

Raport stiintific sintetic
privind implementarea proiectului in perioada 2013 - 2014

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, ¹H-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 propuse pentru etapa II - 2014:

Obiectiv 4. *Caracterizarea filmelor obtinute din compozite/amestecuri pe baza de polisulfone functionalizate*

- Activitati:**
- 4.1. Stabilirea balantei hidrofob/hidrofil prin studiul tensiunilor de suprafata si al energiilor libere de hidratare;
 - 4.2. Determinari ale limitelor de absorbtie, ale proprietatilor dielectrice si conductometrice intr-un interval larg de frecvente si temperaturi.

Obiectiv 5. *Optimizari ale proprietatilor in solutie si in stare solida pentru obtinerea unor membrane compozite semipermeabile*

- Activitati:**
- 5.1. Stabilirea unor aditivi in scopul reglarii hidrofilicitatii si cresterii performantei membranelor semipermeabile.

Obiective si activitati realizate. Toate activitatile propuse pentru aceste etape au fost realizate si sunt prezentate succint in acest raport.

Proiectul se bazează pe ideea de structură complexă și combină noi concepte fizico-chimice și structurale în scopul elaborării și caracterizării unor biomateriale polimerice compozite cu proprietăți specifice și superioare polimerilor convenționali, necesare în aplicații medicale. Prin urmare, tema de cercetare a proiectului vizează obținerea de noi biomateriale polimerice compozite - polisulfone funcționalizate/polimer natural și polisulfone funcționalizate/polimer sintetic, urmărindu-se proprietățile fizico-chimice ale acestora, în vederea utilizării ca membrane semipermeabile performante în biomedicină.

Proiectul de cercetare desfășurat în perioada 2013 - 2014 cuprinde trei direcții principale:

1. *Sinteza unor noi polisulfone funcționalizate conținând grupe cuaternare de amoniu și realizarea unor compozite pe baza de polisulfone funcționalizate cu proprietăți optime în bioaplicații (Obiective 1 și 2).*
2. *Studii privind modificările conformationale ale polimerilor cu sarcini ionice în amestecuri ternare (evaluate experimental prin viscozimetrie, reologie), influențate de particularitățile structurale ale polimerilor din amestec, concentrația și compoziția amestecurilor de polimeri (Obiectiv 3 – partial).*
3. *Obținerea și caracterizarea filmelor compozite cu hidrofilicitate și porozitate controlate pentru aplicații biomedicale, ținând cont de transparența și proprietățile peliulogene ale polimerilor utilizați (Obiectiv 4 și 5 – partial).*

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

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.^{1,2}

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 antivirali³⁻⁶. Se cunoaste ca, datorita proprietatilor optice, mecanice si chimice favorabile, precum si proprietatilor peliculogene, 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 cotidiene⁷⁻⁹.

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, microorganisme, celule, etc.), suporturi pentru regenerare tisulara, obtinerea de proteze, membrane pentru dializa, medii filtrante, schimbatori de ioni, etc¹⁰⁻¹⁵. 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 polimeric¹⁶⁻¹⁸. Pentru a rezolva aceasta problema se urmareste imbunatatirea proprietatilor biomaterialului prin modificarea chimica^{19,20}. 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^{9,21}. 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^{22,23}, imbunatatirea hidrofilicitatii si proprietatilor antimicrobiene⁴⁻⁶. Prin urmare, acesti polimeri prezinta multiple aplicatii, ca biomateriale si membrane semipermeabile utilizate in biotehnologie, medicina, industria alimentara, etc²⁴⁻²⁹.

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 (propane 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.

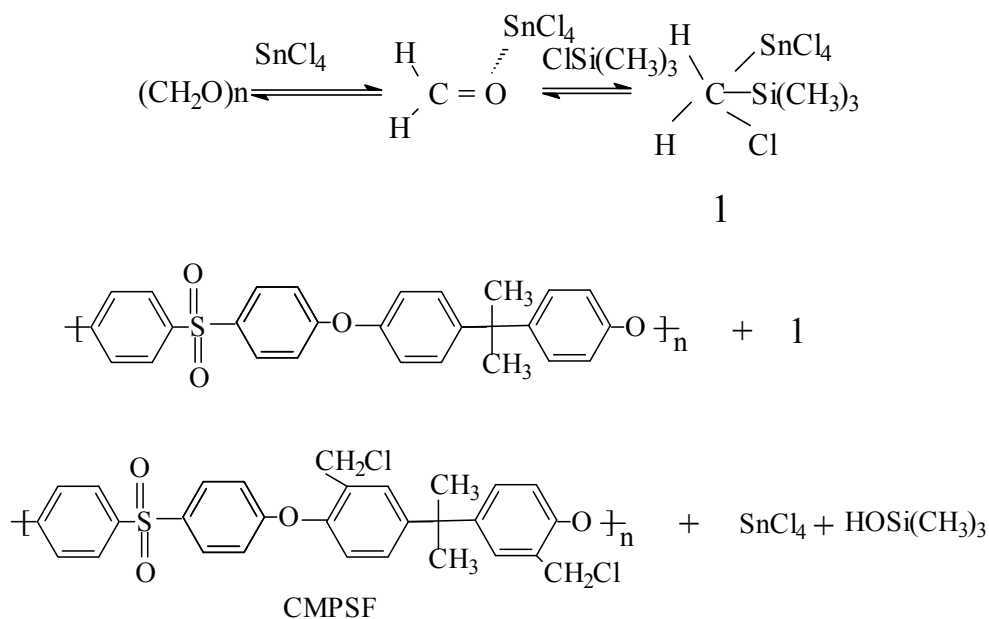
Tabelul 1. Materiale utilizate pentru obtinerea polisulfonelor functionalizate si metodele de purificare

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 ₃ SiCl	S-a folosit fara o purificare prealabila
Tetraclorura de staniu	Fluka	SnCl ₄	S-a folosit fara o purificare prealabila
Cloroform p.a.	Fluka	CHCl ₃	A fost spalata cu apa distilata intr-o palnie de separare, uscat pe Na ₂ SO ₄ 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 ₂ O ₅ 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 solvare 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]

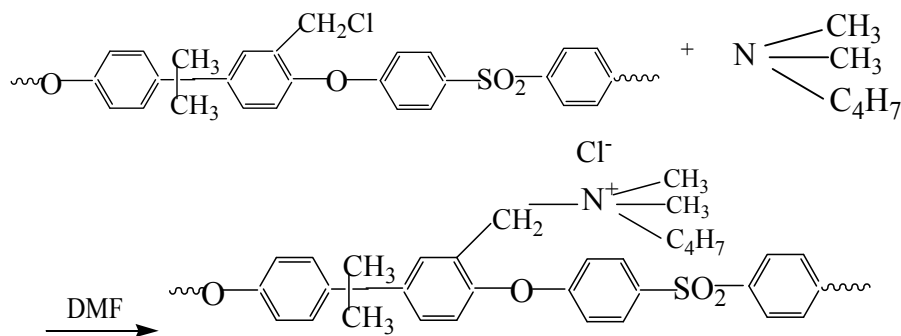
1.3. Sinteza polisulfonelor functionalizate cu dimetilalchil amine

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, -CH₂Cl, 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 (SnCl₄), 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. Mecanismul de reactie al polisulfonei functionalizate prin clorometilate

Reactia de cuaternizare a grupeii clorometilenice din catena laterala a polisulfonei s-a realizat la o temperatura de 80 °C, in DMF folosind un raport molar intre grupele reactive, clorometilenice (-CH₂Cl)/ 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. Reactia de sinteza a polisulfonei cuaternizate

1.4. Confirmarea structurilor polisulfonelor cuaternizate prin analiza elementală,

spectroscopie IR, ¹H-RMN

1.5. Teste de solubilitate, GPC

În spectrul FT-IR al polisulfonei clorometilate s-a identificat banda de absorbție la 1260 cm⁻¹ caracteristică grupării clorometilenice, de asemenea la 660-670 cm⁻¹ există o bandă de absorbție care corespunde vibrației de valență pentru legătura C-Cl, când atomul de clor este legat de un atom de carbon primar.

În spectrul FT-IR al polisulfonei cu grupe cuaternare de amoniu sintetizată, apar următoarele modificări: benzile de absorbție de la 1260 cm⁻¹ și 660-670 cm⁻¹ dispar, aceasta fiind confirmarea substituției atomului de clor cu azotul terțiar - diamina. În domeniul 3100-3500 cm⁻¹ apare o bandă de absorbție largă care este dată de vibrațiile de valență ale grupării -OH din moleculele de alcooli care asociază prin legături de hidrogen. Această bandă de absorbție nu are valoare semnificativă deoarece acești polimeri sunt higroscopici și pot reține apă chiar în timpul lucrului, fapt ce determină o absorbție în acest domeniu al lungimilor de undă.

Din analiza spectrelor ¹H-RMN s-a stabilit că reacția are loc printr-o substituție electrofilă la ciclul aromatic, așa cum era de așteptat, atât în poziția 1 a bisfenolului A când $GS \leq 1$, cât și în poziția 2 când $GS \leq 2$ (Schema 1), demonstrând încă odată faptul că prezenta grupei -SO₂ inactivează ciclul fenil. În spectrul ¹H-RMN al PSFCM, alături de picurile caracteristice PSF apare un pic la $\delta = 4,45$ ppm pentru cei doi protoni ai grupei -CH₂Cl.

Conținutul de clor din polymerul clorometilat s-a determinat prin metoda Schöniger modificată, iar gradul molar de substituție s-a calculat cu ecuația (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 $-CH_2Cl$, 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 N de $AgNO_3$. Continutul de azot s-a determinat prin aplicarea metodei Kjeldhal.

Caractisticile fizico-chimice ale polisulfonelor functionalizate (polisulfona clorometilata si polisulfona cu grupe 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 ⁻ %	-	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	29 000	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 ⁻¹)	2990, 2950, 2895 (CH ₃ , CH ₂); 1590, 1510, 1495, 1480, 1410 (aromatic); 1330, 1300 (-SO ₂ asim.); 1260 (C–O–C; CH₂Cl); 1150 (-SO ₂ sim.); 1015 (aromatic); 875, 855, 840 (1,4-ciclul fenil)	2990, 2950, 2895 (CH ₃ , CH ₂); 1590, 1510, 1495, 1480, 1410 (aromatic); 1330, 1300 (-SO ₂ asim.); 1250 (C–O–C; CH₂Cl); 1150 (-SO ₂ sim.); 1015 (aromatic); 875, 855, 840 (1,4-ciclul fenil)
Spectrul ¹ H-RMN, (CDCl ₃ , δ - ppm)	7,80–7,65 (m, 4H, aromatic, orto la SO ₂ -); 7,40–6,50 (m, 11H, aromatic); 4,45 (s, 2H, CH₂Cl); 1,65 (s, 6H, (CH ₃) ₂ C<)	4,45 (s, 2H, - CH₂ alaturata azotului cuaternar N ⁺ ; 2,91 (3H de la grupa metil de la azotului cuaternar)

Rezultatele prezentate arata ca polimerii propusi au fost sintetizati, iar structurile estimate, confirmate prin spectroscopie IR si ¹H-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.

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

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^{10,30-44}.

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^{45,46}. Printre aceste materiale, acetofalatul de celuloza (CAP) s-a dovedit a fi un biomaterial extrem de versatil, utilizat in diverse domenii de aplicabilitate⁴⁷⁻⁵¹. In acest context, 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 polisulfonice⁴⁸⁻⁵⁷.

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.

Obiectiv 3: *Caracteristici conformationale ale compozitelor polisulfonice*

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 viscozimetrica 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 efectele cumulative ale interactiunilor specifice, dezvoltate prin interactiuni electrostatice, legaturi de hidrogen si fenomene de asociere, care apar in sistem. In plus, interactiunile mentionate mai sus indica compatibilitatea acestor polimeri pe un domeniu larg de compozitie.

Acest studiu investigheaza functii hidrodinamice din perspectiva unor teorii nou emise si analizeaza alegerea optima a compozitie amestecurilor de polimeri pentru aplicatii specifice in domeniul biomedical.

(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 viscozimetrica a polimerului dizolvat, forma si dimensiunile medii ale macromoleculi 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: η_{sp} - viscozitatea specifica; k_H - constanta Huggins; c - concentratia solutiei de polimer; η_{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 intrinseci, $[\eta]$, 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.

Examinarea graficelor Huggins (Figura 1) pentru componentele pure, PSFQ, CAP, PVA, precum si pentru amestecurile lor la diferite compozitii, PSFQ/CAP si PSFQ/PVA, in NMP indica balanta intre fortele care actioneaza in sistemele complexe polimerice pe un domeniu larg de concentratie. In general, cresterea viscozitatii se datoreaza repulsiile electrostatice dintre grupurile ionice si/sau interactiunile intermoleculare,

in timp ce scaderea viscozitatii este rezultatul interactiunilor intramoleculare. In plus, diferite caracteristici ale polimerilor din sistem, raporturile lor de amestecare si solventul utilizat influenteaza interactiunile specifice stabilite intre componentele sistemelor complexe polimerice si, prin urmare, comportamentul viscozimetric.

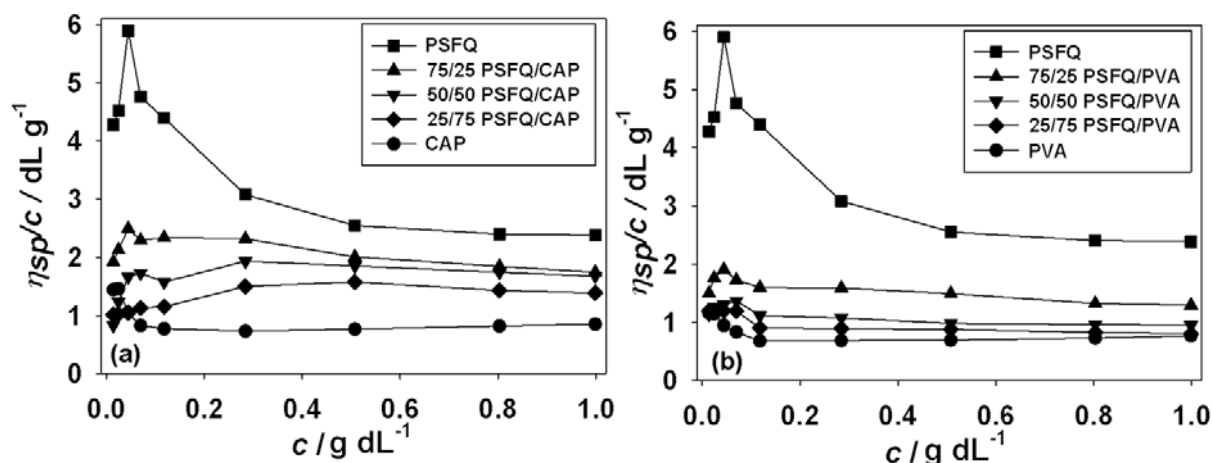


Figura 1. Graficul Huggins pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA in NMP la diferite compozitii si 25 °C

In acord cu aceste observatii, un efect clar de polielectrolit, si anume o curbura ascendenta bine definita s-a observat pentru PSFQ, cauzata de disocierea progresiva a grupelor ionizabile pe masura ce concentratia scade si, prin urmare, intensificarea interactiunilor intramoleculare repulsive intre grupele ionizate (grupele de amoniu) raspandite de-a lungul lantului principal. Mai mult, Figura 1 ilustreaza influenta compozitiei amestecurilor de polimeri functie de segmentul neutru si de grupele incarcate. Astfel, un continut mai mare de unitati cuaternare in amestecurile de polimeri a determinat o crestere a viscozitatii, ceea ce inseamna o crestere a dimensiune ghemului polimeric in solutie. Acest efect rezulta din repulsiile electrostatice mari si impedimentele sterice cumulative care au cauzat un volum hidrodinamic mai extins si o crestere a interactiunilor de respingere la lunga distanta.

Pe domeniul diluat de concentratie, unde conditia $1,25 < \eta_{rel} < 1,9$ este respectata, CAP si PVA au prezentat un comportament neutru, si amestecurile PSFQ/CAP si PSFQ/PVA cu continut scazut de PSFQ au manifestat un efect polielectrolitic diminuat. Dimpotriva, se stie ca, in regiunea concentratiilor scazute de polimer, pentru care valorile viscozitatii relative sunt mai mici ca 1,2, variatia viscozitatii reduse prezinta abateri (deviatii in sus sau in jos) de la dependenta liniara data de ecuatia Huggins; fapt care face dificila evaluarea viscozitatii intrinseci prin extrapolare la concentratia de polimer zero. Conform literaturii^{58,59}, anomalie de viscozitate observate in domeniul de concentratie extrem de diluat sunt datorate fenomenelor de adsorbție produse pe suprafata peretelui viscozimetrului; efect important pentru polimerii cu grupe polare. Efectul interactiunilor intramoleculare solvent-solvent sau polimer-polimer ar putea determina adsorbția moleculelor de polimer pe peretele capilarei viscozimetrului, in acord cu unele rezultate recente obtinute

pentru solutii de polivinil alcool in apa⁶⁰. Interactiunile dintre lanturile polimere la concentratii foarte scazute de polimer pot fi explicate prin miscarea lanturilor, datorita fluxului solutiei sau a miscarii browniane. In plus, discontinuitatea ascutita observata ar putea fi atribuita modificarilor conformationale ale polimerilor.

Deviatia de la liniaritate, raportata in domeniul de concentratie diluat poate fi eliminata prin aplicarea aproximatiei Rao (ecuatia (3)), in scopul determinarii viscozitatii intrinseci 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, $[\eta]_R$.

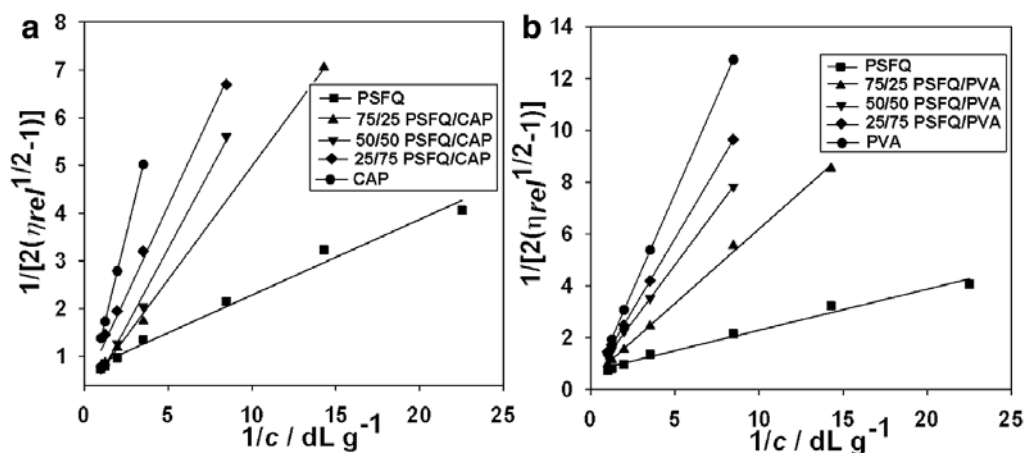


Figura 2. Graficul Rao pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii si 25 °C

In plus, ecuatia Wolf (ecuatia (4)) este aplicabila atat solutiilor de polielectroliti, cat si polimerilor neutri pe domenii de concentratie suficient de scazute.

$$\ln \eta_{rel} = \frac{c \cdot [\eta]_W + B \cdot c \cdot [\eta]_W \cdot [\eta]^\bullet}{1 + B \cdot c \cdot [\eta]_W} \quad (4)$$

unde: B reprezintă parametru hidrodinamic de interactiune si $[\eta]^\bullet$ este volumul hidrodinamic specific.

Datele experimentale fitate conform ecuatiei Wolf (Figura 3) au permis evaluarea viscozitatii intrinseci, $[\eta]_W$, precum si a parametrilor hidrodinamici, $[\eta]^\bullet$ si B (Tabelul 3).

S-a constatat ca, parametrii viscozimetriici obtinuti pentru sistemele studiate sunt influentati de natura polimerilor (neutru si/sau polielectrolit) si, implicit de compozitia amestecului de polimeri. Volumul hidrodinamic specific hidrodinamic, $[\eta]^\bullet$, care reflecta influenta densitatii de sarcina, prezinta valoare maxima pentru PSFQ si apoi scade, pe masura ce se adauga polimer neutru in sistem. Prin urmare, odata cu cresterea continutului de CAP sau PVA la solutia de PSFQ, volumul hidrodinamic specific devine zero. Mai

mult decat atat, pentru amestecurile cu un continut mai ridicat de PVA (peste 0,5 fractie de volum a PVA-ului), $[\eta]^*$ s-a dovedit a fi egal cu zero, deoarece masele moleculare ale PSFQ si PVA au valori apropiate, astfel ca efectul masei asupra volumului specific hidrodinamic a fost considerat ca fiind minim.

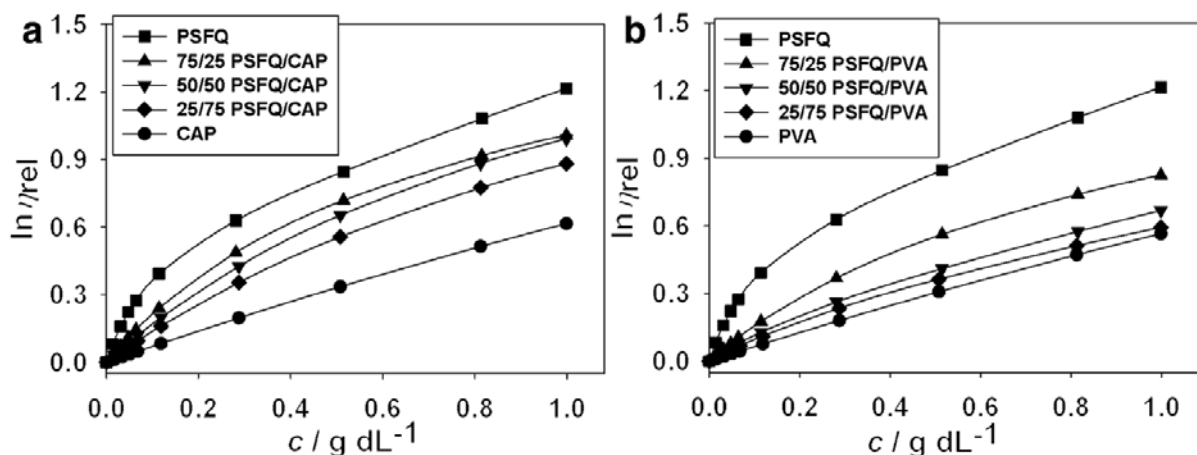


Figura 3. Graficul Wolf pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii si 25 °C

Tabelul 3. Parametrii viscozimetrici evaluati conform ecuatiei Wolf pentru amestecurile PSFQ/CAP si PSFQ/PVA in NMP la 25 °C

Sistem	ϕ_1	$[\eta]_W$ (dL g ⁻¹)	$[\eta]^*$ (dL g ⁻¹)	B
PSFQ/CAP/NMP	1	6,496	0,671	1,490
	0,75	2,473	0,204	0,655
	0,5	1,720	0,92	-1,049
	0,25	1,418	0,140	-0,138
	0	0,715	0	0,225
PSFQ/PVA/NMP	0,75	1,758	0,141	0,774
	0,5	1,205	0,040	0,658
	0,25	0,961	0	0,611
	0	0,653	0	0,236

Pentru sistemele multicomponente polimer/polimer/solvent, dependenta viscozitatii intrinseci, $[\eta]$, de compozitia amestecului este complexa, fiind influentata de schimbarile conformationale ale fiecarui tip

de polimer din amestec, precum si de interactiunile termodinamice sau hidrodinamice dintre polimeri. Prin urmare, valorile viscozitatii intrinseci sunt afectate de densitatea de sarcina a radicalul alchil al PSFQ, compozitia amestecurilor de polimeri si, de asemenea, de solventul utilizat. Mai mult, este evident ca, proprietatile viscozimetrice sunt influentate de caracteristicile polimerilor care limiteaza compatibilitatea si stabilesc domeniul de compatibilitate al polimerilor din amestec. In consecinta, conform acestor afirmatii, pe baza datelor viscozimetrice obtinute, amestecurile PSFQ/CAP si PSFQ/PVA in NMP prezinta o miscibilitate scazuta pe intreg domeniul de compozitiei, ca urmare al competitiei dintre diferite interactiuni termodinamice (Figura 4 (a)).

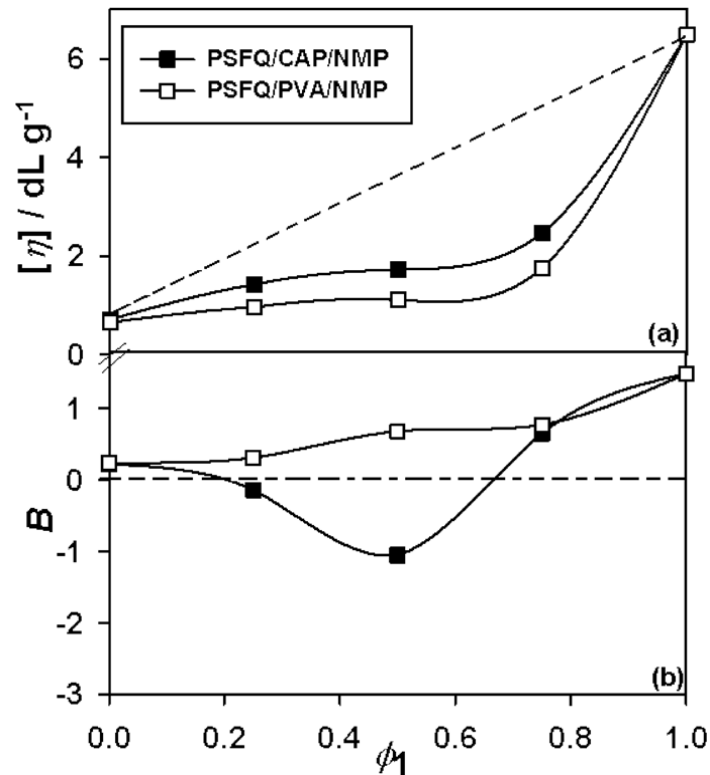


Figura 4. Variatia viscozitatii intrinseci si a parametrului hidrodinamic de interactiune, B, cu fractia de PSFQ pentru amestecurile PSFQ/PVA si PSFQ/CAP la 25 °C. Linia punctata din partea (a) a figurii corespunde principiului aditivitatii: $[\eta]_m^{id} = \sum [\eta]_i \cdot \phi_i$ (unde: $[\eta]_i$ si ϕ_i reprezinta viscozitatea intrinseca si respectiv, fractia volumica a polimerilor, $i = 1$ - polimerului (1) si $i = 2$ - polimerul (2))

Rezultatele obtinute pentru parametrul hidrodinamic de interactiune B, evidentiaza de asemenea, influenta compozitiei amestecurilor de polimeri si natura acestora. Astfel, B atinge o valoare maxima pozitiva la un continut ridicat de PSFQ, in timp ce adaugarea de polimeri neincarcati (CAP si PVA) determina scaderea continua a acestuia. O interactiune slaba intre ghemul polimeric si solvent apare pentru proportiile 50/50 si 25/75 ale amestecului PSFQ/CAP, unde B corespunde valorilor negative. Aceasta situatie sugereaza o tendinta de agregare, ca rezultat al formarii legaturilor de hidrogen intramoleculare.

(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, evidentiind orientarea sau mobilitatea segmentelor de lant in domeniul de forfecare.

Investigatiile realizate in solutie concentrata, utilizand ca solvent NMP, au relevat urmatoarele aspecte, conform Figurilor 5 si 6:

- 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 5);

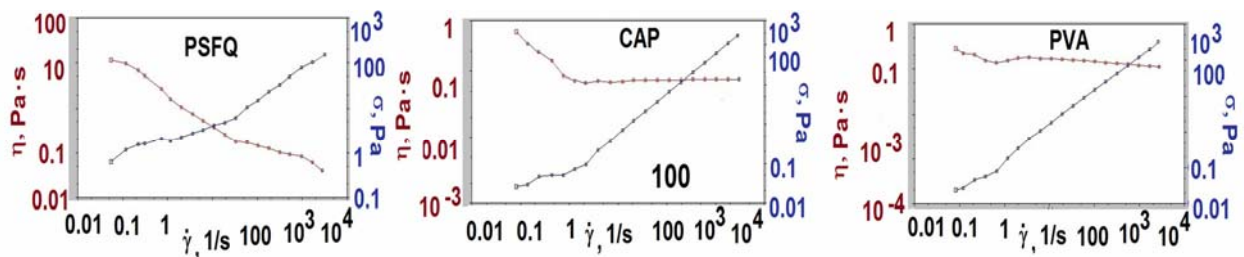


Figura 5. Comportarea la curgere a polimerilor puri (PSFQ, CAP, PVA), evidentiata din dependenta viscozitatii dinamice, η , functie de viteza de forfecare, $\dot{\gamma}$, la 25 °C

- domeniul ne-Newtonian devine mai putin pronuntat pe masura ce creste cantitatea de CAP din amestecul PSFQ/CAP (Figura 6 (a)) si respectiv, PVA in cazul amestecurilor PSFQ/PVA, (Figura 6 (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);
- variatia compozitiei PVA-ului determina modificari al proprietatilor reologice, sugerand faptul ca acesta actioneaza ca plastifiant in sistemul analizat;

- 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.

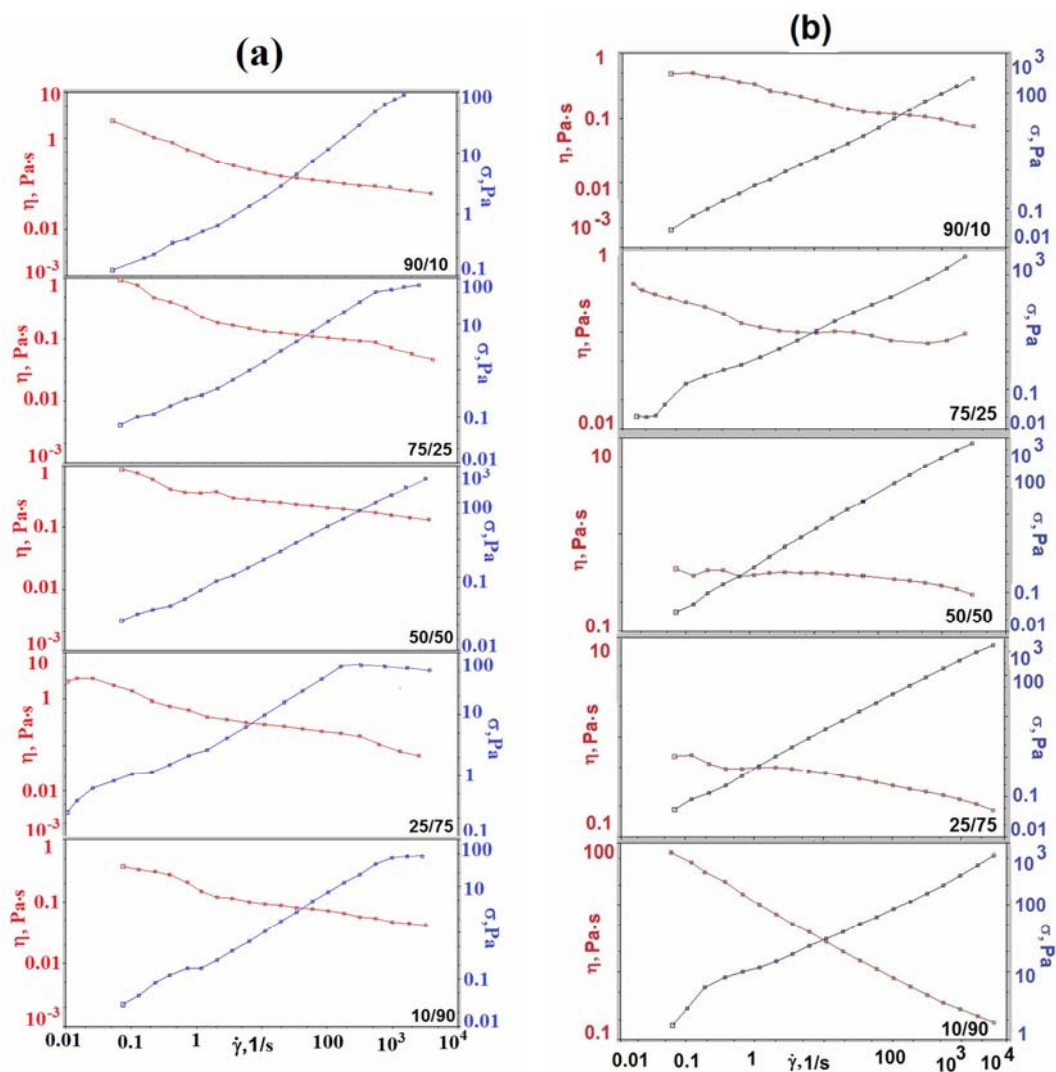


Figura 6. Comportarea la curgere evidentiata din dependenta viscozitatii dinamice, η , functie de viteza de forfecare, $\dot{\gamma}$, pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP si (b) PSFQ/PVA la diferite compozitii si 25 °C

Energia de activare la curgere, E_a , (ecuatia (5)) este influentata de interactiunile dintre segmentele lantului polimeric in prezenta solventului.

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

unde: $\eta_0 \sim e^{\Delta S/R}$ este o constanta pre-exponentiala, ΔS - entropia de activare la curgere, R - constanta universala a gazelor, iar T - temperatura absoluta.

Similar viscozitatii dinamice, energia de activare se modifica, fiind afectata de natura grupelor functionale ale polimerilor din amestec si solventului, compozitia amestecului polimeric si, de asemenea, de competitia dintre interactiunile omogene si heterogene. In particular, flexibilitatea mai mica a polisulfonei cuaternizate induce constrangeri geometrice in catenele macromoleculare si, implicit, determina rigiditatea lantului, caracteristica reflectata in proprietatile amestecurilor. Astfel, energiile de activare la curgere (23,16; 21,58; si respectiv, 17,01) respecta urmatoarea ordine, PSFQ < CAP < PVA, care coincide cu cresterea flexibilitatii polimerilor puri.

Masuratorile viscoelastice contribuie in mod semnificativ la cunoasterea si diferentierea sistemelor de polimer, finalizand studiile reologice dezvoltate pentru regimul de forfecare. Efectele caracteristicilor structurale ale polimerilor din amestec (hidrofobicitate si flexibilitate) si compozitiei amestecurilor de polimeri asupra proprietatilor viscoelastice sunt reflectate in mobilitatea segmentelor in campul forfecarii, prin modulii de stocare (elastic), G' , si de pierdere (viscos), G'' . Din rezultatele obtinute pentru sistemele ternare studiate (Figurile 7 si 8) 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 7 si 8);
- 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 7);
- se poate remarca faptul ca frecventele de suprapunere ($G' = G''$) prezinta valori mai mari atunci cand in amestec continutul de CAP (Figura 8 (a)) si respectiv, PVA (Figura 8 (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.

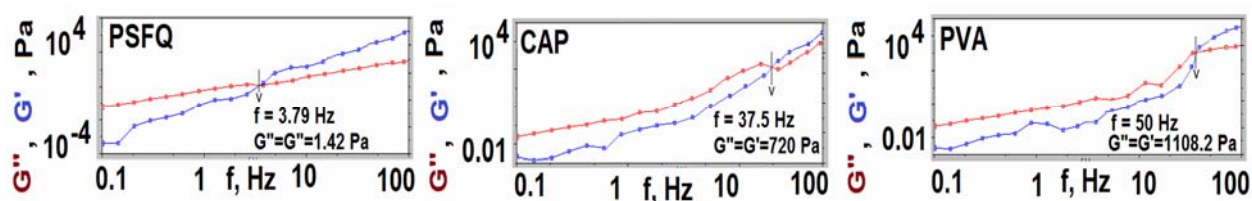


Figura 7. Variatia modulilor viscosi si elastici functie de frecventa oscilatorie pentru polimerii puri in NMP la 25 °C

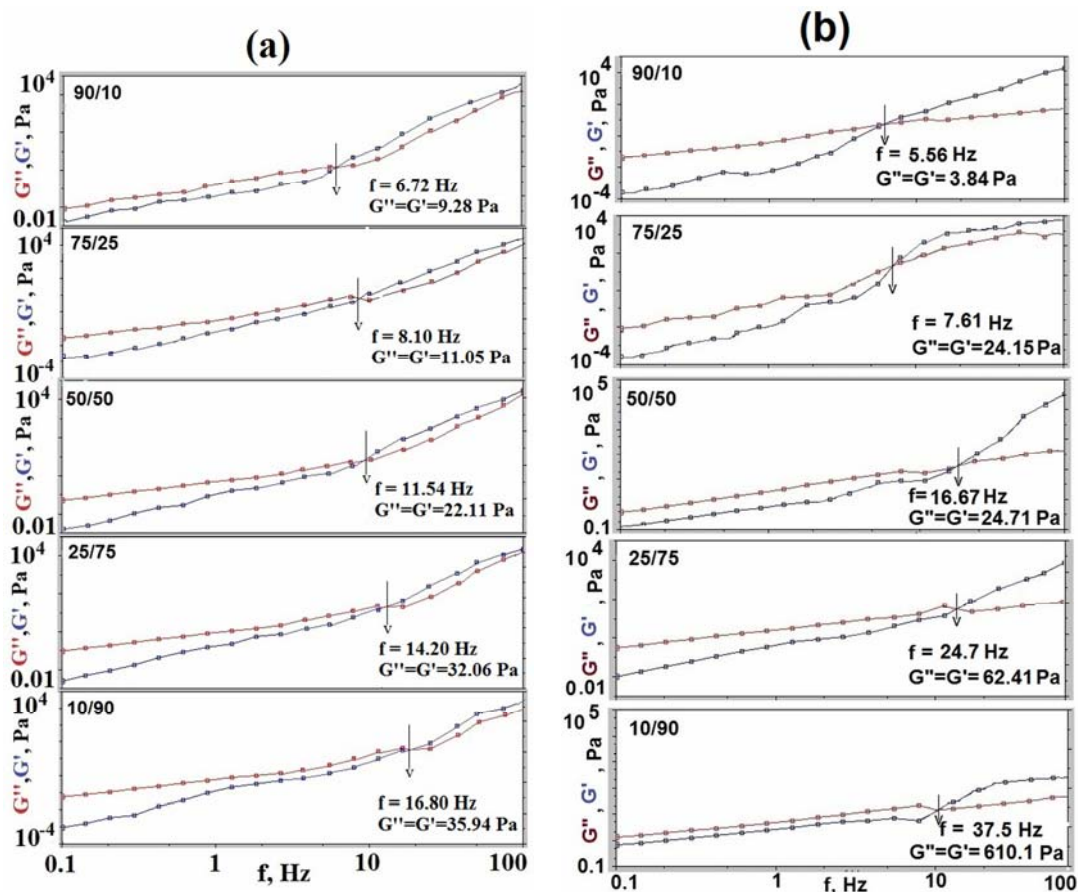


Figura 8. Variatia modurilor viscoși și elastici funcție de frecvență oscilatorie pentru amestecurile: (a) PSFQ/CAP și (b) PSFQ/PVA la diferite compoziții și 25 °C

In concluzie, rezultatele obtinute in solutie (domeniul diluat-concentrat) demonstreaza ca amestecurile/compozitele investigate constituie baza viitoarelor cercetari privind obtinerea de membrane performante cu proprietati specifice (morfologii particulare, porozitate și hidrofilitate controlate, biocompatibilitate, etc.). Prin urmare, cunoasterea parametrilor structurali, precum și a proprietatilor fizice, chimice și biologice este esentiala pentru stabilirea compozitiile optime ale acestor polisulfone cationice in amestecuri de polimeri pentru aplicatii biomedicale specifice.

Obiectiv 4: Caracterizarea filmelor obtinute din compozite/amestecuri pe baza de polisulfone funcționalizate

4.1. Stabilirea balantei hidrofob/hidrofil prin studiul tensiunilor de suprafata si al energiilor libere de hidratare

Fenomenele care au loc la interfete prezinta importanta tehnologica si constituie o problema teoretica fundamentala. Studiul proprietatilor interfaciale, cum ar fi energia libera interfaciala de exces si entropia de exces a suprafetei, precum si a componentelor sistemului, capabile de a relatiile acestor parametrii cu variatia structurii interfeței, temperatura si presiune, ofera informatii asupra interactiunilor moleculare, asigurand o intelegere mai buna privind natura interactiunilor intermoleculare. In acest context, dezvoltarea de noi sisteme polimerice complexe pentru aplicatii in tehnologiile moderne implica selectarea adecvata a componentelor sistemului, capabili de a dezvolta proprietati complexe pentru aplicatiile dorite.

Hidrofobicitatea/hidrofilicitatea suprafetei poate fi corelata cu gradul de flexibilitate a polimerilor. Este cunoscut faptul ca, polimerii flexibili sunt mult mai capabili de a forma membrane utilizate în biomedicina, decat cei rigizi, deoarece posedă o biocompatibilitate mai buna. Buna compatibilitate este dictata de hidrofilicitatea suprafetelor. Din acest motiv, evaluarea balantei hidrofob/hidrofil este indispensabila in studierea compusilor utilizati ca biomateriale cu aplicabilitate in medicina.

In contextul celor mentionate anterior, modificarile de polaritate care au loc la suprafata filmelor polimerice - formate din polimerii puri (polisulfona cuaternizata - PSFQ, acetofalcat de celuloza – CAP si alcool polivinilic - PVA) si respectiv, amestecurile acestora in diferite compozitii - s-au evaluat cunoscand valorile unghiului de contact, masurate la interfata suprafata polimera-diferite lichide test (Tabelul 4), si parametrii tensiunii de suprafata a lichidelor test utilizate (Tabelul 5).

Evaluarea energie de suprafata permite analiza tensiunii superficiale in acord cu componentele tensiunii de suprafata generate de efectele sinergistice ale fortelor polare, disperse (van der Waals) si legaturilor de hidrogen, conform ecuatiilor (6)-(8) (Tabelul 6).

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_{lv}} \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (6)$$

$$\gamma_{sv}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} \quad (7)$$

$$\gamma_{sv}^{LW/AB} = \gamma_{sv}^{LW} + \gamma_{sv}^{AB} \quad (8)$$

unde: θ este unghiul de contact determinat pentru lichidele test utilizate, subscriptul “lv” si “sv” indica tensiunea interfaciala la suprafata lichid-vapori si suprafata polimerului-vapori, iar superscriptul “LW” sau “d” si “AB” indica componentele disperse si polare obtinute din interactiunile electron-donore, γ_{sv}^- , si electron-acceptore, γ_{sv}^+ , iar $\gamma_{sv}^{LW/AB}$ reprezinta tensiunea de suprafata totala.

Tabelul 4. Unghiul de contact masurat la interfata suprafata polimera-vapori (°) pentru sistemele compozite polisulfona functionalizata/acetofalcat de celuloza si polisulfone functionalizate/alcool polivinilic

Polimer/ Sistem	Unghi de contact		
	Apa	Diiodmetan	Bromnaftalina
PSFQ	79	35	12
CAP	55	33	16
PVA	40	30	10
PSFQ/CAP			
75/25	60	34	17
50/50	60	42	16
25/75	55	33	10
PSFQ/PVA			
75/25	74	37	18
50/50	71	29	17
25/75	60	30	16

Tabelul 5. Componentele disperse si polare ale tensiunii de suprafata (mN/m) pentru lichidele test utilizate in evaluarea unghiurilor de contact

Lichid test	γ_{lv}	γ_{lv}^d	γ_{lv}^p	γ_{lv}^-	γ_{lv}^+
Apa	72,8	21,8	51,0	25,50	25,50
Diiodmetan	48,0	29,0	19,0	47,00	1,92
Bromnaftalina	44,40	44,40	0	0	0

Pentru sistemele analizate, valorile unghiurilor de contact sunt influentate de densitatea de sarcina a polimerului, particularitatile structurale ale polimerilor si compozitia amestecurilor de polimeri, asa cum

reiese din Tabelul 4, care prezinta rezultatele pentru suprafete relativ hidrofobe (cu unghiuri mari de contact) transformate in suprafete hidrofile (cu unghiuri de contact reduse) prin modificarea compozitie amestecurilor studiate.

Tabelul 6. Parametrii tensiunii de suprafata (mN/m): componentele disperse, γ_{sv}^{LW} , si polare, γ_{sv}^{AB} , ale tensiunii de suprafata totale, $\gamma_{sv}^{LW/AB}$, si parametrii electron-acceptor, γ_{sv}^+ , and electron-donor, γ_{sv}^- , conform metodei acid-baza, pentru filmele compozite studiate

Polimer/ Sistem	Metoda LW/AB				
	γ_{sv}^{LW}	γ_{sv}^{AB}	γ_{sv}^+	γ_{sv}^-	$\gamma_{sv}^{LW/AB}$
PSFQ	43,77	3,91	10,45	0,37	47,68
CAP	42,73	6,42	23,59	0,44	49,15
PVA	44,57	7,75	38,58	0,39	51,81
PSFQ/CAP					
75/25	43,78	0,13	24,13	0,002	43,91
50/50	42,73	2,73	18,60	0,100	45,46
25/75	42,51	4,47	20,17	0,250	46,98
PSFQ/PVA					
75/25	42,58	3,57	14,45	0,22	46,14
50/50	42,81	6,74	3,99	2,85	46,80
25/75	43,03	9,43	13,44	1,65	52,46

Modificarea caracteristicilor de udare a suprafetelor poate fi explicata prin:

- intensificarea interactiunilor repulsive intramoleculare dintre grupele amoniu (interactiuni electrostatice generate de gruparea cuaternara de amoniu din PSFQ). Din rezultatele obtinute se poate presupune ca interactiunile electrostatice predominante sunt cele de repulsie, care resping grupele polare de la suprafata;
- structura chimica a polimerului neutru, CAP sau PVA (polaritate mai mare pentru PVA comparativ cu CAP, datorita gradului de flexibilitate ridicat, indus de gruparea hidroxil responsabila de formarea legaturilor de hidrogen intramoleculare;

- schimbarea conformationala a polimerilor din amestec, precum si efectele cumulative ale interactiunilor electrostatice, legaturilor de hidrogen intramoleculare si fenomenelor de asociere manifestate la diferite rapoarte de amestecare;
- efectul de orientare al catenelor si rearanjarea grupelor polare de la suprafata filmului in urma procesului de amestecare, deoarece amestecarea mecanica forteaza grupele polare de la suprafata filmului sa se reorienteze, conducand la modificari ale momentelor polare locale;
- cresterea caracterului dispersiv al suprafetelor datorita intensificarii fortelor de dispersie *London* (generate de fluctuatii ale densitatilor de electroni in moleculele non-polare si atractii intre dipolii instantaneu creati) si *Debye* (forte dipolare intre dipolii permanenti si dipolii indusi).

Cunoasterea balantei intre proprietatile hidrofile si hidrofobe ale suprafetelor, prin intermediul unghiurilor de contact, este esentiala in aplicatiile sistemelor compozite pe baza de polisulfone functionalizate. Prin urmare, capacitatea de umectabilitate si echilibrul hidrofob/hidrofil al suprafetei filmelor compozite studiate reprezinta masura energiei libere de hidratare, ΔG_w , parametru calculat conform ecuatiei (9), utilizand tensiunea superficiala a apei, γ_{lv} , si valorile unghiurilor de contact evaluate la interfata suprafata polimera-apa redate in Tabelul 4. Rezultatele astfel obtinute sunt vizualizate in Figura 9, care sustin concluziile anterioare in care afirmam ca polisulfona modificata chimic cu grupe N,N-dimetilbutilamin (PSFQ) este mai putin hidrofila comparativ cu CAP si respectiv, PVA, iar in urma amestecarii creste gradul de hidrofilicitate pe masura ce creste cantitatea de CAP si respectiv, PVA in amestec (efect al orientarii catenelor si rearanjarii grupelor polare de la suprafata filmului).

$$\Delta G_w = -\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_{apa}) \quad (9)$$

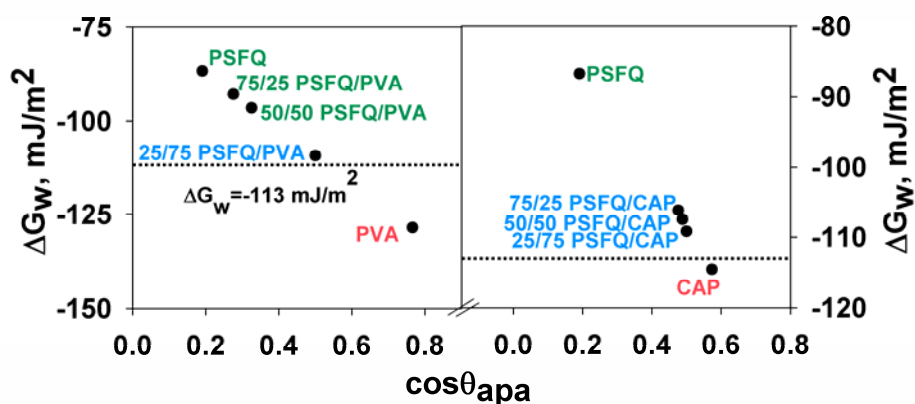


Figura 9. Energia libera de hidratare functie de unghiul de contact al apei pentru filmele compozite studiate

In general, literatura^{61,62} mentioneaza ca limita hidrofob/hidrofil se situeaza la $\Delta G_w = -113 \text{ mJ/m}^2$; pentru $\Delta G_w = -113 \text{ mJ/m}^2$ polimerul poate fi considerat ca avand caracter hidrofil, in timp ce la $\Delta G_w = -113 \text{ mJ/m}^2$ este considerat hidrofob. Astfel, valorile negative ale energiei libere de hidratare releva in general, o tendinta de umectabilitate crescuta, implicit o hidrofilie ridicata, proprietate necesara pentru aplicatii biomedicale.

In concluzie, proprietatile de suprafata, precum si stabilirea balantei hidrofob/hidrofil sunt deosebit de importante in domeniile mentionate, existand posibilitatea reglarii acestora prin modificari chimice sau procese de amestecare, pentru a corespunde scopului propus.

4.2. Determinari ale limitelor de absorbtie, ale proprietatilor dielectrice si conductometrice intr-un interval larg de frecvente si temperaturi

Influenta structurii polimerilor asupra spectrelor de transmisie si tranzitiilor optice

Transparenta materialelor constituie un parametru necesar pentru obtinerea unor performante optice in aplicatii specifice. Spectrele tipice de transmisie pentru filmele polimerilor puri, PSFQ, PVA, CAP si ale amestecurilor PSFQ/PVA si PSFQ/CAP pentru compozitia 60/40, preparate in solutie de NMP, s-au realizat intr-un interval de lungimi de unda cuprins intre 200-1100 nm, conform Figurii 10.

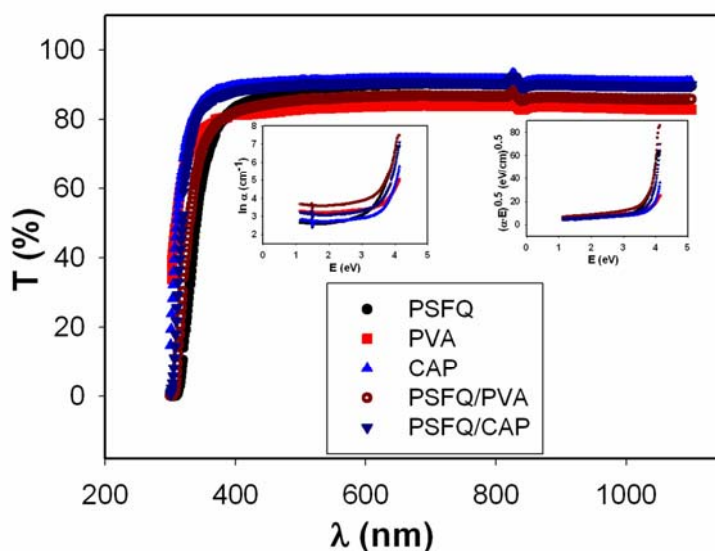


Figura 10. Spectrul de transmisie al filmelor polimerice studiate obtinuti in solutie de NMP. Graficele mici reprezinta coeficientii de absorbtie ai filmelor de polimeri, precum si dependentele Tauc ale acestora

Se observa ca pentru toate probele studiate, spectrele de transmisie, initiate in domeniul ultraviolet - spre lungimi de unda mai mari, releva o transmitanta buna, de aproximativ 85 %.

Pentru a obtine coeficientul de absorbtie, α , (Figura 10) din datele de transparenta, s-a folosit ecuatia (10), pentru toti polimerii utilizati:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \quad (10)$$

In general, pentru un semiconductor amorf, se disting trei domenii in dependenta coeficientului de absorbtie de energia fotonului⁶³:

- primul domeniu este caracterizat de coeficientul de absorbtie datorat tranzitiei dintre benzi; apropiat benzii interzise in semiconductorii amorfii si descrie energia benzii interzise, E_G ;
- al doilea domeniu este caracterizat de absorbtia fotonilor cu o energie mai mica decat energia optica a benzii interzise; depinde exponential de energia fotonilor si descrie energia caracteristica limitei de absorbtie Urbach ("Urbach edge"), E_U . La semiconductorii, limita exponentiala de absorbtie este datorata campului electric produs de impuritatile incarcate.
- al treilea domeniu este caracterizat de absorbtia optica generata de defectele ce apar la energii mai mici decat energia benzii interzise. Aceasta energie, E_T , numita limita exponentiala a benzii interzise ("Urbach tail"), descrie defectele de stare, fiind sensibila la proprietatile structurale ale materialelor. Energia E_T se situeaza sub portiunea exponentiala a limitei de absorbtie din a doua regiune; marimea si forma ei depinzand de prepararea, puritatea si istoricul tratamentului termic la care a fost supus materialul, variind usor cu grosimea acestuia.

Forma limitei de absorbtie Urbach obtinuta este foarte apropiata de comportarea propusa de Tauc pentru semiconductorii amorfii^{64,65}, desi nivelul de absorbtie este mai mic decat in cazul filmelor subtiri din materiale anorganice amorse. Rezultatele sunt in concordanta cu datele de literatura, care presupun ca o banda de absorbtie mica in materialele polimere se datoreaza unui grad mic de delocalizare al legaturilor^{66,67}.

Energiile Urbach pentru filmele de polimeri cu transparenta mai mare au fost obtinute in domeniul 240-317 meV, in timp ce pentru PSFQ care este mai putin transparenta, valoarea energiei Urbach este mai mica (218 meV). De asemenea, energiile E_T pentru CAP si PVA sunt mai mari decat pentru PSFQ, in timp ce amestecurile lor prezinta valori ale lui E_T de 637 pentru PSFQ/PVA si de 599 pentru PSFQ/CAP. Ambii parametri depind de starea de localizare indusa de structurile atomice ale polimerilor. Posibilele defecte structurale, cum sunt ruperile sau torsionarile catenelor polimere, sunt responsabile pentru valorile energiilor de absorbtie descrise de catre E_T . Mai mult, dezordinea structurala mare poate cauza o crestere atat a energiei Urbach, cat si a energiei E_T . In acest context, datele arata ca energiile E_U și E_T au valori mai mici pentru filmele obtinute din solutii de PSFQ in comparatie cu ceilalti doi polimeri. Aceste rezultate se coreleaza cu structurile diferite ale polimerilor studiatii.

Tabel 7. Parametrii optici ai polisulfonei cuaternizate, a alcoolului polivinilic, acetoftalatului de celuloza si ai amestecurilor lor pentru compozitia 60/40

Proba	d (mm)	E_T (meV)	E_U (meV)	E_G (eV)
PSFQ	0,078	657	218	3,78
PVA	0,070	667	317	3,54
CAP	0,060	741	231	3,44
PSFQ/PVA	0,040	637	289	3,68
PSFQ/CAP	0,043	599	240	3,72

Modificarea constantei dielectrice cu frecventa si temperatura

Proprietatile dielectrice ale PSFQ, PVA, CAP si amestecurilor PSFQ/PVA si PSFQ/CAP au fost evaluate pe intervalul de frecvente cuprins intre 10 Hz și 10^6 Hz si intr-un domeniu de temperatura cuprins intre -120°C și 120°C . Figura 11 prezinta constanta dielectrica (permitivitate, ϵ') functie de frecventa, la diferite temperaturi, pentru PSFQ, PVA si respectiv CAP, in timp ce in Figura 12 este reprezentata constanta dielectrica pentru amestecurile PSFQ/PVA si PSFQ/CAP.

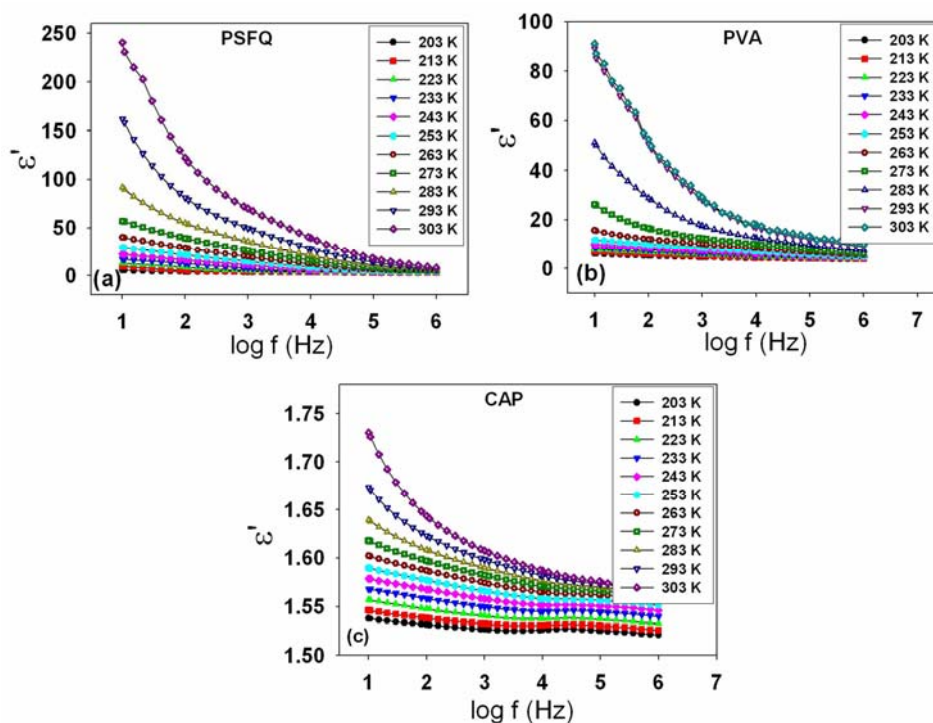


Figura 11. Constanta dielectrica functie de frecventa la diferite temperaturi pentru: (a) PSFQ, (b) PVA si (c) CAP

Constanta dielectrica creste cu temperatura pentru toate probele, datorita cresterii polarizarii totale, ce apare ca urmare a orientarii dipolilor si a purtatorilor de sarcina, si scade cu cresterea frecvenței, datorita dispersiei dielectrice - generata de decalajul intre campul electric alternativ aplicat si raspunsul acestuia asupra moleculelor la frecvente mari⁶⁸.

Constanta dielectrica in cazul probei PSFQ este mai mare decat pentru ceilalti polimeri; aceasta depinde atat de lantul principal al polisulfonei, cat si de grupele laterale, intre cele doua contributi existand o competitie. Astfel, conjugarea electronica din catena laterala a polisulfonei contribuie semnificativ la cresterea valorilor constantei dielectrice⁶⁹. Aceste valori mari ale constantei dielectrice, datorate polisulfonei cuaternizate sunt mai evidente in cazul amestecului PSFQ/CAP (Figura 12).

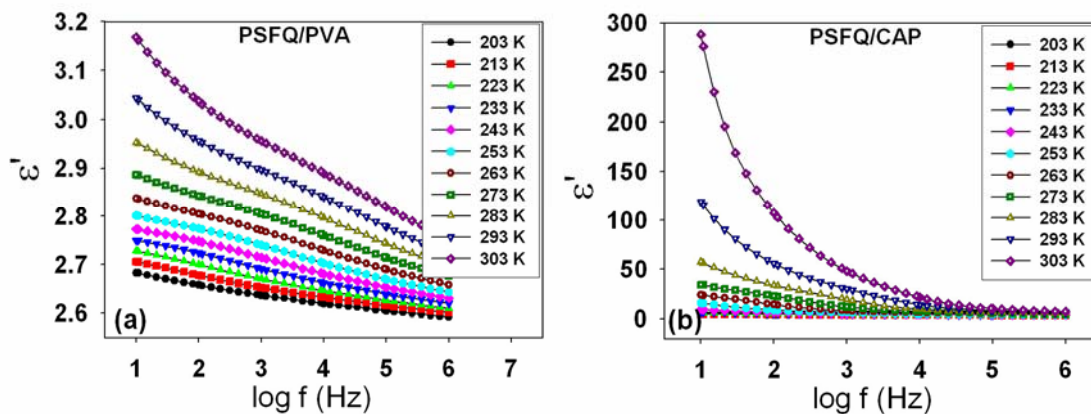


Figura 12. Constanta dielectrica functie de frecventa la diferite temperaturi pentru amestecurile: (a) PSFQ/PVA si (b) PSFQ/CAP pentru compozitia 60/40

Variatia pierderilor dielectrice cu frecventa si temperatura

Figurile 13 si 14 prezinta variatia tridimensionala a factorului de pierderi dielectrice, ϵ'' , cu frecventa si temperatura pentru PSFQ, PVA, CAP si amestecurile PSFQ/PVA si PSFQ/CAP. Se observa ca, principala contributie la relaxarea dielectrica este data de miscarile lanturilor laterale in domeniile de frecvente utilizate. In spectrul relaxarii dielectrice apar doua tipuri de relaxari, γ și β în domeniul de temperaturi cuprinse între -120 °C și 120 °C. Aceste procese sunt numite relaxari secundare sau locale.

In general, filmele de polimeri sunt caracterizate de urmatoarele precese de relaxare, si anume⁷⁰:

- relaxarea α (relaxarea principala – corespunde tranzitiei sticloase) care apare la temperaturi mari pozitive si este cauzata de miscarea de rotatie si difuzie a moleculelor de la o pozitie cvasistabila la alta in jurul legaturilor din catena principala; implica o rearanjare conformationala a catenei principale. Relaxarea α nu se evidentiaza la polimerii analizati în domeniul de temperatura studiat;
- relaxarea β (relaxare secundara) apare la temperaturi mai mari decat relaxarea α si este cauzata de miscarea micro-Browniana a segmentelor din catena principala, fiind datorata flexibilitatii moleculelor; acest proces de relaxare implica miscari locale intermoleculare;

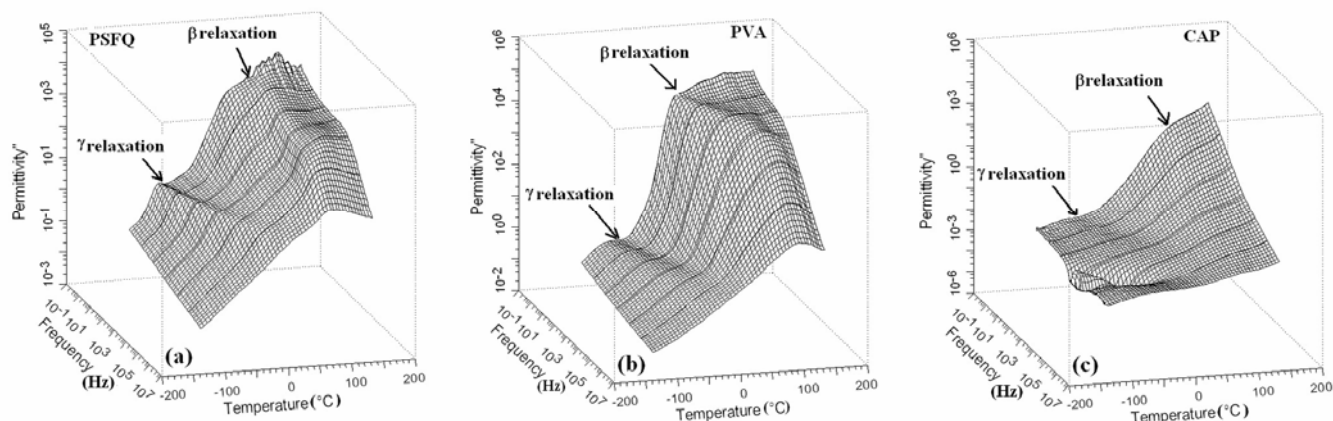


Figura 13. Dependenta pierderilor dielectrice de frecventa si temperatura pentru: (a) PSFQ, (b) PVA si (c) CAP

- relaxarea γ (relaxare secundara) apare la temperaturi negative si este atribuita miscarilor unor unitati moleculare mai mici decat in cazul relaxarii β .

In acest context, conform Figurii 13 (a), pentru PSFQ, relaxarea γ apare la temperaturi joase, si anume $-115 \div -90$ °C, pentru diferite frecvente, in timp ce relaxarea β este reprezentata la 90 °C si frecvente mari. Se poate afirma ca gruparile laterale ale polisulfonei produc, pe de o parte, o scadere a atractiei interlant manifestata la polisulfona clorometilata de plecare, si, pe de alta parte, imprima o rigiditate structurii polimerului. In general, comportamentul descris in cazul procesului β corespunde unei origini moleculare localizate si cooperative, ca efect al contributiilor intra/intermoleculare.

Figura 13 (b) ilustreaza, pentru PVA, relaxarea γ la temperaturi joase ($-105 \div -80$ °C), iar relaxarea β la temperatura de 70 °C. Relaxarea locala γ a lantului principal implica un spectru de miscari localizate si necooperative. Pentru CAP relaxarea γ apare la temperaturi cuprinse in intervalul $-100 \div -80$ °C), in timp ce relaxarea β este reprezentata foarte slab la 70 °C si frecvente mari, nefiind vizibila la frecvente mici (Figura 13 (c)).

Figura 14 (a) si (b) evidentiaza cele doua tipuri de relaxari care apar in cazul amestecurilor, si anume: amestecul PSFQ/PVA prezinta relaxarea locala γ la temperatura de aproximativ -100 °C, iar relaxarea β apare foarte slab la 80 °C, in timp ce pentru amestecul PSFQ/CAP prezinta relaxarea locala γ la temperatura de aproximativ -90 °C, iar relaxarea β apare in jurul valorii de 80 °C. Se poate concluziona ca, temperaturile la care apar relaxarile in cazul amestecurilor se datoreaza temperaturilor la care apar cele doua procese in cazul componentilor puri.

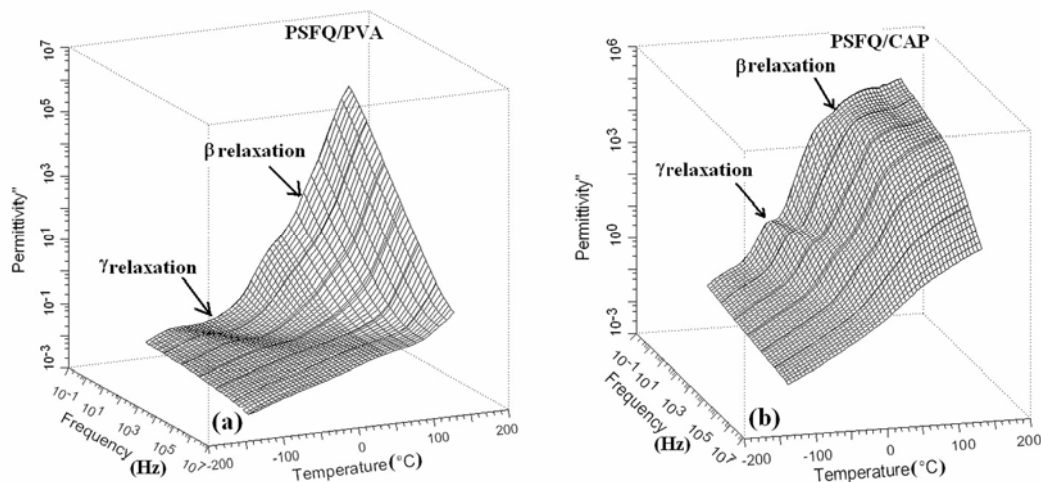


Figura 14. Dependenta pierderilor dielectrice de frecventa si temperatura pentru: (a) PSFQ/PVA si (b) PSFQ/CAP pentru compozitia 60/40

Conductivitatea electrica

Mecanismul de polarizare datorat deplasarii sarcinilor electrice sta la baza aparitiei conductivitatii. Conductivitatea determinata din masuratorile dielectrice ia in considerare atat contributia data de deplasarea sarcinilor extrinseci (impuritatile ionice), cat si de a celor intrinseci (transferul protonilor din legaturile de hidrogen). Conductivitatea extrinseca se presupune ca este invers proportionala cu viscozitatea, conform relatiei lui Stokes referitoare la modelul viscos pentru transferul de sarcina, care concluzioneaza faptul ca materialele cu viscozitate mare trebuie să aiba conductivitate zero. In acest context, conductivitatea in retelele polimere cu grad mare de reticulare se datoreaza deplasarii sarcinilor intrinseci⁷¹.

Variatiile conductivitatii, σ , cu frecventa la diferite temperaturi sunt prezentate in Figura 15 pentru PSFQ, PVA si CAP si, respectiv, in Figura 16 pentru amestecurile PSFQ/PVA si PSFQ/CAP. Trebuie specificat faptul ca, aceasta conductivitate pentru multe materiale este data de dependenta $\sigma \propto f^n$. In prezentul studiu, pentru polimerii amorfi exponentul "n" scade cu cresterea temperaturii pentru toate probele studiate, luand valori intre $0,5 < n < 1$, pe un domeniu limitat de temperatura. Valorile lui "n", mai mici decât 1, caracterizeaza conductia electronica printr-un mecanism de salt, fiind in concordanta cu rezultatele obtinute in cazul materialelor amorfe^{72,73}. Devierea de la liniaritate la frecvente mari poate fi datorata dispersiei purtatorilor de sarcina produsa de relaxarea dipolara.

In general, cresterea temperaturii duce la o crestere a conductivitatii electrice, cu pante mai mici la frecvente mari, pentru toate probele studiate. In acest context, modelul bazat pe reprezentarea energiei benzii interzise poate fi adecvat pentru a explica dependenta temperaturii de conductivitatea electrica.

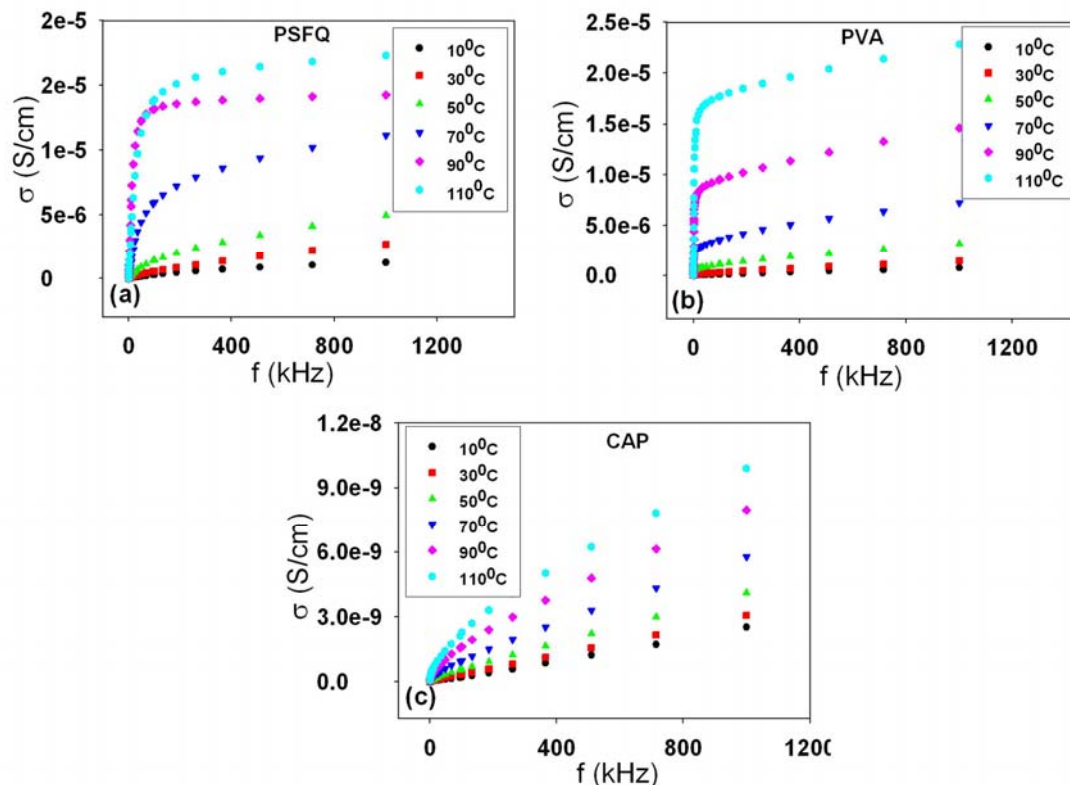


Figura 15. Conductivitatea electrica functie de frecventa la diferite temperaturi pentru: (a) PSFQ, (b) PVA, (c) CAP

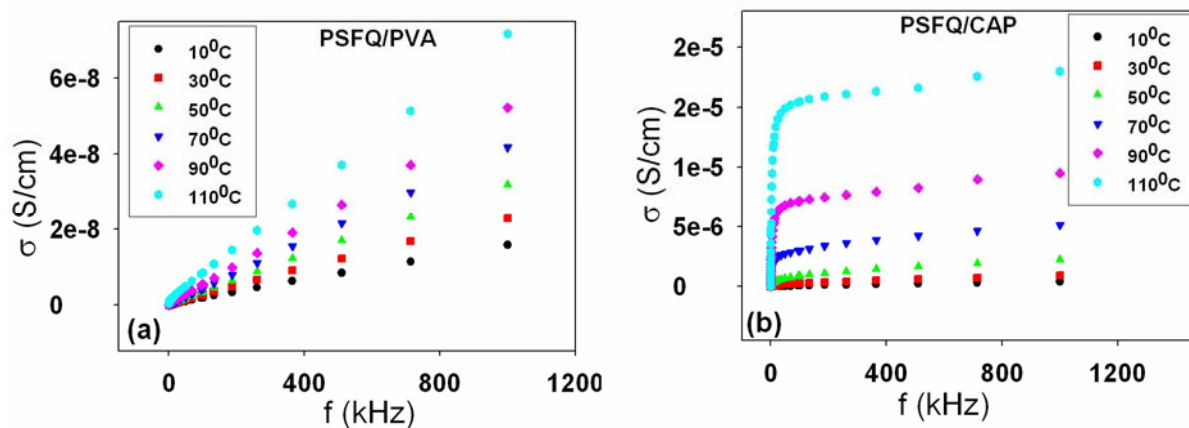


Figura 16. Conductivitatea electrica functie de frecventa la diferite temperaturi pentru: (a) PSFQ/PVA si (b) PSFQ/CAP pentru compozitia 60/40

In cazul polisulfonei cuaternizate, conductia electrica este însoțita de o conductie ionică - datorată grupelor laterale cuaternizate din structura acesteia. Din datele de literatură⁷⁴, pantele mai mari corespund conductiei electrice intrinseci, iar valoarea lor mica la temperaturi mici indica o scadere a concentratiei impuritatilor din proba.

In consecinta, rezultatele obtinute pentru sistemele analizate, pot constitui punctul de plecare in obtinerea unor membrane semipermeabile performante utilizate in biomedicina, prin proprietatile lor de adeziune, hidofilicitate, compatibilitate, flexibilitate, transparenta.

Obiectiv 5. Optimizari ale proprietatilor in solutie si in stare solida pentru obtinerea unor membrane compozite semipermeabile

5.1. Stabilirea unor aditivi in scopul reglarii hidrofilitatii si cresterii performantei membranelor semipermeabile

Tehnologia membranelor s-a dezvoltat ca o consecinta a aplicatiilor ce au impus forme si dimensiuni specifice. Dezvoltarea membranelor sintetice este extrem de importanta, deoarece permite transportul selectiv prin membrane biologice utilizand anumite macromolecule si asamblari supramoleculare. Referindu-ne la polisulfone, este cunoscut faptul ca, datorita proprietatilor chimice, optice, si mecanice 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. Modificarea chimica a polisulfonei (spre exemplu, functionalizarea cu grupe cuaternare de amoniu) conduce la imbunatatirea proprietatilor polimerului, si de asemenea, la cresterea hidrofilitatii suprafetei.

Data fiind complexitatea aspectelor legate de chimismul, cinetica, termodinamica proceselor chimice si fizice implicate in studiul polisulfonelor functionalizate, in ciuda eforturilor realizate in literatura de specialitate, exista multe domenii insuficient exploatare care genereaza studii ample pentru stabilirea corelatiilor structura-proprietati-noi domenii de utilizare. Produsele concepute cu destinatii biomedicale pot fi imbunatatite prin crearea de noi structuri in procese de sinteza, precum si prin realizarea de compozite/amestecuri macromoleculare care combina diferite proprietati, in acord cu obiectivul propus. In acest context, abordarea alternativa de a realiza compozite/amestecuri prin utilizarea diferitelor "aditivi" (CAP sau PVA), conduce la generarea de pori in matricea de polimer si imbunatatirea performantei membranei.

Din analiza rezultatelor obtinute pentru sistemele complexe polisulfone functionalizate/aditiv sintetic, privind flexibilitatea, transparenta, energia libera de hidratare si balanta intre hidrofilitatea si hidrofobicitatea suprafetelor, se prefigureaza existenta unor caracteristici ce le recomanda pentru realizarea de membrane performante cu aplicatii biomedicale. Astfel, studiile in solutie au oferit posibilitatea determinarii si stabilirii amestecurilor optime care permit formarea de membrane cu proprietati controlabile (hidrofilitate si porozitate). In consecinta, alegerea "aditivului" sau "porogenului" generator de pori este un

instrument important propus sa varieze pentru controlul proprietatilor morfologice si poroase necesare pentru a obtine membrane cu aplicatii biomedicale.

Bibliografie

1. C. O. M' Bareck, Q. T. Nguyen, S. Alexandre, I. Zimmerlin, *J. Membr. Sci.*, 278, 10, 2006.
2. Y. Huang, C. Xiao, *Polymer*, 48, 371, 2007.
3. M. Tomaszewska, A. Jarosiewicz, K. Karakulski, *Desalination*, 146, 319, 2002.
4. R. Guan, H. Zou, D. Lu, C. Gong, Y. Liu, *Eur. Polym. J.*, 41, 1554, 2005.
5. H. Yu, Y. Huang, H. Ying, C. Xiao, *Carbohydr. Polym.*, 69, 29, 2007.
6. A. Filimon, E. Avram, S. Dunca, I. Stoica, S. Ioan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 1808, 2009.
7. (a) G. S. Jha, G. Seshadri, A. Mohan, R. K. Khandal, *e-Polymers*, 120, ISSN 1618-7229, 2007; (b) G. S. Jha, G. Seshadri, A. Mohan, R. K., Khandal, *e-Polymers*, 035, ISSN 1618-7229, 2008.
8. Y. Hamabe, H. Matsuura, Y. Shibata, Y. Fujii, M. Tamada, A. Katakai, *React. Funct. Polym.*, 70, 508, 2010.
9. D. Guiver, G. P. Robertson, M. Yoshikawa, C. M. Tam, Functionalized polysulfones: methods for chemical modification and membrane applications, In *Membrane Formation and Modification*, Eds. I. Pinnau, B. D. Freeman, American Chemical Society, 10, 137, 2000.
10. I. Gancarz, G. Poniak, M. Bryjak, W. Tylus, *Eur. Polym. J.*, 38, 1937, 2002.
11. P. Väisänen, M. Nyström, Comparison of polysulfone membranes and polysulfone films, *Acta Polytech. Scand.*, 247, 25, 1997.
12. S. Savariar, G. S. Underwood, E. M. Dickinson, P. J. Schielke, A. S. Hay, *Desalination*, 144, 15, 2002.
13. K. Sotiroiu, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 55, 2004.
14. A. F. Ismail, W. A. Hafiz, *J. Sci. Technol.*, 24, 815, 2002.
15. Z. Lu, G. Liu, *Macromolecules*, 37, 174, 2004.
16. H. Wang, T. Yu, C. Zhao, Q. Du, *Fibers Polym.*, 10, 1, 2009.
17. L. P. Cheng, S. D. Sun, Y. L. Yue, J. Huang, *J. Sichuan Univ. (Medical Science Edition)*, 36, 411, 2005.
18. K. G. Fischer, *Hemodial. Int.*, 11, 178, 2007.
19. (a) K. Ishihara, K. Fukumoto, Y. Iwasaki, N. Nakabayashi, *Biomaterials*, 20, 1545, 1999; (b) K. Ishihara, K. Fukumoto, Y. Iwasaki, N. Nakabayashi, *Biomaterials*, 20, 1553, 1999.
20. T. Hasegawa, Y. Iwasaki, K. Ishihara, *Biomaterials*, 22, 243, 2001.
21. S. Ioan, A. Filimon, E. Avram, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 524, 2006.
22. A. Idris, N. M. Zain, *J. Teknologi*, 44, 27, 2006.
23. V. Kochkodan, S. Tsarenko, N. Potapchenko, V. Kosinova, V. Goncharuk, *Desalination*, 220, 380, 2008.
24. C. C. Wang, C. Y. Chang, C. Y. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 882, 2001.
25. M. Ulbricht, *Polymer*, 47, 2217, 2006.
26. E. A. Rose, A. C. Gelijns, A. J. Moskowitz, D. F. Heitjan, L. W. Stevenson, W. Dembistky, J. W. Long, D. Ascheim, A. R. Tierney, R. G. Levitan, J. T. Watson, P. Meier, *N. Engl. J. Med.*, 345, 1435, 2001.
27. J. E. Sousa, M. A. Costa, A. C. Abizaid, B. J. Rensing, A. S. Abizaid, L. F. Tanajura, K. Kozuma, G. van Langenhove, A. G. Sousa, R. Falotico, J. Jaeger, J. J. Popma, P. W. Serruys, *Circulation*, 104, 2007, 2001.
28. D. A., LaVan, D. M. Lynn, R. Langer, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 1, 77, 2002.

29. K. R. Meckstroth, P. D. Darney, *Semin. Reprod. Med.*, 19, 339, 2001.
30. M. Rankl, S. Laib, S. Seeger, *Colloids and Surfaces B. Biointerfaces*, 30, 177, 2003.
31. A. Higuchi, H. Koga, T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 449, 2003.
32. Y. X. Wang, J. L. Robertson, W. B. Spillman Jr., R. O. Claus, *Pharm. Res.*, 21, 1362, 2004.
33. A. Higuchi, K. Shirano, M. Harashima, B. O. Yoon, M. Hara, M. Hattori, K. Imamura, *Biomaterials*, 23, 2659, 2002.
34. A. Akbari, S. Desclaux, J. C. Rouch, P. Aptel, J. C. Remigy., *J. Membr. Sci.*, 286, 342, 2006.
35. K. J. Baik, J. Y. Kim, J. S. Lee, S. C. Kim, H. K. Lee., *Korea Polym. J.*, 9, 285, 2001.
36. G. Bargeman, J. M. Vollenbroek, J. Straatsma, C. G. P. H. Schroën., R. M. Boom, *J. Membr. Sci.*, 247, 11, 2005.
37. M. Mänttari, K. Viitikko, M. Nyström, *J. Membr. Sci.*, 272, 152, 2006.
38. M., Mänttari, A. Pihlajamaki, M. Nyström, *J. Membr. Sci.*, 280, 311, 2006.
39. J. Ren, Z. Li, F. S. Wong, *J. Membr. Sci.*, 279, 558, 2006.
40. H. F. Shaalan, M. Y. Ghaly, J.Y. Farah, *Desalination*, 204, 265, 2007.
41. W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, R. M. Brown Jr., *Biomacromolecules*, 8, 1, 2007.
42. N. Saha, A. Saarai, N. Roy, T. Kitano, P. Saha, *JBNB*, 2, 84, 2011.
43. H. Wang, T. Yu, C. Zhao, Q. Du, *Fibers Polym.*, 10, 1, 2009.
44. L. Y. Ng, C. P. Leo, A. W. Mohammed, Optimizing the incorporation of silica nanoparticles in polysulfone/poly(vinyl alcohol) membranes with response surface methodology, *J. Appl. Polym Sci.*, 121, 1804, 2011.
45. K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1605, 2001.
46. A. Shanbhag, B. Barclay, J. Koziara, P. Shivanand, *Cellulose*, 14, 65, 2007.
47. A. R. Neurath, N. Strick, Y. Y. Li, A. K. Debnath, *BMC Infectious Diseases BioMed Central*, 1, 17, 2001.
48. Q. W. Yang, M. P. Flament, F. Siepman, V. Busignies, B. Leclerc, C. Herry, P. Tchoreloff, J. Siepman, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 74, 362, 2010.
49. A. Stone, *Nat. Rev. Drug Discovery Microbicides*, 1, 977, 2002.
50. K. H. Manson, M. S. Wyand, C. Miller, A. R. Neurath, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 44, 3199, 2000.
51. V. Dash, S. K. Mishra, M. Singh, A. K. Goyal, G. Rath, *Sci. Pharm.* 78, 93, 2010.
52. Y. Peng, H. Han, H. W. Fan, *Polym. Eng. Sci.*, 52, 557, 2011.
53. A. Akbari, M. Homayonfal, V. Jabbari, *Water Sci. Technol.*, 62, 2655, 2010.
54. Y. M. Wei, Z. L. Xu, F. Alsalhy Qusay, K. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 247, 2005.
55. F. Kawai, X. Hu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 84, 227, 2009.
56. S. Gupta, Y. Kumar, K. Singh, A. Bhattacharya, *Polym. Bull.* 64, 141, 2010.
57. K. Wu, Z. L. Xu, Y. M. Wei, *J. Shanghai Univ. (Engl Ed)*, 12, 163, 2008.
58. M. Bercea, S. Morariu, S. Ioan, *Synth. Polym. J.* 7, 213, 2000.
59. I. Hernandez-Fuentes, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, A. Horta. *Eur. Polym. J.* 18, 29, 1982.
60. H. Yang, Y. Yan, P. Zho, H. Li, Q. Zho, C. Fan. *Eur. Polym. J.*, 41, 329, 2005.
61. R. J. Good and C.J. van Oss, *Wettability*, Plenum Press, New York, 1992.
62. C. J. van Oss, *J. Mol. Recognit.*, 16, 177, 2003.

63. L. I. Buruiana, E. Avram, A. Popa, V. E. Musteata, S. Ioan, *Polym. Bull.* 68, 1641, 2012.
64. J. Tauc, A. Menth, D. L. Wood, *Phys. Rev. Lett.* 25, 749, 1970.
65. J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids*, 8-10, 569, 1972.
66. B. Jarzabek, J. Weszka, A. Burian, G. Poczowski, *Thin Solid Films*, 279, 204, 1996.
67. B. Jarzabek, E. Schab-Balcerzak, T. Chamenko, D. Sek, J. Cisowski, A. Volozhin, *J. Non-Cryst. Solids* 299, 1057, 2002.
68. A. M. A. Nada., M. Dawy, A. H. Salama, *Mater. Chem. Phys.* 84, 205, 2004.
69. S. Ioan, L. I. Buruiana, E. Avram, O. Petreus, V. E. Musteata, *J. Macromol. Sci. B*, 50, 1571, 2011.
70. P. Saxena, M. S. Gaur, P. Shukla, P. K. Khare, *J. Electrostat.*, 66, 584, 2008.
71. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publication, New York, 1991.
72. P. J. Clarke, A. K. Ray, J. Tsibouklis, A. R. Werninck, *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics* 2, 18, 1991.
73. S. Muruganad, S. K. Narayandass, D. Mangalara, T. M. Vijayan, *Polym. Int.* 50, 1089, 2001.
74. R. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, London, 1980.

Rezultatele discutate, corespunzatoare obiectivelor propuse pentru Etapa I - 2013 si Etapa II - 2014 reprezinta parte din continutul unor lucrari stiintifice, carti/capitole de carte si prezentari la manifestari stiintifice internationale si nationale.

Capitol de carte:

1. Adina Maria Dobos, Mihaela Dorina Onofrei, Silvia Ioan, Liquid Crystals and Cellulose Derivatives Composites, In: Green biorenewable biocomposites from knowledge to industrial applications, V. K. Thakur, M. Kessler (Eds.), CRC Press/Taylor and Francis, USA/Canada, (2014) ISBN 9781771880329.
2. Anca Filimon, Mathematical Models and Numeric Simulations of Specific Interactions in Solutions of Modified Polysulfones, In: Functionalized polysulfones: Synthesis, characterization, and applications, S. Ioan (Ed.), Taylor & Francis Group, CRC Press (2014) (in press) ISBN 9781482255546
3. Anca Filimon, Raluca Marinica Albu, Silvia Ioan, Structure-Properties Relationships of Functionalized Polysulfones, In: Functionalized polysulfones: Synthesis, characterization, and applications, S. Ioan (Ed.), Taylor & Francis Group, CRC Press (2014) (in press) ISBN 9781482255546
4. Anca Filimon, Silvia Ioan, Antimicrobial Activity of Polysulfone Structures, In: Functionalized polysulfones: Synthesis, characterization, and applications, S. Ioan (Ed.), Taylor & Francis Group, CRC Press (2014) (in press) ISBN 9781482255546

Carte:

1. Anca Filimon, Particularitati structurale ale unor polimeri de inalta performanta cu aplicatii biomedicale, Ed PIM, (2014) (in press)

Lucrari stiintifice:

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*, 22, 99-111, 2014, DOI 10.1007/s10924-013-0618-7.
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*, 18, 785-794, 2014, DOI: 10.1007/s10008-013-2323-9.
4. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Iuliana Stoica, Rheological and Morphological Characteristics of Some Polysulfones Induced by the Presence of Polyvinyl Alcohol, *Polymer International*, 63, 1856-1868, 2014, DOI 10.1002/pi.4716.
5. Raluca Marinica Albu, Iuliana Stoica, Ecaterina Avram, Emil Ghiocel Ioanid, Silvia Ioan, Gold Layers on Untreated and Plasma-Treated Substrates of Quaternized Polysulfones, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 2803-2813, 2014, DOI: 10.1007/s10008-014-2540-x.
6. Anca Filimon, Adina Maria Dobos, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Ionic polymers based on quaternized polysulfones: hydrodynamic properties of polymer mixtures in solution, *Pure Applied Chemistry*, 86, 1871-1882, 2014, DOI: 10.1515/pac-2014-0603.
7. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Simona Dunca, Surface and interface properties of quaternized polysulfones: Cell-material interaction and antimicrobial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (Under review 2014)
8. Adina Maria Dobos, Mihaela-Dorina Onofrei, Nita Tudorache, Silvia Ioan Structural Orientations of Cellulose Acetate Phthalate/Ethyl Cellulose System in Solution, *Journal of Macromolecular Science Part B* (Accepted 2014)
9. M.-D. Onofrei, A. M. Dobos, S. Dunca, E. G. Ioanid, S. Ioan Antimicrobial Cellulose Materials for Medical Implants, *Journal of Applied Polymer Science*, (Under review 2014)

Lucrari 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, 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE, 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, 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE, Sinaia, Romania, 4 – 8 Septembrie 2013.
7. Anca Filimon, Adina Maria Dobos, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Ionic Polymers Based on Quaternized Polysulfones: Hydrodynamic Properties of Polymer Mixtures in Solution, 15th International Conference Polymers and Organic Chemistry, IUPAC 2014, Timisoara, Romania, June 10-13, 2014.
8. Luminita-Ioana Buruiana, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Interpretation of optical absorption edges in quaternized polysulfones/polyvinyl alcohol blend films, A XXXIII-a Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti, Caciulata, 1-3 Octombrie 2014.
9. Mihaela-Dorina Onofrei, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Effect of cellulose acetate phthalate on surface characteristics of quaternized polysulfone films, A XXXIII-a Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti, Caciulata, 1-3 Octombrie 2014.

Postere:

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Effect of Polyvinyl Alcohol Additive on the Morphological Characteristics of Functionalized Polysulfone Membrane, 15th 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, 15th International Conference of Physical Chemistry - ROMPHYSICHEM-1, Bucuresti, Romania, 11 – 13 Septembrie 2013.
4. Mihaela Dorina Onofrei, Adina Maria Dobos, Simona Dunca, Silvia Ioan, Antibacterial Activity of Cellulose Derivatives Blends, 15th International Conference Polymers and Organic Chemistry, IUPAC 2014, Timisoara, Romania, June 10-13, 2014.
5. Mihaela Dorina Onofrei, Adina Maria Dobos, Silvia Ioan, Induced processes in cellulose derivative systems, Zilele Universitatii "Alexandru Ioan Cuza", Conferinta Facultatii de Chimie, Editia 2014, Iasi, 31 October – 1 November, 2014.
6. Anca Filimon, Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Testing of rheological properties of quaternized polysulfones/polyvinyl alcohol blends for upgrading biomembranes. 2nd International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes - ICCE 2014, Iasi, Romania, November 5-8, 2014.

7. Adina Maria Dobos, Mihaela Dorina Onofrei, Emil Ghiocel Ioanid, Silvia Ioan, Blood components adhesion to cellulose acetate phthalate/hydroxypropyl cellulose substrate, 2nd International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes - ICCE 2014, Iasi, Romania, November 5-8, 2014.
8. Luminita-Ioana Buruiana, Ecaterina Avram, Adriana Popa, Silvia Ioan, Phosphorus-functionalized polysulfones with antithrombogenic activity for potential biomedical application, 2nd International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes - ICCE 2014, Iasi, Romania, November 5-8, 2014.
9. Adina Maria Dobos, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Transport phenomena of polymer mixtures solution based on quaternized polysulfones, 2nd International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes - ICCE 2014, Iasi, Romania, November 5-8, 2014.

Director proiect,

A Filimon