

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

ICMPP Iasi

CNCSIS

PNCDI II – Program IDEI

Proiect ID_233

Contract nr. 5/28. 09.2007

Director de proiect: Dr. Carmen Racles

Perioada de derulare: 1 oct. 2007 – 30 sept. 2010

Buget total initial: 750 000 RON

Buget total aprobat: 632 700 RON

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

ECHIPA PROIECTULUI

Dr. Carmen Racleș - director de proiect

Dr. Maria Cazacu

Dr. Vasile Cozan

Dr. Aurelia Ioanid

Tineri doctoranzi:

Mihaela Alexandru

George Stiubianu

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

REZUMATUL PROIECTULUI

Plecand de la cunoscuta incompatibilitate a polisiloxanilor cu majoritatea polimerilor organici, proiectul isi propune cresterea gradului de cunoastere privind posibilitatea de control a morfologiei bifazice in sistemele siloxan-organice, pentru a obtine materiale nanostructurate cu proprietati speciale si potentiale aplicatii in domenii de varf. Se vor investiga noi perspective in ce priveste relatiile structura-morfologie-proprietati in materialele multifunctionale continand siloxan. Vor fi obtinute noi sisteme organo-siloxanice (copolimeri, blenduri polimerice si sisteme polimer-disperse) si vor fi studiate pentru a observa nano-organizarea in stare solida, in solutie sau topitura si pentru a intelege influenta morfologiei bifazice asupra proprietatilor globale si de suprafata. Sinteza copolimerilor continand siloxan cu diverse arhitecturi va fi realizata prin reactii de policondensare sau poliaditie, plecand de la macromeri preformati. Structurile vor fi confirmate prin metode spectrale (RMN, FT-IR) si proprietatile lor vor fi investigate prin DSC, DMA, spectroscopie UV-VIZ, microscopie optica in lumina polarizata (POM). Morfologia bifazica si nanostructurarea vor fi evidentiate prin analize TEM, SEM, AFM, XRD si XPS. Vom investiga potentialul unor surfactanti si cristale lichide siloxanice pentru utilizare ca nanoreactoare sau nanocontainere. Se va testa prepararea unor nano-obiecte, inclusiv nanoparticule polimerice prin nanoprecipitare sau reactii de polimerizare ori policondensare in nanoreactoare constand din structuri supramoleculare bifazice siloxan-organice. Nano-materialele rezultate vor putea fi folosite fie ca faza dispersa in blenduri polimerice si sisteme polimer-disperse, fie ca vehicule pentru substante active. Se va urmari aplicarea cu precadere a materialelor biocompatibile sau biodegradabile si folosirea formularilor in faza apoasa, avand drept tinta finala aplicatii in domeniul medical si al produselor de ingrijire.

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

Obiectiv general: *cresterea gradului de cunoastere in domeniul controlului morfologiei bifazice in sistemele continand siloxani, cu scopul de a obtine materiale nanostructurate.*

Obiectivele specifice:

- sinteza de noi sisteme bi/multifazice continand siloxani (copolimeri, amestecuri de polimeri, sisteme polimer-disperse) si studiul lor din punct de vedere morfologic, pentru intelegerea influentei morfologiei bifazice asupra proprietatilor globale si de suprafata;
- testarea unor abordari neconventionale pentru sinteza de nanoparticule, in special sinteza in “nanoreactoare” pe baza de compusi siloxan-organici;
- folosirea nanoparticulelor polimerice in scopuri neconventionale (de exemplu ca faza dispersa in amestecuri);
- explorarea formularilor in faza apoasa continand nanoreactoare si nanocontainere pe baza de siloxani pentru aplicatii tinta, precum sisteme de transport si eliberare de medicamente, acoperiri, vopsele, produse de ingrijire personala.

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

BUGETUL PROIECTULUI (RON) DEVIZ CADRU ANTECALCUL

NR. CRT	DENUMIRE CAPITOL BUGET	TOTAL VALOARE 2007 ¹ (lei)	TOTAL VALOARE 2008 ¹ (lei)	TOTAL VALOARE 2009 ¹ (lei)	TOTAL VALOARE 2010 ² (lei)	TOTAL VALOARE (lei)
1.	CHELTUIELI DE PERSONAL	29000	120000	84211	100000	333211
2.	CHELTUIELI INDIRECTE <i>(regie)</i>	18571	71428	36875	42550	169424
3	MOBILITĂȚI	0	10000	1146	3000	14146
4.	CHELTUIELI DE LOGISTICĂ pentru derularea proiectului	17429	48572	25268	24650	115919
5.	TOTAL	65000	250000	147500	170200	632700

1- Valoare decontata

2- Buget aprobat

Obiective propuse si indeplinite in totalitate

An	Obiective	Activități
2007	1. Sinteza de compusi siloxanici multifunctionali	1.1. Alegerea partenerilor organici si sinteza precursorilor
		1.2. Reactii de obtinere a polimerilor
	2. Caracterizarea fizico-chimica a compusilor siloxan-organici	2.1. Caracterizare spectrala
		2.2. Caracterizare termica
2008	1. Studiul morfologiei unor polimeri bifazici continand unitati siloxanice	1.1. Observatii de microscopie electronica si AFM
		1.2. Corelatii structura-morfologie
	2. Sinteza de compusi siloxanici amfifili	2.1. Sinteza unor macromeri si polimeri amfifili siloxan-organici
		2.2. Caracterizarea fizico-chimica a compusilor amfifili
	3. Caracterizarea surfactantilor siloxanici	3.1. Studiul proprietatilor de suprafata
		3.2. Teste preliminare de stabilizare a nanoparticulelor
2009	1. Obtinerea de nanoparticule polimere prin metode fizice	1.1. Prepararea de nanoparticule stabilizate cu surfactanti siloxanici
	2. Sinteza unor polimeri in "nanoreactoare" siloxanice	2.1. Alegerea reactantilor si conditiilor de lucru
		2.2. Reactii chimice in prezenta de compusi siloxanici amfifili
	3. Caracterizarea dimensionala a nanoparticulelor obtinute	3.1. Masurarea dimensiunilor nanoparticulelor si distributiei acestora
		3.2. Observarea formei si dimensiunilor nanoparticulelor prin microscopie electronica

Obiective propuse

	Obiective	Activități
2010	1. Sinteza și caracterizarea unor cristale lichide siloxanice	1.1. Proiectarea structurilor și realizarea sintezelor
		1.2. Caracterizarea structurală și termotropă, cu evidențierea mezofazelor smectice
	2. Obținerea de nanocompozite pe baza de compusi siloxanici	2.1. Obținerea și investigarea unor amestecuri polimer-nanoparticule polimere
		2.2. Obținerea și investigarea unor nanocompozite siloxanice cu diverse nanoparticule ca materiale disperse
	3. Investigarea folosirii compusilor siloxanici în sisteme polimer-medicament	3.1. Obținerea de nanoparticule conținând principii active
		3.2. Caracterizarea dimensională și evaluarea stabilității

Rezultate obtinute

2007

- Noi precursori organici mezogeni;
- Copolimeri siloxan-organici cu grupe chelatoare;
- Copolimeri siloxanici cu grupe functionale pendante;
- Compusi multifunctionali nanoporosi.
- Caracterizarea structurala prin metode spectrale
- Caracterizarea termica /termotropa.

2008

- Observatii de microscopie electronica si AFM si corelatii structura-morfologie in cazul unor copolimeri segmentati si unor co-retele amfifile siloxan-organice ;
- Obtinerea si caracterizarea unor noi compusi amfifili siloxan-organici cu potential de surfactanti ne-ionici, avand diverse arhitecturi (macromeri liniari sau ciclici, copolimeri cu grupe functionale pendante), si unitati hidrofile derivate de monozaharide si THMAM ;
- Investigarea unor compusi siloxanici amfifili solubili in apa privind proprietatile de suprafata si capacitatea de stabilizare a nanoparticulelor (teste preliminare prin nanoprecipitare si reactii chimice).

2009

- Utilizarea auto-asocierii copolimerilor segmentati in solventi selectivi pentru obtinerea de nanoparticule de complexi metalici.
- Realizarea si studiul de reactii chimice in apa, in prezenta surfactantilor siloxanici cu structuri originale, pentru obtinerea de nanoparticule.
- Investigarea dimensiunilor si stabilitatii particulelor obtinute in diferite sisteme surfactant-polimer.

IMPLICAREA TINERILOR DOCTORANZI

MIHAELA ALEXANDRU (doctorand din anul 2006) –doctorand fara frecventa; grad de implicare (2007-2009) - 100%

Titlul tezei de doctorat: **Structuri siloxan-organice si siloxan-anorganice reticulate, obtinute prin tehnica sol-gel.**

-Utilizarea tehnicii sol-gel pentru obtinerea de materiale hibride organic-anorganice.

-In functie de modul de combinare ale componentelor organice si anorganice folosind tehnica sol-gel se pot obtine urmatoarele clase de compusi: IPN, retele amfifile, compozite si hibrizi adevarati.

-Polisiloxanii functionalizati cu grupe clormetil s-au folosit drept precursori pentru obtinerea de retele amfifile cu diamine aromatice. Desfasurarea acestei reactii intr-un sistem de silice sol-gel conduce la formarea de materiale in care segmentele organice puternic polare se separa in nanodomenii a caror forma si dimensiuni poate fi dirijata prin sinteza.

-Prin folosirea tehnicii sol-gel se pot ranforsa polimeri siloxanici cu silice generata *in-situ* sau alti oxizi anorganici sub forma de retele sau nanoparticule.

Rezultate

1. M. Cazacu, A. Vlad, A. Airinei, M. Alexandru: Silica encapsulating lanthanum complexes using the sol-gel technique, *Polym. Int.* 57: 1067-1074, 2008.
2. C. Racles, M. Alexandru, M. Cazacu, A. Ioanid, T. Hamaide: Obtention des elastomeres silicones en nanoreacteurs siloxane-organiques; *Rev. Roum. Chim.* –2009, 54(7), 583–588.
3. Maria Cazacu, Carmen Racles, Anton Airinei, Mihaela Alexandru, Angelica Vlad: Association Phenomena of the Ferrocenylsiloxane Polyamide in Solution, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 47, 5845–5852 (2009)
4. M. Alexandru, C. Racles, M. Cazacu : Siloxane-organic hybrids. Evaluation of some surface properties by tensiometry, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Symposia*, Vol. 1, No. 6, 2009, p. 1095 - 11002.
- 5) M. Alexandru, M. Cazacu, C. Racles, C. Grigoras: Amphiphile polydimethylsiloxane-based networks reinforced with in situ generated silica trimisa *Polymer Engineering and Science*
- 6) Mihaela Alexandru, Carmen Racles, Maria Cazacu: Siloxane-organic hybrids. Evaluation of some surface properties by tensiometry *Comunicare - International Conference on Materials Science and Engineering, February 26-28, 2009, Brasov, Romania*

GEORGE STIUBIANU (doctorand din anul 2007) –doctorand fara frecventa; grad de implicare (2007-2009)- 100%
Titlul tezei de doctorat: Materiale hibride pe baza de siloxani si derivati lignocelulozici

Materialele polimerice naturale precum celuloza si lignina pot constitui baza pentru obtinerea de materiale cu proprietati mecanice superioare. Combinarea siloxanilor cu caracter hidrofob cu materiale naturale precum lanturi polimerice de celuloza, microfibrile de celuloza, nanopulbere de lignina, nanotuburi produse pornind de la celuloza, duce la obtinerea de materiale cu proprietati noi: materiale ceramice cu rezistenta mecanica ridicata, retele amfifile, molecule amfifile care poseda capacitate de autoasambare in apa, materiale cu biodegradabilitate ridicata, construirea de arhitecturi supramoleculare bine definite.

Rezultate:

- G. Stiubianu, C. Racles, M. Cazacu, B. C. Simionescu: Silicone-modified cellulose. Crosslinking of the cellulose acetate with poly[dimethyl(methyl-H)siloxane] by Pt-catalyzed dehydrogenative coupling, J. Mater. Sci. - acceptata
- George Stiubianu, Cristian Grigoras, Carmen Racles, Maria Cazacu: New materials developed on the cellulose and siloxane derivatives. Preparation and properties evaluation Comunicare - *International Conference on Materials Science and Engineering, February 26-28, 2009, Brasov, Romania*

LUCRARI APARUTE / ACCEPTATE

Reviste cotate ISI

1. C. Racles, M. Cazacu, A. Ioanid, A. Vlad, Micellization of a siloxane-based segmented copolymer and its use as a tool for metal complex nanoparticles, **Macromol. Rapid Commun.** 2008, 29, 1527–1531 (FI = 3,383)
2. M. Cazacu, A. Vlad, A. Airinei, M. Alexandru: Silica encapsulating lanthanum complexes using the sol-gel technique, **Polym. Int.** 57: 1067-1074, 2008 (FI= 1,557).
3. A. Vlad, M. Cazacu, G. Munteanu, A. Airinei, P. Budruga: Polyazomethines derived from polynuclear dihydroxyquinones and siloxane diamines, **Eur. Polym. J.** 44, 2668-2677, 2008 (FI = 2,248).
4. C. Racles, M. Alexandru, M. Cazacu, A. Ioanid, T. Hamaide: Obtention des elastomeres silicones en nanoreacteurs siloxane-organiques; **Rev. Roum. Chim.** –2009, 54(7), 583–588 (FI=.0,208)
5. E. Avram, V. Cozan: Modified polysulfones with N-phenacyl and N-acetoxyalkyl-4,4'-bipyridinium pendant groups, **Materiale Plastice** 45 (3), 2008, 241-245 (FI = 0,404).
6. Carmen Racles, Maria Cazacu, Gabriela Hitruc, Thierry Hamaide: On the feasibility of chemical reactions in the presence of siloxane-based surfactants; **Colloid Polym Sci** (2009) 287:461–470 (FI =1,62).
7. Vasile Cozan, Mihaela Avadanei, Elena Perju, Daniel Timpu: FTIR investigations of phase transitions in an asymmetric azomethine liquid crystal; **Phase Transitions** 82 (8), 2009, 607 – 619 (FI = 1,201).
8. Maria Cazacu, Carmen Racles, Anton Airinei, Mihaela Alexandru, Angelica Vlad: Association Phenomena of the Ferrocenylsiloxane Polyamide in Solution, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 47, 5845–5852 (2009) (FI=3,821).
9. Carmen Racles, Anton Airinei, Iuliana Stoica, Aurelia Ioanid: Silver nanoparticles obtained with a glucose modified siloxane surfactant, **J Nanopart Res**; in press DOI 10.1007/s11051-009-9780-1 (FI=2,299)
10. M. Alexandru, C. Racles, M. Cazacu : Siloxane-organic hybrids. Evaluation of some surface properties by tensiometry, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Symposia**, Vol. 1, No. 6, 2009, p. 1095 - 11002.
11. G. Stiubianu, C. Racles, M. Cazacu, B. C. Simionescu: Silicone-modified cellulose. Crosslinking of the cellulose acetate with poly[dimethyl(methyl-H)siloxane] by Pt-catalyzed dehydrogenative coupling, **J. Mater. Sci.**_acceptata

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

Capitole in carti la edituri din strainatate

1. C. Racles: Siloxane-Containing Liquid Crystalline Polymers, in *Advances in Functional Heterochain Polymers*, (M. Cazacu –Ed.), Nova Science Publishers, 2008. ISBN: 978-1-60456-599-7.
2. Carmen Racles: Polysiloxanes and siloxane-organic copolymers for nanotechnologies; in *Functional Polymeric Materials Designed for Hi-Tech Applications*, (M.Nechifor ,Ed.) Ed. Research Signpost, Kerala, India, acceptata 2010: ISBN: 978-81-7895-448-6.
3. V. Cozan, M. Ciobanu, L. Marin: Aromatic copoly(ethersulfone)s, in *Functional Polymeric Materials Designed for Hi-Tech Application* (M.Nechifor ,Ed.), Ed. Research Signpost, Kerala, India, acceptata 2010: ISBN: 978-81-7895-448-6.
4. Carmen Racles, Thierry Hamaide, Etienne Fleury : Siloxane-containing compounds as polymer stabilizers; in *Polymer Research Developments: Amphiphilic Block Copolymers, Polymer Aging, Block Copolymers/Polymer Stabilizers*, (Liudvikas Segewicz, Marijus Petrowsky –Eds.), Nova Science Publishers;
https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=9265

COMPUSI SILOXANICI CA PRECURSORI PENTRU NANOMATERIALE

Comunicari la manifestari stiintifice:

1. C. Racles, M. Cazacu, A. Ioanid, A. Vlad: Synthesis of polymer nanoparticles in siloxane-containing nanoreactors, Comunicare *6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems –St. Petersburg, iunie 2008*
2. C. Racles, M. Cazacu, A. Ioanid: Siloxane-containing surfactants and their use for stabilization of nanoparticles, Poster- *22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the EPS (CMD22) Roma, august 2008*
3. Mihaela Alexandru, Carmen Racles, Maria Cazacu: Siloxane-organic hybrids. Evaluation of some surface properties by tensiometry Comunicare - *International Conference on Materials Science and Engineering, February 26-28, 2009, Brasov, Romania*
4. George Stiubianu, Cristian Grigoras, Carmen Racles, Maria Cazacu: New materials developed on the cellulose and siloxane derivatives. Preparation and properties evaluation Comunicare - *International Conference on Materials Science and Engineering, February 26-28, 2009, Brasov, Romania*
5. Carmen Racles, Anton Airinei, Iuliana Stoica, Aurelia Ioanid : Nanoparticules d'argent obtenues avec des tensioactifs siloxanes ; Comunicare – *9-eme Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, 27-29 august 2009, Alba Iulia.*