.C. Chițanu, **I. Popescu** (membru), I. M. Pelin, D.M. Suflet, “Sisteme fotocatalitice complexe pentru epurarea avansată a apelor rezultate din industria textila” (FOTOCOMPLEX), PNCD II, **2007-2010**.
3. G. C. Chițanu, **I. Popescu** (membru), D. M. Suflet, I. M. Pelin, A.G. Angheliescu-Dogaru, “Compozite lemn-polimer cu componente de materiale nanostructurate și nanosenzori pentru îmbunătățirea microclimatului de locuit” (NANOPROTECT), PNCD II, contract nr. 31-014, **2007-2010**.

4. G.C. Chițanu, **I. Popescu** (membru), D.M. Suflet, I.M. Pelin, M. Grigoraș, M. Totolin, D. Conduruță, "Materiale alternative multifuncționale cu cost scăzut, pentru pile de combustie cu electrolit polimer (PEMFC) ce operează la temperaturi mai mari de 180°C", CEEEX, contract nr. 88/2005, **2005-2007**.
5. G.C. Chițanu, A.G. Angheliescu-Dogaru, M.D. Suflet, **I. Popescu** (membru), G. Aldea, C. Roșca, A. Carpov, "Liofilizator pentru purificarea avansată a polimerilor hidrosolubili naturali sau sintetici în scopul caracterizării și aplicării în domeniul biomedical", grant CNCSIS, **2004**.
6. G.C. Chițanu, A.G. Angheliescu-Dogaru, D.M. Suflet, G. Aldea, **I. Popescu** (membru), A. Carpov, "Noi materiale multifuncționale pe bază de copolimeri maleici pentru protecția mediului și bioaplicații" Program MATNANTECH, contract nr. C111/2002, **2002-2005**.
7. G.C. Chițanu, A.G. Angheliescu-Dogaru, M.D. Suflet, **I. Popescu (Avram)** (membru), G. Aldea, A. Carpov, "Chimia supramoleculară a soluțiilor de polielectroliti și biopolielectroliti", grant A, CNCSIS, **2003-2005**.
8. C. Chițanu, A. Carpov, A.G. Angheliescu - Dogaru, **I. Popescu (Avram)** (membru), "New polymers for bioseparation processes", Grant INTAS, **2002**.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

2. B.M. Culberson, Maleic and Fumaric Polymers, capitol în : *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, vol. 9, 2nd Edn., John Wiley and Sons, New York, **1987**, p. 225-294.
24. W. Zeng, Y. Shirota, *Polym. J.*, **1989**, 21, 511-518.
32. Y. Shirota, K. Takemura, H. Mikawa, T. Kawamura, K. Matzuzaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun* **1982**, 3, 913-916.
43. Ch. Abel, G. Malsch, I. Lehmann, H.-J. Ziegler, N. Scharnagl, M. Becker, H.-G. Hicke, *Angew. Makromol. Chem.*, **1995**, 226, 71-87.
44. F.-Q. Nie, Z.-K. Xu, X.-J. Huang, P. Ye and J. Wu, *Langmuir*, **2003**, 19, 9889-9895.
93. G.C. Chitanu, L.I. Zaharia, A. Carpov, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 1997, 4, 1-20.
94. A. Brown, B. Fujimori, *Polym. Bull.*, **1986**, 16, 441-444.
95. C. Cazé, J. C. Decroix, C. Loucheux, A. Nicco, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 11, 2977-2981.
98. Y. Morishima, H.S. Lim, S. Nozakura, J.L. Sturtevant, *Macromolecules* **1989**, 22, 1148-115.
81. D. Cade, E. Ramus, M. Rinaudo, R. Auzély-Velty, T. Delair, T. Hamaide, *Biomacromolecules* **2004**; 5:922-927.
116. G.C. Chițanu, M. Rinaudo, J. Desbrières, M. Milas, A. Carpov, *Langmuir* **1999**, 15, 4150-4156.
102. Y. Itoh, M. Nakada, A. Hachimori, S. E. Webber, *Macromolecules* **1993**, 26, 1941-1946.
193. S. Mandal, V. G. Pangarkar, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 209, 53-66.
203. G.S. Manning, în: *Polyelectrolytes*, E. Selegny, M. Mandel, U.P. Strauss Eds., D. Riedel Publishing Company, Dordrecht, Holland **1974**.
204. H. Dautzemberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina, *Polyelectrolytes. Formation, Characterization and application*, Hanser Publishers, Munich, **1994**
214. N. Ohno, S. Sugai, *Macromolecules* **1985**, 18, 1287-1291
216. F. Delben, S. Paoletti, R.D. Porasso, J.C. Benegas, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 2299-2310
217. S. Reinhardt, V. Steinert, K. Werner, *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 935-938.
224. J. de Groot, G.J.M. Koper, M. Borkovec, J. de Bleijser, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4182-4188
227. S. Kawaguchi, T. Kitano, K. Ito, A. Minakata, *Macromolecules* **1991**, 24, 6335-6339.

238. G.C. Chițanu, M. Skouri, F. Schosseler, J.P. Munch, A. Carpov, S. J. Candau, *Polymer*, **2000**, *41*, 3683-3692
243. K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039-2044.
258. E.S. Drăgan, M. Mihai, *Sisteme ionice multicomponente*, Ed. Tehnopress, Iasi, **2010**
283. S. Schwarz, W. Jaeger, S. Bratskaya, J. Bohrisch, T. Schimmel, M. Mende, M. Oelmann, V. Boyko, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *276*, 65-71.
303. G. Petzold, S. Berwald, H.M. Buchhammer, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *279*, 10-18
307. I.A. Dinu, M. Mihai, E.S. Dragan, *Chem. Eng. J.*, **2010**, *160*, 115-121.
338. O. N. Oliveira, Jr., J.-A. He, V. Zucolotto, S. Balasubramanian, L. Li, H. S. Nalwa, J. Kumar and S. K. Tripathy, în *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, vol 1, Edited by S. K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa, American Scientific Publisher, California, **2002**, pp. 1-37.
341. G.C. Chițanu, I. Popescu, I.M. Pelin, I.M. Avădanei, *Rev. Roum. Chim.* **2008**, *53(7)*, 577-583.
- 346 S.T.Bashkatova, V.I.Ozkerel'ev, V.I Kleiner, L.L. Stotskaya, B.A Krentsel, *Vysokomol. Soedin. Ser.* **1972**, *A 14*, 2640-2646
352. Y. Shirota, M. Yoshimura, H. Mikawa, , *Macromolecules* **1974**, *7(1)*, 4-11.
357. K. Tada, Y. Shirota, H. Mikawa, *Macromolecules* **1974**, *7(5)*, 549-552.
358. A. Karali, G.E. Froudakis, P. Dais, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3180-3183.
361. A.S. Brar, M. Kaur, M.M. Balamurli, S.K. Dogra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *100*, 372–380.
362. I Popescu, D.M Suflet, I.M. Pelin, M.I. Popa, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* **2011**, acceptată.
365. I Popescu, A. Airinei, D.M. Suflet, M.I. Popa, *J. Polym. Res.*, DOI 10.1007/s10965-011-9630-6.
369. M. Nowakowska, B. White, J.E. Guillet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2317-2324
370. S. Zapotoczny, M. Golonka, M. Nowakowska, *Langmuir* **2008**, *24*, 5868-5876
375. A.F. Silva, H.D. Fiedler, F. Nome, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2509–2514
382. I. Popescu, M.I. Popa, G.C. Chițanu, *Macromol. Symp*, **2008**, *272*, 125-131
406. E.S. Dragan, F. Bucatariu, *Filme multistrat nanostructurate. Proiectare, construcție și aplicații*, Ed. Tehnopress, Iasi, **2010**.
408. M. Yokoyama, T. Tamamura, M. Atsumi, M. Yoshimura, Y. Shirota, H. Mikawa, *Macromolecules* **1975**, *8*, 101-104