



ACADEMIA ROMANA

Institutul de Chimie Macromoleculara
"PETRU PONI"



*NOI POLIMERI ACRILICI SI
COPOLIMERI BLOC PENTRU
FOTO(BIO)APLICATII*

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducator stiintific:

Dr. Emil BURUIANA, CSI

Doctorand:

Andreea-Laura SCUTARU

(cas. CHIBAC)

2012



Academia Romana
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iasi



Nr. 5318 / 9.10.2012

Doamnei/Domnului

Va facem cunoscut faptul ca in ziua de **31 Octombrie 2012**, ora **12:00**, in biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” din Iasi, va avea loc sustinerea publica a tezei de doctorat intitulata **„NOI POLIMERI ACRILICI SI COPOLIMERI BLOC PENTRU FOTO(BIO)APLICATII”** elaborata de doamna chimist **Andreea-Laura Scutaru (cas. Chibac)**, in vederea conferirii titlului stiintific de doctor.

Comisia de doctorat are urmatoarea componenta:

PRESEDINTE: Dr. Anton Airinei, Cercetator stiintific gradul I
Director adjunct al Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” din Iasi

CONDUCATOR STIINTIFIC: Dr. Emil C. Buruiana, Cercetator stiintific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” din Iasi

REFERENȚI: Prof. Dr. Nicolae Hurduc
Universitatea Tehnica „Gheorghe Asachi” din Iasi

Conf. Dr. Catalin Lungu
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iasi

Dr. Mircea Grigoras, Cercetator stiintific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” din Iasi

In conformitate cu Regulamentul privind organizarea si desfasurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor stiintifice in Academia Romana, va trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugamintea de a ne comunica in scris aprecierile si observatiile dumneavoastra.

Cu aceasta ocazie va invitam sa participati la sustinerea publica a tezei de doctorat.



DIRECTOR, 
Acad. Bogdan C. Simionescu

Realizarea acestei teze nu ar fi fost posibilă fără sprijinul acordat de oamenii “din umbra” care m-au îndrumat continuu, au fost alături de mine și m-au ajutat să mă autodepășesc. Cele mai frumoase gânduri și recunoștința profundă se îndreaptă către aceste persoane care și-au lăsat amprenta în formarea mea ca cercetător și ca om.

*Deosebit respect și mii de mulțumiri domnului **Dr. Emil C. Buruiana** pentru instruirea deosebită, bunăvoința, sprijinul și răbdarea oferite pe parcursul elaborării tezei, pentru aportul adus în evoluția mea profesională.*

*Gânduri de grațitudine și profundă considerație doamnei **Dr. Tinca Buruiana** pentru ajutorul necondiționat oferit, pentru încrederea pe care a avut-o în mine și pentru ambiția pe care mi-a insuflat-o.*

*Calde mulțumiri și sentimente de recunoștință doamnei **Dr. Violeta Melinte** pentru ajutorul, încrederea și sfaturile acordate, pentru prietenia sinceră.*

*Sincere mulțumiri colegilor din **Laboratorul de Poliadiție și Fotochimie** pentru susținerea morală și bunăvoința aratăta pe durata realizării acestei lucrări.*

*Mulțumiri tuturor colegilor din **Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”** pentru sprijinul acordat în realizarea caracterizării compusilor prezentați în cadrul acestei teze.*

*Mulțumiri **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat pe durata stagiului de pregătire a tezei de doctorat (2008-2012).*

*Mulțumesc pe această cale **familiei mele** pentru încurajări și pentru că au fost alături de mine. Deosebită recunoștință **mamei mele**.*

*În final, dar nu pe ultimul loc, vreau să mulțumesc **sotului meu** pentru înțelegerea fără margini, iubirea, căldura și sprijinul de care a dat dovadă în acești ani.*

CUPRINS

CAPITOLUL I. STUDIUL DE LITERATURA PRIVIND POLIMERII ACRILICI SI COPOLIMERII BLOC UTILIZATI IN FOTO(BIO)APLICATII	4
--	----------

I.1. Introducere	4
I.2. Materiale polimere pentru fotoaplicatii	7
I.2.1. Polimeri acrilici	7
I.2.2. Copolimeri bloc	14
I.2.3. Compozite hibride polimere	18
I.3. Materiale polimere pentru bioaplicatii	24
I.3.1. Polimeri acrilici	24
I.3.2. Copolimeri bloc	33
I.3.3. Compozite hibride	40

CONTRIBUTII ORIGINALE

CAPITOLUL II. POLIACRILATI SI COMPOZITE HIBRIDE CU UNITATI DANSIL-SEMICARBAZIDA	46
--	-----------

II.1. Introducere	46
II.2. Sinteza si identificare structurala	47
II.2.1. Sinteza si caracterizarea monomerilor	47
II.2.2. Sinteza si caracterizarea copoliacrilatilor cu unitati dansil-semicarbazida	51
II.2.3. Sinteza si caracterizarea nanocompozitelor hibride fluorescente bazate pe copoliacrilati cu unitati dansil-semicarbazida	55
II.3. Proprietati termice	59
II.4. Morfologie de suprafata	61
II.5. Proprietati dielectrice ale compozitelor hibride	63
II.6. Testarea compusilor dansilati pentru posibile aplicatii de senzori	66

II.6.1. Evolutia fluorescetei functie de concentratia fluoroforului, temperatura, polaritatea solventului si timp	66
II.6.2. Testari ale copolimerilor si hibridelor dansilate in detectarea acizilor	68
II.6.3. Testari ale copolimerilor si hibridelor dansilate in detectarea ionilor metalici	73
II.6.4. Testari ale copolimerilor si hibridelor dansilate in detectarea derivatilor nitroaromatici	76
II.7. Concluzii	80
CAPITOLUL III. COPOLIMERI BLOC CU SONDE FLUORESCENTE IN STRUCTURA	81
<hr/>	
III.1. Introducere	81
III.2. Copolimer bloc amfifil cu unitati triazenice fluorescente sintetizat prin metoda RAFT	83
III.2.1. Sinteza si caracterizare	83
III.2.2. Comportarea termica si morfologia suprafetei polimere	90
III.2.3. Studiul fotocomportarii copolimerului bloc cu unitati triazenice	92
III.2.4. Fluorescenta secventelor triazenice utilizata in determinarea ionilor metalici	95
III.3. Copolimeri bloc de tip AB cu unitati de piren obtinuti prin metoda ATRP	98
III.3.1. Sinteza si caracterizare	98
III.3.2. Proprietatile termice si analiza suprafetei polimere	103
III.3.3. Proprietati optice	104
III.4. Concluzii	109
CAPITOLUL IV. POLIMERI ACRILICI PE BAZA DE STRUCTURI FOTOPOLIMERIZABILE SI APLICATIILE ACESTORA	111
<hr/>	
IV.1. Introducere	111
IV.2. Sinteza si caracterizarea oligodimetacrilatului uretanic cu benzofenona in structura	113

IV.3. Studiul fotopolimerizarii benzofenon-macromerului	118
IV.4. Utilizarea benzofenon-macromerului ca matrice organica pentru formarea de nanoparticule de argint sau aur	124
IV.4.1. Monitorizarea prin spectroscopie UV-Vis	124
IV.4.2. Analize XRD, TEM si EDX ale nanocompozitelor hibride	127
IV.5. Studiul comparativ asupra fotopolimerizarii unor oligodimetacrilati carboxilici fata de BP-UDMA	131
IV.6. Obtinerea nanocompozitelor hibride pe baza de oligodimetacrilati diacizi si testarea lor antimicrobiana	133
IV.7. Sinteza si caracterizarea unor compozite hibride fotoreticulate de tip sol-gel	136
IV.8. Studiul de fotopolimerizare a amestecurilor de monomeri organici - anorganici	141
IV.9. Analiza suprafetei si caracteristici termice ale hibridelor sol-gel	143
IV.10. Concluzii	148
PARTEA EXPERIMENTALA	150
<hr/>	
Materiale de plecare si solventi	150
Sinteza	151
Metode fizice utilizate pentru studiul materialelor sintetizate	157
CONCLUZII GENERALE	160
<hr/>	
BIBLIOGRAFIE	168
<hr/>	

Introducere

Progresul continuu înregistrat în diferitele domenii ale științei și tehnicii solicită materiale din ce în ce mai performante, iar necesitatea realizării de produse specializate care să răspundă într-o manieră specifică scopului pentru care au fost proiectate este de certă actualitate. Este recunoscut faptul că polimerii sunt o clasă de materiale ușor adaptabile la cerințele pieței, datorită variabilității metodelor de sinteză și a proprietăților ce pot fi ajustate în funcție de aplicația vizată. Mai mult, tehnologiile moderne au permis extinderea și aprofundarea studiilor pe polimeri în general, și foto-(bio)polimeri, în particular.

De mare interes s-au dovedit a fi materialele polimere ce conțin grupări fotosensibile în lanțul macromolecular sau ca grupări laterale abordate în special datorită gamei largi de domenii în care își găsesc aplicabilitate: materiale optice pentru înregistrarea datelor [1], cristale lichide [2], materiale optice neliniare [3] sau fotorezisti utilizați în microlitografie [4]. De asemenea, cercetările în domeniul materialelor ce includ structuri fluorescente continuă să fie de actualitate, acestea putând fi utilizate drept chemosenzori fluorescenti [5, 6] și biosenzori [7], agenți fluorescenti în imagistică [8, 9], dispozitive organice emitoare de lumină [10], senzori pentru ioni metalici [11]. În cazul copolimerilor bloc, proprietatea de foto-răspuns este indusă prin introducerea unor fragmente fotosensibile în structura lor, fie la jonctiunea dintre două blocuri [12-17], fie ca grupări laterale localizate de-a lungul unei sau a mai multor secvențe. [18-24]

La mijlocul anilor '80, cercetările asupra polimerilor folosiți în bioaplicații au luat o amploare deosebită odată cu descoperirea faptului că aceste materiale sunt compatibile cu o gamă largă de molecule biologice. Pe lângă biocompatibilitate, o parte din polimerii investigați prezintă multiple avantaje pentru aplicațiile biomedicale, cum ar fi: capacitate de a încapsula și de a elibera controlat molecule biologice (doparea reversibilă), proprietatea de a transfera sarcina dintr-o reacție biochimică, fiind astfel utilizați drept biosenzori, dispozitive de livrare a medicamentelor și bio-sisteme de execuție. În ultima perioadă a crescut foarte mult interesul și pentru materialele polimere cu proprietăți antimicrobiene, atât în mediul academic, cât și în cel industrial. Copolimerii bloc, fiind macromolecule care încorporează două sau mai multe secvențe (blocuri) monomerică pot forma o mare diversitate de structuri de la cele mai simple (stea, inel, palmier etc.) la cele mai complexe (micele sferice [31], bastonase elicoidale [32], vezicule [33, 34], tuburi [35], cilindri multicomponenti [36]). În ultimii ani, datorită ușurinței de preparare și a proprietăților lor (concentrație de agregare scăzută, stabilitate termodinamică și cinetică ridicată [37]), atenția a fost îndreptată către micele și vezicule, care pot

fi folosite in special drept transportori de proteine [38, 39], medicamente hidrofiele/hidrofobe [40-42], sau agenti de contrast in imagistica [43, 44].

Pe de alta parte, compozitele hibride polimere au aparut ca o noua clasa de materiale ce prezinta un interes ridicat in cercetarea fundamentala si aplicativa [45-48], deoarece imbina avantajele polimerilor organici (flexibilitate, rezistenta buna la impact, procesabilitate buna, etc) cu cele ale materialelor anorganice (rezistenta mecanica mare, stabilitate termica si proprietati optice). [49-52] Prezenta domeniilor anorganice de dimensiuni nanometrice in matricile polimere ofera posibilitate de a genera tipuri noi de materiale nanostructurate cu proprietati structurale si de suprafata dorite, care pot fi utilizate in aplicatii fizice, biologice, biomedicale si farmaceutice. [53]

Teza de doctorat „**NOI POLIMERI ACRILICI SI COPOLIMERI BLOC PENTRU FOTO(BIO)APLICATII**” este structurata in doua parti si contine patru capitole. Prima parte reprezinta un studiu de literatura referitor la tema tratata in cadrul tezei, in timp ce partea a doua a tezei reprezinta contributiile originale la acest domeniu. Lucrarea se extinde pe **189** pagini și cuprinde **10** tabele, **91** figuri, **33** scheme și **446** referințe bibliografice.

Capitolul I prezinta o evaluare a stadiului actual al cercetarilor din domeniul poliacrilatilor, copolimerilor bloc si compozitelor hibride utilizati in foto- sau bioaplicatii.

Capitolul II include sinteza si caracterizarea unor noi copoliacrilati si compozite hibride ce contin unitatea dansil-semicarbazida si testarea acestor compusi in dozarea acizilor, cationilor metalici si a derivatilor nitroaromatici.

Capitolul III reda rezultatele originale privind obtinerea unor noi copolimeri bloc amfifili cu sonde fluorescente de triazena sau piren prin tehnici moderne de polimerizare (polimerizarea cu transfer de lant reversibil prin procese de aditie fragmentare – RAFT sau polimerizarea radicalica cu transfer de atom – ATRP) si utilizarea acestora ca si chemosenzori fluorescenti, cu rol important in detectia metalelor grele.

Capitolul IV cuprinde rezultatele originale privind prepararea si caracterizare unor polimeri uretan-acrilici pe baza de structuri fotopolimerizabile, utilizarea acestora ca matrici in realizarea de nanocompozite hibride, si testarea antimicrobiana a unora din hibridele astfel obtinute.

In ultima parte sunt prezentate concluziile generale care pot fi obtinute in urma analizei materialului prezentat si partea experimentală a acestei teze.

Rezumatul tezei de doctorat prezinta pe scurt contributiile originale din capitolele II, III si IV si respectă denumirea capitolelor, numerotarea tabelor, figurilor și schemelor de reacție, precum și cea a referințelor bibliografice.

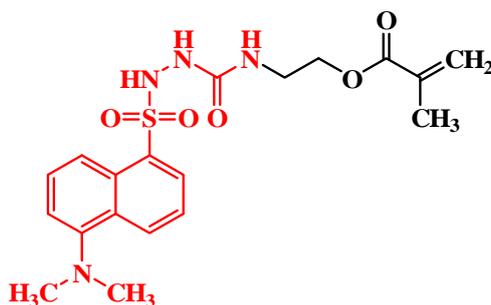
CAPITOLUL II. POLIACRILATI SI COMPOZITE HIBRIDE CU UNITATI DANSIL-SEMICARBAZIDA

In ultimii ani s-au luat in studiu aspecte asupra fotofizicii derivatilor de 1,5-dimetilaminonaftalen sulfonil (dansil), care sunt des utilizati drept sonde moleculare pentru explorarea sistemelor biologice (proteine, lipozomi, micle) si a polimerilor sintetici [312, 313], inclusiv a filmelor polimere [314] sau a fibrelor de sticla [315, 316]. In literatura sunt putine studii cu privire la polimerii acrilici ce contin unitatea fluorescenta dansil, care a fost implicata doar in investigarea comportamentului de legare a gruparii si de formare a complexelor. [328] Cu scopul de a dezvolta senzori pentru detectia optica a aciditatii, a cationilor metalici sau a derivatilor nitroaromatici am obtinut copolimeri acrilici si compozite hibride cu unitatea dansil-semicarbazida in structura.

II.2. Sinteza si identificare structurala

II.2.1. N-metacriloiloxietilcarbamoil-5-(demetilaminonaftalen-1-sulfonhidrazina) (DnsSA)

Prepararea monomerului fluorescent, N-metacriloiloxietilcarbamoil-5-(demetilaminonaftalen-1-sulfonhidrazina) (DnsSA), in a carui structura se gaseste unitatea dansil-semicarbazida, presupune reactia de aditie conventionala a 5-(dimetilamino)naftalen-1-sulfonil hidrazina la metacrilatul de 2-izocianatoetil. [329-331] Structura monomerului dansil (*Schema 20*) a fost confirmata cu ajutorul spectroscopiei FTIR $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ si UV.



Schema 20. Structura monomerului cu unitati de dansil-semicarbazida (DnsSA)

In spectrul FTIR al monomerului dansilat se pot observa benzile de absorbtie caracteristice gruparii uretanice (3406 cm^{-1}), celor alifatiche C-H (2947 cm^{-1}), gruparii carbonilice (1707 cm^{-1}) si inelului aromatic ($947\text{-}650\text{ cm}^{-1}$). Benzile de absorbtie localizate la 1341 si 1168 cm^{-1} sunt puse pe seama gruparii

SO₂N, in timp ce legatura dubla este caracterizata prin aparitia benzilor pozitionate la 1639 si 811 cm⁻¹.

Spectrul ¹H-RMN al DnsSA (Fig. 19a) ilustreaza picurile caracteristice protonilor aromatici (8.27, 7.56, 7.2 si 6.85 ppm) si ale celor olefinici in configuratie *trans* si *cis* (6.1 ppm, 5.57 ppm). Alte semnale apartin protonilor metilenici din CH₂-CH₂-OCO (3.75 ppm) si CH₂-CH₂-OCO (3.11 ppm), cat si a celor metilici din N(CH₃)₂ (2.88 ppm) si din functiunea metacrilica (1.88 ppm). In Figura 19b este prezentat spectrul ¹³C-RMN al monomerului dansilat si pot fi observate semnalele datorate carbonului esterice (167.1 ppm), carbonului ureic (157 ppm) si a celor olefinici (135.9 ppm, 123.4 ppm). Semnalul de la 63 ppm apartine carbonilor metilenici (NH-CH₂-CH₂-O), iar cel de la 45.3 ppm apare datorita carbonilor metilici din N(CH₃)₂. Carbonul metilenic legat de gruparea amidica furnizeaza picul de la 38.6 ppm, in timp ce carbonul metilic din gruparea metacrilica da semnal la 18.3 ppm.

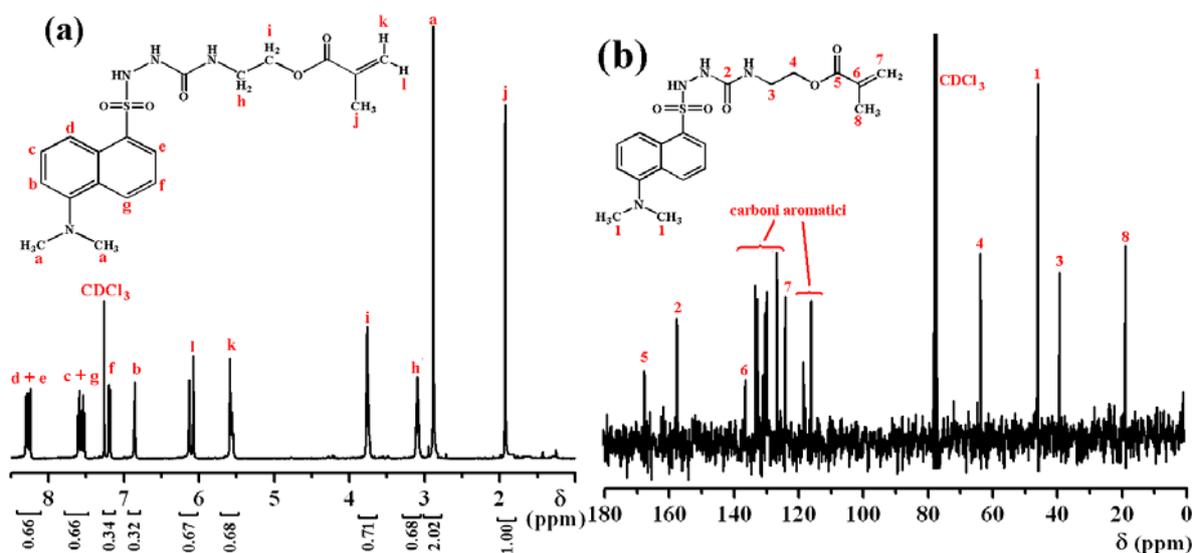
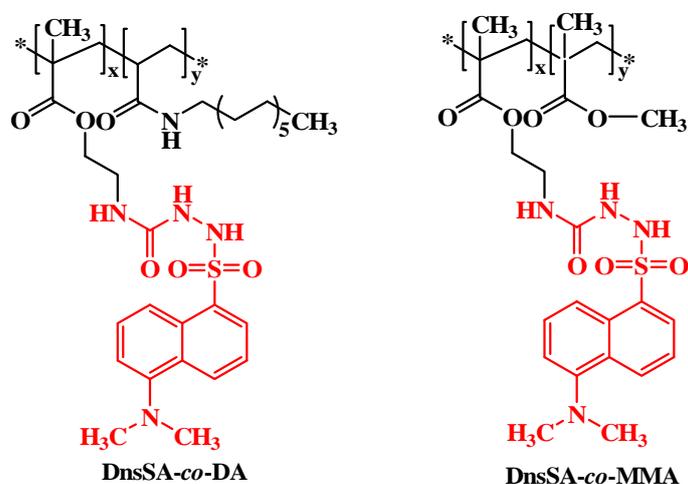


Figura 19. Spectrul (a) ¹H-RMN si (b) ¹³C-RMN al monomerului DnsSA in CDCl₃

II.2.2. Copoliacrilatilor cu unitati dansil-semicarbazida

Pentru obtinerea copoliacrilatilor cu unitati dansil semicarbazida atasate covalent de lantul polimeric, monomerul DnsSA a fost copolimerizat radicalic cu N-dodecilacrilamida sau metacrilat de metil folosind ca initiator 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitril). [329-333] Structura copolimerilor formati (Schema 22), N-metacrililoixietilcarbamoil-5-(dimetilaminonaftalen-1-sulfonhidrazina)-*co*-dodecilacrilamida (DnsSA-*co*-DA) si N-metacrililoixietilcarbamoil-5-(dimetilaminonaftalen-1-sulfonhidrazina)-*co*-metacrilat de metil (DnsSA-*co*-MMA), a fost confirmata prin metode spectrale. Ambii copolimeri prezinta o solubilitate ridicata in solventi uzuali precum dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxid (DMSO), cloroform si diclormetan.

Diferenta majora intre acesti doi fluorofori polimerici, consta in faptul ca primul are un lant hidrocarbonat lung legat de secventa acrilica care ar putea facilita agregarea, acest proces afectand fluorescenta lui DnsSA-co-DA.



Schema 22. Structura copoliacrilatilor cu unitati dansil semicarbazida

Spectrele FTIR ale copolimerilor prezinta benzi de absorbtie la aproximativ 3300 cm^{-1} (NH), 1650 cm^{-1} (amida I) si 1550 cm^{-1} (amida II), si nu includ vibratiile de alungire ale legaturii duble C=C, confirmand astfel ca procesul de polimerizare a unitatilor monomere a avut loc.

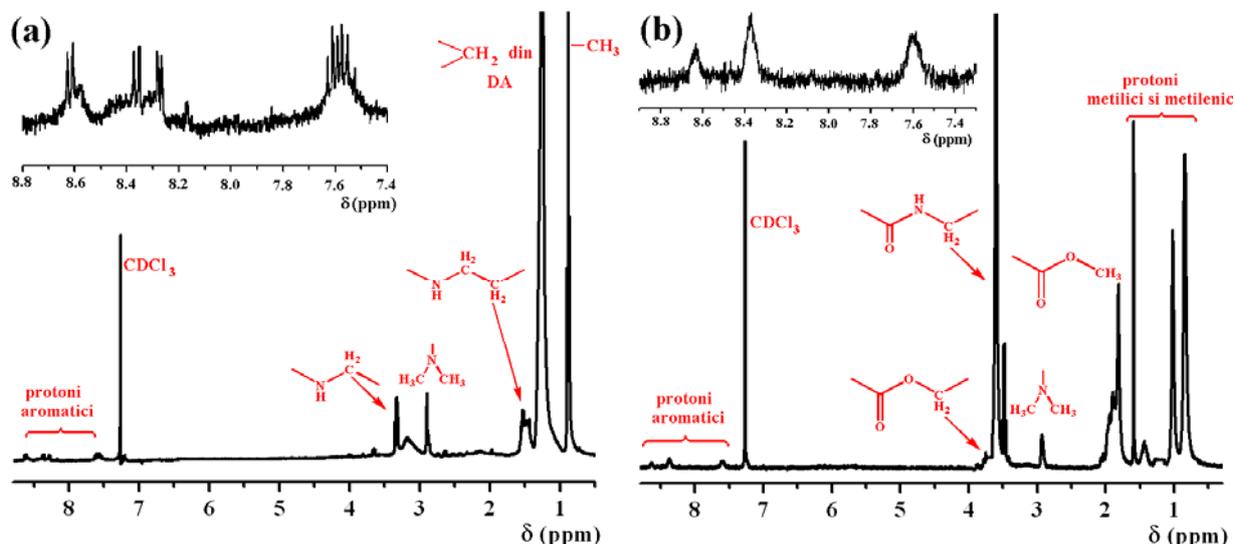


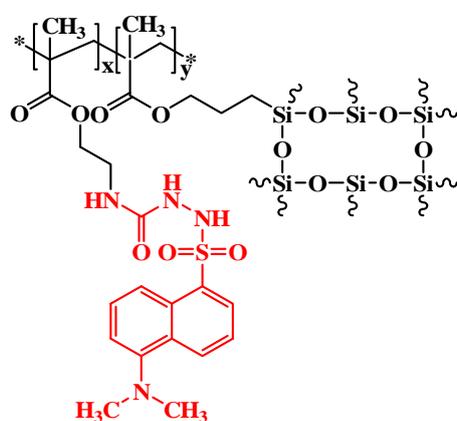
Figura 22. Spectrele ^1H RMN pentru (a) DnsSA-co-DA si (b) DnsSA-co-MMA

Spectrele ^1H RMN ale fotopolimerilor (Figura 22) prezinta semnalele caracteristice pentru DnsSA-co-DA (MMA): protonii aromatici (8.6, 8.37, 7.6 ppm), protonii metilenici din gruparile esterice (3.64 ppm) si $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ (3.35 ppm), protonii metil din gruparea dimetilamino (2.9 ppm) si protonii metilenici si metilici (1.55-0.86 ppm). Pentru cel din urma polimer, deplasările chimice de la 3.6 ppm, si 2.0-0.85 ppm au fost atribuite protonilor metil ai gruparii esterice

si respectiv protonilor metilici si metilenici. Compozitia structurala a copolimerilor s-a determinat din raportul ariilor semnalelor corespunzatoare protonilor aromatici (8.6-7.22 ppm) si a picurilor caracteristice protonilor alifatici (1.55-0.86 ppm pentru DnsSA-co-DA, si respectiv 3.6 ppm DnsSA-co-MMA). S-a estimat ca raportul molar al unitatilor monomere in copolimerii mentionati mai sus este 3:97 (DnsSA:DA) si 2.4:97.6 (DnsSA:MMA), continutul de unitati dansil fiind mai mic decat cel introdus initial in reactia de copolimerizare (1:10). Masa moleculara a DnsSA-co-DA determinata prin cromatografie pe gel permeabil (GPC) a fost estimata la aproximativ 33200, in timp ce pentru DnsSA-co-MMA masa moleculara este de 65000.

II.2.3. Nanocompozite hibride fluorescente bazate pe copoliacrilati cu unitati dansil-semicarbazida

Datorita faptului ca nanocompozitele sunt o clasa de noi materiale ale caror proprietati sunt imbunatatite (ex. caracteristicile mecanice, termice, electrice si optice) [50-52, 334] ne-am propus sa studiem nanocompozitele pe baza de fotopolimeri acrilici ce contin unitati dansil-semicarbazida in structura. Faza anorganica de tip montmorilonit (Cloisite® Na⁺) tratata cu modificatori organici cu lanturi alchilice de lungimi diferite (OM1-MMT, OM2-MMT), precum bromura de 2-hidroxietyl-N,N,N-dimetildodecilamoniu (OM1) si clorura de hexadeciltrimetilamoniu (OM2) a fost preparata asa cum este descris in referinta [335], si apoi a fost folosita la obtinerea compozitelor ce incorporeaza copolimerii dansilati, tehnica folosita fiind polimerizarea radicalica *in situ*. Compozitele hibride cu unitati dansil-semicarbazida (HC-P1-3) au fost obtinute prin copolimerizarea monomerului DnsSA cu metacrilat de metil sau dodecilacrilamida, folosind 1,1'-azobis(ciclohexan carbonitril) drept initiator in prezenta a 3% OM1-MMT sau OM2-MMT. Pentru o diferentiere mai buna am sintetizat inca un material compozit prin tehnica sol-gel (HC-P4), plecand de la DnsSA si metacrilat de 3-(trimetoxisilil)propil (MPTS), structura sa fiind prezentata in *Schema 23*. [332, 333, 336-338]



Schema 23. Structura compozitei hibride obtinuta prin tehnica sol-gel (HC-P4)

In *Tabelul 2* sunt prezentate tipurile de materiale si cantitatile utilizate pentru sinteza compozitelor hibride.

Compozitele HC-P1, HC-P2 si HC-P3 sunt solubile in CHCl_3 si DMF, in timp ce HC-P4 nu este solubila in solventi uzuali.

Tabel 2. Tipul si cantitatea de monomer si componenta anorganica folosita la sinteza compozitelor hibride

<i>Proba</i>	<i>HC-P1</i>	<i>HC-P2</i>	<i>HC-P3</i>	<i>HC-P4</i>
DnsSA	0.5 g (1.19 mmol)	0.5 g (1.19 mmol)	0.5272 g (1.25 mmol)	1 g (0.238 mmol)
MMA	5 g (49.9 mmol)	5 g (49.9 mmol)	—	—
DA	—	—	3 g (12.5 mmol)	—
MPTS	—	—	—	4.9 g (19.73 mmol)
OM1- MMT	0.165 g (3%)	—	—	—
OM2- MMT	—	0.165 g (3%)	0.1058 g (3%)	—

Figura 24 prezinta spectrele FTIR-ATR ale compozitelor hibride, si se observa ca acestea contin semnale caracteristice atribuite vibratiilor gruparii CH_2 ($2995\text{-}2841\text{ cm}^{-1}$) si unitatii carbonil (CO) (1724 cm^{-1}), impreuna cu benzile de absorbtie datorate alungirii legaturii C-O-C la $1240\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$. In plus, prezenta particulelor de MMT organic modificate sau a MPTS produce aparitia unor benzi specifice asociate alungirii legaturii Si-O-Si (1090 si 1045 cm^{-1}). In toate cazurile, semnalele localizate la $1290\text{-}1265$ si $800\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice vibratiilor simetrice si asimetrice a legaturii Si- CH_2 .

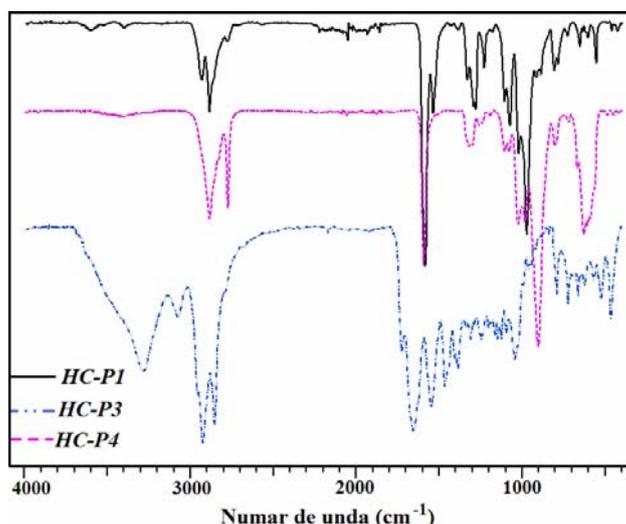


Figura 24. Spectrele FTIR ale compozitelor hibride HC-P1, HC-P3 si HC-P4

De asemenea, formarea nanocompozitelor polimere a fost investigata si prin difractie de raze X la unghiuri mari, deoarece aceasta tehnica permite evaluarea modificarilor aparute in spectrele de difractie ale montmorilonitului in urma modificarii organice si mai apoi a polimerizarii *in situ* a umpluturii modificate. Asa cum este descris si in literatura [164], intercalarea modifierului organic intre straturile de silicat ale MMT nativ a avut loc cu succes in timpul proceselor de modificare. Prin inserarea cationilor alchil intre straturile de argila are loc o deplasare a picului ce apare la 5.981 in umplutura nativa (ce corespunde la o spatiere interlamelara de $d = 1.478$ nm calculata cu ajutorul ecuatiei Bragg) la 5.011 ($d = 1.76$ nm) in cazul lui OM1-MMT si la 4.671 ($d = 1.89$ nm) pentru OM2-MMT. Spectrele de difractie ale nanocompozitelor cu OM2-MMT (Fig. 26a) indica prezenta unui pic la 3.11 ($d = 2.84$ nm) pentru HC-P2 si la 2.641 ($d = 3.34$ nm) pentru HC-P3, conducand la concluzia ca canalele din OM2-MMT sunt intercalate de lanturile polimere. Din aceasta figura reiese faptul ca dupa polimerizarea *in situ* a monomerilor pentru formarea HC-P1, picul de difractie corespunzator lui OM1-MMT dispare, aceasta sugerand formarea unui structuri exfoliate. Acest tip de compozita presupune ca lanturile de polimer formate intre canalele argilei imping straturile destul de departe, astfel incat acestea sa nu mai fie paralele intre ele, creandu-se structura exfoliata. Spectrele de difractie ale compozitelor ce contin MMT prezinta o curba tipica pentru PMMA amorf, si reflecta ordinea de impachetare a lanturilor polimere. Pentru HC-P1 si HC-P2 picurile sunt pozitionate la 13.641 ($d = 0.65$ nm) si respectiv la 14.511 ($d = 0.61$ nm), in timp ce in cazul compozitei HC-P3 picul de la 19.571 ($d = 0.46$ nm) poate fi atribuit domeniilor cristaline ale unitatilor de acrilamida (Fig. 26a). In Figura 26b este prezentat spectrul XRD al nanocompozitei sol-gel HC-P4 si se observa un pic pronuntat la 14.871 ($d = 0.60$ nm), care indica coexistenta regiunilor cristaline si amorse, in care gradul de cristalinitate este mic. [336-338]

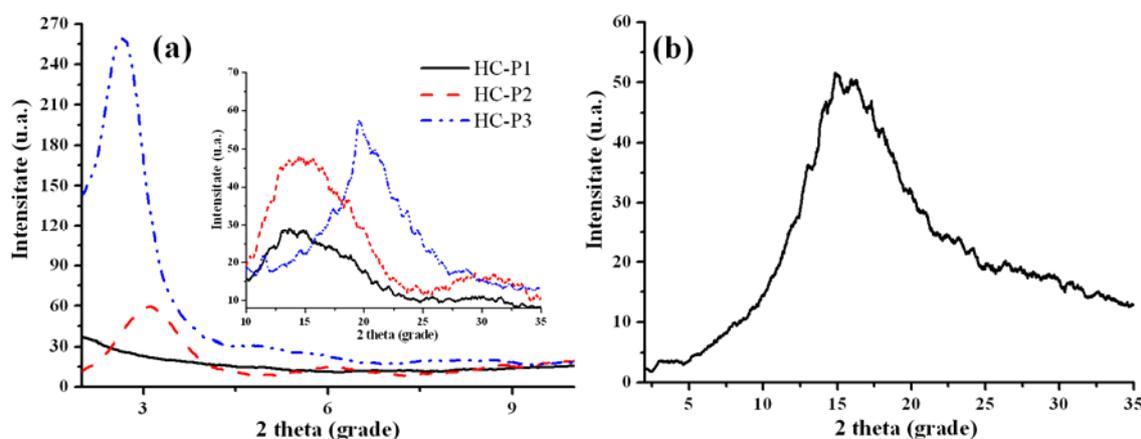


Figura 26. Spectrele de difractie de raze X pentru (a) compozitele hibride cu montmorilonit organic modificat si pentru (b) compozita obtinuta prin metoda sol-gel

II.6. Testarea compusilor dansilati pentru posibile aplicatii de senzori

II.6.2. Testari ale copolimerilor si hibridelor dansilate in detectarea acizilor

Se stie ca proprietatile de absorbtie si emisie ale fluoroforului dansil sunt foarte sensibile la adaugarea unor cantitati de acid datorita protonarii unitatii dansil. [101] Din acest motiv am investigat capacitatea de stingerea a fluorescentei copolimerilor si a compozitelor hibride cu unitati dansil-semicarbazida de catre HCl, acidul 1-*S*-camforsulfonic, si acidul *p*-toluensulfonic (APTS) atat in solutie de DMF, cat si in filme subtiri.

Daca stingatorul utilizat este HCl [336] emisia fluorescentei lui DnsSA-*co*-DA este suprimata pana la 34% (31.33×10^{-3} M) datorita tendintei de protonare a gruparii dimetilamino, concentratia limita detectata fiind in jur de 2.66×10^{-3} M acid. Un comportament similar a fost inregistrat si pentru copolimerul DnsSA-*co*-MMA dupa adaugarea a 29.33×10^{-3} M HCl, cand intensitatea fluorescentei scade cu 68%, iar limita de detectie este de 1.33×10^{-3} M acid. In cazul compozitelor HC-P1, HC-P2 si HC-P3 in DMF, stingerea cu HCl s-a realizat la concentratii mai mici de acid. Emisia lui HC-P1 prezinta o descrestere cu aproximativ 66.5% (58.33×10^{-4} M HCl) din valoarea initiala (*Fig. 33(a)*), iar concentratia minima detectata a fost de 0.66×10^{-4} M acid. In mod asemanator, intensitatea fluorescentei compozitei HC-P2 este redusa cu 57% (61.00×10^{-4} M acid), iar limita de detectie are aceeasi valoare ca si in cazul precedent. Pentru solutia de HC-P3 intensitatea fluorescentei scade semnificativ cu aproximativ 80% (44.33×10^{-4} M HCl), iar cea mai mica concentratie detectata a fost de 2.0×10^{-4} M acid. Din punct de vedere al concentratiei minime detectate este evident faptul ca HC-P1 si HC-P2 sunt mai sensibile decat HC-P3, sugerand ca compozitele hibride ce contin DnsSA-*co*-MMA pot fi utilizate in detectia unei cantitati mici de HCl. Eficienta de stingere a fluorescentei este relationata cu constanta Stern-Volmer, K_{SV} , si este determinata prin monitorizarea modificarilor fluorescentei cu ajutorul ecuatiei Stern-Volmer [171]

$$I_0 / I = 1 + K_{SV}[Q]$$

unde: I_0 si I sunt valorile intensitatii fluorescentei initiale si respectiv in prezenta stingatorului, iar $[Q]$ este concentratia stingatorului.

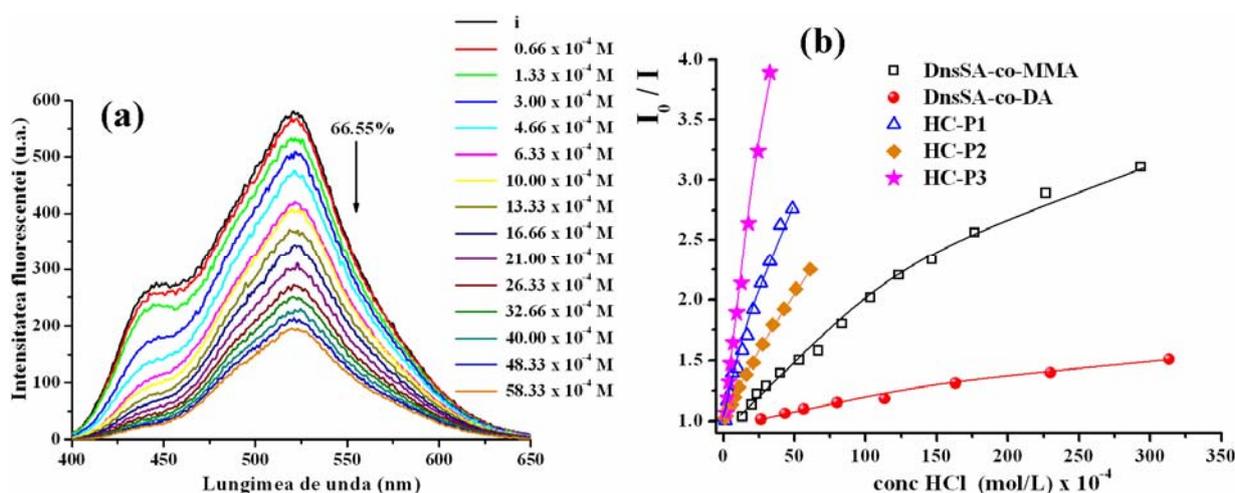


Figura 33. (a) Spectrele de fluorescență pentru HC-P1 în DMF în absența și în prezența a diferite concentrații de HCl; (b) Diagramele Stern-Volmer pentru copolimeri și compozitele hibride în prezența a diferite concentrații de HCl ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$)

Diagramele Stern-Volmer sunt obținute prin reprezentarea grafică a raportului I_0/I funcție de concentrația stingatorului; în Figura 33b este redată o astfel de reprezentare pentru HCl, pentru toate materialele utilizate în acest studiu. Se poate deduce că HCl este mai eficient pentru compozitele hibride decât pentru fotopoliacrilatii puri, ordinea fiind următoarea: HC-P3 > HC-P1 > HC-P2 > DnsSA-co-MMA > DnsSA-co-DA. [336]

De asemenea am testat acidul 1-*S*-camfor sulfonic și acidul *p*-toluen sulfonic (APTS) ca stingator pentru soluțiile de polimeri și compozite hibride (în DMF). [336] Diagramele Stern-Volmer sugerează faptul că acidul 1-*S*-camfor sulfonic este un stingator mai eficient pentru copolimerul DnsSA-co-DA și compozita sa (HC-P3) decât pentru celălalt copolimer și compozitele sale, în timp ce APTS este un stingator mai eficient pentru compozitele hibride decât pentru copoliacrilatii, ordinea fiind următoarea: HC-P2 > HC-P3 \approx HC-P1 > DnsSA-co-DA \gg DnsSA-co-MMA.

S-a studiat de asemenea comportamentul emisie fluorescenței în cazul filmelor subțiri de compozite hibride în prezența acizilor utilizați anterior, adăugați în soluție apoasă. [336] Emisia fluorescenței filmelor de HC-P1 și HC-P2 a fost stinsă de către soluția apoasă de HCl (10^{-4} M), intensitatea fiind redusă cu 28% pentru prima compozită (după 3 minute de imersare în soluția cu stingator) și cu 30% pentru cea de-a doua compozită (după 4 minute de imersare în soluția cu stingator). Chiar dacă emisia fluorescenței a fost măsurată și după perioade mai mari de timp (7, 10, 15 și 20 min), în ambele cazuri nu s-au mai observat efecte semnificative asupra intensității fluorescenței. Spectrul de fluorescență al filmului de HC-P3 este mai afectat de prezența soluției apoase de HCl, și astfel după 3 minute de imersie, emisia compozitei HC-P3 este stinsă cu 42%, iar după 9 min acest fenomen continuă până la 64.9% (Fig. 36a). Dacă filmele subțiri de HC-P2 și HC-P3 sunt imersate într-o soluție apoasă de acid 1-

S-camfor sulfonic (10^{-4} M) se poate remarca faptul ca dupa 6 minute intensitatea fluorescentei scade cu 35% si respectiv 46.5%.

Surprinzator este faptul ca compozita sol-gel HC-P4 are un comportament diferit fata de HC-P1-3 dupa expunerea la solutia apoasa de HCl, cand se obtine o crestere moderata a intensitatii fluorescentei dupa 2 min (30%) si 15 min (42%) (*Fig. 36b*). In prezenta acizilor 1-*S*-camfor sulfonic si *p*-toluen sulfonic a fost observata o tendinta asemanatoare, o intensificare mai importanta a fluorescentei (50%) fiind produsa de primul acid. [336]

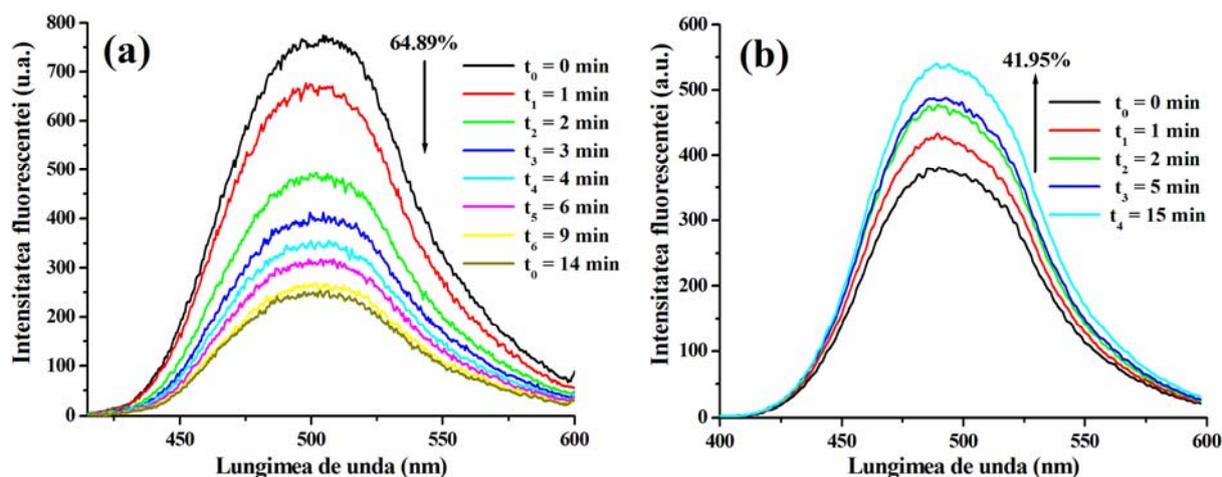


Figura 36. Spectrele de fluorescena pentru filmele de (a) HC-P3 si (b) HC-P4 in prezenta unei solutii apoase de HCl (10^{-4} M) in functie de timpul de expunere ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$)

Fenomenul observat cunoscut sub denumirea de amplificare a fluorescentei poate fi cauzat de formarea inevitabila a aductului emisiv dintre dansil-semicarbazida si proton, care implica o suprimare a transferului electronic fotoindus (PET) intramolecular de la perechea de electroni a azotului la inelul naftalenic. Pe masura ce procesul de stingere are loc, viteza unuia sau a mai multor procese de relaxare vibrationala din starea excitata si conversia interna este modificata semnificativ. In plus, existenta unei restrictii conformationale indusa de complexare poate diminua viteza conversiilor vibrationale de cuplare interne. In acest context, unii autori au raportat date pentru utilizarea amplificarii fluorescentei in aplicatii de senzori de tip „turn-on“. [165, 343, 344]

II.6.3. Testari ale copolimerilor si hibridelor in detectarea ionilor metalici

A fost studiata capacitatea de stingere a fluorescentei copolimerilor dansilati in solutie de DMF (dupa o saptamana) de catre ionii metalici. [329] In *Figura 37a* sunt redade spectrele de emisie a fluorescentei obtinute pentru DnsSA-co-DA (72.2 mgL^{-1}) dupa adaugarea treptata a ionilor de Cu^{2+} (solutie de

CuBr₂). Se observa ca are loc procesul de stingere a intensitatii fluorescentei, iar prezenta unui singur cation metalic poate duce la stingerea de pana la zece molecule dansil in mediu [345], astfel incat la o concentratie de 9.00×10^{-4} M Cu²⁺, eficienta de stingere este de aproximativ 93.5%. DnsSA-*co*-MMA prezinta un comportament asemanator, intensitatea fluorescentei tinzand sa atinga valoarea de echilibru la aproximativ 78.85% dupa adaugarea a 13.33×10^{-4} M Cu²⁺. Limita de detectie, determinata prin stingerea fluorescentei a fost de 0.33×10^{-4} M pentru DnsSA-*co*-DA si 0.66×10^{-4} M pentru DnsSA-*co*-MMA. Acest rezultat arata ca stingerea intermoleculara a fluorescentei insotita de coordinarea Cu²⁺ este mai eficienta pentru DnsSA-*co*-DA, decat pentru copoliacrilatul cu metacrilat de metil. Acest comportament este sustinut si de alte date experimentale obtinute prin adaugarea altor cationi metalici in solutia de polimer. Modificarile emisiei fluorescentei unei solutii de polimer (DnsSA-*co*-DA) in prezenta Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ si Pb²⁺ sunt rezumate in *Figura 37b*, fiind ilustrata stingerea fluorescentei in functie de concentratia metalului. [329]

Dupa adaugarea a 12.33×10^{-4} M Fe²⁺ in solutia copoliacrilatului DnsSA-*co*-DA, fluorescenta initiala se micsoreaza cu 75%, iar cea mai mica concentratie de stingator identificata a fost de 0.66×10^{-4} M. In cazul lui DnsSA-*co*-MMA acest parametru este de aproximativ 78.36% (18.33×10^{-4} M), iar limita de detectie are aceeasi valoare ca si pentru primul copolimer. Daca se compara descresterea intensitatii emisiei fluorescentei la o concentratie de 11.33×10^{-4} M Fe²⁺ este evident ca procesul de stingere este mai activ pentru DnsSA-*co*-DA (75%) decat pentru DnsSA-*co*-MMA (66%).

Examinand efectul Ni²⁺ (acetat de nichel) s-a observat ca procesul de stingere este mai putin eficient decat in cazurile precedente, si anume, la o concentratie de 2.1×10^{-4} M Ni²⁺ emisia copolimerului DnsSA-*co*-MMA a scazut cu 20% din valoarea initiala, iar concentratia minima detectata a fost de 0.1×10^{-4} M. Pentru copolimerul cu dodecilacrilamida, intensitatea fluorescentei s-a micsorat cu 27.8% (pentru 5.9×10^{-4} M Ni²⁺), iar limita de detectie este 0.4×10^{-4} M. Asadar, in ciuda diferentelor structurale efectul observat in studiul nostru sugereaza ca ionul de Ni²⁺ are aceeasi eficienta de stingere pentru ambii copolimeri.

Comparativ cu cationii mai sus mentionati, interactia Pb²⁺ (acetat de plumb) cu copolimerii dansilati in mediu organic duce la un comportament similar privind stingerea fluorescentei. Astfel, la adaugarea a 24×10^{-4} M Pb²⁺ emisia lui DnsSA-*co*-DA scade cu aproximativ 31.4%, concentratia minima detectata fiind de 0.66×10^{-4} M. Pentru copolimerul DnsSA-*co*-MMA intensitatea emisiei fluorescentei scade cu 29.3% pentru o concentratie a Pb²⁺ de 35.33×10^{-4} M si limita de detectie determinata este de 0.33×10^{-4} M.

Si in aceste cazuri procesele de stingere respecta relatia Stern-Volmer, indicand ca sunt de natura dinamica cel putin pe domeniul liniar, iar eficienta de stingere scade in ordinea Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ si Pb²⁺ pentru ambii copoliacrilati (*Fig. 37b*). Se pare ca abilitatea cationilor metalici de a stinge fluorescenta moleculei

dansil din copolimeri poate fi explicata pe baza proceselor de transfer de energie fotoinduse care implica starea excitata a dansilului si cel mai probabil, orbitalii d^9 (Cu^{2+}), d^6 (Fe^{2+}), d^8 (Ni^{2+}) sau p (Pb^{2+}) ai ionului metalic. [346]

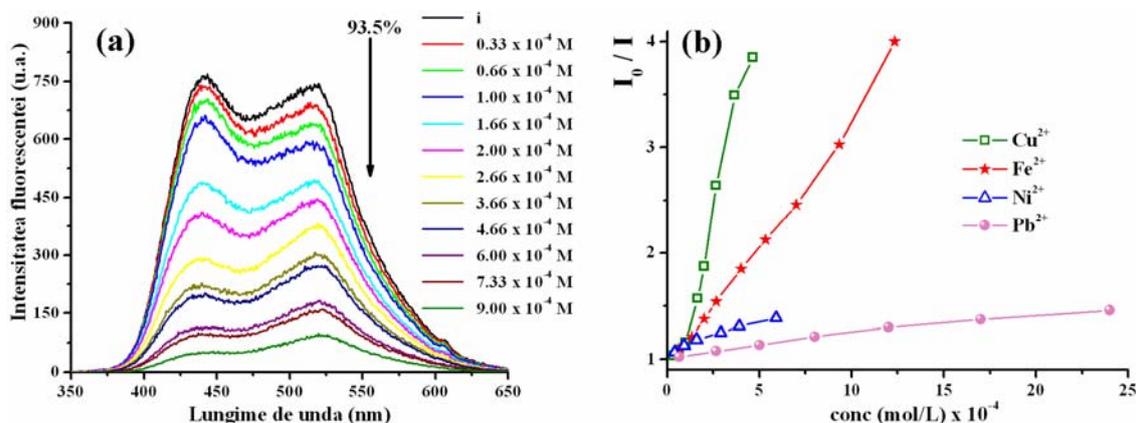


Figura 37. (a) Spectrele de fluorescență pentru DnsSA-co-DA în DMF în absența și în prezența a diferite concentrații de Cu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$); (b) Diagramele Stern-Volmer pentru DnsSA-co-DA în prezența a diferiți cationi metalici

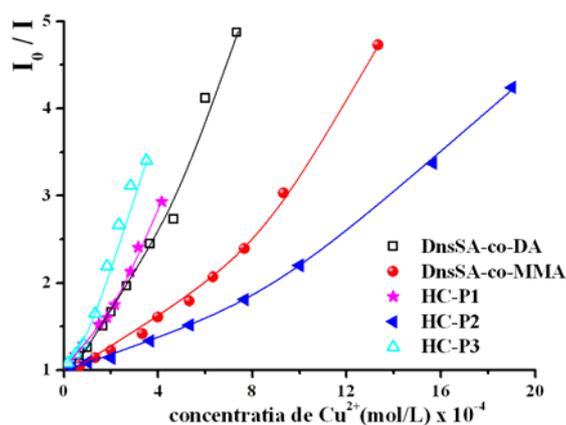


Figura 38. Diagramele Stern-Volmer pentru soluțiile de copoliacrilati și compozite hibride în prezența a diferite concentrații de Cu^{2+} (acetat de cupru)

Datorită faptului că în cazul copoliacrilatilor dansilati ionul de Cu^{2+} s-a dovedit a fi cel mai eficient stingător al emisieii dansilului, s-a investigat efectul acestuia și asupra fluorescenței compozitelor hibride (HC-P1-3). [336] Prin adăugarea de Cu^{2+} în soluție de HC-P1 în DMF, intensitatea fluorescenței a fost redusă cu 66% ($4.16 \times 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$), în timp ce pentru HC-P2 a fost diminuată cu 34% ($5.33 \times 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$). În aceleași condiții ionii Cu^{2+} induc o stingere mai pronunțată a fluorescenței dansilului din soluția de HC-P3 (71% la $3.5 \times 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$), păstrându-se aceeași tendință ca și în cazul copoliacrilatilor, și anume procesul de stingere fiind mai puternic pentru materialele ce conțin dodecilacrilamida. În toate cazurile concentrația limită detectată a fost de $0.16 \times 10^{-4} \text{ M}$. În Figura 38 sunt reprezentate diagramele Stern-Volmer pentru toți

compusii dansilati in prezenta ionilor de Cu^{2+} si se poate observa ca eficienta de stingere a fluorescentei a cationului metalic este urmatoarea: $\text{HC-P3} > \text{HC-P1} \approx \text{DnsSA-co-DA} > \text{DnsSA-co-MMA} > \text{HC-P2}$.

II.6.4. Testari ale copolimerilor si hibridelor in detectarea derivatilor nitroaromatici

Pentru aceste experimente s-au utilizat solutii polimere in DMF (10.3 mgL^{-1} DnsSA-co-DA) urmarindu-se evolutia fluorescentei polimerului dansilat cu cresterea concentratiei de analit (nitrobenzen, *o*-nitrofenol, *p*-nitrotoluen, dinitro-*m*-xilen, acid picric). [329] Prin adaugarea treptata a nitrobenzenului in solutia de polimer are loc descresterea emisiei fluorescentei cu 89.4% ($16.6 \times 10^{-4} \text{ M}$), iar concentratia limita detectata este in jur de $0.33 \times 10^{-4} \text{ M}$. In aceleasi conditii, *p*-nitrotoluenul induce o stingere mai pronuntata a fluorescentei dansilului (92.6% la $9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$), iar concentratia limita a fost aproximativ aceeaasi ca si in cazul nitrobenzenului. Daca se adauga *o*-nitrofenol in solutia de DnsSA-co-DA, intensitatea fluorescentei este redusa cu 89.5% ($13.0 \times 10^{-4} \text{ M}$), in timp ce descresterea generata de dinitro-*m*-xilen este de 88.86% ($13.66 \times 10^{-4} \text{ M}$). Acidul picric actioneaza ca un stingator mai puternic asupra fluorescentei copoliacrilatului, si in special asupra formei monomere a acestuia, reducand-o cu 66% la concentratii de acid cu un ordin de marime mai mic ($17.6 \times 10^{-5} \text{ M}$). Se mai observa de asemenea ca are loc o deplasare batocroma a maximului emisiei monomere de aproximativ 40 nm, aceasta datorandu-se complexarii copolimerului acrilic cu fluoroforul dansil-semicarbazida, atunci cand este utilizat impreuna cu acidul picric in solutie organica.

Analizand aceste rezultate este evident ca raspunsul fluorescentei copolimerului DnsSA-co-DA la interactiunea cu compusii nitroaromatici indica abilitati comparabile pentru o parte dintre ei, acest fapt fiind reflectat de eficienta de stingere care descreste in urmatoarea ordine: acid picric $>$ *p*-nitrotoluen $>$ *o*-nitrofenol \geq dinitro-*m*-xilen $>$ nitrobenzen. [329] Datele obtinute in urma efectuarii analizei Stern-Volmer pentru fiecare caz in parte sunt reprezentate in *Figura 40*, unde pot fi observate diagrame relativ liniare intre concentratia stingatorului si raportul I_0/I pentru DnsSA-co-DA. Prin interpretarea acestor rezultate putem presupune ca stingerea fluorescentei copolimerilor dansilati are loc prin intermediul unui transfer de electron de la fluoroforul in stare excitata la compusul nitroaromatic. Se mai poate concluziona si faptul ca in procesul fotochimic structura stingatorilor, si in special efectele impiedicarilor sterice responsabile de accesibilitatea fata de fluorofor nu sunt interconectate prin aparitia unui transfer de sarcina termodinamic permis la o unitate mai apropiata.

Asa cum era de asteptat, adaugarea compusilor nitroaromatici in solutia de DnsSA-co-MMA produce efecte similare cu cele mentionate anterior, procentul valorii de stingere a fluorescentei fiind in jur de 80%, iar eficienta stingatorilor

fiind urmatoare: *p*-nitrotoluen > nitrobenzen > dinitro-*m*-xilen \geq acid picric > *o*-nitrofenol. [329]

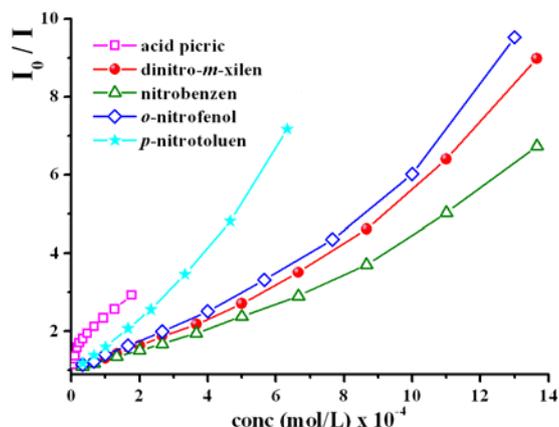


Figura 40. Diagramele Stern-Volmer pentru DnsSA-*co*-DA in prezenta a diferiti compusi nitroaromatici

Au fost investigate și filmele polimere subțiri, acestea prezentând o singură bandă de emisie a fluorescenței la 476 nm (DnsSA-*co*-DA) și respectiv la 484 nm (DnsSA-*co*-MMA), sugerând și în acest caz ca în stare solidă are loc fenomenul de agregare. [329] Urmărind comportamentul filmelor polimere expuse într-o atmosferă saturată de vapori de nitrobenzen, s-a observat că după 130 min de expunere intensitatea filmului de DnsSA-*co*-DA scade odată cu trecerea timpului până la 36%. Dacă se expune cel de-al doilea film la vapori, stingerea fluorescenței atinge valoarea maximă de 12.5% (după 75 min), acest parametru rămânând apoi constant. În plus, după câteva ore în care filmele au fost lăsate într-o atmosferă controlată, s-a dovedit că procesul este reversibil, acest comportament fiind reflectat în spectrele de fluorescență, emisia fiind readusă la profilul inițial.

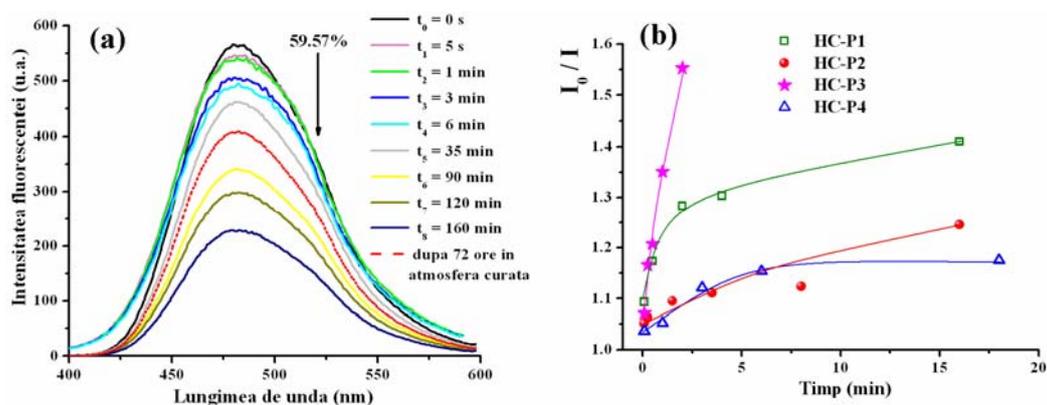


Figura 43. (a) Spectrele de fluorescență pentru filmul de HC-P4 în absența și în prezența atmosferei de nitrobenzen după diferite perioade de timp; (b) Diagramele Stern-Volmer pentru filmele de compozite hibride expuse la vaporii de nitrobenzen ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$)

Filmele compozitelor hibride au fost de asemenea testate în atmosfera de nitrobenzen. [336] Măsurând intensitatea fluorescenței după diferite intervale de timp s-a observat că emisia dansilului este redusă pentru toate filmele investigate, prima modificare a fluorescenței fiind înregistrată după 5 s. După ce au fost luate în atmosfera de nitrobenzen timp de 16 min, emisia lui HC-P1 și HC-P2 este stinsă cu 29% și respectiv 20%. Procesul este mai intens în cazul lui HC-P3 deoarece după 16 min fluorescența este redusă cu 52%. Pentru compozita sol-gel intensitatea fluorescenței scade cu 15% după 16 min și cu 59% după 160 min de expunere a filmului la nitrobenzen. Și în cazul compozitelor hibride procesul s-a dovedit a fi reversibil, după 72 ore de păstrare a filmelor în atmosfera s-a observat că fluorescența s-a restabilit la 2/3 din profilul inițial (*Fig. 43a*). Din diagramele Stern-Volmer este evident faptul că vaporii de nitrobenzen sunt mai eficienți pentru compozitele hibride HC-P3 și HC-P1 decât pentru HC-P2 și HC-P4 (*Fig. 43b*).

II.7. Concluzii

- a fost preparat un acrilat cu unitatea de dansil-semicarbazida în structura pentru a fi utilizat în copolimerizarea radicalică liberă cu *N*-dodecilacrilamida sau metacrilat de metil;
- au fost sintetizate nanocompozite hibride noi ce conțin unități de dansil-semicarbazida utilizând tehnica sol-gel sau prin polimerizarea radicalică *in situ* în soluție folosind ca fază anorganică, montmorilonit organic modificat;
- caracteristicile termice ale materialelor sintetizate au fost investigate și rezultatele obținute demonstrează că poli-acrilatii prezintă stabilitate termică la temperaturi destul de ridicate, iar introducerea componentei anorganice în matricile polimerice conduce la o îmbunătățire a acestui parametru pentru materialele hibride;
- studiul morfologiei de suprafață sugerează faptul că atât filmele subțiri formate de copoli-acrilati, cât și cele din compozitele hibride prezintă suprafețe omogene, cu rugozități scăzute, iar prezența componentei anorganice nu perturbă distribuția spațială a copolimerilor;
- proprietățile dielectrice ale compozitelor hibride indică faptul că creșterea mare a pierderilor dielectrice la frecvențe mici se datorează polarizării interfaciale;
- studiul de fluorescență a demonstrat potențialul copoli-acrilatilor și al compozitelor hibride cu unități dansil pendante de a funcționa drept chemosenzori pentru acizi, ioni metalici și derivați nitroaromatici atât în mediu organic, cât și în film.

CAPITOLUL III. COPOLIMERI BLOC CU SONDE FLUORESCENTE IN STRUCTURA

De obicei, copolimerii bloc ce contin doua sau mai multe blocuri de natura diferita legate covalent prezinta proprietati fizico-chimice interesante ale materialelor rezultate. [348, 349] Tehnicile RAFT si ATRP care s-au dovedit a fi printre cele mai versatile metode de polimerizare radicalica controlata, ce au fost utilizate cu succes in prepararea unor arhitecturi macromoleculare complexe precum copolimerii bloc liniari, stea sau perie, si dendrimerii. [359-362] S-a demonstrat ca prin intermediul acestor polimerizari se obtin polimeri cu un indice de polidispersitate scazut si o masa moleculara predeterminata si usureaza controlul polimerizarii unei game largi de monomeri (ne)functionali. Legarea fizica/covalenta a moleculelor fluorescente de probele polimere a fost explorata in mod avantajos pentru generatia de nanostructuri fluorescente folosite in imagistica moleculara. [372, 373] Luand in considerare aceste aspecte, in aceasta etapa am urmarit sinteza de copolimeri bloc amfifili cu unitati de triazena sau piren prin intermediul polimerizarii cu transfer reversibil de lant prin aditie-fragmentare (RAFT) accelerata prin microunde sau prin polimerizarea radicalica cu transfer de atom (ATRP) pentru posibile aplicatii de chemosenzori fluorescenti.

III.2. Copolimer bloc amfifil cu unitati triazenice fluorescente sintetizat prin metoda RAFT

III.2.1. Sinteza si caracterizare

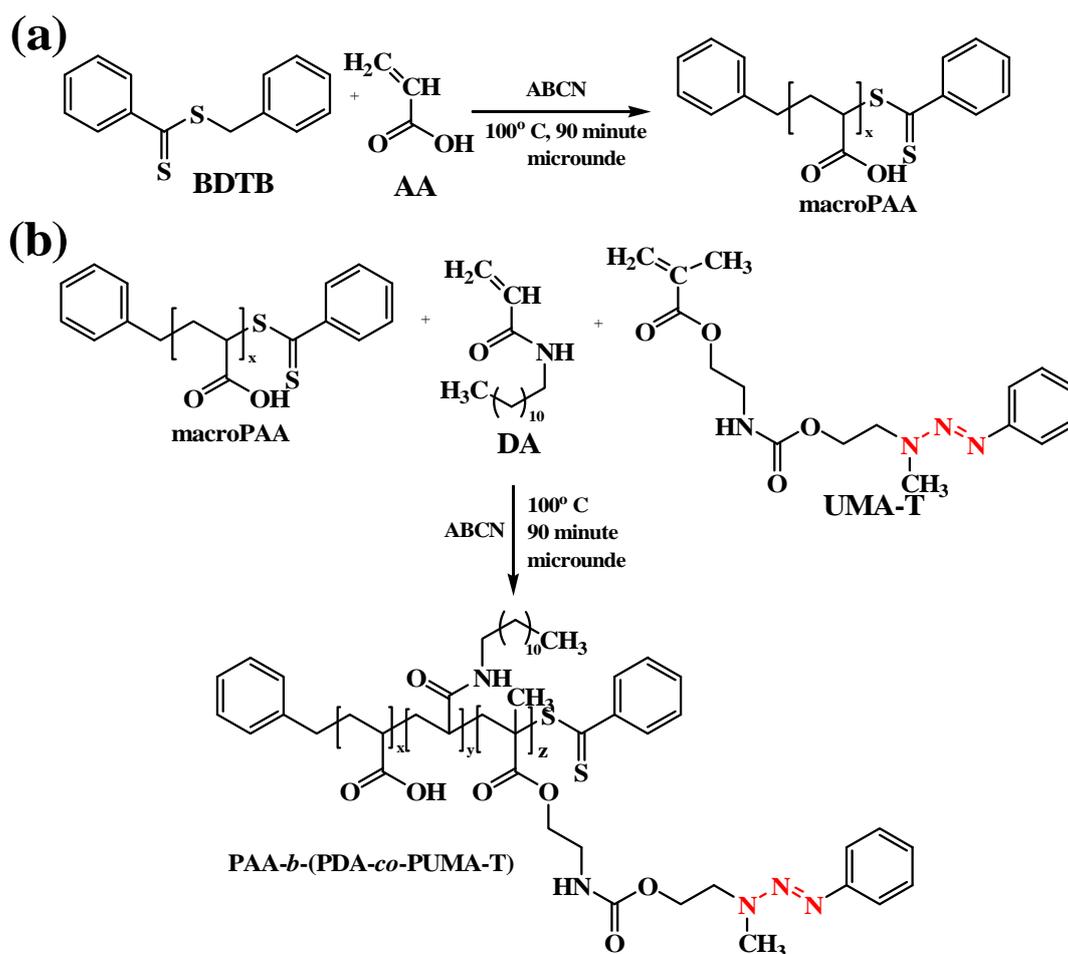
Macroagent RAFT - poli(acid acrilic) (macroPAA)

Schema 25a prezinta polimerizarea RAFT a acidului acrilic (AA) folosind agentul BDTB pentru a controla polimerizarea la microunde a AA in prezenta 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitril) folosit drept initiator. [376, 377] Structura si puritatea macroinitiatorului (macroPAA) a fost confirmata prin spectroscopie FTIR si ^1H RMN. Astfel, spectrul FTIR al macroPAA sustine structura propusa datorita benzilor de absorbtie ale gruparii hidroxil din carboxil de la 3230 cm^{-1} si a carbonilului legat si nelegat de hidrogen de la 1740 si respectiv 1702 cm^{-1} . Alte benzi de absorbtie apartin legaturilor C-O ce apar la 1257 , 1159 si 1115 cm^{-1} si legaturii duble carbon-sulf de la 1044 cm^{-1} . In plus, in spectrul ^1H RMN al macroPAA pot fi identificate semnalele de rezonanta atribuite protonilor aromatici (8.1-7.2 ppm), protonilor metinici legati de gruparea carboxil (2.42 ppm) si protonilor metilenici din lantul alifatic (1.95-1.63 ppm). Masa

moleculara a lui macroPAA determinata prin analiza spectrului ^1H RMN a fost estimata luand in considerare raportul integralelor protonilor aromatici si a celor metinici (2.42 ppm). Masa moleculara a macroPAA calculata din spectrul ^1H RMN este de aproximativ 7450 g/mol (100 unitati), fiind in concordanta cu cea determinata prin GPC ($M_w = 9500$ g/mol, $PI = 1.2$). MacroPAA este solubil in solventi uzuali precum H_2O , CHCl_3 , THF, DMF si DMSO, si poate forma usor filme.

Poli(acid acrilic)-b-poli(dodecilacrilamida-co-1-(fenil)-3-(2-metacrililoixietil carbamoiloxietil)-3-metiltriazena-1) PAA-b-(PDA-co-PUMA-T)

Copolimerul dibloc fluorescent PAA-*b*-(PDA-co-PUMA-T) format din segmentul hidrofil de poli(acid acrilic) si cel hidrofob compus din polimerul statistic PDA-co-PUMA-T a fost preparat prin polimerizarea radicalica controlata RAFT a amestecului de monomeri DA si UMA-T folosind macroPAA ca agent de transfer de lant macromolecular si 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitril) drept initiator (*Schema 25b*). [376, 377]



*Schema 25. Sinteza (a) macro-agentului RAFT (macroPAA) si (b) a copolimerului bloc amfifil PAA-*b*-(PDA-co-PUMA-T)*

Examinarea spectrului FTIR inregistrat pentru copolimerul bloc rezultat (Fig. 48) a pus in evidenta prezenta unei benzi de absorbtie largi atribuita gruparilor hidroxil si uretanice NH ($3500-3312\text{ cm}^{-1}$), impreuna cu benzile generate de catre vibratiile legaturilor CH_2 ($2940-2850\text{ cm}^{-1}$). De asemenea, benzi de absorbtie intense sunt date de secventele carbonil (1734 cm^{-1}), vibratiile amidei I (1648 cm^{-1}) si amidei II (1550 cm^{-1}), cat si de legaturile C-O din unitatile esterice ($1252\text{ si }1168\text{ cm}^{-1}$). Vibratiile gruparii C=S pot fi observate la 1044 cm^{-1} , banda de absorbtie produsa de inelul aromatic apare la 1467 cm^{-1} , in timp ce absorbtia caracteristica unitatii triazenice legata chimic de lantul polimeric este pozitionata la 1378 cm^{-1} .

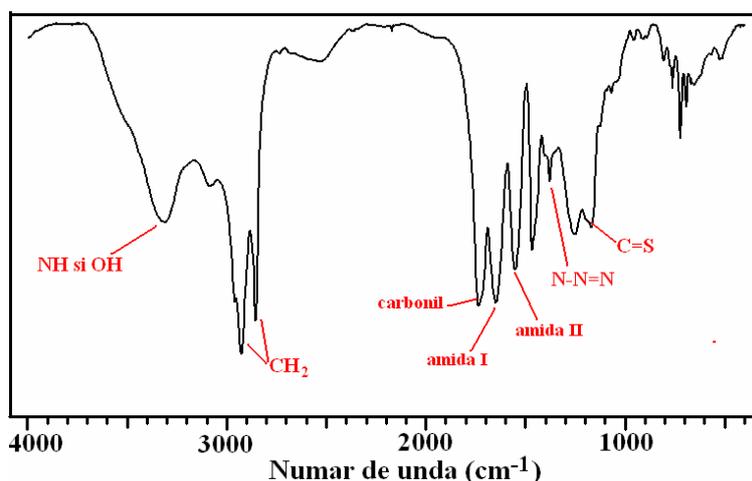


Figura 48. Spectrul FTIR al copolimerului bloc triazenic PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T)

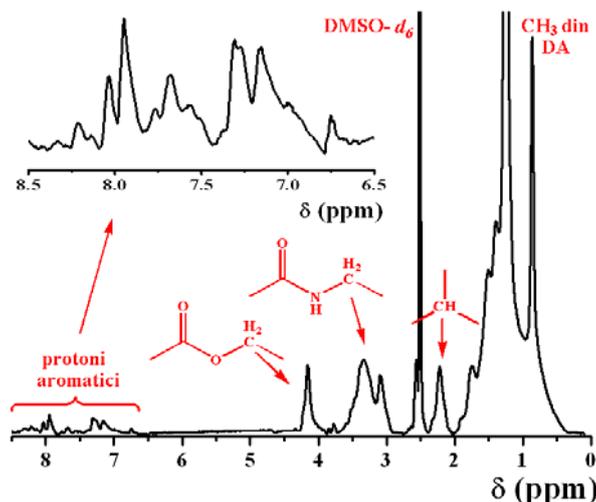


Figura 49. Spectrul ^1H -RMN al copolimerului PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) in $\text{DMSO-}d_6$

Analiza ^1H RMN a copolimerului bloc PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) (Fig. 49) indica aparitia semnalului atribuit protonului carboxilic din gruparea COOH (12.4 ppm). Alte semnale sunt atribuite protonilor aromatici ($8.04-7.16\text{ ppm}$),

protonilor metilenici din ester (4.17 ppm), protonilor metilenici legati de uretan NH/amida (3.5-3.1 ppm), protonilor metinici (2.22 ppm), protonilor metilenici si metilici din lantul polimeric (1.75-1.39 ppm), si protonilor metilenici/metilici din DA (1.25 ppm, 0.86 ppm). Aceste rezultate confirma faptul ca agentul RAFT a fost atasat de lantul polimeric. Pe baza analizei spectrului ^1H RMN, compozitia structurala a copolimerului bloc sintetizat a fost estimata a fi 100:21:5 (AA:DA:UMA-T), acestea fiind numarul de unitati monomere din fiecare bloc. Masa moleculara a copolimerului bloc calculata din spectrul ^1H RMN este de 14100 g/mol, iar cea determinata prin GPC este in jur de 17200 g/mol (PI = 1.22). PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) este solubil in THF, DMF si CHCl_3 si prezinta proprietati filmogene bune.

III.2.2. Comportarea termica si morfologia suprafetei polimere

Proprietatile termice ale ambilor polimeri au fost studiate cu ajutorul analizei termogravimetrice (ATG), rezultatele obtinute indicand faptul ca ambii polimeri prezinta doua etape de degradare (Fig. 50). [376, 377]

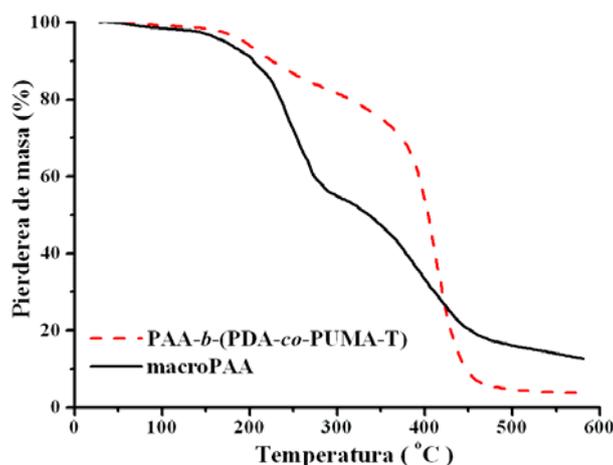


Figura 50. Descompunerea termogravimetrica pentru macroPAA si copolimerul bloc masurata prin analiza ATG

In cazul agentului macroPAA, prima etapa de descompunere termica (T_i) incepe in jur de 163 °C si este atribuita in principal decarboxilarii poli(acidului acrilic) (pierdere de masa de 44.25%), in timp ce cea de-a doua etapa de degradare incepe la 322 °C (pierdere de masa de 37.75%) si se datoreaza degradarii termice avansate a catenei polimere. Pe de alta parte, prima etapa de descompunere termica a copolimerului bloc incepe la aproximativ 171 °C si este asociata cu ruperea gruparii triazenice, urmata de eliberarea azotului si fragmentelor aromatice in tandem cu decarboxilarea secventelor de poli(acid acrilic). Tinand cont de faptul ca fragmentele eliberate reprezinta un procent mic din masa moleculara totala a copolimerului bloc, pierderea de masa observata a fost de doar 17.8%. Cea de-a doua etapa de degradare termica incepe dupa 360

°C, când se presupune că are loc o descompunere complexă a lanțului polimeric principal. Pentru ambii polimeri, temperaturile finale la care procesul de descompunere se încheie sunt în jur de 465 °C.

Morfologia suprafeței polimerilor în filme subțiri a fost vizualizată cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM), probele fiind preparate prin spin coating pe suprafețe de siliciu. [376, 377] Micrografiile obținute pentru macroPAA (Fig. 51a) și pentru copolimerul dibloc PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) obținut prin tehnica RAFT (Fig. 51b) sugerează faptul că suprafețele polimerilor au o morfologie omogenă. Se poate observa că macroPAA are o suprafață netedă, în timp ce în cazul lui PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) suprafața prezintă agregate mici cu înălțimi de aproximativ 43 nm. Evident, existența agregatelor mici poate fi asociată cu conținutul cristalin scăzut al copolimerului bloc distribuit într-o matrice amorfă. Valorile rugozității medii calculate pentru polimerii studiați sunt de 2.54 nm pentru macroPAA și 2.31 nm pentru PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T), oferind astfel dovezi că blocul hidrofob nu are un efect semnificativ asupra morfologiei.

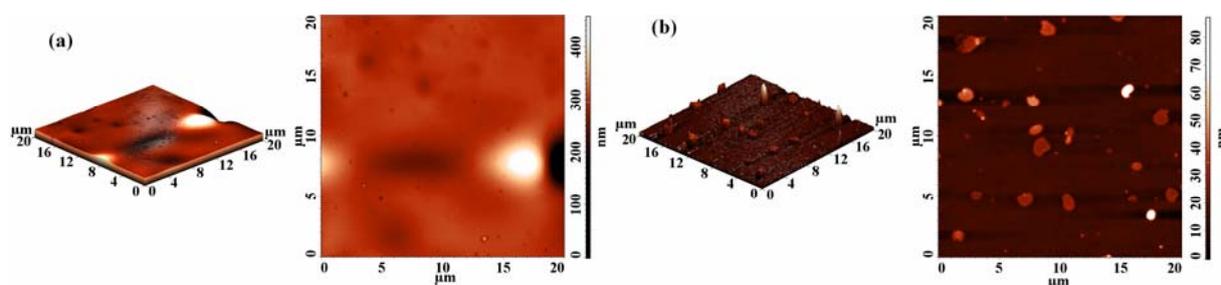


Figura 51. Imaginile AFM pentru (a) macroPAA și (b) copolimerul bloc PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T)

III.2.4. Fluorescența secvențelor triazenice utilizată în determinarea ionilor metalici

În literatura sunt puține rapoarte cu privire la calitatea derivatilor triazenici de a se comporta ca și fluorofori, și mai ales utilizarea lor drept chemosenzori pentru detectarea ionilor metalici. [73, 164, 380] Prin urmare, în continuarea cercetărilor realizate în grupul nostru în ceea ce privește fotochimia unor polimeri triazenici testați în dezvoltarea de senzori pentru cationii metalici, am investigat o parte din aspectele fotofizice ale copolimerului bloc ce conține triazena în soluție de DMF și în film. [376, 377] Dacă excităm cu $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, soluția de PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) emite o fluorescență albastră cu un maxim bine definit poziționat la aproximativ 400 nm, în timp ce maximum copolimerului dibloc în film subțire este deplasat spre albastru cu 25 nm ($\lambda_{\text{em}} = 375$ nm).

Initial, a fost urmarita influenta a diferiti ioni metalici (UO_2^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} si Hg^{2+}) asupra intensitatii fluorescentei copolimerului triazenic in solutie de DMF. S-a stabilit ca concentratia minima detectabila pentru cationii Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} si Hg^{2+} este in jur de 3.5×10^{-6} M, in timp ce in cazul celorlalti cationi metalici studiati (UO_2^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) acest parametru este cu un ordin de marime mai mare ($\sim 3.5 \times 10^{-5}$ M). *Figura 55a* prezinta modificarile intensitatii fluorescentei copolimerului PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) excitat cu $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, in prezenta cationilor Fe^{3+} . Spectrul de fluorescena al copolimerului bloc are o emisie puternica in jur de 400 nm, care este diminuatata semnificativ prin adaugarea ionilor de Fe^{3+} , si prin urmare adaugarea a 5×10^{-4} M Fe^{3+} induce o stingere a intensitatii fluorescentei de pana la 88%. In plus, poate fi remarcat si faptul ca odata cu cresterea cantitatii de stingator apare o deplasare batocroma a maximului de emisie de la pozitia initiala (400 nm) la 435 nm. Un comportament analog a fost inregistrat si pentru solutiile de copolimer bloc dupa adaugarea a 6×10^{-4} M Fe^{2+} , 46×10^{-4} M UO_2^{2+} sau 49×10^{-4} M Cu^{2+} , cand intensitatea fluorescentei atinge valoarea de echilibru la aproximativ 75.5%, 80% si respectiv 63%. Daca stingatorii utilizati sunt cationii de Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} si Pb^{2+} , intensitatea fluorescentei PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) scade intr-un ritm mai lent si la cantitati mai ridicate de cationi metalici. Eficienta stingerii fluorescentei a fost monitorizata cu ajutorul ecuatiei Stern-Volmer, iar diagramele Stern-Volmer obtinute prin reprezentarea grafica a lui I_0/I functie de concentratia stingatorului (*Fig. 55b*) sugereaza faptul ca cei mai eficienti stingatori pentru sistemul investigat sunt ionii de Fe^{3+} , urmati de catre cationii de Fe^{2+} . Mentionam ca efectul celorlalti ioni metalici (UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} si Pb^{2+}) asupra diminuarii fluorescentei nu este atat de pronuntat.

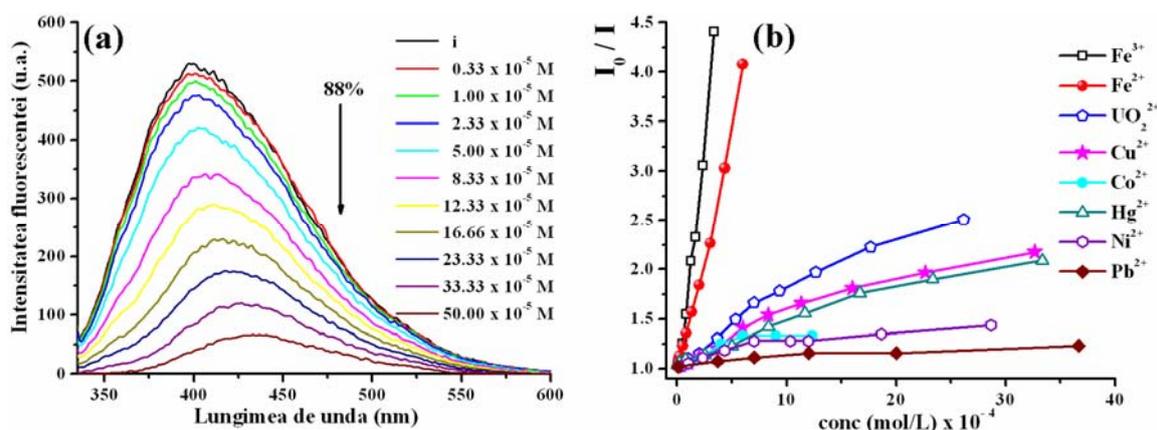


Figura 55. (a) Spectrele de fluorescena pentru PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) in DMF in absenta si in prezenta ionilor de Fe^{3+} la diferite concentratii; (b) Diagramele Stern-Volmer pentru copolimerul dibloc in prezenta a diferiti cationi metalici ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm)

In final, a fost studiata emisia fluorescentei copolimerului bloc PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) in film subtire in prezenta unor stingatori dizolvati in

solutie apoasa la o concentratie de 10^{-6} M. Comparativ cu solutia de polimer, filmul de PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) prezinta intensificari importante ale fluorescetei dupa diferiti timpi de expunere in mediul apos ce contine cationii de Fe^{3+} (Fig. 57a). Astfel, dupa 1920 secunde de expunere a filmului la solutia cu ionii Fe^{3+} se observa o crestere a fluorescetei cu aproximativ 151%, iar cationii Fe^{2+} produc o intensificare a fluorescetei cu 97.38% pentru aceeasi perioada de timp. In conditii similare, utilizarea cationilor metalici de uranil si mercur genereaza o amplificarea modesta a fluorescetei (39.3% si respectiv 34.6%). In toate situatiile investigate, timpul minim de detectie a fost de 1 secunda, dar dupa 900 secunde de expunere la solutia apoasa de stingator intensitatea fluorescetei creste in proportii diferite, asa cum este prezentat in Figura 57b. Trebuie subliniat ca secventele triazenice din copolimerul bloc PAA-*b*-(PDA-*co*-PUMA-T) sunt foarte sensibile la cationii de fier, in special atunci cand polimerul este sub forma de film, intru-cat dupa o perioada de contact de 1 secunda cu solutia de analit, intensitatea fluorescetei s-a marit cu 42%. Putem afirma ca aceasta abordare va permite design-ul unor structuri eficiente pentru detectia selectiva a Fe^{3+} din mediile chimice si biologice.

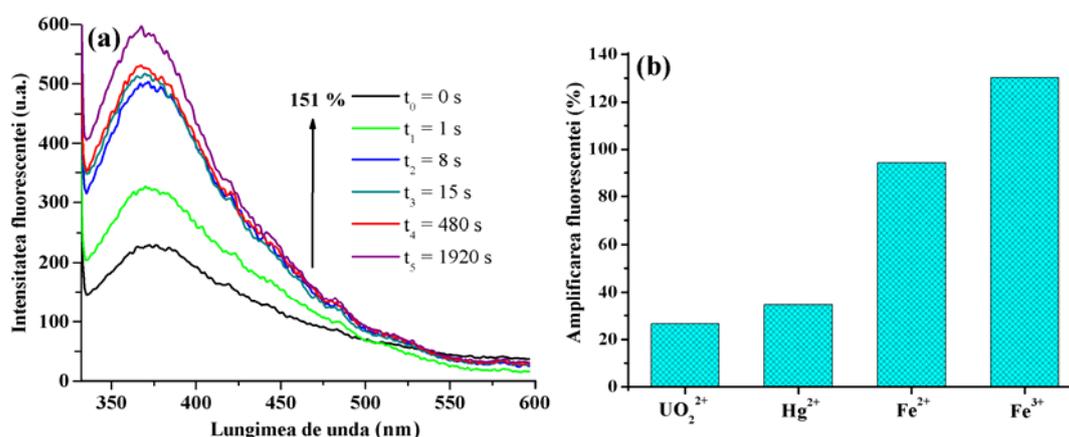


Figura 57. (a) Spectrele de fluoresceta pentru filmul de copolimer bloc functie de timpul de imersie in apa deionizata ce contine 1×10^{-6} M Fe^{3+} ; (b) Cresterea fluorescetei pentru filmul de copolimer bloc dupa 900 secunde de expunere in apa deionizata ce contine diferiti cationi metalici (10^{-6} M) ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm)

III.3. Copolimeri bloc de tip AB cu unitati de piren obtinuti prin metoda ATRP

III.3.1. Sinteza si caracterizare

Copolimerii bloc (COP-B, COP-B2)

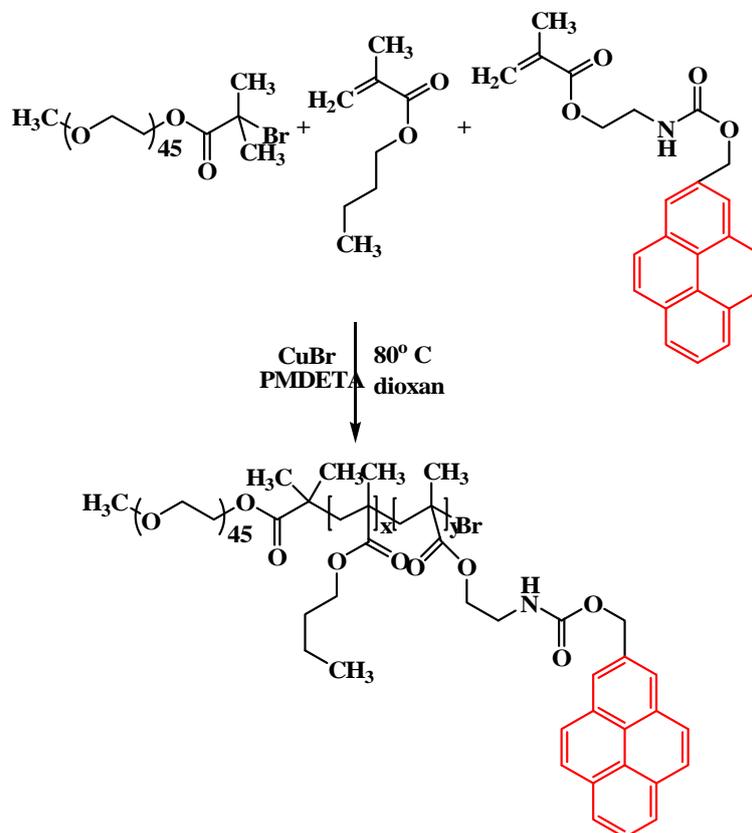
Pentru sinteza noilor copolimeri bloc fluorescenti (*Schema 27*) a fost utilizat macroinitiatorul PEO-Br impreuna cu un amestec de monomeri metacrilici (metacrilat de *n*-butil si 2-metacrililoiloxietil-carbamoiloximetil piren) in diverse rapoarte molare, conditiile detaliate de polimerizare fiind descrise in *Tabelul 5*. [381, 382]

Tabelul 5. Conditiiile experimentale si proprietatile copolimerilor bloc preparati prin ATRP

<i>Proba</i>	PEO-Br:CuBr: PMDETA:BMA:MAPY	Conversia (%)	$M_{n,RMN}$	$M_{w,GPC}$	M_w/M_n
<i>COP-B1</i>	1:1:2.3:98:2	86.73	14600	16900	1.12
<i>COP-B2</i>	1:1:2.3:490:10	80.61	61300	65000	1.29

Structurile propuse ale copolimerilor bloc au fost confirmate cu ajutorul metodelor spectrale (spectrometrie 1H RMN si spectroscopie FTIR). In spectrele FTIR al copolimerilor bloc, in *Figura 58a* fiind redat spectrul pentru copolimerul bloc COP-B1, sunt prezente benzile de absorbtie caracteristice gruparii uretanice (3432 cm^{-1}), intinderii gruparii metilenice ($2959\text{-}2874\text{ cm}^{-1}$), gruparii carbonil (1728 cm^{-1}) si intinderii legaturilor C-O-C (1242 si 1147 cm^{-1}). Studiul 1H RMN pe copolimerul bloc COP-B1 (*Figura 58b*) releva existenta picurilor corespunzatoare protonilor aromatici din molecula de piren intre 8.4 si 8 ppm, in timp ce semnalul de la 5.86 ppm este atribuit protonilor metilenici localizati intre unitatea de piren si gruparea uretan-esterica. Semnalul de la 3.94 corespunde protonilor metilenici din unitatile de metacrilat de butil legate de functiunea esterica, iar picul intens de la 3.64 ppm poate fi atribuit protonilor metilenici din macronitiatorul PEO. Singletul de la 3.38 ppm este dat de protonii gruparii metil eterice din PEO. Protonii metilenici din metacrilatul de butil si cei din lantul macromolecular dau semnale in regiunea 2.0-1.4 ppm, iar picurile pozitionate intre 1.03 si 0.87 ppm apartin protonilor metil ce provin din aceleasi secvente mentionate anterior. Prin integrarea ariei picurilor protonilor aromatici (8.4-8 ppm), protonilor metilenici din metacrilatul de *n*-butil din unitatile esterice (3.94 ppm) si protonii metilenici din secventele PEO (3.64 ppm) observate in spectrul 1H RMN al copolimerului bloc COP-B1, a fost calculata

compozitia copolimerului, aceasta fiind 45:85:1 (EO:BMA:MAPy), corespunzand unei mase moleculare M_n HRMN de 14600. In spectrul ^1H RMN al copolimerul bloc COP-B2 apar aceleasi deplasari chimice ca la COP-B1. Aplicand acelasi algoritm, compozitia structurala calculata corespunde unei valori de 45:395:8 (EO:BMA-MAPy) si unei mase moleculare M_n HRMN de 61300.



Schema 27. Schema de reactie pentru sinteza copolimerilor bloc fluorescenti COP-B1 si COP-B2

Masa moleculara (M_w) si indicele de polidispersitate masurate pentru copolimerii bloc sintetizati au fost determinate prin cromatografie pe gel permeabil (GPC) folosind tetrahidrofuran drept eluent. Valorile lui M_w raportate in *Tabelul 5* indica faptul ca copolimerii au mase moleculare relativ mari (COP-B1: 16.9 kDa; COP-B2: 65 kDa), comparabile cu cele calculate din spectrele ^1H RMN. Mai mult decat atat, indicii de polidispersitate ai copolimerilor bloc ($\text{PDI}_{\text{COP-B1}} = 1.12$ si $\text{PDI}_{\text{COP-B2}} = 1.29$) sunt relativ mici, o caracteristica a proceselor ATRP. [384] Copolimerii bloc puri sunt solubili in solventii organici uzuali (chloroform, THF, DMF, DMSO) si prin turnarea din solutie formeaza filme omogene cu aderenta buna pe o gama variata de substraturi si calitate optica ridicata.

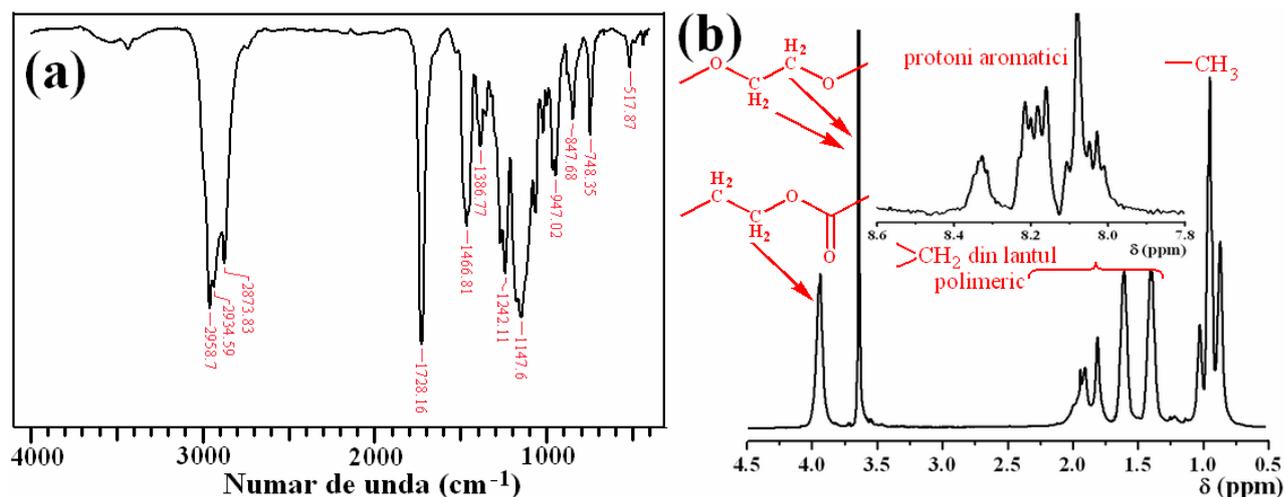


Figura 58. Spectrele (a) FTIR si (b) ^1H -RMN in CDCl_3 ale copolimerului bloc COP-B1

III.3.2. Proprietatile termice si analiza suprafetei polimere

Pentru a evalua proprietatile termice ale copolimerilor bloc au fost efectuate analiza termogravimetrica (ATG) si calorimetria cu scanare diferentia (DSC), rezultatele obtinute fiind incluse in *Tabelul 6*. [381, 382] Dupa cum poate fi observat, procesul de descompunere al macroinitiatorului incepe in jur de $190\text{ }^\circ\text{C}$ si este cu aproximativ $50\text{ }^\circ\text{C}$ mai scazuta decat temperature de degradare initiala masurata pentru copolimerii bloc, remarca ce sugereaza o crestere a stabilitatii termice in cazul copolimerilor bloc, atribuita prezentei poli(metacrilatului de *n*-butil). Degradarea termica a materialelor polimere investigate are loc intr-o singura etapa, in care cea mai mare parte a lantului polimeric este descompus, asa cum poate fi estimat dupa cantitatea de reziduu. In ceea ce priveste caracterizarea termica a copolimerilor bloc prin DSC, rezultatele incluse in *Tabelul 6* arata ca lungimea mai mare a blocului de poli(metacrilat de *n*-butil) din COP-B2 duce la o crestere a temperaturii de tranzitie sticloasa (T_g la aproximativ $40.6\text{ }^\circ\text{C}$) comparativ cu COP-B1 (T_g la aproximativ $37.2\text{ }^\circ\text{C}$), in timp ce T_g -ul pentru poli(etilen oxid) din macroinitiatorul PEO-Br nu poate fi detectat probabil datorita cristalinitatii ridicate a probei. [385]

Tabel 6. Proprietati termice ale macroinitiatorului si ale copolimerilor bloc

<i>Proba</i>	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	$T_{10\%}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	Pierdere de masa (%)	T_g ($^\circ\text{C}$)
<i>PEO-Br</i>	190	440	285	392	85.6	-
<i>COP-B1</i>	240	455	295	380	88.8	37.2
<i>COP-B2</i>	237	445	295	360	87.2	40.6

Morfologia suprafeței și caracteristicile topografice ale filmelor subțiri de copolimeri bloc au fost examinate prin microscopie de forță atomică (AFM). [381, 382] *Figura 59* prezintă imaginile morfologice 3D și 2D ale filmelor copolimerilor bloc obținute prin spin-coating, și nu pot fi observate diferențe importante între morfologiile de suprafață ale filmelor. Astfel, suprafețele ambilor copolimeri sunt omogene și aproape plate cu mici aranjamente ce au înălțimi de câțiva nanometri, iar valorile rugozității medii ale suprafeței (R_a) sunt de 0.8 nm pentru COP-B1 și respectiv 4.1 nm pentru COP-B2. Diferențele minore constatate în morfologia de suprafață a copolimerilor bloc sunt atribuite în principal micilor deosebiri structurale ale acestor arhitecturi polimerice, în care blocul hidrofil are o lungime mult mai mică decât cel hidrofob, iar formarea domeniilor nanostructurate a avut loc în același mod pentru ambele suprafețe.

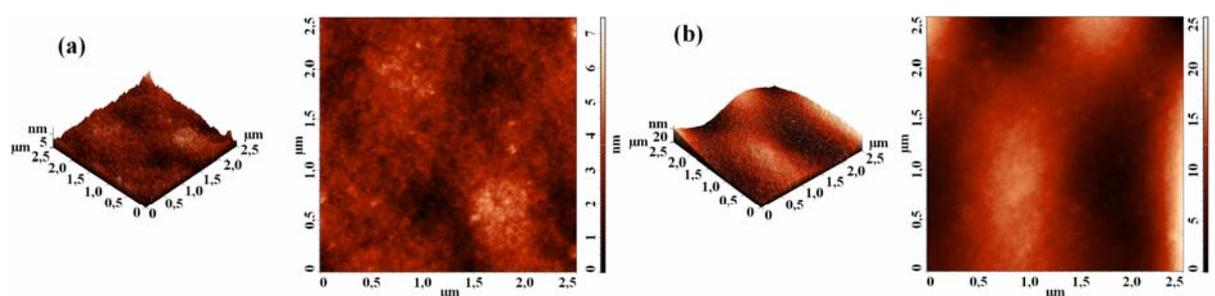


Figura 59. Imaginile AFM 3D și 2D pentru filmele copolimerilor bloc ce conțin unități de piren (a) COP-B1 și (b) COP-B2

III.3.3. Proprietăți optice

Se știe că fluoroforul piren are o emisie a fluorescenței foarte intensă, cu un randament cuantic ridicat și o durată mare de viață a stării excitate. În plus, spectrul de emisie al fluorescenței este foarte sensibil la polaritatea solventului datorită faptului că în stare excitată are o structură diferită, neplanară, față de starea fundamentală, motiv pentru care sonda de piren a fost utilizată intensiv pentru evaluarea cu precizie a micromediilor polimer/solvent. [386] Până acum, în literatură au fost raportate diferite aplicații ale moleculei de piren pentru determinarea comportamentului de auto-agregare a copolimerilor bloc în mediu apos, pirenul fiind blocat fizic în interiorul agregatului sau atașat chimic de lanțul macromolecular, în special ca inițiator de polimerizare. [387] De asemenea, datorită sensibilității specifice, fluoroforul piren a fost des folosit la obținerea de chemosenzori pentru ioni metalici. [388] Ca o continuare a cercetărilor în ceea ce privește sinteza unor polimeri fotosensibili ce pot fi utilizați la dezvoltarea senzorilor pentru cationi metalici, voi prezenta o parte din aspectele fotofizice ce caracterizează interacțiunea moleculelor de piren legate de lanțul polimeric cu diferiți ioni metalici, ioni de iodură și nitrometan.

Influența diferiților ioni metalici (Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} și Zn^{2+}) asupra intensității fluorescenței pirenului legat covalent de COP-B2 a fost testată

in solutie apoasa. [381, 382] Acest studiu a fost realizat deoarece subiectul poluarii cu metale grele este foarte des dezbatut in ultimii ani datorita efectelor toxice inerente asupra mediului si sanatii umane. UO_2^{2+} este unul dintre ionii pentru care sunt necesari senzori selectivi cu o sensibilitate ridicata, avand o importanta deosebita atat in diferite procese fiziologice, medicinale si industriale, cat si in industria nucleara, unde este prezent in cantitati mici (10^{-5} - 10^{-3} M) in reziduurile de spalare de natura apoasa sau neapoasa ce vin de la reactoarele nucleare. *Figura 61a* prezinta modificarile intensitatii fluorescetei pentru copolimerul bloc ce contine piren COP-B2, excitata cu $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, in prezenta cationilor de UO_2^{2+} . Asadar, fluoresceta pirenului este stinsa semnificativ la adaugarea ionilor de UO_2^{2+} , concentratia minima detectata de cationi de uranil fiind de 5×10^{-5} M, in timp ce adaugarea a 3 mM UO_2^{2+} producere o reducere a fluorescetei cu aproximativ 85%. Eficienta stingerii fluorescetei masurata din raportul I_0/I , unde I_0 si I sunt valorile intensitatii fluorescetei initiale si in prezenta unui stingator, a fost evaluata pentru toti analitii la o concentratie de 4×10^{-4} M (*Fig. 61b*). Se poate observa clar ca pentru Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} si Zn^{2+} fluoresceta este stinsa destul de putin, intre 1.5 si 8.7%, in timp ce 4×10^{-4} M cationi de uranil produc o stingere a fluorescetei de 47.7%. Aceste rezultate experimentale sugereaza faptul ca sistemul considerat poate fi utilizat cu succes in detectia selectiva a ionilor de uranil din mediile apoase la concentratii foarte mici de stingator (in jur de 10^{-5} M).

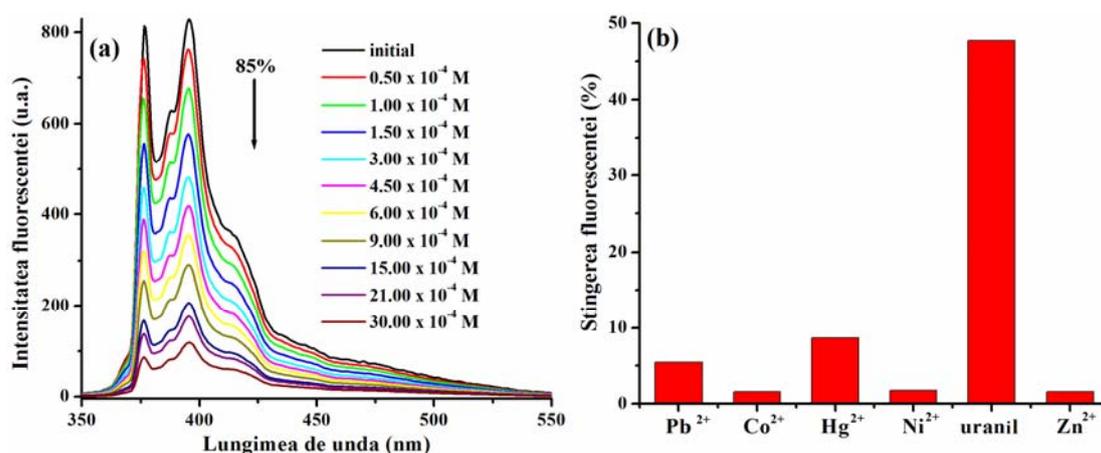


Figura 61. (a) Modificarile spectrale de fluoresceta pentru solutia apoasa de COP-B2 la diferite concentratii de UO_2^{2+} ; (b) Gradul de stingere a fluorescetei (din raportul I_0/I) in prezenta a diferiti ioni metalici

Considerand ca experimentele de stingere a fluorescetei pot oferi informatii cu privire la gradul de accesibilitate a unui stingator la fluorofor, am efectuat un alt test care a evaluat influenta unor molecule solubile in apa (anionii iodura si nitrometanul) asupra fluorescetei pirenului legat de COP-B1 (*Figura 62*). [381, 382] Astfel, asa cum se poate observa din *Figura 62a* adaugarea KI

determina o stingere graduală a fluorescenței, și pentru acest sistem cea mai mică concentrație de stingător pentru care intensitatea fluorescenței scade este doar 0.33×10^{-4} M KI, iar adăugarea de 13×10^{-4} M KI determină o reducere a fluorescenței cu 79%. Similar, moleculele de nitrometan produc o stingere a fluorescenței (Fig. 62b), dar în această situație cu toate că limita de detecție este de 0.33×10^{-4} M, intensitatea fluorescenței scade cu o viteză mai mică, iar după adăugarea în sistem a 11×10^{-4} M nitrometan gradul de stingere este de 30%. În plus, comparând diagramele Stern-Volmer obținute prin reprezentarea grafică a I_0/I funcție de concentrația stingătorului (Figura 62c), se poate observa că raportul I_0/I crește liniar cu concentrația stingătorului iodura cu tendința de ascensiune până la final, sugerând un contact ușor a moleculei de stingător cu fluoroforul. Pentru nitrometan graficul I_0/I nu pare a fi liniar și prezintă o curbă descrescătoare, care în general este atribuită procesului lent de stingere în care se pot manifesta efecte secundare.

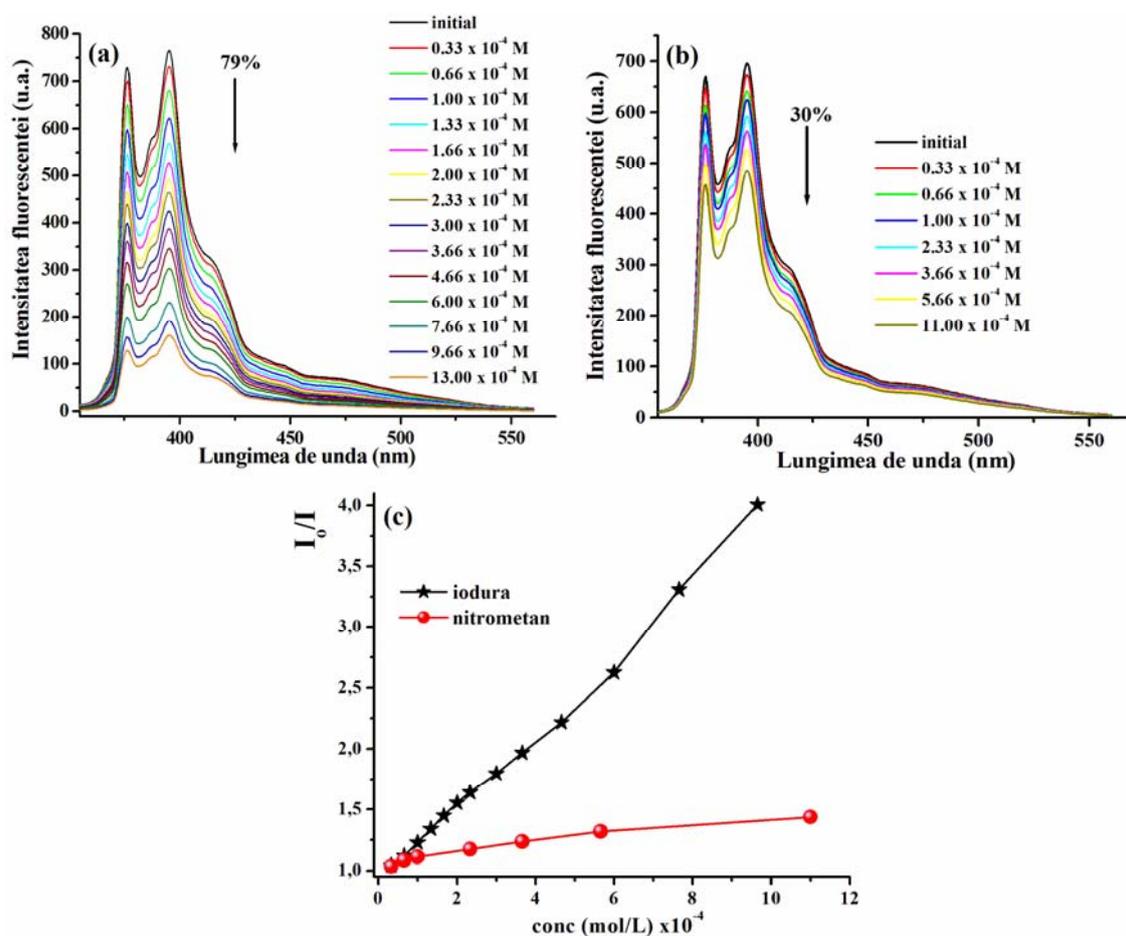


Figura 62. Stingerea intensității fluorescenței copolimerului COP-B1 în apă în prezența a diferite concentrații de (a) KI, (b) nitrometan și (c) diagramele Stern-Volmer pentru acest proces

Analizând interacțiunea iodurii de potasiu cu filmele subțiri pe baza de copolimeri bloc, a fost observat un comportament al fluorescenței total diferit.

Spectrele de emisie a fluorescenței pentru filmele polimere au fost măsurate înainte și după imersia lor într-o soluție ce conține 1×10^{-4} M KI, observându-se că odată cu creșterea timpului de imersie are loc o creștere a intensității fluorescenței (*Figura 63*). [381, 382] Este evident că după 240 secunde de expunere a filmului de COP-B2 la ionii de iodură, raportul I_0/I devine 0.48, intensitatea fluorescenței crește cu aproximativ 100% și în consecință, acest analit se comportă mai degrabă ca un amplificator al fluorescenței pirenului. Rezultatele experimentale obținute în urma expunerii filmelor de copolimeri bloc la soluții apoase de KI susțin un răspuns deosebit al fluorescenței, comportament ce prezintă interes pentru crearea chemosenzorilor fluorescenți de tip „turn-on”.

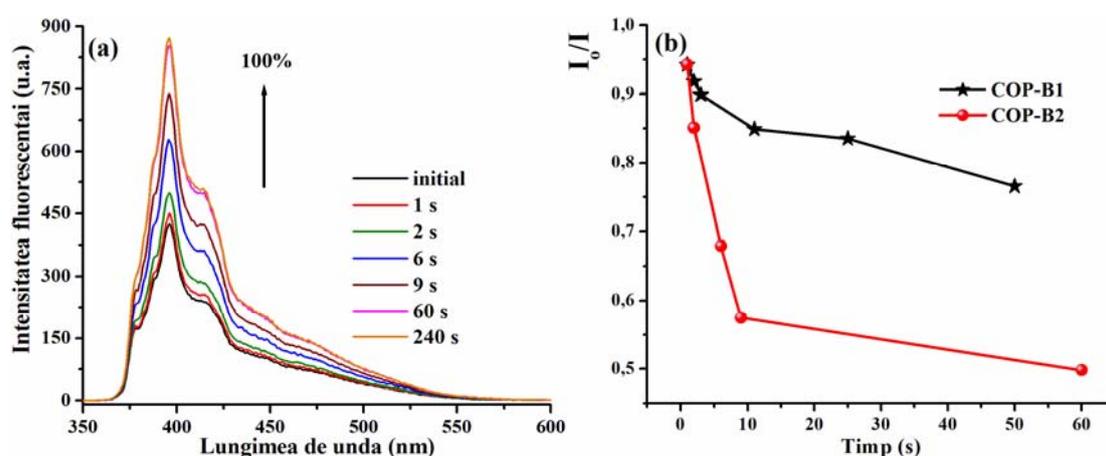


Figura 63. (a) Spectrele de emisie ale filmului de COP-B2 în funcție de timpul de imersie în apa deionizată ce conține 1×10^{-4} M KI; (b) Diagramele Stern-Volmer pentru ambii copolimeri

III.4. Concluzii

- prin tehnica RAFT accelerată de microunde a fost preparat un copolimer bloc nou care conține blocul hidrofil de poli(acid acrilic) și blocul hidrofob pe baza de dodecilacrilamidă și unități de triazena;
- investigația termică a macroPAA (macro-agentul RAFT) și copolimerului bloc format a arătat că acești polimeri au o stabilitate termică adecvată pentru aplicațiile vizate, fiind stabili până la 160 °C;
- analiza morfologică a condus la concluzia că suprafețele polimere prezintă morfologii omogene;
- studiul de fotoliză a structurii triazenice din copolimerul bloc sub iradiere UV a demonstrat că reacțiile de fotoliză au loc urmând o cinetică de ordinul întâi care este puternic influențată de polaritatea solventului;
- studiul de fluorescență a demonstrat potențialul copolimerului bloc cu grupări triazenice de a funcționa drept chemosenzor pentru ioni metalici

in mediu organic si in film, cu un rol important in detectarea metalelor grele;

- ❑ prin ATRP au fost sintetizati copolimerii bloc poli(etilen oxid)-*b*-poli(metacrilat de *n*-butil-*co*-2-metacrililoixietilcarbamoiloximetilpiren) cu mase moleculare mari, indici de polidispersitate mici si conversii ridicate;
- ❑ analizele termogravimetrice au demonstrat ca acesti polimeri au stabilitate termica ridicata (peste 200 °C), iar investigarea prin microscopie de forta atomica a suprafetelor polimere a condus la concluzia ca aceste materiale au suprafete omogene, fara sa apara deosebiri semnificative intre cei doi copolimeri bloc;
- ❑ fluoroforul piren atasat covalent de lantul macromolecular emite fluorescenta de intensitati variabile in functie de natura solventului, cea mai intensa fluorescenta fiind detectata in apa;
- ❑ in mediu apos, prezenta cationilor metalelor grele induce stingerea fluorescentei cu diferite grade
- ❑ cel mai eficient efect de stingere a fost gasit pentru cationii uranil, deci copolimerul bloc poate functiona drept chemosenzor fluorescent pentru o detectie sensibila a acestui ion metalic tranzitional;
- ❑ contactul filmelor polimere cu o solutie apoasa ce contine KI genereaza o crestere a intensitatii fluorescentei, caracteristica ce poate fi exploatata in dispozitivele de detectie de tip „turn-on”.

CAPITOLUL IV. POLIMERI ACRILICI PE BAZA DE STRUCTURI FOTOPOLIMERIZABILE SI APLICATIILE ACESTORA

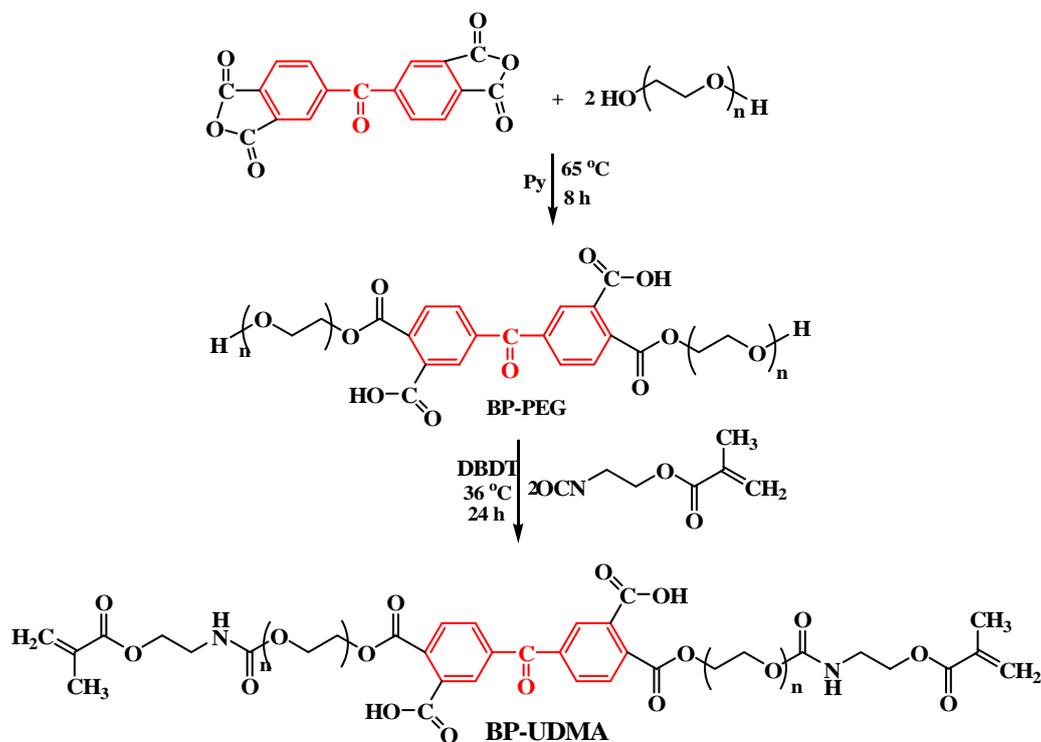
Polimerizarea fotoinitiata a monomerilor acrilici/vinilici a atras interesul oamenilor de stiinta datorita vitezei mari de conversie la temperatura camerei, trasaturilor eco si costului scazut, avantaje intens exploatate in numeroase aplicatii tehnologice precum acoperiri, cerneluri, adezivi, compozite dentare, fotorezisti, elemente optice holografice si nu numai. [390-393] Tinand cont de dezavantajele pe care le au fotoinitiatorii cu masa moleculara mica cum ar fi mirosul, solubilitatea/miscibilitatea, toxicitatea si migrarea in materiale obtinute [400], se pare ca dezvoltarea macroinitiatorilor ce contin functionalitati fotosensibile este o alternativa buna pentru utilizarea lor cu o eficienta mai ridicata in sistemele ce sunt expuse radiatiei UV. [401-404] Pe de alta parte, sunt raportate mai multe studii despre prepararea nanocompozitelor hibride prin iradiere UV [405-407,410,415,420]

Luand in considerare avantajele procesului de fotopolimerizare si a formarii compozitelor hibride polimere, in acest capitol ne propunem sa sintetizam un uretan-dimetacrilat fotosensibil ce contine unitatea de benzofenona in catena, sa evaluam parametrii de conversie UV ale acestui macromer (BP-UDMA) si capacitatea acestuia de a induce formarea de nanoparticule. De asemenea s-au efectuat studii de fotopolimerizare a unor oligomeri uretan-dimetacrilici acizi, s-au comparat rezultatelor obtinute cu cele ale BP-UDMA, iar in final s-au introdus nanoparticule de argint in oligomeri iar filmele compozite obtinute au fost testate pentru activitatea antimicrobiana. Tot prin intermediul procesului de fotopolimerizare, urmat de reactiile sol-gel (hidroliza si condensare) la temperatura camerei au fost preparate compozite hibride sol-gel plecand de la macromeri uretanici si a unui derivat de silil.

IV.2. Sinteza si caracterizarea oligodimetacrilatului uretanic cu benzofenona in structura

Dimetacrilatul pe baza de poli(etilen oxid) ce contine atat unitatea de benzofenona (BP) ce poate fi folosit ca initiator, cat si gruparea carboxilica in aceeasi molecula a fost sintetizat si caracterizat pentru a fi utilizat ca monomer si macrofotoinitiator in reactiile de (co)polimerizare radicalica. [421] Obtinerea monomerului fotosensibil implica reactia dintre metacrilatul de 2-izocianatoetil (IEMA) si intermediarul cu hidroxil terminal (BP-PEG), obtinut prin cuplarea dianhidridei benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilica si poli(etilen glicolului) (PEG, $M_w = 400$), conform *Schemei 28*. Macromerul rezultat (BP-UDMA) este

un lichid vascos la temperatura camerei si este solubil in solventi organici volatili, precum THF, cloroform, clorura de metilen si etanol. Structura si puritatea lui BP-UDMA si a precursorului sau au fost identificate prin tehnicile FTIR, RMN si UV.



Schema 28. Sinteza macromerului uretan-dimetacrilat ce contine benzofenona si grupari carboxilice (BP-UDMA)

Spectrul FTIR al BP-UDMA sustine structura macromerului prin benzile de absorbtie tipice de la 3379 cm^{-1} (NH uretanic si OH), $2995\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1719 cm^{-1} (carbonil C=O din uretan/carboxil), 1669 cm^{-1} (carbonil C=O din benzofenona) si cele de la 1637 si 816 cm^{-1} (legaturile duble metacrilice). Alte benzi de absorbtie sunt atribuite intinderii legaturilor C-O-C si celor din inelul aromatic la $1284\text{-}1070$, si respectiv $950\text{-}655\text{ cm}^{-1}$.

Spectrul ^1H RMN al BP-UDMA (*Fig. 66a*) indica prezenta semnalelor caracteristice protonilor aromatici localizati in pozitia *orto* fata de gruparea carboxilica (8.15 ppm) si in pozitiile *meta* si *para* (7.98 si 7.84 ppm), cat si a protonilor *trans/cis* din unitatile metacrilice ($6.11/5.58\text{ ppm}$). In plus, existenta deplasarii chimice corespunzatoare protonilor metilenici din gruparile esterice si uretanice (4.48 si 4.22 ppm), protonilor metilenici din PEG ($3.79\text{-}3.64\text{ ppm}$) si a celor din vecinatatea gruparilor uretanice (3.49 ppm), impreuna cu protonii metil din metacrilat (1.93 ppm) confirma structura asteptata pentru oligodimetacrilatul benzofenonic. Mai multe informatii asupra structurii macromerului au fost obtinute prin analiza ^{13}C RMN a probei. Dupa cum se poate observa in *Figura 66b*, picul datorat carbonului dintre inelele aromatice poate fi identificat la 193.67 ppm , in timp ce picul pentru carbonii din

funcțiunea esterică de lângă legătura dublă este vizibil la 167.79 ppm. Carbonul carboxilic și carbonul ester-uretanic dau semnale la 166.9 ppm și respectiv la 156.74 ppm, iar carbonii din dubla legătură apar la 132.56 și 126.26 ppm. Alte semnale aparțin carbonilor aromatici (138.67 ppm și 136.04-130.08 ppm), carbonilor din PEG (70.33 ppm), carbonilor din esterul aromatic (68.97 ppm) și din grupările ester-uretanice (63.97 ppm), carbonilor de lângă uretan (40.40 și 39.44 ppm) și din grupările metil (18.54 ppm), toate fiind în acord cu structura așteptată pentru BP-UDMA.

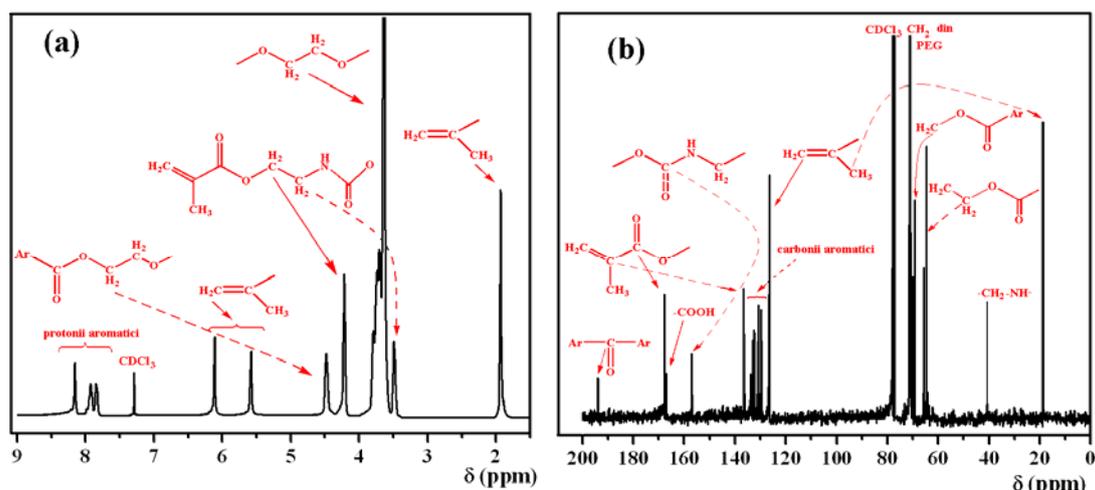


Figura 66. Spectrele (a) ^1H RMN și (b) ^{13}C RMN ale oligodimetacrilatului cu benzofenona în structura (BP-UDMA) în CDCl_3

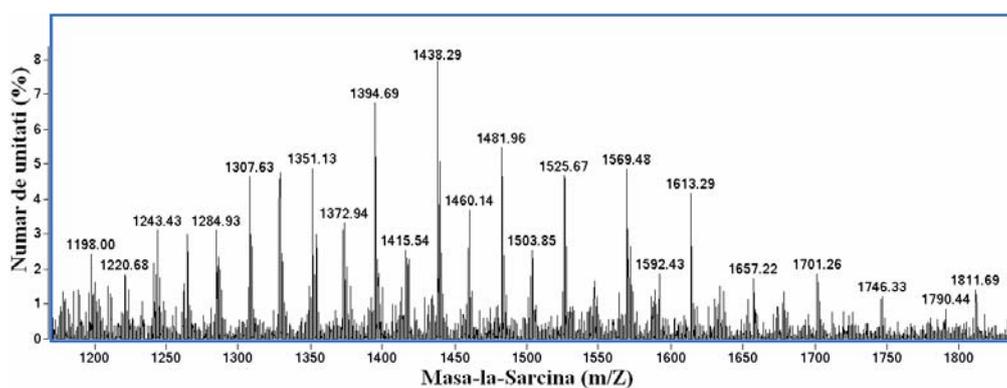


Figura 67. ESI-MS pentru oligodimetacrilatul BP-UDMA

În încercarea de a caracteriza cât mai bine structura macromerului BP-UDMA am folosit și metoda de caracterizare prin ionizare în electrospray în tandem cu spectrometria de masă (ESI-MS). [421] Spectrul ESI-MS al BP-UDMA în THF este redat în Figura 67, și pot fi identificate clar două distribuții Gaussiene corespunzătoare speciilor ionice pozitive și negative. Am observat că pentru fiecare serie există aproximativ 10 semnale, toate separate prin 44 Da, dar semnalul principal indică faptul că numărul unităților de etilen oxid care se repetă este 9. Faptul că semnalul cel mai abundent (1438.29) este foarte aproape de masa moleculară teoretică a lui BP-UDMA (1440) susține că structura dată

in *Schema 28* este in concordanta cu raportul molar folosit in sinteza oligodimetacrilatului uretanic.

IV.3. Studiul fotopolimerizarii benzofenon-macromerului

Pentru obtinerea filmelor acrilice reticulabile sub actiunea luminii UV a fost studiata fotocomportarea oligomerului uretanic cu unitatea de benzofenona in structura prin spectroscopie FTIR-ATR. [421] Intrucat, parametrii principali care guverneaza procesul de reticulare UV sunt atat structura monomerilor/oligomerilor inclusiv masa moleculara, polaritatea, functionalitatea si compozitia, cat si tipul de fotoinitiator si intensitatea luminii UV, pentru inceput am investigat polimerizarea radicalica libera fotoinitiata a BP-UDMA folosind acidul (dimetilamino)fenilacetic (DMPheAA) drept cointiator (1%). Aceasta este motivat de faptul ca benzofenona si derivatii sai sunt printre cei mai utilizati fotoinitiatori in fotochimie datorita costului scazut, aplicabilitatii pe scara larga si reactivitatii acestora.

Intradevar, dimetacrilatul uretanic cu grupare benzofenonica este transformat intr-un film subtire in timpul procesului de iradiere UV datorita homopolimerizarii acestui compus in prezenta lui DMPheAA si in conditiile experimentale date (intensitatea luminii – 10.3 mW/cm^2 , grosimea filmului – $12 \mu\text{m}$). Asa cum este prezentat si in *Figura 68a*, intensitatea benzii de absorbtie de la 1637 cm^{-1} din spectrul infrarosu, care apartine vibratiilor de intindere a legaturii duble metacrilice din BP-UDMA sufera importante modificari spectrale, motiv pentru care a fost folosita la monitorizarea gradului de conversie a legaturii duble. Pentru comparatie, s-a studiat si fotopolimerizarea lui BP-UDMA in prezenta lui Irgacure 819 (Irg819) drept initiator (*Fig. 68b*), evidentiindu-se diferentele de eficienta dintre ei. [421]

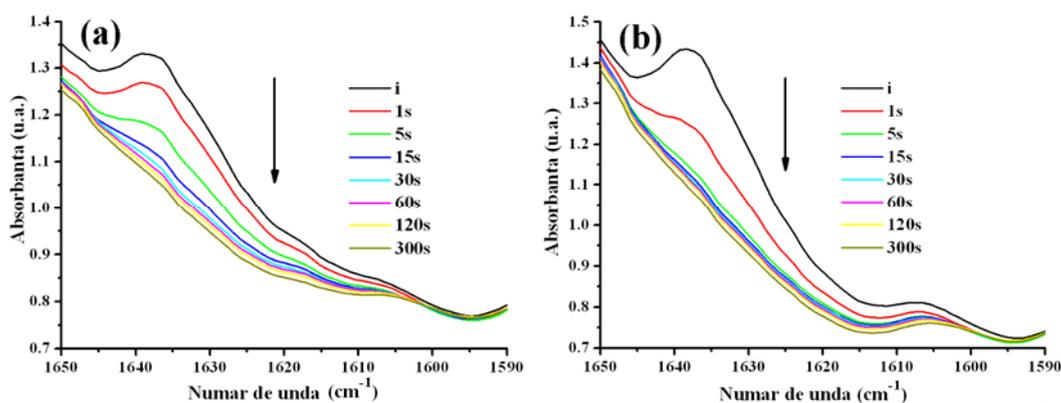


Figura 68. Evolutia benzii de absorbtie a legaturii duble de la 1637 cm^{-1} din oligodimetacrilatul benzofenonic (BP-UDMA) in functie de timpul de iradiere UV in prezenta DMPheAA (a) sau Irg819 (b)

Se poate remarca ca polimerizarea macromerului fotosensibil in prezenta

a 1% Irg819, care este un fotoinitiator de tip I eficient, are loc foarte repede deoarece in combinatie cu benzofenona actioneaza sinergic. Ca o consecinta, gradul de conversie (DC) de aproximativ 77% este atins in primele 5 secunde de iradiere (*Fig. 69*). Pentru acest timp scurt de expunere la lumina UV, combinatia tipica a BP-UDMA si DMPheAA este mai putin eficienta (DC: 21%), dar dupa 300 secunde de iradiere UV conversia macromerului in ambele sisteme de initiere a fost in jur de 82%. Toate acestea sunt reflectate de panta curbelor, care ofera informatii semnificative despre viteza de polimerizare, iar valorile de pe platou sunt un indicator al conversiei dublei legaturi acrilice pentru un anumit timp.

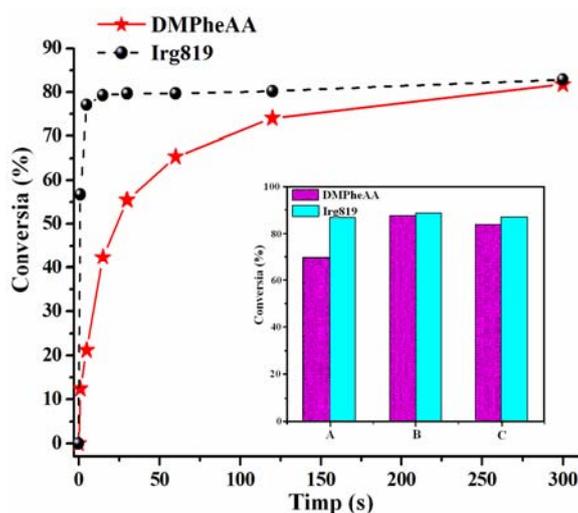
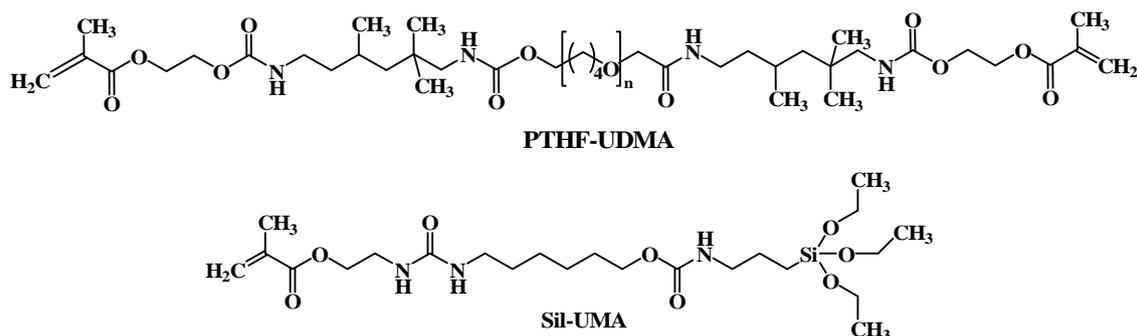


Figura 69. Variatia conversiei functie de timpul de iradiere pentru polimerizarea oligodimetacrilatului BP-UDMA singur sau in amestec cu alti monomeri (A, B, C) initiata de BP/amina sau Irg819 folosind lumina UV de intensitate 10.3 mW/cm^2

Pe baza celor de mai sus, se poate aprecia ca BP-UDMA are o reactivitate similara cu a altor comonomeri capabili de a da filmelor formate proprietati mai bune. Investigand influenta unui dimetacrilat uretanic neacid sintetizat in grupul nostru (aici notat PTHF-UDMA care contine poli(tetrametilen oxid) de masa moleculara medie de 1000, *Schema 30*) asupra profilului fotopolimerizarii amestecului de monomeri BP-UDMA/PTHF-UDMA (formulara A, compozitia detaliata este prezentata in *Tabelul 7*) (*Figura 69*), s-a gasit ca gradul de conversie este mai mare in cazul lui Irg819 (DC: 87%, dupa 300 s iradiere UV) decat cel obtinut in prezenta lui DMPheAA (DC: 70%). Prin inlocuirea macromerului PTHF-UDMA cu un metacrilat de alcoxisilan (sintetizat anterior in grupul de lucru), si anume N,N'-(metacriloiloxietil trietoxi silil propil carbamoiloxihexil)-urea (Sil-UMA, structura fiind redata in *Schema 30*) luat in raportul 80:20% (BP-UDMA/Sil-UMA, formulara B), copolimerizarea are loc foarte repede in prima secunda de iradiere, proba atingand un grad de conversie mai mare de 50%. Conversia

finala creste pana la 88% (dupa 300 secunde de iradiere UV) aparand un progres al polimerizarii pentru ambele sisteme de initiere, unde este posibila si aparitia unei retele sol-gel reticulate dens. Modificari ale compozitiei formularii BP-UDMA/PTHF-UDMA/Sil-UMA (50:30:20%, formularea C) conduce la diferente nesemnificative in ceea ce priveste fotoreactivitatea (DC: 83.7 si respectiv 87%). Aceasta tendinta reflecta calitatea fotoinitiatorilor de a initia copolimerizarea radicalica a unor monomeri diferiti pentru constructia unor matrici polimere reticulate. [421]



Schema 30. Structurile monomerilor metacrilici de tip organic sau hibrid utilizati in studiul de fotopolimerizare

Tabel 7. Compozitia monomerilor in amestecurile fotopolimerizabile folosite in studiu

<i>Formularia</i>	BP-UDMA	PTHF-UDMA	Sil-UMA
<i>A</i>	50	50	-
<i>B</i>	80	-	20
<i>C</i>	50	30	20

Cineticile de fotopolimerizare ale BP-UDMA si ale amestecului de monomeri, initiate de cointiatorul aminic sau Irg819 au fost investigate si prin fotoDSC, deoarece aceasta metoda permite o evaluare rapida a timpului necesar pentru atingerea caldurii de polimerizare maxime (t_{max}), a gradului de conversie a legaturii duble (DC) si a vitezei de polimerizare (R_{max}^P), ca indicatori de performanta ai fotoinitiatorului. [421] Experimentele fotoDSC s-au realizat cu iradiere UV cu intensitate mica a luminii (4.5 mW/cm^2) in prezenta a 1% sistem de initiere. *Figura 70* arata evolutia vitezei de polimerizare si conversia legaturii duble functie de timp pentru dimetacrilatul uretanic singur sau in formulari folosind cointiatorul DMPheAA sau Irg819. Dupa cum se observa, in toate situatiile fotopolimerizarea avanseaza foarte repede, vitezele de polimerizare atingand maximul inainte de 5 s de iradiere UV. Trebuie remarcat ca viteza de polimerizare are valori mai mari atunci cand se utilizeaza Irg819 ca initiator (R_{max}^P : $0.095 - 0.12 \text{ s}^{-1}$), decat in cazul folosirii aminei terciare drept cointiator (R_{max}^P : $0.06 - 0.096 \text{ s}^{-1}$). O alta observatie evidentiata de *Figura 70a* si *b* este

faptul ca adaugarea dimetacrilatului uretanic neacid (PTHF-UDMA) are ca efect o scadere a vitezei de fotopolimerizare, in timp ce metacrilatul anorganic-organic (Si-UMA) duce la cresterea valorilor acestui parametru. In plus, datele prezentate in *Figura 70c* arata ca gradul de conversie determinat dupa 120 s de iradiere UV este usor mai mare in cazul in care am folosit Irg819 (DC:77.87 – 87.22 %) decat pentru DMPheAA (DC: 74.56 – 84.27 %), rezultat ce este in acord cu datele FTIR. Daca ne ghidam dupa timpul de atingere a caldurii maxime de polimerizare (t_{max}) este clar ca Irg819 prezinta o reactivitate imbunatatita in doua formulari (B, C, t_{max} : ~ 3s) comparativ cu cele ale initiatorului de referinta BP-UDMA/ DMPheAA (t_{max} : 4.14s). In acest punct, ar trebui reamintit faptul ca performanta initiatorului devine mai complexa in prezenta comonomerilor folositi in copolimerizare. [421]

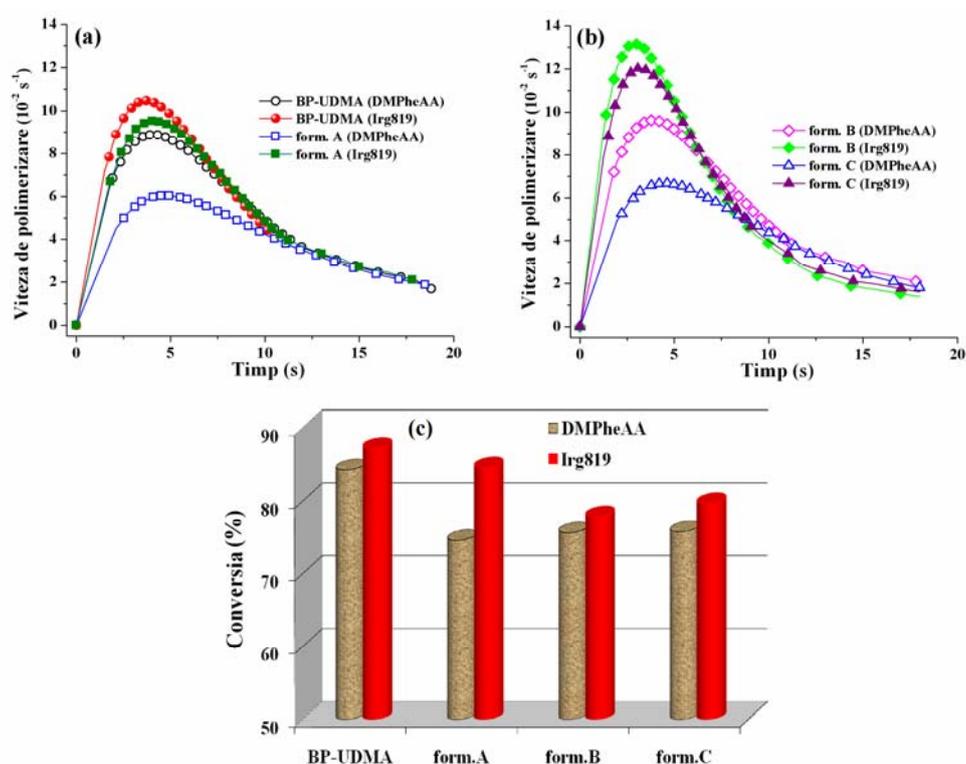


Figura 70. (a), (b) Profilurile vitezelor fotoDSC si ale conversiei (c) legaturii duble dupa 120 s de iradiere UV pentru BP-UDMA si formulariile continand BP-UDMA

IV.4. Utilizarea benzofenon-macromerului ca matrice organica pentru formarea de nanoparticule de argint sau aur

IV.4.1. Monitorizarea prin spectroscopie UV-Vis

Pentru formarea de nanoparticule metalice, s-au realizat experimente de fotopolimerizarea pe compozitia oligodimetacrilat uretanic BP-UDMA si

AgNO_3 (1%) incorporat în matrice înainte de polimerizare, utilizând monitorizarea prin spectroscopie UV-Vis. [421] *Figura 71a* ilustrează modificările ce apar în spectrele de absorbție UV-Vis pentru BP-UDMA/ AgNO_3 și DMPheAA în timpul iradierii UV. După cum se poate observa, evaluarea modificărilor spectrale ale filmului iradiat indică faptul că intensitatea benzii de absorbție de la 260 nm scade cu timpul de iradiere, simultan cu apariția unui pic de absorbție (după 2 min de iradiere), care este caracteristic nanoparticulelor de argint dispersate în matricea polimera. S-a mai remarcat și faptul că odată cu creșterea intensității benzii de absorbție apare și o deplasare spre roșu, astfel încât după 20 min de iradiere maximumul de absorbție este poziționat la 416 nm. Toate acestea semnifică că în timpul fotoprocesului crește concentrația nanoparticulelor de argint, probabil datorită dezintegrării nanoparticulelor la dimensiuni mai mici. Este cunoscut faptul că mărimea plasmonului este corelată cu cantitatea de nanoparticule de argint, în timp ce poziția picului poate fi dependentă de mărimea lor. [422] În studiul nostru, prezența nanoparticulelor de argint în matricea polimera a fost de asemenea confirmată și de culoarea maro închis a filmului obținut după iradiere UV (*Fig. 71a*). De obicei, astfel de particule de argint de dimensiuni nanometrice au culoare galbenă, care a fost asociată cu existența a diferite populații. [423]

Pentru a compara formarea nanoparticulelor de argint în condițiile menționate, ambele sisteme (atât cel cu DMPheAA, cât și cel cu Irg819) au fost expuse la același timp de iradiere (20 min). [421] Din spectrele de absorbție UV-Vis ale lui BP-UDMA/ AgNO_3 și cointiator este evident că dimensiunea maximumului de absorbție asociat cu nanoparticulele de argint formate în prezența sistemului de inițiere format din unitatea benzenoid și amina terciară este mai mare, în aceste condiții formându-se cantități mai mari de nanoparticule de argint (*Fig. 71b*). Mai trebuie remarcat că maximumul de absorbție în prezența lui DMPheAA de la 430 nm este mai îngust decât cel al particulelor de argint formate în prezența lui Irg819, care este localizat la 405 nm. Prin urmare, culoarea galben-maronie a filmului fotopolimerizat în prezența lui AgNO_3 și Irg819 reprezintă un mod simplu de a evidenția diferențele observate între cele două sisteme de inițiere. O explicație posibilă pentru acest comportament poate fi legată de viteza de polimerizare a macromerului BP-UDMA inițiat cu Irg819, când procesul de polimerizare are loc foarte repede (gradul de conversie atinge valoarea maximă după 5 s de iradiere). Luând în considerare aceste rezultate, formarea nanoparticulelor de argint din AgNO_3 a fost investigată în formulările A, B și C doar în prezența cointiatorului DMPheAA. În spectrele de absorbție UV-Vis ale acestor formulări expuse la iradiere UV timp de 20 minute, intensitatea benzii de absorbție a plasmonului (~ 435 nm) descrește de la A la C (*Fig. 71b*), iar intensitatea semnalului corespunzător formulării B este suprapus peste semnalul formulării C. La prima vedere, introducerea lui Sil-UMA în formularea acrilică pare a fi cel mai important factor pentru acest proces. [421]

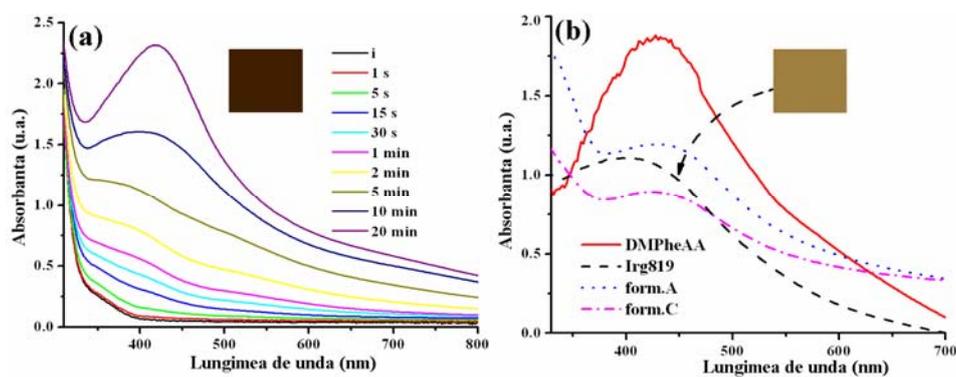


Figura 71. (a) Evolutia spectrelor de absorbtie UV-Vis pentru BP-UDMA in prezenta DMPheAA si AgNO_3 (1%) in functie de timpul de iradiere UV; (b) Spectrele de absorbtie UV-Vis pentru BP-UDMA/ AgNO_3 si DMPheAA sau Irg819, ca si pentru formularile A si C in prezenta DMPheAA. In imagine sunt inserate fotografiile unor filme compozite dupa iradiere UV

In acelasi mod a fost evaluata prepararea nanocompozitelor hibide cu nanoparticule de aur incorporate in matricea de BP-UDMA fotopolimerizata prin intermediul procesului de reducere a ionilor de aur in prezenta initiatorilor discutati mai sus. [421] *Figura 72a* prezinta spectrul de absorbtie a BP-UDMA amestecat cu 1% AuBr_3 dupa 20 minute de iradiere UV, observandu-se ca are loc formarea nanoparticulelor de aur in sistemele fotoreticulate. Din acest punct de vedere, picul de absorbtie care provine de la rezonanta plasmonului nanoparticulelor de aur apare in domeniul 500-550 nm, si un astfel de semnal este tipic pentru nanoparticulele ale caror diametru au dimensiuni mai mici de 50 nm. [424-426] In functie de tipul de fotoinitiator (I sau II), deosebirea intre fotoeficienta acestora este sustinuta de culoarea filmelor compozite rezultate: mov intens cand este folosit DMPheAA drept cointiator si mov pal in cazul utilizarii lui Irg819 (*Fig. 72a*). Includerea a 1% AuBr_3 in formularile A, B si C in prezenta de DMPheAA (*Fig. 72b*) produce aparitia unor picuri de absorbtie in spectrele UV, cu variatii ale intensitatii benzii de absorbtie, cel mai bun rezultat fiind obtinut pentru formularea A. Diferentele de culoare ale filmelor obtinute dupa 20 minute de iradiere UV sugereaza ca prima formulare are un fotocomportament mai bun (*Fig. 72b*). Modificarile ce apar in spectrele de absorbtie in timpul copolimerizarii monomerilor arata ca introducerea a 20% de metacrilat hibrid in doua formulari (B, C) are ca efect o scadere a intensitatii benzilor de absorbtie a plasmonului caracteristic particulelor de aur. Acest aspect poate fi atribuit mobilitatii diferite a speciilor radicalice active implicate in ambele reactii fotochimice care au loc competitiv (polimerizarea radicalica fotoindusa si procesul de transfer de electroni prin intermediul radicalilor care conduce la nanocompozite hibride cu nanoparticule de Au). Comparativ cu dimetacrilatul uretanic, in afara de procesul de fotopolimerizare metacrilatul de silil-uree poate participa si la reactii de tip sol-gel (hidroliza si condensare) care favorizeaza formarea rapida a retelelor cu un grad mai mare de reticulare

datorita polimerului siloxanic (legaturi Si-O-Si, care in spectrul FTIR pot fi identificate la aproximativ 1042 cm^{-1}) care, implicit restrictioneaza mobilitatea in sistemele discutate anterior. In consecinta, gradul inalt de reticulare afecteaza atat reactia de propagare, cat si reactia de intrerupere radicalica care devin controlate de procesul de difuzie. [427]

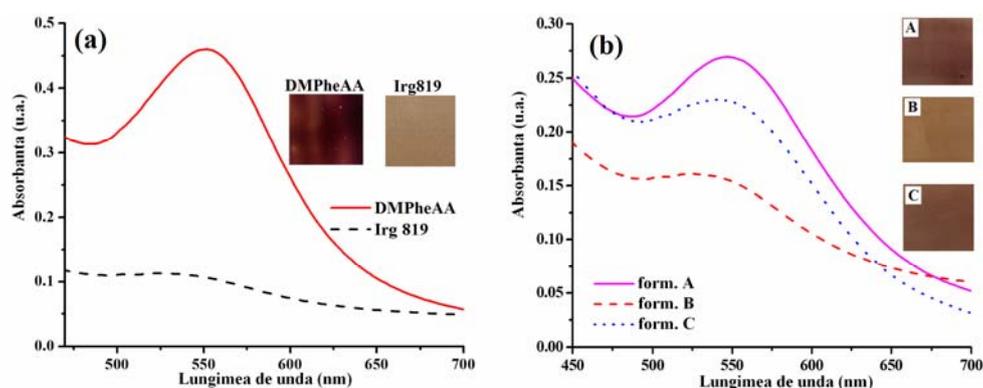


Figura 72. Spectrele de absorbtie UV-Vis pentru (a) BP-UDMA in prezenta AuBr_3 (1%) si DMPheAA sau Irg819, si pentru (b) formularile A, B si C cu DMPheAA si AuBr_3 si imagini cu filmele obtinute dupa iradiere

IV.4.2. Analize XRD si TEM ale nanocompozitelor hibride

Pentru caracterizarea materialelor sintetizate s-a folosit pentru inceput, analiza de difractie cu raze X (XRD) pentru a vedea daca apar picurile caracteristice metalelor in stare de valenta zero. [421]

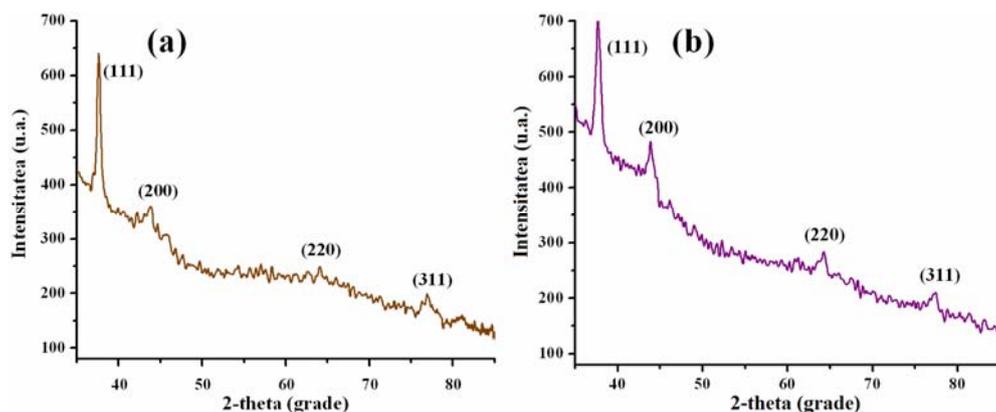


Figura 73. Spectrele XRD in domeniul $35\text{-}85^\circ$ pentru reseaua polimera pe baza de BP-UDMA, coinitiator aminic si 1% (a) Ag sau (b) Au

Figura 73a prezinta diagrama XRD in regiunea $35\text{-}80^\circ$ pentru filmul compozit rezultat din BP-UDMA/ AgNO_3 si DMPheAA dupa expunere la radiatie UV timp de 20 minute. Se poate constata ca in spectru apar toate picurile de difractie corespunzatoare reflexiilor din planurile (111), (200), (220) si (311) la $2\theta = 37.59, 43.77, 64.00$ si respectiv 76.98 . Intr-adevar, pozitiile picurilor si latimea reflexiilor Bragg sunt specifice argintului cu reseaua

cristalina de tip cub centrat pe fete, indicand formarea argintului metalic (in starea de valenta zero). [428] In cazul nanocompozitelor aur/fotopolimer, este evident ca spectrul de difractie de raze X (*Figura 73b*) scoate in evidenta existenta aurului cristalin, picurile caracteristice planurilor de difractie ale structurii cubice centrate pe fete fiind localizate la $2\theta = 37.83, 44.25, 64.36$ si respectiv 77.34 . Rezultatele obtinute din aceste analize sunt in concordanta cu datele de literatura. [429, 430]

Analiza cu ajutorul microscopiei de transmisie electronica (TEM) confirma observatiile de mai sus prin prezentarea unei dovezi vizuale a particulelor metalice dispersate in matricea polimera, oferind informatii si despre dimensiunea si morfologia lor. [421] Micrografia TEM a nanocompozitei obtinute in urma iradierii UV a dimetacrilatului benzofenonic/DMPheAA si 1% AgNO_3 (*Fig. 74a*) confirma prezenta in faza organica a nanoparticulelor de argint (diametrul mediu ~ 40 nm) decorate cu particule de dimensiuni mai mari, care pune in evidenta tendinta de aglomerare in timpul fotoprocesului/analizei. Imaginea TEM a filmului nanocompozit Au/poli(BP-UDMA) demonstreaza existenta unei populatii mari de particule neaglomerate si uniform distribuite in matricea de polimer (*Fig. 74b*). Distributia dimensiunii particulelor, sustine caracterul nanometric al nanoparticulelor de aur obtinute prin iradierea UV simultan cu fotopolimerizarea radicalica a BP-UDMA/DMPheAA. Diametrul mediu al mai multor particule de forma sferica din ultimul film hibrid este de aproximativ 3.4 ± 0.8 nm. O observatie mai atenta a acestor imagini ne sugereaza faptul ca gruparile carboxilice atasate pe lantul polimeric au un efect de stabilizare asupra nanoparticulelor, in special a celor de aur.

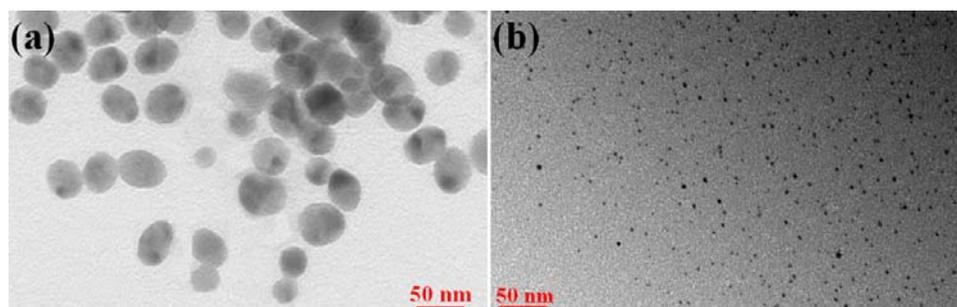
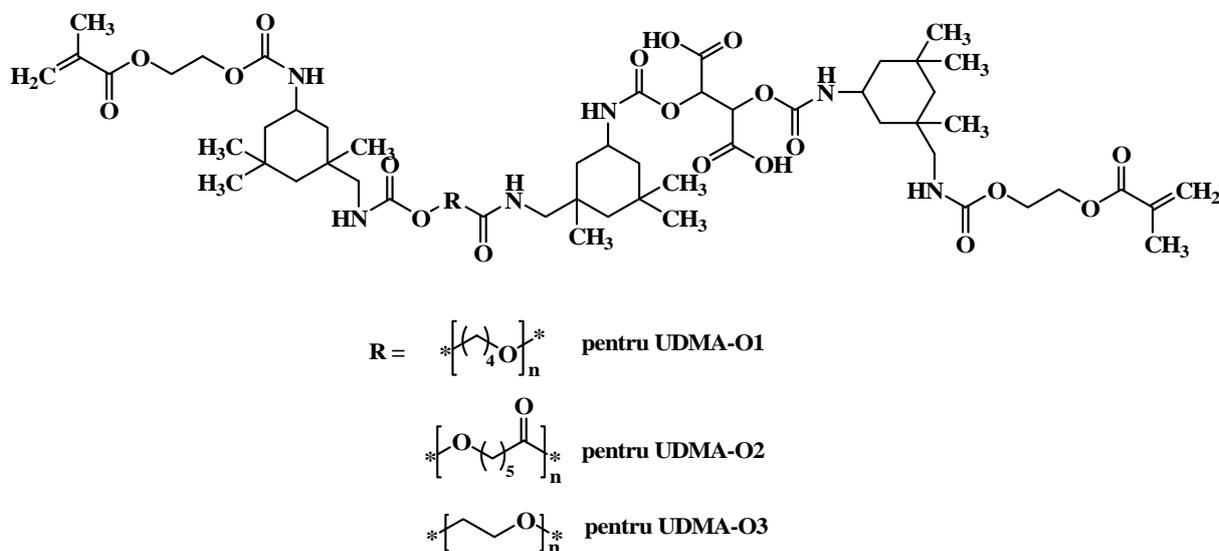


Figura 74. Imaginile TEM pentru nanoparticulele de (a) argint si (b) aur dispersate in retea fotopolimerizata pe baza de BP-UDMA si cointiatorul DMPheAA

IV.5. Studiul comparativ asupra fotopolimerizarii unor oligodimetacrilati carboxilici fata de BP-UDMA

In etapa urmatoare s-au luat in studiu alti oligodimetacrilati carboxilici (UDMA-O1-3) care au fost preparati in grupul nostru, ale caror structuri difera

prin natura spatiatorului flexibil (PTHF: $M_w = 1000$, PCL: $M_w = 1250$, PEG: $M_w = 1000$), structurile fiind prezentate in *Schema 31*. [431-433]



Schema 31. Structura chimica a oligomerilor dimetacrilici acizi utilizati in studiu

Ca si in cazul anterior, pentru a evalua fotopolimerizarea radicalica a dimetacrilatilor, cineticile de conversie ale probelor au fost masurate cu ajutorul spectroscopiei FTIR, urmarindu-se modificarile ce apar la banda caracteristica dublei legaturi metacrilice (1636 cm^{-1} sau 815 cm^{-1}) in urma iradierii UV. [431-433] Polimerizarile s-au realizat in prezenta initiatorului Irg819 (concentratie 2%), la temperatura camerei, intensitatea luminii fiind de 10.3 mW/cm^2 , iar grosimea filmului de $24 \mu\text{m}$.

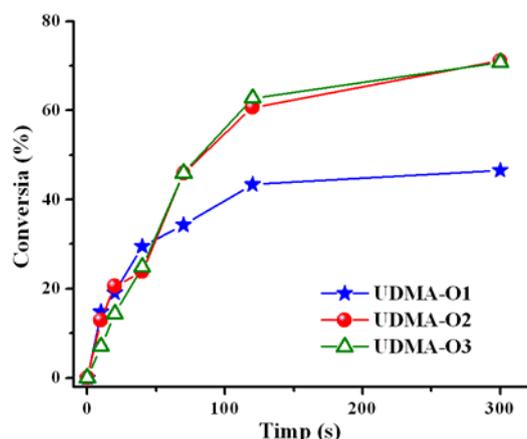


Figura 78. Variatia conversiei functie de timpul de iradiere pentru polimerizarea oligodimetacrilatilor uretanici diacizi (UDMA-O1-3) initiata de Irg819 (2%) folosind lumina UV de intensitate 10.3 mW/cm^2

Desi concentratia de Irg819 (2%) este dubla fata de cazul macromerului BP-UDMA (1%), gradul de conversie obtinut dupa 300 secunde de iradiere este

destul de scazut (DC: 46.6 %). Acest rezultat se poate datora vascozitatii ridicate a lui UDMA-O1 (4000 CP) si mobilitatii lanturilor de PTHF care este perturbata de reticulari. Daca urmarim comportamentul lui UDMA-O3, oligomerul pe baza de PEG, se observa o imbunatatire a activitatii fotopolimerizarii, gradul de conversii obtinut dupa 300 s de iradiere UV fiind de 70.8%, un rezultat ce poate fi considerat bun pentru astfel de materiale, insa mai mic comparativ cu gradul de conversie obtinut pentru BP-UDMA/Irg819 (DC: 82%).

IV.6. Obținerea nanocompozitelor hibride pe baza de oligodimetacrilati diacizi si testarea lor antimicrobiana

Deoarece nanoparticulele de argint au efect antimicrobian am luat in studiu aceasta proprietate care s-a urmarit pe compozitele hibride formate din oligouretanii acrilici UDMA-O1-3 si nanoparticule de argint (2.5%). [431-433] In acest caz analiza UV-Vis indica ca banda de absorbtie caracteristica plasmonului de argint este localizata la 420 nm si provine de la particulele de argint de dimensiuni nanometrice dispersate fin in matricea organica. Dimensiunea si morfologia particulelor de argint din aceste nanocompozite a fost examinata prin microscopia electronica de transmisie (TEM). Imaginile TEM obtinute (*Fig. 80a*) sugereaza ca in acest caz majoritatea nanoparticulelor au forma sferica, putandu-se observa de asemenea si un grad mic de aglomerare. Histograma de distributie a nanoparticulelor de argint redata in *Figura 80b* confirma faptul ca acestea sunt dispersate relativ uniform in matricea de polimer, iar dimensiunea lor variaza intre 5 si 25 nm (diametrul mediu: 12 ± 0.7 nm). Si in acest caz se apreciaza ca gruparile carboxilice au un efect stabilizator impotriva agregarii nanoparticulelor. [431-433]

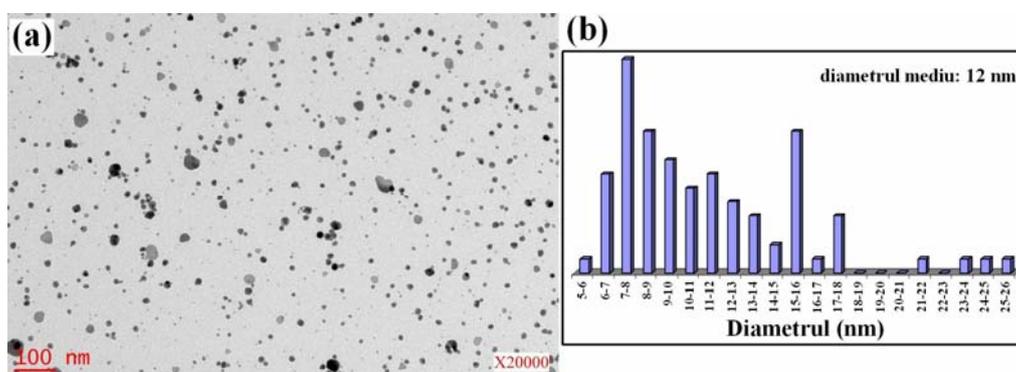


Figura 80. (a) Imaginile TEM pentru nanoparticulele de argint dispersate in rețeaua fotopolimerizata pe baza de UDMA-O2 si (b), distributia statistica a dimensiunilor nanoparticulelor in polimer

Preliminar, a fost realizat un studiu privind activitatea antimicrobiana a nanocompozitelor hibride fata de *E. Coli* ATCC 25922, o bacterie gram-negativa si *S. Aureus* ATCC 25923, un microb gram-pozitiv. [431] Fiecare material compozit a fost sterilizat inainte de a studia activitatea antimicrobiana, care a fost evaluata prin stabilirea capacitatii de a reduce sau a inhiba formarea coloniilor de catre speciile bacteriene.

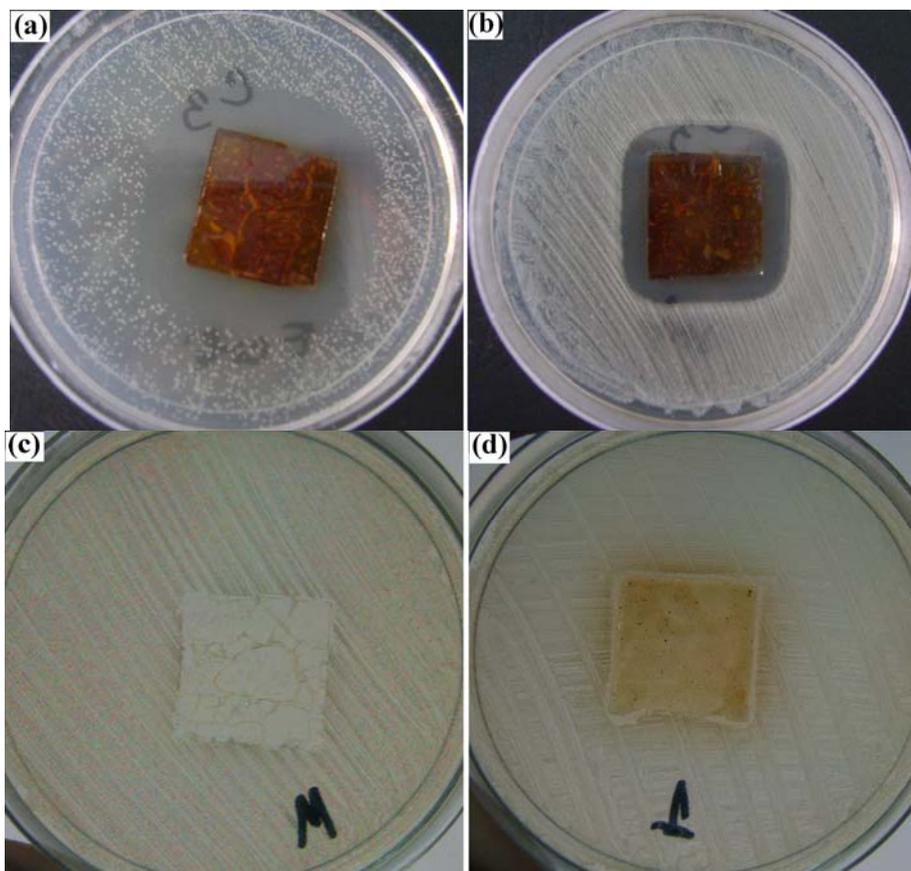


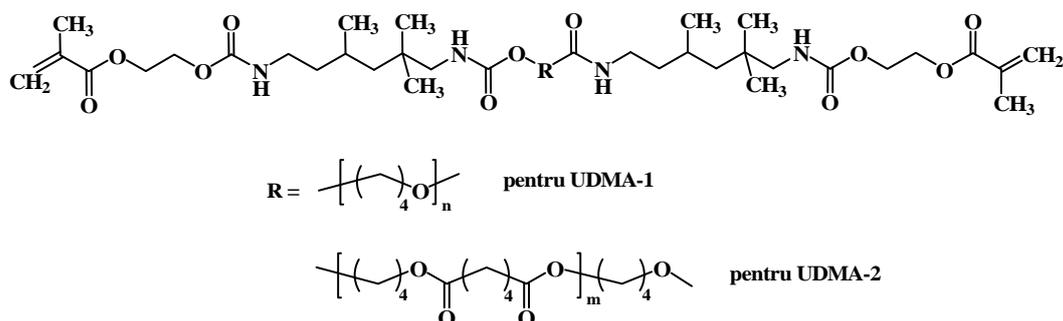
Figura 81. Fotografii care arata zona de inhibare a filmelor compozite preparate cu 2.5% nanoargint si UDMA-O3 impotriva bacteriei (a) *E. Coli* sau (b) *S. Aureus* observate dupa 24 h de incubare la 37 °C comparativ cu (c) o proba martor (poliUDMA-O3) si (b) o proba ce contine 0.03% nanoargint impotriva lui *E. Coli*

Figura 81 prezinta imaginile halo-ului produs in jurul filmului de compozita hibrida (2.5 x 2.5 cm, 24 μ m grosime) obtinut in urma testarii standard prin difuzie. Se poate observa ca nanoparticulele de argint au efect antimicrobian, nanocompozitele Ag/poli(uretan-metacrilat) (Ag/poliUDMA-O3) prezentand halo-uri de inhibare. Astfel, o inhibare remarcabila a fost observata pentru bacteria *E. Coli* prin contactul cu polimerii ce contin nanoparticule de Ag (2.5%), iar acest efect consta in reducerea cresterii coloniilor in zona de agar de sub probe sau din jurul lor (*Fig. 81a*). Comparativ cu alte studii [61, 434] in care gradul de ucidere a bacteriei *E. Coli* a fost de

99.998%, in experimentul nostru gradul de ucidere ajuns pana la 98.6% dupa 24 h de incubatie. Testul antimicrobian indica o activitate rezonabila impotriva lui *S. Aureus*, nanocompozita creand o zona de inhibare in jurul specimenului (Fig. 81b). In contrast, in cazul filmului polimeric pur folosit ca martor nu a fost detectata o zona de inhibare la cresterea bacteriei *E. Coli* (Fig. 81c). Pentru a examina efectul concentratiei nanoargintului asupra raspunsului antimicrobian s-a utilizat un film compozit ce contine 0.03% nanoparticule pentru a-l testa impotriva bacteriei *E. Coli*. La o concentratie atat de mica a nanoparticulelor de argint eficacitatea de reducere a cresterii bacteriilor a fost scazuta (Fig. 81d).

IV.7. Sinteza si caracterizarea unor compozite hibride fotoreticulate de tip sol-gel

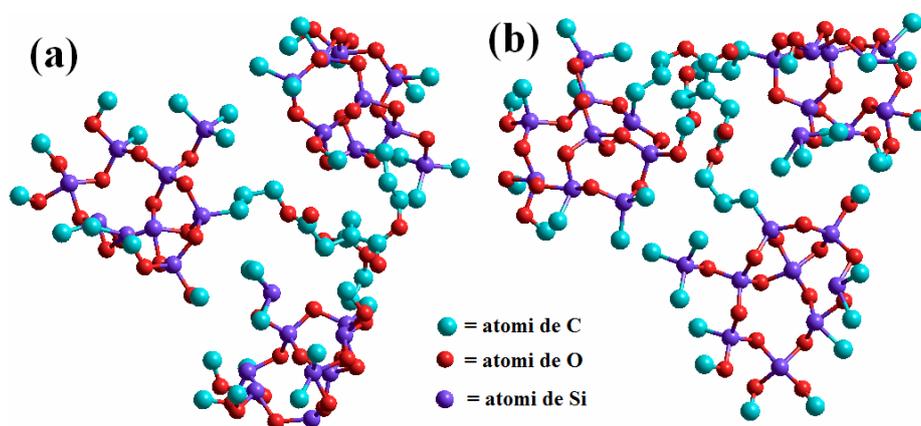
Pentru dezvoltarea unor compozite hibride sol-gel, inclusiv a unor materiale ce contin nanoparticule de argint s-au utilizat doi oligodimetacrilati uretanici (UDMA-1, UDMA-2) care contin polieter (politetrahydrofuran, PTHF, $M_n = 1000$) sau poliester (poli(butilen adipat), PBA, $M_w = 1000$) ale caror structuri sunt prezentate in Schema 32. [437, 438]



Schema 32. Structura oligodimetacrilatilor uretanici UDMA-1 si UDMA-2

Prepararea materialelor hibride sol-gel (S1-S8) s-a realizat prin amestecarea oligomerilor uretan-dimetacrilici (UDMA-1 sau UDMA-2) cu un monomer alcoxisilan, metacrilat de 3-(trimetoxisilil)propil (MPTS) (5 – 30%), urmata de fotopolimerizarea lor in prezenta de Irg819 ca fotoinitiator, proces in urma caruia se formeaza filme subtiri de retele polimere reticulate. [437, 438] Toate rapoartele gravimetrice utilizate pentru obtinerea compozitelor hibride studiate sunt redade in Tabelul 9. Datorita stabilitatii mici a unor legaturii chimice din matricea fotopolimerizata (de exemplu CO-O si CO-NH) in conditii puternic acide sau bazice, filmele obtinute au fost pastrate la temperatura camerei (timp de 7 zile), intr-o atmosfera cu umiditate constanta, pentru a avea loc reactiile sol-gel (hidroliza si condensarea), care permit formarea in cea de-a doua etapa a secventelor silesquioxanice. O reprezentare schematica care ilustreaza dezvoltarea retelei hibride cu legaturi covalente intre

componentele anorganice si faza organica prin intermediul metodei sol-gel este redată in *Schema 33*. [437]



Schema 33. Modelul propus pentru rețeaua formată de compozitele hibride sol-gel: (a) vedere laterală și (b) vedere din față

Tabel 9. Tipul și cantitatea de materiale utilizate pentru sinteza compozitelor hibride sol-gel și a compozitelor cu argint

<i>Proba</i>	UDMA-1 (%)	UDMA-2 (%)	MPTS (%)	Irgacure 819 (%)	Ag (%)
<i>S1</i>	95	-	5	1	-
<i>S2</i>	90	-	10	1	-
<i>S3</i>	80	-	20	1	-
<i>S4</i>	70	-	30	1	-
<i>S5</i>	-	95	5	1	-
<i>S6</i>	-	90	10	1	-
<i>S7</i>	-	80	20	1	-
<i>S8</i>	-	70	30	1	-
<i>S1 + 0.5% Ag</i>	95	-	5	1	0.5
<i>S1 + 1.0% Ag</i>	95	-	5	1	1.0
<i>S5 + 0.5% Ag</i>	-	95	5	1	0.5
<i>S5 + 1.0% Ag</i>	-	95	5	1	1.0

În același timp, cantități mici de nanoparticule de argint (0.5% și 1.0%) au fost introduse în formulările *S1* și *S5* (*Tabel 9*) înainte de fotopolimerizare, presupunând că în timpul procesului de fotopolimerizare are loc activarea nanoparticulelor de argint în matricea organică, în prezența lui Irgacure 819. [437, 438] Observarea vizuală a materialelor hibride rezultate au arătat că compozitele fără Ag prezintă o transparență optică bună atribuită domeniilor organice și anorganice de dimensiuni nanometrice produse în filmele compozite [439], în timp ce cele ce includ nanoparticule de argint au o culoare maronie.

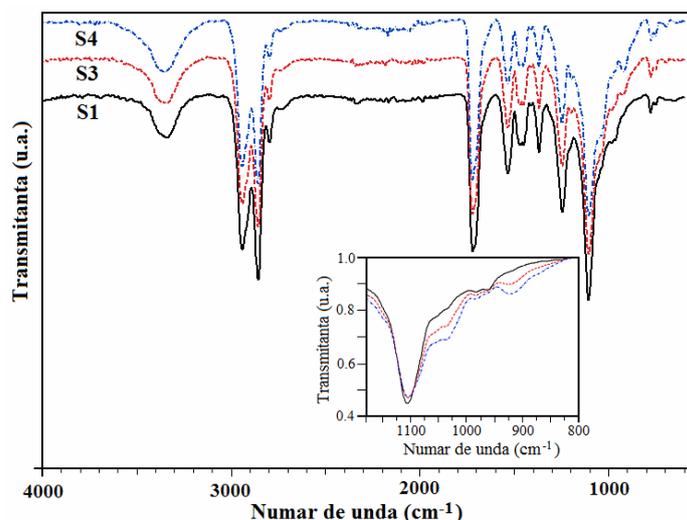


Figura 84. Spectrele FTIR-ATR ale compozitelor hibride pe baza de MPTS/UDMA-1

Spectrele FTIR-ATR a trei dintre compozitele care contin MPTS (5, 20 si respectiv 30%) si oligomerul UDMA-1 drept comonomer (S1, S3, S4) sunt exemplificate in *Figura 84*. In toate spectrele, sunt vizibile benzile caracteristice pentru UDMA-1, dar in plus, cresterea componentei anorganice in compozita iradiata UV implica si marirea intensitatii absorbantei caracteristice fazei de silice, adica a alungirii Si-O-Si localizate la 1043 cm^{-1} (*Figura 84*) [440], confirmand astfel aparitia retelelor sol-gel reticulate. Totusi, umarul observat la aproximativ 920 cm^{-1} in spectrele FTIR-ATR ale compozitelor hibride, sugereaza prezenta gruparilor silanol (Si-OH) in probe datorita reactiei de condensare incomplete.

IV.8. Studiul de fotopolimerizare a amestecurilor de monomeri organici-anorganici

Pentru a evalua comportamentul la iradiere UV a oligodimetacrilatilor uretanici in combinatie cu MPTS, a fost monitorizata disparitia benzilor de absorbtie caracteristice legaturii duble acrilice de la 820 si 1638 cm^{-1} , cu ajutorul spectroscopiei FTIR. [437, 438] Cineticele de fotopolimerizare pentru formularile descrise in *Tabelul 9* au fost studiate in conditii identice: concentratie de fotoinitiator (1% Irg819), intensitate a radiatiei (6.5 mW/cm^2) si la temperatura camerei, cuantificarea gradului de conversie fiind monitorizat prin scaderea intensitatii benzii de absorbtie de la 1638 cm^{-1} , caracteristica vibratiei de alungire a legaturii duble.

Pentru a determina conversia legaturii duble prin spectroscopie FTIR, s-a masurat descresterea ariilor acestor benzi de absorbtie caracteristice, iar curbele de conversie functie de timpul de iradiere pentru toate formularile sunt reprezentate in *Figura 86*. Conversiile dublei legaturi pentru compozitele

hibride pe baza de UDMA-1 redate in *Figura 86a* sugereaza faptul ca polimerizarea are loc foarte repede, astfel ca in primele 10 secunde de iradiere toate probele ating un grad de conversie peste 20%, in timp ce dupa 200 secunde de iradiere UV gradul de conversie are valori intre 39 si 63%. In ceea ce priveste materialele bazate pe UDMA-2, cu toate ca in primele trepte de iradiere reactiile par sa decurga similar cu cele discutate anterior, gradul de conversie inregistrat dupa 200 secunde de iradiere este mai mare, variind in domeniul 57 – 70 % (*Fig. 86b*). Aceste rezultate pot fi atribuite naturii diferite a spatiatorului flexibil care poate afecta mobilitatea si aranjamentul de impachetare a legaturilor duble fotopolimerizabile in interiorul formularilor.

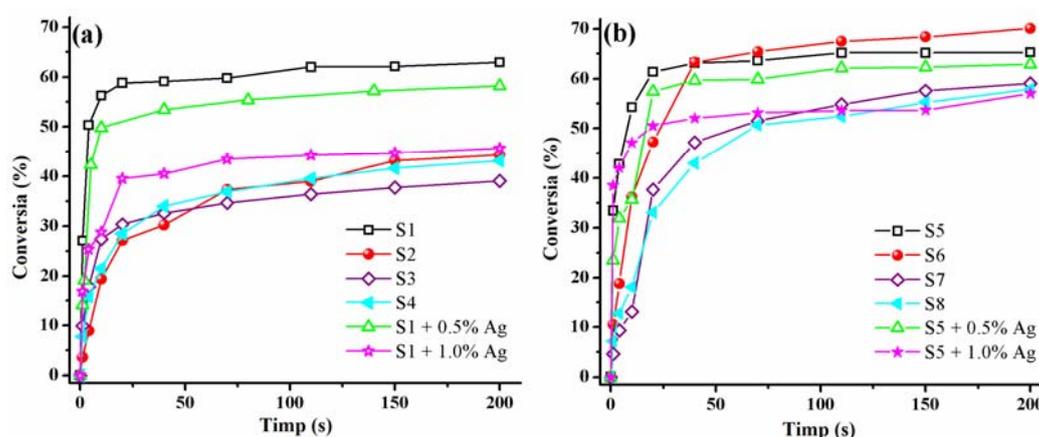


Figura 86. Evolutia conversiei legaturii duble cu timpul de iradiere UV pentru compozitele hibride pe baza de oligodimetacrilatii uretanici (a) UDMA-1 si (b) UDMA-2, masurata din spectrele FTIR

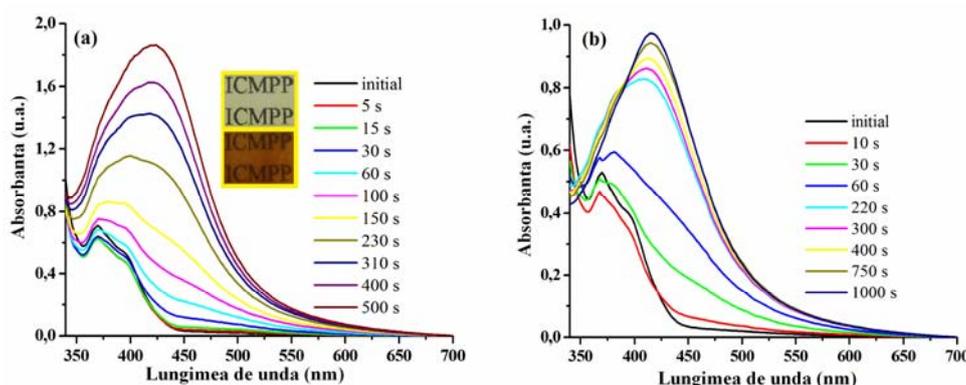


Figura 87. Evolutia spectrelor de absorbtie UV-Vis pentru formularile (a) S1 si (b) S5 in prezenta nanoparticulelor de argint (1%) monitorizate functie de timpul de iradiere UV

Figura 87 prezinta modificarile aparute in spectrele de absorbtie UV-Vis pentru amestecurile UDMA-1 (UDMA-2) si MPTS (95:5%) ce contin 1% nanoparticule Ag in timpul iradierii UV. Asa cum a mai fost mentionat, intensitatea absorbantei de la 370 nm atribuita lui Irg819 scade gradual in primul minut de iradiere, insotita de aparitia unui pic de absorbtie la 424 nm

pentru formularea pe baza de UDMA-1 si la 416 nm pentru cea cu UDMA-2 in compozitie. Se poate observa ca odata cu cresterea timpului de iradiere, intensitatea absorbantei se maresc si se deplaseaza usor spre rosu, sugerand ca in timpul iradierii are loc o crestere a concentratiei de nanoparticule de argint activate concomitent cu largirea distributiei dimensiunilor lor. Prezenta nanoparticulelor de argint in retelele polimere uretanice este confirmata prin observarea vizuala a coloratiei maro a filmelor subtiri fotopolimerizate (*Fig. 87a*). [437, 438]

IV.9. Analiza suprafetei si caracteristici termice ale hibridelor sol-gel

Forma si distributia dimensiunii nanoparticulelor de argint in matricile fotopolimerizate au fost investigate prin microscopie electronica de transmisie (TEM), o imagine TEM tipica a nanoparticulelor de argint incorporate in nanocompozita hibrida S5 + 1% Ag fiind data in *Figura 88a*. [437] Dupa cum se poate observa din figura, nanoparticulele de argint au forma sferica si sunt relativ uniform dispersate in interiorul formularii hibride. In plus, histograma de distributie a dimensiunii particulelor de argint data in *Figura 88b*, confirma faptul ca particulele au dimensiuni intre 2 si 13 nm, iar diametrul mediu este de 6.3 nm, fara a exista agregate de dimensiuni mari provenite din aglomerarea nanoparticulelor.

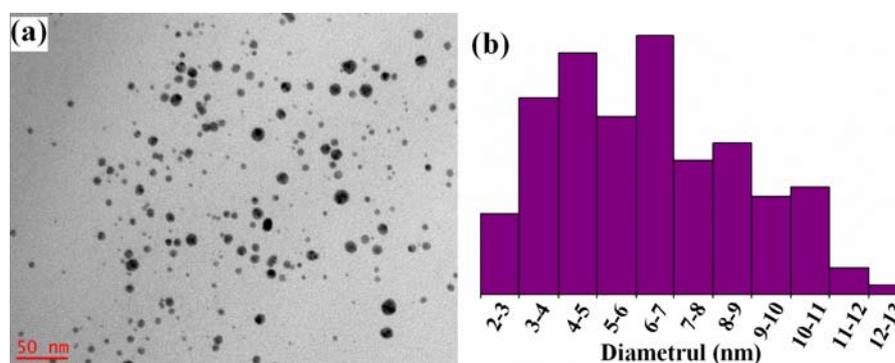


Figura 88. (a) Imaginea TEM si (b) distributia statistica a dimensiunii nanoparticulelor de argint in formularea S5 + 1% Ag

Figura 89 prezinta spectrul XRD in regiunea $35 - 80^\circ$ pentru compozita hibrida S1 ce contine 1% nanoparticule de argint. [437] Cele patru picuri de difractie care apar in spectrul compozitei S1 la valori 2θ de aproximativ 38° , 44° , 65° , 78° sunt atribuite reflexiilor Bragg ale planurilor (111), (200), (220) si (311) ale argintului aflat in retea cubica centrata pe fete, indicand astfel formarea argintului metalic (cu valenta zero). Absenta altor picuri de difractie sustine existenta argintului metalic in faza pura. [442] Pentru a studia efectele metacrilatului alcoxilanic asupra microstructurii compozitelor hibride sol-gel,

in *Figura 89* este prezentat si spectrul XRD in domeniul $10-35^\circ$. Dupa cum se poate observa si din figura, maximul de difractie de la $2\theta = 19.6^\circ$ poate fi atribuit microdomeniilor cristaline provenite din segmentul flexibil de PTHF. [443] O cantitate crescuta de derivat silanic favorizeaza diminuarea cristalinitatii probei, probabil datorita pierderii legaturii de hidrogen dintre gruparile C=O si N-H din secventele uretanice si generarii *in situ* a domeniilor de silice de dimensiuni nanometrice. [444]

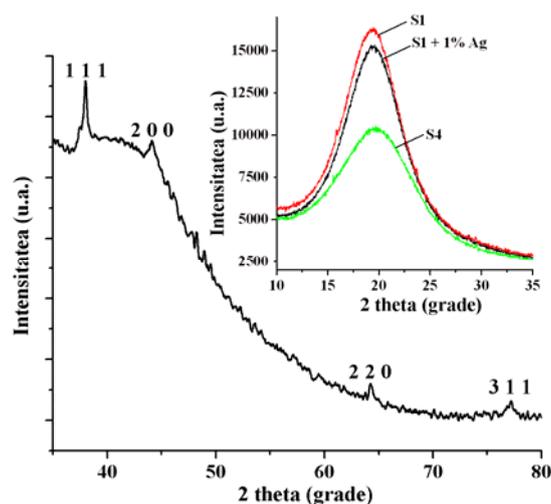


Figura 89. Spectrul XRD pentru compozita hibrida S1 + 1% Ag in regiunea $35 - 80^\circ$ si difractogramele XRD pentru S1, S1 + 1% Ag si S4 in domeniul $10 - 35^\circ$

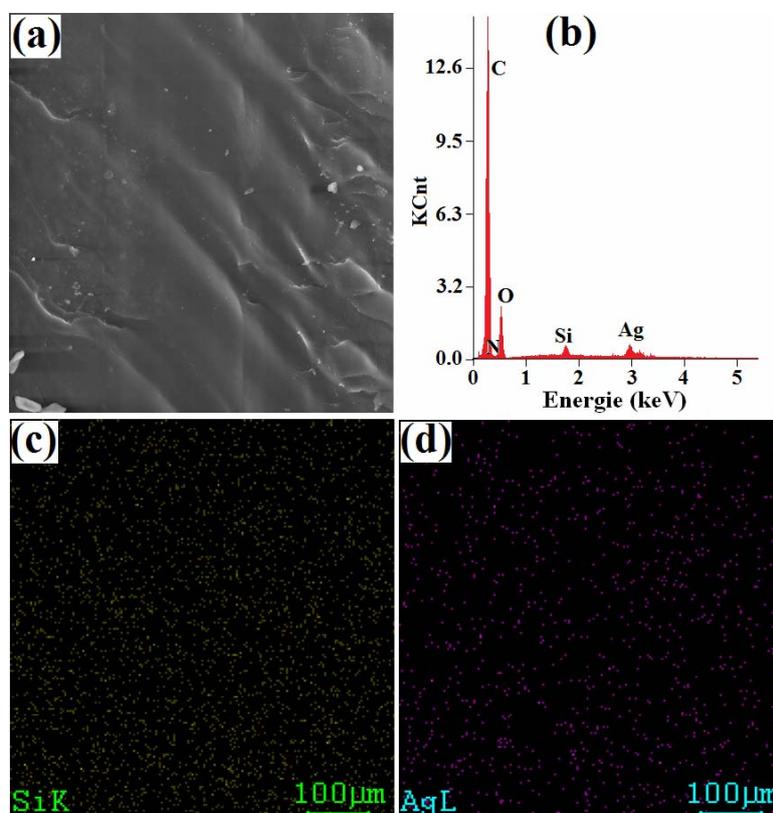


Figura 90. (a) Imaginea SEM (in fractura) pentru S5 + 1% Ag; (b) Rezultatele analizei EDX si imaginile cartografierii elementelor (c) siliciu si (d) argint

Distributia elementala si spatiala a atomilor de siliciu si argint in matricea organica a compozitei fotopolimerizate S5 + 1% Ag a fost investigata prin metoda spectroscopiei de raze X cu dispersie a energiei (EDX). [437] In *Fig. 90b* este prezentat diagrama EDX rezultata unde se pot observa clar picurile caracteristice elementelor C, O, N, Si si Ag care demonstreaza ca hibridele sol-gel/ nanoparticule de argint au fost preparate prin intermediul unui proces intr-o singura etapa. Mai mult, imaginile distributiei atomilor de siliciu si argint (*Fig. 90c* si *d*) inregistrate pe filmul compozitei (in fractura, *Fig. 90a*) ilustreaza cu ajutorul spoturilor luminoase o dispersare uniforma a atomilor in interiorul matricei polimere.

Alta metoda folosita pentru analiza suprafetei este spectroscopia fotoelectronica in domeniul razelor X (XPS), datorita sensibilitatii mari si a specificitatii acesteia in identificarea elementelor de pe suprafata, concomitent cu valenta lor chimica. [437] Spectrele XPS tipice inregistrate pentru S1 si S1 + 1% Ag sunt prezentate in *Figura 91*, in care picurile principale care apar la 284, 399 si 531 eV corespund atomilor de carbon, azot si respectiv oxigen. In acelasi timp, semnalele comune pentru ambele spectre sunt cele atribuite atomilor de Si, care dau energii de legatura la 152 eV (Si 2s) si 101 eV (Si 2p), iar in spectrul XPS al nanocompozitei S1 + 1% Ag se poate observa si prezenta speciilor de argint. Deconvolutia spectrului XPS in regiunea caracteristica speciilor de argint (*Fig. 91b*) indica apartitia picurilor pentru Ag 3d_{3/2} si Ag 3d_{5/2} la energiile de legatura 374.4 eV si respectiv 368.4 eV, corespunzatoare configuratiei Ag(0). [445]

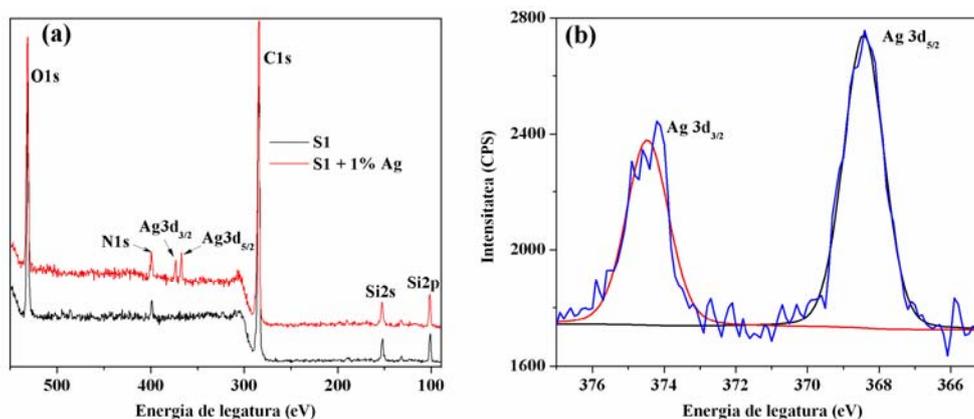


Figura 91. (a) Spectrele XPS pentru compozitele hibride S1 si S1/Ag si (b), deconvolutia regiunii Ag 3d

Stabilitatea termica a compozitelor hibride sol-gel si sol-gel/argint a fost evaluata prin intermediul analizei termogravimetrice. [437, 438] Procesul de degradare este caracterizat calitativ prin temperatura de start, temperaturile corespunzatoare pierderilor de masa de 10 si 50%, si cantitatea de reziduu la 700 °C determinate din curbele ATG (*Tabel 10*). Potrivit acestor date, descompunerea termica a compozitelor hibride incepe peste 250 °C, iar

temperatura de start a procesului este marita de cresterea cantitatii de componenta anorganica, probabil datorita interactiunii puternice dintre componentele organice si anorganice. De asemenea, prezenta mai multor legaturi Si-O-Si vor afecta descompunerea partilor organice. [446] Un comportament asemanator a fost observat si dupa introducerea nanoparticulelor de argint in retelele fotoreticulate, sugerand ca prezenta componentelor anorganice poate imbunatati rezistenta la incalzire. Mai mult, se poate remarca faptul ca prin marirea procentului de secvente anorganice din matricea organica, creste proportional si cantitatea de reziduu.

Tabel 10. Comportamentul termic al compozitelor sol-gel cu si fara nanoparticule de Ag

<i>Proba</i>	T_i (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Reziduu la 700 °C (%)
<i>S1</i>	245	313	385	6.1
<i>S2</i>	250	317	410	8.57
<i>S3</i>	263	325	415	11.79
<i>S4</i>	275	333	420	14.63
<i>S1 + 0.5% Ag</i>	255	329	395	6.91
<i>S1 + 1.0% Ag</i>	280	338	405	8.94
<i>S5</i>	273	335	415	5.1
<i>S6</i>	275	347	424	6.38
<i>S7</i>	282	353	443	8.72
<i>S8</i>	295	358	451	11.38
<i>S5 + 0.5% Ag</i>	275	335	418	6.45
<i>S5 + 1.0% Ag</i>	286	325	422	6.57

IV.10. Concluzii

- a fost preparat si caracterizat un oligodimetacrilat fotopolimerizabil (BP-UDMA) ce contine poli(etilen oxid) de masa moleculara medie 400, o unitate de benzofenona, grupari carboxilice si uretanice;
- comportamentul in timpul fotopolimerizarii macromerului, singur sau in combinatie cu alti comonomeri de tip oligodimetacrilat uretanic sau metacrilat de silil-uree, initiata de cointiatorul aminic sau Irgacure 819 poate fi exploatat in dezvoltarea de acoperiri specializate pentru aplicatii avansate in optoelectronica sau medii biologice;

- oligodimetacrilatul benzofenonic a fost utilizat la obtinerea de nanocompozite hibride in prezenta unor precursori de metale nobile (1% AgNO_3 sau AuBr_3) adugati in monomer inainte de fotopolimerizare, in matricea polimera formandu-se in final nanoparticulele corespunzatoare, care au fost evidentiata prin tehnici adecvate (UV-Vis, XRD, TEM si EDX);
- comparativ cu rezultatele obtinute in cazul macromerului cu benzofenona in structura (DC_{FTIR} : 82%), studiul de fotopolimerizare pentru o serie de uretani-dimetacrilici acizi (UDMA-O1-3) care difera prin natura spatiatorului (PTHF, PCL, PEG) arata ca acestia au o reactivitate mai mica (DC_{FTIR} : 46.6 – 70.8%);
- prin introducerea de nanoparticule de argint (2.5%) in matricile de uretan dimetacrilati si prin iradierea UV a acestora s-au obtinut noi materiale cu proprietati antimicrobiene;
- testele antimicrobiene preliminare au demonstrat ca la contactul dintre suprafata filmelor compozite si bacterii (*E. Coli* sau *S. Aureus*), dupa 24h de incubare la 37 °C, apar halo-uri de inhibare indicand ca aceste materiale hibride prezinta o capacitate mare de inhibare a cresterii bacteriilor;
- compozitele polimere de tip sol-gel s-au obtinut prin fotopolimerizarea oligodimetacrilatilor uretanici UDMA-1 sau UDMA-2 impreuna cu metacrilatul de 3-(trimetoxisilil)propil (MPTS) in diverse proportii (5 – 30%), iar in doua dintre ele a fost introdus 0.5 sau 1.0% nanoparticule de argint;
- comportamentul la fotopolimerizare si proprietatile compozitelor hibride formate indica utilizarea acestor materiale in obtinerea de acoperiri versatile pentru o gama larga de aplicatii.

CONCLUZII GENERALE

Analizand materialul prezentat in aceasta lucrare se pot formula urmatoarele concluzii generale:

1. S-au obtinut noi materiale poliacrilice cu utilizari care vizeaza domeniul foto(bio)aplicatiilor, si anume:

- copolimerii acrilici (*DnsSA-co-DA* si *DnsSA-co-MMA*) si compozite hibride (*HC-PI-4*) cu unitati dansil;
- copolimerii bloc amfifili cu sonde fluorescente (unitati triazenice sau de piren) (*PAA-b-(PDA-co-PUMA-T)*, *COP-B1* si *COP-B2*) in structura;
- filme polimere pe baza de oligodimetacrilati fotopolimerizabili (*poliBP-UDMA* si *poliUDMA-O1-3*) si nanocompozitele hibride corespunzatoare ce contin nanoparticule ale metalelor nobile (Ag sau Au);
- compozite hibride fotoreticulate de tip sol-gel cu nanoparticule de argint (*S1-S8*).

2. Pentru obtinerea materialelor dansilate au fost sintetizati doi monomeri noi, un acrilat fluorescent cu unitati dansil-semicarbazida (*DnsSA*) si dodecilacrilamida (*DA*), ale caror structura si puritate au fost confirmate prin spectroscopie FTIR ^1H -RMN, ^{13}C -RMN si UV.

3. Pentru sinteza copolimerilor bloc amfifili s-au preparat monomerul triazenic (*UMA-T*), agentul de transfer de lant – ditiobenzoatul de benzil (*BDTB*), macroagentul RAFT pe baza de poli(acid acrilic) (*macroPAA*), un derivat de piren cu grupare metacrilica polimerizabila (*MAPy*) si un macroinitiator ATRP pe baza de poli(etilen oxid) (*PEO-Br*), caracterizarea structurala a acestor compusi fiind realizata prin metode spectrale (FTIR ^1H -RMN, ^{13}C -RMN si UV).

4. Pentru obtinerea de materiale acrilice fotopolimerizate sau hibride au fost utilizati o serie de oligodimetacrilati, dintre care mentionam:

- un nou dimetacrilat-uretan fotosensibil (*BP-UDMA*) ce contine secvente de poli(etilen oxid) (PEG, M_w : 400), gupari carboxilice si unitatea de benzofenona in catena, ce a fost caracterizat prin diverse tehnici (^1H si ^{13}C RMN, FTIR, UV si spectroscopie de masa cu ionizare prin electrospray);
- trei oligodimetacrilati diacizi (*UDMA-O1-3*) ce difera prin natura spatiatorului flexibil (PTHF, PCL sau PEG);
- doi oligomeri dimetacrilici uretanici (*UDMA-1* si *UDMA-2*) pe baza de PTHF/PBA, 2,2,4-trimetil-1,6-diizocianatohexan (TMDI) si metacrilat de 2-hidroxietyl (HEMA)

5. Prepararea materialelor polimere descrise s-a realizat utilizand metode de sinteza diferite:

- polimerizarea radicalica clasica pentru obtinerea de copolimeri acrilici dansilati si tehnica polimerizarii *in situ* sau metoda sol-gel pentru prepararea compozitelor hibride cu fluorofor dansil;
- polimerizarea cu transfer reversibil de lant prin aditie-fragmentare (RAFT) accelerata prin microunde a fost aplicata pentru copolimerul bloc amfifil ce contine unitati triazenice, in timp ce copolimerii bloc fluorescenti cu piren au fost sintetizati prin polimerizare radicalica cu transfer de atom;
- fotopolimerizarea oligodimetacrilatilor uretanici in prezenta de cointiator/fotoinitiator (DMPheAA/Irg819) si in unele cazuri de nanoparticule de Ag/Au; pentru compozitele hibride de tip sol-gel procesul de fotopolimerizare a fost urmat de reactiile de hidroliza si condensare ale gruparii anorganice alcoxisilan.

6. Structura materialelor polimere sintetizate si puritatea lor a fost confirmata cu ajutorul spectroscopiei IR si spectrometriei RMN pentru compusii solubili.

Copoliacrilatii sau compozitele hibride obtinute prin polimerizarea radicalica clasica, RAFT sau ATRP sunt solubili in solventi uzuali (DMF, DMSO, THF etc.), in timp ce in urma procesului de fotopolimerizare sau a tehnicii sol-gel se obtin retele reticulate.

Masele moleculare gravimetrice ale copoliacrilatilor dansilati sunt de 33200 g/mol (*DnsSA-co-DA*) si respectiv 65000 (*DnsSA-co-MMA*), iar pentru *copolimerii bloc* acest parametru are valori intre 16900 si 65000 g/mol, in timp ce indicele de polidispersitate variaza in domeniul 1.12-1.29, valoare caracteristica tehnicilor de polimerizare RAFT si ATRP.

7. Investigatia termica a *compusilor dansilati* si a *copolimerilor bloc* a demonstrat ca aceste materiale polimere au o stabilitate termica adecvata pentru aplicatiile vizate, fiind stabili pana la 120 °C, o valoare mult mai mare a temperaturii de degradare fiind observata in cazul compozitei dansilate de tip sol-gel *HC-P4*. Descompunerea termica a *compozitelor hibride fotoreticulate de tip sol-gel (S1-S8)* incepe la temperaturi de peste 250 °C, iar temperatura de start a procesului este marita de cresterea cantitatii de componenta anorganica.

8. Morfologia materialelor dansilate si a copolimerilor bloc a fost analizata prin microscopie de forta atomica (AFM), probele fiind preparate pe suprafete de siliciu prin spin coating. Filmele subtiri formate de *copoliacrilatii cu unitati dansil*, cat si cele din *compozitele hibride* prezinta suprafete omogene, cu rugozitati scazute, iar prezenta componentei anorganice nu perturba distributia spatiala a copolimerilor. Analiza morfologica a filmelor subtiri formate de *copolimerii bloc* a condus la concluzia ca suprafetele polimere prezinta morfologii omogene.

9. Reacțiile de fotoliza ale structurii triazenice din *copolimerul bloc PAA-b-(PDA-co-PUMA-T)* sub iradiare UV au loc după o cinetică de ordinul întâi care este puternic influențată de polaritatea solventului.

10. Studiul de fluorescență a demonstrat potențialul materialelor polimerice cu fluorofori în structura de a funcționa drept chemosenzori atât în mediu organic, cât și în film, pentru detectarea unor concentrații mici de analit ($10^{-6} - 10^{-4}$ M) după cum urmează:

- *copoliacrilatii și compozitele hibride cu unități dansil* pendante au fost testați în detectarea acizilor ($C_{\text{lim}} = 0.66 \times 10^{-4}$ M), ionilor metalici ($C_{\text{lim}} = 0.1 \times 10^{-4}$ M) și derivaților nitroaromatici ($C_{\text{lim}} = 0.66 \times 10^{-4}$ M);
- *copolimerul bloc cu grupări triazenice* s-a folosit la detectarea ionilor metalici, cu rol important în detectarea ionilor de Fe^{3+} și Fe^{2+} ($C_{\text{lim}} = 3.5 \times 10^{-6}$ M);
- *copolimerii bloc cu fluoroforul piren* atașat covalent de lanțul macromolecular au fost utilizați la investigarea efectelor cationilor metalelor grele asupra fluorescenței, cel mai eficient efect de stingere fiind găsit pentru cationii uranil ($C_{\text{lim}} = 5 \times 10^{-5}$ M), indicând că acest tip de copolimeri bloc sunt chemosenzori selectivi.

11. Studiile de fotopolimerizare au evidențiat următoarele aspecte:

- comportamentul în timpul fotopolimerizării macromerului *BP-UDMA*, singur sau în combinație cu alți comonomeri de tip oligodimetacrilat uretanic sau metacrilat de silil-uree, inițiată de cointiatorul aminic sau Irgacure 819 poate fi exploatat în dezvoltarea de acoperiri pentru aplicații în optoelectronică sau medii biologice;
- studiul de fotopolimerizare pentru o serie de dimetacrilati uretanici cu grupări carboxil a arătat că aceștia au o reactivitate mai mică ($DC_{\text{FTIR}}: 46.6 - 70.8\%$) comparativ cu rezultatele obținute în cazul macromerului cu unitatea de benzofenona în structura ($DC_{\text{FTIR}}: 82\%$);
- în cazul compozitelor hibride fotoreticulate de tip sol-gel (*S1-S8*) s-au obținut rezultate bune în timpul iradierii UV, conversia dublei legături variind în domeniul 39-70%.

12. Oligodimetacrilatul benzofenonic *BP-UDMA* a fost utilizat la obținerea de compozite fotopolimerizate în prezența unor precursori de metale nobile (1 wt. % AgNO_3 sau AuBr_3), în matricea polimeră formându-se nanoparticulele corespunzătoare ($d_{\text{Ag}} = 40$ nm și $d_{\text{Au}} = 3.4$ nm), care au fost evidențiate prin tehnici adecvate (UV-Vis, XRD, TEM și EDX).

13. În matricea dimetacrilatilor acizi (*UDMA-O1-3*) au fost introduse nanoparticule de argint (2.5 wt. %), iar investigațiile spectroscopice și microscopice (UV, TEM) ale filmelor compozite au confirmat distribuția

uniforma a nanoparticulelor de argint (diametrul mediu de 12 nm) in faza organica.

Testele antimicrobiene realizate au demonstrat ca la contactul dintre suprafata filmelor compozite si bacterii (*E. Coli* sau *S. Aureus*), dupa 24h de incubare la 37 °C, apar halo-uri de inhibare indicand ca aceste materiale hibride prezinta o capacitate mare de inhibare a cresterii bacteriilor.

14. In retelele fotoreticulate de tip sol-gel *SI-S8* au fost incluse nanoparticule de argint (diametrul mediu de 6.3 nm) care au fost evidentiate prin spectroscopie UV-Vis, microscopie TEM, analize XRD, EDX si XPS.

15. Comportamentul la fotopolimerizare si proprietatile compozitelor hibride sol-gel *SI-S8* indica utilizarea acestor materiale in obtinerea de acoperiri care pot gasi un spectru larg de aplicatii.

Rezultatele originale prezentate in cadrul tezei de doctorat au fost publicate (6) sau trimise la publicat (1) in reviste internationale de profil, si prezentate sub forma de comunicari (8) sau postere (3) la diferite manifestari stiintifice:

Lucrari stiintifice:

1. Polyacrylates containing dansyl semicarbazide units sensitive for some structures in solution and film, E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, *J.Photochem. Photobiol. Part A: Chem.* **2010**, *213*, 107;

2. Synthesis and properties of fluorescent hybrid nanocomposites based on copolyacrylates with dansyl semicarbazide units, E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, V. Musteata, *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1492;

3. Synthesis, evaluation and preliminary antibacterial testing of hybrid composites based on urethane oligodimethacrylates and Ag nanoparticles, T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, S. Matiut, L. Balan, *J. Biomater. Sci.* **2012**, *23*, 955;

4. Synthesis and sensing characteristics of AB-type block copolymers with fluorescent probe, V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *Digest J. Nanomater. Biostruct.* **2012**, *7*, 501;

5. One-pot synthesis of photocrosslinked sol-gel hybrid composites containing silver nanoparticles in urethane-acrylic matrixes, **A. Chibac**, V. Melinte, T. Buruiana, L. Balan, E. C. Buruiana, *Chem. Eng. J.* **2012**, *200-202*, 577;

6. Amphiphilic block copolymer with fluorescent triazene sequences: synthesis and properties evaluation, E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, V. Melinte, T. Buruiana, *J. Chem. Sci.*, acceptata;

7. A benzophenone-bearing acid oligodimethacrylate and its application to the preparation of silver/gold nanoparticles/polymer nanocomposites, E. C.

Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, V. Melinte, L. Balan, *J. Nanoparticle Res.*, trimisa spre publicare.

Comunicari si postere prezentate la manifestari stiintifice:

1. Noi copoliacrilati cu unitati de dansil-semicarbazida in structura. Sinteza, proprietati, E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, *Zilele Academiei Iesene - Progrese in stiinta compusilor organici si macromoleculari, ZAI, 8-10 octombrie 2009*, Iasi – Romania (comunicare);

2. Proprietati fluorescente ale unor copolimeri acrilici cu fluorofori de tip dansil, **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza, 30-31 octombrie 2009*, Iasi – Romania (comunicare);

3. Proprietati fluorescente ale unor compozite hibride ce contin copolimeri acrilici, **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Sesiunea jubiliara de comunicari stiintifice a studentilor, masteranzilor si doctoranzilor, 2 iulie 2010*, Iasi – Romania (comunicare);

4. Nouveaux copolymeres a groupes dansyl et composites hybrides utilisables comme chemocapteur, E. C. Buruiana, **A. Chibac**, T. Buruiana, *Colloque franco-roumain de chimie appliquee, COFrRoCA, 7-10 iulie 2010*, Orleans – Franta (comunicare);

5. Synthesis and evaluation of novel urethane oligodimethacrylates used in preparing biocide hybrid composites containing Ag nanoparticles, T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, L. Balan, *7th International Conference of Chemical Societies from South-East European Countries, 15-17 Septembrie 2010*, Bucuresti – Romania (comunicare);

6. Sinteza si caracterizarea unor compozite hibride pe baza de poli-acrilati cu grupe dansil, **A. Chibac**, E. Buruiana, V. Musteata, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza, 12-13 noiembrie 2010*, Iasi – Romania (poster);

7. Polyacrylates and hybrid composites containing dansyl semicarbazide moieties for chemosensor application, **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Fourth Cristofor I. Simionescu Symposium, CISS, 31 mai-1iunie 2011*, Iasi – Romania (comunicare);

8. Nouveaux copolymeres a blocs amphiphiles de type AB par des methodes modernes. 2. Synthese de poly(acide acrylique)-b-poly(dodecyl acrylamide) avec des sondes fluorescentes, V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *X-eme Colloque Franco-Roumain sur les Polymers, CFR, 6-8 septembre 2011*, Douai – Franta (comunicare);

9. Obtinerea de noi compozite hibride polimere prin tehnica sol-gel, **A. Chibac**, V. Melinte, E. C. Buruiana, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza, 28 octombrie 2011*, Iasi – Romania (comunicare);

10. Fluorescent chemosensors based on pyrene-containing AB-type block copolymers, V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *Vth*

International Conference on Molecular Materials, MOLMAT, 3-6 Iulie 2012, Barcelona – Spania (poster);

11.Synthesis and properties of hybrid composites based on urethane oligodimethacrylates and noble metal nanoparticles, T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, L. Balan, *Vth International Conferences on Molecular Materials, MOLMAT, 3-6 Iulie 2012, Barcelona – Spania (poster).*

12.Synthesis of photosensitive amphiphilic block copolymers through modern methods of controlled radical polymerization, V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *XXXII-nd Romanian Chemistry Conference, 3-5 Octombrie 2012, Calimanesti-Caciulata, Valcea – Romania (comunicare).*

O parte din rezultatele obtinute in cadrul tezei de doctorat au fost sustinute financiar din Proiectele IDEI Nr. 78/1.10.2007 si Nr. 40/5.10.2011

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [1] J.H. Moon, S. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 547.
- [2] H. Yu, Y. Naka, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7959.
- [3] L. Angiolini, T. Benelli, L. Giorgini, F. Mauriello, E. Salatelli, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1805.
- [4] H. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *172*, 37.
- [5] H. N. Kim, Z. Guo, H. Zhu, Y. Juyoung, T. He, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 79.
- [6] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993.
- [7] A. V. Ambade, B. S. Sandanaraj, A. Klaiherd, S. Thayumanavan, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 474.
- [8] X. Feng, L. Liu, S. Wang, D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2411.
- [9] P. P. Ghoroghchian, M. J. Therien, D. A. Hammer, *Nanomed. Nanobiotechnol.* **2009**, *1*, 156.
- [10] J. Kalinowski, *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 792.
- [11] L. Miao, X. Liu, Q. Fan, W. Huang, *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 2338.
- [12] J. T. Goldbach, T. P. Russell, J. Penelle, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4271.
- [13] M. Kang, B. Moon, *Macromolecules* **2009**, *42*, 455.
- [14] J. S. Katz, S. Zhong, B. G. Ricart, D. J. Pochan, D. A. Hammer, J. A. Burdick, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3654.
- [15] J.-M. Schumers, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 161.
- [16] P. Theato, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5804.
- [17] H. Zhao, W. Gu, E. Sterner, T. P. Russell, B. E. Coughlin, P. Theato, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6433.
- [18] O. Bertrand, J.-M. Schumers, C. Kuppan, J. Marchand-Brynaert, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Soft Matter* **2011**, 6891.
- [19] J. Jiang, X. Tong, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8290.
- [20] H.-I. Lee, W. Wu, J. K. Oh, L. Mueller, G. Sherwood, L. Peteanu, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2453.
- [21] X. Jiang, C. A. Lavender, J. W. Woodcock, B. Zhao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2632.
- [22] S.-I. Yusa, M. Sugahara, T. Endo, Y. Morishima, *Langmuir* **2009**, *25*, 5258.
- [23] Y. Zhao, L. Tremblay, Y. Zhao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4055.
- [24] O. Bertrand, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2284.
- [31] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Elsevier: Amsterdam: New York, **2000**.
- [32] J. Cornelissen, M. Fischer, N. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, *280*, 1427.
- [33] L. F. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728.
- [34] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967.
- [35] D. Y. Yan, Y. F. Zhou, J. Hou, *Science* **2004**, *303*, 65.
- [36] H. G. Cui, Z. Y. Chen, S. Zhong, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Science* **2007**, *317*, 647.
- [37] S. Y. Zhang, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10642.
- [38] U. S. Toti, B. R. Guru, A. E. Grill, J. Panyam, *Mol. Pharm.* **2010**, *7*, 1108.

- [39] G. J. Liu, S. B. Ma, S. K. Li; R. Cheng, F. H. Meng, H.Y. Liu, Z. Y. Zhong, *Biomaterials* **2010**, *31*, 7575.
- [40] F. Ahmed, R. I. Pakunlu, G. Srinivas, A. Brannan, F. Bates, M. L. Klein, T. Minko, D. E. Discher, *Mol Pharm* **2006**, *3*, 340.
- [41] X. Q. Yang, J. J. Grailer, I. J. Rowland, A. Javadi, S. A. Hurley, V. Z. Matson, D. A. Steeber, S. Q. Gong, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6805.
- [42] X. Q. Yang, J. J. Grailer, I. J. Rowland, A. Javadi, S. A. Hurley, D. A. Steeber, S. Q. Gong, *Biomaterials* **2010**, *31*, 9065.
- [43] J. S. Guthi, S. G. Yang, G. Huang, S. Z. Li, C. Khemtong, C. W. Kessinger, M. Peyton, J. D. Minna, K. C. Brown, J. M. Gao, *Mol. Pharm.* **2010**, *7*, 32.
- [44] D. Y. Chen, N. J. Li, H. W. Gu, X. W. Xia, Q. F. Xu, J. F. Ge, J. M. Lu, Y. G. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6708.
- [45] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1.
- [46] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- [47] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic–Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, vol. 2, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, **2003**.
- [48] A. Leuteritz, B. Kretzschmar, D. Pospiech, R. F. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, in H.S. Nalwa (Ed.), *Polymeric Nanostructures and Their Applications*, American Scientific Publishers, LA, **2007**, 99–151.
- [49] C. L. Liu, Z. C. Cui, C. Guan, J. Q. Guan, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 717.
- [50] D. S. Kim, J. T. Kim, W. B. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1641.
- [51] H. T. Lee, L. H. Lin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6133.
- [52] S. J. Lee, D. R. Bae, W. S. Han, S. S. Lee, J. H. Jung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *10*, 1559.
- [53] B. A. Rozenberg, R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 40.
- [61] S. Loher, O. D. Schneider, T. Maienfisch, S. Bokorny, W. J. Stark, *Small* **2008**, *4*, 824.
- [101] P. Passaniti, M. Maestri, P. Ceroni, G. Bergamini, F. Vogtle, H. Fakhrnabavi, O. Lukin, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 471.
- [164] V. Melinte, T. Buruiana, D. Tampu, E. C. Buruiana, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 102.
- [165] N. A. O'Connor, S. T. Sakata, H. Zhu, K. J. Shea, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1581.
- [171] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, **2006**.
- [312] W. Pfliederer, S. Matysiak, F. Bergmann, R. Schnell, *Acta Biochim. Pol.* **1996**, *43*, 37.
- [313] Hollaender, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1023.
- [314] K. J. Shea, D. Y. Sasaki, G. J. Stoddard, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1722.
- [315] J. Gonzalez-Benito, J. C. Cabanelos, J. A. Aznar, M. R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 375.
- [316] J. Gonzalez-Benito, A. Aznar, J. Baselga, *J. Fluoresc.* **2001**, *11*, 307.
- [328] B. Bednar, Z. Li, Y. Huang, L. C. P. Chang, H. Morawetz, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1829.
- [329] E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, *J.Photochem. Photobiol. Part A: Chem.* **2010**, *213*, 107.
- [330] E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, *Progrese in stiinta compusilor organici si macromoleculari*, ZAI, **8-10 octombrie 2009**, Iasi – Romania.
- [331] **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza*, **30-31 octombrie 2009**, Iasi – Romania.
- [332] E. C. Buruiana, **A. Chibac**, T. Buruiana, *Colloque franco-roumain de chimie appliquee*, COFrRoCA, **7-10 iulie 2010**, Orleans – Franta.

- [333] **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Fourth Cristofor I. Simionescu Symposium, CISS*, **31 mai-Iunie 2011**, Iasi – Romania.
- [334] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2454.
- [335] T. Buruiana, V. Melinte, E. C. Buruiana, A. Mihai, *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1181.
- [336] E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, V. Musteata, *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1492.
- [337] **A. L. Chibac**, E. C. Buruiana, *Sesiunea jubiliara de comunicari stiintifice a studentilor, masteranzilor si doctoranzilor*, **2 iulie 2010**, Iasi – Romania.
- [338] **A. Chibac**, E. Buruiana, V. Musteata, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza*, **12-13 noiembrie 2010**, Iasi – Romania.
- [343] M. Royzen, Z. Dai, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1612.
- [344] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968.
- [345] J. Yin, X. Guan, D. Wang, S. Liu, *Langmuir* **2009**, *25*, 11367.
- [346] Q. Miao, X. Huang, Y. Cheng, Y. Liu, L. Zong, Y. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 3137.
- [348] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325.
- [349] S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1152.
- [359] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347.
- [360] C. Barner-Kowollik, S. Perrier, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5715.
- [361] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- [362] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
- [372] M. Mullner, A. Schallon, A. Walther, R. Freitag, A. H. E. Muller, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 390.
- [373] D. Altschuh, S. Oncul, A. P. Demchenko, *J. Mol. Recognit.* **2006**, *19*, 459.
- [376] E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, V. Melinte, T. Buruiana, *J. Chem. Sci.*, acceptata.
- [377] V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *X-eme Colloque Franco-Roumain sur les Polymers, CFR*, **6-8 septembrie 2011**, Douai – Franta.
- [381] V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *Digest J. Nanomater. Biostruct.* **2012**, *7*, 501.
- [382] V. Melinte, T. Buruiana, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, *Vth International Conference on Molecular Materials, MOLMAT*, **3-6 Iulie 2012**, Barcelona – Spania.
- [385] S. N. Bhat, A. Sharma, S. S. Rao, S. V. Bhat, *Ionics* **2004**, *10*, 139.
- [386] E. Miller, D. Jóźwik-Styczyńska, *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1561.
- [387] A. F. Olea, P. Silva, I. Fuentes, F. Martínez, D. R. Worrall, *J. Photochem. Photobiol. Part A: Chem.* **2011**, *217*, 49.
- [388] P. Bandyopadhyay, A. K. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13462.
- [390] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245.
- [391] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, Munich, **1995**.
- [392] N. Arsu, I. Reetz, Y. Yagci, M. K. Mishra, *Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization*. in *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*, 2nd ed, in M. K. Mishra and Y. Yagci (Eds.), CRC Press, Boca Raton, **2009**, 141-204.
- [393] C. N. Bowman, C. J. Kloxin, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775.
- [400] S. Jauk, R. Liska, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, 1687.
- [401] G. Temel, N. Karaca, N. Arsu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5306.
- [402] J. Wei, H. Wang, X. Jiang, J. Yin, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1752.
- [403] J. Wei, H. Wang, J. Yin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 576.

- [404] X. Jiang, J. Yin, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 748.
- [405] C. Belon, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn, S. Rigolet, M. Schmitt, S. Bistac, V. Le Houeroud, C. Gauthierd, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1175.
- [406] L. Hu, W. Shi, *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 1961.
- [407] J. Xu, W. Pang, W. Shi, *Thin Solid Films* **2006**, *514*, 69.
- [410] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, L. Nasiri Khanlar, *Dent. Mater.* **2010**, *26*, 471.
- [415] M. Uygun, M. U. Kahveci, D. Odaci, S. Timur, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1867.
- [420] M. Sangermano, A. Marchino, S. Perruchas, T. Gacoin, G. Rizza, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 964.
- [421] E. C. Buruiana, **A. L. Chibac**, T. Buruiana, V. Melinte, L. Balan, *J. Nanoparticle Res.*, trimisa spre publicare.
- [422] J. H. Kim, B. R. Min, J. Won, Y. S. Kang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1168.
- [423] X. Zan, M. Kozlov, T. J. McCarthy, Z. Su, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1082.
- [424] E. E. Foos, A. W. Snow, M. E. Twigg, M. G. Ancona, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2401.
- [425] A. I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, T. Harris, Y. Sun, M. H. Rafailovich, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 184701.
- [426] H. Fan, Z. Chen, J. Brinker, J. Clawson, T. Alam, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13746.
- [427] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, A. M. Rufs, C. Bueno, M. V. Encinas, *Polymer* **2002**, *43*, 4591.
- [428] A. L. Wang, H. B. Yin, M. Red, X. N. Cheng, Q. F. Zhod, X. F. Zhang, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **2006**, *19*, 362.
- [429] G. Jiang, L. Wang, W. Chen, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 278.
- [430] K. Sun, J. Qiu, J. Liu, Y. Miao, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 754.
- [431] T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, S. Matiut, L. Balan, *J. Biomater. Sci.* **2012**, *23*, 955.
- [432] T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, L. Balan, *7th International Conference of Chemical Societies from South-East European Countries, 15-17 Septembrie 2010*, Bucuresti – Romania.
- [433] T. Buruiana, V. Melinte, **A. Chibac**, E. C. Buruiana, L. Balan, *Vth International Conferences on Molecular Materials, MOLMAT, 3-6 Iulie 2012*, Barcelona – Spania.
- [434] O. D. Schneider, S. Loher, T. J. Brunner, P. Schmidlin, W. J. Stark, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2679.
- [437] **A. Chibac**, V. Melinte, T. Buruiana, L. Balan, E. C. Buruiana, *Chem. Eng. J.* **2012**, *200-202*, 577.
- [438] **A. Chibac**, V. Melinte, E. C. Buruiana, *Zilele Universitatii Al. I. Cuza, 28 octombrie 2011*, Iasi – Romania.
- [442] Y. Zhang, F. Zhan, W. Shi, *Progr. Org. Coat.* **2011**, *71*, 399.
- [443] M. Rogulska, A. Kultys, S. Pikus, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1677.
- [444] R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, *Polymer* **2005**, *46*, 3343.
- [445] M. Habib Ullah, K. Il, C. S. Ha, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1496.
- [446] S. Karatas, Z. Hosgor, N. Kayaman-Apohan, A. Gungor, *Progr. Org. Coat.* **2009**, *65*, 49.