

## ***Raport stiintific***

*privind implementarea proiectului in perioada mai – decembrie 2013*

### **Obiective si activitati propuse pentru etapa I - 2013:**

**Obiectiv 1.** *Sinteza unor noi polisulfone functionalizate continand grupe cuaternare de amoniu*

- Activitati:**
- 1.1. Documentare stiintifica privind utilizarea polisulfonelor functionalizate in biomedicina;
  - 1.2. Purificarea monomerilor si a solventilor;
  - 1.3. Sinteza polisulfonelor functionalizate cu dimetilalchil amine;
  - 1.4. Confirmarea structurilor polisulfonelor cuaternizate prin analiza elementala, spectroscopie IR, <sup>1</sup>H-RMN;
  - 1.5. Teste de solubilitate, GPC.

**Obiectiv 2:** *Realizarea unor compozite pe baza de polisulfone cu grupe cuaternare de amoniu cu proprietati optime in bioaplicatii*

- Activitati:**
- 2.1. Documentare stiintifica privind proprietatile, utilizarea si importanta compozitelor obtinute in realizarea de biomembrane semipermeabile;
  - 2.2. Obtinerea unor compozite de tipul polisulfone functionalizate/derivati de celuloza;
  - 2.3. Obtinerea unor compozite de tipul polisulfone functionalizate/alcool polivinilic.

**Obiectiv 3:** *Caracteristici conformationale ale compozitelor polisulfonice*

- Activitate:**
- 3.1. Studii privind modificarile conformationale ale polimerilor cu sarcini ionice in amestecuri ternare: viscozimetrie, reologie.

**Obiective si activitati realizate.** Toate activitatile propuse pentru aceasta etapa au fost realizate si sunt prezentate succint in acest raport.

Proiectul de cercetare desfasurat in etapa I - 2013 cuprinde doua directii principale:

1. *Sinteza unor noi polisulfone functionalizate continand grupe cuaternare de amoniu si realizarea unor compozite pe baza de polisulfone functionalizate cu proprietati optime in bioaplicatii (**Obiective 1 si 2**);*
2. *Studii privind modificarile conformationale ale polimerilor cu sarcini ionice in amestecuri ternare (evaluate experimental prin viscozimetrie, reologie), influentate de concentratia si compozitia amestecurilor de polimeri (**Obiectiv 3 – partial**).*

### **1.1. Documentare stiintifica privind utilizarea polisulfonelor functionalizate in biomedicina**

La nivel international, dinamica cercetarii stiintifice privind domeniul propus este impusa de imbunatatirea calitatii vietii. Se poate anticipa dezvoltarea mare in viitorul apropiat a biomaterialelor pe baza de polimeri sintetici (polisulfona, polisulfone modificate, alcool polivinilic, etc.), polimeri naturali (celuloza, derivati de celuloza, etc.) si compozitele/amestecurile lor, pentru a oferi imbunatatiri in biocompatibilitate, biofunctionalitate si biodurabilitate.

Cercetarile ultimilor ani in domeniul biomaterialelor au adus in prim plan clase interesante de polimeri sintetici, dintre care precizam importanta polisulfonelor (PSF), alcoolului polivinilic (PVA), precum si a polimerilor naturali, si anume, derivatilor de celuloza. Polisulfonele au captat atentia multor cercetatori datorita proprietatilor lor specifice care le confera posibilitatea utilizarii lor intr-o mare varietate de aplicatii, cum ar fi: plastice de inalta performanta, membrane schimbatoare de ioni, biomembrane, materiale compatibile cu sangele, agenti antivirali. Se cunoaste ca, datorita proprietatilor optice, mecanice si chimice favorabile, precum si proprietatilor pelicologene, acestea sunt incluse in categoria materialelor membranare si prin proprietatile lor functionale, reprezinta unele dintre cele mai performante materiale utilizate in multe domenii ale vietii cotidiene.

Cercetarile specialistilor in fizico-chimia si tehnologia compusilor macromoleculari s-au axat tot mai mult in ultimii ani pe realizarea de noi materiale poroase ce isi gasesc aplicabilitate sub cele mai variate forme: filme, membrane, tuburi, micro- si nanoparticule, geluri etc., avand ca destinatie imobilizarea de principii active (medicamente, enzime, aditivi alimentari, cosmetice, microorganismele, celule, etc.), suporturi pentru regenerare tisulara, obtinerea de proteze, membrane pentru dializa, medii filtrante, schimbatori de ioni, etc. Pentru obtinerea unor astfel de materiale se recurge cel mai adesea la compusi macromoleculari (PSF, celuloza, PVA).

In prezent, exista unele deficiente in aplicabilitatea polisulfonei in domeniul biomedical, datorita naturii hidrofobe a lantului polimeric. Pentru a rezolva aceasta problema se urmareste imbunatatirea proprietatilor biomaterialului prin modificarea chimica. In acest context, cercetarile privind modificarea chimica a polisulfonei, in special prin reactia de clorometilare, constituie un subiect interesant din punct de vedere teoretic si practic. Pe de alta parte, modificarea chimica a polisulfonei prin aditia de grupe functionale (de exemplu, grupe saruri cuaternare de amoniu) este o metoda eficienta de a imbunatati unele proprietati ale materialului, cum ar fi, caracteristicile de solubilitate, imbunatatirea hidrofilicitatii si proprietatilor antimicrobiene. Prin urmare, acesti polimeri prezinta multiple aplicatii, ca biomateriale si membrane semipermeabile utilizate in biotehnologie, medicina, industria alimentara, etc. **Din acest motiv, unul dintre obiectivele propuse este de a aduce noi contributii in acest domeniu, prin realizarea unor cercetari fundamentale in ceea ce priveste caracterizarea unor noi materiale polimere performante.**

## 1.2. Purificarea monomerilor si a solventilor

Sinteza polisulfonelor functionalizate (propuse pentru aceste cercetari) s-a realizat utilizand o serie de materiale care au fost purificate prin diferite metode si care, sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabelul 1. Materiale utilizate pentru obtinerea polisulfonelor functionalizate si metodele de purificare

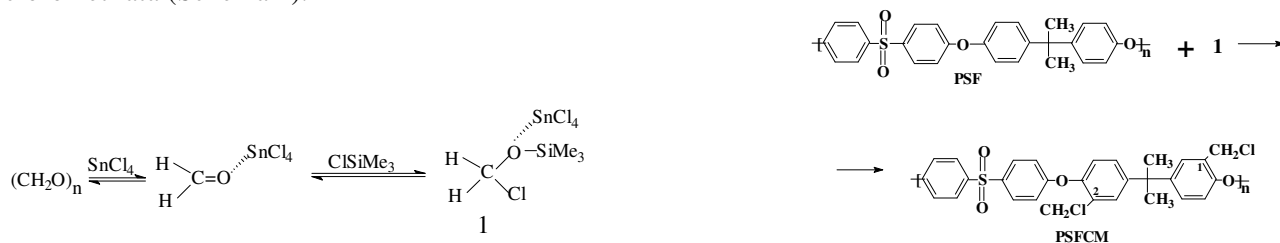
Denumire chimica	Firma	Acronim	Metoda de purificare
Polisulfona UDEL 3500*	Union Carbide	PSF	A fost purificata inainte de a fi clorometilata prin reprecipitari din cloroform si uscata la vacuum timp de 24 ore la 40°C
Paraformaldehida	Fluka	-	-
Trimetilclorosilan	Fluka	Me <sub>3</sub> SiCl	S-a folosit fara o purificare prealabila
Tetraclorura de staniu	Fluka	SnCl <sub>4</sub>	S-a folosit fara o purificare prealabila
Cloroform p.a.	Fluka	CHCl <sub>3</sub>	A fost spalata cu apa distilata intr-o palnie de separare, uscat pe Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anhidru, apoi distilat
Polisulfona clorometilata	S-a obtinut in laborator	PSFCM	A fost purificata prin precipitari repetate din cloroform si uscata la vacuum timp de 24 ore la 40°C
Dimetilformamida	Fluka	DMF	A fost distilata la vid de pe P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pentru indepartarea apei si realizarea unui pH aproximativ neutru
Dimetilbutilamina	Fluka	DMBA	S-a folosit fara o purificare prealabila
Alcool metilic p.a.	Chemical Company		S-a folosit fara o purificare prealabila
Eter etilic p.a.	Chemical Company		S-a folosit fara o purificare prealabila
Polisulfona cu grupe cuaternare	S-a obtinut in laborator	PSFQ	A fost purificata prin solvire in N,N-dimetilformamida (DMF) si precipitare in eter etilic

\* Denumirea IUPAC poli[oxi-1,4-fenilensulfonil -1,4-fenileneoxi-1,4-fenilen (1-metiletiliden) -1,4-fenilen]

## 1.3. Sinteza polisulfonelor functionalizate cu dimetilalchil amine

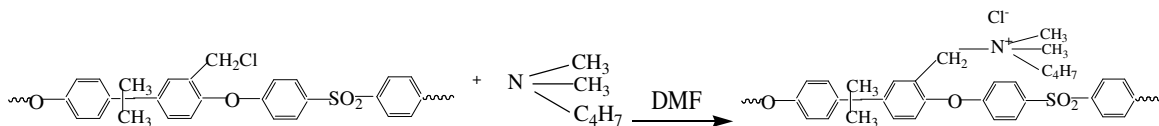
Strategia de sinteza presupune controlul flexibilitatii lantului si a mobilitatii segmentelor prin incorporarea de grupe functionale reactive. Polisulfona cu cicluri aromatice a fost functionalizata printr-o reactie de clorometilare (temperatura reactiei 50-52°C, timpul de reactie prestabilit 74 ore), cand s-au introdus grupe clorometilenice, -CH<sub>2</sub>Cl,

la un nucleu aromatic al lantului macromolecular, obtinandu-se astfel grupe functionale cu reactivitate marita, deci un polimer intermediar pentru sinteza altor grupe functionale in catena laterala a polisulfonei. In reactia de clorometilare s-a folosit un amestec stoichiometric de paraformaldehida si trimetilclorosilan care in prezenta unui catalizator de tip acid Lewis, tetraclorura de staniu ( $\text{SnCl}_4$ ), a format “*in situ*” un agent de clorometilare reactiv, iar cloroformul s-a folosit ca solvent bun pentru polisulfona de plecare si pentru polisulfona clorometilata (Schema 1).



Schema 1.

Reactia de cuaternizare a grupei clorometilenice din catena laterala a polisulfonei s-a realizat la o temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , in DMF folosind un raport molar intre grupele reactive, clorometilenice ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ )/cuaternare - clorura de N,N-dimetilbutilamoniu (DMBA) de 1/1,2, iar timpul de reactie fiind de 10 ore. Structura generala a polimerului cu grupe clorura de dimetilbutilamoniu este prezentata in Schema 2.



Schema 2.

#### 1.4. Confirmarea structurilor polisulfonelor cuaternizate prin analiza elementala, spectroscopie IR, $^1\text{H}$ -RMN

#### 1.5. Teste de solubilitate, GPC

In spectrul FT-IR al polisulfonei clorometilate s-a identificat banda de absorbtie la  $1260\text{ cm}^{-1}$  caracteristica gruparii clorometilenice, de asemenea la  $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  exista o banda de absorbtie care corespunde vibrarii de valenta pentru legatura C-Cl cand atomul de clor este legat de un atom de carbon primar. In spectrul FT-IR ale polisulfonei cu grupe cuaternare de amoniu sintetizata, apar urmatoarele modificari: benzile de absorbtie de la  $1260\text{ cm}^{-1}$  si  $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  dispar, aceasta fiind confirmarea substitutiei atomului de clor cu azotul tertiar, diamina. In domeniul  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  apare o banda de absorbtie larga care este data de vibratiile de valenta ale gruparii  $-\text{OH}$  din moleculele de alcooli, care asociaza prin legaturi de hidrogen. Aceasta banda de absorbtie nu are valoare semnificativa deoarece acesti polimeri sunt higroscopici si pot retine apa chiar in timpul lucrului, fapt ce determina o absorbtie in acest domeniu al lungimilor de unda.

Din analiza spectrelor  $^1\text{H}$ -RMN s-a stabilit ca reactia are loc printr-o substitutie electrophila la ciclul aromatic, asa cum era de asteptat, atat in pozitia 1 a bisfenolului A cand  $GS \leq 1$ , cat si in pozitia 2 cand  $GS \leq 2$  (Schema 1), demonstrand inca odata faptul ca prezenta grupei  $-\text{SO}_2$  inactiveaza ciclul fenil. In spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al PSFCM, alaturi de picurile caracteristice PSF apare un pic la  $\delta = 4,45\text{ ppm}$  pentru cei doi protoni ai grupei  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Continutul de clor din polimerul clorometilat s-a determinat prin metoda Schöninger modificata, iar gradul molar de substitutie s-a calculat cu relatia (1):

$$GS = \frac{M_{US} \times m_{Cl}}{(M_{Cl} \times 100) - (M_{CH_2Cl} \times m_{Cl})} \quad (1)$$

unde:  $M_{US}$  reprezinta masa molară a unitatii structurale a polisulfonei,  $M_{Cl}$  si  $M_{CH_2Cl}$  reprezinta masa atomica a clorului si respectiv a grupării  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $m_{Cl}$  - cantitatea de clor determinata experimental.

Gradului molar de transformare in cazul PSFQ s-a determinat prin titrare potentiometrica a ionilor de clor cu o solutie apoasa  $0,02\text{ N}$  de  $\text{AgNO}_3$ . Continutul de azot s-a determinat prin aplicarea metodei Kjeldhal.

Caracteristicile fizico-chimice ale polisulfonelor functionalizate (polisulfona clorometilata si polisulfona cu grupe de clorura de N,N-dimetilbutilamoniu) sunt prezentate in Tabelul 2.

Tabelul 2. Caracteristicile polisulfonelor functionalizate sintetizate

Cod proba	PSFCM	PSFQ
Continut clor total, Cl (%)	7,42	-
Continutn clor ionic, Cl <sup>-</sup> %	-	5,44
Continut azot, N %	-	2,48
Grad molar de substitutie	1,03	-
Grad molar de cuaternizare	-	≈1 ( $\eta = 98 \%$ )
Masa moleculara medie numerica, $\bar{M}_n$	48 000	28 000
Distributia masei moleculare, $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	2,311	2,64
Solubilitate	Cloroform, DMF, DMSO, NMP	Cloroform, DMF, DMSO, NMP, DMF+alcool metilic, DMF +apa
Spectrul FT-IR, (KBr, cm <sup>-1</sup> )	2990, 2950, 2895 (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 1590, 1510, 1495, 1480, 1410 (aromatic); 1330, 1300 (-SO <sub>2</sub> asim.); <b>1260</b> (C-O-C; <b>CH<sub>2</sub>Cl</b> ); 1150 (-SO <sub>2</sub> sim.); 1015 (aromatic); 875, 855, 840 (1,4-ciclul fenil)	2990, 2950, 2895 (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 1590, 1510, 1495, 1480, 1410 (aromatic); 1330, 1300 (-SO <sub>2</sub> asim.); <b>1250</b> (C-O-C; <b>CH<sub>2</sub>Cl</b> ); 1150 (-SO <sub>2</sub> sim.); 1015 (aromatic); 875, 855, 840 (1,4-ciclul fenil)
Spectrul <sup>1</sup> H-RMN, (CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ - ppm)	7,80–7,65 (m, 4H, aromatic, orto la SO <sub>2</sub> -); 7,40–6,50 (m, 11H, aromatic); <b>4,45</b> (s, 2H, <b>CH<sub>2</sub>Cl</b> ); 1,65 (s, 6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C<)	<b>4,45</b> (s, 2H, - <b>CH<sub>2</sub></b> alaturata azotului cuaternar N <sup>+</sup> ); <b>2,91</b> (3H de la grupa metil de la azotului cuaternar)

Rezultatele expuse arata ca polimerii propusi au fost sintetizati, iar structurile estimate, confirmate prin spectroscopie IR si <sup>1</sup>H-RMN, sunt in concordanta cu activitatile corespunzatoare acestei etape din proiect. Polimerii obtinuti, pentru aplicatii biomedicale, prezinta reactivitate marita, buna solubilitate si abilitate de a forma filme. In consecinta, reprezinta structuri complexe capabile sa realizeze compozite macromoleculare, care sa imbine diferite proprietati specifice favorabile scopului urmarit.

## 2.1. Documentare stiintifica privind proprietatile, utilizarea si importanta compozitelor obtinute in realizarea de biomembrane semipermeabile

Biomaterialele realizate din polisulfone functionalizate, derivati de celuloza, PVA, precum si compozitele lor, contribuie semnificativ la calitatea si eficienta sistemelor ce au in vedere sanatatea lumii. Asadar, interesul pentru acest domeniu de cercetare este justificat atat prin conotatiile sale teoretice – de cercetare fundamentala (studiul interactiunilor dintre polimerii utilizati ca materii prime sau dintre acestia si compusi mic-moleculari imobilizati sau filtrati prin materialul poros, realizarea unor transformari chimice pe compusi macromoleculari, fie in scopul modificarii proprietatilor de transfer prin membrana, fie al reactiei cu compusi biologic activi), dar mai ales practice, impunand abordarea si dezvoltarea sa sistematica.

Conceptul amestecurilor de polimeri reprezinta o alternativa pentru dezvoltarea de noi materiale polimerice avansate cu proprietati optimizate diferite de cele ale componentilor puri. Necesitatea tot mai mare de materiale pentru noi aplicatii impune utilizarea de polimeri cu diverse arhitecturi, inducand proprietati specifice. Printre aceste materiale, acetotalatul de celuloza (CAP) s-a dovedit a fi un biomaterial extrem de versatil, utilizat in diverse domenii de aplicabilitate. Totodata, de mai multe decenii acest material se utilizeaza ca excipient farmaceutic, potential

inhibitor in infectiile umane, virusurile herpetice si alti agenti patogeni cu transmitere sexuala. In consecinta, celuloza si derivatii acesteia ar putea functiona ca material in regenerarea unor mari varietati de tesuturi, putand deveni un biomaterial vital in crearea unei game largi de dispozitive medicale si produse de consum. Pe de alta parte, excelentele proprietati fizice ale alcoolului polivinilic (hidrofilicitate si flexibilitate ridicata, proprietati peliculogene, buna adeziune si stabilitate chimica) il recomanda ca fiind capabil sa imbunatateasca performanta membranele polisulfonice.

**Prin urmare, realizarea de noi compozite - polisulfona functionalizata/polimer natural (CAP) si polimer sintetic (PVA) – utilizate in obtinerea unor membrane semipermeabile, cu performante superioare celor deja cunoscute, adecvate aplicatiilor biomedicale contribuie la dezvoltarea cunoasterii in acest domeniu.**

## **2.2. Obtinerea unor compozite de tipul polisulfone functionalizate/derivati de celuloza**

### **2.3. Obtinerea unor compozite de tipul polisulfone functionalizate/alcool polivinilic**

Sistemele complexe ternare formate din polisulfona functionalizata/polimer natural (CAP)/solvent si polisulfona functionalizata/polimer sintetic (PVA)/solvent au fost realizate si studiate din perspectiva optimizarii caracteristicilor conformationale, termodinamice si morfologice sub influenta diferitilor factori (temperatura, compozitie, concentratie, etc.).

Solutii omogene de polisulfona cuaternizata (PSFQ) si CAP au fost preparate prin dizolvarea in solventul utilizat, si anume, N-metil-2-pirolidona (NMP) si mentinute timp de 24 ore la temperatura camerei. In acelasi timp, solutia de PVA a fost obtinuta prin dizolvare in NMP incalzit la 85°C, urmata de dizolvarea continua intr-o baie de apa la o temperatura constanta de 80°C, sub agitare continua, timp de 7 ore. Ulterior s-a realizat degazarea tuturor solutiilor.

Compozitele PSFQ/CAP si respectiv, PSFQ/PVA au fost preparate prin amestecarea solutiilor omogene, mai sus mentionate, in diferite rapoarte, obtinandu-se astfel diferite compozitii, de exemplu, 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 si 0/100.

### **3.1. Studii privind modificarile conformationale ale polimerilor cu sarcini ionice in amestecuri ternare: viscozimetrie, reologie**

Pentru sistemele propuse spre analiza, formate din polimerii puri (PSFQ, CAP, PVA) si respectiv, amestecurile acestora in diferite compozitii, intr-o prima etapa, s-au realizat studii referitoare la proprietatile lor in solutie. Deoarece de cele mai multe ori procesarea polimerului porneste de la faza de solutie, s-a studiat comportarea viscozimetrie si reologica a acestor sisteme, sub influenta compozitiei, temperaturii si concentratiei, in corelatie cu particularitatile structurale ale fiecarui polimer din amestec. Studiul remarca influenta flexibilitatii/hidrofilicitatii polimerilor implicati si a interactiunilor care apar in sistem.

(A) Datorita complexarii structurii polisulfonei prin modificari chimice si a proprietatilor specifice, metoda experimentală prin intermediul careia s-au discutat proprietatile conformationale ale compozitelor obtinute este viscozimetria, mai bine aplicata sistemelor multicomponente. Prezenta grupelor ionice (cuaternare), prin marimea si natura lor, in structura chimica a polisulfonei de baza, afecteaza proprietatile in solutie ale acesteia; apar astfel modificari conformationale, explicate prin schimbarea dimensiunilor hidrodinamice cu calitatea solventului si natura si compozitia polimerilor.

Importanta cunoasterii viscozitatii intrinseci consta in aceea ca valorile ei permit obtinerea unor proprietati ca, masa moleculara medie viscozimetrie a polimerului dizolvat, forma si dimensiunile medii ale macromoleculii in solutie, parametrul de interactiune polimer-solvent si polimer-polimer, gradul de ramificare, precum si informatii privind compatibilitatea polimerilor in solutie. Din multitudinea ecuatiilor existente pentru determinarea viscozitatii intrinseci au fost utilizate metodele propuse de Huggins (ecuatia (2)) si respectiv, Rao (ecuatia (3)). Ultima ecuatie este recomandata pe un domeniu larg de concentratii si este putin sensibila la erorile experimentale care pot aparea in determinarea viscozitatii relative.

$$\eta_{sp} / c = [\eta]_H + k_H \cdot [\eta]_H^2 \cdot c \quad (2)$$

$$\frac{1}{2([\eta]_{rel}^{1/2} - 1)} = \frac{1}{[\eta]_R c} - \frac{(a-1)}{2.5} \quad (3)$$

unde:  $\eta_{sp}$  - viscozitatea specifica;  $k_H$  - constanta Huggins;  $c$  - concentratia solutiei de polimer;  $\eta_{rel}$  - viscozitatea relativa;  $[\eta]_H$  - viscozitatea intrinseca determinata din ecuatia (2);  $[\eta]_R$  - viscozitatea intrinseca determinata din ecuatia (3);  $a = 1/\Phi_m$  in care  $\Phi_m = \frac{[\eta]}{2,5} c_m$  este fractia volumica maxima la care particulele se pot impacheta si  $c_m$  este concentratia polimerului proprie unui sistem polimer-solvent cand fractia volumica maxima devine egala cu unitatea.

Ecuatiile prezentate au permis determinarea valorilor viscozitati intrinsece,  $[\eta]$ , din panta dreptelor  $\eta_{sp}/c = f(c)$  sau  $1/(2\eta_{rel}^{1/2} - 1) = f(1/c)$ , pentru solutii care au viscozitatea relativa cuprinsa in intervalul  $1,2 < \eta_{rel} < 1,85$ , corespunzator domeniului diluat de concentratii.

Figura 1(a) si (b) evidentiaza dependente liniare, cu panta pozitive, din graficele Huggins pentru CAP si PVA - specifice polimerilor neutri, si pentru amestecurile cu continut mai mic de PSFQ. In cazul polisulfonei cuaternizate (PSFQ) apare o scadere a viscozitatii reduse cu cresterea concentratiei polimerului si o crestere brusca a lui  $\eta_{sp}/c$  in domeniul concentratiilor mici - comportament specific polielectrolitilor. Efectul de polielectrolit este datorat expansiunii lantului poliionului, care determina intensificarea progresiva a disocierii grupelor ionizabile cu descresterea concentratiei, intensificandu-se interactiunile intramoleculare repulsive intre grupele ionizate, si anume, intre grupele de amoniu atasate lantului polimeric. Pe de alta parte, viscozitatea redusa se modifica cu schimbarea compozitiei amestecurilor de polimeri. Astfel, partea (a) si (b) a Figurii 1 reflecta influenta compozitiei amestecurilor de polimeri asupra lui  $\eta_{sp}/c$ , observandu-se o scadere prin adaugare de polimer neutru in sistemul ternar (CAP, respectiv, PVA).

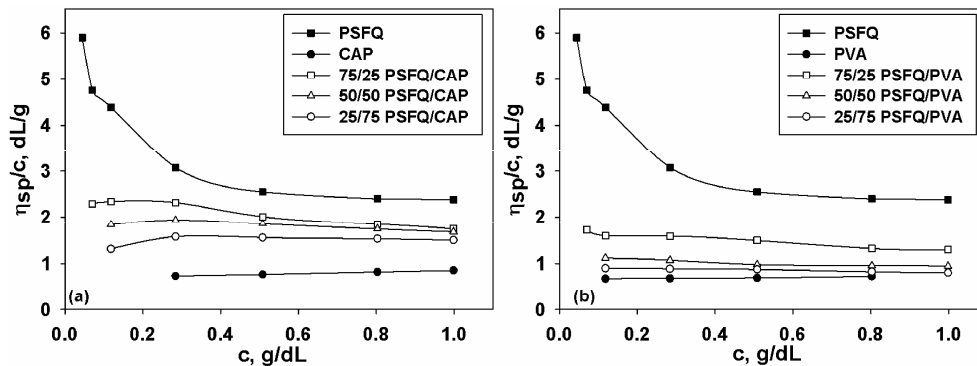


Figura 1. Graficul Huggins pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii, la 25°C

S-a aplicat aproximatia Rao (ecuatia (3)), in scopul determinarii viscozitatii intrinsece cu erori minime din dependenta  $\frac{1}{2(\eta_{rel}^{1/2} - 1)} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ . Figura 2 exemplifica graficul Rao pentru sistemele studiate la 25°C. Din panta dreptelor obtinute s-a determinat viscozitatea intrinseca,  $[\eta]$ .

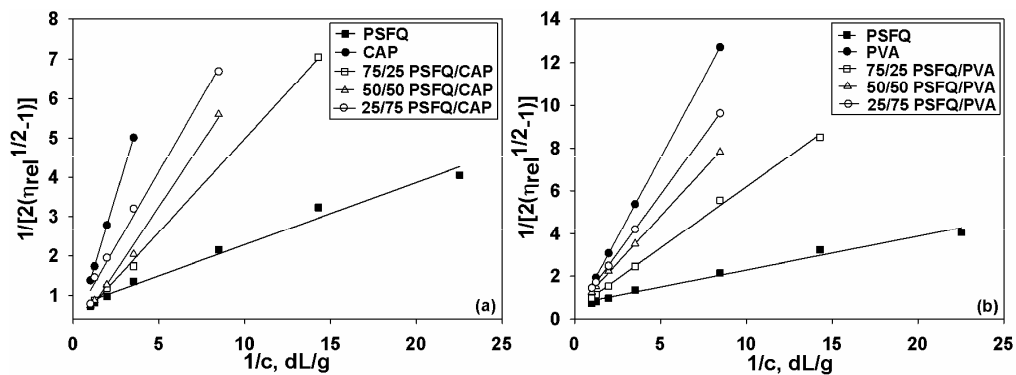


Figura 2. Graficul Rao pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii, la 25°C

S-a constatat ca, valorile viscozitatii intrinseci pentru sistemele studiate sunt influentate de natura polimerilor (neutru si/sau polielectrolit) si implicit de compozitia amestecului de polimeri. Influenta compozitiei sistemelor binare de polimeri PSFQ/CAP si PSFQ/PVA asupra viscozitatii intrinseci este prezentata in Figura 3. Efectul cumulativ al caracteristicilor structurale ale polimerilor din amestec altereaza impachetarea lanturilor si determina cresteri ale dimensiunilor polimere in solutie. Se observa ca, dimensiunile ghemului polimeric in solutie, cresc cu cresterea continutului de polimer ionic (cu cresterea densitatii speciilor ionice) si de asemenea, cresc cu scaderea flexibilitatii polimerului din amestec (CAP mai putin flexibil decat PVA).

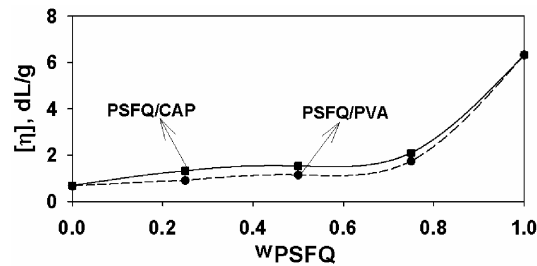


Figura 3. Variatia viscozitatii intrinseci cu fractia de masa a PSFQ pentru amestecurile PSFQ/PVA si PSFQ/CAP la 25°C

**(B)** Rezultatele obtinute din studiul comportarii la curgere si proprietatilor viscoelastice evidentiaza procesele structurale care influenteaza viscozitatea dinamica si viscoelasticitatea sistemelor polimere studiate cu diferite caracteristici hidrofile/hidrofobe si flexibilitati/ridgiditati specifice. Prin urmare, tipul de interactiuni, particularitatile structurale ale polimerilor din amestec, precum si compozitia amestecurilor de polimeri modifica functiile reologice, evidentind orientarea sau mobilitatea segmentelor de lant in domeniul de forfecare.

Investigatiile realizate in solutie, utilizand ca solvent NMP, au relevat urmatoarele aspecte, conform Figurilor 4 si 5:

- PSFQ manifesta un comportament ne-Newtonian (fluidificare) care apare pe intreg domeniul de viteze de forfecare, in schimb pentru CAP apar doua regiuni, si anume, regiunea corespunzatoare fenomenului de fluidificare prezenta in domeniul vitezelor de forfecare mici si apoi domeniul Newtonian (platou) la viteze de forfecare mari; exceptie prezinta solutiile de PVA care manifesta o comportare Newtoniana pe tot domeniul de viteze de forfecare aplicat (Figura 4);

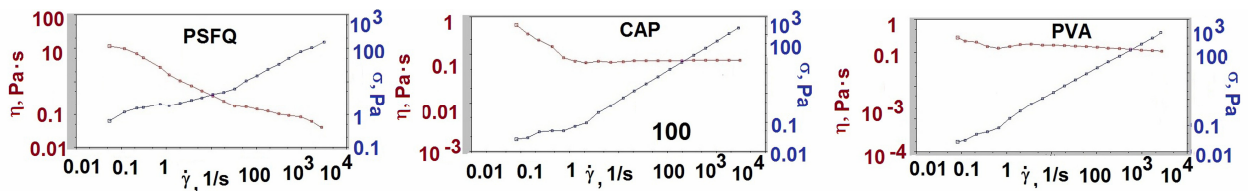


Figura 4. Comportarea la curgere a polimerilor puri (PSFQ, CAP, PVA) evidentiata din dependenta viscozitatii dinamice,  $\eta$ , functie de viteza de forfecare,  $\dot{\gamma}$ , la 25°C

- domeniul ne-Newtonian devine mai putin pronuntat pe masura ce creste cantitatea de CAP din amestecul PSFQ/CAP (Figura 5(a)), si respectiv, PVA in cazul amestecurilor PSFQ/PVA, (Figura 5 (b));
- valorile viscozitatilor dinamice sunt influentate de impiedicarile sterice induse de grupele  $-SO_2$  (din PSFQ) si grupele ftaloil (din CAP), astfel, se obtin valori mai mari pentru componentii care prezinta o flexibilitate mai redusa (CAP) si amestecurile corespunzatoare (PSFQ/CAP), comparativ cu PVA (flexibilitate marita), si respectiv, amestecurile PSFQ/PVA – (rezultate care sunt in concordanta cu datele obtinute in regim diluat - viscozimetrie);
- pe de alta parte, caracteristicile hidrofile si/sau hidrofobe ale polimerilor influenteaza compatibilitatea in NMP, generand restructurari moleculare in solutie, sub influenta interactiunilor specifice, fenomenelor de asociere si legaturilor de hidrogen.

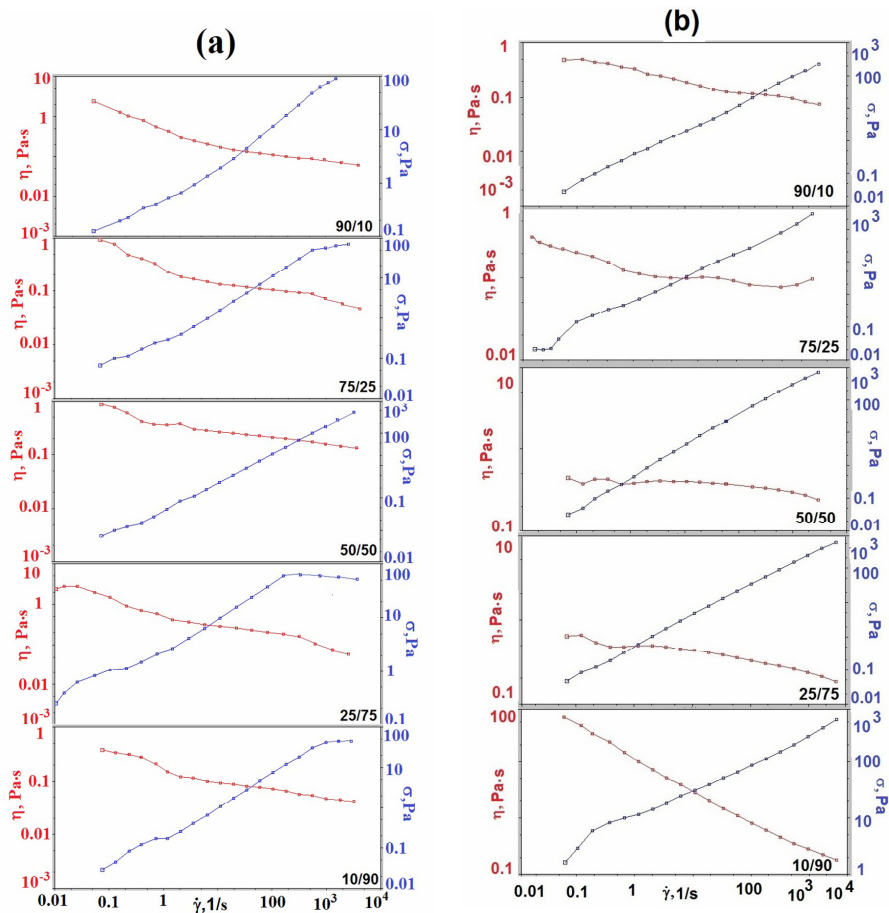


Figura 5. Comportarea la curgere evidentiata din dependenta viscozitatii dinamice,  $\eta$ , functie de viteza de forfecare,  $\dot{\gamma}$ , pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii, la 25°C

Efectul structurii chimice (hidrofobicitate si flexibilitate) si compozitiei amestecurilor de polimeri asupra proprietatilor viscoelastice este reflectat in mobilitatea segmentelor in campul forfecarii. Din rezultatele obtinute pentru sistemele ternare studiate (Figurile 6 si 7) se constata ca:

- pentru toate amestecurile studiate, in domeniul frecventelor mici, modulul viscos ( $G''$ ) este mai mare decat cel elastic ( $G'$ ) ca urmare a pierderii viscoase nerecuperabile – comportare caracteristica lichidelor viscoelastice, in timp ce la frecvente mari, modulul elastic devine mai mare decat cel viscos (Figurile 6 si 7);

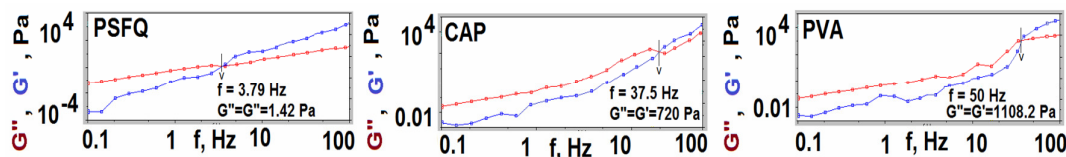


Figura 6. Variatia modulilor viscosi si elastici functie de frecventa oscilatorie pentru polimerii puri in NMP la 25°C

- modulii elastici si viscosi se supun legii de puteri functie de frecventa, unde exponentii de aproximativ 2 si, respectiv, 1, sunt caracteristici fluidelor viscoelastice;
- trecerea de la domeniul viscos la cel elastic, definita prin  $G' = G''$ , are loc la frecvente cu atat mai mari cu cat flexibilitatea catenei polimere creste, respectand urmatoarea ordine, PVA > CAP > PSFQ (Figura 6);
- se poate remarca faptul ca frecventele de suprapunere ( $G' = G''$ ) prezinta valori mai mari atunci cand in amestec continutul de CAP (Figura 7(a)) si respectiv, PVA (Figura 7(b)) creste; in consecinta,



particularitatile structurale ale polimerilor din amestec influenteaza tranzitia viscoelastica. Aceste rezultate sunt datorate interactiunilor specifice, fenomenelor de asociere si structurale prezente in sistemele ternare.

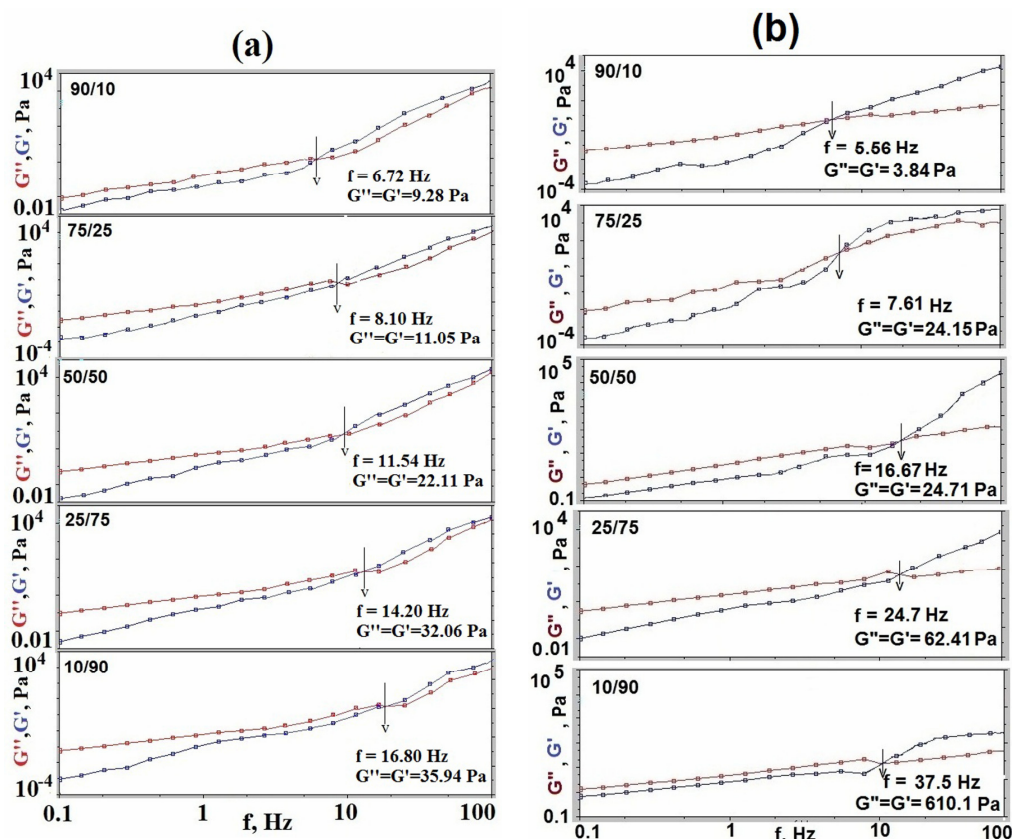


Figura 7. Variatia modulilor viscosi si elastici functie de frecventa oscilatorie pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii, la 25°C

**Concluziile prezentului studiu contribuie la selectarea compozitiilor optime ale amestecurilor utilizate, prin optimizarea proprietatilor obtinute, in vederea realizarii de membrane bioactive performante cu porozitate controlata.**

Rezultatele discutate, corespunzatoare obiectivelor propuse pentru Etapa I - 2013, reprezinta parte din continutul unor lucrari stiintifice.

#### Capitol de carte:

1. Adina Maria Dobos, Mihaela Dorina Onofrei, Silvia Ioan, Liquid Crystals and Cellulose Derivatives Composites, In: Biocompozite: Fundamentals to Industrial Applications, Ed. Apple Academic Press, Exclusive worldwide distribution by CRC Press, a Taylor & Francis Group, 2013 (**acceptat**).

#### Articole:

1. Anca Filimon, Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Impact of Association Phenomena on the Thermodynamic Properties of Modified Polysulfones in Solutions, *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 52, 1-16, 2013, DOI: 10.1080/00222348.2012.716326.
2. Mihaela Dorina Onofrei, Adina Maria Dobos, Iuliana Stoica, Niculae Olaru, Liliana Olaru, Silvia Ioan, Lyotropic Liquid Crystal Phases in Cellulose Acetate Phthalate/Hydroxypropyl Cellulose Blends, *Journal of Polymer and the Environment*, DOI 10.1007/s10924-013-0618-7, 2013 (**acceptata**).
3. Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Valentina Elena Musteata, Silvia Ioan, Dielectric Relaxation and AC-conductivity of Modified Polysulfones with Chelating Groups, *Journal of Solid State Electrochemistry*, DOI: 10.1007/s10008-013-2323-9, 2013 (**acceptata**).

4. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Iuliana Stoica, Rheological and Morphological Characteristics of Some Polysulfones Induced by the Presence of Polyvinyl Alcohol, *Polymer International*, 2013 (in evaluare).

**Articole publicate in reviste ale manifestarilor stiintifice internationale:**

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Improve Performance of the Polysulfone Membranes Induced by Presence of Polyvinyl Alcohol, Proceedings of 4rd International Conference, Research People and Actual, Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, ISSN 1313-7735, Vol. 2, 77-81, 2013.
2. Luminita-Ioana Buruiana, Ecaterina Avram, Adriana Popa, Silvia Ioan, Microarchitecture of Quaternized Polysulfone/Poly(vinylidene fluoride) Blend for Scaffolds in Tissue Engineering, Proceedings of 4rd International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, ISSN 1313-7735, Vol. 2, 67-71, 2013.
3. Adina Maria Dobos, Mihaela-Dorina Onofrei, Silvia Ioan, Isotropic and Anisotropic Phases in Cellulose Liquid Crystalline Solutions, Proceedings of 4rd International Conference, Research People and Actual, Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, ISSN 1313-7735, Vol. 2, 95-99, 2013.
4. Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Valentina Elena Musteata, Silvia Ioan, Dielectric Properties of New Polysulfones with Chelating Groups, Proceedings of 4rd International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, ISSN 1313-7735, Vol. 2, 100-104, 2013

**Comunicari:**

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Improve Performance of the Polysulfone Membranes Induced by Presence of Polyvinyl Alcohol, 4rd International Conference, Research People and Actual, Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, 12-16 Iunie 2013.
2. Luminita-Ioana Buruiana, Ecaterina Avram, Adriana Popa, Silvia Ioan, Microarchitecture of Quaternized Polysulfone/Poly(vinylidene fluoride) Blend for Scaffolds in Tissue Engineering, 4rd International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, 12 – 16 Iunie 2013.
3. Adina Maria Dobos, Mihaela-Dorina Onofrei, Silvia Ioan, Isotropic and Anisotropic Phases in Cellulose Liquid Crystalline Solutions, 4rd International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, 12 – 16 Iunie 2013.
4. Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Valentina Elena Musteata, Silvia Ioan, Dielectric Properties of New Polysulfones with Chelating Groups, 4rd International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, Lozenec, Bulgaria, 12 – 16 Iunie 2013.
5. Adina Maria Dobos, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Factors Controlling the Transport Phenomena in Quaternized Polysulfones/Polyvinyl Alcohol Solution, 18<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE, Sinaia, Romania, 4 – 8 Septembrie 2013.
6. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Impact of Polyvinyl Alcohol Additive on the Conformational Properties of Functionalized Polysulfone, 18<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE, Sinaia, Romania, 4 – 8 Septembrie 2013.

**Postere:**

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Effect of Polyvinyl Alcohol Additive on the Morphological Characteristics of Functionalized Polysulfone Membrane, 15<sup>th</sup> International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM-1, Bucuresti, Romania, 11 – 13 Septembrie 2013.
2. Mihaela Dorina Onofrei, Adina Maria Dobos, Silvia Ioan, Characterization of Cellulose Acetate Phthalate/Ethylcellulose Films by Thermal Analysis and FTIR Spectroscopy, , 15th International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM-1, Bucuresti, Romania, 11 – 13 Septembrie 2013.
3. Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Iuliana Stoica, Silvia Ioan, Conformational Properties of Quaternized Polysulfone for Specific Applications, 15<sup>th</sup> International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM-1, Bucuresti, Romania, 11 – 13 Septembrie 2013.

Director proiect,

*A Filimon*