



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI  
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE  
INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA  
MEDIULUI



**STUDII PRIVIND OBTINEREA PRIN  
POLIMERIZARE CU TRANSFER DE ATOM  
(ATRP) A UNOR MATERIALE CU ARHITECTURĂ  
MOLECULARĂ IMPUSĂ**

*- rezumatul tezei de doctorat -*

***Conducător științific:***

***Prof. dr. ing. Nicolae HURDUC***

***Doctorand:***

***Ing. Iulian NOR***

***cuvinte cheie:*** polisiloxani, polimerizare radicalică cu transfer de atom (ATRP), compozite magnetice, nanoparticule de Au funcționalizate

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**  
**RECTORATUL**

Către \_\_\_\_\_

Vă facem cunoscut că, în ziua de 18 septembrie 2012 la ora 12.00  
în sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea  
loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"STUDII PRIVIND OBTINEREA PRIN POLIMERIZARE CU TRANSFER DE ATOM  
(ATRP) A UNOR MATERIALE CU ARHITECTURĂ MOLECULARĂ IMPUSĂ"**

elaborată de domnul *inginer chimist* **IULIAN NOR** în vederea conferirii titlului științific de  
doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |                                                        |                       |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. <i>Prof.univ.dr.ing.</i> <b>DAN CAȘCAVAL</b>        | președinte            |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași       |                       |
| 2. <i>Prof.univ.dr.ing.</i> <b>NICOLAE HURDUC</b>      | conducător științific |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași       |                       |
| 3. <i>Conf.dr.ing.</i> <b>CONSTANȚA IBĂNESCU</b>       | membru                |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași       |                       |
| 4. <i>C.S.I. dr.ing.</i> <b>VALERIA HARABAGIU</b>      | membru                |
| Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași |                       |
| 5. <i>Prof.univ.dr.</i> <b>MIRCEA NICOLAE PALAMARU</b> | 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 Nagiț**

## MULȚUMIRI

*Pentru finalizarea acestui demers academic, încep prin a mulțumi în primul rând domnului profesor Nicolae HURDUC, care a fost de-a lungul timpului un adevărat model de urmat, contribuind cu răbdare și încredere la formarea mea profesională. De asemenea, vreau să-i mulțumesc pentru sfaturile părintești și suportul financiar acordat în perioadele mai dificile ale parcursului meu și nu în ultimul rând pentru șansa de a face parte din această excepțională familie a Școlii de Polimeri de la Iași.*

*Cu deosebit respect, vreau să-i mulțumesc doamnei profesor Constanța IBĂNESCU pentru îndrumarea și tot suportul oferit în formarea mea profesională, pentru gândirea pozitivă și constructivă manifestată permanent.*

*Mulțumesc domnului profesor Dan SCUTARU pentru încrederea acordată și sfaturilor primite, doamnei profesor Gabriela LISA pentru sprijinul acordat în efectuarea studiilor de analiză termică și doamnei asistent Luiza Epure pentru studiile de modelare moleculară.*

*De-a lungul timpului, am avut plăcerea să am alături o serie de colegi minunați: Ramona ENEA CASSE, Ana-Maria RESMERIȚĂ, Ioana MOLEAVIN, Anca Daniela RUSU, Alina LUCA, Silvia GRAMA, Vlad HURDUC, Maricel DANU cărora le mulțumesc pentru timpul petrecut împreună. Mulțumesc de asemenea, colegilor mai noi: Cristina Maria PĂIUȘ, Iulian ROTARU, Elena (Corina) RESMERIȚĂ pentru colaborarea permanentă.*

*Pentru că am avut șansa să lucrez într-un laborator extraordinar, îi mulțumesc din nou domnului profesor Nicolae HURDUC, după care îi mulțumesc domnului profesor Harm-Anton KLOK (EPFL-LP), Elveția pentru că a acceptat să vin să lucrez în grupul dumnealui. Mulțumesc de asemenea, prietenilor mei de acolo: Solenne DESSEAUX, Ana-Maria RĂDUȚĂ și Sorin Alexandru IBĂNESCU pentru sprijinul acordat.*

*Îmi exprim recunoștința față de PĂRINȚII mei, precum și de ceilalți membri ai familiei care m-au sprijinit întotdeauna.*

*Cele mai frumoase gânduri și profunda mea recunoștință se îndreaptă către FAMILIA mea: soția mea Crina pentru dragoste, răbdare și înțelegere și fiului nostru Iustin pentru inocența sa.*

*VĂ IUBESC și îi mulțumesc Domnului pentru că îmi sunteți tot timpul alături.*

*Iulian NOR*

*Dedicată soției mele Crina*

*și*

*fiului nostru Iustin*

---

## CUPRINS

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Stadiul actual al cercetărilor în polimerizarea radicalică controlată</b>                                      | <b>11</b> |
| <b>I. Polimerizarea radicalică controlată</b>                                                                     | <b>12</b> |
| I.1. Introducere                                                                                                  | 12        |
| I.2. Caracteristici specifice unei polimerizări radicalice                                                        | 13        |
| I.3. Noi tehnici de polimerizare radicalică vie/controlată                                                        | 14        |
| I.3.1. Bazele polimerizării radicalice controlate/vii (PRC)                                                       | 14        |
| I.3.2. Similități și diferențe între PR și PRC                                                                    | 15        |
| I.4. Polimerizarea mediată de nitroxid (NMP)                                                                      | 16        |
| I.4.1. Mecanismul de bază                                                                                         | 16        |
| I.4.2. Sisteme de inițiere/specii mediatore                                                                       | 16        |
| I.4.2.1. Nitroxizii ca radicali persistenți                                                                       | 16        |
| I.4.2.2. Inițiatori unimoleculari alcoxiamină                                                                     | 17        |
| I. 5. Transferul reversibil de adiție-fragmentare a lanțului (RAFT)                                               | 17        |
| I. 5. 1. Mecanismul de bază                                                                                       | 17        |
| I. 5. 2. Relații structură-reactivitate                                                                           | 18        |
| I.6. Polimerizarea radicalică cu transfer de atom (ATRP)                                                          | 20        |
| I.6.1. Sistemul de inițiere                                                                                       | 20        |
| I.6.2. Inițierea simultană normală și inversă (SR&NI)                                                             | 20        |
| I.6.3. Activatori generați prin transfer de electron (AGET) ATRP                                                  | 22        |
| I.6.4. Activatori regenerați prin transfer de electron (ARGET) ATRP                                               | 23        |
| I.6.5. Inițiatori pentru regenerarea continuă a activatorului (ICAR)                                              | 24        |
| I.6.6. Avantaje și dezavantaje ale fiecărui sistem                                                                | 25        |
| I.6.7. SET-LRP (Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization)                                           | 26        |
| I.6.7.1. Comparații între mecanismul ATRP și SET-LRP                                                              | 27        |
| I.8. Polimerizarea radicalică cu transfer de atom (ATRP)                                                          | 28        |
| I.8.1. Mecanism și componente                                                                                     | 28        |
| I.8.2. Relații structură-reactivitate                                                                             | 35        |
| I.8.2.1. Echilibrul ATRP                                                                                          | 35        |
| I.8.2.2. Corelații activare-dezactivare și structură-reactivitate                                                 | 37        |
| I.8.3. Optimizarea procesului ATRP în raport cu reacțiile secundare                                               | 41        |
| I.8.4. Evitarea reacțiilor secundare                                                                              | 42        |
| I.8.4.1. Exploatarea „reacțiilor secundare”                                                                       | 44        |
| I.8.5. Reducerea concentrației de catalizator în procesele ATRP și eliminarea/reciclarea catalizatorului rezidual | 46        |
| I.8.5.1. Eliminarea și reciclarea catalizatorului                                                                 | 46        |
| I.8.5.2. Reducerea cantității de catalizator (la nivel de ppm)                                                    | 47        |
| I.8.6. Sisteme catalitice bifazice                                                                                | 48        |
| I.8.7. Sisteme catalitice hibride                                                                                 | 48        |
| I.9. Progrese recente în NMP, RAFT și ATRP                                                                        | 49        |
| I.10. Sinteza prin ATRP a unor macromolecule bine-definite                                                        | 52        |
| I.10.1. Homopolimeri                                                                                              | 52        |
| I.10.2. Copolimeri liniari                                                                                        | 53        |
| I.10.3. Copolimeri bloc                                                                                           | 54        |
| I.10.4. Copolimeri grefați cu arhitecturi complexe                                                                | 57        |
| I.10.5. Macromolecule liniare de tip „brush”                                                                      | 58        |
| I.10.6. Copolimeri stea de tip „brush”                                                                            | 59        |
| I.10.7. Copolimeri bloc de tip „brush”                                                                            | 60        |
| I.10.8. Macromolecule de tip „bottle-brush” sensibile la diverși stimuli                                          | 61        |
| I.10.9. Polimeri stea                                                                                             | 62        |
| I.10.10. Aplicații ale acestor materiale                                                                          | 63        |
| I.11. Perspective viitoare                                                                                        | 65        |
| <b>Contribuții originale</b>                                                                                      | <b>67</b> |
| <b>Capitolul II. Obiectivele tezei de doctorat</b>                                                                | <b>68</b> |
| <b>III. Sinteza și caracterizarea macro-inițiatorilor polisiloxanici</b>                                          | <b>70</b> |
| III.1. Reacția de hidroliză a silanului funcțional                                                                | 70        |
| III.2. Sinteza homopolisiloxanilor funcționali                                                                    | 71        |
| III.3. Analiza conformațională teoretică a polimerilor suport sintetizați                                         | 74        |
| <b>Capitolul IV. Sinteza și caracterizarea unor compuși organici și hetero-organici cu arhitecturi</b>            |           |

|                                                                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>complexe</b>                                                                                                                                                                                        | <b>77</b>  |
| IV.1. Sinteza și caracterizarea polimerilor de tip stea                                                                                                                                                | 77         |
| IV.1.1. Influența temperaturii și timpului de reacție asupra cineticii de polimerizare                                                                                                                 | 82         |
| IV.1.2. Reacții de inițiere prin mecanism SET-LRP, folosind clorura de benzil                                                                                                                          | 90         |
| IV.1.3. Studiul sistemului catalitic CuCl/Me <sub>6</sub> TREN                                                                                                                                         | 92         |
| IV.1.4. Analiza conformațională teoretică a polimerilor de tip stea                                                                                                                                    | 93         |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 98         |
| IV.2. Sinteza și caracterizarea polimerilor greșați de tip pieptene                                                                                                                                    | 100        |
| IV.2.1. Analiza conformațională a polimerilor de tip pieptene                                                                                                                                          | 105        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 114        |
| IV.3. Sinteza și caracterizarea polimerilor hiper-ramificați                                                                                                                                           | 115        |
| IV.3.1. Caracterizarea prin spectroscopie <sup>1</sup> H-RMN a polimerilor sintetizați                                                                                                                 | 116        |
| IV.3.2. Analiza conformațională teoretică a polimerilor hiper-ramificați                                                                                                                               | 122        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 125        |
| <b>Capitolul V. Caracterizarea spectrală (FT-IR) și termică a polimerilor cu arhitecturi controlate</b>                                                                                                | <b>126</b> |
| V.1. Analiza prin FT-IR a structurii polimerilor cu arhitecturi controlate                                                                                                                             | 126        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 136        |
| V.2. Analiza termică a sistemelor polimerice cu arhitecturi controlate                                                                                                                                 | 137        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 143        |
| <b>Capitolul VI. Aplicații ale polimerilor și copolimerilor pe bază de polisiloxan</b>                                                                                                                 | <b>144</b> |
| VI.1. Proprietățile fizice ale compozitelor polisiloxan – La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> obținute prin metoda de co-precipitare                                                  | 144        |
| VI.2. Proprietăți de transport în câmp magnetic ale compozitelor polisiloxan-CrO <sub>2</sub>                                                                                                          | 150        |
| VI.3. Fabricarea și proprietățile superconductoare ale MgB <sub>2</sub> dopate cu copolimeri pe bază de polisiloxan                                                                                    | 152        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 155        |
| <b>Capitolul VII. Sinteza și caracterizarea unor nanoparticule de Au (NPAu) acoperite cu polimer, obținute printr-o serie de reacții convergente</b>                                                   | <b>157</b> |
| VII.1. Introducere                                                                                                                                                                                     | 157        |
| VII.2. Sinteza metacrilatului de pentafluorofenil                                                                                                                                                      | 160        |
| VII.3. Sinteza poli(metacrilatului de pentafluorofenil) prin procedeu RAFT                                                                                                                             | 161        |
| VII.4. Modificarea prin reacții de post-polimerizare                                                                                                                                                   | 162        |
| VII.4.1. Reacția de modificare post-polimerizare a PPFMA cu PEG <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> pentru obținerea poli((metoxi-trietilenglicol)metacrilamidei)                                            | 163        |
| VII.4.2. Reacția de modificare post-polimerizare a PPFMA cu 2-etilhexil amina pentru obținerea poli(2-etilhexil metacrilamidei)                                                                        | 164        |
| VII.5. Caracteristici ale precursorilor și polimetacrilamidelor funcționalizate                                                                                                                        | 165        |
| VII.6. Sinteza nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat                                                                                                                                            | 167        |
| VII.7. Obținerea nanoparticulelor de Au acoperite cu polimer                                                                                                                                           | 169        |
| Concluzii                                                                                                                                                                                              | 173        |
| <b>Capitolul VIII. Tehnici experimentale și rețete</b>                                                                                                                                                 | <b>174</b> |
| VIII.1. Metodele experimentale și aparatura folosită                                                                                                                                                   | 174        |
| VIII.2. Materiale și rețete                                                                                                                                                                            | 177        |
| VIII.2.1. Etapa de sinteză a hidrolizatului                                                                                                                                                            | 178        |
| VIII.2.2. Etapa de sinteză a polisiloxanului cu grupe clorobenzil în catena laterală                                                                                                                   | 179        |
| VIII.2.3. Sinteza polimerilor cu arhitecturi controlate prin mecanism ATRP și SET-LRP                                                                                                                  | 180        |
| VIII.3. REȚETE                                                                                                                                                                                         | 182        |
| VIII.3.1. Polisiloxani ciclici și liniari greșați cu monomeri vinilici prin mecanism ATRP                                                                                                              | 182        |
| VIII.3.2. Polisiloxani ciclici și liniari greșați cu monomeri vinilici prin mecanism SET-LRP                                                                                                           | 185        |
| VIII.3.3. Sinteza polimerilor hiper-ramificați prin ATRP                                                                                                                                               | 185        |
| VIII.3.4. Sinteza metacrilatului de pentafluorofenil                                                                                                                                                   | 185        |
| VIII.3.5. Sinteza poli(metacrilatului de pentafluorofenil) prin mecanism RAFT                                                                                                                          | 186        |
| VIII.3.6. Sinteza monometoxitrietilenglicol aminei (PEG <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> ) în 4 etape                                                                                                     | 186        |
| VIII.3.7. Modificarea post-polimerizare a poli(metacrilatului de pentafluorofenil)                                                                                                                     | 187        |
| VIII.3.7.1. Modificarea post-polimerizare a poli(metacrilatului de pentafluorofenil) (GP=30,70,125) cu PEG <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> pentru obținerea poli((metoxi-trietilenglicol)metacrilamidei) | 187        |
| VIII.3.7.2. Modificarea post-polimerizare a poli(metacrilatului de pentafluorofenil) (GP=30,70,125) cu 2-etilhexil amina pentru obținerea poli(2-etilhexil metacrilamidei)                             | 187        |
| VIII.3.8. Sinteza nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat                                                                                                                                         | 188        |

|                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| VIII.3.9. Cantitatea teoretică de polimer necesară acoperirii complete a suprafețelor NPAu | 188        |
| <b>Capitolul IX. Concluziile tezei de doctorat</b>                                         | <b>190</b> |
| <b>MEMORIU DE ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ</b>                                                   | <b>192</b> |
| <b>Listă figuri</b>                                                                        | <b>196</b> |
| <b>Listă tabele</b>                                                                        | <b>202</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIE</b>                                                                        | <b>204</b> |

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă capitolul II, urmat de o descriere pe scurt a capitolelor IV,V,VI,VII, concluziile tezei, memoriul de activitate științifică și bibliografia selectivă. La redactarea acestui rezumat, pentru capitole, subcapitole, figuri și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

#### ABREVIERI

|                                                              |                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>LRP</b>                                                   | polimerizare radicalică controlată/vie (living/controlled radical polymerization)                                            |
| <b>ATRP</b>                                                  | polimerizare radicalică cu transfer de atom<br>(Atom Transfer Radical Polymerization)                                        |
| <b>SET-LRP</b>                                               | Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization                                                                       |
| <b>RAFT</b>                                                  | polimerizare prin transfer reversibil de adiție-fragmentare a lanțului<br>(Reversible Addition-Fragmentation chain-Transfer) |
| <b>Cu(I)Cl</b>                                               | clorură cuproasă                                                                                                             |
| <b>bip</b>                                                   | 2,2' -bipiridil                                                                                                              |
| <b>Cu(0)</b>                                                 | cupru metalic (sub formă de sârmă)                                                                                           |
| <b>Me<sub>6</sub>TREN</b>                                    | tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine                                                                                            |
| <b>AIBN</b>                                                  | azobisisobutironitril                                                                                                        |
| <b>CTA</b>                                                   | agent de transfer de lanț RAFT (Chain Transfer Agent)                                                                        |
| <b>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>                         | acid trifluorometan sulfonic (acid triflic)                                                                                  |
| <b>DVDS</b>                                                  | 1,3-divinil-1,1,3,3-tetradimetilsiloxan                                                                                      |
| <b>St</b>                                                    | stiren                                                                                                                       |
| <b>AnB</b>                                                   | acrilat de n-butil                                                                                                           |
| <b>MMA</b>                                                   | metacrilat de metil                                                                                                          |
| <b>VF</b>                                                    | vinilferocen                                                                                                                 |
| <b>p-CMS</b>                                                 | p-clorometilstiren                                                                                                           |
| <b>CIBz</b>                                                  | clorură de benzil                                                                                                            |
| <b>DMSO</b>                                                  | dimetilsulfoxid                                                                                                              |
| <b>THF</b>                                                   | tetrahidrofuran                                                                                                              |
| <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>                          | clorură de metilen                                                                                                           |
| <b>DMF</b>                                                   | dimetilformamidă                                                                                                             |
| <b>GP</b>                                                    | grad de polimerizare                                                                                                         |
| <b>M<sub>n</sub></b>                                         | masă moleculară medie numerică                                                                                               |
| <b>I<sub>p</sub></b>                                         | indice de polidispersitate                                                                                                   |
| <b>GR</b>                                                    | grad de ramificare                                                                                                           |
| <b>T<sub>g</sub></b>                                         | temperatura de tranziție vitroasă                                                                                            |
| <b><sup>1</sup>H-RMN</b>                                     | spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară pentru protonul de hidrogen                                                    |
| <b>FT-IR</b>                                                 | spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier                                                                           |
| <b>GPC/SEC</b>                                               | gel permeation chromatography/size exclusion chromatography                                                                  |
| <b>DSC</b>                                                   | calorimetrie cu scanare diferențială (Differential Scanning Calorimetry)                                                     |
| <b>DTA</b>                                                   | derivata curbei temperaturii                                                                                                 |
| <b>DTG</b>                                                   | derivata curbei termogravimetrice                                                                                            |
| <b>TG</b>                                                    | curbă termogravimetrică                                                                                                      |
| <b>SPS</b>                                                   | sinterizare în plasmă de scânteie (Spark Plasma Sintering)                                                                   |
| <b>DLS</b>                                                   | difuzie dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering)                                                                        |
| <b>TEM</b>                                                   | microscopie electronică de transmisie (Transmission Electron Microscopy)                                                     |
| <b>UV-VIS</b>                                                | spectrofotometrie UV-VIS                                                                                                     |
| <b>CMR</b>                                                   | magnetorezistență foarte mare (Colossal MagnetoResistance)                                                                   |
| <b>La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub></b>       | lanthanum strontium manganite oxide (LMSO)                                                                                   |
| <b>CrO<sub>2</sub></b>                                       | dioxid de crom                                                                                                               |
| <b>MgB<sub>2</sub></b>                                       | diborură de magneziu                                                                                                         |
| <b>NPAu</b>                                                  | nanoparticule de aur                                                                                                         |
| <b>SPR</b>                                                   | surface plasmone resonance                                                                                                   |
| <b>HAuCl<sub>4</sub></b>                                     | acid tetracloroauric                                                                                                         |
| <b>Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub></b> | citrat de sodiu                                                                                                              |
| <b>COMPASS</b>                                               | condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies                                              |

## CAPITOLUL II. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat ***STUDII PRIVIND OBȚINEREA PRIN POLIMERIZARE CU TRANSFER DE ATOM (ATRP) A UNOR MATERIALE CU ARHITECTURĂ MOLECULARĂ IMPUSĂ*** abordează problematica obținerii unor materiale cu proprietăți dirijate, prin intermediul arhitecturii și structurii chimice a polimerilor. În acest scop, a fost selectată o categorie de materiale mai puțin abordată în literatura de specialitate și anume polimerii hetero-organici. Gradul de originalitate a materialelor a fost impus de structura de bază a polimerilor investigați, care este una de *tip polisiloxanic*. Pe această catenă de bază au fost grefate segmente polimerice cu diferite structuri, urmărindu-se în primul rând posibilitatea de control a reacției și anume: limitarea tendinței de ramificare sau reticulare a sistemului, obținerea unor materiale cu polidispersitate redusă, controlul lungimii segmentelor grefate, a densității acestora, precum și controlul compoziției chimice și a modului de conectare a unităților structurale co-polimerice (copolimer statistic sau bloc-copolimer).

Problema principală care apare în momentul sintezei polimerilor grefați prin metode clasice (ex. polimerizare radicalică) este legată de pericolul obținerii unor structuri reticulate, ca urmare a reacțiilor de recombinare a catenelor laterale aflate în etapa de creștere a lanțului. Drept urmare, s-a preferat utilizarea unei metode mai puțin uzuale, polimerizarea prin transfer de atom (ATRP), metodă care poate permite limitarea eficienței a proceselor de transfer de lanț, sau de reticulare. Pentru obținerea unor polimeri de tip stea sau pieptene, polimeri care pot prezenta proprietăți deosebit de interesante, s-a făcut apel la macro-inițiatori polisiloxanici de tip ciclic sau liniar. Polimerizarea de tip ATRP prezintă însă un oarecare grad de dificultate în utilizare, pe de o parte prin metodologia de sinteză care presupune eliminarea oxigenului din sistemul de reacție, iar pe de altă parte prin comportamentul specific al fiecărui tip de complex catalitic utilizat, raportat la grupa de inițiere folosită. Drept urmare, în funcție de inițiatorul sau macro-inițiatorul utilizat, de sistemul catalitic, de condițiile de reacție (în masă, sau soluție), de temperatura de sinteză, de timpul de reacție și nu în ultimul rând, de structura chimică a monomerului vinilic, reacțiile de transfer de lanț și reticulare pot fi sau nu limitate.

Inițierea reacției de grefare s-a efectuat prin intermediul grupării cloro-benzil, grupă prezentă în catena laterală a polisiloxanului. Polisiloxanii ciclici sau liniari au fost obținuți printr-o reacție de sinteză în două etape: *hidroliză* pornind de la *4-clorometilfeniletilmetyl-silan* și *echilibrare cationică* a amestecului rezultat, utilizând *1,3-divinil-1,1,3,3-tetradimetilsiloxan* (DVDS) drept regulator de catenă și *acidul trifluorometansulfonic* (acidul triflic) drept catalizator. Prezența grupelor cloro-benzil în catena laterală a acestor macro-inițiatori, a permis ulterior legarea controlată prin intermediul unor reacții de polimerizare radicalică „vie” (ATRP, SET-LRP) a unor unități diferite de tip homopolimer sau copolimer (statistic, bloc) generate pe baza unor monomeri de tip vinilic. În funcție de tipul de polimerizare (ATRP, SET-LRP) s-au utilizat diferite tipuri de sisteme catalitice (*Cu(I)Cl/ 2,2'-bipiridil*, *Cu(I)Cl/Me<sub>6</sub>TREN* sau *Cu(0)/2,2'-bipiridil*).

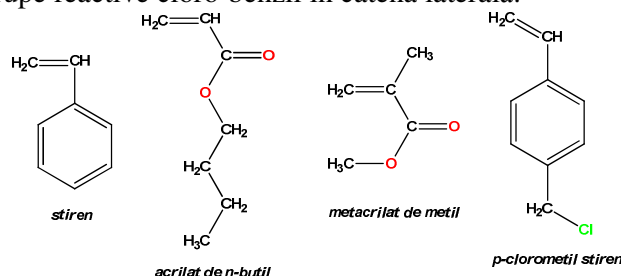
Reacțiile de polimerizare au fost conduse într-o singură etapă sau în două etape, funcție de topologia, compoziția și funcționalitatea polimerului pe care dorim să o obținem. De asemenea, s-a urmărit sinteza unor polimeri cu structură hiper-ramificată, pe bază de *p-clorometilstiren*, obținuți tot printr-o reacție de polimerizare ATRP. Caracterizarea ulterioară a polimerilor prin *spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN* a confirmat obținerea structurilor propuse și a permis calcularea maselor moleculare, rapoartelor de copolimerizare și a gradului de transformare. Informațiile obținute prin tehnica *Gel Permeation Chromatography* au permis evaluarea maselor moleculare și a indicilor de polidispersitate ai polimerilor sintetizați. De asemenea, pentru confirmarea suplimentară a structurilor obținute s-a apelat la spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR). Polimerii sintetizați au fost investigați din punctul de vedere al comportării termice. Având în vedere domeniul de aplicare vizat, un alt *obiectiv* a fost acela de urmărire și analizare a modului în care materialele compozite pe bază de polisiloxani grefați cu unități de tip homopolimer sau copolimer și o serie de semi-metale, sunt influențate din punct de vedere al proprietăților magnetice, de transport și superconductoare. Utilizarea polimerilor hetero-organici de tip stea sau grefați în obținerea de compozite polimerice cu proprietăți magnetice s-a dovedit a fi deosebit de eficientă, în funcție de structura chimică a polimerului obținându-se materiale cu proprietăți foarte diferite.

Un alt *obiectiv* urmărit, dezvoltat în cadrul unui stagiu de cercetare efectuat la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Elveția, a fost acela de modificare a proprietăților nanoparticulelor de Au, prin acoperirea lor cu o serie de liganzi polimerici de tip hidrofob și/sau hidrofil. Polimerii sintetizați au fost

de tip polimetacrilamide funcționalizate, obținuți prin **polimerizare radicalică controlată** (varianta **RAFT**). S-a urmărit modul în care acești polimeri se aranjează la suprafața nanoparticulelor metalice, cu formarea de monostraturi de compoziții diferite și proprietăți direct influențate de modul de ordonare din monostrat. Având în vedere faptul că arhitectura polimerului joacă un rol decisiv în ceea ce privește proprietățile acestuia, în cazul polimerilor hetero-organici de tip stea sau pieptene au fost efectuate și studii teoretice de modelare moleculară, utilizând softul **ACCELRYs**. În cadrul acestor studii, s-a urmărit în mod special modul de dezvoltare spațială a lanțurilor polimerice având în vedere flexibilitatea deosebită a catenelor de bază de tip polisiloxanic și flexibilitatea controlabilă a catenelor laterale de tip *copolimer statistic* sau *bloc-copolimer*.

#### CAPITOLUL IV. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMPUȘI ORGANICI ȘI HETERO-ORGANICI CU ARHITECTURI COMPLEXE

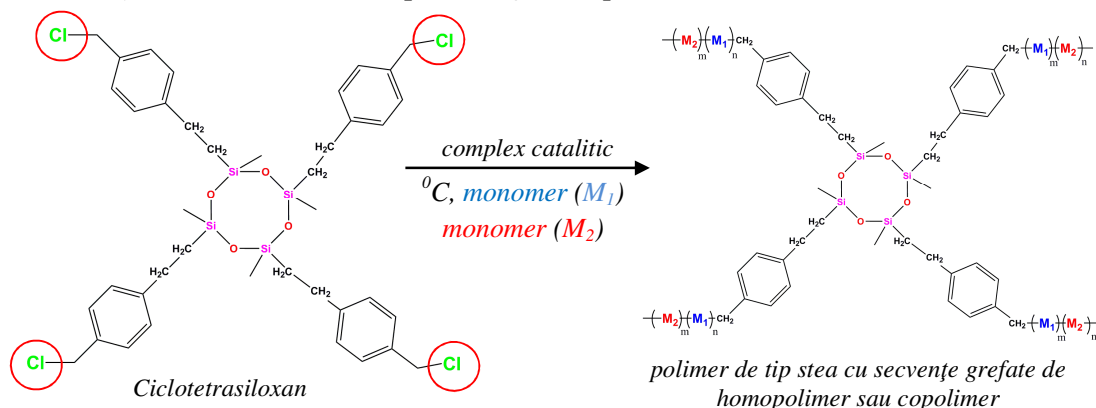
În conformitate cu titlul și obiectivele tezei, după ce au fost obținuți și caracterizați polimerii suport s-a procedat la sinteza și caracterizarea unor compuși macromoleculari prin intermediul procesului ATRP, reușindu-se obținerea unui control bun asupra topologiei lanțului (stea, pieptene, ramificat și hiper-ramificat) și a compoziției (bloc, alternant, statistic). În cele ce urmează vor fi prezentate principalele aspecte ale sintezei și caracterizării unor polimeri cu arhitecturi complexe de tip stea și pieptene pornind de la macro-inițiatori polisiloxanici cu grupe reactive cloro-benzil în catena laterală.



**Figura IV.1.** Structurile chimice ale monomerilor vinilici folosiți în reacțiile de grefare

##### IV.1. Sinteza și caracterizarea polimerilor de tip stea

După cum am menționat, această topologie a lanțului a putut fi obținută utilizând un macro-inițiator polisiloxanic, în cazul nostru un tetramer ciclic ce conține în catena laterală grupe clorobenzil. Grupele laterale sunt capabile să inițieze polimerizarea ATRP în prezența unui monomer vinilic polymerizabil prin mecanism radicalic (figura IV.1). În figura IV.1.1. este prezentată schema generală de sinteză a unor polimeri de tip stea, care este aceeași pentru toți monomerii vinilici menționați anterior și poate conduce la obținerea unor polimeri stea cu 2, 3 sau 4 brațe. Numărul de brațe poate fi controlat prin intermediul condițiilor de reacție (sistem catalitic, timp de reacție, temperatură).



**Figura IV.1.1.** Schema generală de sinteză ATRP a unor polimeri de tip stea prin grefarea în catena laterală a unor homopolimeri sau copolimeri

unde: **M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>** poate fi orice monomer vinilic prezentat în figura IV.1.

Pentru prepararea unor polimeri de tip stea, au fost utilizați următorii monomeri vinilici: *stiren* (St), *acrilat de n-butil* (AnB), *metacrilat de metil* (MMA), *p-clorometilstiren* (p-CMS). În cazul utilizării unui singur monomer s-au obținut catene grefate cu structură de tip homopolimer, dar au fost sintetizați și copolimeri grefați (stiren/acrilat de butil, stiren/metacrilat de metil, acrilat de n-butil/metil metacrilat, stiren/clorometilstiren) prin utilizarea amestecurilor de monomeri. În cazul proceselor de copolimerizare

reacția s-a efectuat fie într-o singură etapă când s-au obținut copolimeri de tip statistic, fie în două etape când presupunem că s-au obținut copolimeri de tip bloc.

În continuare sunt prezentate o serie de caracteristici ale polimerilor stea cu brațe constituite din segmente de tip homopolimer: *stiren* (St), *acrilat de n-butil* (AnB), *metacrilat de metil* (MMA). Când se utilizează un macro-inițiator, deși reacțiile de recombinaire sunt neglijabile, există posibilitatea de a obține structuri reticulate tridimensionale la valori ridicate ale conversiei. Conversiile maxime obținute în absența reticulărilor pot fi diferite, în funcție de structura chimică a monomerului. În cazul stirenului nu sunt probleme legate de reticulare până la o conversie de 95%, în timp ce pentru *acrilatul de n-butil* la peste 60% are loc o creștere pronunțată a indicelui de polidispersitate, iar la valori ce depășesc 75% se produc reticulări, care se manifestă prin blocarea agitatorului magnetic și transformarea masei de reacție într-o structură de tip gel (polimer umflat în monomer).

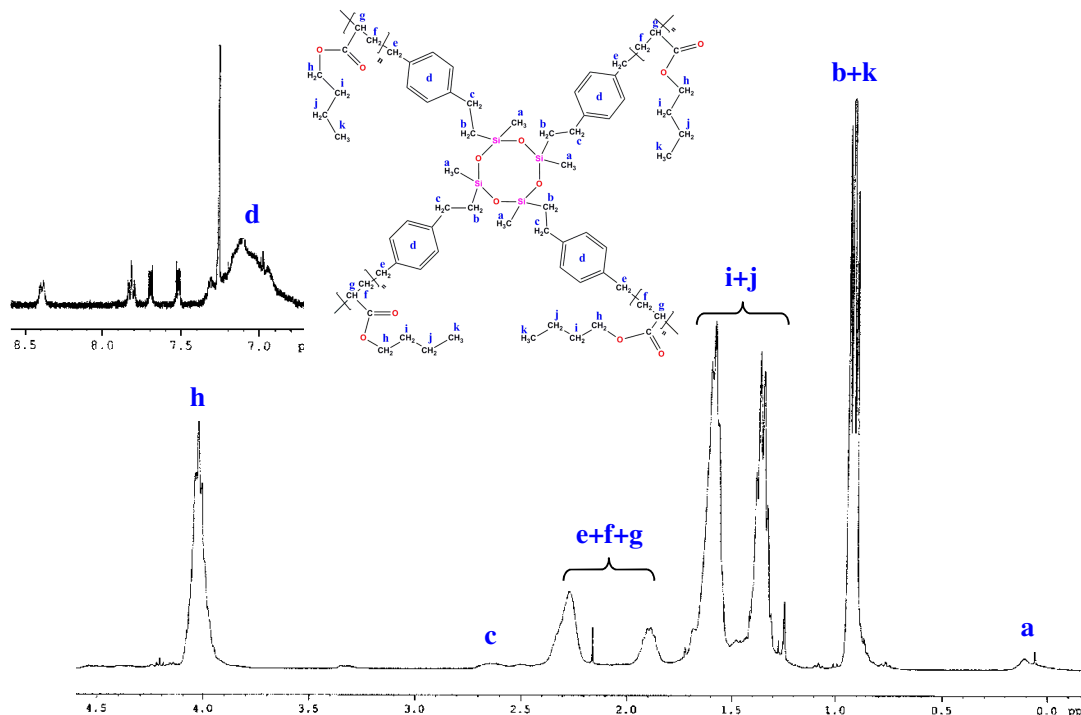
**Tabel IV.1.1.** Caracteristici ale polimerilor stea cu brațe de tip homopolimer

| Proba | Macro inițiator | Monomer | Solvent* | T (°C) | Timp (ore) | M <sub>n</sub> , GPC | M <sub>n</sub> , RMN | I <sub>p</sub> | Rdt (%) |
|-------|-----------------|---------|----------|--------|------------|----------------------|----------------------|----------------|---------|
| J47   | ciclic          | St      | toluen   | 110    | 6          | 9150                 | 10025                | 1,3            | 53,70   |
| J49   | ciclic          | St      | toluen   | 110    | 7          | 9500                 | 10050                | 1,25           | 65,52   |
| J50   | ciclic          | St      | toluen   | 110    | 8          | 9985                 | 10100                | 1,2            | 85,61   |
| J64   | ciclic          | St      | o-xilen  | 130    | 7,30       | 12480                | 11268                | 1,8            | 81,55   |
| J100  | ciclic          | St      | o-xilen  | 130    | 3,45       | 7871                 | 8532                 | 1,78           | 63,81   |
| A73   | ciclic          | St      | toluen   | 130    | 4          | 9350                 | 10240                | 1,97           | 71,7    |
| A24   | ciclic          | St      | toluen   | 110    | 8          | 10250                | 10500                | 1,73           | 77,3    |
| A66   | ciclic          | AnB     | o-xilen  | 130    | 3          | 33400                | 20600                | 1,86           | 78,3    |
| J81   | ciclic          | MMA     | toluen   | 110    | 1          | 23980                | 18073                | 1,6            | 49,02   |
| J115  | ciclic          | MMA     | o-xilen  | 130    | < 1        | 24178                | 18473                | 1,8            | 30,15   |

\*1 ml solvent/8 ml monomer; [bip]/[CuCl]=3/1;

I<sub>p</sub>=indice de polidispersitate; M<sub>nRMN</sub>=masa moleculară medie numerică determinată din calculul spectrului RMN; M<sub>nGPC</sub>=masa moleculară medie numerică determinată prin cromatografie pe gel permeabil folosind standarde de polistiren; raportul molar între componenți a fost [bip]/[CuCl]/[I]/[M] = 3/1/1/100

Conform datelor din tabelul IV.1.1 și obiectivului urmărit pe parcursul acestei etape, au fost obținuți și o serie de polimeri stea grefați cu unități de *acrilat de n-butil*, care au fost caracterizați de asemenea prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN și GPC. Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al unui astfel de polimer este ilustrat în figura IV.1.4.



**Figura IV.1.4.** Spectrul <sup>1</sup>H-RMN caracteristic unui polimer de tip stea grefat cu segmente de poli(AnB)

După cum se poate vedea din *spectrul*  $^1\text{H-RMN}$ , semnalele caracteristice protonilor din polisiloxan sunt prezente după cum urmează: la 0,1 ppm ( $\text{H}_a$ ) corespunzător protonilor grupei  $-\text{CH}_3$  legată de atomul de Si, iar la 7,3 ppm semnalele specifice protonilor aromatici ( $\text{H}_d$ ). În ceea ce privește protonii corespunzători lanțurilor de poli(acrilat de n-butil) grefate aceștia se regăsesc începând cu 0,9 ppm pentru gruparea metil ( $\text{H}_k$ ), între 1,2 – 2,4 ppm pentru grupele  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}$  ( $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_i$ ,  $\text{H}_j$ ) și la 4,1 ppm pentru gruparea  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ .

În continuare s-a evaluat posibilitatea obținerii unor materiale cu proprietăți dirijate utilizând tehnica *polimerizării radicalice cu transfer de atom* (ATRP) prin folosirea aceleiași tip de macro-inițiator siloxanic cu structură ciclică în vederea obținerii unei serii de copolimeri grefați. Polimerizarea radicalică „vie” ne permite grefarea pe lanțul polisiloxanic a structurilor de tip copolimer statistic sau bloc-copolimer, prin efectuarea reacției într-o etapă sau în mai multe etape. Într-o primă fază, pentru obținerea copolimerilor statistici grefați pe lanțul polisiloxanic s-au sintetizat o serie de polimeri grefați cu diferite rapoarte molare între unitățile monomerice. Au fost astfel obținuți într-o singură etapă, copolimeri statistici (stiren-co-acrilat de n-butil), (stiren-co-p-clorometilstiren) și (stiren-co-metacrilat de metil) grefați pornind de la un macro-inițiator de tip siloxanic cu grupe cloro-benzil în catena laterală. Folosind astfel polimerii obținuți în prima etapă și pe baza grupelor cloro-benzil nereacționate, într-o a doua etapă s-a realizat și sinteza unor copolimeri de tip bloc.

În tabelul IV.1.3. sunt prezentate câteva caracteristici ale polimerilor ciclici grefați cu unități de *stiren* și *acrilat de n-butil*, ce au fost sintetizați folosind un sistem catalitic bazat pe  $\text{CuCl/bip}$  la  $130^\circ\text{C}$  sau  $140^\circ\text{C}$  în o-xilen. Polimerii de tip stea obținuți în final, sunt fie polisiloxani ciclici grefați cu copolimer statistic (St-co-AnB), fie polisiloxani ciclici grefați cu copolimer bloc (St-b-AnB).

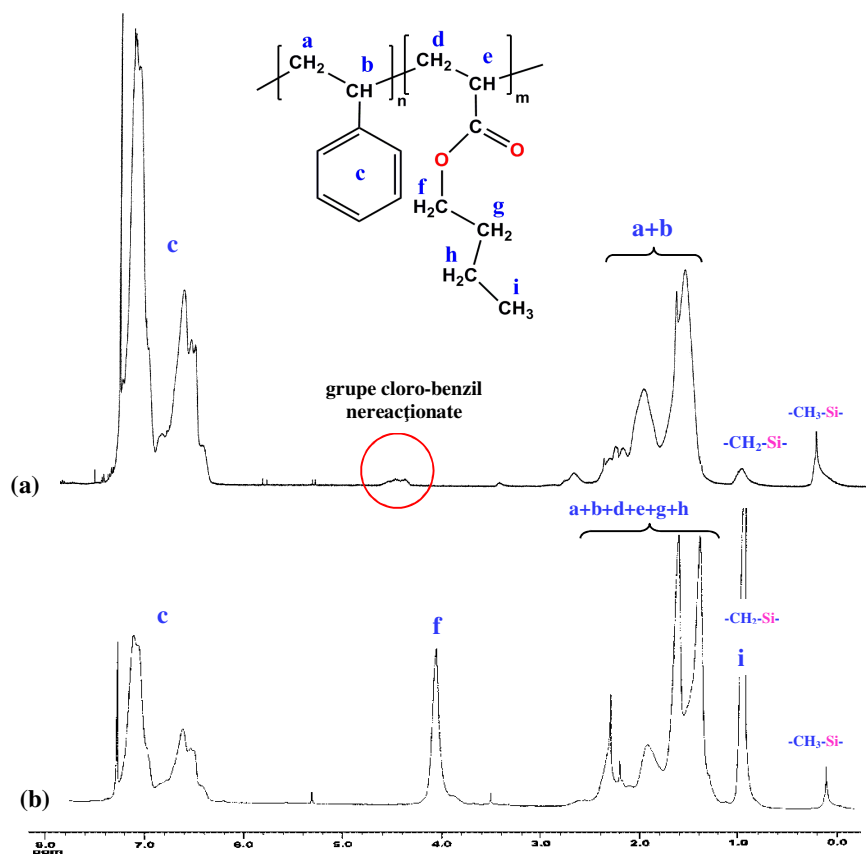
**Tabel IV.1.3. Polisiloxan ciclic grefat cu copolimer (St-co-AnB) și copolimer (St-b-AnB)**

| Proba | Macro inițiator | Raport de alimentare<br>St/AnB<br>(mol) | solvent | T<br>(°C) | Timp<br>(ore) | Comp.<br>copolim.<br>St/AnB<br>(mol) | Mn,<br>GPC | Mn,<br>RMN | I <sub>p</sub> | Rdt<br>(%) |
|-------|-----------------|-----------------------------------------|---------|-----------|---------------|--------------------------------------|------------|------------|----------------|------------|
| A71   | ciclic          | 1,85/1                                  | o-xilen | 140       | 2,2           | 1,85/1                               | 14500      | 14000      | 1,92           | 63,3       |
| A65   | ciclic          | 3/1                                     | o-xilen | 140       | 2             | 2,7/1                                | 17200      | 15900      | 1,98           | 76,6       |
| A61   | ciclic          | 5/1                                     | o-xilen | 140       | 3             | 4,75/1                               | 17850      | 17400      | 1,5            | 84,2       |
| J68b  | ciclic          | 1,85/1                                  | o-xilen | 130       | 7             | 1,7/1                                | 12125      | 22267      | 1,95           | 36,62      |
| J94b  | ciclic          | 1,25/1                                  | o-xilen | 130       | 7             | 0,8/1                                | 11996      | 22005      | 1,9            | 36,57      |
| J95b  | ciclic          | 3,75/1                                  | o-xilen | 130       | 7             | 3,5/1                                | 10715      | 10500      | 1,8            | 46,03      |
| J99b  | ciclic          | 0,65/1                                  | o-xilen | 130       | 7             | 0,5/1                                | 12492      | 9922       | 1,85           | 32,45      |

$[I]/[M]=1/100$ ; 1ml solvent

Într-o a doua etapă a studiului, a fost investigată posibilitatea de a folosi polimerii grefați obținuți până acum, drept macro-inițiatori într-un nou proces de polimerizare. Acest lucru este posibil datorită prezenței grupelor cloro-benzil nereacționate în cursul primului proces de grefare. Trebuie menționat însă faptul că aceste grupe clorobenzil vor intra în competiție (din punct de vedere al inițierii) cu grupele  $-\text{CHCl}$ -sau  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  existente pe capetele lanțurilor grefate în prima etapă. Este posibilă astfel obținerea unor sisteme ce au în componență brațe cu o structură chimică diferită. Astfel, în prima etapă a fost obținut un polisiloxan grefat cu unități de *stiren*, folosind condițiile de reacție corespunzătoare unei eficiențe a inițierii situate sub 50% (temperatura de reacție  $130^\circ\text{C}$ , timp de reacție 3 ore). În figura IV.1.9a se poate observa *spectrul*  $^1\text{H-RMN}$  corespunzător acestui polimer (eficiența inițierii 48%). Semnalul corespunzător grupelor cloro-benzil nereacționate este prezent la 4,5 ppm. După ce polisiloxanul grefat cu unități de stiren a fost separat și purificat, acesta a fost folosit ca inițiator într-o a doua etapă când s-a introdus un nou monomer (*acrilat de n-butil*) și s-a folosit o temperatură de reacție de  $130^\circ\text{C}$ .

*Spectrul*  $^1\text{H-RMN}$  al polimerului obținut în a doua etapă (figura IV.1.9b) evidențiază dispariția completă a semnalelor corespunzătoare grupelor cloro-benzil nereacționate de la 4,5 ppm și apariția noilor semnale specifice secvențelor de *poli(acrilat de n-butil)* la 4 ppm. Astfel, au fost obținuți polisiloxani grefați având brațe cu structură de tip bloc-copolimer (*stiren-b-acrilat de n-butil*) și structură homopolimerică de tip *poli(acrilat de n-butil)*.



**Figura IV.1.9.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al unui polisiloxan ciclic

(a) grefat cu stiren J65

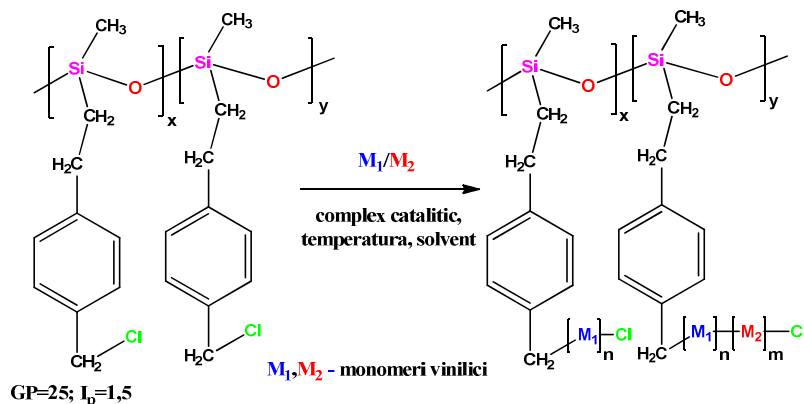
(b) grefat cu secvențe de tip bloc-copolimer poli(stiren-*b*-acrilat de *n*-butil) J68b

#### IV.1.4. Analiza conformațională teoretică a polimerilor de tip stea

Au fost efectuate studii de modelare moleculară, caz în care catenele grefate au un caracter rigid. Astfel, în cazul în care catena laterală prezintă o structură de tip polistiren se obțin geometrii 2D. Luând în considerare posibilitatea de control a densității de ramificare, se poate conta pe impunerea unei anumite geometrii a polisiloxanului ciclic grefat, cu implicații directe asupra ordonării sale la nivel supramolecular în stare solidă. Pentru structurile de tip stea grefate în catena laterală cu secvențe de poli(metacrilat de metil) se observă o tendință de globulare, determinată probabil de flexibilitatea pronunțată a catenei și posibil accentuată de lungimile mari ale catenelor laterale.

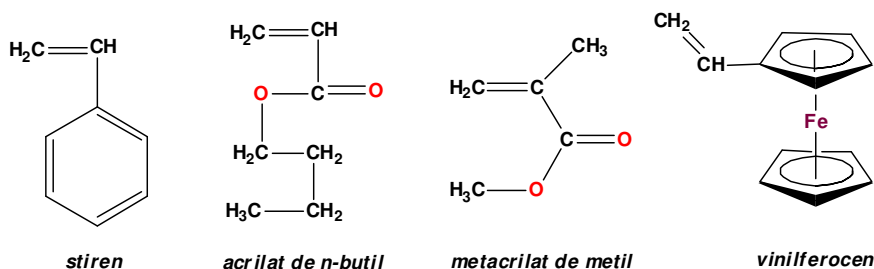
#### IV.2. Sinteza și caracterizarea polimerilor grefați de tip pieptene

Pentru sinteza unor astfel de compuși s-a plecat de la utilizarea drept macroinițiatori a precursorilor de tip polisiloxanic cu structură liniară.



**Figura IV.2.1.** Schema generală ATRP de obținere a unui polisiloxan liniar grefat cu segmente tip homopolimer sau copolimer (statistic, bloc)

Motivul folosirii acestor compuși drept macroinițiatori constă în prezența grupelor de tip clorobenzenil în catena laterală, prin intermediul cărora se poate iniția reacția de tip ATRP a unei game largi de monomeri ce pot fi transformați în produse cu o masă moleculară bine controlată și un indice de polidispersitate îngust. O schemă generală de polimerizare prin mecanism ATRP a unor astfel de compuși este prezentată în figura IV.2.1. Această schemă este de altfel valabilă pentru toate tipurile de monomeri folosiți în reacțiile de grefare urmărite pe parcursul acestui subcapitol. Într-o primă etapă au fost sintetizați și caracterizați o serie de polisiloxani liniari grefați cu segmente de tip homopolimer, utilizând drept monomeri *stiren* (St), *acrilat de n-butil* (AnB), *metacrilat de metil* (MMA) și *vinilferocen* (VF).



**Figura IV.2.2.** Structura chimică a monomerilor de tip vinilic utilizați

Au fost sintetizați și caracterizați prin spectroscopie  $^1\text{H}$ -RMN o serie de polisiloxani liniari grefați cu unități ale monomerilor vinilici prezentați mai sus, folosind un sistem catalitic format din  $\text{CuCl}$  și 2,2'-bipiridil, la o temperatură de  $130^\circ\text{C}$  folosind o-xilen drept solvent sau  $110^\circ\text{C}$  folosind toluen drept solvent. În tabelul IV.2.1 sunt prezentate o serie de caracteristici ale acestor polimeri.

**Tabelul IV.2.1.** Polisiloxani liniari grefați cu diferite unități homopolimerice

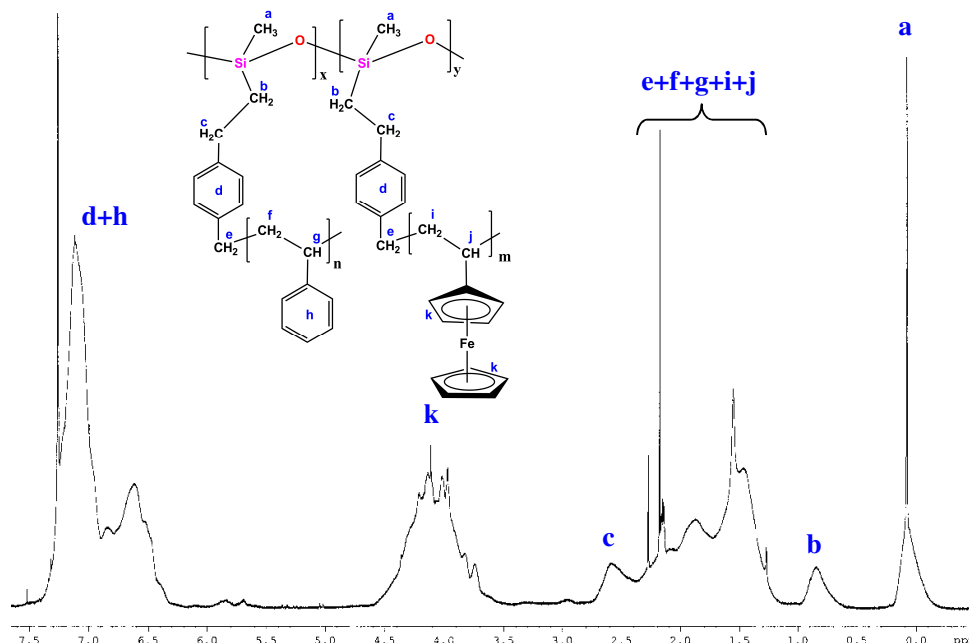
| Proba | Macro inițiator | Monomer | Solvent | T ( $^\circ\text{C}$ ) | Timp (ore) | $M_n$ , GPC | $M_n$ , RMN | $I_p$ | Rdt (%) |
|-------|-----------------|---------|---------|------------------------|------------|-------------|-------------|-------|---------|
| J39   | liniar          | St      | toluen  | 110                    | 8          | 43307       | 45670       | 1,7   | 60      |
| J72   | liniar          | St      | o-xilen | 130                    | 8,30       | 48539       | 54800       | 1,9   | 79,19   |
| J104  | liniar          | St      | o-xilen | 130                    | 3,45       | 37190       | 49593       | 2,5   | 67,24   |
| J103' | liniar          | AnB 2ml | o-xilen | 130                    | 5          | 26189       | 34170       | 1,5   | 26,58   |
| J114  | liniar          | AnB 5ml | o-xilen | 130                    | 3,30       | 25420       | 32460       | 1,7   | 51,11   |
| J105  | liniar          | MMA     | o-xilen | 130                    | 0,45       | 51859       | 25349       | 3     | 6       |

Într-o a doua etapă a studiului s-a trecut la grefarea unor segmente de tip *copolimer statistic* (reacție într-o singură etapă) sau de tip *bloc* (reacție în două etape). Un prim polimer din această categorie s-a obținut prin grefarea statistică a *stirenului* și *acrilatului de n-butil*. S-a reușit de asemenea conectarea în catena laterală a lanțurilor polisiloxanice a unor segmente constituite din *polistiren* și *poli(vinilferocen)*, reacții conduse într-o singură etapă (*copolimeri de tip statistic*) sau în două etape (*copolimeri de tip bloc*).

Din spectrul  $^1\text{H}$ -RMN corespunzător acestor compuși se pot observa semnalele corespunzătoare lanțului polisiloxanic: la 0,1 ppm avem semnalele date de protonii grupei  $-\text{CH}_3$  legate de atomul de Si ( $H_a$ ), la 0,9 și 2,6 ppm avem semnalele specifice grupelor  $-\text{CH}_2$  prezente în catena laterală ( $H_b$ ,  $H_c$ ), iar între 6,3 ppm și 7,3 ppm se regăsesc semnalele protonilor aromatici ( $H_d$ ). Picurile specifice corespunzătoare poli(vinilferocenului) sunt prezente în intervalul 3,6 – 4,5 ppm și corespund protonilor ciclopentadienil ( $H_k$ ).

**Tabel IV.2.3.** Caracteristici ale polisiloxanilor liniari grefați cu (St-co-VF) și (St-b-VF)

| Proba | Macro inițiator | Raport de alimentare St/VF (mol) | [CuCl]/[M] (mol) | Solvent | T ( $^\circ\text{C}$ ) | Timp (ore) | Comp. copolim. St/VF (mol) | $M_n$ , GPC | $M_n$ , RMN | $I_p$ | Rdt (%) |
|-------|-----------------|----------------------------------|------------------|---------|------------------------|------------|----------------------------|-------------|-------------|-------|---------|
| J66   | liniar          | 9,25/1                           | 1/100            | toluen  | 110                    | 8,40       | 7,6/1                      | 16210       | 23646       | 2,1   | 42,28   |
| J71   | liniar          | 5,55/1                           | 1/100            | o-xilen | 130                    | 8,30       | 5,2/1                      | 15899       | 21043       | 2,3   | 49,10   |
| J74   | liniar          | 4/1                              | 1/100            | o-xilen | 130                    | 8,30       | 3/1                        | 13971       | 18439       | 2,4   | 36,61   |
| J77'b | liniar          | 11/1                             | 1/100            | o-xilen | 130                    | 5          | 4,1/1                      | 45731       | 57780       | 3,5   | 20      |



**Figura IV.2.5.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN caracteristic al unui polisiloxan liniar grefat cu unități de stiren și vinilferocen (copolimer statistic)

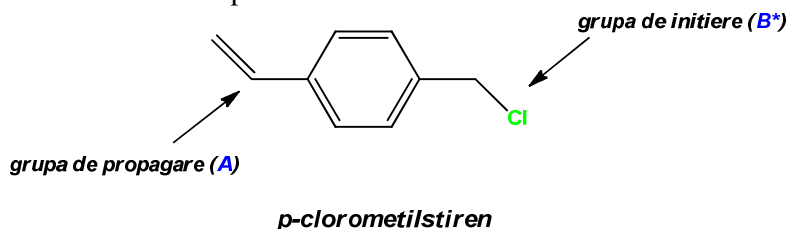
#### IV.2.1. Analiza conformațională a polimerilor de tip pieptene

Studiile de modelare moleculară, efectuate pe acești compuși, au condus la rezultate interesante. Pentru structurile de tip pieptene, geometria structurilor se schimbă de la 2D la 3D funcție de densitatea de grefare a lanțurilor laterale. Gradul de polymerizare corespunzător polisiloxanului liniar a fost de 25, în bună corelare cu rezultatele experimentale. Prin creșterea gradului de ramificare al lanțurilor, geometria devine similară cu a unui dendrimer ce posedă un miez polisiloxanic.

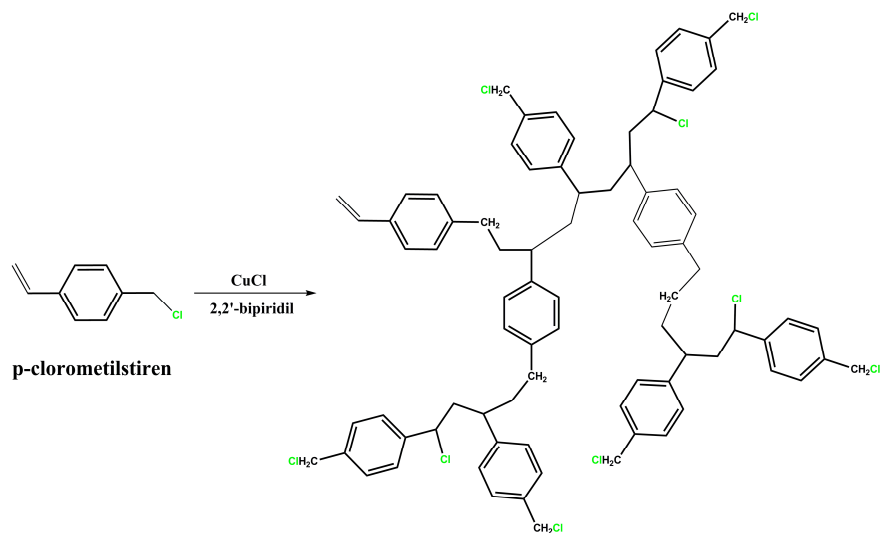
Structurile de minimă energie au fost obținute cu modulul Discover, ceea ce a presupus procese iterative de minimizare și dinamică moleculară. Minimizarea s-a realizat cu ajutorul câmpului de forțe Compass aplicându-se metoda *Conjugate gradient* pentru 10000 de pași. Dinamica moleculară s-a aplicat ansamblului NVT la temperatura 298K, timp de 10000fs, folosindu-se un pas de timp de 1fs. Vitezele inițiale ale atomilor au fost atribuite aleator prin distribuție Boltzmann.

#### IV.3. Sinteza și caracterizarea polimerilor hiper-ramificați

Reacțiile ATRP pot fi utilizate și în scopul obținerii de polimeri hiper-ramificați ca urmare a unui proces de polymerizare vinilică auto-condensată (SCVP) a monomerilor de tip  $\text{AB}^*$ . Rezultatul, în anumite condiții, este un polimer hiper-ramificat solubil ce conține o singură legătură dublă, iar în absența întreruperii ireversibile numărul grupelor finale de halogen (Cl, Br) este egală cu gradul de ramificare. Monomerii de tip  $\text{AB}^*$ , similari monomerilor de tip  $\text{AB}_2$  propuși de Flory, au fost denumiți astfel deoarece aceștia conțin două specii active (legătura dublă notată cu **A** și fragmentele de inițiator notate cu **B\***). Dintre aceste tipuri de monomeri, noi am utilizat pentru sinteză și caracterizare *para*-clorometilstirenul (*p*-CMS) un monomer ce prezintă caracteristicile unui *inimer* (inițiator și monomer). Acesta posedă o grupare de inițiere (clorobenzil) și o legătură dublă vinilică polymerizabilă.



În schema de reacție IV.3.1 se poate observa modul în care *p*-clorometilstirenul este supus unui proces de polymerizare ATRP în masă sau în prezența unui solvent, prin folosirea unui complex catalitic  $\text{CuCl}/2,2'$ -bipiridil, cu formare de poli(*p*-clorometil)stiren hiper-ramificat.



**Figura IV.3.1.** Schema de sinteză a poli(p-clorometil)stirenului hiper-ramificat

În tabelul IV.3.1. se prezintă principalele caracteristici ale polimerilor hiper-ramificați sintetizați.

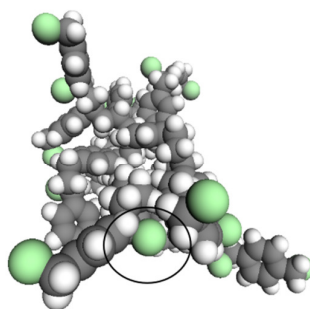
**Tabel IV.3.1.** Caracteristici ale poli(clorometil)stirenurilor hiper-ramificați

| Nr. crt. | Conc. CuCl (mol %) | Solvent*    | Timp (ore) | T, (°C) | Rdt (%) | Mn, SEC | Mn, RMN | Ip  | Grad de ramificare (%) |
|----------|--------------------|-------------|------------|---------|---------|---------|---------|-----|------------------------|
| SG26     | 1                  | -           | 15         | 120     | 45      | 850     | 3150    | 1,9 | 25                     |
| SG28     | 1                  | -           | 25         | 120     | 51      | 1015    | 754     | 1,5 | 29                     |
| A11      | 1                  | -           | 5          | 125     | 12      | 1900    | 1860    | 1,4 | 15                     |
| A42      | 1                  | -           | 8          | 125     | 30      | 1840    | 2840    | 1,3 | 24                     |
| SG29     | 2                  | -           | 0,5        | 120     | 65      | 2250    | 1800    | 2,5 | 20                     |
| SG27     | 2                  | -           | 2          | 120     | 68      | 3200    | 2850    | 3,2 | 33,5                   |
| A13      | 2                  | -           | 5          | 120     | 65      | 2830    | 2660    | 2,6 | 36                     |
| A41      | 2                  | -           | 2,5        | 125     | 37      | 2050    | 2350    | 1,6 | 35                     |
| A62      | 2                  | -           | 6          | 125     | 39      | 1950    | 2260    | 1,6 | 33,5                   |
| A44      | 3                  | -           | 5          | 100     | 23      | 850     | 930     | 1,5 | 24                     |
| A45      | 3                  | -           | 5          | 115     | 51      | 1130    | 1010    | 1,6 | 33,5                   |
| SG13     | 3                  | -           | 0,5        | 120     | 65      | 2335    | 2150    | 2,5 | 40                     |
| SG12     | 3                  | -           | 2          | 120     | 68      | 3370    | 3400    | 3,2 | 44                     |
| A46      | 3                  | -           | 5          | 120     | 70      | 2740    | 2610    | 2,9 | 42,5                   |
| A43      | 3                  | -           | 1          | 125     | 67      | 3000    | 2625    | 2,5 | 48                     |
| A47      | 3                  | -           | 0,33       | 130     | 64      | 2810    | 2840    | 2,1 | 42                     |
| A59      | 4                  | -           | 0,5        | 125     | 79      | 3110    | 1880    | 3,2 | 50                     |
| A40      | 4                  | -           | 1          | 125     | 81      | 3380    | 2920    | 3,3 | 60                     |
| A15      | 5                  | toluen 2ml  | 2          | 110     | 53      | 3210    | 2340    | 5,5 | 46                     |
| A21      | 5                  | toluen 3ml  | 6          | 110     | 68      | 2950    | 2630    | 2,6 | 30                     |
| A29      | 5                  | toluen 3ml  | 10         | 110     | 75      | 3480    | 4390    | 2,5 | 36                     |
| A17      | 5                  | toluen 4ml  | 7          | 110     | 58      | 5640    | 4530    | 4,3 | 36                     |
| A16      | 5                  | toluen 5 ml | 7          | 110     | 64      | 5950    | 7030    | 6,6 | 34                     |
| A69      | 5                  | o-xilen 2ml | 1,5        | 130     | 53      | 3450    | 3000    | 5   | 48                     |
| A34      | 5                  | o-xilen 4ml | 7          | 130     | 79      | 3800    | 4800    | 2,6 | 32                     |
| A67      | 5                  | o-xilen 4ml | 11         | 130     | 79      | 3650    | 3210    | 2,5 | 33                     |

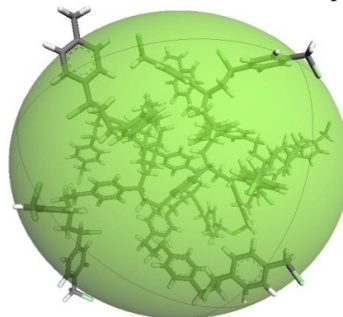
\* ml solvent/2,5 ml p-CMS; [bip]/[CuCl]=3/1

#### IV.3.2. Analiza conformațională teoretică a polimerilor hiper-ramificați

Analizele conformaționale teoretice au evidențiat în cazul polimerilor hiper-ramificați o geometrie foarte asemănătoare cu cea a dendrimerilor, așa cum se poate observa din figurile IV.3.2.2.-IV.3.2.3. Structurile simulate au gradul de ramificare de 50 %, simulările moleculare fiind efectuate cu ajutorul unui program de modelare moleculară *Material Studio (Accelrys Software Inc.)* Simularea dezvoltării lanțului polimeric s-a făcut treptat, pentru fiecare etapă de calcul adăugându-se doar câte o unitate monomerică, încercându-se astfel o reproducere cât mai fidelă a condițiilor reale de sinteză. Odată cu dezvoltarea lanțului polimeric grupele  $-CH-Cl$  de pe capetele ramificațiilor sunt mai greu accesibile datorită împiedicărilor sterice. Astfel, grupele clorobenzil prezente în zona periferică a lanțului polimeric vor fi favorizate față de capetele de lanț de tip  $-CH-Cl$ . Probabilitatea de ramificare scade în detrimentul creșterii catenei de bază, explicându-se în acest mod viteza dublă de creștere a lanțului polimeric comparativ cu viteza de inițiere, deși reactivitatea atomilor de clor ar favoriza cel din urmă proces.



**Figura IV.3.2.2.** Geometria de minimă energie a polimerilor hiper-ramificați pentru gradul de polimerizare 20 (modelul CPK, mod de vizualizare-perspectivă)



**Figura IV.3.2.3.** Geometria de minimă energie a polimerilor hiper-ramificați pentru gradul de polimerizare 25 (polimerul a fost introdus într-o sferă virtuală pentru evidențierea tendinței de dezvoltare globulară a acestuia).

### CAPITOLUL V. CARACTERIZAREA SPECTRALĂ (FT-IR) ȘI TERMICĂ A POLIMERILOR CU ARHITECTURI CONTROLATE

În cadrul acestui capitol sunt prezentate unele informații spectrale FT-IR, precum și rezultatele referitoare la stabilitatea termică a compușilor organici și hetero-organici obținuți prin polymerizare radicalică cu transfer de atom (ATRP). Drept metode de analiză termică s-au utilizat *analiza termică diferențială* (ATD) prin *analiza termogravimetrică* (ATG) și *termogravimetrică derivată* (DTG), urmată de analiza prin *calorimetrie diferențială* (DSC).

#### V.2. Analiza termică a sistemelor polimerice cu arhitecturi controlate

*Analiza termică diferențială* (ATD) oferă informații cu privire la limita de stabilitate termică a materialelor, ajută la identificarea mecanismelor de degradare, putând oferi în același timp și unele informații complementare legate de structura chimică a polimerului.

De asemenea, metoda oferă date privitoare la cinetica proceselor de descompunere termică. ATD este o metodă dinamică ce permite urmărirea în timp și în funcție de temperatură, a modificărilor de masă corespunzătoare probei analizate. În urma unei astfel de analize, se obțin curbele termogravimetrice (TG). Studiile de stabilitate termică au fost efectuate cu ajutorul unui aparat Mettler Toledo TGA/SDTA 851e ce permite nu numai obținerea curbei termogravimetrice, ci și trasarea derivatei acesteia (DTG), precum și a curbei termo-diferențiale (DTA). Se reduce astfel timpul de efectuare a experimentului, înlăturându-se erorile operaționale ce pot apărea în timpul analizelor.

Analizele termogravimetrice (ATG) au fost înregistrate în curent de N<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>/min) în domeniul de temperatură 25°C – 800 °C, cu o viteză de încălzire de 15K/min. Polimerii supuși acestui studiu, sunt polisiloxani liniari sau ciclici grefați cu unități de tip homopolimer sau copolimer (statistic sau bloc). Discutăm astfel de polisiloxan ciclic grefat cu *stiren* (J27), polisiloxan liniar grefat cu *stiren* (J72), polisiloxan ciclic grefat cu un copolimer de tip bloc (St-*b*-AnB) (J68b), polisiloxan liniar grefat cu un copolimer de tip statistic (St-*co*-AnB) (J73), polisiloxan ciclic grefat cu un copolimer de tip bloc (St-*b*-pCMS) (J29b), polisiloxan liniar grefat cu un copolimer de tip statistic (St-*co*-VF) (J71). În afara acestor polimeri cu structură de tip stea sau pieptene, au mai fost studiați un polimer hiper-ramificat pe bază de *poli(p-clorometilstiren)* și un polimer liniar pe bază de *poli(p-clorometilstiren)*. Curbele termogravimetrice TG și curbele diferențiale de pierdere în greutate sunt prezentate în figura V.2.1., respectiv V.2.2.

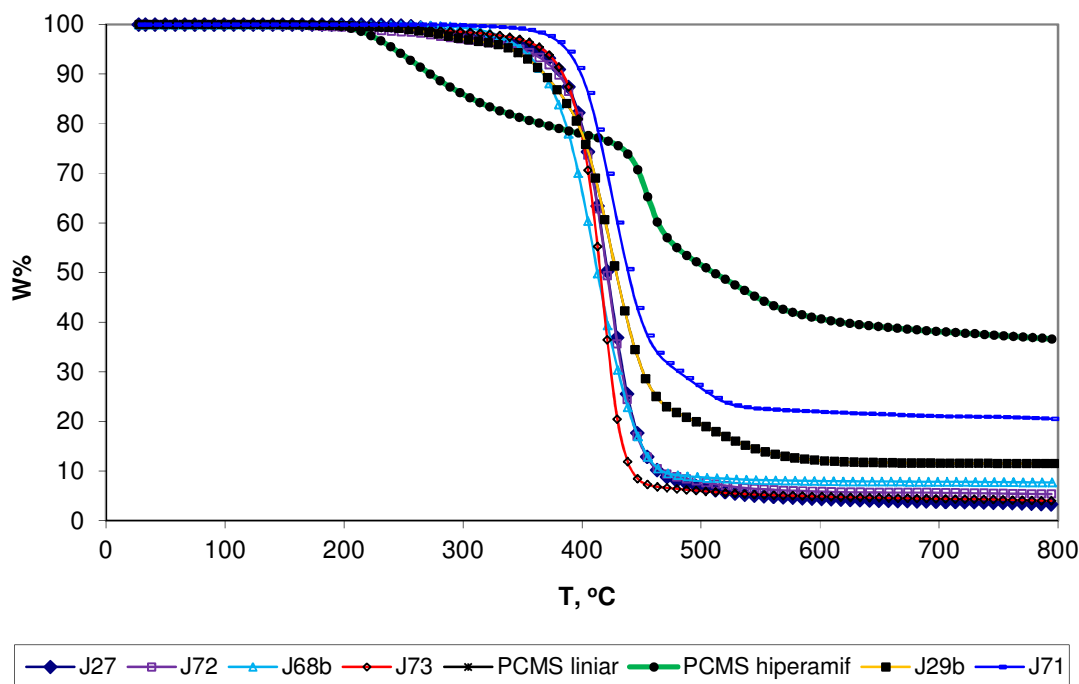


Figura V.2.1. Curbele TG

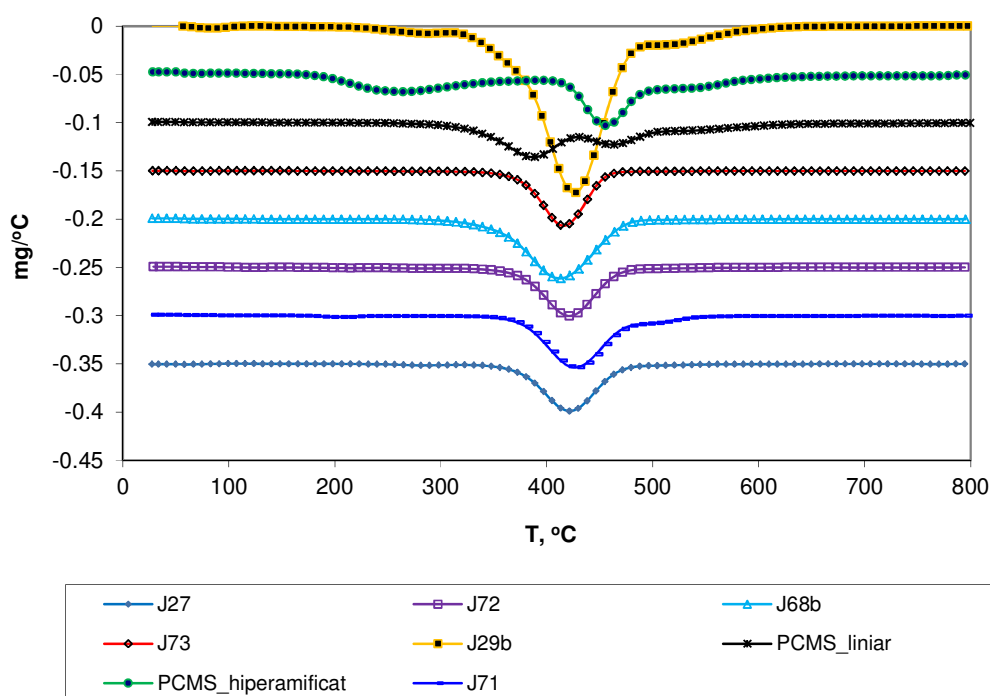
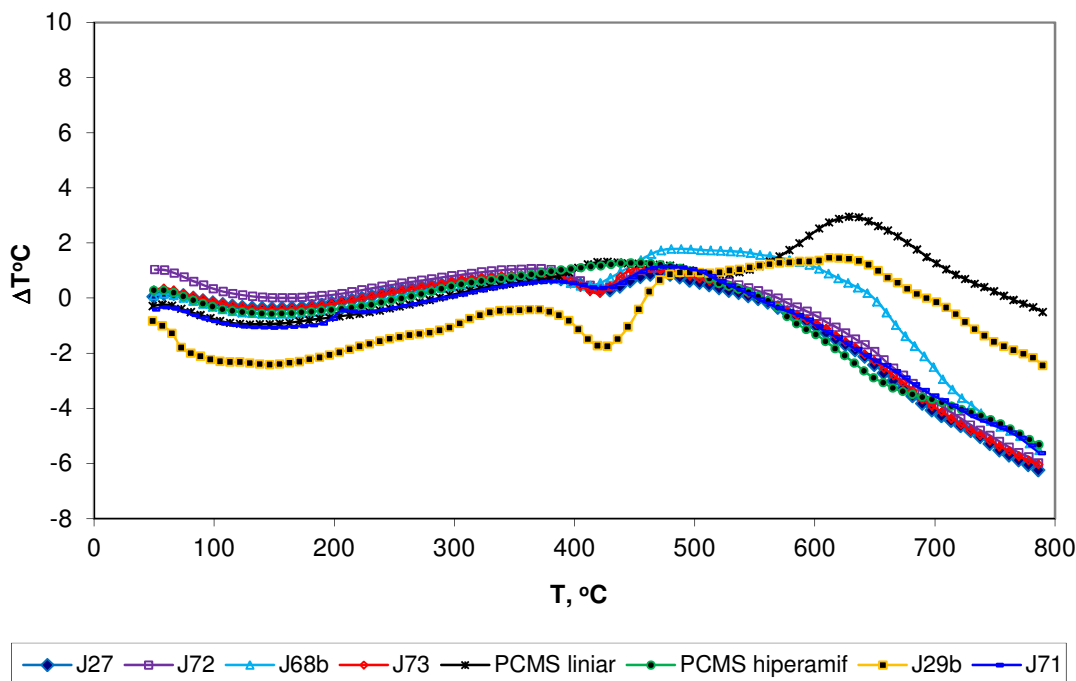


Figura V.2.2. Curbele DTG



**Figura V.2.3. Curbele DTA**

În tabelul V.2.1. sunt prezentate comparativ cele mai importante caracteristici termogravimetrice obținute din aceste termograme. În ceea ce privește parametrii de temperatură, aceștia sunt după cum urmează: temperatura inițială de descompunere ( $T_{\text{onset}}$ ), temperatura la care viteza de pierdere în greutate din fiecare etapă este maximă ( $T_{\text{peak}}$ ) și temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă ( $T_{\text{endset}}$ ). Acești parametri sunt definiți și obținuți pe baza curbelor măsurate TG și DTG, ce sunt folosite ulterior analizei dinamicii de termodegradare pentru aflarea energiei de activare ( $E_a$ ) a fiecărui polimer. Valoarea lui  $T_{\text{peak}}$  reprezintă temperatura la care viteza de degradare este maximă. Temperaturile finale de pierdere în greutate ( $T_{\text{endset}}$ ) sunt calculate printr-o metodă bitangentă din curbele TG. Procentul de pierdere în greutate, W%, se calculează cu formula  $[(m_0 - m) \cdot 100] / m$ , unde  $m_0$  și  $m$  reprezintă greutatea probei la început și în timpul scanării. Pentru toți polimerii studiați, procesele de degradare nu sunt complete, în fiecare caz existând un reziduu. Toate probele prezintă o bună stabilitate termică, fără pierdere în greutate până la cel puțin 210°C, acest lucru depinzând și de natura lanțurilor prezente în catena laterală a polisiloxanilor grefați. Pierdere de masă a fost evaluată la 68-97 %.

**Tabel V.2.1. Caracteristici termogravimetrice**

| Proba                                | Etapa de degradare termică | $T_{\text{onset}}$ | $T_{\text{peak}}$ | $T_{\text{endset}}$ | W%    | $M_{\text{reziduu}}$ (%) |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------|--------------------------|
| J27                                  | I                          | 380                | 422               | 461                 | 97,30 | 2,70                     |
| J72                                  | I                          | 382                | 423               | 452                 | 96,26 | 3,74                     |
| J68b                                 | I                          | 358                | 412               | 458                 | 93,38 | 6,62                     |
| J73                                  | I                          | 378                | 417               | 437                 | 96,65 | 3,35                     |
| J29b                                 | I                          | 257                | 426               | 569                 | 88,19 | 11,81                    |
| J71                                  | I                          | 382                | 426               | 529                 | 79,49 | 20,51                    |
| poli( <i>p</i> -CMS) liniar          | I                          | 341                | 387               | 407                 | 38,43 | 31,60                    |
|                                      | II                         | 447                | 463               | 484                 | 18,47 |                          |
|                                      | III                        | 484                | 548               | 609                 | 11,50 |                          |
| poli( <i>p</i> -CMS) hiper-ramificat | I                          | 213                | 256               | 340                 | 21,9  | 16,84                    |
|                                      | II                         | 441                | 456               | 470                 | 26,62 |                          |
|                                      | III                        | 470                | 542               | 591                 | 16,84 |                          |

$T_{onset}$  – temperatura la care începe degradarea termică în fiecare etapă, °C  
 $T_{endset}$  – temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă, °C  
 $T_{peak}$  – temperatura la care viteza de degradare din fiecare etapă este maximă, °C  
 $W\%$  – pierderea procentuală de masă din fiecare etapă  
 $M_{reziduu}$  – cantitatea de probă degradată ce rămâne la temperatură mai mare de 800°, %

După cum se poate observa, procesul de degradare prezintă unul sau trei maxime de descompunere, funcție de structura chimică a polimerului. Pentru probele J27, J72, J68, J73 și J29b etapa de degradare are o valoare apropiată pentru  $T_{peak}$ . Prin compararea lui  $T_{onset}$  se poate stabili o serie a termostabilității pentru toți polimerii în prima etapă de degradare:

poli(*p*-CMS) hiper-ramificat < J29b < poli(*p*-CMS) liniar < J68b < J73 < J27  $\approx$  J72

Se observă că termostabilitatea crește în general, cu modificarea chimică a polimerilor liniari și hiper-ramificați. Se observă de asemenea, o stabilitate termică foarte bună pentru polisiloxanul ciclic grefat cu *stiren* (J27) și polisiloxanul liniar grefat cu *stiren* (J72). Studiul a fost continuat cu procesarea cinetică a datelor termogravimetrice prin aplicarea metodei Freemann-Carol.

Valorile fracționale ale ordinului de reacție obținute, pot fi explicate prin admiterea unui mecanism radicalic al descompunerii termice pentru acești polimeri. Valorile mari ale energiilor de activare aparente, confirmă stabilitatea termică bună a polisiloxanilor ciclici și liniari grefați cu *stiren* sau *stiren/acrilat de n-butyl* (J27, J72, J68b și J73).

Studiile de stabilitate termică au evidențiat faptul că toți polimerii investigați au o bună stabilitate termică, procesele de degradare începând să-și facă prezența la peste 210 °C. Cea mai bună stabilitate termică o prezintă polisiloxanii (liniari sau ciclici) grefați cu *stiren*, sau cu segmente de tip copolimer *stiren/p-clorometilstiren*, a căror degradare începe la o temperatură de 257 °C. Stabilitatea scăzută este indusă de prezența unităților de tip cloro-benzil, având în vedere faptul că și în cazul *poli(p-clorometilstirenului)* procesele de degradare încep imediat după 210 °C<sup>353</sup>.

Cu ajutorul tehnicii de *calorimetrie diferențială* (DSC) probele au fost investigate din punct de vedere al tranzițiilor de fază, fiind interesați în primul rând de valorile temperaturilor de vitrifiere ( $T_g$ ), parametru esențial în ceea ce privește exploatarea unui material polimeric.

**Tabel V.3.1. Temperaturile de vitrifiere și masele moleculare**

| Proba                                | $M_{nRMN}^a$ | $T_g^b$ |
|--------------------------------------|--------------|---------|
| J27                                  | 10100        | 81      |
| J72                                  | 54800        | 85      |
| J68b                                 | 22267        | 70      |
| J73                                  | 67020        | 67      |
| J29b                                 | 7150         | 69      |
| J71                                  | 21043        | 75      |
| poli( <i>p</i> -CMS) liniar          | 5100         | 95      |
| poli( <i>p</i> -CMS) hiper-ramificat | 3400         | 72      |

<sup>a</sup> $M_n$  – masa moleculară medie numerică, calculată din spectrul <sup>1</sup>H-RMN;

<sup>b</sup> $T_g$  – temperatura de vitrifiere

În cazul tuturor probelor au fost efectuate două cicluri de încălzire și unul de răcire, în intervalul de temperatura -50 ÷ 200°C, în funcție de termostabilitatea polimerului determinată în urma studiilor de analiză termogravimetrică (ATG). Deoarece primul ciclu de încălzire este influențat de „istoria” probei (metodă de sinteză, precipitare, purificare etc.) au fost luate în discuție curbele corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire. Pe baza curbei DSC corespunzătoare celui de al doilea ciclu de încălzire s-au determinat temperaturile de vitrifiere pentru polimerii sintetizați. Se cunoaște faptul că temperatura de vitrifiere ( $T_g$ ) a catenei polisiloxanice de bază (nemodificate) este de – 40°C. Deoarece polimerii grefați ulterior pe catena polisiloxanică au valoarea  $T_g$  în jurul valorii de 100°C este de așteptat ca polisiloxanii grefați cu diferite unități de tip homopolimer sau copolimer, să aibă valori ale temperaturii de vitrifiere aflate în domeniul

pozitiv. Temperaturile de vitrifiere ( $T_g$ ) ale polisiloxanilor liniari sau ciclici grefați cu stiren sau copolimeri (de tip statistic sau bloc) sunt prezentate în tabelul V.3.1. De asemenea, aici regăsim valorile  $T_g$  pentru *poli(p-clorometilstiren) hiper-ramificat* și *poli(p-clorometilstiren) liniar*.

În general, polimerii investigați au valori ale temperaturilor de vitrifiere situate peste valoarea de 50 °C, putând fi exploatați drept materiale plastice.

## CAPITOLUL VI. APLICAȚII ALE POLIMERILOR ȘI COPOLIMERILOR PE BAZĂ DE POLISILOXAN

### VI.1. Proprietățile fizice ale compozitelor polisiloxan – $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ obținute prin metoda de co-precipitare

#### *Introducere*

În ultimile decenii, oxizii de tip perovskit au generat o revoluție în știința materialelor. S-a început cu superconductorii pe bază de cupru, care au deschis calea superconductivității la temperatură înaltă. Au urmat manganitele și mai târziu superconductorii pe bază de Mo și Rh ce au captat atenția cu magnetorezistența lor impresionantă. Interesul pentru materialele cu magnetorezistență foarte mare (colosală) (CMR) a apărut la începutul anilor '90 deși manganitele au fost descoperite cu aproximativ 60 de ani în urmă. Manganitele, la fel ca și celelalte perovskite și-au demonstrat potențialul prin substituția parțială a unui ion alcalin divalent, cu un ion trivalent de pământ rar. Doparea conduce la un amestec de ioni  $\text{Mn}^{3+}$  și  $\text{Mn}^{4+}$  cu efecte dramatice asupra proprietăților electronice ale structurii în masă a compusului.

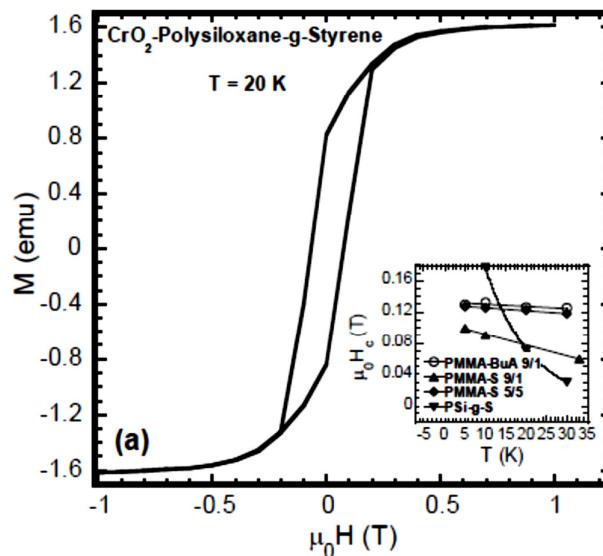
Pulberea de manganit  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (*Lanthanum strontium manganite oxide, LSMO*) a fost preparată în cadrul *Institutului Național de Fizica Materialelor, București* printr-o metodă *sol-gel*. S-a pornit de la  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  și  $\text{MnO}_2$  ce au fost amestecate împreună în acid citric la cald (80°C) folosind rapoarte molare corespunzătoare (La:Sr:Mn=0,67:0,33:1). S-a obținut astfel un gel de culoare maron, care a fost uscat în continuare timp de 5 ore la 150°C în etuvă, în final s-a separându-se un precursor solid de oxid cu aspect sticlos. Acest precursor a fost supus mai departe unei etape de încălzire controlată la 1200°C în aer, timp de 12 ore. Compozitele din manganit și polisiloxan grefat cu *stiren* sau polisiloxan liniar grefat cu (St-co-AnB) au fost preparate prin dizolvarea polimerului în THF, adăugarea pulberii de manganit, urmată de omogenizare mecanică a amestecului. Amestecul a fost apoi precipitat în metanol, folosind o viteză mică de picurare. Precipitatul a fost uscat la 35°C, peletizat sub formă de bară și sinterizat la 90°C timp de o oră. Probele au fost supuse unor măsurători reologice, termice, magnetice și de transport.

### VI.2. Proprietăți de transport în câmp magnetic ale compozitelor polisiloxan- $\text{CrO}_2$

*Dioxidul de crom* ( $\text{CrO}_2$ ) este un candidat atractiv pentru aplicațiile electronice cu transport de spin, fiind oxidul metalic-feromagnetic cu cea mai înaltă polarizare de spin dintre toate materialele. Acesta are un moment de spin de  $2\mu_B/\text{CrO}_2$  și o temperatură Curie deasupra temperaturii camerei ( $T_c=384$  K). Deși originea feromagnetismului este similară cu cea a manganitelor dopate, oxidul de crom are o structură mult mai simplă și un *efect Jahn-Teller* aproape neglijabil. *Efectul Jahn-Teller* descrie distorsiunea geometrică a moleculelor neliniare în anumite situații, fiind un efect electronic adesea întâlnit în cazul complexilor octaedrali ai metalelor tranziționale.

În vederea studierii proprietăților feromagnetice, *compozitele  $\text{CrO}_2$ -polimer* au fost preparate prin sinterizarea amestecurilor dintre dioxidul de crom ( $\text{CrO}_2$ ) acicular și polimer. ( $\text{CrO}_2$  99,99% Magtrieve, Aldrich Chemical Company Inc.). Unul din polimerii utilizați a fost un *polisiloxan liniar grefat cu stiren*.

Datele de magnetizare  $M$  funcție de câmpul coercitiv  $H$ , indică dependența feromagnetică a dioxidului de crom ( $\text{CrO}_2$ ) pentru fiecare copolimer supus investigării. Acesta se modifică ușor funcție de temperatură, cu excepția compozitului  $\text{CrO}_2$ -polisiloxan liniar grefat cu stiren (PSi-g-stiren) pentru care scade mult mai rapid, aproape exponențial (figura V.2.1).

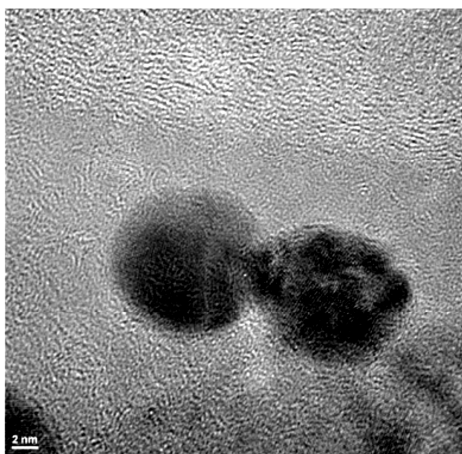


**Figura VI.2.1.** Curbele de histerezis magnetic la 20 K pentru compozitul  $\text{CrO}_2$ -PSi-g-stiren  
Detaliu: dependența temperaturii de câmpul coercitiv pentru toate compozitele

### VI.3. Fabricarea și proprietățile superconductoare ale $\text{MgB}_2$ dopate cu copolimeri pe bază de polisiloxan

În continuare sunt prezentate unele aspecte legate de fabricarea și proprietățile superconductoare ale probelor de ceramică  $\text{MgB}_2$  dopate cu carbon, prin intermediul unor polimer preceramici: *polisiloxani liniari și ciclici greșați cu stiren (PSS-L, PSS-C)* și *polisiloxani liniari greșați cu stiren/vinilferocen (PSF)*. Probele au fost produse folosind tehnica de *sinterizare în plasmă (SPS)*. Folosirea copolimerilor pe bază de polisiloxan a fost sugerată de prezența în structura lor chimică a unor cantități de C, Si și O ce sunt necesare creșterii. Copolimerii utilizați, atât cei liniari cât și cei ciclici, au permis un control al conținutului de elemente chimice, inclusiv prezența unor mici cantități de oxizi de Fe.

*Diborura de magneziu ( $\text{MgB}_2$ )* reprezintă un material nou intrat în competiția pentru producerea la scară mare a materialelor superconductive. Valoarea temperaturii sale critice ( $T_c$ ) de 39 K, îl face mult mai atractiv chiar și decât conductorii de joasă temperatură. Compozitele au fost realizate folosind  $\text{MgB}_2$  de puritate înaltă, prin tehnica de *sinterizare în plasmă de scânteie (SPS)*. Au fost folosite două structuri polisiloxanice, una cu arhitectură ciclică și una liniară. Pe aceste structuri a fost greșat stirenul, ca vector pentru doparea cu carbon. În afară de stiren, s-a mai folosit ca monomer și vinilferocenul, care a fost greșat pe un polisiloxan liniar ca posibilă sursă pentru nanoparticule pe bază de Fe. Compozitele au fost realizate prin amestecarea pulberii de  $\text{MgB}_2$  cu o cantitate corespunzătoare de copolimer dizolvat în cloroform.



**Figura VI.3.2.** Imagine TEM de înaltă rezoluție a două particule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din compozitul de  $\text{MgB}_2$ -polisiloxan liniar greșat cu stiren/vinilferocen

## CAPITOLUL VII. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NANOPARTICULE DE AU (NPAU) ACOPERITE CU POLIMER, OBȚINUTE PRINTR-O SERIE DE REACȚII CONVERGENTE

În acest capitol se prezintă posibilitatea de obținere a nanoparticulelor de Au, la suprafața cărora s-au depus monostraturi de polimer pe bază de *poli(metacrilat de pentafluorofenil)*, polimerul fiind ulterior modificat prin post-polimerizare cu o serie de amine disponibile comercial. Deși nu există foarte multe date de literatură, este posibilă obținerea unor poli(esteri activi) bine-definiți prin tehnica **polimerizării radicalice cu transfer de atom (ATRP)**. S-a apelat în schimb la tehnica **RAFT**, deoarece spre deosebire de **ATRP** aceasta permite obținerea unor serii de polimeri bine-definiți ce prezintă grupe terminale  $\omega$ -tiol, rezultate în timpul reacției de modificare din grupa terminală a agentului RAFT folosit. Prin intermediul acestora este posibilă modificarea suprafeței nanoparticulelor de Au, prin depunerea unor monostraturi de polimer.

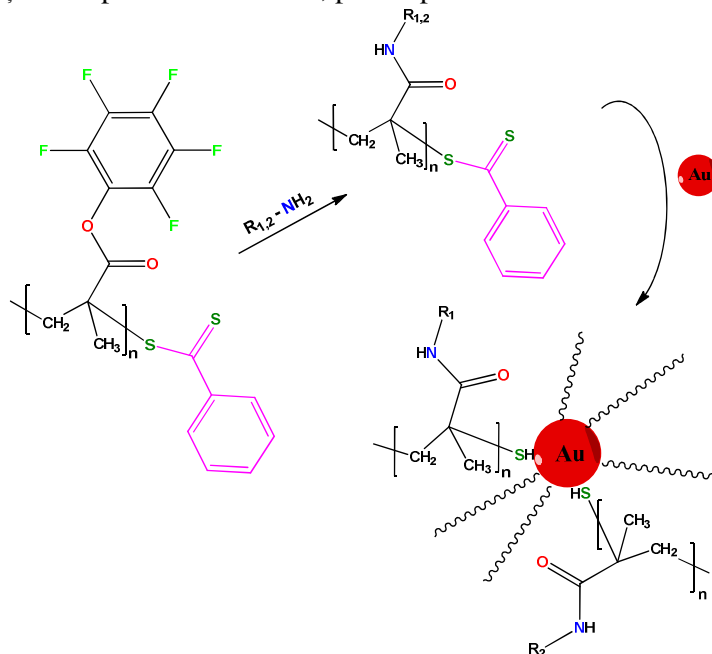


Figura VII.1.1. Schema generală de post-modificare a unui polimer cu rol de precursor urmată de imobilizarea acestuia pe suprafața nanoparticulelor de Au prin intermediul grupe  $\omega$ -tiol

### VII.3. Sinteza poli(metacrilatului de pentafluorofenil) prin procedeu RAFT

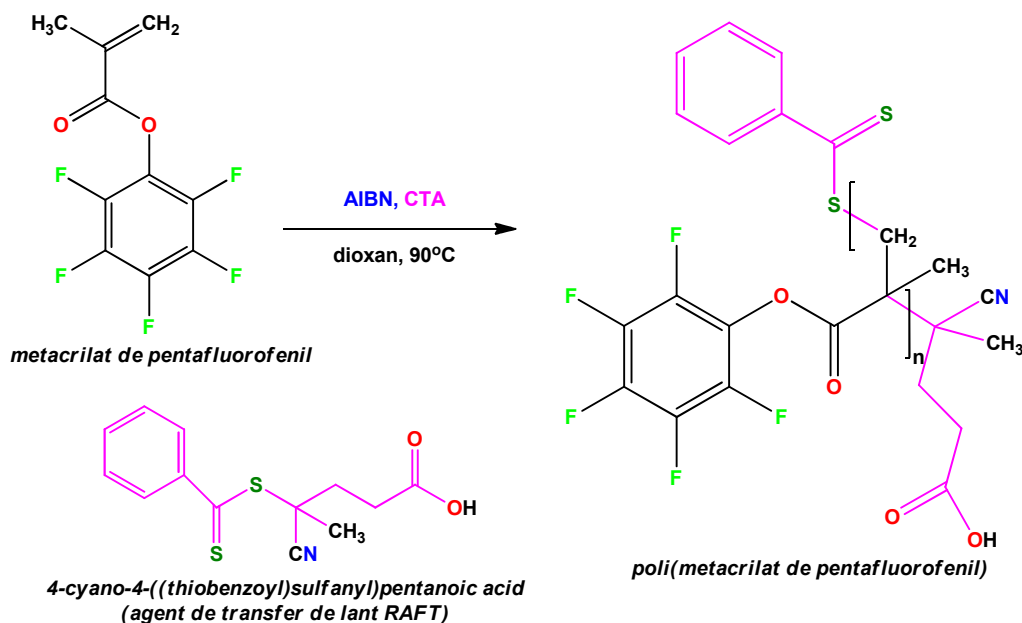
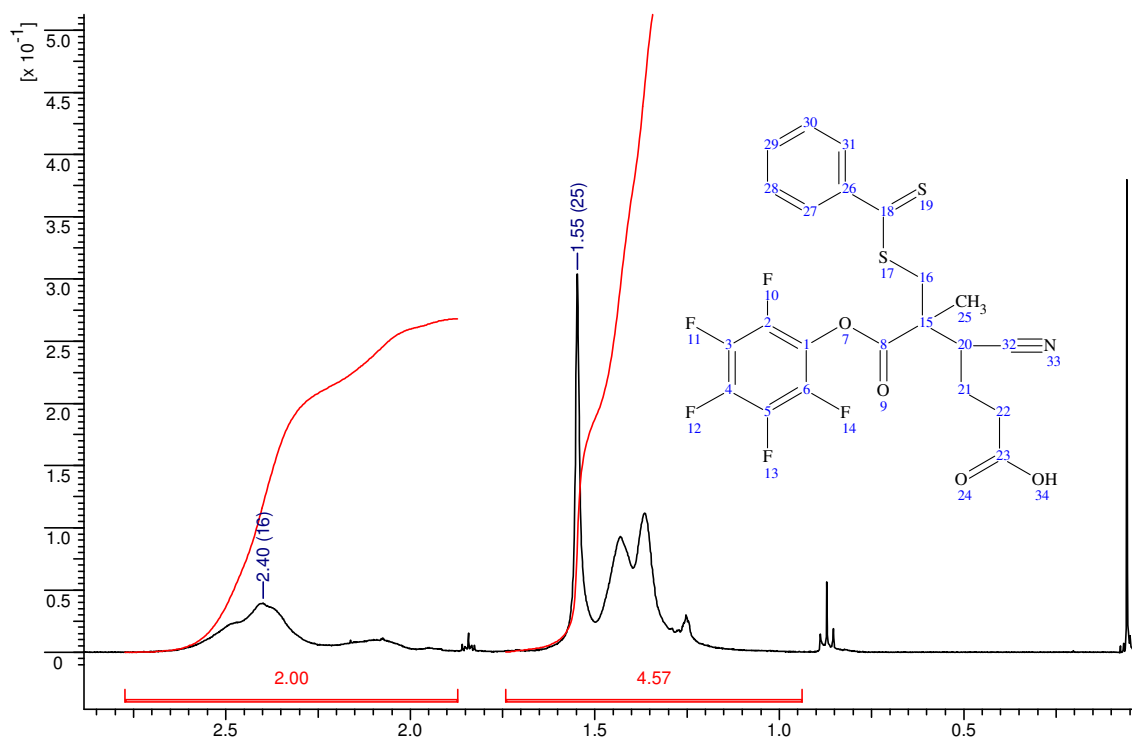


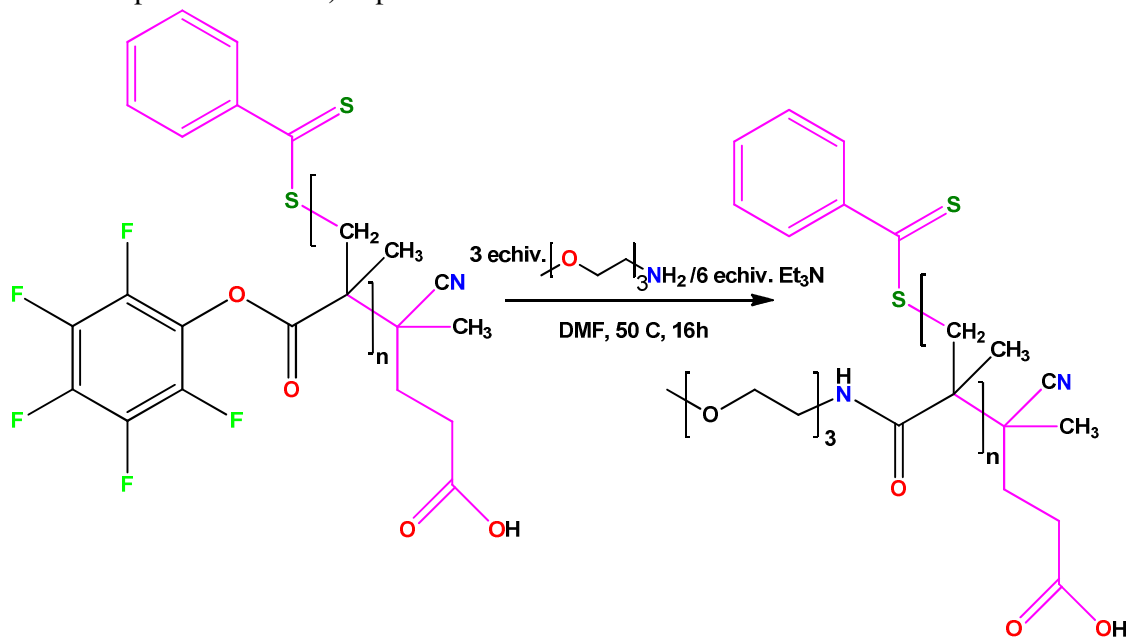
Figura VII.3.1. Schema de reacție pentru sinteza poli(metacrilatului de pentafluorofenil)



**Figura VII.3.2.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al poli(metacrilatului de pentafluorofenil) în  $\text{CDCl}_3$

#### VII.4.1. Reacția de modificare post-polimerizare a PPFMA cu $\text{PEG}_3\text{-NH}_2$ pentru obținerea poli((metoxi-trietilenglicol)metacrilamidei)

După etapa de obținere a  $\text{PEG}_3\text{-NH}_2$  a fost realizată reacția de modificare post-polimerizare a poli(metacrilatului de pentafluorofenil) după cum urmează:



**Fig. VII.4.1.1.** Schema de reacție pentru sinteza poli((metoxi-trietilenglicol)metacrilamidei)

După o serie de etape succesive de precipitare/reprecipitare din DMF în dieter etilic, polymerul modificat a fost dizolvat în 5 ml de apă Millipore Q și dializat timp de 3 zile în mediu de apă Millipore Q folosind tuburi de dializă cu o limită a masei moleculare de 3500 g/mol. Ulterior produsul a fost izolat prin liofilizare (*freeze drying*). În continuare este prezentat spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al acestui polymer.

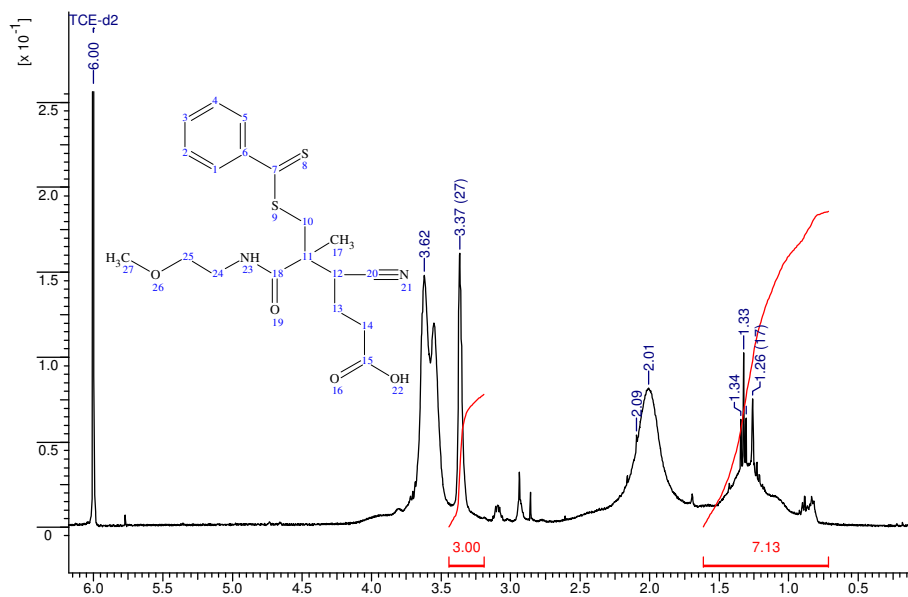


Figura VII.4.1.2. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al poli((metoxi-trietilenglicol)metacrilamidei) în  $\text{TCE-d}_2$

VII.4.2. Reacția de modificare post-polimerizare a PPFMA cu 2-etilhexil amina pentru obținerea poli(2-etilhexil metacrilamidei)

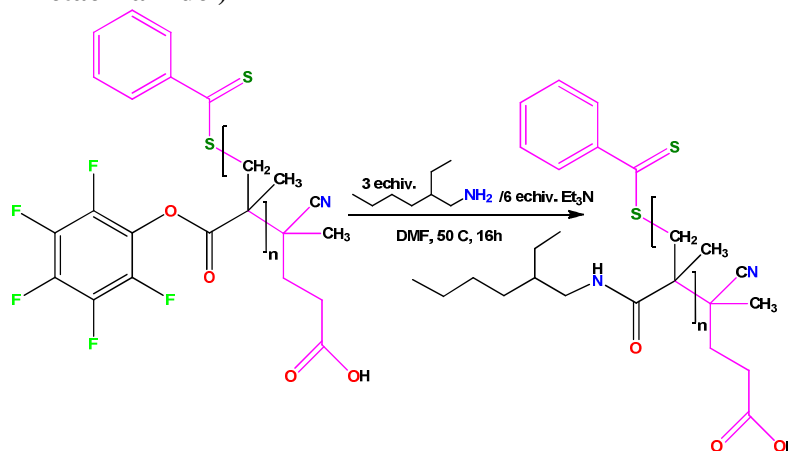


Figura VII.4.2.1. Schema de reacție pentru sinteza poli(2-etilhexil metacrilamidei)

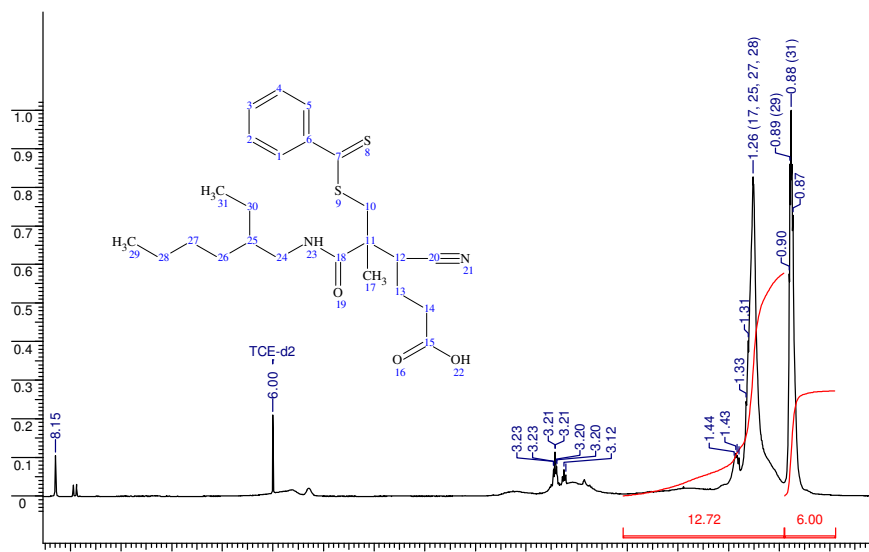
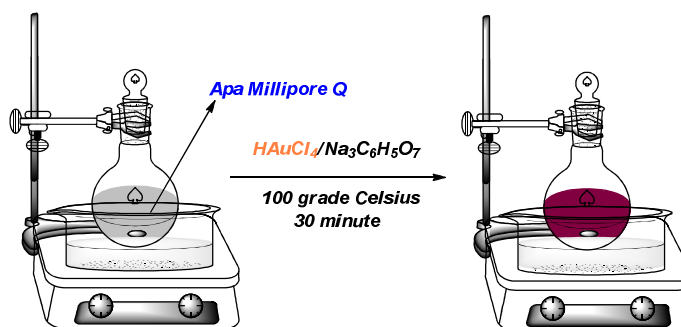


Figura VII.4.2.2. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al poli(2-etilhexil metacrilamidei) în  $\text{TCE-d}_2$

Astfel pornind de la precursori de poli(metacrilat de pentafluorofenil) cu grade diferite de polimerizare 30, 70 și 125 s-a obținut un total de 6 polimetacrilamide funcționalizate. Agentul RAFT folosit (*4-cyano-4-((thiobenzoyl)sulfonyl)pentanoic acid*) în reacția de polimerizare a poli(metacrilatului de pentafluorofenil) generează capete de lanț de tip ditiobenzoat, ce sunt scindate cantitativ în timpul reacției de modificare post-polimerizare pentru a genera grupele finale  $\omega$ -tiol.

## VII.6. Sinteza nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat

A fost realizată printr-o metodă foarte cunoscută, respectiv cea de reducere cu citrat de sodiu. S-au obținut 3 dimensiuni diferite ale nanoparticulelor, respectiv 12, 28 și 40 nm. Presupunând faptul că  $\text{HAuCl}_4$  a fost redus complet, concentrația totală în soluția finală a fost de 0,83 mmol/l, respectiv 0,14 mg/ml. Detaliile despre modul de preparare al acestor nanoparticule se regăsesc în capitolul tehnici experimentale și rețete.



**Figura VII.6.1.** Schema principală a metodei de lucru aplicate pentru obținerea nanoparticulelor de Au cu dimensiuni de 12, 28 și 40 nm

Dimensiunea nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat a fost estimată prin *spectroscopie UV-VIS* folosind metoda lui Fernig și a colaboratorilor, precum și prin *difuzia dinamică a luminii* (DLS). Un exemplu de calcul pentru diametrul nanoparticulelor conform metodei lui Fernig și colaboratorii, se poate vedea în capitolul tehnici experimentale și rețete. După cum se poate vedea în tabelul VII.6.1, rezultatele din experimentele de spectroscopie UV-VIS sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin DLS și indică faptul că diametrul nanoparticulelor de Au poate fi ușor variat între ~10 până la ~40 nm prin scăderea raportului Au:citrat de la 1:3,85 la 1:1,2 (figura VII.6.2).

**Tabel VII.6.1.** Dimensiunea nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat, folosite la prepararea nanoparticulelor funcționalizate cu polimer

|                                                 | nanoparticula    |                  |                  |
|-------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                 | $\text{Au}_{12}$ | $\text{Au}_{28}$ | $\text{Au}_{40}$ |
| raportul Au:citrat <sup>a</sup>                 | 1:3,85           | 1:1,75           | 1:1,2            |
| Uvmax (SPR), nm                                 | 519              | 527              | 538              |
| diametrul miezului prin UV-VIS, nm <sup>b</sup> | 12               | 28               | 40               |
| diametrul miezului prin DLS, nm <sup>c</sup>    | 17,5             | 38,5             | 41               |

<sup>a</sup>raportul folosit între reactanți în timpul sintezei nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat

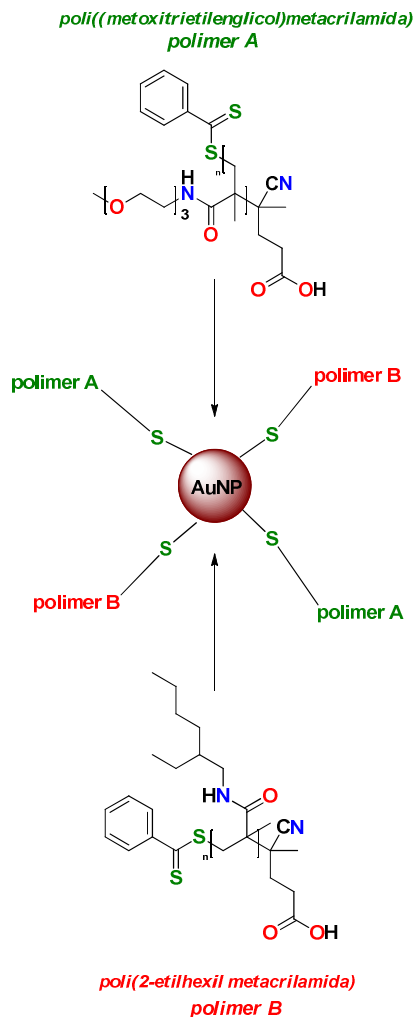
<sup>b</sup>diametrul estimat al nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat prin intermediul spectroscopiei UV-VIS

<sup>c</sup>diametrul nanoparticulelor de Au stabilizate cu citrat determinat prin difuzia dinamică a luminii (DLS)

## VII.7. Obținerea nanoparticulelor de Au acoperite cu polimer

Pentru prepararea nanoparticulelor de Au acoperite cu polimer s-a procedat după cum urmează: o soluție apoasă de nanoparticule de Au stabilizate cu citrat (cu o concentrație totală de Au de 0,83 mmol/l, respectiv 0,14 mg/ml pentru un volum total de 60 ml) a fost împărțită în probe a câte 10 ml fiecare. Pentru a îndepărta excesul de citrat, fiecare probă a fost centrifugată folosind un tub de centrifugare la 8000 rpm, timp de 2 ore și la o temperatură de 4°C. Supernatantul a fost îndepărtat, iar nanoparticulele au fost re-suspendate în 10 ml de apă Millipore Q.

Separarea nanoparticulelor din soluție după centrifugare, poate fi urmărită prin intermediul spectroscopiei UV-VIS sau prin observare vizuală directă a supernatantului datorită reducerii culorii de la roșu intens, dată de nanoparticulele de Au dispersate în apă, la incolor.



**Figura VII.7.1.** Schema de reacție pentru grefarea polimerilor la suprafața NPAu

**Tabel VII.7.1.** Date generale privind raporturile diferite de combinare a PPFMA-ului, precum și a celor 2 polimeri post-modificați cu soluțiile apoase de nanoparticule de Au

| Proba         | PPFMA (mg) <sup>*</sup> |         | Raport         | Solvent |        |         |
|---------------|-------------------------|---------|----------------|---------|--------|---------|
|               | teoretic                | practic |                |         |        |         |
| 1. (ø=12 nm)  | 0,46                    | 5       | -              | THF     |        |         |
| 2. (ø=28 nm)  | 0,46                    | 5       | -              | THF     |        |         |
| 3. (ø=40 nm)  | 0,56                    | 5       | -              | THF     |        |         |
| Proba         | Polimer A (mg)          |         | Polimer B (mg) |         | Raport | Solvent |
|               | teoretic                | practic | teoretic       | practic |        |         |
| 4. (ø=12 nm)  | 0,42                    | 1,5     | 0,35           | 1,3     | 1:1    | THF     |
| 5. (ø=12 nm)  | 0,42                    | 1,5     | 0              | 0       | 1:0    | Apa     |
| 6. (ø=12 nm)  | 0                       | 0       | 0,35           | 1,3     | 0:1    | THF     |
| 7. (ø=28 nm)  | 0,42                    | 1,5     | 0,35           | 1,3     | 1:1    | THF     |
| 8. (ø=28 nm)  | 0,42                    | 1,5     | 0              | 0       | 1:0    | Apa     |
| 9. (ø=28 nm)  | 0                       | 0       | 0,35           | 1,3     | 0:1    | THF     |
| 10. (ø=40 nm) | 0,52                    | 1,5     | 0,45           | 1,3     | 1:1    | THF     |
| 11. (ø=40 nm) | 0,52                    | 1,5     | 0              | 0       | 1:0    | Apa     |
| 12. (ø=40 nm) | 0                       | 0       | 0,45           | 1,3     | 0:1    | THF     |

<sup>\*</sup> *poli(metacrilatul de pentafluorofenil)* a fost introdus ca referință pentru verificarea stabilității ulterioare a celorlalte soluții

## CAPITOLUL IX. CONCLUZIILE TEZEI DE DOCTORAT

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

- au fost sintetizați polimeri cu arhitecturi controlate prin grefarea pe catene polisiloxanice flexibile a unor segmente. S-au folosit două tipuri de arhitecturi ale catenelor polisiloxanice de bază: **ciclice** pentru obținerea unor polimeri de tip stea și **liniare** pentru obținerea de polimeri grefați tip pieptene. Structura chimică a segmentelor grefate a fost de tip homopolimer (*stiren*, *acrilat de n-butil*, *metacrilat de metil*, *p-clorometilstiren*, *vinilferocen*) sau copolimer (*stiren/acrilat de n-butil*, *stiren/metacrilat de metil*, *stiren/p-clorometilstiren*, *stiren/vinilferocen*) urmărindu-se în primul rând posibilitatea de control a reacției și anume: limitarea tendinței de ramificare sau reticulare a sistemului, obținerea unor materiale cu polidispersitate redusă, controlul lungimii segmentelor grefate, a densității acestora, precum și controlul compoziției chimice și a modului de conectare a unităților structurale co-polimerice (copolimer statistic sau bloc-copolimer).
- sinteza polimerilor a fost efectuată utilizând atât tehnica ATRP, cât și SET-LRP, un tip de polimerizări foarte recent dezvoltate pe plan mondial, care permit obținerea unor lanțuri macromoleculare cu arhitecturi bine controlate, mase moleculare predefinite și polidispersități reduse. Gruparea activă în procesul de polimerizare este clorobenzilul conectat în catena laterală a polisiloxanilor cu rol de macro-inițiatori.
- au fost obținuți o serie de polimeri hiper-ramificați pornind de la *p-clorometilstiren*, prin intermediul polimerizării controlate ATRP.
- confirmarea structurilor chimice a polimerilor sintetizați, precum și calcularea gradelor de polimerizare și a maselor moleculare s-a realizat cu ajutorul *spectroscopiei*  $^1\text{H-RMN}$ .
- în funcție de tipul de polimerizare (ATRP, SET-LRP) s-au utilizat diferite tipuri de sisteme catalitice ***Cu(I)Cl/2,2'-bipiridil***, ***Cu(I)Cl/Me<sub>6</sub>TREN*** sau ***Cu(0)/2,2'-bipiridil***.
- s-a constatat faptul că există un comportament specific al fiecărui tip de complex catalitic utilizat, raportat la grupa de inițiere folosită. Drept urmare, în funcție de inițiatorul sau macro-inițiatorul utilizat, de sistemul catalitic, de condițiile de reacție (în masă, sau soluție), de temperatura de sinteză, de timpul de reacție și nu în ultimul rând, de structura chimică a monomerului vinilic, reacțiile de transfer de lanț și reticulare au putut fi sau nu limitate.
- polimerii sintetizați prezintă o stabilitate termică bună, procesele de degradare propriu-zisă începând la temperaturi de peste 210°C. Din punct de vedere al procesului de degradare s-a constatat că acesta prezintă unul sau trei maxime de descompunere, funcție de structura chimică a polimerului. Viteza maximă de degradare a tuturor polimerilor investigați este cuprinsă între 400°C și 550°C.
- analizele DSC au permis punerea în evidență a tranzițiilor de fază vitroase, acestea fiind situate peste valoarea de 50 °C, polimerii investigați putând fi exploatați ca și materiale plastice.
- au fost investigate proprietățile compozitelor  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ -polisiloxan liniar grefat cu *stiren* și  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ -polisiloxan liniar grefat cu (St-co-AnB). Efectele polimerului sunt importante, atât din punct de vedere al proprietăților elastice, unde polisiloxanul grefat cu (St-co-AnB) conferă valori reduse ale modulelor  $G'$ ,  $G''$ , cât și din punct de vedere al proprietăților magnetice și de transport.
- de asemenea, au fost studiate proprietățile de transport pentru mai multe tipuri de probe compozite  $\text{CrO}_2$ -polimer sinterizate. Pentru toate aceste compozite, conductanța este controlată de tunelarea intergranulară la  $T < 60$  K, ce aduce o contribuție independentă de spin la temperaturi mari. Cele două regimuri influențează magnetotransportul, ce prezintă diferite grade de non-monotonie în funcție de temperatură și matricea polimeră. De fapt, efectul polimerului fiind acela de schimbare a caracteristicilor globale ale barierei de tunelare.
- în ceea ce privește proprietățile superconductoare ale copolimerilor pe bază de polisiloxan dopați cu  $\text{MgB}_2$ , s-a constatat faptul că o cantitate maximă de carbon încorporat în subrețeaua borului apare atunci când se folosește polimerul cu *stiren/vinilferocen*, iar cantitatea minimă când se folosește polisiloxan liniar grefat cu *stiren*. Din măsurătorile de transport realizate, se sugerează faptul că particulele nu sunt dopate omogen și sunt constituite cel mai probabil dintr-un înveliș mai dopat cu carbon și un miez mai puțin dopat. Doparea cu carbon a fost confirmată prin creșterea câmpului critic superior și din datele de *difracție de raze X*. Modificările sunt majore în probele cu conținut redus de carbon, respectiv cele fabricate cu polisiloxan grefat cu *stiren*, în ciuda faptului că proba cu *vinilferocen* are cea mai mare cantitate de carbon încorporată și cel mai mare câmp critic superior. Deși îmbunătățirea nu este superioară față de alte dopări raportate anterior pentru  $\text{MgB}_2$ , este cea mai

mare conform informațiilor pe care le deținem, pentru  $\text{MgB}_2$  dopată cu carbon la o temperatură critică așa de mare.

- studiile efectuate în stagiul de cercetare din Elveția au permis obținerea unor serii de nanoparticule de Au acoperite cu monostraturi de polimer, pornind de la polimeri multifuncționali cu grupe terminale  $\omega$ -tiol, generați prin reacții de modificare post-polimerizare ale *poli(metacrilatului de pentafluorofenil)* și nanoparticule de Au stabilizate cu citrat.
- studiul a fost realizat pe o serie de 3 polimeri post-modificați plecând de la *poli(metacrilat de pentafluorofenil)* sintetizat prin tehnica **RAFT**, cu lungimi și funcționalități diferite ale lanțului, care au fost imobilizați pe 3 serii diferite de nanoparticule stabilizate cu citrat, pentru a conduce la o obținerea unei serii de 9 tipuri diferite de nanoparticule acoperite cu polimer. În timpul procesului de funcționalizare nu a apărut fenomenul de agregare al acestor nanoparticule, lucru de altfel confirmat prin măsurători UV-VIS și DLS.

## MEMORIU DE ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

### LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI:

1. Sandu V., Cimpoiasu E., Aldica G., Popa S., Sandu E., Vasile B. St., Hurduc N., **Nor I.**  
Use of preceramic polymers for magnesium diboride composites. *Physica C: Supercon.*, **2012**, 480, 102-107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2012.03.052>
2. Sandu V., Cimpoiasu E., Aldica G., Popa S., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Fabrication and superconducting properties of  $\text{MgB}_2$  doped with polysiloxane based copolymers. *IEEE T. Appl. Supercon.*, **2011**, 21, 2631-2634, [10.1109/TASC.2010.2078434](http://dx.doi.org/10.1109/TASC.2010.2078434)
3. Sandu V., Popa S., Ivan I., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Magnetism and transport properties of gamma-irradiated polymer- $\text{CrO}_2$  composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2010**, 322, 1405-1408, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.045>
4. **Nor I.**, Sandu V., Ibănescu C., Hurduc N.  
Synthesis and characterization of star and brush grafted polysiloxanes, obtained by atom transfer radical polymerization. *e-Polymers*, **2008**, 138.

### LUCRĂRI PUBLICATE ÎN ISI-PROCEEDINGS:

5. Sandu V., Popa S., Ivan I., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Polymer functionalization with manganites. *Proc. SPIE*, **2009**, 7493, 74934F  
<http://dx.doi.org/10.1117/12.843221>
6. Sandu V., Popa S., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Physical properties of manganite-polysiloxanes composites obtained by co-precipitation. *AIP Conf. Proc. 1151*, **2009**, 102-105, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3203211>
7. Sandu V., Popa S., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Transport and magnetic properties of  $\text{CrO}_2$ -polymer magnetic composites. *Advanced Materials Research*, **2008**, 47-50, 326-330, doi: [www.scientific.net/AMR.47-50.326](http://www.scientific.net/AMR.47-50.326)

### LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE BDI:

8. **Nor I.**, Lisa G., Hurduc N., Sandu V.  
Synthesis and thermal behaviour of brush and star polymers obtained by atom transfer radical polymerization reactions. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **2008**, Tome LIV(LVIII), Fasc. 1.

### PARTICIPĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE:

Participări la manifestări naționale/internaționale, cu postere sau comunicări orale: **30**

1. Studiul sistemului catalitic  $\text{Cu}(0)/\text{bipiridil}$  în polimerizarea radicalică cu transfer de atom (ATRP) – **I. Nor**, M. Lazarescu, E. Taran, B. Donose, N. Hurduc - *A 18-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași*, septembrie (2004).
2. Studiul sistemului catalitic  $\text{Cu}(0)/2,2'$ -bipiridil în polimerizarea radicalică cu transfer de atom (ATRP) – **I. Nor**, Nicolae Hurduc, *Zilele Facultății de Chimie Industrială*, 25-26 noiembrie 2004, Iași, România.
3. Sinteza unor polisiloxani grefați, utilizând polimerizarea radicalică cu transfer de atom (ATRP) - **I. Nor**, R. Aioanei, E. Țăran, B. Donose, D. Scutaru, N. Hurduc, G. Sauvet, *Zilele Academice Timișene*, 26-27 mai 2005, Timișoara, România.

4. Sinteza unor polisiloxani grefați cu stiren, prin intermediul reacțiilor de tip ATRP. Studiul AFM/FTIR al sistemului catalitic Cu(0)/bipiridil. - **I. Nor**, E. Țăran, B. Donose, D. Scutaru, N. Hurduc, *Zilele Academice Iașene, Petru Poni*, septembrie 2005, Iași, România.
5. Posibilitatea generării de polimeri cu arhitectură controlată utilizând tehnica de polimerizare radicalică vie – **I. Nor**, Nicolae Hurduc, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică (2)*, 24-25 noiembrie 2005, Iași, România.
6. Azo-polysiloxanes modified with nucleo-bases or donor-acceptor systems, materials with potential application in biomolecules nanomanipulation, L. Petraru, R. Enea, A. M. Resmerita, **I. Nor**, N. Hurduc, Third European Students Conference on Physical, Organic, and Polymer Chemistry, Vienna, Austria, september 18-20, 2006.
7. Polimeri cu arhitecturi controlate obținuți prin procedeul de polimerizare radicalică vie (ATRP) – **I. Nor**, N. Hurduc, *Zilele Academice Iașene, Petru Poni* 27-30 septembrie 2006.
8. Sinteza și proprietățile reologice ale unor polimeri cu arhitecturi controlate – **I. Nor**, V. Hurduc, M. Lungu, M. Bercea, *XXIX-a Conferință Națională de Chimie*, 4-6 octombrie 2006, Călimănești-Căciulata, România.
9. Sinteza și caracterizarea unor polimeri cu arhitecturi complexe realizați prin procesul de polimerizare radicalică vie (ATRP) – **I. Nor**, N. Hurduc, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică (3)* 18-19 ianuarie 2007, Iași, România.
10. Controlled architectures polymers synthesis and properties by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) – **I. Nor**, N. Hurduc, *Bramat 2007*, 22-24 februarie 2007, Brașov, România.
11. Influence of the Temperature on the Rheological Behavior of Solutions of Polymers with Different Architectures – V. Hurduc, M. Bercea, M. Lungu, **I. Nor**, *martie 2007, Napoli*, Italia.
12. Rheological Study Of Some Photo-Response Stimuli Azo-Polysiloxanes, **I. Nor**, R. Enea, V. Hurduc, M. Bercea, *IBWAP 5-7 iulie 2007*, Constanța, Romania.
13. Sinteza și comportamentul reologic al unor azo-polisiloxani cu foto-control conformațional, **I. Nor**, V. Hurduc, M. Bercea, *ZAI*, 26-29 septembrie 2007, Iași, România.
14. Comportamentul reologic al unor azo-polisiloxani foto-sensibili cu arhitecturi controlate, **I. Nor**, V. Hurduc, M. Bercea, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului (4)*, 15-16 noiembrie 2007, Iași, România.
15. Synthesis and photochromic behavior of hetero-organic systems containing donor-acceptor and/or azobenzenic groups. A.M. Resmeriță, **I. Nor**, C. Ibănescu, N. Hurduc, *4th International Symposium on Nanostructured and Functional Polymers – Based Materials and Nanocomposites*, aprilie, Roma, Italia (2008).
16. Synthèse et propriétés des polymères avec architecture complexe préparée par polymérisation radicalaire vivante/contrôlée (ATRP), **I. Nor**, Nicolae Hurduc - *Le Cinquième Colloque Franco – Roumain De Chimie Appliquée 25 - 29 Juin*, 2008, Bacău, Roumanie.
17. Synthesis and thermal analysis of some polymer complex architectures containing azobenzene groups. A.M. Resmerita, **I. Nor**, N. Hurduc, *Prague Meeting on Macromolecules, 48th Symposium: Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications*, Praga, iulie (2008).
18. Magnetism and transport properties of gamma-irradiated polymer-CrO<sub>2</sub> composites. V. Sandu, S. Popa, I. Ivan, E. Sandu, N. Hurduc, **I. Nor**, *Joint European Magnetics Symposia*, Dublin, Ireland, septembrie (2008).
19. Current-dependent resistance in gamma-irradiated CrO<sub>2</sub>-PMMA-Styrene composites . V. Sandu, S. Popa, I. Ivan, E. Sandu, N. Hurduc, **I. Nor**, *2nd WUN Int Conference on Spintronic Materials and Technology WUN-SPIN 08*, July 12-19, 2008, Nanjing, China.
20. Composites Made with Spin Polarized Compounds. V. Sandu, S. Popa, E. Sandu, N. Hurduc, **I. Nor**, I. Stamatin, A. Andronie, *Third International Conference on Processing Materials for Properties*, Thailanda, decembrie (2008).
21. Modified azo-polysiloxanes as photo-sensible micelle, I. Moleavin, N. Hurduc, L. Epure, **I. Nor**, *Polymers in Life Science PILS 2008*, Bassel, Elveția septembrie (2008).
22. Polymer functionalization with manganites, V. Sandu, S. Popa, I. Ivan, C. Plapcianu, E. Sandu, N. Hurduc, and **I. Nor**, *Conferința Internațională pentru Materiale Inteligente și Nanotehnologie în Inginerie, SMN-2009*, Weihai, China.

23. Physical Properties of Manganite-Polysiloxanes Composites Obtained by Co-Precipitation V. Sandu, S. Popa, C. Plapcianu, E. Sandu, N. Hurduc, **I. Nor.**, *Proc. 4<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Nanotechnologies AMN 4, Dunedin, New Zealand, Febr. 8-12, 2009.*
24. Azo-polysiloxanes for complex photo-sensible supramolecular systems, I. Moleavin, L. Epure, S. Grama, A. Luca, A. Hodorog (Rusu), A.M. Resmeriță, **I. Nor.**, V. Hurduc, N. Hurduc, *1er Colloque Franco – Roumain en Chimie Moleculaire, Toulouse, Franța, 19 – 20 februarie 2009.*
25. Synthesis by ATRP technique of some grafted polymers sensitive to external stimuli, **I. Nor.**, I. Moleavin, A. Hodorog (Rusu), C. Ibănescu, N. Hurduc, *BRAMAT Brașov*, februarie 2009.
26. Rheological properties of modified polysiloxanes sensitive to external stimuli, **I. Nor.**, A. D. Rusu, M. Danu, V. Hurduc, G. Lisa, M. Bercea, C. Ibănescu, *Second Cristofor I. Simionescu Symposium - Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science*, June 2–3, 2009, Iași, Romania.
27. Light stimuli polymeric systems, with potential application in biology, E. Luiza Epure, I. Moleavin, A.-M. Resmeriță, S. Grama, A. Raicu, A. Hodorog, **I. Nor.**, N. Hurduc, *NanoRomania 2009*, Universitatea A. I. Cuza, 2-3 iunie 2009.
28. Thermo-sensitive amphiphilic systems based on poly (dimethyl acrylamide) obtained by living radical polymerization, A. Hodorog (Rusu), **I. Nor.**, C. Ibănescu, N. Hurduc, *Cel de al IX-lea Simpozion Internațional din România de Produse Cosmetice și Aromatizante „Cosmetologia – domeniu interdisciplinar”* 2-5 iunie 2009, Iași, România.
29. Polimeri grefați sensibili la stimuli termici obținuți prin polimerizare radicalică vie, A. D. Hodorog (Rusu), **I. Nor.**, N. Hurduc, C. Ibănescu, *Zilele Academice Ieșene, 8-10 octombrie 2009*, Iași, România.
30. A. D. Hodorog (Rusu), **I. Nor.**, N. Hurduc, C. Ibănescu, Copolimeri termosensibili obținuți prin polimerizare radicalică vie, *Zilele Facultății De Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VI-a „Noi Frontiere în Chimie și Inginerie Chimică”*, 18-20 noiembrie 2009, Iași, România.

#### **PREMII**

- Diploma și Medalia de Aur, Diploma și Medalia de Bronz - European Exhibition of Creativity and Innovation (EuroInvent), Iași, 9 Mai 2010.
- Diploma de Excelență și Medalia de Argint – Salonul internațional jubiliar al cercetării, invențiilor și transferului tehnologic, INVENTICA 2008.

#### **PROIECTE DE CERCETARE**

1. **Azopolimeri fotosensibili pentru aplicații biologice (BIOAZO)**, proiect bilateral România-Franța (2010-2013), <http://omicron.ch.tuiasi.ro/~inor/bioazo/index.html>
2. **Sisteme azopolimerice nanostructurate cu aplicații în microelectronică și biologie (AZONANO)**, Contract CEEX 453, tipul de proiect categoria P-CD (Contract nr. 979/2006-2008), <http://omicron.ch.tuiasi.ro/~inor/azonano/>
3. **Research Platform - High performance multifunctional polymeric materials for medicine, pharmacy, microelectronics, energy / information storage, environment protection (2006 - 2008)**, <http://omicron.ch.tuiasi.ro/~inor/matmip/>
4. **Sisteme azopolimerice foto-fluidizabile cu aplicabilitate în nanomanipularea moleculelor, opto-și micro-electronică**, CNCSIS 2008
5. **Polymers with conformational photo-control**, type of contract: CNCSIS Nr. 33371/2004, topic 28, code 522 (2003-2006), membru al echipei.
6. **Transport de spin și sarcină prin tunelare în compozite cu semimetale cu polarizare de spin înaltă (COMPOSPIN)**, Cod CEEX 6483 – 300.000 RON: Institutul. Național CD Fizica Materialelor, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj, Institutul Național de Fizică și Inginerie Nucleară, Grant CEEX (2006-2008) – membru al echipei.
7. **Materiale polimere multifazice – biodegradabile, biocompatibile, biologic active, sisteme motile artificiale – cu aplicații în medicină și pentru asigurarea protecției mediului**: Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași; Facultatea de Medicină din Iași; Grant CERES (2003-2004) nr. 3-51/2003 – membru al echipei.

#### **STAGII DE CERCETARE**

În perioada **1 ianuarie – 30 iunie 2011**, *Laboratoire des Polymères (LP)*, profesor Harm Anton KLOK, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Elveția.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Sandu V., Cimpoiasu E., Aldica G., Popa S., Sandu E., Vasile B. St., Hurduc N., **Nor I.**  
Use of preceramic polymers for magnesium diboride composites. *Physica C: Supercon.*, **2012**, 480, 102-107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2012.03.052>

Sandu V., Cimpoiasu E., Aldica G., Popa S., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Fabrication and superconducting properties of  $\text{MgB}_2$  doped with polysiloxane based copolymers. *IEEE T. Appl. Supercon.*, **2011**, 21, 2631-2634, [10.1109/TASC.2010.2078434](http://dx.doi.org/10.1109/TASC.2010.2078434)

Sandu V., Popa S., Ivan I., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Magnetism and transport properties of gamma-irradiated polymer- $\text{CrO}_2$  composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2010**, 322, 1405-1408, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.045>

**Nor I.**, Sandu V., Ibănescu C., Hurduc N.  
Synthesis and characterization of star and brush grafted polysiloxanes, obtained by atom transfer radical polymerization. *e-Polymers*, **2008**, 138.

Sandu V., Popa S., Ivan I., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Polymer functionalization with manganites. *Proc. SPIE*, **2009**, 7493, 74934F  
<http://dx.doi.org/10.1117/12.843221>

Sandu V., Popa S., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Physical properties of manganite-polysiloxanes composites obtained by co-precipitation. *AIP Conf. Proc. 1151*, **2009**, 102-105, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3203211>

Sandu V., Popa S., Plapcianu C., Sandu E., Hurduc N., **Nor I.**  
Transport and magnetic properties of  $\text{CrO}_2$ -polymer magnetic composites. *Advanced Materials Research*, **2008**, 47-50, 326-330, doi: [www.scientific.net/AMR.47-50.326](http://www.scientific.net/AMR.47-50.326)

**Nor I.**, Lisa G., Hurduc N., Sandu V.  
Synthesis and thermal behaviour of brush and star polymers obtained by atom transfer radical polymerization reactions. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **2008**, Tome LIV(LVIII), Fasc. 1.