



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSORU



Fondul Social European
POSORU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OPORU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



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



**FENOMENE DE ASOCIERE A UNOR
AZOPOLIMERI MODIFICAȚI CU GRUPĂRI
DONOR/ACCEPTOR**

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. Nicolae Hurduc

Doctorand:
Ing. Alina Raicu (căs. Luca)

IAȘI - 2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TIINERUTULUI
ȘI SPORTULUI

OPPOSORU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 30.11. 2011 la ora 12⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" FENOMENE DE ASOCIERE A UNOR AZOPOLIMERI MODIFICAȚI CU
GRUPĂRI DONOR/ACCEPTOR"**

elaborată de doamna ing. chimist **Raicu (căs. Luca) Alina** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. <i>Prof. Univ. Dr.ing.</i> MĂMĂLIGĂ IOAN
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. <i>Prof. Univ. Dr.ing.</i> HURDUC NICOLAE
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător științific |
| 3. <i>Conf. Dr. ing.</i> IBĂNESCU CONSTANȚA
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | membru |
| 4. <i>C.S.I. Dr.ing.</i> HARABAGIU VALERIA
Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași | membru |
| 5. <i>Prof. Univ. Dr. ing.</i> MANGALACIU IONEL
Universitatea „Al. I. Cuza” Iași | membru |

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

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


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

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri,

Primele gânduri se îndreaptă către domnul Prof. Dr. Ing. Nicolae Hurduc, căruia vreau să-i mulțumesc pentru încrederea acordată, răbdarea și înțelegerea cu care mi-a îndrumat pașii în această etapă dificilă, dar totuși atât de frumoasă.

Calde și alese gânduri de mulțumire doamnelor Conf. Dr. Ing. Constanța Ibănescu și Conf. Dr. Ing. Gabriela Lisă, care mi-au oferit sfaturi bune atât pe plan profesional cât și personal. Aceleași gânduri se îndreaptă și către catedra de chimie organică, către domnul Prof. Dr. Ing. Dan Scutaru și Șef Lucrări Dr. Ing. Irina Cârlescu care m-au ajutat de câte ori am întâmpinat greutăți în partea de sinteză organică.

Aș vrea să mulțumesc colegilor și în același timp prietenilor mei: Anca, Silvia, Luiza, Irina, Corina, Cristina, Ioana, Ana, Marcel, Vlad, cei doi Iulian, Călin, Ovidiu, Gina, Roxana, Simi, Dragoș și Cosmin.

I also want to thank to Dr. Licinio Rocha from C.E.A. Saclay for all his support.

Vreau să mulțumesc familiei mele, și în special mamei mele, care mi-au fost alături și m-au susținut moral pe tot parcursul acestei perioade.

Vă mulțumesc tuturor!

CUPRINS

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII

Capitolul I. Sisteme azobenzenice și de tip donor/acceptor.....	1
I.1 Chimia supramoleculară sau <i>chimia «de dincolo de molecule»</i> . Fenomene de asociere.....	1
2 Cromoforii azobenzenici. Generalități.	5
I.3. Polimeri modificați cu grupe donor/acceptor.....	9
Capitolul II. Fenomene de transport de masă în materialele azopolimerice.....	16
II.1 Domenii de interes ale fenomenelor de transport de masă în azopolimeri.....	16
II.2. Mecanismul transportului de masă în regim continuu.....	17
II.3 Suprafete cu relief controlat obținute în urma fenomenelor de transport de masă în regim continuu.....	22

CONTRIBUTII ORIGINALE

Capitolul III. Obiectivele tezei de doctorat.....	35
Capitolul IV. Sinteza polimerilor	37
IV. 1 Sinteza polimerilor suport.....	37
IV. 2 Sinteza azo-polimerilor modificați cu grupe donor/acceptor.....	41
Capitolul V. Caracterizarea termică a azo-polimerilor sintetizați.....	49
V.1 Caracterizarea termogravimetrică a azo-polimerilor.....	49
V.2 Caracterizarea prin calorimetrie diferențială	57
Capitolul VI. Caracterizarea spectroscopică a azopolimerilor sintetizați.....	64
Capitolul VII. Studii ale proprietăților fotocrome și de suprafață,corespunzătoare polimerilor sintetizați.....	76
VII.1 Caracterizarea polimerilor având un exces de grupe azobenzenice raportat la grupele D/A.....	76
VII.2 Caracterizarea polimerilor cu exces de grupe D/A în raport cu grupele azobenzenice.....	80
VII.3 Caracterizarea polisiloxanilor substituiți cu diverse tipuri de grupe azobenzenice.....	84
Capitolul VIII. Fenomene de transport de masă prin iradiere laser în regim continuu și pulsatoriu a azo-polimerilor sintetizați.....	87
VIII.1 Fenomene de transport de masă prin iradiere laser în regim continuu a azo-polimerilor sintetizați.....	87
VIII.2 Studiul capacității de nanostructurare a filmelor azo-polimerice utilizând sisteme de iradiere laser în regim pulsatoriu.....	116
Capitolul IX. Teste preliminare de cito-toxicitate și evaluarea modului de răspuns a celulelor la semnalele transmise de filmele azo-polimerice nanostructurate	126
Capitolul X. Tehnica experimentală.....	133
X.1 Aparatură și metode.....	133
X.2 Materiale și rețete.....	137
Capitolul XI. Concluzii.....	147
Bibliografie.....	151
Memoriu de activitate științifică.....	162

Memoriu de activitate științifică

Lucrări publicate sau în curs de publicare

1. Raicu Luca A, Rocha L, Resmerita A.M, Macovei A, Hamel M, Macsim A.M, Nichita N, Hurduc N, Rigid and flexible azopolymers modified with donor/acceptor groups. Synthesis and photochromic behavior, eXPRESS Polymer Letters 5(11) (2011) 959
2. Lisa G, Păiuș C, Raicu A, Hurduc N, Thermal Stability Study Of Azo-Polysiloxanes With Biological Applications, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, trimisă spre publicare
3. Raicu Luca A, Lisa G, Hurduc N, Synthesis And Association Capacity Evaluation Of Some New Donor/Acceptor Azo-Polymers, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Section Chemistry and Chemical Engineering 57 (3) (2011) 197

Lucrări în volume de specialitate

5. Raicu A, Macovei L, Ibănescu C, Noi structuri hibride bentonită – polizaharid, suporturi pentru biocatalizatori imobilizați, Zilele facultății de Inginerie Chimică Și Protecția Mediului 19 - 21 noiembrie 2008, volum de lucrări ”Materiale și procese inovative”, pag.176
4. Moleavin I, Epure E, Grama S, Raicu A, Hurduc N, Micele foto-sensibile pe bază de azo –polisiloxani, Zilele facultății De Inginerie Chimică Și Protecția Mediului 19 - 21 noiembrie 2008, volum de lucrări ”Materiale și procese inovative”, pag.122

Participări la manifestări științifice

6. Resmeriță A.M, Luca A, Grama S, Cârlescu I, Hurduc N, „Association Phenomena And Photo-Chromical Study Of Azopolisiloxanes Modified With Donor-Acceptor Groups”, International Conference On Material Science And Engineering, Bramat 2009, 26 ÷ 28 Februarie Brașov, Romania - Poster

7. Moleavin I, Epure L, Grama S, Luca A, Hodorog (Rusu) A, Resmerita A.M, Nor I, Hurduc V, Hurduc N, „Azo-Polysiloxanes For Complex Photo-Sensible Supramolecular Systems” – Seminar Româno – Francez, 18 -19 Februarie 2009, Toulouse, Franța - Poster
8. Raicu A, Resmerita A.M, Hurduc N, Study Of Association Phenomena Between Azopolisiloxanes Modified With Donor-Acceptor Groups For Use In Drug Delivery Application, Al 9-Lea Simpozion Internațional De Produe Cosmetice Și Aromatizante “Cosmetologia – Domeniu Multidisciplinar”, Iași, România, 2 - 5 Iunie 2009 - Poster
9. Epure E.L, Moleavin I, Resmeriță A.M, Grama S, Raicu A, Hodorog A, Nor I, Hurduc N, Light-stimuli polymeric systems, with potential applications in biology, International Workshop – Nanoromania 2009, organizatori: National Science Foundation Usa, University Of Central Florida Usa, Alexandru Ioan Cuza University Romania, 2-5 Iunie 2009 - Poster
10. Moleavin I, Resmerita A.M, Grama S, Raicu A, Scutaru D, Hurduc N, Azo-Polysiloxanes For Complex Light-Sensitive Supramolecular Systems”, Second Cristofor I.Simionescu Symposium – Frontier In Macromolecular And Supramolecular Science, organizatori: Institututul De Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iași 2-3 Iunie 2009, Iasi,Romania
11. Raicu A, Resmerita A.M, Lisa G, Hurduc N, Azopolimeri modificati cu grupe donor/acceptor. sinteza si caracterizare, Zilele Academice Ieșene – Progrese in știinta compușilor organici si macromoleculari, organizatori: Academia Română și Institutul de Chime Macromoleculară Petru Poni Iași, 8-10 octombrie 2009, Iași, România
12. Raicu (Luca) A, Lisa G, Hurduc N, Azopolisiloxani cu grupe de tip donor/acceptor. Sinteză Și Capacitate De Asociere, Zilele Facultatii De Inginerie Chimica Si Protectia Medilui – Editia a VI – Noi Frontiere In Chimie Si Inginerie Chimica, Iasi 18-20 Noiembrie 2009, Romania – Comunicare Orală
13. Raicu A, Epure L, Grama S, Nor I, Hurduc N, „Azo-Polimeri Cu Aplicatii In Biologie”, Euro Invent 2010 - Poster
14. Raicu A, Epure L, Resmeriță A.M, Hurduc N, Rocha L, Mass Transport Mechanism In Some Azo-Polymers”, Zilele Facultatii De Inginerie Chimica Și Protectia Mediului, Ediția A VII-A „90 De Ani De La Nasterea

Academicianului Cristofor Simionescu” Iași, 17-19 nov. 2010 - Comunicare Orală

15. Raicu Luca A, Păiuș C.M, Hurduc N „Synthesis And Nano-Structuration Capacity Of Azo-Poly(Chloromethyl Styrenes) Modified With Donor/Acceptor Groups”, “A 10-A Conferință De Chimia Coloizilor Și Suprafețelor, Cu Participare Internațională” Organizata De Universitatea Dunarea De Jos Galati, 9-11 Iunie, Galati, Romania - Poster

16. Păiuș C.M, Raicu Luca A, Rocha L, Hurduc N, „Nanostructured Azopolysiloxanes For Biological Applications”, “A 10-A Conferință De Chimia Coloizilor Și Suprafețelor, Cu Participare Internațională” organizata de Universitatea Dunarea de Jos Galati, 9-11 iunie, Galati, Romania-Comunicare Orală

17. Lisa G, Paius C, Raicu A, Hurduc N, Thermal Stability Study Of Azo-Polisiloxanes With Biological Application, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, organizatori: Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry , Universitatea din Craiova, Institutul de Fizica Laserelor Bucuresti INFLPR, 7-10 septembrie, 2011, Craiova, Romania - Poster