

## ***Raport științific***

*privind implementarea proiectului in perioada 16 Decembrie 2014 –*

*15 Decembrie 2015*

### **Obiective si activitati propuse pentru Etapa 3 - 2015:**

**Obiectiv 1.** *Caracteristici conformationale ale compozitelor/amestecurilor pe baza de polisulfone functionalizate*

**Activitati:** 1.1. Stabilirea interactiunilor specifice sistemelor multicomponente:

polisulfone functionalizate/derivati de celuloza/solvent;

1.2. Stabilirea interactiunilor specifice sistemelor multicomponente:

polisulfone functionalizate/polialcool vinilic/solvent;

**Obiectiv 2:** *Optimizari ale proprietatilor in solutie si in stare solida pentru obtinerea unor membrane compozite semipermeabile*

**Activitati:** 2.1. Selectarea compozitiilor optime ale amestecurilor utilizate, prin

optimizarea proprietatilor obtinute, in vederea realizarii de membrane bioactive performante;

2.2. Realizarea unor membrane semipermeabile cu dimensiuni controlabile

ale porilor; studiul suprafetelor prin teste specifice: studii microscopice.

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

### **1.1. Stabilirea interactiunilor specifice sistemelor multicomponente: polisulfone functionalizate/derivati de celuloza/solvent**

### **1.2. Stabilirea interactiunilor specifice sistemelor multicomponente: polisulfone functionalizate/polialcool vinilic/solvent**

Prezenta interactiunilor specifice in sistemele polimere complexe multicomponente - de tipul nanostructurilor, polielectrolitilor (de exemplu, polisulfone functionalizate continand grupe cuaternare de amoniu, PSFQ), polimerilor in prezenta surfactantilor - complica evaluarile structurale si termodinamice. In acest sens, se impune specificarea tuturor posibilelor interactiuni dintre componentii sistemului care pot conduce la formarea complexelor multicomponente in acord cu diferitele procese de echilibru, caracterizate prin constantele de asociere/interactiune. Interactiunile specifice intermoleculare stabilite intre grupele polare sunt de asemenea, importante în formarea legaturilor de hidrogen care trebuiesc luate in considerare in interpretarea proprietatilor lor termodinamice.

In acest context, sistemele multicomponente - polisulfone functionalizate/derivati de celuloza/solvent si polisulfone functionalizate/polialcool vinilic/solvent - au fost investigate in detaliu prin studii viscozimetrice si reologice in vederea stabilirii interactiunilor specifice, dezvoltate prin interactiuni electrostatice, legaturi de hidogen si fenomene de asociere, care apar in sistem (**Obiectiv 1 - Activitate 1.1 si 1.2**) si pentru a indica compatibilitatea acestor polimeri (**Obiectiv 2 - Activitatea 2.1**) in vederea stabilirii compozitiilor optime ale acestor amestecuri utilizabile in proiectarea de membrane performante cu raspuns biologic.

Rezultatele obtinute din studiul solutiilor diluate (Tabelul 1) si concentrate (Figura 1) pentru sistemele multicomponente polielectrolit/polimer neutru/solvent (PSFQ/PVA/NMP si PSFQ/CAP/NMP) indica balanta intre fortele care actioneaza in aceste sisteme polimere complexe, precum si efectele cumulative ale interactiunilor termodinamice si/sau hidrodinamice dintre polimeri.

Prin urmare, 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. Astfel, valorile viscozitatii intrinseci sunt afectate de densitatea de sarcina a radicalul alchil al PSFQ, compozitia amestecurilor de polimeri si, de asemenea, de solventul utilizat.

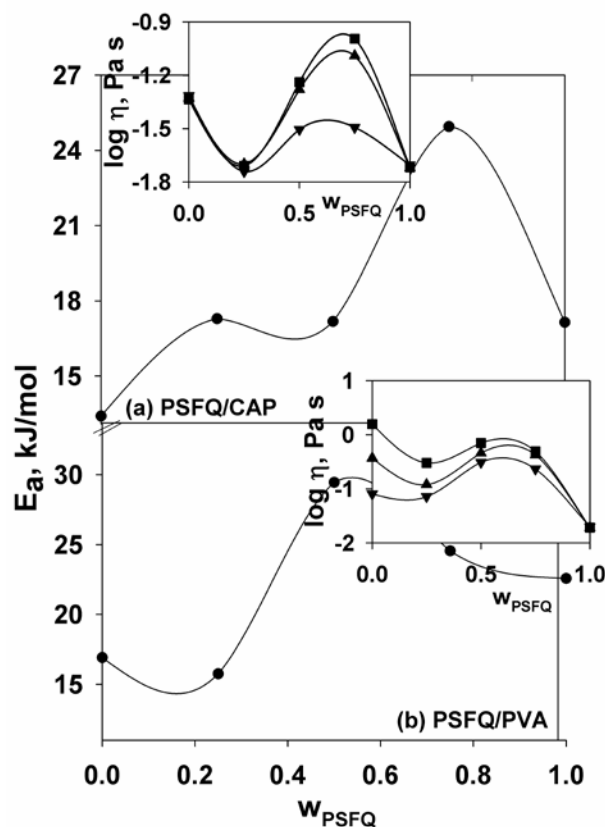
**Tabelul 1**

Parametrii viscozimetrici evaluati pentru sistemele multicomponente PSFQ/CAP/NMP si PSFQ/PVA/NMP la 25 °C

Sistem	$\phi_1$	$[\eta]/\text{dL g}^{-1}$	$[\eta]^\bullet/\text{dL g}^{-1}$	B
PSFQ/CAP/NMP	1	6.496	0.671	1.490
	0.75	2.473	0.204	0.655
	0.5	1.720	0.192	-1.049
	0.25	1.418	0.140	-0.138
	0	0.715	0	0.225
PSFQ/PVA/NMP	1	6.496	0.671	1.490
	0.75	1.758	0.141	0.774
	0.5	1.205	0	0.658
	0.25	0.961	0	0.611
	0	0.653	0	0.236

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 neutrii (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.

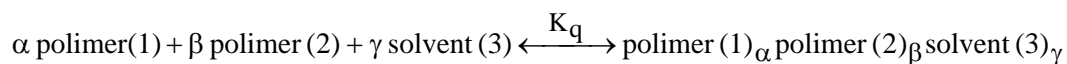
In mod similar viscozitatii dinamice, energia de activare se modifica, fiind afectata de natura grupelor functionale din PSFQ, CAP si PVA, si de asemenea, de compozitia amestecurilor lor. Acest comportament poate fi explicat prin echilibrul dintre mobilitatea lanturilor macromoleculare si interactiunile specifice, reflectand contributia semnificativa a interactiunilor electrostatice si sugerand de asemenea, manifestarea unei tendinte de agregare ca rezultat al interactiunilor la lunga distanta, generate de lanturile polimerice din sistemul multicomponent. In consecinta, conform acestor afirmatii, pe baza datelor viscozimetrice/reologice obtinute, sistemele multicomponente PSFQ/CAP/NMP si PSFQ/PVA/NMP prezinta o miscibilitate ridicata pe intreg domeniul de compozitiei, ca urmare al competitiei dintre diferite interactiuni termodinamice.



**Figura 1.** Energia de activare la curgere functie de compozitia PSFQ pentru sistemele: PSFQ/CAP/NMP (a) si PSFQ/PVA/NMP (b) la 25°C. Graficele mici reprezinta variatia viscozitatii dinamice,  $\eta$ , determinata experimental la diferite viteze de forcare,  $\dot{\gamma}$ , functie de compozitia PSFQ la 25°C

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

Interactiunile specifice sistemelor multicomponente polielectrolit/polimer neutru/solvent, cu proprietati proton-donor si/sau proton-acceptor, au fost definite de asemenea, in cercetarile intreprinse si evaluate prin simulari matematice (introducand constante de asociere/interactiune impuse de aparitia speciilor asociate). Potentialele interactiuni specifice dintre componentii „P1” (PSFQ), „P2” (CAP sau PVA) si „S3” (NMP) ai sistemului ternar polimer (1)/polimer (2)/solvent (3), pot conduce la formarea unui complex multicomponent  $\text{polimer}(1)_\alpha \text{polimer}(2)_\beta \text{solvent}(3)_\gamma$ , conform urmatorului echilibru:



caracterizat de constanta de echilibru specifica complexului format:

$$K_q = \frac{v_q}{P_1^\alpha \cdot P_2^\beta \cdot S_3^\gamma} \quad (1)$$

unde repartizarea componentilor in acest complex va fi controlata de conditia de minim a energiei libere Gibbs.

Pentru descrierea completa a posibilelor interactiuni specifice dintre toate componentele sistemului (cum ar fi, interactiunile electrostatice induse de grupele ionice din structura PSFQ, interactiuni disperse si legaturi de hidrogen care pot genera fenomene de asociere - CAP sau/si PVA) este necesara cunoasterea functiei de energie libera Gibbs pentru un sistem ternar (Ec. (2) si (3) – introducand constantele de interactiune specifice fiecarui echilibru (Garcia-Lopera, R. *et al.*, Eur. Polym. J. 2007; Filimon, A. *et al.*, J. Macromol. Sci. B - Phys., 2009):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_{\text{Ter}} &= v_1 \cdot \ln \frac{P_1}{P_1^0} + v_2 \ln \frac{P_2}{P_2^0} + v_3 \ln \frac{S_3}{S_3^0} - \sum_q v_q + \phi_1 \left(\sum_q v_q\right)_1^0 + \phi_2 \left(\sum_q v_q\right)_2^0 + \\ &\phi_3 \left(\sum_q v_q\right)_3^0 + v_1 \phi_2 g'_{12} + v_1 \phi_3 g'_{13} + v_2 r_2 \phi_3 g'_{23} \end{aligned} \quad (2)$$

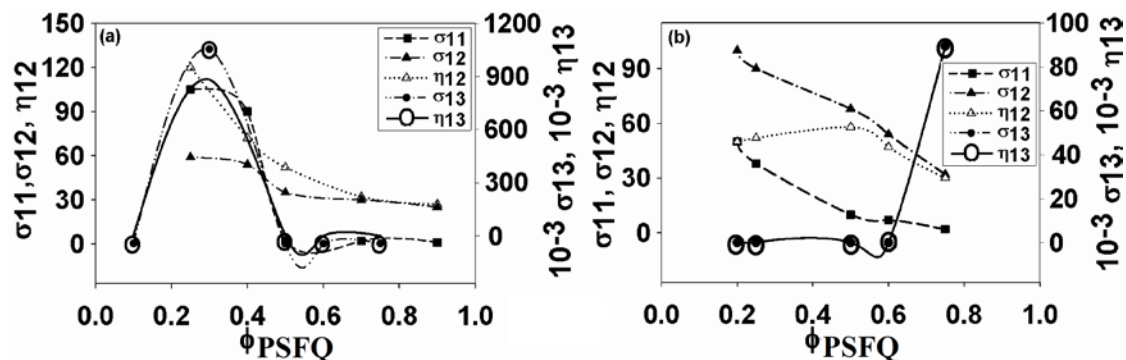
$g'_{ij}$  reprezinta parametrii de interactiune binari caracteristici tuturor tipurilor de interactiuni.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_{\text{Ter}} &= \phi_1 \ln \left( \frac{Y + X - [X^2 + 2XY]^{1/2}}{\phi_1 [2\sigma_{11} + 1 - (1 + 4\sigma_{11})^{1/2}]} \right) + s\phi_2 \ln \left( \phi_2 \frac{1 - \sigma_{12}P_1}{1 - (\sigma_{12} - \eta_{12})P_1} \right) + \\ &r\phi_3 \ln \left( \phi_3 \frac{1 - \sigma_{13}P_1}{1 - (\sigma_{13} - \eta_{13})P_1} \right)^m - \frac{P_1}{1 - \sigma_{11}P_1} + \\ &\phi_1 \left( \frac{2\sigma_{11} + 1 - (1 + 4\sigma_{11})^{1/2}}{\sigma_{11}(1 + 4\sigma_{11})^{1/2} - \sigma_{11}} \right) + \phi_1 \phi_2 g'_{12} + \phi_1 \phi_3 g'_{13} + \phi_2 \phi_3 g'_{23} \end{aligned} \quad (3)$$

Valorile numerice ale acestor constante au fost evaluate functie de compozitia sistemului prin simulari matematice si sunt prezentate in Figura 2. Aceste valori obtinute matematic corecteaza energia libera Gibbs si implicit, parametrii de interactiune binari,  $g'_{ij}$ .

Efectul de polielectrolit este datorat expansiunii lantului poliionului care determina intensificarea progresiva a disocierii grupelor ionizabile. Din acest motiv, sunt intensificate interactiunile intramoleculare repulsive intre grupele ionizate, cum ar fi grupele amoniu, atasate

lantului polimeric. Acest efect, rezultat al interactiunilor electrostatice si impiedicarilor sterice, conduce la o crestere ale interactiunilor la lunga distanta.



**Figura 2.** Constantele de interactiune specifice fiecarui echilibru termodinamic, evaluate prin simulari matematice, pentru sistemele multicomponente: (a) PSFQ/CAP/NMP si (b) PSFQ/PVA/NMP

**Aceste cercetari stau la baza investigatiilor privind compatibilizarea amestecurilor PSFQ/CAP si PSFQ/PVA, avand drept scop stabilirea compozitiilor optime in vederea proiectarii de biomembrane performante.**

## **2.1. Selectarea compozitiilor optime ale amestecurilor utilizate, prin optimizarea proprietatilor obtinute, in vederea realizarii de membrane bioactive performante**

Dezvoltarea mare a biomaterialelor pe baza de polisulfone functionalizate, care sa poseze caracteristici fundamentale de biocompatibilitate, biofunctionalitate si biodurabilitate (Filimon, A. *et al.*, Polym. Int., 2014; Filimon, A. *et al.*, Polym. Eng. Sci., 2015) s-a realizat ca o consecinta a aplicatiilor acestora in tehnologia membranelor, impunand forme si dimensiuni specifice functie de domeniul de utilizare (microfiltrare (separarea celulelor din suspensii de culturi celulare); ultrafiltrare (concentrarea solutiilor de proteine si polizaharide); osmoza reversibila (separarea sarurilor anorganice din apa, concentrarea antibioticelor si a moleculelor organice mici)). De asemenea, dezvoltarea acestui domeniu implica combinarea diferitelor materiale macromoleculare, cu caracteristici diferite – neporoase/poroase, hidrofile/hidrofole, etc., care controleaza performanta membranelor in ceea ce priveste selectivitatea si viteza de transport, precum si imbunatatirea proprietatilor lor, ca biocompatibilitate, antimicrobiene, etc.

Polimerii sintetizati (PSFQ) pentru aplicatii biomedicale, prezinta reactivitate marita, buna solubilitate si abilitate de a forma filme. In consecinta, reprezinta structuri complexe capabile sa

realizeze composite/amestecuri macromoleculare care sa imbine diferite proprietati specifice favorabile scopului urmarit. In acest context, abordarea alternativa de a realiza compozite/amestecuri prin utilizarea diferitilor "aditivi/porogeni" (CAP si/sau PVA), conduce la generarea de pori in matricea de polimer (PSFQ) si imbunatatirea performantei membranei. Investigatiile in solutie (domeniul diluat-concentrat) si in stare solida, demonstreaza ca amestecurile/compozitele investigate (PSFQ/PVA si PSFQ/CAP in NMP) constituie baza viitoarelor cercetari privind obtinerea de membrane performante cu proprietati specifice (morfologii particulare, porozitate si hidrofilicitate controlate, biocompatibilitate, etc.). Astfel, flexibilitatea, transparenta, energia libera de hidratare si balanta intre hidrofilicitatea si hidrofobicitatea suprafetelor sunt proprietati care prefigureaza existenta unor caracteristici ce le recomanda pentru realizarea de membrane performante cu aplicatii biomedicale. In plus, studiile in solutie au oferit posibilitatea determinarii si stabilirii compozitiilor optime care permit formarea de membrane cu proprietati controlabile (hidrofilicitate si porozitate).

Prin urmare, cunoasterea parametrilor structurali, precum si a proprietatilor fizico-chimice si termodinamice este esentiala pentru stabilirea compozitiile optime ale acestor polisulfone cationice in amestecuri de polimeri neutri pentru aplicatii biomedicale specifice.

## **2.2. Realizarea unor membrane semipermeabile cu dimensiuni controlabile ale porilor; studiul suprafetelor prin teste specifice: studii microscopice**

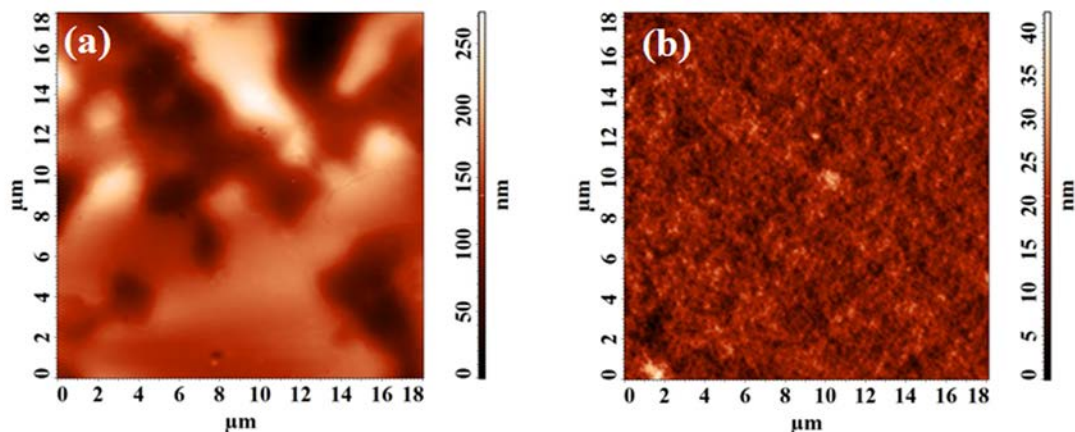
Membranele polisulfonice PSFQ cu grad de hidrofilicitate și porozitate controlate, avand proprietati optice si dielectrice optime pentru aplicatii biomedicale, au putut fi realizate in amestecuri cu alti polimeri hidrofilii (CAP si PVA). In acest context, in scopul intelegerii efectelor induse de prezenta PVA si/sau CAP in matricea polisulfonica este necesara realizarea unei analize comparative privind aspectele suprafetei filmelor pentru polimerii puri PSFQ, PVA, CAP si amestecurilor lor. Astfel, adaugarea de polimer hidrofil (PVA si/sau CAP) la sistemul polisulfonic imbunatateste proprietatile materialului, prin consolidarea interactiunilor de tipul legaturilor de hidrogen intermoleculare, si in consecinta, modifica structura polimerului atat la nivel molecular, cat si morfologic (Siddaramaiah Raj, B., Somashekar, R., J. Appl. Polym. Sci., 2004).

Morfologia dictata de rugozitatea si existenta formațiunilor poroase sunt factori determinanti in vederea obtinerii de biomembrane performante folosite in imobilizarea de principii active. Deoarece topografia filmelor polimerice compozite nu a prezentat diferente majore, proprietatile locale de suprafata au fost investigate prin tehnica microscopiei de forta atomica (AFM). Textura probelor evaluate prin AFM si rezultatele obtinute pe baza micrografelor prezentate in Figurile 3-6

arata ca natura si compozitia polimerului incorporat in matricea de PSFQ (CAP si PVA) sunt principalii factori care influenteaza morfologia filmelor. In plus, morfologia suprafetelor generata de caracteristicile structurale specifice ale lanturilor polimere este de asemenea, influentata de istoricul de obtinere a filmelor realizate din solutiile corespunzatoare. Aspectele morfologice sunt consecinta efectelor cumulative ale interactiunilor electrostatice, legaturilor de hidrogen intramoleculare si fenomenelor de asociere manifestate in solutie.

### A. Reorganizarea topografica a filmelor compozite PSFQ/PVA

Topografia suprafetei pentru filmele de PSFQ arata existenta unor pori cu forma neregulara, dispersati in diferite regiuni, unii in apropierea celorlalti. Avand in vedere ca aparitia acestor pori pe suprafata polisulfonelor alterneaza cu zone plate largi, procentul excesului de suprafata, Sdr, este relativ mic (Tabelul 2). In schimb, conform Figurii 3b, proba pura de PVA prezinta un relief al suprafetelor bine echilibrat. Morfologia neteda si omogena a suprafetelor se reflecta de asemenea, si in valorile mici ale rugozitatii medii patratice ( $Sq = 3.8$  nm) si a procentului excesului de suprafata (Sdr = 0.11%) (Tabelul 2).

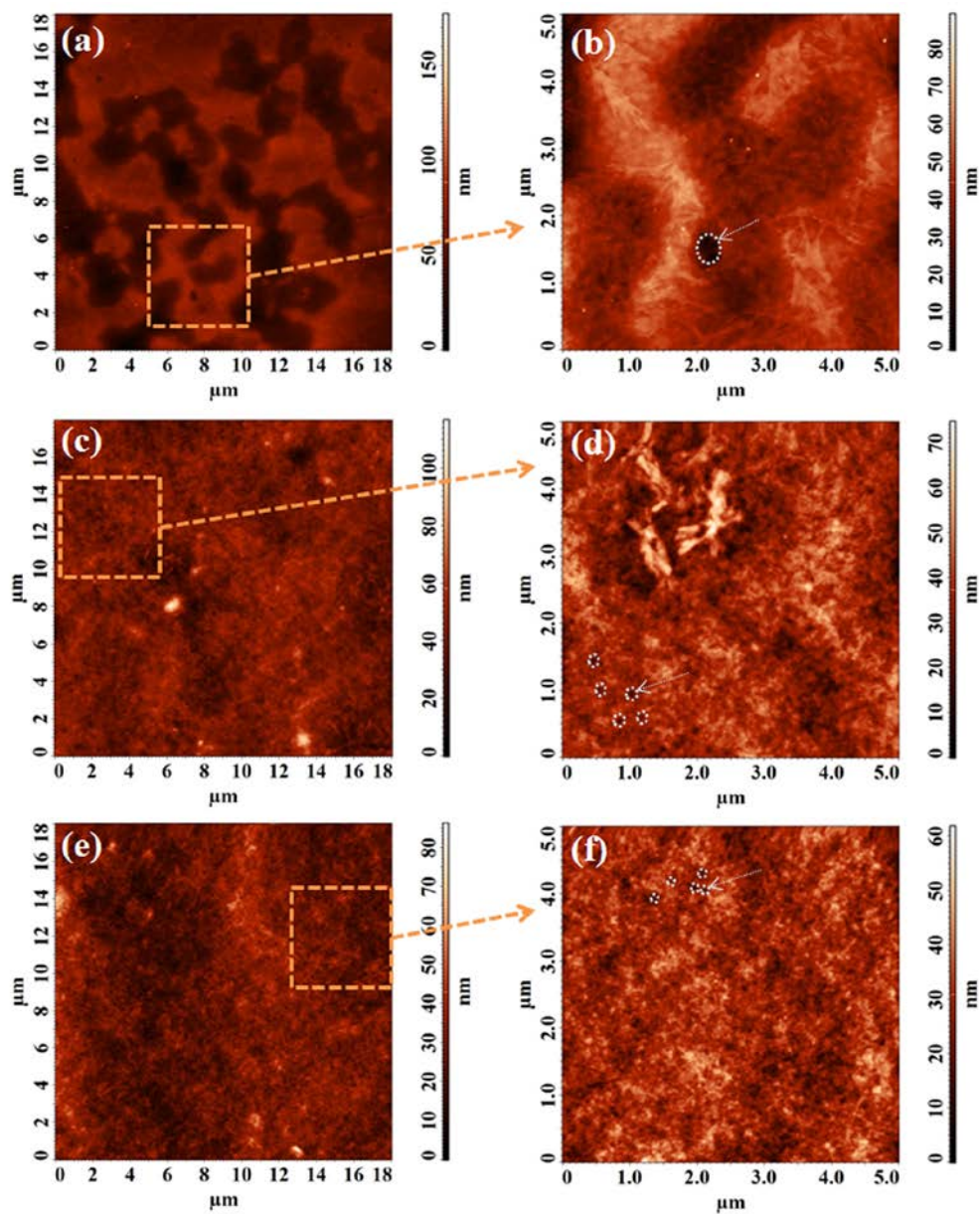


**Figura 3.** Imaginile AFM bi-dimensionale inregistrate pentru filmele de PSFQ (a) si PVA (b)

- Pentru o serii de amestecuri (PSFQ/PVA) in diferite rapoarte, s-au observat urmatoarele aspecte:
- cresterea continutului de PVA conduce la scaderea rugozitatii, determinata in principal de cresterea numarului de pori, dar si de o descrestere a diametrelor lor medii (Figura 4, Tabelul 2). In acest caz suprafata devine mai complexa, fapt observat din cresterea valorilor procentului excesului de suprafata, Sdr (Tabelul 2);
  - parametrii functionali ai volumului ( $V_{vc}$ ,  $V_{vv}$ ) se modifica semnificativ. Cantitatea mare de



pori cu dimensiuni mici, obtinuta pentru continut mic de PSFQ determina o scadere a parametrilor  $V_{vc}$  si  $V_{vv}$ , indicand ca volumul de aer din regiunile centrale si joase ale reliefului suprafetelor este mic.



**Figura 4.** Imaginile AFM bi-dimensionale inregistrate pentru filmele compozite PSFQ/PVA la diferite rapoarte de amestecare: (a, b) 75/25, (c, d) 50/50, (e, f) 25/75

**Tabelul 2**

Dimensiunile porilor (nm) si parametrii de rugozitate tridimensionali, corespunzatori imaginilor 2D AFM, obtinuti pentru polimerii puri si amestecurilor lor

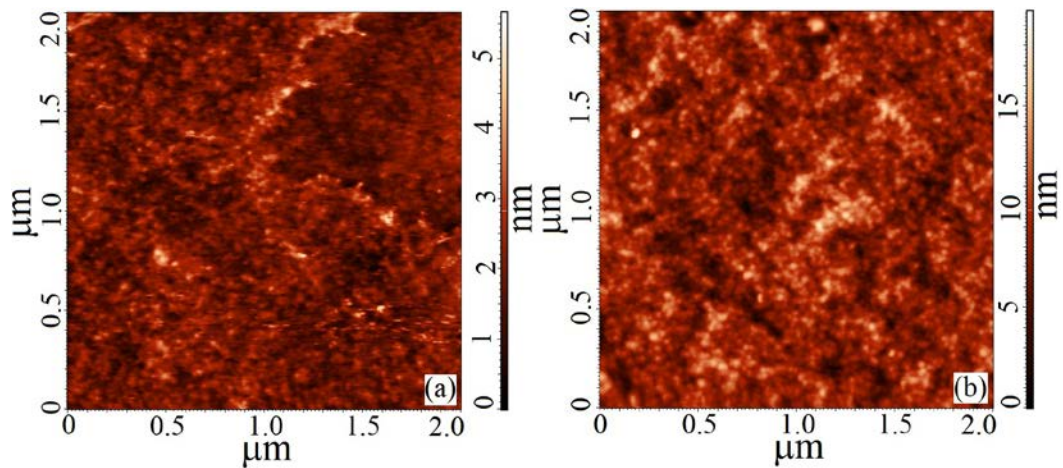
Polimer/Amestec	Diametrul mediu al porilor		Parametrii 3D ai rugozitatii			
	Pori largi	Pori mici	Sq	Sdr	Vvc	Vvv
PSFQ	2160±280	-	45.3	0.17	54.575	5.164
75/25 PSFQ/PVA	1561±319	286±81	15.7	0.28	18.360	1.586
50/50 PSFQ/PVA	-	167±32	8.7	0.43	9.929	1.015
25/75 PSFQ/PVA	-	101±21	8.1	0.45	9.871	0.794
PVA	-	-	3.8	0.11	4.524	0.401

\*Parametrii de rugozitate tridimensionali includ, rugozitatea medie patratica (Sq (nm)), procentul excesului de suprafata (Sdr (%)), volumul de aer din regiunile centrale ale reliefului (Vvc (nm<sup>3</sup>/nm<sup>2</sup>)), si volumul de aer din regiunile joase ale reliefului (Vvv (nm<sup>3</sup>/nm<sup>2</sup>)).

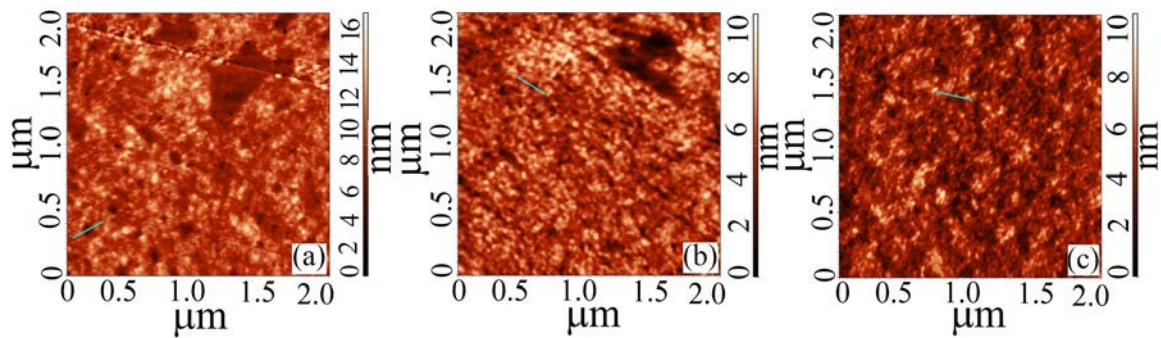
## B. Reorganizarea topografica a filmelor compozite PSFQ/CAP

Analiza morfologica a structurilor polimere formate (compozite/amestecuri PSFQ/CAP) indica urmatoarele:

- prin intermediul sectiunii transversale s-au observat formatiuni morfologice poroase de dimensiuni nanometrice, generate de caracteristicile structurale ale CAP (Figurile 5 si 6);
- aspectele morfologice sunt observabile, dar nu sunt reflectate in mare masura in valorile parametrilor de rugozitate, care sunt asociate cu un mai mare grad de dezordine in distributia structurii, comparativ cu sistemul PSFQ/PVA (Tabelul 3 comparativ cu Tabelul 2);
- morfologia sistemelor compozite este influentata de raportul in care se afla cei doi componentii; aditia de CAP genereaza o crestere a rugozitatii suprafetei comparativ cu suprafata PSFQ, in schimb, pentru continut de CAP mai mare de 0.75 % grav., apare o uniformizare a reliefului (CAP pur - Figura 5b, 75/25 PSFQ/CAP - Figura 6c).



**Figura 5.** Imaginile AFM bi-dimensionale inregistrate pentru filmele de PSFQ (a) si CAP (b)



**Figura 6.** Imaginile AFM bi-dimensionale inregistrate pentru filmele compozite PSFQ/CAP la diferite rapoarte de amestecare: (a) 75/25, (b) 50/50, (c) 25/75

**Rezultatele obtinute arat ca, atat PVA cat si CAP pot fi utilizati ca “porogeni” avand un control bun asupra morfologiei; trasaturile topografice (generarea de pori cu dimensiuni controlabile in matricea PSFQ) fiind esentiale in obtinerea de membrane poroase cu performante imbunatatite.**

Spectroscopia forta-distanta a fost utilizata pentru a masura fortele de adeziune dintre suprafata fimelor compozite si varful din siliciu al cantileverului, conform legii lui Hook:

$$F = -k \times \Delta x \quad (4)$$

unde  $k$  este constanta de elasticitate a cantileverului ( $1.97 \text{ Nm}^{-1}$ ), iar  $\Delta x$  este deplasarea cantileverului.

**Tabelul 3**

Dimensiunile porilor (nm) si parametrii de rugozitate tridimensionali, corespunzatori imaginilor 2D AFM, obtinuti pentru polimerii puri si amestecurilor lor

Polimer/Amestec	Diametrul mediu al porilor			Parametrii 3D ai rugozitatii			
	Pori largi	Pori mici	Sa	Sq	Sdr	Vvc	Vvv
PSFQ	2160±280	-	0,045	0,575	0,152	0,738	0,046
75/25 PSFQ/CAP	-	100±17	1,433	1,836	0,982	2,215	0,201
50/50 PSFQ/CAP	-	83±12	1,084	1,380	0,590	1,752	0,171
25/75 PSFQ/CAP	-	63±12	1,080	1,364	0,424	1,583	0,130
CAP	-	-	1,829	2,301	1,124	2,917	0,227

\*Parametrii de rugozitate tridimensionali includ, rugozitatea medie patratica (Sq (nm)), procentul excesului de suprafata (Sdr (%)), volumul de aer din regiunile centrale ale reliefului (Vvc (nm<sup>3</sup>/nm<sup>2</sup>)), si volumul de aer din regiunile joase ale reliefului (Vvv (nm<sup>3</sup>/nm<sup>2</sup>)).

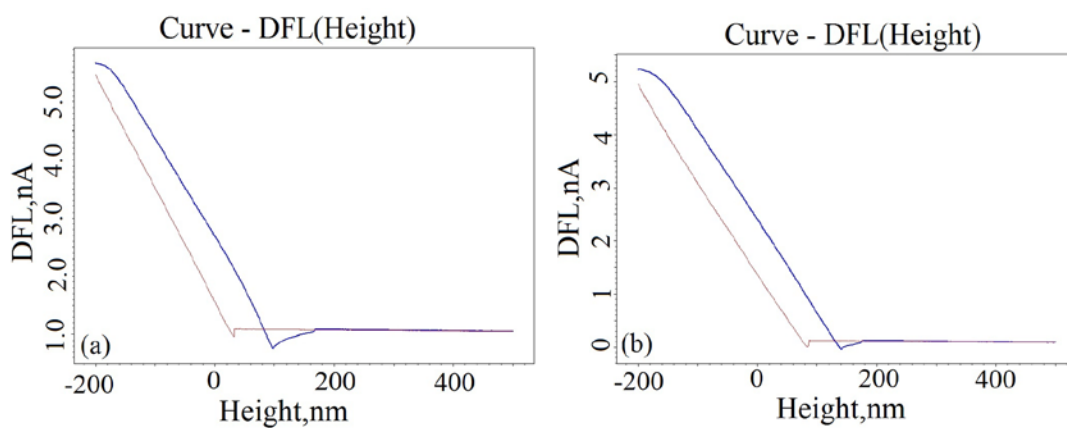
Figurile 7-10 prezinta curbele reprezentative de apropiere si de retragere realizate pentru PSFQ, PVA, CAP si amestecurile lor la diferite rapoarte. Pentru fiecare experiment, valoarea medie a fortei de adeziune s-a determinat din 10 curbe de retragere. In general, presupunand ca suprafata de siliciu a cantileverului, curata si uscata, este hidrofoba, interactiunile dintre un varf hidrofob si un substrat hidrofob vor fi mai mari decat cele dintre un vârful hidrofob si respectiv, un substrat hidrofil.

Analizand aspectul acestor curbe se pot evidentia diferentele dintre proprietatile de suprafata ale filmelor compozite. Prin urmare, valorile fortelor de adeziune indica caracteristici superficiale de udare, in acord cu rezultatelor anterioare privind proprietatile de suprafata. Astfel:

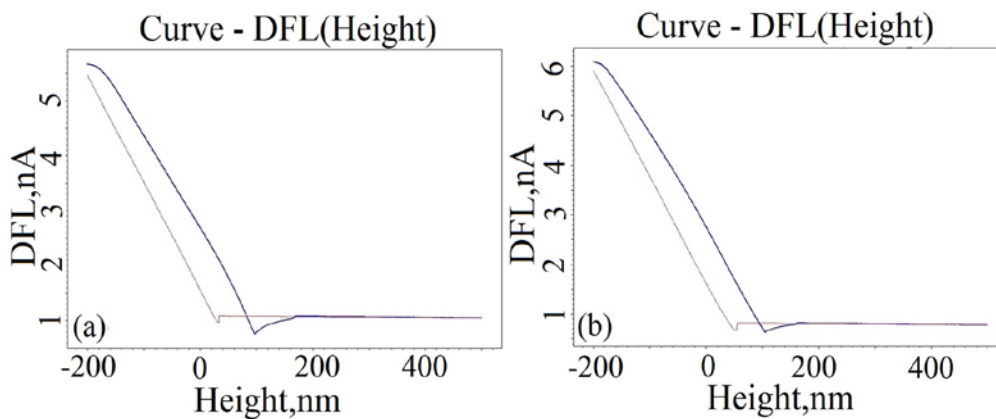
- valoarea mare a fortei de adeziune obtinuta pentru PSFQ (Figura 7 si 8a, Tabelul 4), in raport cu valoarea mai scazuta a fortei de adeziune inregistrata pentru proba PVA (Figura 7b, Tabelul 4) si CAP (Figura 8b, Tabelul 4) poate fi explicata prin natura sa mai putin hidrofila ( $\gamma_{sv,PSFQ}^{AB} < \gamma_{sv,PVA}^{AB}; \gamma_{sv,PSFQ}^{AB} < \gamma_{sv,CAP}^{AB}$ );
- valorile fortelor de adeziune obtinute pentru amestecurile PSFQ/PVA cresc pe masura ce creste continutul de PVA in sistem. Acest fapt poate fi datorat proprietatii higroscopice a PVA, care genereaza schimbarea proprietatilor superficiale la suprafata filmului;
- valorile fortelor de adeziune obtinute pentru amestecurile PSFQ/CAP sunt similare caracteristicilor de udare a suprafetei, cuantificate prin valorile componente polare a tensiunii

de suprafata; prin cresterea continutul de CAP in sistemul polisufonic, valorile fortelor de adeziune scad indicand o suprafata mai hidrofila;

- in cazul amestecurilor, intervin efectele datorate intensificarii interactiunilor repulsive intramoleculare reflectate in contributiile electron-donoare/electron-acceptoare si efectul de orientare si rearanjare a grupelor polare la suprafata filmului.



**Figura 7.** Curbele de adeziune inregistrate pentru filmele de PSFQ (a) si PVA (b)



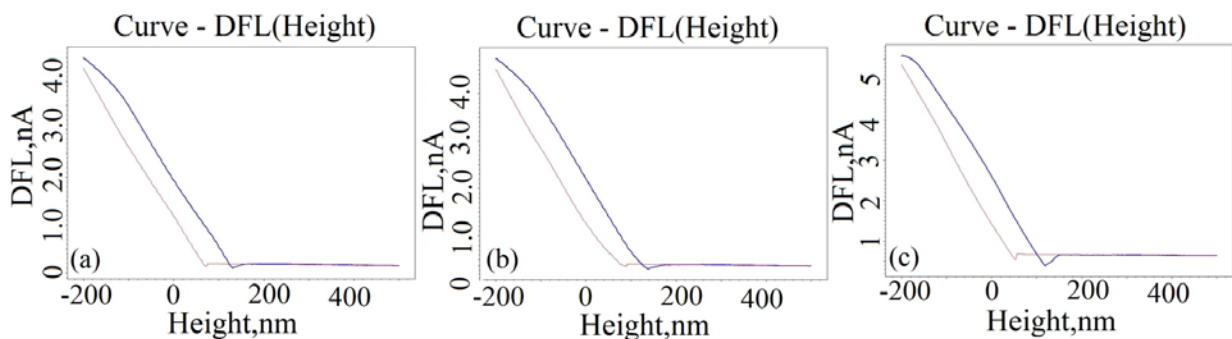
**Figura 8.** Curbele de adeziune inregistrate pentru filmele de PSFQ (a) si CAP (b)



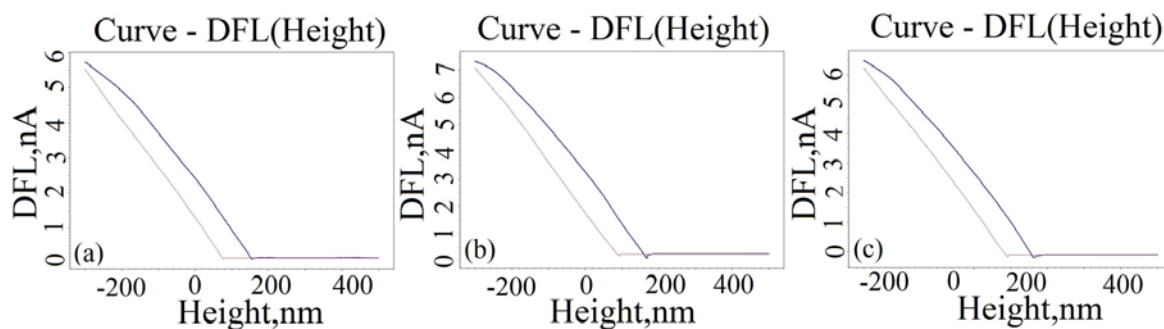
**Tabelul 4**

Forțele de adeziune și componentele polare,  $\gamma_{SV}^{AB}$ , ale tensiunii de suprafață cu contribuțiile electron-acceptor,  $\gamma_{SV}^+$ , și electron-donor,  $\gamma_{SV}^-$ , (conform metodei acid/baza) pentru sistemele compozite PSFQ/PVA și PSFQ/CAP la diferite rapoarte de amestecare

Polimer/Sistem	$F_{adez}$ (nN)	$\gamma_{SV}^{AB}$ (mN/m)	$\gamma_{SV}^+$ (mN/m)	$\gamma_{SV}^-$ (mN/m)
PSFQ	26,35±3,01	3,91	10,45	0,37
PVA	15,10±0,80	7,75	38,58	0,39
CAP	15,30±1,20	6,42	23,59	0,44
PSFQ/PVA				
75/25	17,85±2,06	3,57	14,45	0,22
50/50	20,71±1,59	6,74	3,99	2,85
25/75	29,75±0,97	9,43	13,44	1,65
PSFQ/CAP				
75/25	14,59±2,44	0,13	24,13	0,002
50/50	12,92±0,79	2,73	18,60	0,100
25/75	7,47±3,15	4,47	20,17	0,250



**Figura 9.** Curbele de adeziune înregistrate pentru filmele compozite PSFQ/PVA la diferite rapoarte de amestecare: (a) 75/25, (b) 50/50, (c) 25/75



**Figura 10.** Curbele de adeziune inregistrate pentru filmele compozite PSFQ/CAP la diferite rapoarte de amestecare: (a) 75/25, (b) 50/50, (c) 25/75

In concluzie, hidrofilicitatea suprafetei poate fi corelata cu gradul de restructurare/reorganizare a topografiei suprafetei prin amestecare; deoarece prin amestecarea mecanica grupele polare de la suprafata filmului se reorienteaza conducand la modificari ale momentelor polare locale. Tendinta de modificare a suprafetelor compozite poate fi de asemenea, asociata cu diferitele modificari ale conformatiei lanturilor datorita adaugarii de CAP si/sau PVA (cu grupe polare si hidrofile) in solutiile polisulfonice. Modificarea compozitiei amestecului determina modificari ale numarului de pori si a caracteristicilor lor, sugerand ca hidrofilicitatea si porozitatea filmelor, care joaca un rol important in performanta membranelor, au fost imbunatatite.

**Astfel, pe baza rezultatelor prezentate (corelate cu proprietatile de suprafata, controlul balantei hidrofil/hidrofob), tendinta de umectabilitate crescuta a suprafetelor, implicit hidrofilicitatea ridicata sunt proprietati necesare aplicatiilor biomedicale.**

**Toate obiectivele propuse pentru Etapa 3 – 2015 au fost pe deplin realizate si cele mai multe rezultate au fost folosite in manuscrite publicate/trimise spre publicare.**

### **Diseminarea rezultatelor:**

- o 7 lucrari elaborate si trimise spre publicare la reviste indexate de Web of Knowledge (3 publicate, 2 acceptate, 2 in evaluare);
- o 1 lucrare acceptata in revista indexata in baze de date internationale (Chemical and Molecular Engineering - World Academy of Science, Engineering and Technology);
- o 1 capitol carte aparut (Editura CRC Press Taylor and Francis Group);
- o 1 carte aparuta (Editura PIM);
- o 7 participari la manifestari stiintifice internationale si nationale (2 prezentari orale si 5 postere).

### **Capitol carte:**

1. Ecaterina Avram, Anca Filimon, *Aromatic Linear Polysulfones with Pendant Functional Groups*, In: *Functionalized Polysulfones: Synthesis, Characterization and Applications*, Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Chapter 2, pp. 3-35, 2015, ISBN: 13-978-1-4822-5554-6.

### **Carte:**

1. Anca Filimon, Particularitati structurale ale unor polimeri de inalta performanta cu aplicatii biomedicale, Ed. PIM, pp. 224, 2015, ISBN: 978-606-13-2643-3.

### **Articole:**

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Simona Dunca, Surface and Interface Properties of Functionalized Polysulfones: Cell-Material Interaction and Antimicrobial Activity, *Polymer Engineering and Science*, 55(9), 2184-2194, 2015, DOI 10.1002/pen.24103.
2. Mihaela Dorina Onofrei, Adina Maria Dobos, Simona Dunca, Emil Ghiocel Ioanid, Silvia Ioan, Biocidal Activity of Cellulose Materials for Medical Implants, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 41932(1-9), 2015, DOI: 10.1002/app.41932.
3. Adina Maria Dobos, Mihaela-Dorina Onofrei, Nita Tudorachi, Silvia Ioan, Structural Orientations of Cellulose Acetate Phthalate/Ethyl Cellulose Blends in Solution, *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 54, 1092–1104, 2015, DOI: 10.1080/00222348.2015.1078625.



4. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Nicolae Olaru, Florica Doroftei, Simona Dunca, Electrospun Fibers Containing Cationic Quaternary Ammonium Derivatives with Antibacterial Activity, *IEEE Xplore® ISI Proceedings (Conference Proceedings Citation Index)*, 978-1-4673-7545-0/15/\$31.00 ©2015 IEEE, 2015 (**acceptata**).
5. Adina Maria Dobos, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Ghiocel Emil Ioanid, Impact of Surface Properties of Blends Based on Quaternized Polysulfones on Modeling and Interpretation the Interactions with Blood Plasma, *IEEE Xplore® ISI Proceedings (Conference Proceedings Citation Index)*, 978-1-4673-7545-0/15/\$31.00 ©2015 IEEE, 2015 (**acceptata**).
6. Anca Filimon, Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Maximizing Performance of the Membranes Based on Quaternized Polysulfones/Polyvinyl Alcohol for Biomedical Applications: Rheological Investigations, *Chemical and Molecular Engineering, World Academy of Science, Engineering and Technology* (Baza de date internationala), 2015 (**acceptata**).
7. Anca Filimon, Adina Maria Dobos, Ecaterina Avram, Factors Controlling the Ionic Transport Processes in Polymer Mixture Solutions Based on Quaternized Polysulfones, *Polymer Engineering and Science*, 2015 (**in evaluate**).
8. Luminita Ioana Buruiana, Ecaterina Avram, Valentina Elena Musteata, Anca Filimon, Optical and Electronic Properties of Quaternized Polysulfone/Polyvinyl Alcohol Blends in Relation to Structure of the Polymers, *Materials Chemistry and Physics*, 2015 (**in evaluate**).

#### **Prezentari orale:**

1. Luminita-Ioana Buruiana, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Silvia Ioan, Broadband Dielectric Relaxation of Quaternized Polysulfones/Polyvinyl Alcohol Blend Films, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM 2015, Izmir, Turcia, 15-18 Septembrie 2015.
2. Mihaela-Dorina Onofrei, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Emil Ghiocel Ioanid, Silvia Ioan, Improving the Surface Properties of Quaternized Polysulfone Films Induced by the Presence of Cellulose Acetate Phthalate, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM 2015, Izmir, Turcia, 15-18 Septembrie 2015.

#### **Postere:**

1. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Nicolae Olaru, Florica Doroftei, Simona Dunca, Electrospun Fibers Containing Cationic Quaternary Ammonium Derivatives with Antibacterial Activity, IEEE

International Conference on E-Health and Bioengineering (EHB) 2015, 5-th edition Iasi, Romania, 19 – 21 Noiembrie 2015.

2. Adina Maria Dobos, Anca Filimon, Ecaterina Avram, Ghiocel Emil Ioanid, Impact of Surface Properties of Blends Based on Quaternized Polysulfones on Modeling and Interpretation the Interactions with Blood Plasma, IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering (EHB) 2015, 5-th edition Iasi, Romania, 19 – 21 Noiembrie 2015.
3. Anca Filimon, Raluca Marinica Albu, Ecaterina Avram, Maximizing Performance of the Composites Membranes Based on Quaternized Polysulfones/Polyvinil Alcohol for Biomedical Applications: Rheological Investigations, ICMSAPC 2015: 17th International Conference on Materials Science, Applied Physics and Chemistry, London, United Kingdom, 28-29 Iunie 2015.
4. Mihaela Dorina Onofrei, Filimon Anca, Stoica Iuliana, Avram Ecaterina, Ioanid Emil Ghiocel, Modificarea proprietatilor de suprafata ale filmelor de polisulfone cuaternizate indusa de prezenta acetoftalatului de celuloza, Zilele Academice Iesene, A XXV-a Sesiune de Comunicări Stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, PROGRESSE ÎN STIINTA COMPUSILOR MAROMOLECULARI, Iasi, Romania, 24 – 26 Septembrie 2015.
5. Anca Filimon, Ecaterina Avram, Adriana Popa, High Performance Polymeric Biocomposites: Structure-Rheology Relationship in Complex Quaternized Polysulfone/Polyvinyl Alcohol System, The 8th Edition of Symposium with International Participation – “New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection”, Timisoara, Romania, 4 – 5 Iunie 2015.

Director proiect,

*A Filimon*