Synthèses et caractérisations de copolymères à blocs et en étoile à partir de nouveaux amorceurs hétéromultifonctionnels

Claudia Gordin

▶ **To cite this version:**

Claudia Gordin. Synthèses et caractérisations de copolymères à blocs et en étoile à partir de nouveaux amorceurs hétéromultifonctionnels. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Français. NNT : 2009MULH3415 . tel-00560130

HAL Id: tel-00560130

https://theses.hal.science/tel-00560130

Submitted on 27 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

No.

THESE DE DOCTORAT

Synthèses et caractérisations de copolymères à blocs et en étoile à partir de nouveaux amorceurs hétéromultifonctionnels

Présentée et soutenue publiquement à
Université Technique « Gh. Asachi » Iasi, Roumanie

Pour obtenir le grade de :
DOCTEUR
Spécialité : Chimie des Matériaux

par
Claudia GORDIN

Thèse dirigée par
Prof. Christelle DELAITE, Prof. Claude LE DRIAN, Prof. Mihai RUSU

Soutenue le 27 février 2009 devant la Commission d'Examen composée de :

Conf. Univ. Dr. Ing. **Teodor Măluțan** Universitatea Tehnică „Gh. Asachi", Iaşi, Roumanie	Président du jury
Prof. Dr. **Christelle Delaite** Université Hate Alsace, Mulhouse, France	Directeur de thèse
Prof. Dr. Ing. **Mihai Rusu** Universitatea Tehnică „Gh. Asachi", Iaşi	Co- directeur de thèse
Prof. Dr. **Jaques Desbrières** Université de Pau et des Pays d'Adour, Pau, France	Rapporteur
Prof. Dr. Ing. **Marcel Popa** Universitatea Tehnică „Gh. Asachi", Iaşi, Roumanie	Rapporteur
Prof. Dr. **Thierry Hamaide** Université Claude Bernard, Lyon, France	Examinatuer

Université Technique « Gh. Asachi » Iasi
Faculté d'Ingénierie Chimique et Environnemental Protection
Département de Polymères Naturels et Synthétiques
en cotutelle avec
l'Université de Haute Alsace
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse
Laboratoire de Chimie Organique, Bioorganique et Macromoléculaire (COBM)

Claudia GORDIN

Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs et en étoile à partir de nouveaux amorceurs hétéromultifonctionnels

Résumé

Directeurs de thèse : Prof. Christelle DELAITE
Prof. Claude LE DRIAN
Prof. Mihai RUSU

2009

REMERCIEMENTS

J'ai eu le bonheur de faire ce travail de thèse à l'Université Technique « Gh. Asachi » Iasi, Roumanie en cotutelle avec l'Université de Haute Alsace, Mulhouse, France.

Je souhaite exprimer mes remerciements à :

A Monsieur le Professeur Mihai RUSU d'avoir accepté la direction de cette thèse, de m'avoir aidée et encouragée, à plusieurs reprises et pour m'avoir transmis son esprit critique.

A Madame le Professeur Christelle DELAITE, Professeur à l'Université de Haute-Alsace, pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse, pour ses conseils avisés et pour l'intérêt constant qu'elle a porté ce travail.

A Monsieur le Professeur Claude LE DRIAN, Professeur à l'Université de Haute-Alsace, pour m'avoir accepté et accueilli dans son laboratoire et pour ses conseils pertinents et sa disponibilité.

A Madame le Maître de Conférences Delphine JOSIEN-LEFEBVRE pour avoir guidé mes premiers pas au laboratoire de chimie organique, pour sa patience pendant nos discussions desquelles j'ai tant appris, pour sa chaleur et son amitié. Je la remercie sincèrement pour ses apports précieux concernant l'ensemble de mes travaux, ses conseils et son soutien en toutes occasions.

A Monsieur Didier LE NOUEN, responsable RMN, pour ces nombreuses remarques perspicaces, son aide immédiate et sa bonne humeur.

Je désire remercier Monsieur le Professeur Marcel POPA, Monsieur le Professeur Jacques Desbrières et Monsieur le Professeur Thierry Hamaide, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et qui m'ont fait l'honneur de donner leur appréciation sur ce manuscrit.

Je remercie particulièrement Hussein MEDLEJ (étudiant de master 2) et Antoine COLAS (étudiant en 2ème année de l'ENSCMu) pour avoir accepté de travailler sur mon sujet de recherche, leur aide m'a été précieuse.

Comment ne pas citer mes collègues, avec qui j'ai partagé le laboratoire durant ces années et qui m'ont apporté leur amitié et leur bonne humeur au quotidien : Alexandre WALTHER, Cédric CHARIER, Lionel ROUX, Geoffroy SIR et Hamid BOU SAAB. Travailler en leur compagnie m'a été très agréable.

Mes remerciements vont aussi à mes amis roumains qui ont contribué par de fructueuses discussions à la réalisation de ce travail et pour leur gentillesse et amitié. Leur présence a été d'un grand soutien pour moi.

Merci à tous ceux qui, durant ces années, m'ont tant apporté !

Je ne terminerai pas sans adresser un immense merci à mes parents pour tout ce qu'ils ont fait et pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes mes études, et à qui je dois tout.

SOMMAIRE

INTRODUCTION……..…. 4

I. TECHNIQUES DE POLYMERISATION ET DE CARACTERISATIONS.....5

II. SYNTHESES, CARACTERISATIONS ET UTILISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE $(PCL)_2$-PDMS

II.1. Synthèses des copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile $(PCL)_2$PDMS 9

II.2. Caractérisations des copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile $(PCL)_2$-PDMS.....11

II.3.Utilisations de copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile $(PCL)_2$-PDMS

II.3.1. Utilisation des copolymères diblocs PDMS-b-PCL comme agents modifiant de la surface de mélanges de polymères……..……..20

II.3.2. Utilisation des copolymères PDMS-b-PCL comme stabilisants d'émulsions huile/huile……...……...32

III. SYNTHESES DE COPOLYMERES EN ETOILE DE TYPE ABC A PARTIR D'UN AMORCEUR HETEROTRIFONCTIONNEL

III.1. Synthèse de l'amorceur hétérotrifonctionnel……...……36

III.2. Synthèses des copolymères en étoile de type ABC……...……..40

CONCLUSION……. 46

Bibliographie…….....… 48

INTRODUCTION

L'obtention de copolymères à blocs occupe maintenant une place considérable dans la chimie macromoléculaire depuis l'avènement de nouvelles techniques de polymérisations contrôlées (polymérisation anionique coordinée, polymérisation cationique, polymérisations radicalaires contrôlées, …) en plus de la polymérisation anionique. Ces polymérisations contrôlées sont le seul moyen d'obtenir des polymères bien définis et plus particulièrement des copolymères à blocs et en étoile[1-3].
Pour ces copolymères à blocs, le couplage de deux polymères offre l'avantage de combiner leurs propriétés souvent divergentes (des blocs hydrophiles et des blocs hydrophobes, des blocs ioniques et des blocs non ioniques, des blocs rigides et des blocs mous, des blocs amorphes et des blocs cristallins) dans une seule structure. Un intérêt croissant c'est récemment développé pour les copolymères à blocs comportant des polymères biocompatibles et des polymères fonctionnalisés. L'auto-assemblage de copolymères à blocs dans des solvants sélectifs ainsi que la micellisation des copolymères à blocs et leur efficacité en tant que stabilisants d'émulsions sont particulièrement étudiés dans la littérature [4-7].
Les copolymères à architecture complexe tels que les copolymères en étoile (« miktoarm star block copolymers », du type ABC, A_2B, A_2B_2…) possèdent des propriétés très intéressantes et différentes de leurs homologues linéaires, aussi bien au niveau du comportement en solution (micellisation, adsorption…) qu'à l'état solide (cristallisation, organisation en couches minces…).
La synthèse de ces copolymères en étoile peut être réalisée suivant 3 voies: par réactions de couplage successives sur des chlorosilanes; en utilisant des macromonomères non homopolymérisables ou en utilisant un macroamorceur hétérobifonctionnel (porteur de deux fonctions capables d'amorcer sélectivement et indépendamment chacune une polymérisation différente).
L'amorceur hétérobifonctionnel est une alternative intéressante dans la synthèse de copolymères puisqu'il permet de coupler différentes techniques de polymérisation et donc d'élargir la gamme des monomères pouvant être utilisés [8-10].

La première partie de ce travail de thèse porte sur la synthèse de différents copolymères diblocs (PCL-b-PDMS), triblocs (PCL-b-PDMS-b-PCL) et en étoile $(PCL)_2$-PDMS de masses molaires et de composition variables, par polymérisation anionique coordinée de l'ε-caprolactone à partir d'un macroamorceur PDMS mono- ou dihydroxylé.
Les copolymères à blocs synthétisés ont été caractérisés pour montrer l'influence de la structure des copolymères (linéaire ou étoile) sur leurs propriétés thermiques (température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion) et leur morphologie (taux de cristallinité).
Par suite, les copolymères à blocs synthétisés on a été utilisés comme agents modifiants de surface de mélanges de polymères, en donnant des propriétés hémocompatible à ces mélanges et comme stabilisants d'émulsions huile/huile, des applications cosmétiques peuvent être envisagées pour ce type d'émulsions, du fait de la biocompatibilité de la PCL et du PDMS.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la synthèse d'un nouvel amorceur hétérotrifonctionnel comportant deux fonctions hydroxyles dont l'une est protégée et l'autre libre, ainsi qu'une fonction brome labile. Des copolymères en étoile PCL-PS-PLLA de compositions, de masses et de structure bien définies ont été synthétisés à partir de ce nouvel amorceur. Ces synthèses ont été réalisées par voie séquentielle en couplant la polymérisation par transfert d'atomes (ATRP) et la polymérisation anionique coordinée par ouverture de cycle (ROP).

I. TECHNIQUES DE POLYMERISATION ET DE CARACTERISATIONS

I.1. TECHNIQUES DE POLYMERISATION

I.1.1. Polymérisation par voie anionique coordinée (ROP)

La polymérisation anionique coordinée est basée sur un mécanisme dit de coordination-insertion. Ce mécanisme implique la coordination préalable du monomère sur le site actif (un alcoolate de métal), suivie d'une attaque des centres actifs (de nature anionique tel qu'un alcoolate de métal) sur le monomère coordiné et de son insertion dans la liaison métal-oxygène. Les amorceurs métalliques utilisés sont des acides de Lewis, possédant une lacune électronique, tel que l'aluminium [11].

Le mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique coordinée de l'ε-caprolactone en présence d'un alcoolate d'aluminium est présenté sur le Schéma I.1.

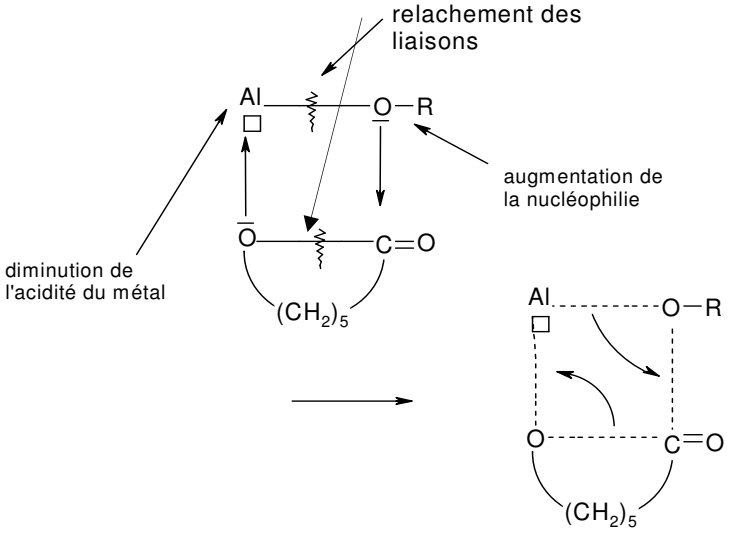


Schéma I.1: Polymérisation de l'ε-caprolactone dans des conditions aprotiques

L'étape de propagation résulte de la coordination du monomère (base de Lewis) sur le centre actif (acide de Lewis), suivie par l'insertion d'une unité monomère dans la liaison métal-oxygène. La génération « perpétuelle » d'un nouvel alcoolate de métal est à la base de la croissance des chaînes [11](Schéma I.2).

Une large variété de composés organométalliques, à savoir des alcoolates, carboxylates ou halogénures de métaux de transitions (Al, Sn, Zr…) et de terres rares (Y, Sm, Nd…) ont été étudiés en tant qu'amorceurs et/ou catalyseurs de la polymérisation anionique coordinée. La plupart d'entre eux sont hautement spécifiques et peuvent conduire à des polymères de hautes masses molaires, tout en présentant les principales caractéristiques d'une polymérisation «vivante». Pour ces raisons, la polymérisation anionique coordinée se présente comme une voie incontournable pour la synthèse de polyesters aliphatiques.

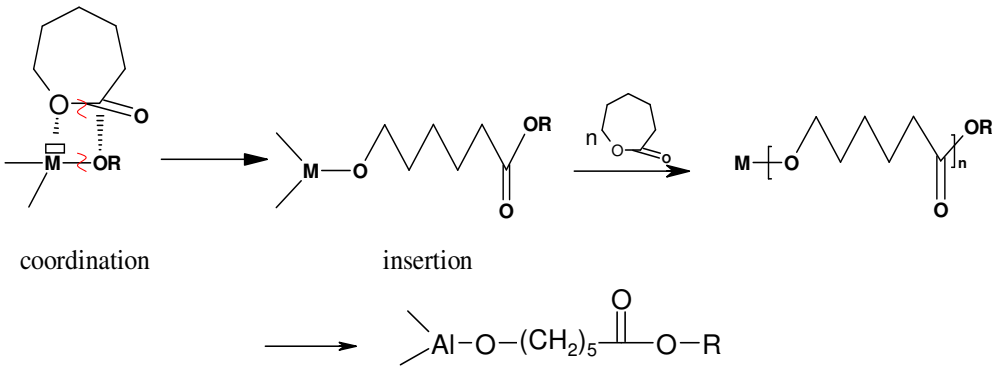


Schéma I.2 : Schéma réactionnel général de la polymérisation anionique coordinée : exemple de l'ε-caprolactone

La polymérisation anionique coordinée est une polymérisation contrôlée qui s'effectue dans des conditions douces pour donner des polymères bien définis. Il n'y a pas de réaction de terminaison : il s'agit d'une polymérisation vivante.

Conditions générales de synthèse

Les différentes manipulations effectuées sont délicates car des conditions anhydres sont indispensables; en effet :

- certains produits sont pyrophoriques comme le triéthyle aluminium.
- le catalyseur se dégrade en présence d'eau (hydrolyse).

Ainsi, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) et les réactifs utilisés ont été préalablement séchés et conservés sous azote et sur tamis moléculaire 3Å.

La verrerie, après lavage, est laissée à l'étuve (80°C) jusqu'à sa prochaine utilisation ou elle sera conditionnée par une succession de « vide-azote » afin de purger le montage.

Produits utilisés

Le toluène est distillé une première fois sur un mélange de CuCl/NaOH pour éliminer le stabilisant et les éventuels traces de peroxydes. Il est ensuite redistillé sur sodium afin d'éliminer les traces d'eau. Enfin, il est conservé sous azote, sur tamis moléculaire.

L'ε-caprolactone (99%, Aldrich), est conservée dans un tube en schlenck sous azote, sur tamis moléculaire.

Le L-Lactide (99%, Aldrich), a été préalablement recristallisé dans de l'acétate d'éthyle

L'octanoate d'étain ($Sn(Oct)_2$, Aldrich) est conservé sous atmosphère d'azote et utilisé sans purification.

Le triéthyle aluminium (TEA, 0,9 M dans hexane, Fluka) est utilisé sans aucune purification.

I.1.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)

L'ATRP est une polymérisation radicalaire contrôlée qui est apparue en 1994 et qui repose sur le transfert réversible d'un atome d'halogène (X=Cl ou Br) entre le radical propageant et un complexe métallique. La dynamique du processus repose sur l'équilibre entre les formes oxydées et réduites du centre métallique. Il s'agit d'un processus catalytique basé sur un mécanisme d'oxydo-réduction.

L'ATRP permet d'obtenir des polymères de structures contrôlées et de faibles indices de polymolécularité. Comme pour la polymérisation anionique vivante, toutes les chaînes croissent en même temps et les chaînes peuvent réamorcer une polymérisation à tout moment si l'on ajoute à nouveau du monomère. De ce fait, la masse molaire croît linéairement avec la conversion, elle

est proportionnelle au rapport monomère/amorceur et la synthèse d'un copolymère à blocs est possible. Contrairement à la polymérisation anionique vivante, la polymérisation radicalaire contrôlée ne supprime pas les réactions de terminaison mais elle les minimise [12].

La polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) permet la synthèse de nombreux polymères biens définis tels que le PS, PMMA, PtBuMA, etc. [13-17].

Conditions générales de synthèse
Les précautions prises pour la polymérisation radicalaire contrôlée sont celles précédemment décrites pour la polymérisation anionique coordinée.
Produits utilisés
Le toluène et le *THF* sont distillés une première fois sur un mélange de CuCl/NaOH pour éliminer le stabilisant et les éventuelles traces de peroxydes. Ils sont ensuite redistillés sur sodium afin d'éliminer les traces d'eau et autres impuretés protiques. Enfin, ils sont conservés sous azote, sur tamis moléculaire.
Le styrène (99,5 %, Fluka) est distillé sur CaH_2 sous vide. Il est conservé sur tamis moléculaire, à froid, sous azote.
CuBr (99,999%, Aldrich) est utilisé sans aucune purification.
2,2'Bipyridyne (>98%, Fluka) est utilisée sans aucune purification.

Les autres additifs
L'amorceur hétéromultifonctionnel (dont la synthèse est décrite dans le chapitre III.1) déjà purifié par chromatographie sur colonne sur gel de silice, est séché sous vide dynamique de pompe à palettes et à température ambiante pendant 24 heures et ensuite un séchage azéotropique au toluène permet d'éliminer les dernières traces d'eau éventuelles. On obtient ainsi un amorceur pur, conservé sous atmosphère inerte d'azote sur la rampe, pouvant être engagé dans la synthèse de copolymères en étoile.

I.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

- **Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}-H du liquide)**

Les spectres RMN ^{1}-H ont été réalisés à température ambiante dans le chloroforme deutéré sur des solutions à environ 10% massique en polymère. L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker AC-400F opérant à 400 MHz. La RMN a permis la caractérisation des copolymères synthétisés et la détermination de leurs degrés de polymérisation.

- **Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

L'appareil est constitué d'un module de séparation 2690 Waters (passeur automatique, pompe), d'une colonne de garde et de trois colonnes de séparation Waters Styragel : HR4 (séparation des polymères de 5.10^3 à 6.10^5 g/mol), HR1 (séparation des polymères de 10^2 à 5.10^3 g/mol) et HR0.5 (séparation des polymères de 0 à 10^3 g/mol). Deux détecteurs y sont couplés : un réfractomètre différentiel Waters 410, un détecteur UV/visible à barrette de diodes Waters 996. Les échantillons de polymères préparés à 1 % en masse éluant à 1 ml/min, dans le THF filtré, à 35°C. La SEC a permis la caractérisation des copolymères synthétisés et la détermination de leur masse molaire. Un étalonnage préalable est effectue à l'aide d'étalons polystyrène.

- **Infrarouge à transformée de Fourier FTIR :**

Nous avons utilisé la méthode en réflexion totale atténuée (ATR). Les mesures ont été effectuées sur un appareil Brücker IFS 66. Les échantillons sont étudiés sans préparation ultérieure après

synthèse. Les spectres sont réalisés en accumulant 100 scans entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1}. Le logiciel OPUS est utilisé pour le traitement des spectres.

- **Analyses enthalpiques différentielles (DSC) :**

Les déterminations des températures de transition vitreuse (Tg), températures de fusion (Tf), et chaleurs latentes de fusion (ΔH) ont été réalisées sur un calorimètre Mettler Toledo DSC 822^e.
Des capsules d'aluminium contenant environ 10 mg de polymère sont soumises à deux rampes de température successives, sous azote, entre –120 et 140 °C, à une vitesse de 10°C/min.

- **Mesures d'angles de contact (mouillabilité) :**

Les analyses de mouillabilité et les mesures d'angle de contact ont été réalisées sur un goniomètre automatique Krüss modèle G2. Nous avons effectué des mesures statiques d'angles de contact avec de l'eau et avec du α-bromonaphtalène. Les valeurs d'angles de contact relevées permettent le calcul des énergies de surface.

- **Microscopie à Force Atomique (AFM)**

Les clichés ont été réalisés sur un microscope à force atomique D3000 et un contrôleur Nano Scope IIIa de Digital Instruments. Les échantillons choisis ont été solubilisés dans le toluène puis déposés sur une plaque de verre puis on évapore le solvant afin d'obtenir un film.

- **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Les clichés ont été réalisés sur un microscope électronique FEI modèle Quanta 400 avec une tension d'accélération de 30 kV. Les échantillons sélectionnés ont été métallisés avant passage au microscope.

- **Diffraction de la lumière polarisée**

La taille des particules des émulsions préparées précédemment, a été mesurée par diffraction de la lumière polarisée sur un Malvern Zeta Sizer.

- **Chromatographie sur couche mince (CCM)**

Les CCM ont été réalisées sur des plaques (Merck) constituées d'un support en aluminium sur lequel est déposée une couche de silice dans laquelle est incorporé un « indicateur fluorescent » (silica gel 60 F_{254}).
Le dépôt du produit se fait par taches de petite surface à partir d'une solution diluée (environ 5 mg/ml) dans un solvant choisi (acétate d'éthyle, éther de pétrole). On utilise la technique des mélanges pour s'assurer de l'identité du produit : une tache du produit inconnu, une tache de produit de référence (si on en dispose) et une tache du mélange produit inconnu-produit de référence.
La méthode de révélation utilisée est le piégeage de fluorescence ; « l'indicateur fluorescent » incorporé dans la couche, donne une fluorescence jaune-verte quand il est irradié par de la lumière UV (excitation UV à λ=254 nm).

- **Chromatographie d'adsorption sur colonne**

La chromatographie d'adsorption sur colonne est utilisée pour la séparation et donc la purification d'un mélange de produits. Son utilisation est couplée à la CCM pour suivre l'évolution et la qualité de la séparation.
On utilise une masse de gel de silice (fournie par Aldrich 70-230 mesh) d'environ 60 fois celle du mélange à séparer et une colonne rodée de taille adéquate munie d'une ampoule à compensation

qui augmente la pression hydrostatique. L'éluant utilisé et les rapports frontaux (Rf) caractéristiques sont spécifiques de chaque mélange à séparer et seront précisés ultérieurement dans chaque cas.

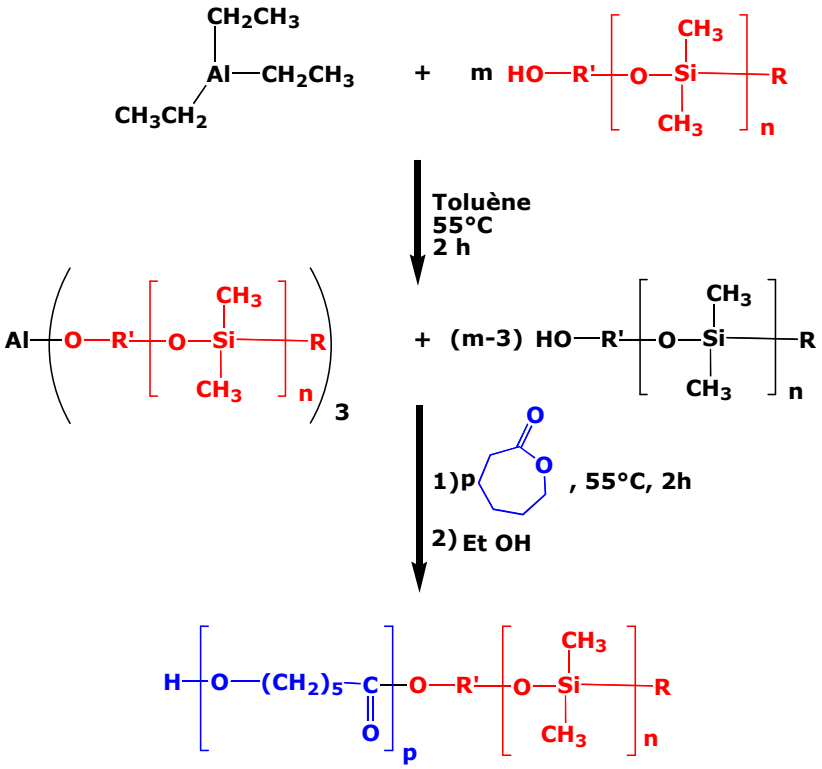
II. SYNTHESES, CARACTERISATIONS ET UTILISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE $(PCL)_2$-PDMS

Le polydimethylsiloxane (PDMS) est un matériau extrêmement intéressant, car il possède de nombreuses propriétés physico-chimiques comparés aux autres polymères: une température de transition vitreuse faible (~ -120 ° C), très grande flexibilité de la chaîne, une bonne résistance à l'oxydation, résistance thermique et aux UV, une hydrophobicité, une biocompatibilité, une haute perméabilité aux gaz et une faible énergie de surface [18,19]. En dépit de leurs nombreuses propriétés particulières, les homopolymères PDMS sont mécaniquement trop faibles pour être utilisés dans différentes applications pratiques. En raison de leurs grands volumes, de leur faible énergie de surface et de leur haute flexibilité de chaîne, les PDMS tendent à être rejetés de la matrice quand ils sont mélangés avec d'autres polymères. Un moyen efficace d'augmenter la compatibilité de ces mélanges est de former des copolymères siloxane-polymère organique [20,21].
La poly-ε-caprolactone (PCL), et un polyester aliphatique linéaire, biocompatible et biodégradable et il est bien connu pour être miscible avec une grande variété de polymères [22,23].
Les copolymères à blocs basés sur le PDMS et la PCL combinent donc les excellentes propriétés du PDMS avec l'effet de compatibilisation de la PCL. Cela en fait d'excellents candidats comme additifs pour la modification de surface, l'encapsulation de médicaments et dans des applications entant que biomatériaux.
L'objet du présent travail :
- est la synthèse d'une large gamme de copolymères à blocs PDMS-b-PCL linéaires et en étoile,
- est la caractérisation des ces copolymères
- est l'étude de leur éventuelle utilisation comme agents modifiants de surface des polymères et comme agents de stabilisation d'émulsions huile/huile.

II.1. SYNTHESES DE COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE $(PCL)_2$-PDMS

Des copolymères à blocs PCL-b-PDMS de différentes masses molaires et de différentes structures (linéaire, étoile) ont été synthétisés par polymérisation anionique coordinée de l'ε-caprolactone à partir d'un PDMS mono ou dihydroxylé [24]. (Schéma II.1).
La polymérisation anionique coordinée est une polymérisation contrôlée qui s'effectue dans des conditions douces pour donner des polymères bien définis. Il n'y a pas de réaction de terminaison: il s'agit d'une polymérisation vivante.

Toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote) et les réactifs utilisés ont été préalablement séchés et conservés sous azote, sur tamis moléculaire 3Å.
Pour la synthèse des copolymères diblocs (D_1-D_7) et triblocs linéaires (T_5-T_7), la réaction est réalisée dans le toluène à 55°C et le rapport [alcool]/[Aluminium] est fixé à 10.



Schema II.1: Polymérisation de l'ε-caprolactone à partir d'un PDMS monohydroxylé

Le mode opératoire pour la synthèse des copolymères diblocs PCL-b-PDMS est le suivant :
Dans un tube de Schlenck préalablement conditionné par trois cycles de vide-azote, on dissout 10 g (2,04 mmol) de PDMS-OH préalablement séché sur tamis moléculaire, dans 200 ml de toluène anhydre. On ajoute 0,23 ml (0,204 mmol) de TEA et on laisse agiter pendant deux heures à 55°C. On introduit alors 8,66 ml (81,6 mmol) d'ε-CL. On agite à 55°C pendant 2 heures. En fin de réaction, on introduit 4 ml d'éthanol. Le polymère obtenu est ensuite précipité dans l'heptane et récupéré par filtration, séché et analysé par SEC et RMN ^{1}H dans $CDCl_3$ avec $M_{n,RMN}$ = 5200 g/mol, $M_{n,SEC}$=10100 et Ip = 1,17 (D_5).

Afin d'étendre la gamme des copolymères linéaires ont été prises dans l'étude et 4 copolymères triblocs. On remercie le Dr. I. YILGÖR d'avoir mis gracieusement à notre disposition une série de copolymères triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL [18]: 2000-3000-2000 (T_1), 3000-5000-3000 (T_2), 10000-5000-10000 (T_3) et 10000-10000-10000 (T_4).

La polymérisation anionique coordinée de l'ε-caprolactone catalysée par l'octoate d'étain a été utilisée pour synthétiser les copolymères en étoile $(PCL)_2$-PDMS (E_1-E_3) et triblocs linéaires PCL-b-PDMS-b-PCL (T_1-T_4).
La synthèse des copolymères en étoile a été réalisée en présence d'octoate d'étain. Nous avons en effet montre précédemment que la présence de deux groupements OH en position géminée bloquait la lacune électronique de l'aluminium et inhibait la polymérisation [9]. Ainsi les réactions sont réalisées dans le toluène à 110 °C pendant 8 heures et le rapport [alcool]/[$Sn(Oct)_2$] est fixé à 10.

II.2. CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE $(PCL)_2$-PDMS

Pour connaître les propriétés physico-chimiques de ces copolymères nous les avons caractérises à l'aide de différentes techniques: la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-^{1}H), la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), l'Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie à Force Atomique (AFM).

II.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-^{1}H)

La spectroscopie RMN-^{1}H permet de confirmer la structure des copolymères synthétisés.
La masse molaire RMN-^{1}H est obtenue à partir du degré de polymérisation déterminé par le rapport des intégrales des protons spécifiques à chaque polymère [pour le cas de la PCL, ce sont les groupements CH_2-O (I_2) ou les intégrales des protons de fin de chaîne CH_2-OH (I_1) et pour le PDMS ce sont les protons des groupements méthyles (I_7)] (Figure II.1).

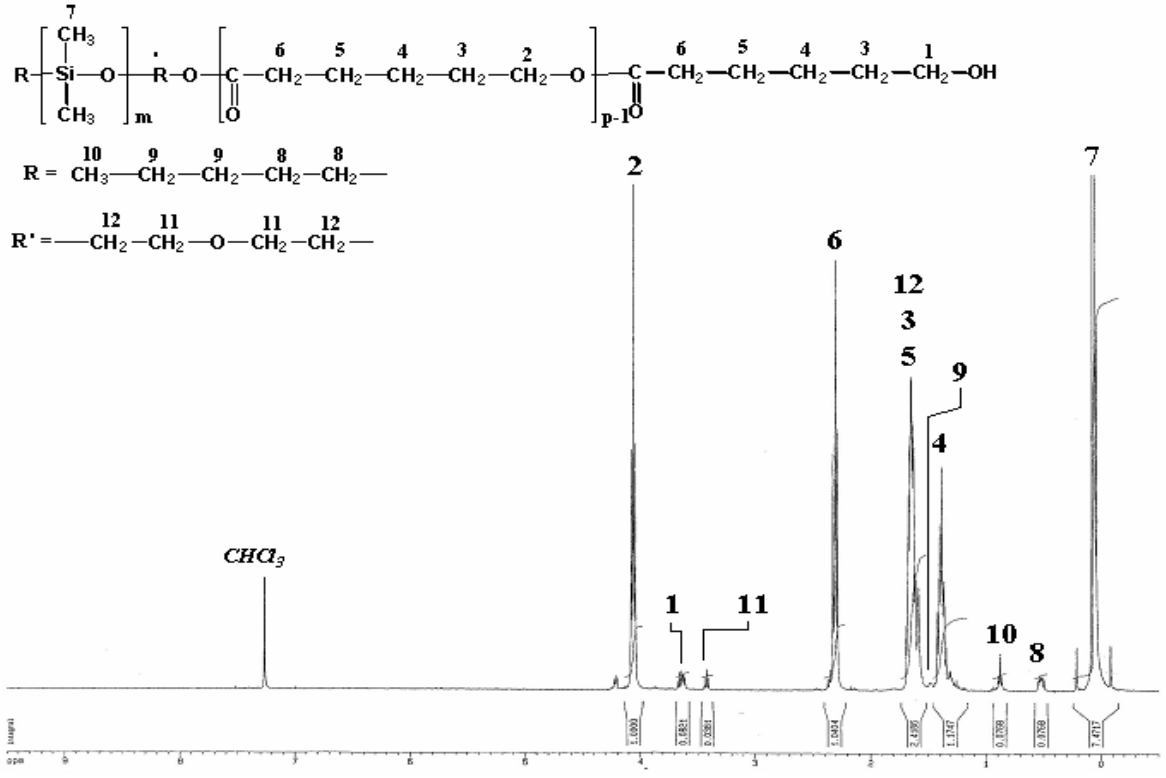


Figure II.1: Spectre RMN-^{1}H du copolymère dibloc D_5 (Tableau II.1)

Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants: RMN ^{1}H ($CDCl_3$ 400MHz) δ (ppm) : 1. 3,63 (t, -C*H*$_2$-OH), 2. 4,06 (t, -CH_2-C*H*$_2$-O-), 3. 1,62 (m, -CH_2-

C$\underline{H_2}$-CH_2-O-), 4. 1,42 (m, -CO-CH_2-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 5. 1,62 (m, -CO-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 6. 2,30 (t, -CO-C$\underline{H_2}$-), 7. 0,07 (m, -Si (C$\underline{H_3}$)$_2$-), 8. 0,53 (m, -CH_2-C$\underline{H_2}$-CH_2-), 9. 1,48 (m, CH_3-C$\underline{H_2}$-), 10. 0,88 (m, C$\underline{H_3}$-CH_2-), 11. 3,42 (m, -C$\underline{H_2}$-O-), 12. 1,62 (m, -Si-C$\underline{H_2}$-).

Les masses expérimentales et théoriques des copolymères sont proches (Tableau II.1). La conversion de la CL, estimée par RMN ^{1}H, est de 100 %. La bonne concordance entre I_1 et I_7 (I_7=6I_1) montre que la PCL est fonctionnalisé à 100% par le PDMS.

II.2.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer l'indice de polymolécularité et la masse molaire des copolymères synthétisés en équivalent polystyrène.La masse molaire obtenue par SEC ne correspond pas à la masse molaire réelle puisqu'elle est calculée en équivalent PS. Cependant, la Mn calculée à partir du spectre RMN ^{1}H est estimée avec une marge d'erreur tolérable (à ± 5%). On peut donc considérer que c'est la masse molaire vraie de nos copolymères.
Pour les polymères synthétisés par catalyse avec le triéthyle aluminium, les chromatogrammes SEC montrent que les copolymères ont une distribution étroite des masses molaires (Ip<1,35).
L'analyse par SEC des copolymères triblocs (T_1-T_4) et en étoile synthétisés par catalyse avec l'octoate d'étain montre un élargissement de la distribution des masses molaires (Ip < 2).
Ces résultats sont sans doute liés à l'utilisation de l'octoate d'étain qui a un rôle de catalyseur d'interéchanges, ce qui a pour effet d'augmenter l'indice de polymolécularité (Tableau II.1).

Tableau II.1: Caractéristiques des différents copolymères diblocs, triblocs et en étoile

	M_n PCL attendue	M_n PCL (^{1}H-RMN)	M_n PDMS	M_n copolymère (^{1}H-RMN)	M_n copolymère (SEC)	Ip
D_1	500	500	4900 [a)]	5400	5700	1,08
D_2	1000	700	4900 [a)]	5600	6200	1,22
D_3	2000	2100	4900 [a)]	6700	8400	1,10
D_4	3000	3100	4900 [a)]	8000	13000	1,16
D_5	5000	5200	4900 [a)]	10100	10100	1,17
D_6	7000	7300	4900 [a)]	12200	16400	1,12
D_7	10000	10500	4900 [a)]	15400	15600	1,14
T_1	4000	4200	3000 [b)]	7200	7900	1,81
T_2	6000	6000	5000 [b)]	10900	6600	1,95
T_3	20000	17800	5000 [b)]	22900	14700	1,76
T_4	20000	20400	10000 [b)]	30400	16200	1,91
T_5	2800	2800	5600[a)]	8400	7600	1,35
T_6	5600	5700	5600[a)]	11300	14700	1,28
T_7	11200	11700	5600[a)]	17300	18800	1,26
E_1	5000	5500	3200[a)]	8700	13600	1,21
E_2	9000	9000	3200[a)]	12200	17200	1,23
E_3	20000	20800	3200[a)]	24000	20900	1,31

[a)] Masse molaire moyenne en nombre calculée par RMN^{1}H en g/mol.
[b)] Selon Yilgor [18]

Pour les copolymères en étoile, la comparaison des masses molaires obtenues par SEC et celles obtenues par RMN ^1H montre une absence de contraction de volume hydrodynamique (caractéristique de la structure en étoile). Ce résultat peut être attribué à une surestimation de la masse molaire de la PCL, obtenue par SEC en équivalent PS (la masse molaire de la PCL obtenue par SEC diminue presque de 1/3 après correction avec les coefficients de Mark-Houwink) ou, dans un cas extrême à une étoile très déséquilibrée comportant un bras oligomère donc se comportant comme un dibloc. Toutefois, l'explication la plus probable est liée à l'architecture de l'étoile A_2B[25].
Toutes les chaînes homoPDMS ont amorcé la polymérisation de l'ε-caprolactone puisqu'il n'y a plus de PDMS résiduel observé en SEC (Figure II.2). Pour tous les polymères obtenus, les résultats montrent que les copolymères synthétisés sont bien définis au niveau de la composition et de la structure.

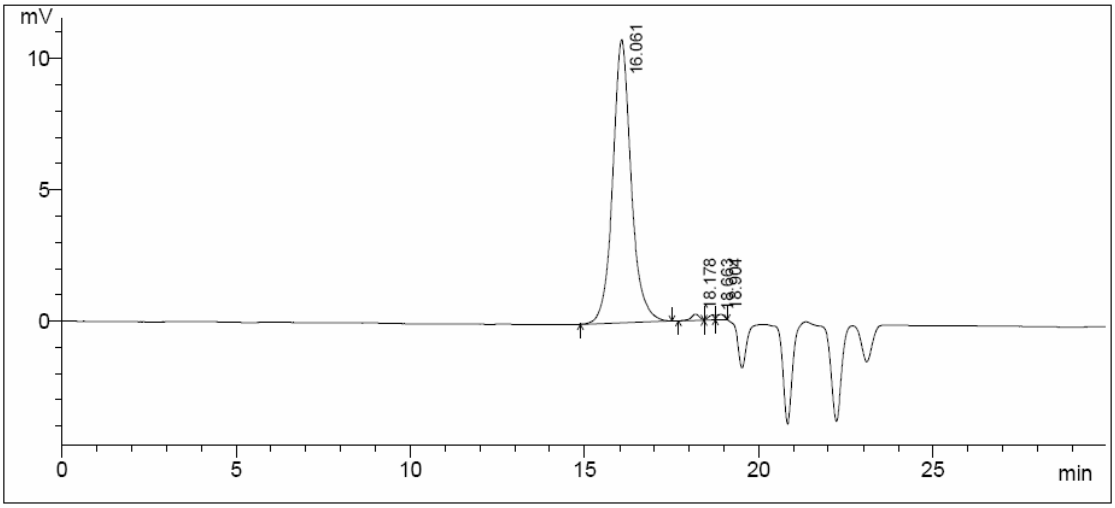


Figure II.2: Chromatogramme SEC du copolymère dibloc D_3

.

II.2.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage a été utilisée pour montrer l'influence de la structure des copolymères (linéaire ou étoile) sur leur caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion) et leur morphologie (taux de cristallinité). Des capsules en aluminium contenant environ 10 mg de polymère sont soumises à deux rampes de température successives, sous hélium, à une vitesse de 10°C/min. Les thermogrammes ont été enregistrés lors du deuxième passage entre -150 et 150°C. Pour une meilleure interprétation des résultats DSC nous avons également procédé et à la caractérisation des homopolymères PCL et PDMS.
Pour tous les copolymères synthétises, sur les thermogrammes DSC on observe, la présence d'une température de transition vitreuse et de deux pics endothermiques: le premier correspond au pic de fusion de la partie PDMS et le second correspond au pic de fusion de la partie PCL (Figure II.3).
A partir de ces pics, nous obtenons l'enthalpie de fusion du polymère et ainsi nous pouvons calculer le taux de cristallinité (χ) de la PCL et du PDMS. Le taux de cristallinité est égal au

rapport de l'enthalpie de fusion du polymère étudié sur l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (qui est pour la PCL 142 J/g[22] et pour le PDMS 63,4 J/g[23]).

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

Les températures, les enthalpies de fusion et les taux de cristallinité des copolymères sont regroupés dans le tableau II.2.

Si nous examinons les températures de fusion des deux blocs, il apparaît que la température de fusion du PDMS est diminuée dans les copolymères par rapport à l'homopolymère. Cela pourrait être expliqué par le fait que le PDMS est un polymère très flexible avec une grande mobilité de chaîne, et donc sa capacité à cristalliser est perturbée par la présence de blocs PCL. Au contraire, pour les blocs PCL la température de fusion augmente par rapport à l'homopolymère et l'organisation de chaînes PCL est favorisée.

Si on regarde l'évolution de la cristallinité des blocs PCL (dans les copolymères à blocs linéaire) en fonction de la teneur en PDMS, il est évident que la cristallinité de la PCL augmente à mesure que la teneur en PDMS augmente, comme le montre le tableau II.2. Ce résultat suggère que les chaînes PDMS jouent un rôle majeur dans la cristallisation des blocs PCL.

Plus précisément, le PDMS agit comme co-agent de cristallisation pour les chaînes PCL. Cette hypothèse est étayée par le fait que l'enthalpie de fusion des blocs PCL est toujours plus grande que la l'enthalpie de fusion de l'homopolymère PCL.

En contrepartie, les copolymères en étoile $(PCL)_2$-PDMS montrent un taux de cristallinité de la PCL plus bas que les copolymères linéaires PDMS-b-PCL, ce qui suggère que les points de ramification imposent une restriction sur la cristallisation de la PCL. Les bras PCL sont attachés à un point de jonction, donc, les mouvements des chaînes sont empêchés et leur capacité de cristallisation est diminuée [25,26].

Tableau II.2: Températures de fusion et cristallinité pour les copolymères

	%		Température de fusion, °C		Enthalpie de fusion, Jg^{-1}		Taux de cristallinité, %	
	PDMS	**PCL**	**PDMS**	**PCL**	**PDMS**	**PCL**	**PDMS**	**PCL**
PDMS	100	-	-41,2	-	15,2	-	24,0	-
PCL	-	100	-	50,3	-	109,8	-	77,3
D_1	89,80	10,20	-44,03	32,19	-41,18	-14,38	72,33	99,28
D_2	87,50	12,50	-44,37	39,56	-29,16	-17,61	52,45	99,21
D_3	68,65	31,34	-37,80	51,51	-27,94	-37,49	64,19	84,24
D_4	61,25	38,75	-40,46	54,94	-23,69	-43,66	61,00	79,34
D_5	48,51	51,48	-42,81	57,28	-17,92	-47,06	58,26	64,37
D_6	40,16	59,83	-42,30	58,40	-14,35	-53,09	56,35	62,48
D_7	31,81	68,18	-48,70	62,78	-10,73	-64,75	53,20	66,87
T_1	58,30	41,70	- 43,50	64,59	-14,92	-130,81	23,51	92,11
T_2	54,10	45,90	- 46,65	63,68	-5,84	-121,11	9,11	85,34
T_3	78,20	21,80	- 40,13	58,99	-24,31	-113,94	38,42	80,21
T_4	67,10	32,90	- 40,72	64,32	-30,00	-118,63	47,33	83,52
E_1	36,79	63,21	-49,54	61,75	-4,21	-76,43	18,04	85,15
E_2	26,23	73,77	-44,25	47,26	-9,12	-72,73	54,84	69,42
E_3	13,34	86,66	-41,17	63,99	-5,34	-82,42	63,18	66,97

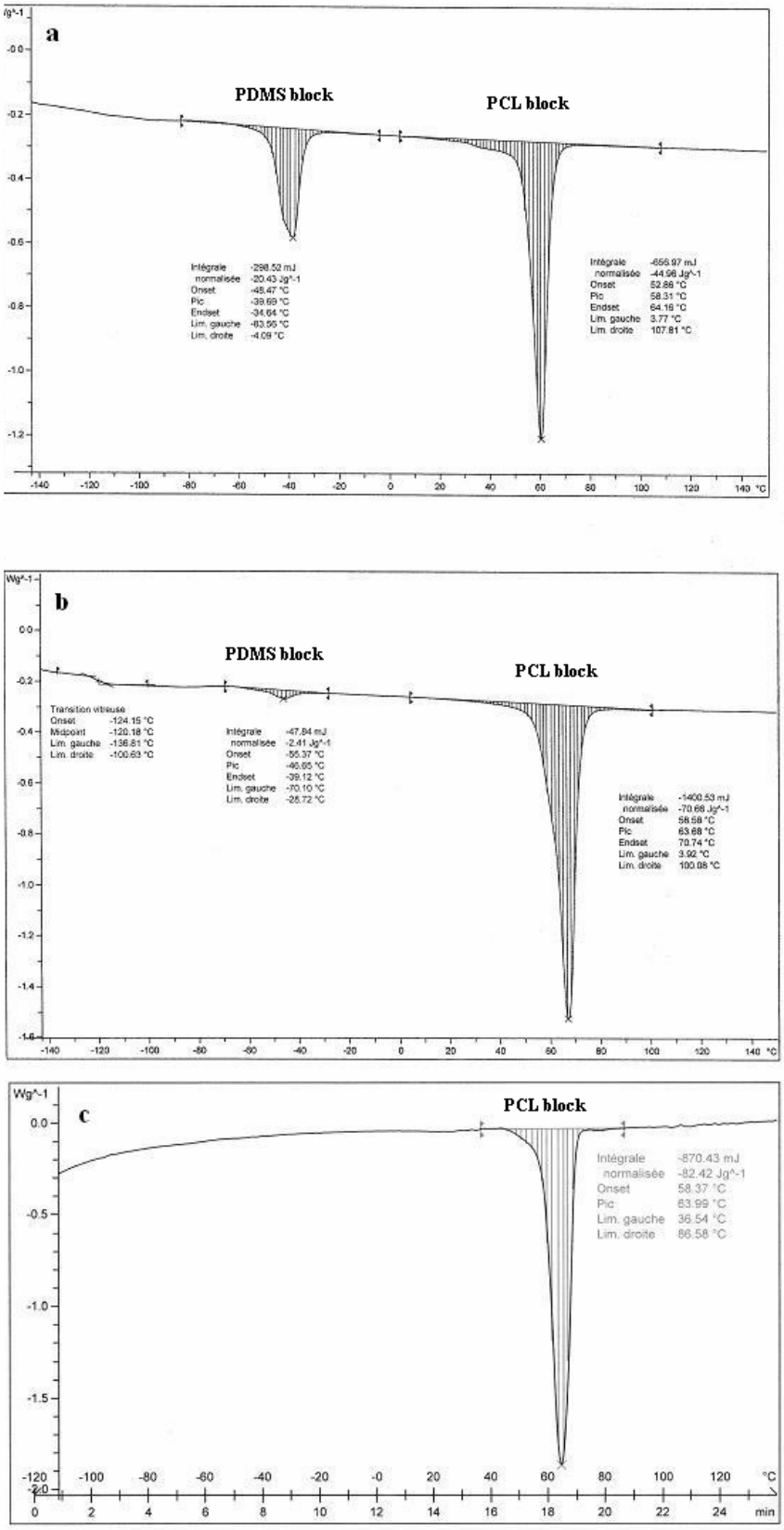


Figure II.3 : Thermogrammes caractéristiques d'un copolymère (a) dibloc PCL-b-PDMS (D_5), (b) tribloc PCL-b-PDMS-b-PCL (T_2) et en étoile (c) $(PCL)_2$-PDMS (E3)

II.2.4. Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour confirmer la structure (par l'identification de certains types de liaisons et de groupes fonctionnels) et les caractéristiques morphologiques (taux de cristallinité des blocs) de copolymères synthétisés.

Sur la figure II.4, sont présentés les spectres infrarouges obtenus dans le mode de transmission pour les homopolymères PCL et PDMS ainsi que pour l'un des copolymères (D_5).

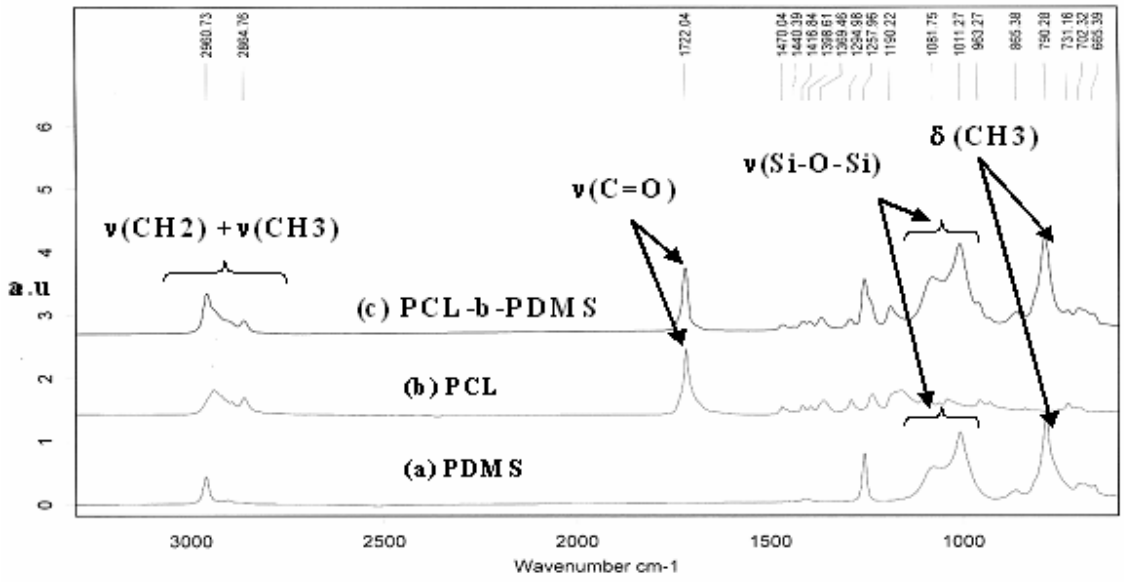


Figure II.4: Spectres FTIR de a) PDMS, b) PCL et c) PCL-b-PDMS (D_5)

Sur la base de la figure II.4, on peut décrire la réponse infrarouge de chaque polymère. Pour l'homopolymère PCL nous pouvons identifier les groupes caractéristiques de PCL tels que le carbonyle ν(C=O) à 1727 cm^{-1}, le CH_2 symétrique et asymétrique: $\nu as(CH_2)$ à 2949 et $\nu as(CH_2)$ à 2865 cm^{-1}, ainsi que les liaisons C-O et C-C : νcr (phase cristalline) à 1293 et νam (phase amorphe) à 1157 cm^{-1} [27-34]. Nous devons souligner le fait que l'intensité de la bande cristalline à 1293 cm^{-1} est en bon accord avec le taux de cristallinité élevé (77%) de l'homopolymère PCL calculé par DSC.

Pour l'homopolymère PDMS le spectre l'infrarouge montre toutes les bandes généralement liées à la présence de siloxanes: $\nu as(CH_3)$ à 2906 cm^{-1}, $\nu s(CH_3)$ à 2962 cm^{-1}, δs (Si (CH_3)) à 1257 cm^{-1}. Deux bandes adjacentes situées autour de 1009 et 1079 cm^{-1} sont attribuées à la liaison νas(Si-O-Si) [35].

Avant d'analyser le spectre FTIR du copolymère D_5 on peut mentionner que pour toutes les autres compositions, la même forme générale du spectre est observée, mais avec des différences d'intensités des bandes en bonne corrélation avec la composition ainsi que le taux de cristallinité dans les différents échantillons. Comme on peut le voir dans la figure II.4, la réponse infrarouge du copolymère D_5 est la somme des spectres infrarouges obtenus pour les homopolymères PCL et PDMS car les caractéristiques des bandes propre à chaque polymère sont présentes, ce qui est attendu par la formation du dibloc dont la structure est déjà confirmée. La correspondance entre la composition et l'intensité des bandes peut être facilement révélée lors de la comparaison des différents spectres de dibloc et tribloc, comme le montre la figure II.5.

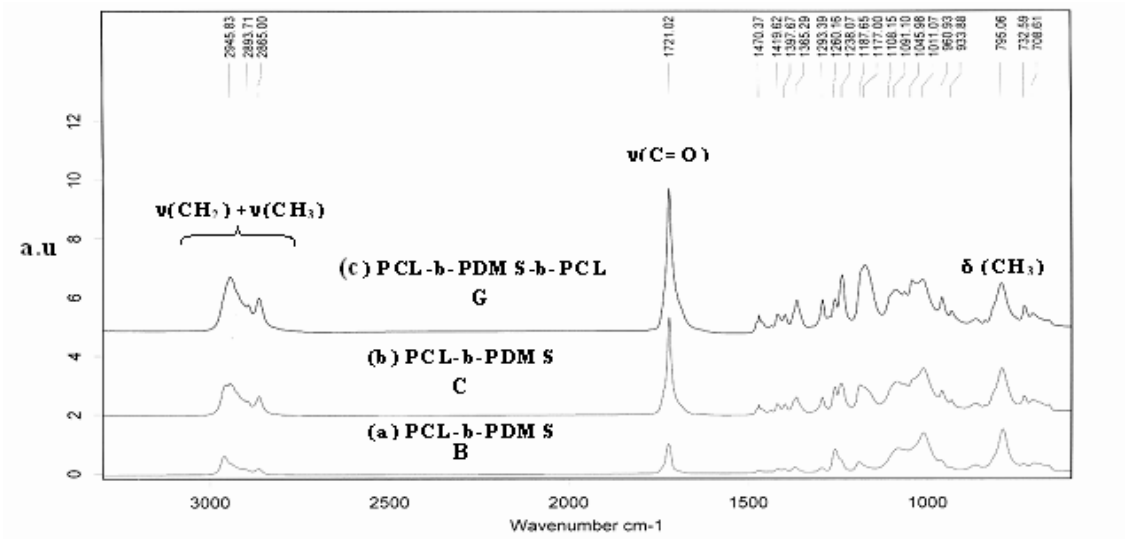


Figure II.5: Spectres FTIR de a) PCL-b-PDMS (D_5), b) PCL-b-PDMS (D_7) et c) PCL-b-PDMS-b-PCL (T_4)

L'analyse des spectres FTIR enregistrés pour les copolymères diblocs PCL-b-PDMS, montre que la bande d'absorption caractéristique du groupe carbonyle est décalée (à 1722 cm^{-1}) par rapport à la bande d'absorption FTIR de la PCL (1727 cm^{-1}). Ce déplacement peut être attribué aux interactions entre ce groupe carbonyle et d'autres groupes fonctionnels de ces polymères.
Pour calculer le taux de cristallinité de bloc PCL on étudie les aires des pics caractéristiques de la phase cristalline (1295cm^{-1}) et ceux de la phase amorphe (1157cm^{-1}) de la PCL. L'étude de la cristallinité n'est possible que pour les triblocs. En effet, pour les diblocs, le pic à 1157cm^{-1} n'est pas isolable.
Pour calculer la cristallinité, on utilise la loi de Beer-Lambert [36]: A = ε x l x C.
Avec ε : coefficient d'absorption ; l : épaisseur de la pastille ; C : concentration
Cette équation est valable pour la zone amorphe et pour la zone cristalline.

Ainsi on a $C_{crist} = \frac{A_{crist}}{\varepsilon_{crist} x\, l}$ et $C_{am} = \frac{A_{am}}{\varepsilon_{am} x\, l}$. La cristallinité est définie par $\chi_c = \frac{C_{crist}}{C_{crist} + C_{am}}$

Donc on a $\chi_c = \frac{A_{crist}}{A_{crist} + \left(\frac{\varepsilon_{crist}}{\varepsilon_{am}}\right) x\, A_{am}}$; $k = \left(\frac{\varepsilon_{crist}}{\varepsilon_{am}}\right) = 0{,}95$ (calculé grâce à la DSC ou déterminé dans la littérature). En effectuant des déconvolutions sur les spectres des copolymères triblocs on obtient les résultats présentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Résultats déconvolutions et cristallinités des copolymères triblocs

Copolymères	**Aire pic 1295 cm^{-1}**	**Aire pic 1157 cm^{-1}**	**PCL, %**	**χ_c, PCL FTIR (%)**	**χ_c, PCL DSC (%)**
T_1	2,034828	0,359458	41,70	85,60	62,70
T_2	1,597032	0,094329	45,90	94,70	56,07
T_3	4,490961	1,295606	21,80	78,50	52,11
T_4	0,120800	0,023054	32,90	84,60	49,87

Les taux cristallinité calculés par infrarouge sont comparables à ceux obtenus par DSC. Les petites différences peuvent être dues aux erreurs lors des déconvolutions.

II.2.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est une technique analytique qui a été utilisée pour obtenir des informations sur la topologie de surface des copolymères synthétisés. Nous avons obtenu des images AFM d'un film de l'homopolymère PCL et des nos différents copolymères après un recuit de dix minutes à 83°C (Figure II.6).
Pour la PCL, nous obtenons des sphérolites d'un diamètre caractéristique ≈ 10 µm.
Pour le cas des copolymères, nous n'obtenons pas de sphérolites mais une superposition lamellaire plane et non radiale d'épaisseur caractéristique ≈ 25 nm.

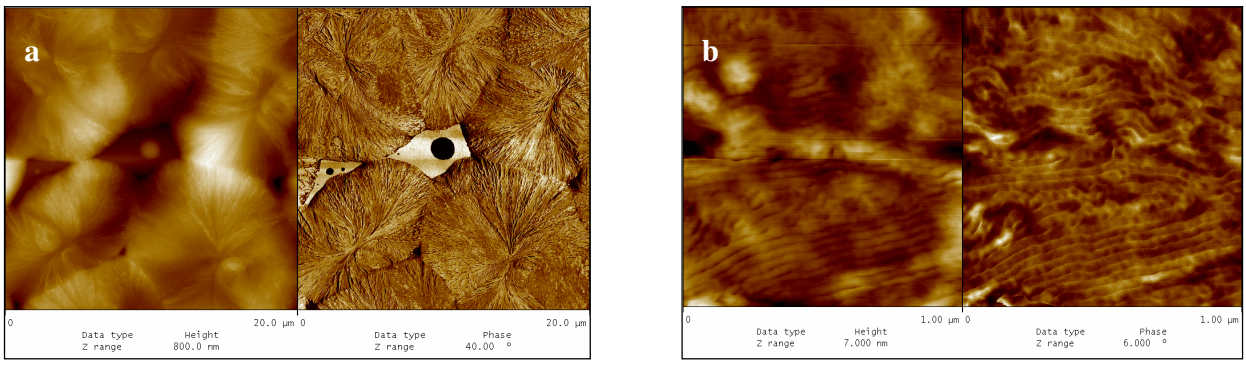


Figure II.6 : Images AFM d'un film de (a) PCL homopolymère et (b) copolymère dibloc D_4

Ce mode de cristallisation, du type « superposition de lamelles », est caractéristique des systèmes copolymères à blocs nanostructurés. De tels empilements lamellaires sont également observés à partir de copolymère cristallisé en solution, proche de l'équilibre thermodynamique, conduisant à une augmentation du taux de cristallinité.
Ainsi, l'augmentation de la teneur en PDMS au sein du copolymère dibloc ou tribloc entraîne un changement de la morphologie cristalline induite par un confinement des séquences PCL dont le taux de cristallinité augmente. Cela corrobore les résultats obtenus en DSC car nous passons d'un taux de cristallinité de 77% pour la PCL pure à 82% pour le dibloc D_4 (% PCL = 38,6%).
Les images AFM confirment que dans le procédé de cristallisation des deux blocs il y a une influence mutuelle.

II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique a balayage fournit des informations sur la morphologie de surface des polymères, permettant une vision claire de la structure générale de l'échantillon.
Comme nos pouvons le constater, pour les copolymères diblocs nous obtenons des images MEB qui montrent une structure sous forme de feuillets avec une distance entre les feuillets d'environ 250 nm. Pour les copolymères triblocs, on obtient aussi des superpositions en feuillets. Cependant, par rapport aux diblocs, la surface observée possède un aspect fondu (Figure II.7).

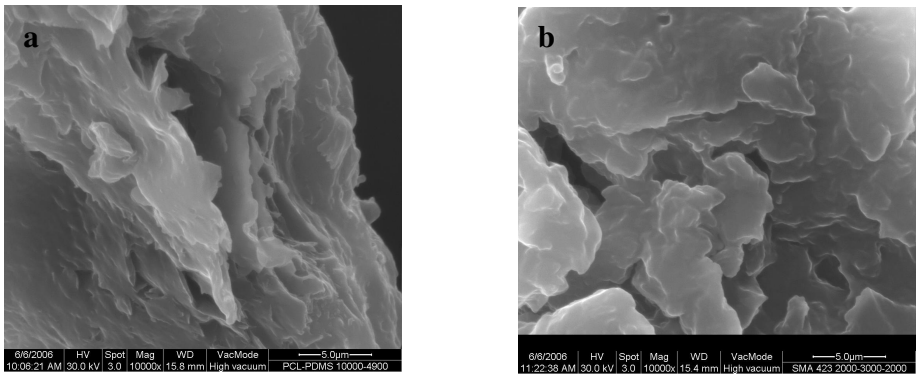


Figure II.7: Images AFM d'un film de (a) copolymère dibloc D_7 (b) copolymère tribloc T_3

II.3. UTILISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE $(PCL)_2$-PDMS

Les copolymères à blocs synthétisés ont été utilisés comme :

- agents modifiants de surface de mélanges PVC/PCL, en étudiant tout particulièrement les propriétés d'hémocompatibilité à ces mélanges sans changement important dans les propriétés mécaniques du PVC;
- stabilisants d'émulsions huile/huile. Des applications en cosmétiques peuvent etre envisagées pour ce type d'émulsions, du fait de la biocompatibilité de la PCL et du PDMS.

II.3.1. UTILISATION DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-PCL COMME AGENTS MODIFIANTS DE LA SURFACE DE MELANGES DE POLYMERES

Le poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC) est un polymère thermoplastique, amorphe, linéaire, d'un grand intérêt commercial [37]. Quand il est plastifié, le PVC présente des propriétés intéressantes permettant des applications dans le domaine biomédical (tubes de sang pour l'hémodialyse, tubes endotrachéales, cathéters, lentilles de contact, gants, ainsi que dans l'emballage pour l'entreposage des médicaments) [38,39].
Un grand nombre de plastifiants peuvent être utilisés pour plastifier le PVC, mais la classe des esters de l'acide phtalique, principalement de di (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP), est largement utilisée pour les dispositifs médicaux en raison de leur coût réduit et de leur large domaine d'utilisation [40]. Ces plastifiants ne sont pas liés de manière covalente au polymère et ils peuvent migrer. Un autre risque concerne les interactions entre le DEHP et certaines substances qui sont contenues dans les fluides en contact avec le PVC plastifié [41]. La migration des médicaments dans les plastiques peut conduire à une concentration allant au-dessous du niveau thérapeutique. Un moyen efficace de résoudre ce problème est le recours à des plastifiants polymères au lieu de

ceux de masse molaire faible. Cette méthode est basée sur le fait que les plastifiants polymères présentent une faible volatilité, une haute résistance à l'extraction et une faible migration à haute température [42].
Parmi les plastifiants polymères qui peuvent être utilisés pour le PVC, les polyesters aliphatiques sont d'un grand intérêt, en particulier la poly (ε-caprolaclone) (PCL) [22]. Pour conférer l'hémocompatibilité du PVC il peut être ajouté à ces mélanges des polysiloxanes, en particulier le poly(dimethylsiloxane). Les PDMS ont des propriétés très intéressantes, mais ils possèdent une tension de surface très faible et des paramètres de solubilité très faibles, étant non-miscibles avec un grand nombre de polymères organiques. En raison de leur incompatibilité et de leur activité de surface, lorsque les siloxanes sont mélangés avec des polymères organiques, l'interface air-polymère de ces systèmes qui en résultent est dominée par la faible énergie de surface du siloxane [19-21]. Par conséquent, les homopolymères siloxanes peuvent fournir une modification temporaire de la surface du mélange. Un moyen efficace d'augmenter la compatibilité de ces mélanges est de former des copolymères à blocs à base de siloxanes avec d'autres polymères. Ces copolymères présentent les propriétés intéressantes des siloxanes et en plus, les propriétés mécaniques des polymères organiques avec lesquels ils sont combinés [18]. Par conséquent, les segments organiques agissent comme des «groupes d'ancrage» pour les blocs de siloxane et ainsi peuvent assurer la permanence de la modification de la surface.
Parmi les copolymères à base de PDMS et PCL, les copolymères à blocs PCL-b-PDMS présentent un grand intérêt, car ils combinent les caractéristiques de modification de la surface assurée par le PDMS avec l'effet de compatibilisation de la PCL.
Dans ce travail, des copolymères diblocs PCL-b-PDMS ont été mélangés avec des homopolymères PVC et PCL et la miscibilité et les propriétés de surface de ces mélanges ont été étudiées par différentes techniques (spectroscopie infrarouge, angle de contact de mesures, calorimétrie différentielle à balayage et microscopie à force atomique).

II.3.1.1. PREPARATION DES FILMS

Les mélanges de polymères ont été préparés dans du THF avec une concentration massique en polymère de 5%. Les solutions ont été versées dans des moules en téflon et le THF a été évaporé lentement à température ambiante. Les films ont été ensuite séchés dans un four sous vide pendant deux jours à 40°C.
Des films de PVC/PCL avec un pourcentage massique de PCL de 40% ont été synthétisés. Une quantité variable de copolymères PDMS-b-PCL a été ajoutée à ces films afin d'étudier l'éventuelle migration en surface du bloc PDMS et de vérifier la compatibilité du bloc PCL avec le PVC.
Dans les mélanges ternaires, la teneur en PVC a été maintenue constante (60%) et une partie de la PCL (4, 8, 12, 16 et 20%) a été remplacée par le copolymère PCL-b-PDMS (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Composition des échantillons

	PVC (%)	**PCL (%)**	**PCL-b-PDMS (%)**
D_0-0	60	40	-
D_i-1	60	36	4
D_i-2	60	32	8
D_i-3	60	28	12
D_i-4	60	24	16
D_i-5	60	20	20

D_i – code de copolymères diblocs (Tableau II.1)

II.3.1.2. CARACTERISATION DES FILMS

Ces différents films ont ensuite été caractérisés par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), par Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR), par Mesures d'angles de contact (Mouillabilité) et par Microscopie à Force Atomique (AFM).

II.3.1.2.1. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Cette méthode de caractérisation a été utilisée pour confirmer l'existence d'interactions dans les mélanges PVC / PCL / PCL-b-PDMS et mettre en évidence la migration des blocs PDMS à la surface des films obtenus à partir de ces mélanges.
Les deux faces (*a* et *b*) de tous les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La face « *a* » correspond à la face qui a été contre le moule en téflon (cf. partie synthèse, préparation des films) et la face « *b* » est la surface qui a été en contact avec l'air. A titre d'illustration, le spectre obtenu pour l'échantillon D_4-1 sur la face « a » est présenté sur la figure II.8.

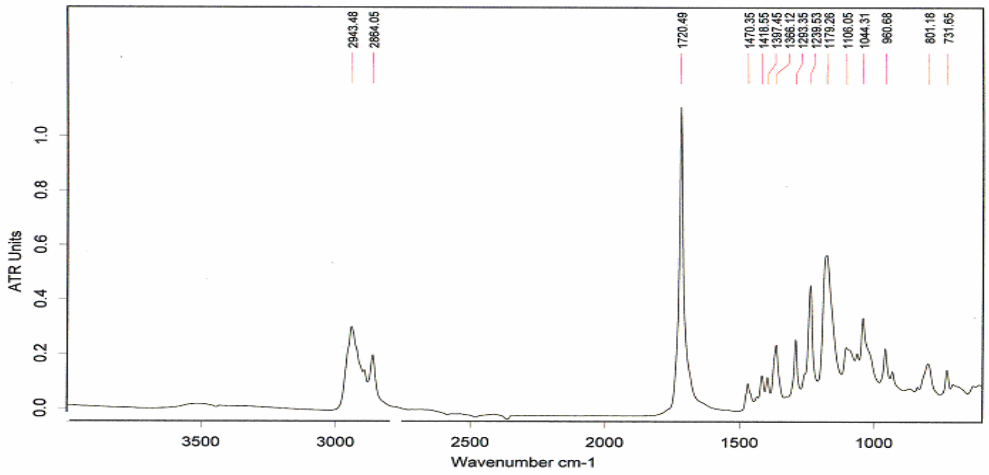


Figure II.8 : Spectre infrarouge obtenu pour le mélange D_4-1 sur la face a

Dans le tableau II.5 sont regroupés les bandes caractéristiques des différents constituants.

L'analyse de ces spectres montre qu'ils présentent tous les bandes d'absorption caractéristiques des polymères entrant dans la composition du mélange analysé. Lorsque l'on se réfère uniquement à la bande d'absorption caractéristique du groupe carbonyle, il est constaté que pour le mélange PVC / PCL / PCL-b-PDMS la bande CO apparaît à une fréquence inférieure (1717,5 cm^{-1}) que pour le copolymère tout seul (1722 cm^{-1}) (Figure II.8).
La fréquence la plus élevée observée pour la liaison Si-O-Si montre que les blocs PDMS ont tendance à migrer à l'interface air-polymère.

Tableau II.5 : Bandes caractéristiques du PVC, de la PCL et du PDMS

Position (cm^{-1})	**Vibration**
2943	Stretching asymétrique (CH)
2864	Stretching symétrique (CH)
1720	stretching (C=O)
1470	Cisaillement déformation (CH_2)
1418	Cisaillement asymétrique (CH_3)
1397	Cisaillement symétrique (CH_3)
1366	C-O et C-C stretching dans la phase cristalline PCL
1293	Cisaillement symétrique (CH)
1239	Stretching asymétrique (C-O-C)
1179	Stretching (OC-O)
1106	Stretching symetrique (C-O-C)
1044	stretching asymétrique (Si-O-Si)
961	Stretching (Si-OH)
801	Stretching (C-Cl)
732	Stretching symétrique (Si-O-Si)

Dans une tentative de montrer que la migration du PDMS est préférentielle sur l'une des faces, les intensités rapportées à la quantité réelle des deux faces de chaque constituant ont été calculées (Tableau II.6). La bande à 2943 cm^{-1} (CH) a été choisie comme référence. Pour chaque constituant, nous avons choisi un pic caractéristique qui est propre à ce constituant (pour le PVC, il s'agit du pic à 801 cm^{-1} , pour la PCL, il s'agit du pic à 1720 cm^{-1} et pour le PDMS, il s'agit du pic à 1044 cm^{-1}).

L'analyse de ces résultats indique que les intensités relatives pour les trois polymères du mélange ont un degré élevé de dispersion, ce qui permet les conclusions suivantes:

- les intensités relatives calculées pour le PDMS sont plus élevées que celles obtenues pour le PVC et la PCL, montrant ainsi que les blocs PDMS ont tendance à migrer vers les deux faces des films PVC/PCL/PCL-b-PDMS;
- les intensités relatives calculées pour la PCL et le PVC ont des valeurs proches pour les deux faces des films analysées;
- dans le cas du PDMS, les intensités relatives calculées pour la face *b* sont, dans la plupart des cas, plus élevées que celles calculées pour la face *a*. En conséquence, on peut conclure que la tendance des blocs PDMS à migrer est plus élevée pour la surface en contact avec l'air (face b).

Tableau II.6: Intensités des pics caractéristiques de chaque constituant rapportées à la quantité réelle de chaque constituant

	Intensité pic PCL (C=O)		**Intensité pic PVC (C-Cl)**		**Intensité pic PDMS (Si-O-Si)**	
	Face b	***Face a***	***Face b***	***Face b***	***Face a***	***Face b***
D_1-1	10,7	9,92	1,48	0,79	37,2	24,7
D_1-2	6,1	6,7	7,4	6,5	33,0	31,4
D_1-3	7,6	7,6	7,4	6,5	33,0	31,4
D_1-4	11,2	10,4	2,3	1,6	10,2	8,5
D_1-5	12	11	4	8	12,5	21,7
D_2-1	1,25	10,6	0,15	1,6	8,0	37,0
D_2-2	10,4	11,4	1,2	1,4	18,1	18,1
D_2-3	12	17,7	2	3,7	13,6	24,2
D_2-4	13,6	12,7	2,4	2,4	11,6	12,0
D_2-5	13	12,8	3,2	4,4	11,5	16,0
D_3-1	7,7	7,7	0,75	0,75	31,2	31,2
D_3-2	10,6	11,9	0,6	1,4	15,6	5,7
D_3-3	13	17,6	0,73	1,61	11,7	16,6
D_3-4	9,2	14,1	3,6	3,7	17,8	19,6
D_3-5	11,8	10,3	6,7	8,6	26,2	66,3
D_4-1	10,2	10	0,9	0,6	46,5	36,7
D_4-2	8,2	12,3	1,1	2	17,0	15,4
D_4-3	7,7	7,5	2,2	2,1	18,0	16,2
D_4-4	8,7	11,2	3,3	3,7	20,6	22,3
D_4-5	11,2	10,6	5,9	5,6	24,5	23,3
D_5-1	6,4	6,6	6,6	7,3	240	191,0
D_5-2	9,2	9,9	1,6	4	45,5	70,0
D_5-3	5,11	8,6	1,3	1	13,5	14,3
D_5-4	/	/	/	/	/	/
D_5-5	11	18,2	0,8	1,3	11,6	14,6
D_6-1	1,2	16,9	0,9	1,2	64,7	133,0
D_6-2	46	17	5,3	1,5	18,6	75,0
D_6-3	7,6	5,9	0,9	2,1	24,6	22,7
D_6-4	/	/	/	/	/	/
D_6-5	7	8,3	0,7	0,8	11,2	12,0
D_7-1	4	10,5	0,7	0,5	76,0	81,0
D_7-2	5,2	9	0,8	0,7	40,0	43,2
D_7-3	/	/	/	/	/	/
D_7-4	/	/	/	/	/	/
D_7-5	/	/	/	/	/	/

II.3.1.2.2. Mesures d'angles de contact (Mouillabilité)

La valeur des angles de contact nous permettra de déterminer l'énergie de surface des différents échantillons et ainsi de discuter de la migration éventuelle du PDMS vers la surface. Des gouttes d'eau (liquide polaire) ont été déposées sur les échantillons ainsi que des gouttes d'α-bromonaphtalène (liquide apolaire). Les mesures sur les deux faces de chaque échantillon ont été effectuées (Tableau II.7). Pour d'avoir un élément de comparaison des mesures d'angles de contact ont été effectuées sur un échantillon de PVC seul et sur l'échantillon de PVC/PCL. Les mesures n'ont pas été effectuées sur la PCL seule car celle-ci était trop friable sous forme de films.

Tableau II.7: Valeurs des angles de contact

	Eau		**α-bromonaphtalène**	
	Face a	***Face b***	***Face a***	***Face b***
PVC	-	88,4	-	34,1
D_0-0	-	100,0	-	35,6
D_2-1	100,3	100,5	37,2	27,8
D_2-3	102,6	103,3	31,7	27,4
D_2-5	106,0	107,3	33,0	24,0
D_5-1	97,3	99,9	28,0	32,2
D_5-3	101,7	102,2	23,8	27,5
D_5-5	104,6	105,6	20,0	22,2
D_7-1	94,6	97,6	24,3	27,1
D_7-3	94,0	102,6	25,4	25,4
D_7-5	94,5	104,8	22,2	21,5

Les valeurs d'angles de contact obtenus avec l'α-bromonaphtalène sont plus faibles que celles obtenues avec des gouttelettes d'eau, ce qui prouve le caractère lypophile (hydrophobe) des films, ce qui indique une surface de type "silicone like". Pour les deux côtés des films analysés, les valeurs des angles de contact avec l'eau sont proches de celles donnés dans la littérature pour le PDMS (105 ° C [18]), ce qui prouve que les deux surfaces sont riches en PDMS.
Pour tous les mélanges, l'angle de contact a des valeurs pour la face *a* plus élevées que celles de la face *b*. Cela prouve la préférence du PDMS à migrer vers la surface en contact avec l'air. Nous avons observé l'augmentation des angles de contact avec l'augmentation de la proportion de copolymère PCL-b-PDMS dans le mélange. L'augmentation de la masse molaire des blocs PCL a, comme résultat, la diminution de la teneur en PDMS dans le mélange, impliquant une diminution des angles de contact avec l'eau.
Les valeurs de l'angle de contact avec l'α-bromonaphtalène confirment les résultats obtenus avec l'eau. Pour l'α-bromonaphtalène, les angles de contact obtenus pour la face *a* sont plus élevés que ceux obtenus pour la face *b*. Cela indique que la face *b* est plus riche en PDMS que la face *a*, ce qui prouve la préférence du PDMS à migrer vers la surface en contact avec l'air. Les angles de contact pour l'α-bromonaphtalene, pour les deux faces des films, diminuent avec l'augmentation de la teneur en PDMS dans les mélanges.
On peut conclure que les blocs PDMS ont une tendance à migrer vers la surface et cette migration est préférentielle vers la face en contact avec l'air. De plus, l'hydrophobie augmente avec

l'augmentation de la teneur en PDMS dans les mélanges. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par analyses FTIR.

II.3.1.2.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC nous permettra de déterminer la température de transition vitreuse ainsi que la cristallinité des parties PCL et PDMS de nos polymères. Cette technique a été utilisée pour déterminer l'influence de la longueur des blocs PCL sur les caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse-Tg, température de fusion et l'enthalpie de fusion- Tf, ΔH) et morphologiques (taux de cristallinité, Xc) des films obtenus.
Les diagrammes DSC ont été enregistrés à deux rampes de température successives, sous azote, entre –120 et 140 °C, à une vitesse de 10°C/min.
Dans la figure II.9, sont présentés les thermogrammes DSC obtenus pour les homopolymères PVC et PCL ainsi que pour l'un des copolymères dibloc (D_5) et pour les mélanges PVC/PCL (60/40) et PVC/PCL/PCL-b-PDMS (60/28/12) – (D_2-3).
L'analyse DSC du PVC, polymère de structure semicristalline, montre seulement la présence d'une température de transition vitreuse à 86,7 ° C. Pour la PCL, l'analyse DSC montre la présence d'une température de transition vitreuse à -61,9 ° C, ainsi qu'un pic endothermique correspondant à la température de fusion (Tf) à 56,4 ° C. Le thermogramme DSC pour le mélange PVC/PCL montre une seule Tg, à 1,8 ° C et un pic endothermique avec une Tf de 60,8 °C. La présence d'une seule Tg, plus basse que la Tg du PVC, indique clairement que la PCL (qui est compatible avec le PVC) agit comme plastifiant pour le PVC et prouve la miscibilité PCL/PVC.
La présence du pic endothermique ainsi que la température de fusion proche de celle de la PCL pure indique que seulement une partie de la PCL joue le rôle de plastifiant pour le PVC [42]. La différence de 4,4 ° C entre les Tf des structures cristallines de la PCL pure et la Tf du mélange PVC/PCL peut être expliqué par le fait que la structure cristalline de la PCL est modifiée lorsqu'elle est mélangée avec le PVC.
Cela signifie que, en réalité, le mélange PCL/PVC montre une morphologie biphasique (coexistence d'une phase homogène (le PVC plastifié par la PCL) et d'une phase cristalline de la PCL).
Le thermogramme DSC pour le mélange PVC/ PCL/PCL-b-PDMS montre deux Tg et deux pics endothermiques de fusion. La Tg se situe à -120,3 ° C et correspond au PDMS, tandis que celle à -1,71 ° C correspond à celle de PVC plastifié (par la PCL). Cette Tg, inférieure à celle obtenue pour le mélange PVC/PCL (1,8°C), est la conséquence de la participation de PCL présent dans le copolymère à bloc comme plastifiant pour le PVC. Le pic endothermique à -39,3 ° C correspond au PDMS, et celle à 54,5 ° C correspond à la PCL.
Les caractéristiques thermiques obtenues par DSC montrent que le mélange PVC/PCL/PCL-b-PDMS est un matériau multiphasique, qui contient une phase de PVC plastifié par la PCL, une phase de copolymère PCL-b-PDMS (avec des domaines cristallins et amorphes) et une phase PCL (en majorité cristalline). Chacune de ces phases a sa propre influence sur les caractéristiques du matériau [43-46].
Sur les thermogrammes des mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS, une seule Tg est détectable. Les Tg théoriques (Tgt) ont été calculées d'après la loi des mélanges (équation Fox) [47]:

$$1/T_{gt} = \omega_1/T_{g1} + \omega_2/T_{g2}$$

où ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques du PVC et de la PCL ; $T_{g,1}$ - température de transition vitreuse du PVC et $T_{g,2}$ - température de transition vitreuse de la PCL.

Lors des calculs de Tg théoriques, nous n'avons pas tenu compte du PDMS car il est non miscible dans ce mélange.
Les Tg détectées sur ces thermogrammes et les T_{gt} sont reportées dans le tableau II.8.

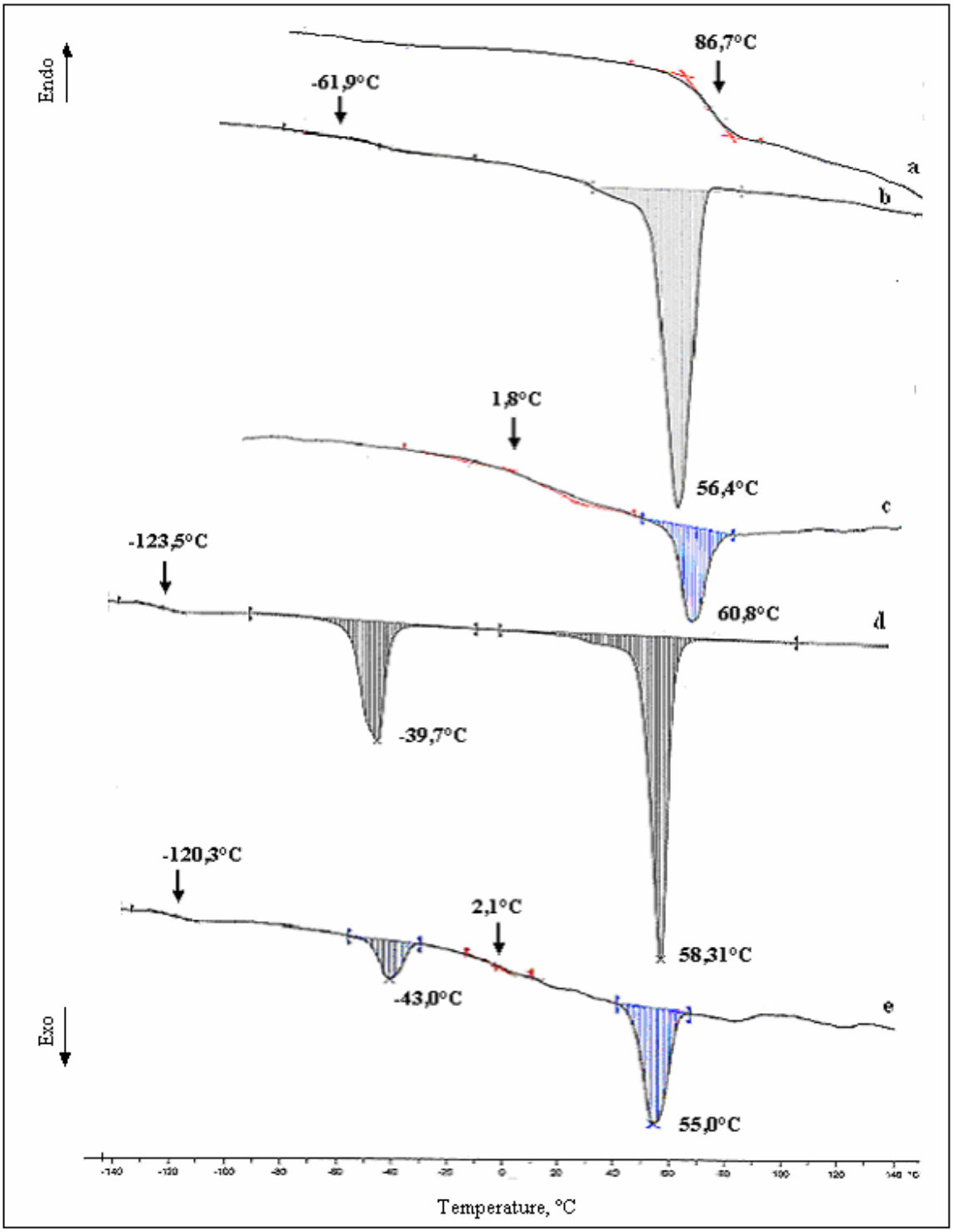


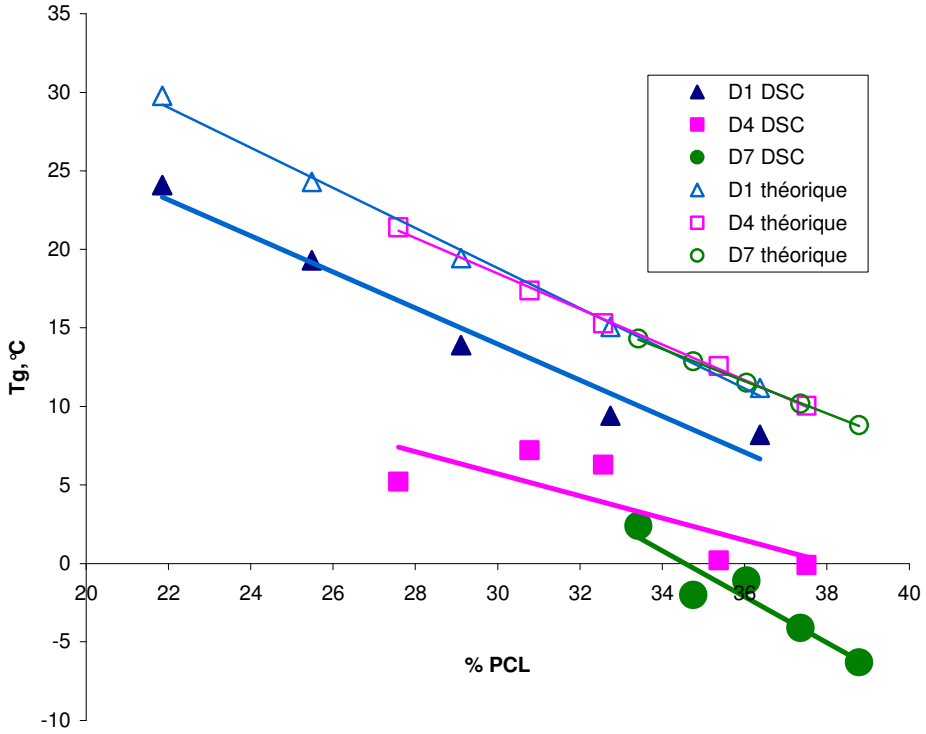
Figure II.9. Thermogrammes DSC de PVC (a), PCL (b), PVC/PCL (60/40) (c), PCL-b-PDMS D_4 (d) et PVC/PCL/PDMS-b-PCL (60/28/12) D_2-3 (e)

Tableau II.8: Températures de transition vitreuse des mélanges obtenues par DSC et calculées

	PCL, %	Tg (°C)	
		DSC	Calculée
D_0-0	40	1,8	7,65
D_1-1	36,37	8,2	11,18
D_1-2	32,74	9,4	15,07
D_1-3	29,11	13,9	19,43
D_1-4	25,48	19,3	24,29
D_1-5	21,85	24,1	29,77
D_2-1	36,67	4,9	10,86
D_2-2	33,35	7,9	14,39
D_2-3	30,03	12,1	18,28
D_2-4	26,71	22,4	22,59
D_2-5	23,38	20,5	27,41
D_3-1	37,15	3,0	10,39
D_3-2	34,31	4,8	13,33
D_3-3	31,47	2,1	16,56
D_3-4	28,63	6,3	20,05
D_3-5	25,79	8,7	23,85
D_4-1	37,51	-0,1	10,03
D_4-2	35,037	0,2	12,56
D_4-3	32.56	8,3	15,29
D_4-4	3,078	7,2	17,38
D_4-5	27,59	5,2	21,40
D_5-1	38,00	-10,1	9,55
D_5-2	36,00	-4,7	11,56
D_5-3	34,00	-3,4	13,67
D_5-4	32,00	-0,6	15,92
D_5-5	30,00	3,42	18,31
D_6-1	38,35	-10,4	9,20
D_6-2	36,7	-4,7	10,83
D_6-3	35,05	-4,5	12,55
D_6-4	33,41	-6,0	14,33
D_6-5	31,76	4,0	16,20
D_7-1	38,78	-6,3	8,80
D_7-2	37,36	-4,1	10,17
D_7-3	36,05	-1,1	11,50
D_7-4	34,75	-2,0	12,87
D_7-5	33,42	2,4	14,31

L'analyse des résultats présentés dans le tableau II.8 montre que la Tgt croit avec l'augmentation de la teneure en copolymère à blocs (à partir de Di-1, 4% à Di-5, 20%), en raison de la diminution de la teneur total en PCL dans les mélanges (homopolymères et PCL blocs). Les

mêmes résultats indiquent que la Tgt diminue avec l'augmentation de la masse molaire du bloc PCL (de D1-i, MnPCL = 500 à D7-i, MnPCL = 10500) (Figure II.10).



Figure

Figure II.10: Tg en fonction de la teneur en PCL dans les mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS

Les Tg obtenues par DSC sont inférieures à celles calculées théoriquement. Les Tg DSC sont toutes disperses, mais elles montrent la même tendance à la décroissance avec l'augmentation de la masse molaire du bloc PCL et également avec l'augmentation de la proportion de la PCL dans les mélanges.

Les données DSC sur la température de fusion (Tf) et le taux de cristallinité (Xc) pour la PCL et le PDMS sont indiqués dans le tableau II.9.

On peut observer que le pic endothermique caractéristique du PDMS n'apparaît pas sur les thermogrammes DSC pour les mélanges dont la masse molaire de la PCL dans les copolymères dépasse 3100 g / mol (37,51% du contenu total de PCL dans le mélange) . Cela prouve que, dans ce cas, les structures cristallines des copolymères sont détruites, lors du mélange avec le PVC et la PCL. Les Tf du PDMS (pour lequel le pic endothermique est visible) sont plus proches de la Tf de l'homopolymère PDMS (41,3°C). Cela signifie que la cristallisation du PDMS n'est pas modifiée lorsque les copolymères à blocs sont incorporés dans les mélanges.

Le pic endothermique correspondant à la PCL apparaît sur tous les thermogrammes DSC, avec des Tf proches de la Tf de l'homopolymère (56,4 °C). Cela signifie que la cristallisation de la PCL n'est pas modifiée de façon spectaculaire lorsque les copolymères à blocs sont incorporés dans les mélanges.

Tableau II.9: Températures de fusion et taux de cristallinité pour la PCL et le PDMS

	PCL, %	Température de fusion (Tf, °C)		Taux de cristallinité (Xc, %)	
		PDMS	PCL	PDMS	PCL
D_1-1	36,37	-41,5	55,7	48,23	15,64
D_1-2	32,74	-41,5	55,7	55,61	15,78
D_1-3	29,11	-42,9	56,1	56,34	13,35
D_1-4	25,48	-43,1	56,5	57,24	11,00
D_1-5	21,85	-42,4	52,9	55,18	8,41
D_2-1	36,67	-44,2	55,6	49,88	25,17
D_2-2	33,35	-43,7	55,5	45,37	21,75
D_2-3	30,03	-43,7	54,5	46,71	19,90
D_2-4	26,71	-44,5	53,7	44,77	15,92
D_2-5	23,38	-44,9	50,2	47,48	12,56
D_3-1	37,15	-45,9	56,0	24,99	19,86
D_3-2	34,31	-45,5	56,1	29,15	22,35
D_3-3	31,47	-43,0	55,0	13,51	24,27
D_3-4	28,63	-42,3	54,4	25,54	16,20
D_3-5	25,79	-44,0	-	35,65	-
D_4-1	37,51	-42,2	56,6	52,15	17,92
D_4-2	35,037	-42,4	56,4	41,65	29,00
D_4-3	32.56	-45,2	54,8	51,72	-
D_4-4	30,78	-46,0	55,0	36,41	28,55
D_4-5	27,59	-46,4	53,7	38,79	30,51
D_5-1	38	-	54,4	-	34,80
D_5-2	36	-	55,7	-	30,88
D_5-3	34	-	55,5	-	30,78
D_5-4	32	-	54,8	-	22,64
D_5-5	30	-	56,2	-	15,35
D_6-1	38,35	-	55,9	-	52,01
D_6-2	36,7	-	56,2	-	55,93
D_6-3	35,05	-	55,4	-	41,75
D_6-4	33,41	-	-	-	-
D_6-5	31,76	-	58,4	-	20,26
D_7-1	38,78	-	55,1	-	22,17
D_7-2	37,36	-	55,3	-	19,82
D_7-3	36,05	-	56,8	-	27,83
D_7-4	34,75	-	54,5	-	35,72
D_7-5	33,42	-	58,4	-	44,90

Les résultats montrent que le taux de cristallinité du PDMS et de la PCL dépend de la composition et de la quantité de copolymères à blocs dans le mélange. Lors de l'augmentation de la masse molaire du bloc PCL dans les copolymères à blocs, le taux de cristallinité du PDMS augmente.

Vu le degré élevé de dispersion du taux de cristallinité pour la PCL, il est difficile d'établir

l'influence de la quantité et la composition des copolymères à blocs sur cette caractéristique. On peut préciser que les taux de cristallinité de la PCL croisent avec l'augmentation de la masse molaire du PCL dans les copolymères à blocs.

II.3.1.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Pour mettre en évidence la migration des blocs PDMS dans les films vers la surface et pour caractériser la morphologie des mélanges, des images AFM ont été réalisées pour certains mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS (Figure II.11). Les clichés ont été effectués uniquement pour la face *b* des films, qui, selon les mesures FTIR et d'angle de contact, est la face la plus riche en PDMS.

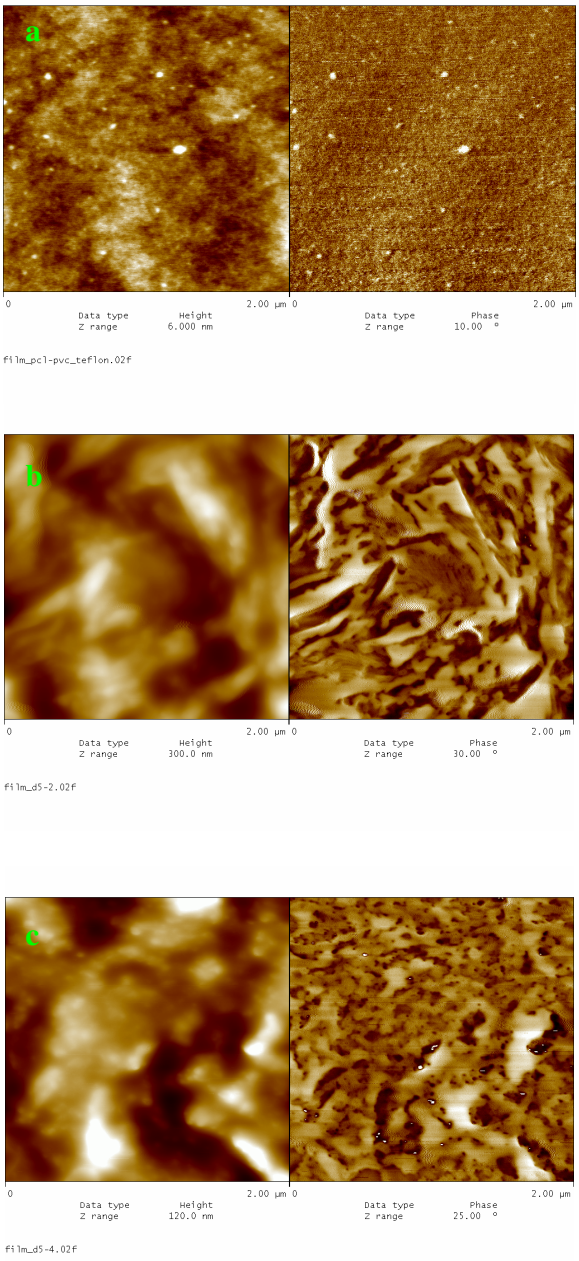


Figure II.11: Images AFM des mélanges D_0-0 (a), D_5-2 (b) et D_5-4 (c)

Les images présentées dans la figure II.11 montrent que le mélange PVC/PCL est caractérisé par un degré élevé d'homogénéité, ce qui confirme la compatibilité du PVC avec la PCL, cela montre egallement que la PCL agit comme plastifiant du PVC (Figure II.11a). Les mélanges deviennent hétérogènes par introduction de copolymères à blocs, en raison de l'incompatibilité du PDMS avec le PVC. Pour une même masse molaire du bloc PCL et en augmentant la teneur en copolymère à blocs, le degré d'hétérogénéité des mélanges augmente (Figure II.11b et II.11c). Pour un mélange avec le même contenu de copolymère à blocs, l'augmentation de la masse molaire de bloc PCL diminue l'hétérogénéité. Pour tous les mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS, les images AFM de phase sont différentes de celles de la surface, ce qui confirme la tendance du PDMS à migrer vers la surface du film.

II.3.2. UTILISATION DES COPOLYMERES PDMS-b-PCL COMME STABILISANTS D'EMULSIONS HUILE/HUILE

L'intérêt croissant porté aux copolymères à blocs dans différents domaines de la recherche scientifique est lié à leur structure moléculaire particulière qui leur attribue des propriétés uniques exploitables pour des applications industrielles.
L'auto assemblage de copolymères à blocs dans des solvants sélectifs est un phénomène bien connu et largement étudié. Par exemple, en milieu aqueux, la micellisation est généralement due à la présence de blocs complètement hydrophobes.
La micellisation des copolymères à blocs et leur efficacité en tant que stabilisants d'émulsions sont bien documentées dans la littérature. Les copolymères à blocs sont non seulement des stabilisants d'émulsions eau/huile et huile/eau, mais également d'émulsions non-aqueuses du type huile/huile, émulsions obtenues avec deux solvants organiques non miscibles et pour lesquelles le copolymère joue le rôle de stabilisant stérique[4-7].

Dans une première étape, nous avons examiné par diffusion dynamique de la lumière la micellisation de ces copolymères dans une huile de silicone non fonctionnalisée. Pour les copolymères PDMS-b-PCL de masses molaires comprises entre 5000 et 10000 g/mole on assiste à la formation de systèmes micellaires de diamètre hydrodynamique d'une trentaine de nanomètres.

Ces copolymères ont par ailleurs été étudiés en tant que stabilisants d'émulsions vinylpyrolidone (VP) (phase dispersée)/ PDMS non fonctionnalisée (phase continue). Des applications en cosmétologie peuvent être envisagées pour ce type d'émulsions huile/huile, du fait de la biocompatibilité de la PCL et du PDMS.

II.3.2.1. PREPARATION DES EMULSIONS

L'émulsion de départ est un système biphasique vinylpyrrolidone/poly(dimetylsiloxane) non fonctionnalisé (VP/PDMS). Les émulsions sont préparées sous agitation à l'ultraturax (500 tours/min), pendant 10 minutes. Nous avons préparé différentes émulsions du système VP/PDMS, dont la proportion volumique est 20/80. Ces émulsions ont été préparées en présence ou en absence de stabilisant. Comme stabilisants nous avons utilisé les copolymères dibloc PCL-b-PDMS et tribloc PCL-b-PDMS-b-PCL, précédemment synthétisés, dans différentes proportions (1, 2, 3 et 5%) (Tableau II.10).

Tableau II.10. Contenu en copolymères dans les émulsions VP/PDMS (v/v 20/80) préparées

	Copolymère, %
D(T)i-0	0
D(T)i-1	1
D(T)i-2	2
D(T)i-3	3
D(T)i-5	5

D- copolymères diblocs; T- copolymères triblocs

II. 3.2.2. ETUDE DE L'EMULSION

Afin de caractériser l'émulsion obtenue, nous avons déterminé la stabilité , ainsi que la taille des particules.

II.3.2.2.1. Stabilité des émulsions

La stabilité d'une émulsion peut être déterminée par la vitesse de sédimentation ou de crémage. La valeur t_{25}, correspond au temps nécessaire pour séparer 25 % en volume de la phase dispersée VP.

Les émulsions préparées par agitation à l'ultraturax sont versées dans des tubes à essai gradués ce qui nous a permit de déterminer les t_{25}. Nous avons suivi l'apparition de la phase inférieure qui correspond à la VP. Nous avons observé que sans stabilisant le t_{25} est de 3 heures et que même en présence de 1% de stabilisant (quelque soit le copolymère utilisé), l'émulsion reste stable et après 3 mois de conservation. Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser ces copolymères à base de la PCL et de PDMS comme stabilisants pour les émulsions de type huile/huile.

II.3.2.2.2. Taille des particules

La taille des particules des émulsions préparées précédemment, a été mesurée par diffraction de la lumière polarisée (Malvern Zeta Sizer). Le tableau II.11 présente les valeurs des diamètres de particules mesurés.

D'après ce tableau on remarque, qu'en présence du stabilisant les émulsions ont une taille de particules plus faibles (la plus part entre 285-583 nm) que celles obtenues sans stabilisant (1219 nm). En présence de stabilisants on observe pour la plus part des émulsions une diminution de la taille des particules par rapport à celles mesurées pour les mêmes émulsions en absence de stabilisant.

On a également étudié l'influence de la masse molaire des blocs PCL et de la proportion de copolymère sur la taille particules. L'augmentation de la masse molaire des blocs PCL conduit à une diminution de la taille des particules (Figure II.12).

Les valeurs pour le diamètre moyen des particules sont poly disperses, mais on peut remarquer que l'augmentation de la teneur des copolymères entraîne aussi une diminution de la taille des particules pour les émulsions étudiées (Figure II.13).

Tableau II.11: Taille des particules des émulsions VP/PDMS avec stabilisant

	% PDMS	% ,PCL	Diamètre moyen (nm)	PDI
D(T)i-0			1219	1,000
D_2_1	61,25	38,75	132	0,312
D_2_3	61,25	38,75	198	0,669
D_2_5	61,25	38,75	160	0,550
D_3_1	61,25	38,75	191	0,305
D_3_3	61,25	38,75	111	0,647
D_3_5	61,25	38,75	256	0,022
D_4_1	61,25	38,75	285	0,301
D_4_2	61,25	38,75	355	0,264
D_4_3	61,25	38,75	316	0,249
D_4_5	61,25	38,75	252	0,249
D_5_1	48,51	51,48	373	0,243
D_5_2	48,51	51,48	476	0,271
D_5_3	48,51	51,48	420	0,301
D_5_5	48,51	51,48	619	0,195
D_7_1	31,81	68,18	533	0,211
D_7_2	31,81	68,18	633	0,165
D_7_3	31,81	68,18	576	1,000
D_7_5	31,81	68,18	1118	1,000
T_1_1	58,30	41,70	1142	1,000
T_1_2	58,30	41,70	915	1,000
T_1_3	58,30	41,70	638	0,372
T_1_5	58,30	41,70	486	0,568
T_2_1	54,10	45,90	754	1,000
T_2_2	54,10	45,90	615	0,442
T_2_3	54,10	45,90	853	1,000
T_2_5	54,10	45,90	658	0,833
T_3_1	78,20	21,80	489	0,832
T_3_2	78,20	21,80	1044	0,351
T_3_3	78,20	21,80	1160	1,000
T_3_5	78,20	21,80	811	0,095
T_4_1	67,10	32,90	828	0,158
T_4_2	67,10	32,90	728	0,470
T_4_3	67,10	32,90	631	0,230

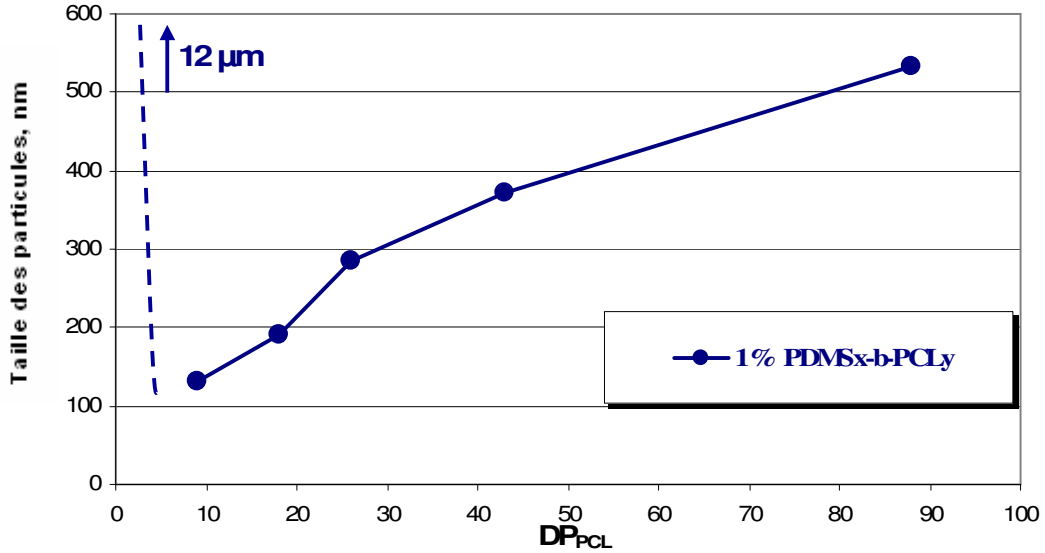


Figure II.12: Influence de degré de polymérisation de la PCL sur la taille des particules

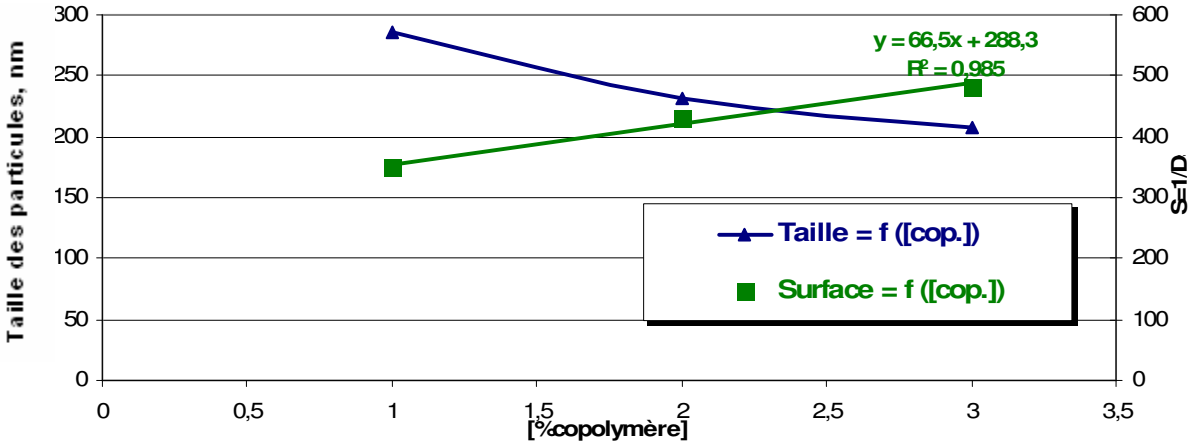


Figure II.13: Influence de la proportion de copolymère sur la taille particules

III. SYNTHESES DE COPOLYMERES EN ETOILE DE TYPE ABC A PARTIR D'UN AMORCEUR HETEROTRIFONCTIONNEL

Les polymérisations contrôlées sont le seul moyen d'obtenir des (co)polymères à architectures complexes et bien définies. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'obtention de copolymères en étoile de type ABC au moyen d'un amorceur hétéromultifonctionnel. En effet, bien que la méthode séquentielle ait largement contribué à la synthèse de copolymères à architectures complexes et particulièrement à la synthèse de copolymères en étoile de type ABC, elle n'est pas adaptée à toutes les natures chimiques des monomères envisagés. Une alternative pour surmonter ce handicap est l'utilisation des amorceurs hétéromultifonctionnels.

Un amorceur hétéromultifonctionnel est capable d'amorcer les polymérisations de différents monomères, à partir des différentes fonctions chimiques réactives qu'il porte. Ces fonctions peuvent amorcer indépendamment et sélectivement différents types de polymérisations (anionique, cationique ou radicalaire contrôlée, …), que ce soit de façon successive ou simultanée, sans avoir recours à des étapes de fonctionnalisation intermédiaires [8-10]. C'est cette voie que nous souhaitons étudier.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de l'amorceur hétérotrifonctionnel : cet amorceur doit posséder trois « types de réactivité » grâce à trois fonctions chimiques distinctes :

- une fonction brome labile en α d'un carbonyle qui permet la synthèse d'un bras polymère par voie radicalaire contrôlée (ATRP), tel qu'un bras PS.
- une fonction hydroxyle capable d'amorcer la polymérisation de l'ε-caprolactone par voie anionique coordinée.
- une fonction alcool protégée qui, après déprotection, permettra l'obtention d'un troisième bras polymère par voie anionique coordinée.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des copolymères en étoile de type ABC tels que PCL-PS-PLLA par utilisation de différentes méthodes de polymérisations.

III.1. SYNTHESE DE L'AMORCEUR HETEROTRIFONCTIONNEL

Le glycérol (1,2,3-propane triol) a été choisit comme produit de départ pour la synthèse de l'amorceur car il comporte 3 fonctions alcools. La synthèse a été réalisée en 4 étapes selon le Schéma III.1. La première étape est la protection du diol 1,2 sous forme d'acétonide. La seconde étape est l'estérification de la fonction alcool restante, cette étape permet d'introduire un brome labile en α d'un carbonyle. La troisième étape est l'hydrolyse de l'acétonide, suivie d'une protection sélective de l'alcool primaire par le chlorure de triphénylméthyle. L'amorceur ainsi préparé porte une fonction alcool libre, une autre fonction alcool protégée sous forme d'éther et une fonction brome labile.

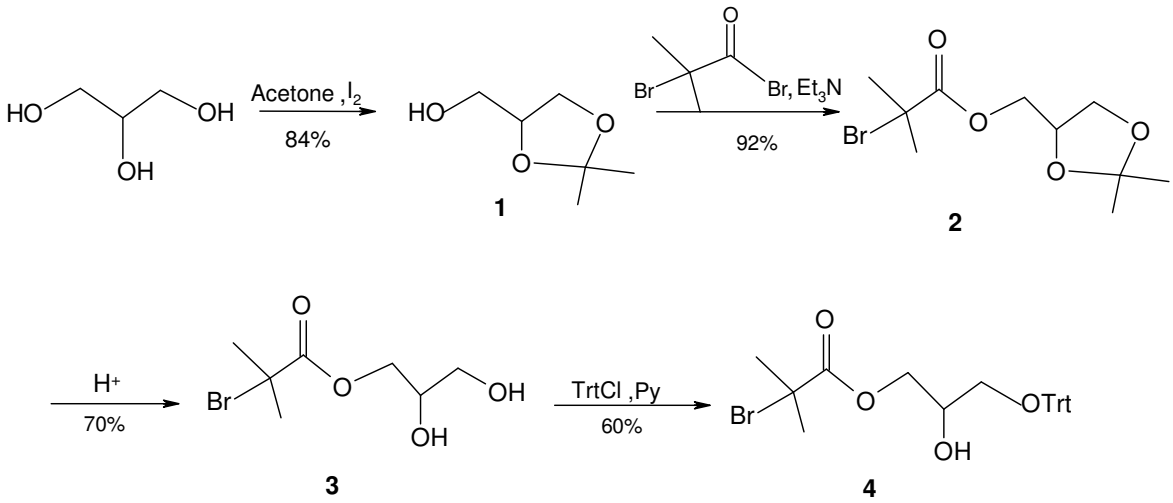


Schéma III.1 : Synthèse de l'amorceur hétérotrifonctionnel

III.1.1. Protection de deux fonctions alcools

La protection de deux des trois fonctions alcools du 1,2,3-propane triol a été réalisée par l'acétone en présence d'iode comme catalyseur[48,49]. Le glycérol et l'acétone utilisés sont rendus anhydres par distillation et séchage afin de limiter l'hydrolyse du groupement protecteur et de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation du produit désiré.

Le choix de ce groupement protecteur est très important pour toutes les étapes de synthèse qui suivent et aussi pour l'analyse par RMN du proton des produits obtenus. En effet, les déplacements chimiques des signaux spécifiques du groupement protecteur ($2\times CH_3$) sont situés à 1,4 ppm et sont donc bien séparés des autres signaux des protons de l'amorceur. Ceci permet de suivre clairement toutes les étapes de synthèse par RMN ^1H.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon bicol de 500 ml muni d'un montage à reflux, 7,5 g (81,44 mmol) de glycérol anhydre sont introduits dans 300 ml d'acétone anhydre. Le ballon est maintenu dans un bain d'huile à 40°C, sous agitation pendant 40 minutes jusqu'à dissolution totale du glycérol. Puis 0,5 g (1,475 mmol) d'iode sont ajoutés et la solution est chauffée à 40°C pendant 4 heures. La couleur du milieu réactionnel passe de l'incolore au rouge brique. Le milieu réactionnel est alors agité durant 5 jours à température ambiante, durant cette période on ajoute deux autres quantités d'iode (m_2 = 0,25 g le 3ème jour et m_3 = 0,25 g le 5ème jour), en notant que le rapport massique glycérol/ I_2 est de : 1/0,1.

Le traitement consiste en une extraction AcOEt/ $Na_2S_2O_3$/ NaCl en dissolvant le produit obtenu dans de l'AcOEt et en lavant cette phase organique 3 fois avec une solution aqueuse de $Na_2S_2O_3$, puis une fois avec une solution aqueuse de NaCl saturée puis la phase organique séchée sur $MgSO_4$, filtrée et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est sous forme d'une huile incolore (9 g ; 68,1 mmol ; 84%). L'huile obtenue est de pureté suffisante pour être utilisée sans autre purification.

L'analyse RMN ^1H permet de confirmer la synthèse du composé **1**. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400MHz) δ (ppm) : 1,37 (*s*, 3H, CH_3), 1,44 (*s*, 3H, CH_3), 3,60 (*dd*, 1H, ^2J=11,6; ^3J=5,2 ; H_a–C(H_b-OH)), 3,74 (*dd*, 1H, ^2J=11,6 ; ^3J=3,6 ; H_b–C(H_a-OH)), 3,80 (*t*, 1H, ^3J=7, H_a–C(5)), 4,04 (*t*, 1H, ^3J=7, H_b–C(5)), 4,24 (*m*, 1H, H-C(4)).

III.1.2. Estérification-Introduction du brome labile

L'estérification du groupement hydroxyle du composé **1** a été réalisée en présence de bromure de 2-bromoisobutyrile [48,50].

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon bicol de 250 ml, 9 g (68,1 mmol) du composé **1** sont introduits dans 100 ml de CH_2Cl_2, et le ballon est mis dans un bain de glace, puis on ajoute goutte à goutte 10,41 ml (74,9 mmol) de triéthylamine. 8,41 ml (68,1mmol) de bromure de 2-bromoisobutyrile sont alors ajoutés, le bain de glace est enlevé et on laisse la solution agitée pendant 4 heures à température ambiante, en notant que le rapport molaire Alcool / Triméthylamine / Bromure de 2-bromoisobutyrile est de (1 / 1,1 / 1). Le mélange est ensuite filtré pour éliminer le sel formé (Bromure de triéthyle ammonium), le produit obtenu est lavé trois fois avec une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$, la phase organique est alors séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le composé **2** (17,66 g ; 62,84 mmol ; 92%) est obtenu pur sous forme d'une huile jaune.

Les analyses RMN ^1H du composé **2** révèlent l'apparition d'un signal singlet mince de déplacement chimique δ=1,94 ppm correspondant aux groupements méthyles du groupe bromo-isopropyle ($OOC(CH_3)_2Br$) portés par l'amorceur. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400MHz) δ (ppm) : 1,37 (*s*, 3H, CH_3), 1,44 (*s*, 3H, CH_3), 1,94 (*s*, 6H, 2xCH_3-C(2)), 3,83 (*dd*, 1H, ^2J=10 ; ^3J=7 ; H_a–C(5')), 4,09 (*dd*, 1H, ^2J=10 ; ^3J=7, H_b–C(5')), 4,22 (*m*, 2H, H_a and H_b–C(OCO)), 4,34 (*m*, 1H, H-C(4')).

III.1.3. Déprotection de deux fonctions alcools protégées

Compte tenu de la fragilité thermique et chimique (coupure partielle au stockage) de la fonction ester ainsi que du brome labile en α du carbonyle, les conditions qi peuvent être envisagées pour déprotéger l'acétonide doivent être douces ; le choix est donc limité. Divers chercheurs ont étudié la déprotection des cycles oxygénés en présence d'une quantité plus ou moins catalytique d'une résine acide donneuse de H^+, cependant les résultats obtenus diffèrent quant à la durée de la réaction et à son rendement. Néanmoins ces conditions restent douces [48,51] même avec des temps de réaction longs.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon bicol de 500 ml, sont introduits 17,66 g (2,84 mmol ; 92%) du composé **2** dans 150 ml d'un mélange équivolumique THF/MeOH. On ajoute alors 17,66 g de résine acide échangeuse d'ions (90% w, résine DOWEX 500 (wx4)) préalablement lavée au méthanol. Le rapport massique, composé bromé/résine acide est de 1/1.

Le milieu réactionnel est alors agité à 50°C pendant 2 jours. Après filtration et lavage de la résine avec du méthanol, le filtrat est concentré sous pression réduite, le résidu obtenu est dilué dans de l'AcOEt, la phase organique est alors lavée successivement avec une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$ puis par une solution aqueuse saturée en NaCl ; la phase organique est récupérée, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite pour obtenir un produit huileux incolore.

Le composé **3** (10,68 g ; 44,3 mmol, 70%) est obtenu pur. L'analyse RMN ^1H permet de confirmer la synthèse de ce composé. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400MHz) δ (ppm): 1,92 (*s*, 6H, 2xCH_3) ; 3,42 (br. *s*, 2H, 2xOH), 3,62 (*dd*, 1H, ^2J=12 ; ^3J=5 ; H_a–C(H_bOCO)) ; 3,72 (*dd*, 1H, ^2J=12 ; ^3J=3, H_b–C(H_aOCO)), 3,97 (*m*, 1H, H–C(OH)), 4,22 (*d*, 2H, ^3J=5, H_a et H_b–C(CHOH)).

III.1.4. Protection sélective

La protection du diol par le chlorure de triphénylméthyle se fait de façon sélective sur l'alcool primaire, qui est beaucoup plus réactif que l'alcool secondaire[48,52,53].

Le mode opératoire est le suivant :

Le composé **3** (10,68 g ; 44,3 mmol), la pyridine (7,85 ml ; 97,46 mmol) et le chlorure de triphénylméthyle (24,7 g ; 88,6 mmol), dont leur rapport molaire est de (1/2,2/2), sont introduits dans un ballon bicol de 250ml contenant 100 ml de dichlorométhane. Le mileu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est filtré, le filtrat est lavé 3 fois avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et une fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique obtenue est alors séchée sur $MgSO_4$, concentrée sous pression réduite et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, l'éluant est un mélange acétate d'éthyle /éther de pétrole (v/v : 1/9). Le composé **4** (12,85 g ; 26,61 mmol, 60%), obtenu pur est un solide blanc.

L'analyse RMN ^1H permet de confirmer la synthèse du composé **4** (Figure III.1). Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400 MHz) δ (ppm) : 1,82 (*s*, 6H, 2xCH_3), 2,40 (br. *s*, 1H, OH), 3,21 (*d*, 2H, ^3J=5, H_a and H_b-C(3')), 4,05(*m*, 1H, H–C(2')), 4,25 (*d*, 2H, ^3J=5, H_a and H_b–C(1')), 7,18-7,21 (*m*, 3H, H arom), 7,24-7,28 (*m*, 6H, H arom), 7,38-7,40 (*m*, 6H, H arom).

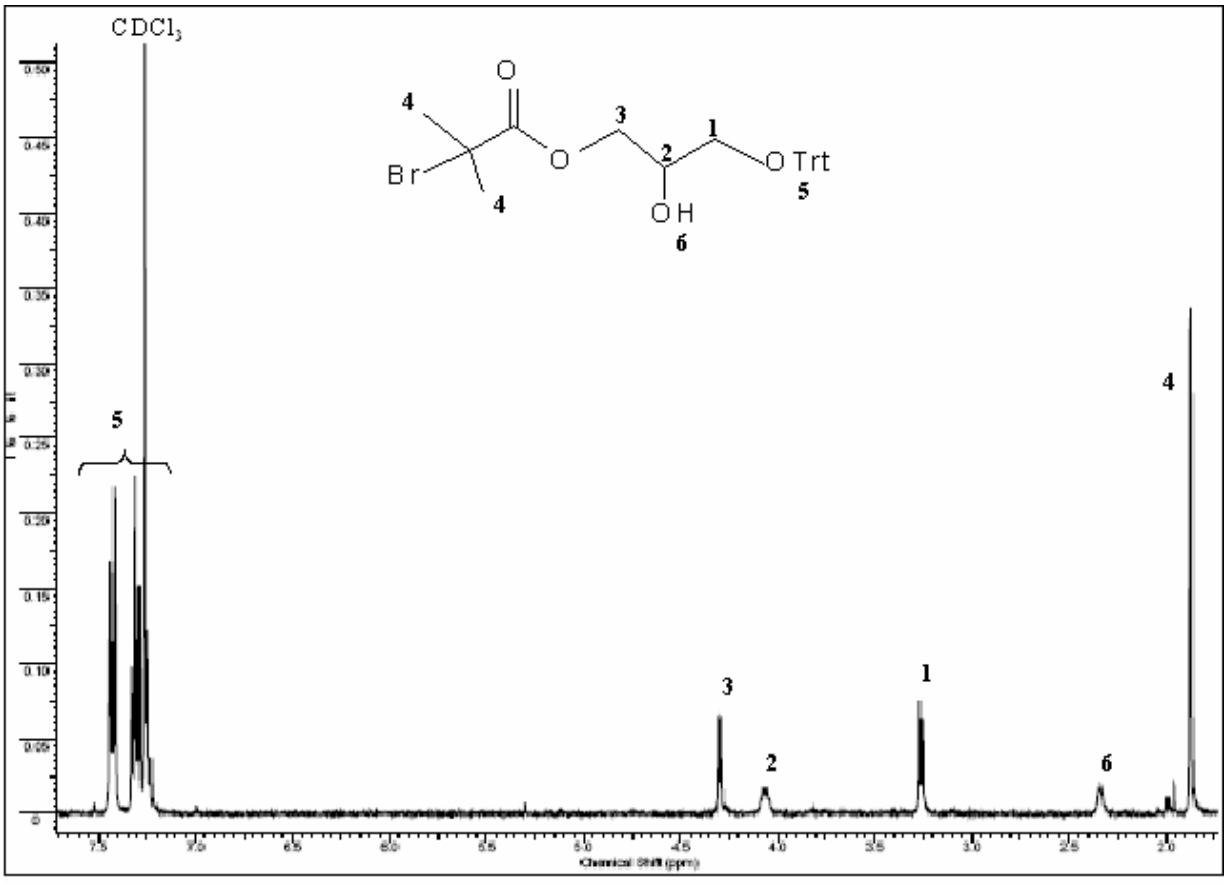


Figure III.1 : Spectre RMN ^1H de l'amorceur hétérotrifonctionnel

Un nouvel amorceur hétérotrifonctionnel a pu être préparé en quatre étapes et avec un rendement global de 33%. L'introduction aisée de cette fonctionnalisation "tridifférenciée" du glycérol donnera accès à la préparation de nombreux autres copolymères en étoile de type ABC.

III.2. SYNTHESES DE COPOLYMERES EN ETOILE DE TYPE ABC

III.2.1. Synthèse du bras PCL par voie anionique coordinée

La polymérisation de l'ε-CL a été réalisée dans le toluène à 110°C en présence d'octanoate d'étain pendant 15 heures (schéma III.2).

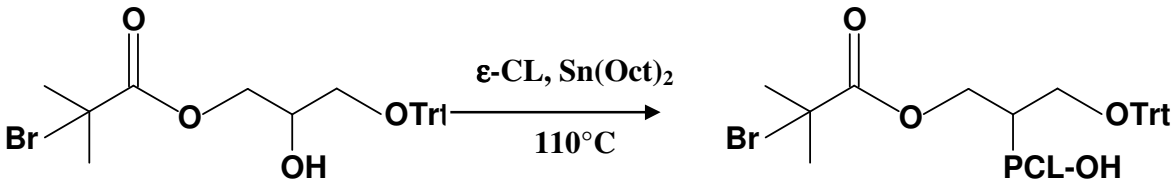


Schéma III.2 : Synthèse du macroamorceur PCL

Le mode opératoire est le suivant :
Dans un tube de Schlenck préalablement conditionné par trois cycles de vide-azote, on dissout 0,2 g (0,414 mmol) de notre amorceur hétérotrifonctionnel préalablement séché par trois évaporations azéotropiques au toluène anhydre (15 ml). On ajoute alors 0,0134 ml (0,0414 mmol) d'octanoate d'étain et le milieu réactionnel est agité durant une heure à 110°C. On introduit alors 2,02 ml (18,22 mmol) d'ε-caprolactone ($Dp_{n\ visé}$ = 44) et on agite à 110°C pendant 15 heures. En fin de la réaction, on introduit 2 ml d'éthanol. Le polymère obtenu est ensuite précipité dans le méthanol et récupéré par filtration, séché et analysé par SEC et RMN ^{1}H dans $CDCl_3$ avec $M_{n,SEC}$ = 3800 g/mol et Ip = 1,26 (PCL_1).
Les macroamorceurs PCL ainsi préparés possèdent de faibles indices de polymolécularité (Ip). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des macroamorceurs-PCL synthétisés

Macroamorceur	[(a)]Mn théorique	[(b)]Mn RMN ^{1}H	[(c)]Mn SEC	Ip	[(d)]Conversion
PCL_1	5000	4100	3800	1,26	82%
PCL_2	5000	3000	3000	1,27	61%
PCL_3	7000	6200	6000	1,26	89%
PCL_4	10000	9400	9100	1,25	93%

ROP réalisée à 110°C dans le toluène en présence de $Sn(Oct)_2$;[OH]/[$Sn(Oct)_2$]=10 ; t=15 h Les masses molaires sont données en g/mole
[(a)] Calculée à partir des quantités respectives en monomère et en amorceur introduites
[(b)] Masse molaire moyenne en nombre calculée par RMN^{1}H
[(c)] Masse molaire moyenne en nombre calculée par SEC après correction avec les coefficients de Mark-Houwink, pour la PCL : α = 0,786 ; K=14.10^{-3}ml.g^{-1}en utilisant le THF comme un éluant à 30°C et en calibrant avec un standard PS : α = 0,70 ; K= 14.10^{-3}ml.g^{-1}
[(d)] Calculée à partir de la masse RMN ^{1}H

Le degré de polymérisation est calculé par RMN ^{1}H en faisant le rapport des intégrations des signaux des protons spécifiques de la PCL et des signaux des protons spécifiques de l'amorceur. La bonne concordance entre la masse molaire calculée par RMN ^{1}H et celle déterminée par SEC indique que les homoPCL sont 100% fonctionnalisés par l'amorceur.
Les polymères sont obtenus purs, et bien définis (Ip < 1,3). La conversion est supérieure à 60%.

III.2.2. Synthèse des copolymères à blocs PS-b-PCL

Les macroamorceurs PCL ont été utilisés pour amorcer la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) du styrène en présence du système CuBr/(bipy)$_2$ à 110°C pendant 9 heures (Schéma III.3).

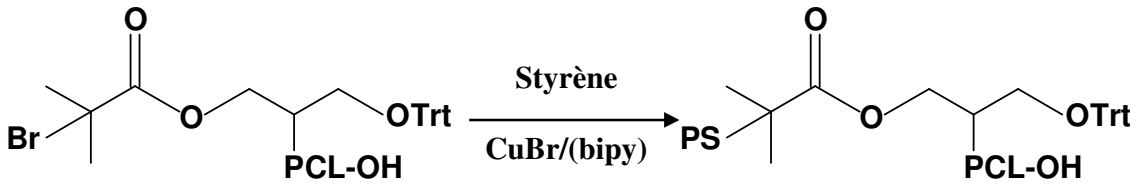


Schéma III.3 : Synthèse des copolymères PS-b-PCL

Le mode opératoire est le suivant :
Dans un tube de schlenck conditionné par 3 cycles vide-azote, on introduit sous azote, 0,0151g (0,105 mmol) de CuBr, dans 0,58 ml (5,05 mmol) de styrène ($Dp_{n\ visé}$ = 48), ainsi que 0,0328 g (0,21 mmol) de 2,2' bipyridine ; le milieu réactionnel est alors agité à température ambiante pendant 30 minutes jusqu'à l'apparition d'une couleur marron, signe de la formation du complexe CuBr(bipy)$_2$. On ajoute 0,25 ml de THF puis 0,4 g (0,105 mmol) de notre macroamorceur (HM1) préalablement séché sous vide dynamique, en notant que le rapport molaire CuBr/(bipy)$_2$/amorceur est de (1/2/1). La réaction se déroule à 110°C pendant 9 heures. En fin de réaction, on dissout le polymère obtenu dans du THF à chaud, on le filtre sur un verre fritté de porosité 3 contenant une couche d'alumine de 1 cm d'épaisseur afin d'éliminer le cuivre résiduel. On concentre la solution du polymère à l'évaporateur rotatif et on l'introduit goutte à goutte dans 200 ml de méthanol sous agitation pour précipiter le polymère. On filtre sur verre fritté et on sèche le polymère quelques heures sous vide à température ambiante, PCL$_1$-PS : $M_{n,\ RMN}$ = 9800 g/mol et Ip = 1,23.
Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques des copolymères PCL-b-PS

copolymère diblocs	Macroamorceur PCL		Second bloc PS		Copolymères PCL-b-PS		
	M_n		M_n		M_n		
	SEC[(a)]	RMN ^{1}H[(b)]	théorique	RMN H[(b)]	SEC[(c)]	RMN H[(b)]	Ip
PCL$_1$-PS	3800	4100	5000	5700	10300	9800	1,23
PCL$_2$-PS	3000	3000	5000	5200	9970	8200	1,19
PCL$_3$-PS	6000	6200	5000	4900	12300	11100	1,19
PCL$_4$-PS	9100	9400	9000	8500	18100	17900	1,16

ATRP réalisée dans le THF à 110°C pendant 9 heures ; CuBr/(bipy)$_2$
[(a)] Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC (Tableau III.1)
[(b)] Masse molaire moyenne en nombre déterminé par RMN ^{1} H dans $CDCl_3$ en comparant un signal spécifique à chaque bloc
[(c)] SEC calibrée par des étalons PS

Les chromatogrammes SEC ne présentent pas d'homopolymères résiduels (un seul pic fin est observé), toutes les chaînes PCL ont amorcé la polymérisation du styrène et l'ATRP est contrôlée. Le taux de conversion du styrène (estimé par RMN ^{1}H) se situe vers 100 %.

III.2.3. Fonctionnalisation du groupe hydroxyle de la PCL

La protection du groupe hydroxyle localisée à l'extrémité de la chaîne PCL a été réalisée en utilisant l'acétate de vinyle (Schéma III.4). Cette protection est nécessaire afin d'éviter la polymérisation anionique coordinée à partir de la fonction hydroxyle terminale portée par la PCL pendant la polymérisation de l'autre fonction OTrt qui sera déprotégée dans l'étape suivante [54].

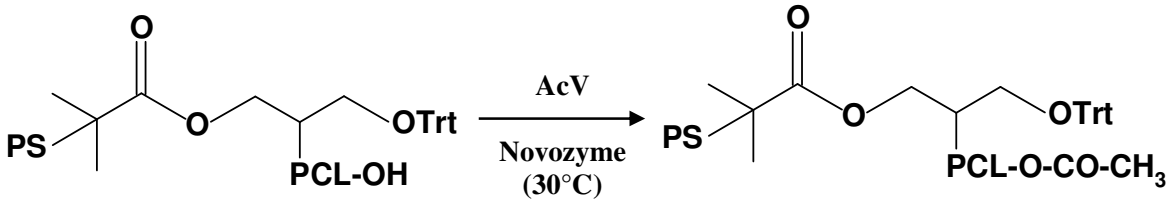


Schéma III.4 : Protection du groupe hydroxyle de la PCL

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un tube de schlenck, on introduit sous azote 0,6458 g (0,0677 mmol) de copolymère (HM11) dans 15 ml de toluène anhydre. On ajoute 0,187 ml (2,03 mmol) d'acétate de vinyle et 0,065 g de novozyme (préalablement séché sous vide à température ambiante), le milieu réactionnel est alors agité pendant 15 heures à 30°C. En fin de réaction, on filtre la suspension diphasique pour éliminer le novozyme, on évapore le toluène sous pression réduite, on précipite le copolymère protégé (PCL_1-PS) dans un large excès de méthanol et on le récupère par filtration.
Le spectre RMN ^{1}H du macroamorceur protégé montre la disparition totale du groupe CH_2-OH terminal de la PCL (δ = 3,65 ppm) et l'apparition du groupe acétate (δ = 2,2 ppm), ce qui prouve que la protection est totale.
Nous avons vérifié par SEC que cette protection n'avait aucune incidence sur le copolymère (Mn et Ip restent identiques).

III.2.4. Coupure du groupement triphénylméthyle

L'alcool protégé sous forme d'éther de triphénylméthyle a été déprotégé dans des conditions acides douces (afin d'éviter l'hydrolyse acides des esters), en présence d'acide para-toluène sulfonique (20% molaire par rapport au bloc PCL comprenant des esters sensibles à l'acide), selon le schéma III.5 [48].

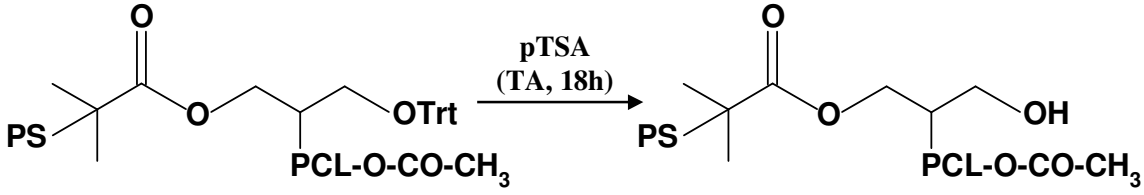


Schéma III.5 : Déprotection du groupe triphénylméthane

Un suivi cinétique de la déprotection a été réalisé par RMN ^{1}H afin d'optimiser le temps de reaction de cette déprotection, et d'éviter l'hydrolyse des fonctions esters de la PCL. Le temps optimal de la réaction a été déterminé, il est de 20 minutes.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 0,6398 g (0,067 mmol) de copolymère protégé (PCL_1-PS), 0,0511 g (0,27 mmol) d'acide para-toluène sulfonique monohydraté, dans 10 ml d'un mélange de THF/MeOH (V/V : 70/30). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Après concentration du polymère à l'évaporateur rotatif, on le dissout dans 5 ml de dichloromethane et on l'extrait une fois avec une solution saturée en bicarbonate de sodium (pH=8). On sèche la phase organique sur $MgSO_4$, on filtre la solution et on la concentre à l'évaporateur rotatif. On précipite le polymère (HM13) dans un excès de méthanol.

Le spectre RMN ^{1}H nous indique la disparition des signaux caractéristiques des protons des groupements phényles de l'amorceur (δ = 7,32-7,4 ppm). Ceci montre que la déprotection est totale. L'analyse par SEC du polymère montre que les caractéristiques (M_n et Ip) sont les mêmes avant et après la déprotection, donc il n'y a pas de dégradation du polymère durant cette réaction. Le macroamorceur obtenu possède donc une fonction hydroxyle encore capable d'amorcer une nouvelle polymérisation par ouverture de cycle.

III.2.5. Synthèse de copolymères en étoile

Le copolymère PCL-b-PS, porteur d'une fonction hydroxyle, a été utilisé pour amorcer la polymérisation anionique coordinée du L-lactide à 110°C en présence d'octanoate d'étain pendant 16 heures (Schéma III.6).

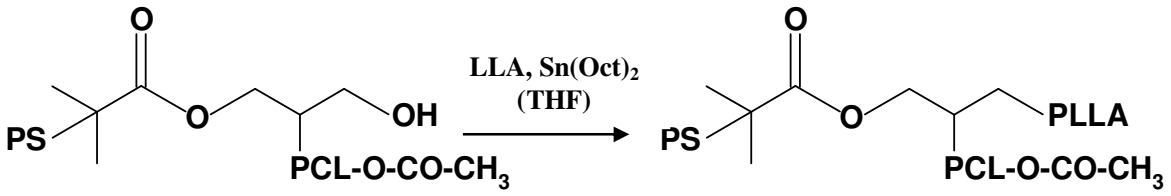


Schéma III.6 : Polymérisation anionique coordinée du L-lactide

Le mode opératoire est le suivant :

Cette étape est une polymérisation anionique coordinée du L-Lactide, le mode opératoire est décrit dans le paragraphe II.2.1. Les quantités utilisées sont : 0,365 g (0,0383 mmol) du composé (HM13), 0,3035 g (2,11 mmol) du L-lactide préalablement recristallisé dans l'acétate d'éthyle, 1,24 µl (0,0038 mmol) d'octoate d'étain.

La réaction se déroule pendant 15 heures à 110°C et le copolymère en étoile obtenu est analysé par RMN ^{1}H dans $CDCl_3$ avec $M_{n,\,RMN}$ = 11300 g/mol et Ip = 1,24 (PCL_1-PS-$PLLA_1$).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.3.

Les spectres RMN ^{1}H des copolymères en étoile montrent la présence des signaux caractéristiques des protons du poly(L-lactide). Un spectre RMN ^{1}H représentatif de ces polymères en étoile est donné en figure III.2.

Tableau III.3 : Caractéristiques des copolymères en étoile PCL-arm-PS-arm-PLLA

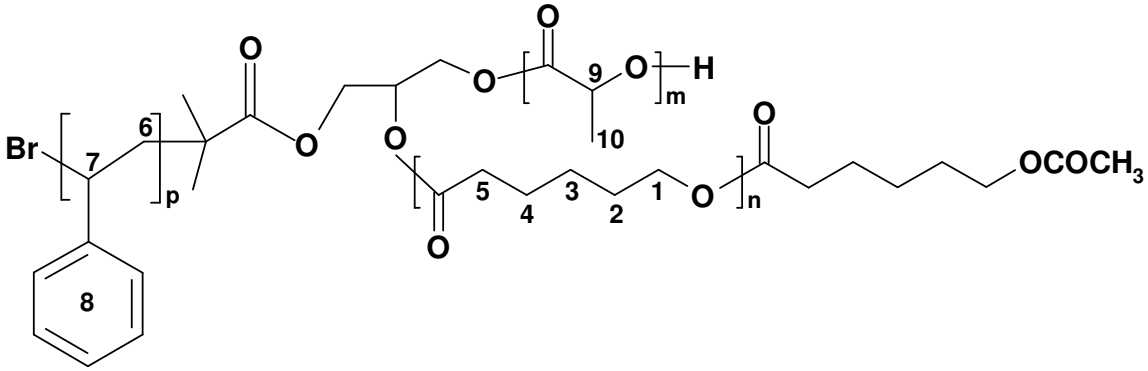
	Macroamorceur PCL		Second bloc PS	Troisième bloc PLLA		Copolymères en étoile		
	M_n [(a)]	RMN ^1H [(b)]	RMN ^1H [(b)]	M_n théo	RMN ^1H [(b)]	M_n [(c)]	RMN ^1H [(b)]	Ip
PCL_1-PS-$PLLA_1$	3800	4100	5700	3000	1500	13400	11300	1,24
PCL_1-PS-$PLLA_2$	3800	4100	5700	6500	6700	17000	16500	1,15
PCL_2-PS-$PLLA_1$	3000	3000	5200	3500	1400	10500	9600	1,14
PCL_2-PS-$PLLA_2$	3000	3000	5200	6400	4700	13900	12900	1,14

ROP réalisée à 110°C dans le toluène en présence de $Sn(Oct)_2$;[OH]/[$Sn(Oct)_2$]=10 ; t=15 h

[(a)] Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC, corrigée à l'aide des coefficients de Mark-Houwink (Tableau III.1)

[(b)] Masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN ^1H dans $CDCl_3$

[(c)] Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC calibrée avec des étalons PS.



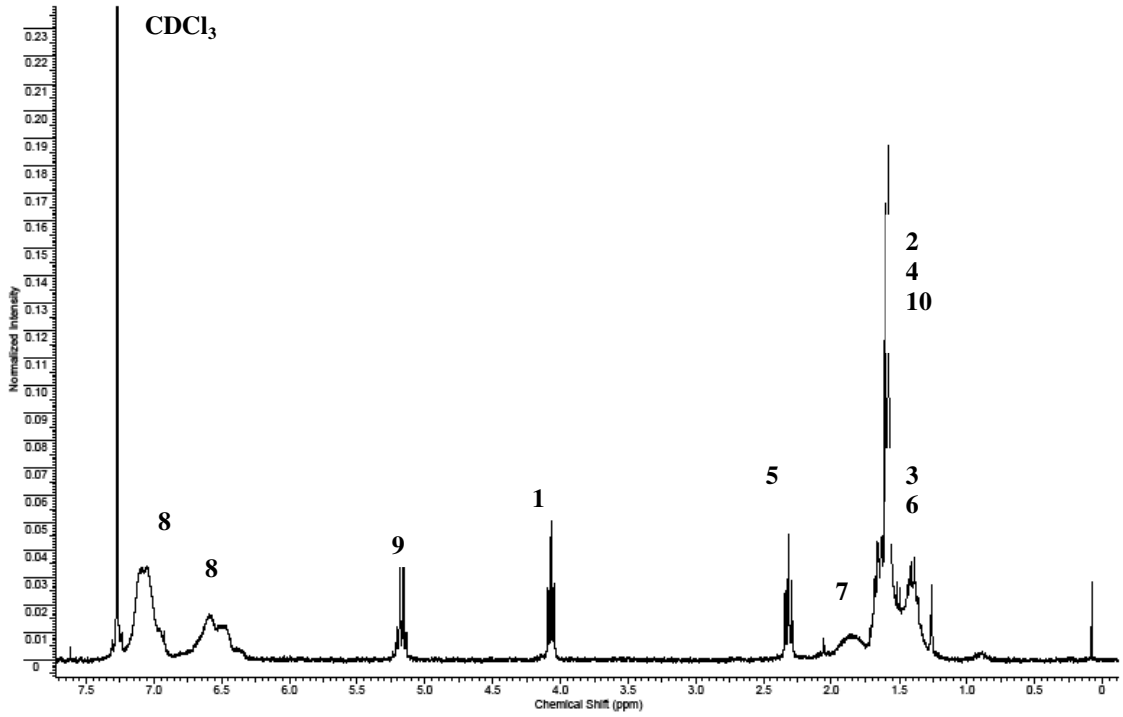


Figure III.2 : Spectre RMN ^1H d'un copolymère en étoile PS-arm-PCL-arm-PLLA

Les copolymères en étoile sont obtenus purs et bien définis (Ip < 1,2). Les chromatogrammes SEC de ces copolymères en étoile montrent un seul pic, ce qui prouve l'absence de copolymères diblocs résiduels. L'absence de contraction de volume caractéristique d'une structure en étoile, peut s'expliquer par la surestimation des masses molaires SEC (notamment de la masse molaire du bloc PCL)[55].

Un nouvel amorceur hétérotrifonctionnel a été synthétisé, et est utilisé avec succès dans la préparation de copolymères à blocs en étoile de type ABC par une combinaison de l'ATRP avec la ROP. Les copolymères en étoile ont été obtenus purs et bien définis (Ip < 1,2).
Nous avons vérifié que l'ordre de synthèse n'a aucune influence sur l'obtention des copolymères en étoile.

CONCLUSION

Différents copolymères diblocs (PCL-b-PDMS), triblocs (PCL-b-PDMS-b-PCL) ou en étoile $(PCL)_2$-PDMS de masses molaires variables, ont été synthétisés par polymérisation anionique coordinée de l'ε-caprolactone à partir d'un macroamorceur PDMS mono- ou di-hydroxylé. Les études par RMN ^1H et SEC ont montré que les masses théoriques et les masses expérimentales sont en accord et que les polymères obtenus présentent un faible indice de polymolécularité. Ceci confirme le caractère contrôlé de la méthode de polymérisation choisie.

Du point de vue des caractérisations, les études par DSC et FTIR ont été utilisée pour montrer l'influence de la structure des copolymères (linéaire ou étoile) sur leur caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion) et leur caractéristiques morphologiques (taux de cristallinité). Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la cristallinité de la PCL de nos copolymères en fonction du pourcentage de PDMS incorporé. Ceci confirme l'effet cristallisant du PDMS dans ces copolymères diblocs ou triblocs. Cette augmentation du taux de cristallinité a été expliquée en se basant sur la technique AFM, en effet l'augmentation de la teneur en PDMS au sein des copolymères entraîne un changement de la morphologie cristalline qui passe de sphérolites (e ≈ 10 μm) à une empilement de lamelles planes et non radiales (e ≈ 25 nm) caractéristiques des copolymères à blocs nanostructurés.

Pour les copolymères à blocs synthétisés on a étudié leur utilisation comme :
- agents modifiant de la surface de mélange de polymères;
- stabilisants d'émulsions huile/huile.

Des films de PVC/PCL/PCL-b-PDMS ont été préparés, dans lesquels le contenu du PVC a été maintenu constant (60%) et une partie de la PCL (4, 8, 12, 16 et 20%) a été remplacée par les copolymères PCL-b-PDMS. Ces différents films ont ensuite été étudiés par infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), mesures d'angles de contact (Mouillabilité), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et microscopie à force atomique (AFM).

Les analyses de surface ont montré la migration du PDMS à la surface des échantillons. Les deux faces (*a* et *b*) de tous les échantillons ont été analysées. En effet, les mesures d'angles de contact et les intensités des bandes infrarouges ont montré la présence de PDMS à la surface des échantillons, vers les deux faces de films et que la tendance du bloc PDMS de migrer est plus élevée pour la surface en contact avec l'air. Les images AFM montrent que les mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS sont hétérogènes et qu'en augmentant la teneur en copolymère à bloc, le degré d'hétérogénéité des mélanges augmente.

Les analyses thermiques ont pu montrer l'influence de la quantité et de la composition des copolymères diblocs sur les caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion) et sur les caractéristiques morphologique (taux de cristallinité) des films obtenus.
Les caractéristiques thermiques obtenues par DSC montrent que le mélange PVC/PCL/PCL-b-PDMS est un matériau multiphasique, qui contient une phase de PVC plastifié avec la PCL, une phase de copolymère PCL-b-PDMS (avec des domaines cristallins et amorphes) et une phase PCL (la plupart cristalline). Chacune de ces phases a sa propre influence sur les caractéristiques des matériaux.

En effet, deux paramètres influent sur la cristallinité des mélanges : la quantité de diblocs et la longueur des blocs qui compose les polymères. Quand on augmente la quantité de copolymères, la cristallinité de la partie PCL diminue, quelle que soit la longueur des blocs. De plus, la cristallinité de la partie PDMS dépend de la longueur des blocs.

Nous avons testé l'utilisation des copolymères synthétisés comme stabilisants d'émulsions de type vinylpyrrolidone/poly(dimétylsiloxane) non fonctionnalisé (VP/PDMS). Nous avons observé que même en présence de 1% de stabilisant, l'émulsion reste stable et ce, après 3 mois de stockage.

La seconde partie de ce travail est consacrée à la synthèse de copolymères en étoile comportant trois bras de type ABC à partir d'un amorceur préalablement synthétisé.

Tout d'abord nous avons synthétisé un nouvel amorceur hétérotrifonctionnel comportant deux fonctions hydroxyles dont l'une est protégée et l'autre libre, ainsi qu'une fonction brome labile.

Des copolymères en étoile PCL-arm-PS-arm-PLLA de compositions, de masses et de structure bien définies ont été synthétisés à partir de ce nouvel amorceur. Cette synthèse a été réalisée par voie séquentielle en couplant la polymérisation par transfert d'atomes et la polymérisation anionique coordinée par ouverture de cycle. L'ordre des polymérisations n'a pas d'influence sur l'obtention et les propriétés des polymères.

En conclusion, l'amorceur hétérotrifonctionnel permet d'accéder de façon relativement simple et très efficace à une large gamme de copolymères en étoile à trois bras panachés bien définis au niveau de leur composition et de leur structure. Nous avons ainsi obtenus des copolymères en étoile PS-arm-PCL-arm-PLLA. Par la suite d'autres copolymères en étoile seront synthétisés tels que PMMA-arm-PCL-arm-PLLA, PtBuMA-arm-PCL-arm-PLLA par exemple. L'introduction d'un bloc hydrophile [poly (oxyde d'éthylène) (POE) par voie anionique ou poly (hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) par ATRP] serait également intéressante à réaliser.

Cette voie de synthèse, devrait permettre de préparer des copolymères en étoile bien définis (Ip <1,2) portant des monomères qui polymérisent avec différents mécanismes de polymérisation, en un nombre restreint d'étapes, de manière simple et efficace.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Noshay, J.E. McGrath, *Block Copolymers – overview and critical survey*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977
2. G. Riess , G. Hurtrez, P. Bahadur, *Block Copolymers*, 2nd ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 2, New York, Wiley, 1985, 324
3. B. Simionescu, V. Bulacovschi, Oprea C. V., *Chimie Macromoleculara*, Editura Tehnica, Bucuresti, 1985, 151
4. D. Dimonie, M. Teodorescu, *Macromonomeri- Sinteza si Aplicatii*, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1991, 9
5. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of block and graft copolymers in solution*. In: E. Matijevic Editor, *Surface and colloid science*, vol. 15. New York: Plenum Press; 1993, 1
6. G. Riess, Ph. Dumas, G. Hurtrez, *Block copolymers micelles and assemblies*, MML series 5, London, Citus Book, 2002, 69
7. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107
8. M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Reutenauer, G. Hurtez, P. Dumas, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 1745
9. O. Glaied, C. Delaite, P. Dumas, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2006, 44, 1976
10. N. Meyer, C. Delaite, G. Hurtrez, P. Dumas, *Polymer*, 2002, 43, 7133
11. A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules*, 1995, 28, 5981.
12. T. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv.Mater.*, 1998, 10, 901
13. V. Coessens ; T. Pintauer ; K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26, 337;
14. M. Kamigaito ; T. Ando ; M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3689.
15. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromol.*, 1995, 28, 1721
16. J. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.,* 1995, 117, 5614
17. A. Carlmark, *Complex macromolecular architecture by ATRP*, Phd thesis, Stockholm University, 2004
18. I.Yilgor, W. P. Steckle Jr., E. Yilgor, R. Gary Freelin, J. S. Riffle, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 3673
19. I. Yilgor, J.E. McGrath, *Polysiloxane Copolymers/AnionicPolymerization*, Springer-Verlag, New York, 1988, 1
20. C. Iojoiu, T. Hamaide, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42: 689
21. A. Porjazoka, N. Kayaman-Aohan, O. Karal-Yilmaz, M. Cvetkovska, K. Baysal, B.M. Baysal, *J. Biomater. Sci.*, 2002, 13, 10, 1119
22. T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, P. Dumas, *J. Colloid Interface Sci.,* 2004, 273, 381
23. T.W. Chung, K.Y. Cho, H.C. Lee, J.W. Nah, J.H. Yeo, T. Akaike, C.S. Cho, *Polymer,* 2004, 45, 1591
24. C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Scientific Annals of „Alexandru Ioan Cuza" University of Iasi*, Chemistry Section, XV, Nr.1, , 2007, 67 – 72
25. C. Gordin, C. Delaite, M. Rusu, *e-polymers*, soumise
26. C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, T. Elzein, M. Brogly, *Revista de Materiale plastice*, acceptée pour publication
27. T.C. Schunk, T.E. Long, *J. Chromat. A*, 1995,692, 221
28. V. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, T. Lippert, M. Hauer, B. Schnyder, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197, 786
29. C. Miola, T. Hamaide, R. Spitz, *Polymer*, 38, 1997, 5667
30. M.M. Coleman, J. Zarian, , *J. Polym. Sci. B.,* 1979, 17, 837

31. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, VCH, Weinheim, 1995
32. D.O. Hummel, *Infra Red Spectra of Polymers*, Wiley & sons, N.Y., 1966
33. L.J. Bellamy, *Infra Red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Ed. Wiley & sons, N.Y., 1958
34. G. Socrates, *Infra Red Characteristic group frequencies*, Wiley & sons, N.Y., 1980.
35. T. Elzein, A.Galliano, S.Bistac, *J. Polym. Sci. Part B.*, 2004, 42, 2348
36. C. Gordin, S. Salhi, I. Mihai, C. Delaite, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi*, Materials Science and Engineering, LIII(LVII) Fasc. 3, 2007, 145 – 151
37. A.L. Andrady, *Poly(vinyl chloride)*, In: Mark, J.E. (ed.), Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998, 928
38. O.G. Hansen, *PVC in the Health Care Sector, Medical Device Technology*, Octo Media Ltd., London, UK, 1995, 20
39. C.S.B. Nair, *The Use of PVC for Critical Medical Applications*, Medical Device and Diagnostic Industry, A Technical-Economic News Magazine for Medical Plastics and Pharmaceutical Industry, Los Angeles, USA, 1996
40. A. Bruder, S. Linder, J. Mügge, R. Saffert, E. Spinder, *PVC- Material Designed for Medical Device*, Products, Swiss Plastics, 1999, 4, 15
41. A. Bruder, S. Linder, J. Mügge, R. Saffert and E. Spinder, *PVC- Material Designed for Medical Device*, Products, Swiss Plastics, 1999, 5, 34
42. M. Rusu, M. Ursu and D. Rusu, *J.Thermopl. Comp. Mat.*, 19, 2006, 173
43. C. Vasile, A.K. Kulshreshtha, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Volume 4A, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 86
44. P. Zhy, H. Yang, S. Yang, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 1, 91
45. H. Yang, P. Zhy, S. Wang, Q. Guo, *Eur. Polym.J.*, 1998, 34, 91
46. H. Yang, P. Zhy, S. Wang, Q. Guo, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 9, 1303
47. O. Karal, E.E.G. Hamurcu, B.M. Baysal, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 12, 2699
48. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, 2nd Ed., 1991, John Wiley & Sons Inc.
49. A. Piasecki, J. *Am. Oil Chem. Soc*., 1992, 69, 7, 639
50. Z. Yang, S. Zheng, W. J. Harrison, J. Harder, X. Wen, J. G. Gelovani, A. Qiao, C. Li, *Biomacromol.*, 2007, 8, 3422
51. S. Iimura, K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 2416
52. M. Sefkow, H. Kaatz, *Tetrahedon Letters*, 1999, 40, 36, 6561
53. A. C. Spivey, A. Maddaford, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, 1999, 95, 83
54. R. Kumar, R. A. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9, 1850
55. C. Gordin, C. Delaite, H. Medlej, K. Hariri, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, *e-polymers,* soumise

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GH. ASACHI” IAŞI

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ŞI PROTECŢIA MEDIULUI

în cotutelă cu

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

FRANŢA

Ing. Claudia GORDIN

SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA DE BLOCCOPOLIMERI PE BAZĂ DE LA INIŢIATORI HETEROMULTIFUNCŢIONALI

Conducători ştiinţifici:

Prof. Dr. Ing. MIHAI RUSU

Prof. Dr. CHRISTELLE DELAITE

Prof. Dr. CLAUDE LE DRIAN

Iaşi

2009

MULŢUMIRI

Această teză de doctorat a fost rezultatul colaborării între Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iaşi şi Universitatea Haute Alsace, Mulhouse, France.

Domnului Profesor Dr. Ing. Mihai Rusu, conducătorul ştiinţific al tezei de doctorat, îi aduc alese mulţumiri şi profundă recunoştinţă pentru îndrumarea activităţii mele ştiinţifice, pentru sprijin, susţinere şi şansa de a realiza această teză.

Doamnei Christelle Delaite, profesor la Universitatea Haute Alsace, Mulhouse, îi mulţumesc pentru că mi-a oferit posibilitatea de a face această teză de doctorat în cotutelă, pentru sfaturile competente, interesul şi sprijinul acordat.

Domnului Claude Le Drian, profesor la Universitatea Haute Alsace, Mulhouse, îi mulţumesc pentru că m-a acceptat în echipa de chimie organică, pentru sfaturile şi ajutorul acordat în toate ocaziile.

Doamnei Delphine Josien-Lefebvre, conferenţiar la Universitatea Haute Alsace, Mulhouse, pentru că mi-a îndrumat primii paşi în universul chimiei organice, pentru răbdarea avută în discuţiile noastre din care am învăţat atât de mult, pentru prietenia şi căldura de care a dat dovadă. Sincere mulţumiri pentru contribuţiile aduse la realizarea acestei teze, sfaturile şi susţinerea oferite în toate ocaziile.

Domnilor Marcel Popa, Jaques Desbrières şi Thierry Hamaide le mulţumesc pentru că mi-au făcut onoarea de a fi membri ai comisiei de doctorat.

Sincere mulţumiri colegilor mei de doctorat români şi francezi, pentru sfaturile, sprijinul şi nu în ultimul rând pentru buna dispoziţie aduse în laborator. A fost intr-adevăr o mare plăcere să lucrez alături de ei.

Mulţumesc părinţilor, surorii mele, prietenilor şi tuturor celor care au contribuit la realizarea acestei teze de doctorat.

Pentru Gabi,

cu toată dragostea

CUPRINS

INTRODUCERE

I. STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU ARHIECTURI COMPLEXE

I.1. Aspecte generale privind bloccopolimerii..... 2

I.2. Metode de sinteză ale bloccopolimerilor..... 4

I.2.1. Polimerizarea radicalică..... 4

I.2.2. Polimerizarea anionică..... 9

I.2.3. Polimerizarea cationică..... 11

I.2.4. Polimerizarea prin „mechanism swiching”..... 13

I.2.5. Reacţii de cuplare..... 14

I.2.6. Reacţii de grefare..... 14

I.2.7. Reacţii de transformare polimer analoage..... 15

I.3. Bloccopolimeri cu arhitectură complexă..... 15

I.3.1. Tipuri de bloccopolimeri cu arhitecturi complexe..... 16

I.3.1.1. Bloccopolimeri cu secvenţe poliA/poliB..... 16

I.3.1.2. Bloccopolimeri cu secvenţe poliA/poliB/poliC..... 19

I.3.1.3. Bloccopolimeri stea de tip „miktoarm”..... 20

I.3.2.Sinteza de bloccopolimeri cu arhitectură complexă..... 22

I.3.1.3. Bloccopolimeri stea obţinuţi prin metoda de cuplare..... 23

I.3.1.3. Bloccopolimeri stea obţinuţi cu derivaţi de DFE..... 26

I.3.1.3. Bloccopolimeri stea obţinuţi cu iniţiatori multifuncţionali 32

I.4. Oligomeri siloxanici 42

I.4.1. Generalităţi privind oligomerii siloxanici..... 42

I.4.2. Oligomeri siloxanici funcţionalizaţi..... 44

I.4.3. Bloccopolimeri cu secvenţe siloxanice..... 50

II. STUDII ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU ARHITECTURI COMPLEXE

II.1. Sinteza şi caracterizarea unor copolimeri cu blocuri de poli(ε-caprolactonă) şi poli(dimetilsiloxan)..... 55

II.1.1. Sinteza bloccopolimerilor..... 57

II.1.1.1. Sinteza dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS..... 57

II.1.1.2. Sinteza tribloccopolimerilor liniari PCL-PDMS-PCL..... 59

II.1.1.3. Sinteza tribloccopolimerilor stea $(PCL)_2$-PDMS..... 60
II.1.2. Caracterizarea bloccopolimerilor..... 61
II.1.2.1. Caracterizarea prin rezonanţă magnetică nucleară..... 61
II.1.2.2. Caracterizarea prin cromatografie prin excluziune sterică..... 70
II.1.2.3. Caracterizarea prin calorimetrie diferenţială..... 72
II.1.2.4. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroşu..... 86
II.1.2.5. Caracterizarea prin microscopie de forţă atomică..... 90
II.1.2.6. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleaj..... 92
II.1.3. Posibilităţi de utilizare a bloccopolimerilor poli(ε-caprolactonă)-poli(dimetilsiloxan)
II.1.3.1. Utilizarea dibloccopolimerilor ca agenţi modificatori de suprafaţă a amestecurilor de polimeri..... 95
II.1.3.1.1. Obţinerea amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS..... 98
II.1.3.1.2. Caracterizarea amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS..... 100
II.1.3.1.2.1. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroşu.....
II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin măsurarea unghiului de contact..... 104
II.1.3.1.2.3. Caracterizarea prin calorimetrie diferenţială..... 106
II.1.3.1.2.4. Caracterizarea prin microscopie de forţă atomică..... 116
II.1.3.1.2.5. Încercări mecanice..... 119
II.1.3.2. Utilizarea bloccopolimerilor PCL-PDMS ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei-ulei..... 123
II.1.3.2.1. Obţinerea emulsiilor de tip ulei-ulei..... 126
II.1.3.2.2. Caracterizarea emulsiilor de tip ulei-ulei..... 127
II.2. Sinteza şi caracterizarea de copolimeri cu arhitectură complexă folosind un iniţiator heteromultifuncţional..... 132
II.2.1. Sinteza şi caracterizarea iniţiatorului heterotrifuncţional..... 133
II.2.1.1.Protejarea a două grupări hidroxilice a glicerinei sub formă de acetal..... 135
II.2.1.2. Esterificarea grupării hidroxilice rămasa libera cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil..... 136
II.2.1.3. Deprotejarea acetalului..... 138
II.2.1.4.Protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil. 139

II.2.2. Sinteza şi caracterizarea copolimerilor stea folosind iniţiatorul heteromultifuncţional
II.2.2.1. Sinteza copolimerilor stea..... 142
II.2.2.1.1. Sinteza blocului PCL..... 142
II.2.2.1.2. Protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL..... 143
II.2.2.1.3. Deprotejarea grupării hidroxilice a iniţiatorului heterofuncţional protejată cu gruparea tritil..... 144
II.2.2.1.4. Sinteza bloccopolimerilor PCL-PS..... 145
II.2.2.1.5. Sinteza copolimerilor stea PCL-PS- PLLA..... 146
II.2.2.2. Caracterizarea copolimerilor stea..... 147
II.2.2.2.1. Caracterizarea prin rezonanţă magnetică nucleară..... 147
II.2.2.2.1.1. Sinteza blocului PCL..... 147
II.2.2.2.1.2. Protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL..... 148
II.2.2.2.1.3. Deprotejarea grupării hidroxilice a iniţiatorului heterofuncţional protejată cu gruparea tritil..... 150
II.2.2.2.1.4. Sinteza bloccopolimerilor PCL-PS..... 151
II.2.2.2.1.5. Sinteza copolimerilor stea PCL-PS- PLLA..... 152
II.2.2.2.2.Caracterizarea prin cromatografie prin excluziune sterică..... 154
III. MATERIALE ŞI METODE DE CARACTERIZARE
III.1. Materiale..... 160
III.2. Metode de caracterizare..... 162
III.2.1. Spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară..... 162
III.2.2. Cromatografia prin excluziune sterică..... 163
III.2.3. Calorimetria diferenţială..... 165
III.2.4. Spectroscopia în infraroşu..... 167
III.2.5. Microscopia de forţă atomică..... 168
III.2.6. Microscopia electronică de baleaj..... 169
III.2.7. Proprietăţi mecanice..... 169
III.2.8. Măsurarea unghiului de contact..... 171
III.2.9. Cromatografia pe coloană..... 172
III.2.10. Difracţia în lumină polarizată..... 174
CONCLUZII GENERALE..... **175**
BIBLIOGRAFIE..... **178**

ABREVIERI

AFM – microscopie de forţă atomică (Atomic Force Microscopy)

$AgClO_4$ - percloratului de argint

AIBN - azoizobutironitril

Al_2O_3 - oxid de aluminiu

ATRP - polimerizarea radicalică prin transfer de atom (Atom Transfer Radical Polymerization)

BiPy - 2,2'-bipiridină

CuBr - bromură de cupru

CDEA - clorură de dietilaluminiu

$(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$ - hexaclorantimoniatul de tritil

CH_3SiCl_3 - triclorosilan

$(CH_3)_2CBrCO_2R$ - α-bromoisobutiraţi

$CH_3CHBrCO_2R$ - α-bromopropionaţii

$C_6H_5CH(CH_3)BrCH_3$ -1-bromoetilbenzenul

DFE - 1,1-difeniletilenă

DSC- calorimetrie diferenţială (Differential Scanning Chromatography)

DVB - divinilbenzen

DVE - diviniletilenă

GTP – polimerizare cu transfer de grupă

HEMA - hidroxietilmetacrilat

IBVE - izobutilvinileter

NMP – Nitroxyde Mediated Polymerization

PAA – poli(acid acrilic)

PAV - poli(alcool vinilic)

PB – poli(butadienă)

PtBuA – poli(tert-butilacrilat)

PtBuMA - poli(tert-butilmetacrilat)

PBuM – poli(butilmetacrilat)

PBuMA – poli(butilmetacrilat)

PBO – poli(butilenoxid)

PBT – poli(butilen tereftalat)

PCL – poli(caprolactonă)

PDEA – poli(N,N-dietilacrilamidă)

PDOP – poli(1,3-dioxepan)

PDMS – poli(dimetilsiloxan)

PDMAEMA – poli([2-(dimetilamino) etil metacrilat)]

PEG – poli(etilenglicol)

PEI - poli(etilen imină)

PEMA – poli(etil metacrilat)

PEO - poli(etilenoxid)

PEOGMA – poli[oligo(etilenglicol)metacrilat]

PET – poli(etilentereftalat)

PHIC - poli(n-hexil izocianat)

PI - poli(izopren)

PIB - poli(izobutilenă)

PLLA – poli(L-lactidă)

PMA – poli(metilacrilat)

P4MeOS – poli(4-metoxi stiren)

P4MeS – poli(4-metil stiren)

P4triMeSiS -

PMeVE – poli(metil vinil eter)

PMMA – poli(metacrilat de metil)

PNIPAM – poli(N-izopropilacrilamidă)

PPO - poli(propilenoxid)

PS – poli(stiren)

PSEMA – poli(succiniloxi etil metacrilat)

PTHF – poli(tetrahidrofuran)

PVC – poli(clorură de vinil)

PVL – pivalolactonă

P2VP – poli(2-vinilpiridină)

RAFT - reacţii reversibile de adiţie-fragmentare

ROP – polimerizare cu deschidere de ciclu (Ring Opening Polymerization)

SEC – cromatografie prin excluziune sterică (Size Exclusion Chromatography)

SEM – microscopie elctronică de baleaj (Scanning Electron Microscopy)

SFRP – (Stable Free Radical Polymerization)

$SiCl_4$ - tetraclorură de siliciu

$Sn(Oct)_2$ - octanoat de staniu

TEA- trietilaluminiu

TEMPO - 2,2,6,6-tetrametil piperidina-N-oxil

THF - tetrahidrofuran

2VP - 2-vinilpiridină

INTRODUCERE

În ultimele decenii, producţia de polimeri sintetici a înregistrat o adevărată explozie datorită spectrului larg de proprietăţi pe care aceştia îl acoperă, ceea ce a făcut ca utilizarea polimerilor să fie de neînlocuit în numeroase domenii de activitate (industria de ambalaje, industria mijloacelor de transport, industria electrotehnică şi electronică, industria aeronautică, domeniul medical). Toate aceste domenii solicită însă materiale polimerice care să prezinte proprietăţi şi performanţe din ce în ce mai sofisticate, care nu pot fi satisfăcute de polimerii deja realizaţi la scară industrială. Aceasta face ca cercetarea în domeniul polimerilor să fie în continuă dezvoltare, urmărind punerea la punct a noi tehnici de sinteză care să asigure obţinerea unor noi tipuri de materiale polimerice cu structură şi proprietăţi bine definite, care să satisfacă în mai mare măsură cerinţele impuse de cei care utilizează astfel de materiale.

În gama extrem de largă de polimeri sintetizaţi până în prezent, un loc aparte revine bloccopolimerilor, definiţi ca şi compuşi macromoleculari cu un aranjament liniar/radial a două sau mai multe blocuri derivate din monomeri diferiţi. Interesul faţă de bloccopolimeri derivă din faptul că în structura acestora se pot include prin legare covalentă, două sau mai multe lanţuri polimerice diferite, compatibile sau incompatibile din punct de vedere termodinamic, oferind astfel posibilitatea obţinerii unui număr mare de microstructuri. Aceasta permite combinarea unei game largi de proprietăţi, fapt ce face posibilă utilizarea bloccopolimerilor ca agenţi de compatibilizare, agenţi de modificare a curgerii, agenţi modificatori de suprafaţă, agenţi antistatici şi fungistatici, materiale peliculogene, adezivi, pentru stocarea de informaţii, biomateriale etc.

Bloccopolimerii prezintă interes şi pentru proprietăţile unice pe care aceştia le au în soluţie, în special caracteristicile lor tensioactive şi cele asociative care conduc la formarea de sisteme micelare.

Cel mai simplu exemplu de bloccopolimer este reprezentat de copolimerul de tip AB, format din doi homopolimeri conectaţi cap la cap. Prin extinderea acestui concept se poate ajunge la copolimeri de tip ABA (copolimeri tribloc) sau la copolimeri cu formula $(AB)_n$ (copolimeri multibloc) cu structură liniară, în timp pentru obţinerea unui copolimer cu o secvenţare de tip ABC este necesară introducerea încă a unui polimer, diferit de ceilalţi doi. Structurile radiale sunt în cel mai simplu caz structuri în formă de stea, unde un număr de lanţuri polimerice diferite sunt conectate prin unul din capete la o grupare multifuncţională.

Gama bloccopolimerilor sintetizaţi până în prezent este extrem de largă incluzând structuri sub formă de pană, palmier, halteră, scară, copolimeri ciclici etc., cunoscuţi sub denumirea generală de bloccopolimeri cu arhitectură complexă. Structura complexă a acestor tipuri de bloccopolimeri le asigură proprietăţi ce nu pot fi întâlnite la copolimerii liniari având compoziţii şi mase moleculare similare.

Pentru obţinerea de bloccopolimeri au fost utilizate toate metodele folosite în mod obişnuit la sinteza polimerilor. Studiile au demonstrat însă că folosirea metodelor consacrate de obţinere a polimerilor la sinteza de bloccopolimeri prezintă unele limitări. Drept urmare a fost necesară găsirea unor noi tehnici de sinteză specifice bloccopolimerilor. Dintre aceste tehnici, cele care folosesc iniţiatorii multifuncţionali prezintă un interes deosebit.

Având în vedere gama largă de proprietăţi pe care le pot oferi bloccopolimerii şi interesul crescut faţă de sinteza de bloccopolimeri cu arhitecturi complexe folosind iniţiatori multifuncţionali, în cadrul temei enunţate a tezei s-au avut în vedere următoarele obiective:

- sinteza şi caracterizarea din punct de vedere structural şi al morfologiei a unor bloccopolimeri (dibloc, tribloc şi stea) având în structura lor blocuri de poli(dimetilsiloxan) (PDMS) şi poli(ε-caprolactonă)(PCL);
- analiza posibilităţilor de folosire a bloccopolimerilor sintetizaţi ca agenţi de bio- şi hemocompatibilizare a unui amestec poli(clorură de vinil)/poli(ε-caprolactonă), recomandat pentru confecţionarea unei game largi de dispozitive medicale;
- studiul posibilităţii de utilizare a bloccopolimerilor sintetizaţi ca agenţi de stabilizare a emulsiilor vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan);
- sinteza şi caracterizarea unui nou iniţiator heterotrifuncţional;
- sinteza şi caracterizarea unor noi copolimeri stea de tipul poli(ε-caprolactonă)-polistiren-polilactidă, folosind iniţiatorul heterotrifuncţional.

La stabilirea acestor obiective s-au avut în vedere următoarele.

Utilizarea materialelor polimerice în domeniul medical constituie un subiect de actualitate, de complexitate deosebită, date fiind problemele ridicate de contactul temporar sau de lungă durată al acestor materiale cu ţesuturile şi substanţele biologice.

Una dintre cele mai importante condiţii pe care trebuie să o îndeplinească materialele polimerice puse în contact cu organismele vii, materiale cunoscute sub denumirea generală de biomateriale polimerice, este cea de biocompatibilitate/hemocompatibilitate. Aceasta deoarece contactul dintre astfel de materiale şi ţesuturile vii, respectiv cu sângele, poate determina reacţii adverse ale organismului cum ar fi tromboza, activarea complementului, inflamaţii etc.

Din gama largă de biomateriale polimerice utilizate în prezent, polisiloxanii şi în special poli(dimetilsiloxanul) ocupă un loc deosebit, fapt datorat proprietăţilor pe care le posedă (temperatură de vitrifiere scăzută, flexibilitate crescută a lanţurilor macromoleculare, bună stabilitate termică, oxidativă şi la radiaţii UV, hidrofobicitate, permeabilitate la gaze, energie de suprafaţă joasă, capacitate de lubrifiere, biocompatibilitate/hemocompatibilitate, rezistenţă la oxigenul plasmatic etc.), proprietăţi care cu greu pot fi întâlnite grupat la alte materiale polimerice.

Poli(dimetilsiloxanul) luat ca atare are puţine utilizări fapt datorat proprietăţilor mecanice reduse pe care le posedă. Aceasta face că multe din domeniile de utilizare ale PDMS să fie condiţionate de asocierea PDMS cu alte materiale/polimeri, amestecurile obţinute putând fi sau nu supuse unui proces de reticulare. Energia de suprafaţă scăzută şi parametrii de solubilitate mici fac ca PDMS să fie un polimer incompatibil cu majoritatea polimerilor organici, fapt ce are ca rezultat exudarea în timp a PDMS la suprafaţa produselor realizate din amestecuri conţinând acest polimer. Daca pentru unele domenii de activitate exudarea din amestecuri a PDMS constituie un dezavantaj, pentru utilizarea în domeniul medical al produselor realizate din amestecuri conţinând acest polimer constituie un avantaj deoarece PDMS, prin proprietăţile pe care le posedă, acţionează ca un agent modificator de suprafaţă prin care se asigură bio/hemocompatibilitarea produselor realizate din amestecurile respective.

Acţiunea de bio/hemocompatibilizare oferită de PDMS care migrează la suprafaţa produselor realizate din compoziţiile de polimeri care conţin acest polimer este, în marea majoritate a cazurilor, de durată relativ scurtă, aceasta deoarece stratul de PDMS poate fi îndepărtat uşor de către lichidele biologice cu care vine în contact. O cale eficientă de a beneficia de o modificare de suprafaţă permanentă este oferită de înlocuirea PDMS din amestecuri cu bloccopolimeri având în structura lor blocuri de PDMS şi blocuri de polimeri organici de aceeaşi natură cu polimerii care stau la baza amestecului. În aceste sisteme, componenta organică a bloccopolimerului fiind compatibilă cu polimerul de bază se înglobează în acesta şi acţionează ca agent de ancorare pentru blocul de PDMS, care fiind incompatibil cu polimerul de bază exudează la suprafaţa produsului şi asigură acţiunea de modificator de suprafaţă.

Dintre bloccopolimerii PDMS-polimeri organici, importanţă deosebită au căpătat cei de tipul PDMS-poli(ε-caprolactonă) (PCL), fapt explicat prin compatibilitatea pe care PCL o prezintă cu o gamă largă de polimeri şi în mod deosebit cu poli(clorura de vinil) (PVC).

Datorită acestui fapt s-a considerat că bloccopolimerii având în structura lor blocuri de PDMS şi PCL pot fi folosiţi ca agenţi modificatori de suprafaţă pentru amestecurile PVC/PCL,

recomandate pentru realizarea unei game largi de semifabricate folosite la realizarea de dispozitive medicale.

Un alt factor care a contribuit la alegerea acestor bloccopolimeri a fost reprezentat de proprietăţile asociative ale acestora în soluţie, fapt care recomandă utilizarea lor pentru stabilizarea unor emulsii de tip ulei-ulei.

Plecând de la aceste considerente, pentru primul capitol din partea experimentală a tezei s-au stabilit ca obiective sinteza, caracterizarea şi testarea posibilităţilor de utilizare (ca agenţi modificatori de suprafaţă a amestecurilor PVC/PCL şi ca stabilizatori pentru emulsiile de tip ulei/ulei) a trei tipuri de bloccopolimeri (dibloc, tribloc, stea) având în structura lor blocuri de PDMS şi PCL de diferite mase moleculare.

Sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă, în categoria cărora se încadrează şi copolimerii stea de tip „miktoarm", care prezintă proprietăţi interesante atât în stare solidă cât şi în soluţie, poate fi realizată prin diferite tehnici de polimerizare, folosind metode diferite. Dintre aceste metode de sinteză, cele mai utilizate sunt reacţiile de cuplare ale polimerilor vii, folosind în acest scop clorosilani, divinilbenzen şi derivaţi de difeniletilenă. Fiecare dintre aceste variante de sinteză a copolimerilor stea prezintă numeroase constrângeri, fapt ce a făcut ca în ultimii ani în locul acestora să fie preferată metoda de sinteză folosind iniţiatorii heteromultifuncţionali.

Iniţiatorii heteromultifuncţionali sunt substanţe mic moleculare capabile să asigure iniţierea polimerizării a doi sau mai mulţi monomeri ca urmare a grupelor funcţionale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcţionale pot iniţia independent şi selectiv doua sau mai multe tipuri diferite de polimerizare, în etape succesive sau concomitent, fără a fi necesare etape intermediare de funcţionalizare.

Dată fiind noutatea acestui domeniu, pentru cel de-al doilea capitol din partea a doua a tezei s-a ales ca obiectiv sinteza unui nou iniţiator heterotrifuncţional şi folosirea acestuia la obţinerea unor copolimeri stea de tip poli(ε-caprolactonă)-polistiren-polilactidă (PCL-PS-PLLA). Au fost sintetizaţi şi caracterizaţi patru astfel de copolimeri cu mase moleculare diferite ale blocurilor din structura acestora.

PARTEA I

STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU ARHITECTURI COMPLEXE

I.1. ASPECTE GENERALE PRIVIND BLOCCOPOLIMERII

În ultimele decenii, producţia de polimeri sintetici a înregistrat o adevărată explozie. Aceasta se datorează spectrului larg de proprietăţi pe care compuşii macromoleculari îl acoperă, fapt ce face ca utilizarea lor să fie de neînlocuit în numeroase domenii de activitate.

Cum materialele disponibile deseori nu întrunesc cerinţele necesare tehnologiilor emergente (optică, microelectronică, medicină etc.) sunt căutate noi materiale polimerice care prezintă proprietăţi şi performanţe din ce în ce mai sofisticate. Cercetarea în domeniul acestor materiale necesită o dezvoltare continuă a noi tipuri de polimeri cu structură bine definită şi a noi tehnici de sinteză a acestora. Este bine cunoscut faptul că cumularea combinaţiilor dorite de proprietăţi fizice, chimice, mecanice şi reologice, ce nu poate fi asigurată de homopolimeri, poate fi obţinut prin sinteza de blocccopolimeri, copolimeri grefaţi sau alte tipuri de copolimeri[1].

Bloccopolimerii (copolimerii bloc) reprezintă o clasă fascinantă a materialelor polimerice, fiind în mod general definiţi ca macromolecule cu un aranjament liniar/radial a două sau mai multe blocuri derivate din monomeri diferiţi. Aceştia nu reprezintă un amestec fizic al celor doi sau mai mulţi homopolimeri care ar rezulta din polimerizarea separată a monomerilor, fiecare macromoleculă conţinând unităţi structurale ale monomerilor din amestecul iniţial de reacţie. Bloccopolimerii sunt obţinuţi prin legarea covalentă a două sau mai multe lanţuri polimerice diferite din punct de vedere chimic, care în cea mai mare parte a cazurilor sunt termodinamic incompatibile, dând naştere unei largi varietăţi de microstructuri. În acest fel numeroase proprietăţi pot fi combinate, ducând la posibilitatea utilizării bloccopolimerilor ca agenţi modificatori de suprafaţă, agenţi de compatibilizare, materiale de acoperire, agenţi antistatici, adezivi, pentru eliberarea controlată a medicamentelor, stocarea de informaţii, etc. [2].

Interesul crescut pentru copolimerii bloc se datorează şi proprietăţilor unice pe care aceştia le au în soluţii, proprietăţi determinate de structura lor moleculară, în special caracteristicile tensioactive si cele autoasociative care duc la formarea de sisteme micelare.

Cel mai simplu exemplu de bloccopolimer este reprezentat de copolimerul de tip AB, format din doi homopolimeri diferiţi, conectaţi cap la cap. Prin extinderea acestui concept se poate ajunge la copolimeri de tip ABA sau BAB (copolimeri tribloc), sau la copolimeri cu formula $(AB)_n$ copolimeri multibloc, cu structură liniară, în timp ce pentru obţinerea unui copolimer cu o secvenţare de tip ABC, este necesară introducerea a încă unui monomer, diferit de ceilalţi doi. Structurile radiale sunt în cel mai simplu caz structuri cu formă de stea, unde n lanţuri de copolimer sunt conectate printr-unul din capete la o grupare

multifuncţională. Altă posibilitate prezentă la copolimerii heteroatomici, este legarea a n lanţuri polimerice într-un punct de joncţiune[3].

În ultimele decenii, tehnicile de obţinere a copolimerilor bloc au evoluat, în special tehnicile de polimerizare ionică, ca şi cele de polimerizare radicalică controlată, acestea fiind în prezent adesea utilizate la sinteza copolimerilor bloc cu proprietăţi (compoziţie, masă moleculară, arhitectură) bine definite. Sinteza copolimerilor bloc a fost studiată intens, în prezent fiind disponibile o varietate de informaţii în literatură[4,5].

Metodele de obţinere a copolimerilor liniari bloc, dibloc, tribloc etc. se bazează pe două scheme generale de reacţie. Într-o primă metodă, centre active α sau α, β sunt generate pe un polimer A. care apoi iniţiază polimerizarea celui de al doilea monomer B. Această polimerizare poate fi de tip radicalic controlat, polimerizare cationică sau anionică. A doua metodă, numită în general cuplare sau condensare, constă în reacţia dintre două grupe funcţionale prezente la extremităţile fiecărui polimer.

Alegerea mecanismului de reacţie pentru obţinerea unui copolimer bloc, trebuie să ţină seama de caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească produsul finit, de natura polimerului, dacă acesta se pretează sau nu la un anumit tip de mecanism de sinteză. Alegerea tehnicilor de sinteză depinde de următoarele criterii:

- mecanismul de polimerizare (polimerizare anionică, cationică, radicalică etc.); cea mai convenabilă metodă presupune ca ambii monomeri să fie polimerizabili prin acelaşi mecanism, cu toate că, în prezent este cunoscut conceptul de „mechanism switching", ce permite polimerizarea celor doi comonomeri prin mecanisme diferite;
- structura copolimerului dorit - dibloc, tribloc, multibloc, etc.;
- masa moleculară vizată, cunoscându-se faptul că pentru polimeri cu valori mici ale masei moleculare medii (cuprinse în intervalul 1000-50 000), sunt în general preferate reacţiile de condensare;
- monodispersitatea fiecărui bloc al copolimerului şi puritatea produselor finale (absenta homopolimerilor în structurile dibloc, sau a dibloccopolimerilor contaminanţi în copolimerii tribloc).

Există mai multe posibilităţi de a realiza sinteza astfel încât să rezulte polimeri cu structura dorită, principalele metode de obţinere a bloccopolimerilor fiind:

- polimerizarea radicalică;
- polimerizarea anionică;

- polimerizarea cationică;
- polimerizarea prin „mechanism switching”;
- reacţii de cuplare;
- reacţii de grefare;
- reacţii de transformare polimer analoage.

I.2. METODE DE SINTEZĂ ALE BLOCCOPOLIMERILOR

I.2.1. POLIMERIZAREA RADICALICĂ

Procedeul a fost aplicat pentru prima dată de către Melville[6] , care a obţinut copolimeri poli(metil metacrilat)-polistiren (PMMA-PS), prin inhibarea radicalilor de pe lanţul crescător de PMMA, urmată de polimerizarea stirenului. Procedeul a fost aplicat pe scară largă la obţinerea unor polimeri, utilizând ca macroiniţiatori, atât substanţe cu grupe active terminale, cât şi azoperoxizi ca poli-iniţiatoti (ex: poliazoesteri). Acest procedeu se aplică în general la polimerizarea unor monomeri purtători de grupări ionice, deoarece în general aceştia nu sunt direct polimerizabili prin varianta polimerizării ionice.

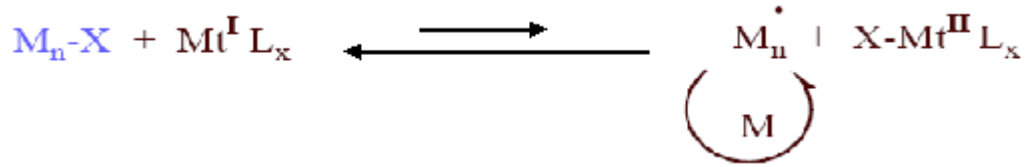
Un exemplu tipic este oferit de către Jaeger şi Lieske[7], care au utilizat poli(etilen glicolul) (PEG) de lungime variabilă ca macroiniţiator, pentru polimerizarea compuşilor cuaternari de amoniu alchil substituiţi.

Structura acestor copolimeri bloc depinde de modul în care se realizează procesele de terminare a reacţiei. Dacă polimerizarea se termină prin disproporţionare vor rezulta copolimeri bloc tip AB. Recombinarea, ca şi terminarea prin radicali primari duce la formarea de polimeri tip ABA. Aceste considerente recomandă polimerizarea radicalică prin radicali liberi ca fiind ideală pentru monomeri vinilici, deoarece acest procedeu de polimerizare tolerează prezenţa în cantităţi mici a impurităţilor.

Cel mai mare dezavantaj al acestui procedeu îl constituie imposibilitatea de a controla masa moleculară a polimerului format. Eficacitatea iniţiatorului scade datorită efectului de cuşcă, prin recombinarea radicalilor liberi primari, cu creşterea masei moleculare a macro-iniţiatorului. Aceasta împiedică sinteza copolimerilor bloc cu arhitectură controlată, cu distribuţia maselor moleculare pe un domeniu mai restrâns[7].

Progrese remarcabile s-au înregistrat în cazul polimerizării radicalice prin radicali vii sau polimerizare radicalică controlată, bazată pe conceptul de terminare reversibilă a lanţului, concept elaborat de Otsu si Yoshita [8]. Primul pas în această direcţie a fost înregistrat de polimerizarea cu radicali liberi utilizând iniţiatori clasici - peroxid de benzoil, în prezenţa unor radicali nitroxi stabili, ex: 2,2,6,6-tetrametil piperidina-N-oxil (TEMPO). O mare varietate de copolimeri AB şi ABA se pot obţine utilizând nitroxizi mono- sau difuncţionali. Această tehnică permite evitarea reacţiilor chimice de protejare-deprotejare a grupelor funcţionale necesare în tehnicile de polimerizare cationică vie, polimerizare anionică vie sau polimerizare cu transfer de grupă (Group Transfer Polymerization-GTP). Bloc copolimeri dublu hidrofili, care conţin 2-vinilpiridină (2VP), 4-(N,N-dimetilamino)stiren şi acid 4-stiren carboxilic au fost sintetizaţi prin GTP, dar cu randamente mici în ansamblu (32-83%), deşi stirensulfonatul a fost polimerizat cu un randament bun (>90%).Avantajul constă în faptul că primul bloc poate fi izolat şi caracterizat înainte de a începe sinteza celui de al doilea bloc. Acest proces (stable free radical polymerization-SFRP) este limitat numai la monomerii stirenici, formând compuşi cu o energie a legăturii C-0 suficient de joasă, între lanţul polimeric şi gruparea N-oxil.

Altă generaţie de procedee de polimerizare radicalică controlată este reprezentată de polimerizarea radicalică prin transfer de atom (ATRP). ATRP este o polimerizare radicalică controlată pusă la punct în 1994 şi care se bazează pe transferul reversibil al unui atom de halogen (X=Cl ou Br) între un radical propagant şi un complex metalic. Dinamica procesului se bazează pe echilibrul între formele oxidată ($X\text{-}Mt^{II}Lx$) şi redusă ($Mt^{I}Lx$) ale centrului metalic aşa cum reiese din schema I.1. [9].



Schema I.1. Mecanismul ATRP

în care: X – halogen;

Mt - metal tranziţional, cum ar fi Cu;

L – ligand, cum ar fi bipiridina.

ATRP este un proces catalitic ce se bazează pe un mecanism de oxido-reducere. Permite obţinerea de polimeri cu structuri controlate şi cu un indice de polidispersitate scăzut. Ca şi în

cazul polimerizării anionice vii toate lanţurile polimerice cresc în acelaşi timp şi pot reiniţia o nouă polimerizare în orice moment dacă se adaugă o nouă cantitate de monomer. Spre deosebire de polimerizarea anionică vie, polimerizarea radicalică controlată nu suprimă reacţiile de terminare dar totuşi le minimizează. Pentru acest procedeu de obţinere a bloccopolimerilor de o deosebită importanţă este alegerea iniţiatorului, a metalului şi a ligandului.

Alegerea iniţiatorului

Aprioric, toţi compuşii organici ce conţin o legătură carbon-halogen ar putea iniţia acest tip de polimerizare, condiţia obligatorie fiind ca această legătură să fie activă (datorită efectelor electronice sau sterice) pentru ca iniţierea să fie eficace. In practică, iniţiatorul este deseori ales astfel încât să mimeze extremitatea unui lanţ în creştere, va avea deci aceeaşi activitate ca acest lanţ şi va fi consumat rapid. α-bromoizobutiraţii **(**$(CH_3)_2CBrCO_2R$**)** sunt în general utilizaţi pentru polimerizarea metacrilaţilor, α-bromopropionaţii **(**$CH_3CHBrCO_2R$**)** pentru polimerizarea acrilaţilor şi 1-bromoetilbenzenul **(**$C_6H_5CH(CH_3)BrCH_3$**)** pentru polimerizarea stirenului. Este posibilă iniţierea acestui tip de polimerizare şi de către iniţiatori termosensibili cum ar fi azoizobutironitrilul (AIBN). În acest caz complexul metalic trebuie introdus în mediul de reacţie sub formă oxidată şi vorbim în acest caz de ATRP în mod invers [10-12].

Alegerea metalului

In acest tip de polimerizare pot fi utilizate toate metalele tranziţionale ce prezintă două stări de oxidare n şi n+1, condiţia necesară fiind aceea ca forma redusă a complexului metalic să fie mai stabilă decât forma oxidată pentru deplasarea echilibrului spre formarea speciei latente[13,14].

Au fost utilizate până în prezent numeroase metale tranziţionale cum ar fi : fier, nichel, paladiu, cupru, rodiu, reniu, molibden, dintre acestea cea mai largă utilizarea având-o cuprul.

Alegerea ligandului

Liganzii prezintă o importanţă capitală în controlul acestui tip de polimerizare. Pe de o parte permit solubilizarea complexului metalic în solventul ales pentru desfăşurarea polimerizării iar pe de altă parte contribuie la modularea stabilităţii relative a formelor oxidată şi redusă a centrului metalic prin modificarea potenţialului de oxido-reducere al metalului.

În cazul cuprului au fost folosiţi un număr mare de liganzi, cei mai des utilizaţi fixându-se pe metal prin intermediul unuia sau mai multor atomi de azot : bipiridină[14], piridinimine [15] etc.

Principalele avantaje ale polimerizării radicalice cu transfer de atom sunt următoarele:

- Este o metodă simplă de pus în practică ce nu necesită sinteza prealabilă de compuşi organici cu structură complexă ;
- Permite polimerizarea controlată a unui număr mare de monomeri, cum ar fi : acrilaţii, metacrilaţii şi stirenul ;
- Poate fi realizată în masă, în soluţie (apoasă sau organică) sau în emulsie;
- Permite o bună funcţionalizare a extremităţilor α şi ω a polimerilor.
- Permite sinteza de polimeri cu arhitectură complexă, cum ar fi polimeri stea, grefaţi, hiperramificaţi etc.

Dezavantajele acestei metode sunt :

- Controlul polimerizării monomerilor conjugaţi, cum ar fi acetatul de vinil şi clorura de vinil, este scăzut deoarece legătura C-X ce se formează este puţin reactivă şi prin urmare dificil de a fi activată.
- Controlul polimerizării monomerilor chelaţi, cum ar fi vinilpiridina, este scăzut datorită faptului că aceşti compuşi se fixează pe metal, blocându-i astfel acţiunea.
- Prezenţa metalelor reziduale în polimer după purificare limitează domeniile de aplicare[16,17].

Au fost studiate numeroase exemple pentru obţinerea copolimerilor bloc AB sau ABA utilizând fie adiţia secvenţială a monomerilor, fie macroiniţiatori - precursori ai polimerului, ω sau α,ω brom funcţionalizaţi.

Sarea de sodiu a bloccopolimerului poli(etilenoxid)-b-poli(metacrilat de metil) (PEO-b-PMMA) a putut fi sintetizată prin polimerizarea metacrilatului de sodiu, în apă, la 90° C, pH=9, sub curent de azot, utilizând un macroiniţiator sintetizat prin reacţia dintre monometoxi-PEO cu bromură 2-bromoizobutiril. Catalizatorul utilizat a fost bromura de cupru (CuBr), în timp ce 2,2'-bipiridina (BiPy) a fost utilizată ca ligand. Polidispersitatea copolimerilor obţinuţi a fost suficient de bună ($M_w/M_n < 1,3$), la randamente de 47-80%[18]. ATRP s-a aplicat recent în cazul terţ-butil acrilatului cu macroiniţiatori PEO şi CuBr ca şi catalizator şi pentametildietilentriamină ca agent de complexare. Bloccopolimerul obţinut a avut polidispersitate bună (< 1,35), iar randamentul reacţiei a fost satisfăcător (> 80%). Deşi macroiniţiatorul utilizat a fost PEO, care a reacţionat cu bromura de 2-bromo propionil, ducând la copolimeri de tip ABA, condiţiile de reacţie au putut fi modificate astfel încât să se obţină si copolimeri bloc de tip AB, utilizând monometoxi-PEO[19].

O altă metodă este polimerizarea radicalică cu reacţii reversibile de adiţie-fragmentare (Reversible Addition-Fragmentation Transfer-RAFT) [20,21]. Tehnica RAFT se bazează pe

transferul de lanţ rapid şi reversibil al radicalilor liberi crescători, pe ditioesteri respectiv xantaţi. Aceste tehnici sunt tolerante la aproape orice tip de grupări funcţionale şi impurităţi; în plus au avantajul că se poate obţine o gamă largă de copolimeri bloc, într-o varietate de solvenţi, inclusiv apa. În general ca agenţi de transfer sunt utilizaţi compuşii tiocarbonilici. O altă modalitate de realizare a acestei polimerizări este utilizarea unor agenţi de transfer cu structură dendritică. Aceştia joacă rolul unor macroiniţiatori. Structurile dendritice sunt caracterizate printr-un număr mare de grupe funcţionale terminale, ceea ce le conferă anumite caracteristici cum ar fi solubilitatea crescută şi lipsa posibilităţii de încolăcire. Polimerizarea RAFT prezintă două avantaje majore:

- permite obţinerea de copolimeri bloc cu structură bine controlată;
- se obţin polimeri cu o distribuţie îngustă a maselor moleculare, la polimerizarea în soluţie putându-se obţine indici de polidispersitate mai mici de 1,2.

În timp ce îngustarea distribuţiei maselor moleculare este mai degrabă de interes academic (oferă un mijloc facil de înţelegere a influenţei masei moleculare asupra caracteristicilor materialului), capacitatea de a controla precis structura polimerului final interesează din punct de vedere industrial, permiţând obţinerea unor copolimeri bloc care pot servi ca agenţi de compatibilizare între polimeri care în mod normal nu sunt compatibili. Prin modificarea grupelor funcţionale prin intermediul RAFT , rezultă un compus ce poate fi utilizat ca macroiniţiator multifuncţional pentru o gamă largă de compuşi vinilici. Structura rezultată va fi de tip hibrid liniar-dendritic (Figura I.1).

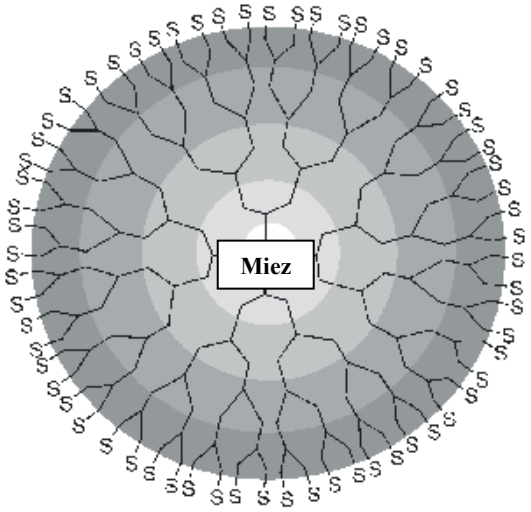


Fig. I.1. Structură dendritică

Studii recente au arătat că tehnica RAFT se poate utiliza în cazul sistemelor de polimerizare în emulsie şi microemulsie.

Pentru ca un agent RAFT să fie eficient, trebuie ca viteza de adiţie şi cea de fragmentare sa fie mai mari decât viteza de propagare a reacţiei, iar radicalul expulzat să fie capabil să reiniţieze polimerizarea. Prima cerinţă asigură consumarea rapidă a agentului RAFT introdus iniţial şi realizarea rapidă a unui echilibru între speciile active şi cele inactive, în timp ce a doua cerinţă asigură continuitatea procesului înlănţuit [22,23].

I.2.2. POLIMERIZAREA ANIONICĂ

Reprezintă procesul de polimerizare în care propagarea are loc prin specii chimice purtătoare ale unei sarcini negative la atomul terminal. Polimerizarea decurge prin atacul nucleofil al centrului activ încărcat negativ asupra monomerului. Are un caracter înlănţuit şi implică în transformarea de la monomer la polimer cele trei stadii elementare: iniţiere, propagare şi întrerupere, ultima etapă putând lipsi în anumite cazuri. Asupra vitezei de reacţie o importanţă deosebită prezintă natura monomerului, natura contraionului, natura solventului şi temperatura la care se desfăşoară procesul.

Constituie cea mai utilizată metodă de obţinere a copolimerilor bloc cu structură bine determinată deoarece, în condiţiile lucrului în medii aprotice, permite obţinerea de specii polimerice anionice cu viată lungă, aşa numiţii polimeri „vii", foarte reactivi în reacţii de funcţionalizare[24]. De la descoperirea acesteia în 1956 de către Szwarc[25], o gamă largă de copolimeri au fost obţinuţi din stiren, diene, metacrilaţi, oxirani, lactone, siloxani ciclici[3]. Exemple tipice de astfel de bloccopolimeri sunt PS-polidiene, poli(propilenoxid)-poli(etilenoxid) (PPO-PEO) ca polimeri hidrofili-hidrofobi, polimeri acrilici etc.

Bloccopolimerii de tip AB sunt în general obţinuţi prin adiţionarea secvenţială a monomerilor, prin adiţionarea directă a celui de-al doilea monomer la primul lanţ macromolecular viu sau prin funcţionalizarea primului bloc cu 1,1-difeniletilenă (DFE) pentru evitarea diferitelor reacţii secundare cum ar fi cele raportate în sinteza bloccopolimerilor PS-PMMA.

Bloccopolimerii de tip ABA pot fi sintetizaţi utilizând iniţiatori anionici organometalici difuncţionali sau prin cuplarea unui copolimer de tip AB viu cu un agent de funcţionalizare difuncţional de tipul dihalidelor, fosgenului, esterilor etc. [1,3]

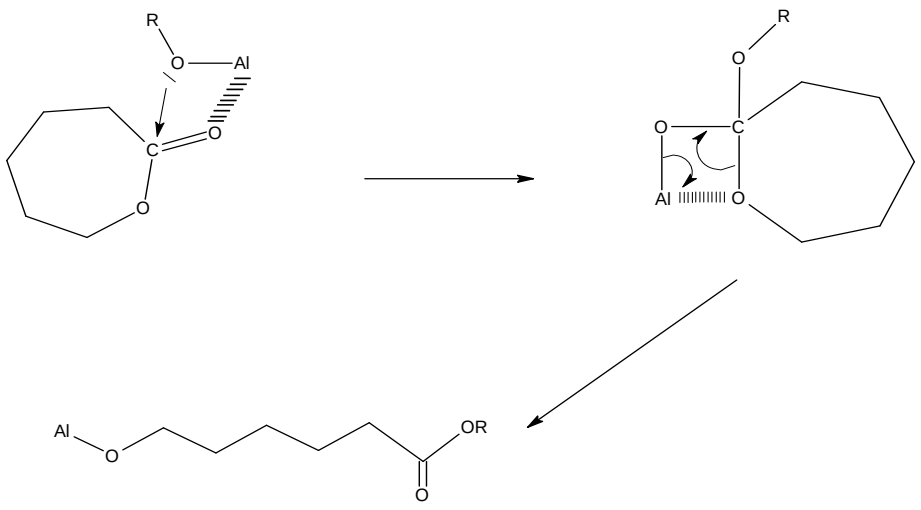
Pot fi sintetizaţi prin polimerizare anionică o gamă largă de bloccopolimeri funcţionalizaţi fie la joncţiunea dintre blocuri, fie la capetele blocurilor, ceea ce prezintă un interes deosebit în studiile de micelizare.

Principalul dezavantaj în sinteza bloccopolimerilor prin polimerizare anionică îl reprezintă faptul că se poate aplica doar la un număr redus de monomeri şi că trebuie luată în considerare şi reactivitatea relativă a monomerilor pentru adiţionarea lor secvenţială. Este dificil de a realiza polimerizarea monomerilor funcţionalizaţi, cum ar fi cei care conţin grupări hidroxil, mercapto, amino, carbonil ca urmare a reacţiilor secundare ce pot apare cu iniţiatorul sau capătul viu al blocului. Această problemă poate fi rezolvată prin utilizarea unor grupe protectoare potrivite, cum ar fi terţbutildimetilsililul[26].

Polimerizarea anionică coordinativă cu deschidere de ciclu este de regulă descrisă ca un mecanism de coordinare-inserţie, monomerul fiind mai întâi coordinat de către un acid Lewis înainte de a se insera în legătura metal-oxigen. Datorită singurei perechi de electroni liberi pe care o au, moleculele de alcool pot fi considerate ca şi baze Lewis, intrând în competiţie în etapa de coordinare a acidului Lewis. Ca urmare a caracterului bazic al atomului de oxigen, datorită perechii de electroni pe care o posedă, grupările alcoolice permit formarea legăturilor de hidrogen cu atomul de oxigen al grupării alcoxid, complexul de coordinare devenind astfel mai puternic. Formarea acestor legaturi de hidrogen este astfel esenţială deoarece permite pe de o parte o coordinare mai puternică iar pe de altă parte permite reacţiile de interschimb[2].

Polimerizarea anionică coordinativă are, ca toate tipurile de polimerizare, etape de iniţiere şi propagare, specific acestei polimerizări fiind faptul că etapa de terminare lipseşte. Epuizarea monomerului determina oprirea reacţiei. Aceasta reacţie poate reîncepe daca se reintroduc in sistem noi cantităţi de monomer, motiv pentru care este denumită şi polimerizare « vie ». Pentru ca aceasta reacţie să aibă loc este necesară o atmosfera inertă şi absenţa apei din sistem. Pentru a ilustra această tehnică de polimerizare s-a luat ca exemplu polimerizarea ε-caprolactonei (Schema I.2).

Introducerea alcoolului in sistem determina creşterea nucleofilicităţii atomului de oxigen al alcoolatului metalic. Aceasta determină o creştere a activităţii catalitice ce favorizează deschiderea de ciclu a moleculelor monomere dar şi diminuarea agregărilor între centrii activi. Au loc, deci, doua fenomene simultane (in competiţie): diminuarea vitezei ca urmare a competiţiei intre alcool si monomer pentru a se coordina pe centrii activi şi creşterea activităţii ca urmare a coordinarii moleculelor de alcool pe metal, antrenând ruperea unei legaturi metal-oxigen şi favorizând inserarea unei molecule de monomer.



Schema I.2. Mecanismul polimerizării anionice coordinative a ε-caprolactonei

Moleculele de alcool libere pot face schimb cu moleculele de alcool legate de metal, permiţând formarea a numeroşi oligomeri funcţionalizaţi cu molecule de aluminiu. Ca urmare un lanţ macromolecular fixat pe un centru activ poate evolua fie in direcţia creşterii masei moleculare fie in direcţia unei reacţii de transfer cu un alt alcool prezent in mediul de reacţie. Utilizarea unui astfel de sistem catalitic prezintă un mare interes, controlul polmerizării fiind asigurat de schimbul rapid înaintea etapei de propagare[27]. Avantajele utilizării acestui tip de polimerizare sunt următoarele:

- polimerizare realizată în condiţii blânde;
- conversie ridicată;
- asigură un control excelent al lungimii lanţului macromolecular;
- distribuţie îngustă a masei moleculare.

Prin acest tip de polimerizare pot fi sintetizaţi bloccopolimeri de tipul poli(dimetilsiloxan)-poli(caprolactonă) (PDMS-PCL), folosind drept iniţiator un PDMS hidroxifuncţionalizat la fiecare din capetele lanţului[27] .

I.2.3. POLIMERIZAREA CATIONICĂ

Reprezintă procesul de polimerizare în care propagarea are loc prin specii chimice purtătoare ale unei sarcini pozitive la atomul terminal. Prin mecanism cationic pot fi polimerizaţi atât monomeri vinilici cât şi compuşi carbonilici şi heterocicluri[24]. Utilizarea de catalizatori sau cocatalizatori cu structură polimerică, pentru a asigura polimerizarea unui al

doilea monomer prin mecanism cationic, permite obţinerea de copolimeri bloc sau grefaţi. Abia în ultimii ani, literatura de specialitate a consemnat unele succese în această direcţie, dar aceste rezultate sunt mai puţin semnificative decât cele înregistrate în domeniul sintezei bloc copolimerilor prin mecanism anionic. Astfel, Faust[28] a obţinut copolimeri poli(izobutenă)-poli(stiren) (PIB-PS) pornind de la o poliizobutenă cu grupe terminale benzil: grupele terminale aromatice au fost clormetilate, constituindu-se pe baza acestora centri activi pentru polimerizarea stirenului cu clorură de dietilaluminiu (CDEA). Ponderea mare a reacţiilor de transfer face însă ca bloccopolimerul să fie obţinut împreună cu cantităţi apreciabile de polistiren.

În mod similar, Kennedy[29] a sintetizat diverşi homopolimeri cu grupe terminale clor, atunci când iniţierea a fost produsă de sistemul clorură de bor -cocatalizatori; formarea secvenţei bloc decurge prin reiniţiere, în prezenţa CDEA, cu participarea acestor grupe terminale. Tehnica macroiniţiatorilor a fost utilizată şi de către Seung şi Young[30] care au sintetizat şi izolat polistiren cu grupe terminale iod la ambele capete. Polimerul a fost utilizat la polimerizarea 2-metil-2-oxazolinei, monomer sensibil la ioduri de alchil.

În ceea ce priveşte obţinerea de bloc copolimeri prin copolimerizarea directă a doi monomeri vinilici prin mecanism cationic, menţionăm comunicarea lui Rooney şi colab. [24], care au investigat sistemul N-vinil-carbazol-eteri vinilici, iniţiat de carbocationi stabili. Autorii au arătat că în sistemul studiat nu are loc terminarea în polimerizarea eterilor vinilici, că transferul de lanţ poate fi limitat, iar polimerii vii astfel obţinuţi iniţiază polimerizarea N-vinilcarbazolului. Higashimura şi colab. [24], lucrând în condiţii experimentale deosebite, au realizat polimerizarea p-metoxistirenului cu iod, în tetraclorură de carbon sau clorură de metilen; obţinerea de polimeri vii a fost demonstrată prin creşterea gradului de polimerizare în timp şi după introducerea celui de-al doilea monomer. De pildă, dacă izobutilvinileter (IBVE) a fost introdus la sfârşitul polimerizării p-metoxistrenului, gradul de polimerizare al produsului a crescut, iar extracţiile selective cu solvenţi au indicat formarea bloc copolimerilor.

O metodă elegantă de sinteză în două etape a bloc copolimerilor comută mecanismul anionic în unul cationic. După cum se ştie, un catalizator cationic larg utilizat este hexaclorantimoniatul de tritil, cu formula $(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$. Carbocationul stabil, prezent în sare, determină iniţieri foarte rapide. Ca urmare, s-a trecut la sinteza copolimerului bloc α-metil stiren-ciclopentadienă, ce cuprinde următoarele etape experimentale:

- polimerizarea anionică vie a α-metil stirenului, rezultând macromolecule monodisperse;
- transformarea grupelor terminale, ce devin de tipul $(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$;

- iniţierea polimerizării cationice a ciclopentadienei de la aceste grupe terminale, în condiţii defavorabile reacţiilor de transfer şi de terminare.

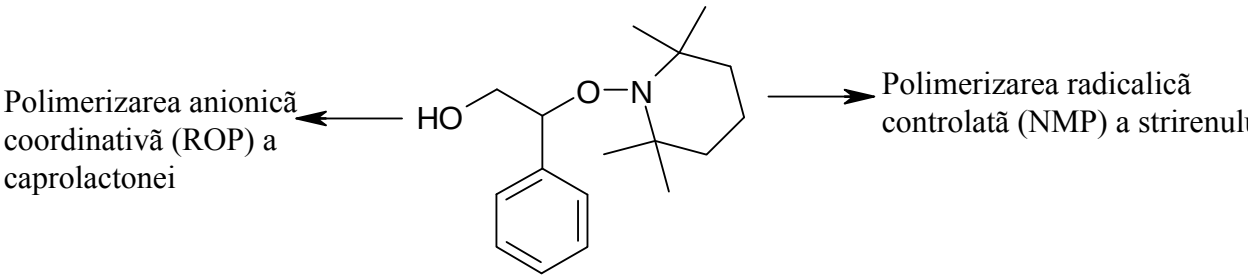
Un principiu asemănător a fost utilizat de Burgess şi colab.[31], care pornind de la polimeri "vii" ai stirenului sau butadienei au distrus centrii activi cu brom sau bromxilen, introducând astfel atomi de brom la capetele polimerului "monodispers". Apoi, cel de-al doilea monomer (tetrahidrofuranul-THF) a fost polimerizat cationic în prezenţa percloratului de argint ($AgClO_4$) şi a polimerului primar bromurat, rezultând bloccopolimeri.

Desigur, este încă prea devreme pentru a se face aprecieri întemeiate asupra şanselor de transpunere industrială a acestor procedee de sinteză de bloccopolimeri, care în cazul copolimerizării anionice au devenit consacrate[6].

I.2.4. POLIMERIZARE PRIN „MECHANISM SWITCHING"

Gama de monomeri ce pot fi utilizaţi pentru obţinerea de bloccopolimeri a fost extinsă odată cu dezvoltarea proceselor în care mecanismul de reacţie poate fi schimbat pentru a se potrivi reactivităţii monomerilor, aceştia fiind polimerizaţi secvenţial. Aceste posibilităţi de obţinere a bloccopolimerilor au fost studiate de Riess şi colab. [32,33] şi Yagci şi colab.[34].

O alternativă a schimbării mecanismului de reacţie o reprezintă utilizarea iniţiatorilor bifuncţionali, fiecare grupă funcţională fiind capabilă de a iniţia un anumit tip de polimerizare. Acest concept a fost elaborat de către Hawker şi colab.[15] care a sintetizat astfel copolimeri polistiren-policaprolactonă (PS-PCL) utilizând ca iniţiator difuncţional compusul prezentat in schema I.3.



Schema I.3. Iniţiator heterobifuncţional pentru cuplarea NMP si ROP

După polimerizarea anionică cu deschiderea inelului lactonic, iniţiată de gruparea OH, polimerizarea radicalică cu transfer de atom poate începe cu jumătatea nitroxi.

Versatilitatea acestei metode este demonstrată de posibilitatea obţinerii atât a copolimerilor bloc polistiren-policarolactona (PS-PCL) cât şi a celor PCL-PS.

I.2.5. REACŢII DE CUPLARE

Se referă la obţinerea bloccopolimerilor fie prin cuplarea directă a polimerilor vii cu grupe funcţionale terminale fie prin reacţia a doi polimeri diferiţi, funcţionalizaţi, prin intermediul unor agenţi de cuplare bifuncţionali. Prima menţiune asupra cuplării directe a fost făcută de Berger[35] care a obţinut tribloccopolimeri din PS difuncţionalizat anionic şi un poli(tetrahidrofuran) cationic[16]. Mc Grath[2] a obţinut un randament aproape cantitativ la cuplarea cationilor vii poli(vinileter) cu PMMA, reacţie iniţiată prin transfer de atom.

Un exemplu tipic de cuplare a doi polimeri cu grupe funcţionale terminale este descris de către Fock şi colab. [36]. Autorii au obţinut bloccopolimeri utilizând polimerizarea prin intermediul radicalilor liberi, în prezenţa mercaptanilor ca agenţi de transfer de lanţ, deoarece gruparea reactivă esterică de pe lanţul de PMMA este mai reactiva decât restul grupărilor.

Obţinerea de bloccopolimeri plecând de la blocuri polimerice funcţionalizate poate fi realizată prin reacţii de cuplare prin intermediul unui epoxid, clorură acidă, grupare succinimidică, legături esterice şi transesterificarea grupelor finale [37].

Aceste tehnici de polimerizare au permis obţinerea unor compuşi inaccesibili prin metode clasice, compuşi cu caracteristici foarte bune din punct de vedere al biocompatibilităţii şi care pot încorpora cu mare uşurinţă diverse principii biologic active.

I.2.6. REACŢII DE GREFARE

Copolimerii grefaţi constituie o alternativă interesantă la copolimerii bloc, în măsura în care sunt susceptibili de a oferi un număr mai mare de interacţiuni cu interfaţa. Obţinerea copolimerilor grefaţi utilizând macromeri a fost făcută practic prin toate mecanismele de sinteză a polimerilor, ponderea cea mai însemnată deţinând-o polimerizarea radicalică. Deoarece pot fi sintetizaţi numeroşi macromonomeri, cu diferite grupe terminale polimerizabile pentru acelaşi lanţ macromolecular, alegerea mecanismului de polimerizare şi implicit, a macromonomerului cu grupa terminală corespunzătoare, a fost făcută în funcţie de natura monomerului necesar pentru obţinerea copolimerului grefat dorit [24].

Metodele de obţinere a copolimerilor grefaţi fiind diverse, poate fi realizată:

- copolimerizarea stirenului şi a unui macromonomer prin mecanism radicalic. Se

poate utiliza polimerizarea radicalică controlată pentru controlul blocurilor dacă este necesar;

- deschiderea ciclului anhidridic al unor copolimeri pe bază de anhidridă maleică. Deschiderea ciclului anhidridic duce la formarea unui compus cu o funcţiune acid carboxilic şi una aminică sau esterică. Anhidrida maleică se poate înlocui cu anhidrida itaconică, care permite controlul mai precis a microstructurii lanţurilor.

Condiţiile de obţinere a polimerilor precursori, ca şi condiţiile de obţinere a copolimerilor permit controlarea strictă a structurii finale, şi deci a aplicabilităţii lor.

1.2.7. REACŢIILE DE TRANSFORMARE POLIMER ANALOAGE

În cazul homopolimerilor, modificarea chimică a unui anumit bloc, de exemplu prin hidrogenare, halogenare, hidroliză etc. oferă posibilitatea de a sintetiza noi tipuri de copolimeri, cum sunt cei care conţin poli(alcool vinilic) (PAV) sau blocuri liniare de poli(etilen imină) (PEI) [38].

I.3. BLOCCOPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ

Metodele de sinteză prezentate, au fost studiate intens în ultimii ani, ducând la extinderea acestor posibilităţi de sinteză pentru obţinerea copolimerilor bloc cu arhitectură complexă, în cazul cărora segmente polimerice de diferite tipuri şi diferite arhitecturi se combină în cadrul aceleiaşi molecule.

Cu progresele semnificative înregistrate în domeniul polimerizării „vii", în structura iniţiatorilor multifuncţionali şi controlul reacţiilor de cuplare, o mare varietate de copolimeri cu structură complexă au devenit disponibili, cum sunt cei ciclici, cu formă de H, stea, multiramificaţi sau cu structură de palmier, blocuri dendritice conectate cu blocuri liniare etc.

Copolimerii stea sunt definiţi ca macromolecule prezentând un singur punct de ramificare de unde pleacă mai multe lanţuri macromoleculare liniare (braţe). Macromoleculele ce prezintă n lanţuri liniare constituite din unităţi monomere diferite legate într-un singur punct de ramificare poarta numele de polimeri stea „miktoarm”.

Flory şi Schaefgen [39,40] sunt primii care au sintetizat acum jumătate de secol un homopolimer stea, prin policondensare plecând de la o moleculă tetrafuncţională. Abia din 1980 sinteza de bloccopolimeri stea ce prezintă braţe de natură chimică diferită a început să fie

suficient de analizată pentru a permite studiul lor practic. Primele studii au fost realizate de Teyssié şi colab. [41] vizând sinteza de copolimeri amfifili (PS-$(PEO)_2$ şi poli(izopren)-poli(etilenoxid): PI-$(PEO)_2$), după aceasta o gama larga de copolimeri stea cu structură si compoziţie diferită fiind sintetizată.

Arhitectura complexă a acestor copolimeri asigură proprietăţi interesante ce nu pot fi întâlnite la copolimeri liniari având compoziţii si mase moleculare similare. De asemenea, comparativ cu analogii lor liniari, copolimerii stea prezintă proprietăţi noi ce se referă atât la comportarea în soluţie (micelizare, adsorbţie) cât şi în stare solidă.

Progrese importante în sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă s-au realizat utilizând diferite tehnici de polimerizare controlată (polimerizare coordinativă, polimerizare cationică controlată, polimerizare radicalică controlată etc.) precum şi polimerizarea anionică ce a permis utilizarea conceptului de iniţiator multifuncţional controlul reacţiilor de cuplare. Aceste condiţii favorizează sinteza de copolimeri cu arhitectură complexă cum ar fi structuri sub forma de pană, palmier, halteră, dendrimeri legaţi de blocuri liniare, copolimeri ciclici etc. [42].

În acest capitol, într-o primă etapa se prezintă o clasificare a bloccopolimerilor cu arhitectură complexă în funcţie de structura lor iar în a doua etapă sunt abordate diferitele metode de sinteza a copolimerilor stea, punându-se accentul pe copolimerii stea obţinuţi prin metoda iniţiatorului heteromultifunctional; această metodă este utilizată şi in această lucrare.

I.3.1. TIPURI DE BLOCCOPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ

Bloccopolimerii cu arhitectură complexă pot fi clasificaţi în funcţie de structura lor în:

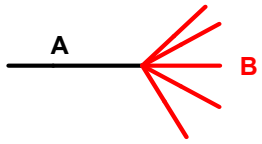
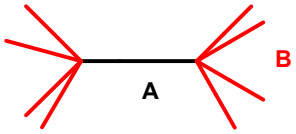
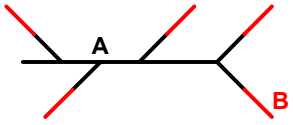
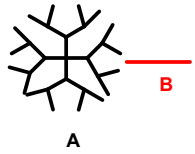
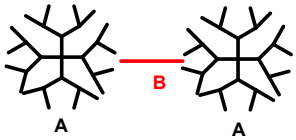
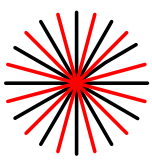
- bloccopolimeri cu secvenţe poliA/poliB;
- bloccopolimeri cu secvenţe poliA/poliB/poliC;
- bloccopolimeri stea de tip „miktoarm”.

I.3.1.1. BLOCCOPOLIMERI CU SECVENŢE POLI A/POLI B

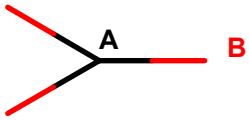
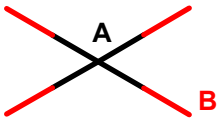
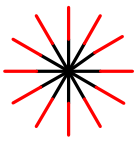
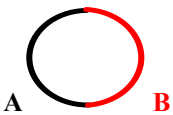
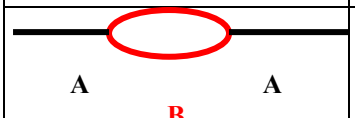
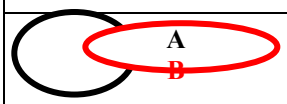
In tabelul I.1 sunt prezentate schematic principalele tipuri de copolimeri bloc care se pot obţine combinând secvenţe poli A şi secvenţe poli B. Într-un copolimer bloc se pot combina astfel secvenţe rigide cu secvenţe flexibile, blocuri hidrofobe cu blocuri hidrofile,

cele din urmă fiind de natură ionică sau neionică. In ceea ce priveşte proprietăţile stării solide, se poate menţiona că este posibilă combinarea secvenţelor amorfe cu cele cristaline, a celor anizotropice cu cele omogene. De mare interes sunt copolimerii care conţin blocuri biocompatibile sau biodegradabile, ca şi cei cu blocuri funcţionalizate (copolimeri care au o anumită ţintă de acţiune).

Tabelul I.1. Copolimeri bloc cu secvenţe poli A/poli B

Structura	Tip	A	B	Tehnica de polimerizare	Bibliografie
1	2	3	4	5	6
	**" palmier "**	PB	PEO	Anionică	**[43]**
		PS	PI	Anionică Clorosilan	**[44]**
	**"haltera"**	PEG	PS	ATRP	**[45]**
		PS	PI	Anionică	**[46]**
		PDMS	PS	Anionică	**[47]**
	**Arborescent**	poli(izobutilenă) (PIB)	PS	Cationică, monomer - iniţiator	**[48]**
	**Dendrimer – liniar**	PS Poli(amido amină)	PS Poli(2-metil-2-oxazolina)	NMP-ATRP	**[49]**
	**Liniar-Dendrimer**	PEG PEO	Poli(cloro metilstiren) Poli(benzil eter)	ATRP Cuplare	**[50]**
	**A_nB_n**	PS	PEO P2VP Acrilaţi	Anionică Cuplare cu DVB	**[51] [52] [53]**

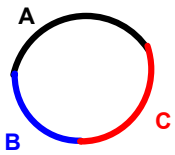
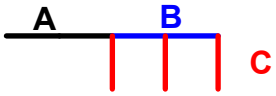
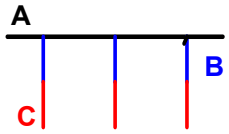
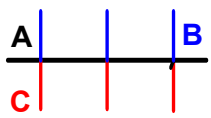
Tabelul I.1. Continuare

1	2	3	4	5	6
	ABABA	PMMA	PBM	**ATRP**	**[54]**
	**$(AB)_n$**	**$(AB)_3$**		Anionică şi ATRP	**[55]**
		PEO PS	PS PEO		
		PEO	PAA	Anionică şi ATRP	**[56]**
		$(AB)_{12}$		ATRP	**[57]**
		PBMA	PDMAEMA		
		**$(AB)_4$**		ATRP şi anionică	**[58]**
		PEO PS	PS PEO		
		$(AB)_6$		ATRP	**[58]**
		PMMA	PAA		
		PCL	PMMA	ROP şi ATRP	**[59]**
	**Ciclic dibloc**	PEO	PBO	Anionică	**[60]**
		Fenil-etinil	PS	Cuplare	**[61]**
	**Dibloc catenat**	PS	P2VP	Anionică	**[62]**

I.3.1.2. BLOCCOPOLIMERI CU SECVENŢE POLI A/POLI B/POLI C

Cuplarea a trei polimeri în aceeaşi structură oferă avantajul combinării multiplelor proprietăţi diferite în cadrul aceleaşi macromolecule. In tabelul I.2 sunt prezentate diferitele structuri ale copolimerilor bloc ternari prin combinarea a trei polimeri diferiţi poliA/poliB/poliC.

Tabelul I.2.Copolimeri ternari cu arhitectura complexa de tip ABC

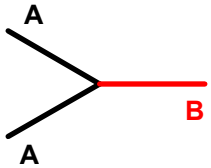
Structura	Tip	A	B	C	Tehnica de polimerizare	Bibliografie
	A-B-C **A-B-C-B-A** **A-B-C**	PtBA	PS	PMA	ATRP	**[63]**
		PS	PtBuA	PMMA	ATRP	**[64]**
	**Tribloc ciclic**	PS	PI	PMMA	Închiderea inelului amidic	**[65]**
		PS	PI	PEO	Anionică	**[66]**
	**Bloc grefat**	PMMA	P2VP	PS	Anionică Radicalică	**[67]**
	**Bloc grefat**	Poli (oxazolina)	P2VP	PS	NMP	**[68]**

I.3.1.3. BLOCCOPOLIMERI STEA DE TIP „MIKTOARM”

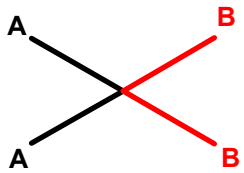
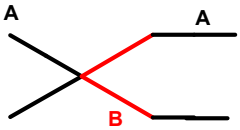
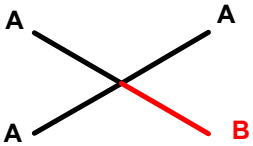
Termenul „miktoarm” (μικτός, cuvânt de origine greaca, ce înseamnă amestec) se referă la bloccopolimeri stea cu mai multe braţe de natura chimică diferită. Sinteza de bloccopolimeri „miktoarm” de compoziţie şi structură bine definite a fost realizată prin diferite tehnici de polimerizare cum ar fi polimerizare anionică, radicalică, cationică, utilizând diferite metode. Cele mai des utilizate metode sunt cele de cuplare a polimerilor vii cu clorosilani, derivaţi de DFE şi divinilbenzen (DVB) şi mai recent utilizarea iniţiatorilor heteromultifuncţionali. Bloccopolimerii stea cel mai frecvent studiaţi prezintă structuri de tipul A_2B, A_3B, A_2B_2, A_nB_n ($n > 2$) şi ABC, dar au fost studiate şi alte structuri mai puţin frecvente dar mult mai complexe, cum ar fi ABCD, AB_5, AB_2C si AB_2C_2. Numeroase studii din literatura au descris sinteza de copolimeri stea cu arhitectură complexă, proprietăţile acestora precum şi utilizările lor. In tabelul I.3, sunt prezentate diferite structuri de copolimeri stea „miktoarm”, prin combinarea a doi polimeri diferiţi, poli A şi poli B în aceeaşi moleculă.

Cuplarea a trei sau patru polimeri în aceeaşi moleculă oferă avantajul combinării diferitelor proprietăţi într-un singur compus macromolecular. În tabelul I.4 sunt prezentate diferite structuri ale bloccopolimerilor prin combinarea de polimeri poli A, poli B, poli C si poli D în aceeaşi moleculă.

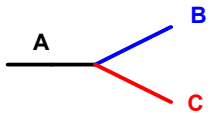
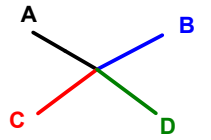
Tabelul I.3. Copolimeri stea binari cu arhitectura complexă

Structura	Tip	A	B	Tehnica de polimerizare	Bibliografie
1	2	3	4	5	6
	A_2B	POE	PI / PS	Anionică	**[41]**
		PS	PEO	Anionică Cuplare	**[75]**
		PI	PS	Anionică Cuplare	**[76]**
		PS	PI	Anionică	**[77]**
		PtBuA / PAA	PS	Anionică si ATRP	**[78]**

Tabelul I.3. Continuare

1	2	3	4	5	6
		PEO	PS	Anionică şi ATRP	**[79,80]**
		PEO	PS	ATRP	**[45]**
		PS	PEO	Anionică şi ATRP	**[80]**
		PS	PEO	Anionică	**[81]**
		PDEA	PSEMA	ATRP	**[82]**
		PCL	PtBuA/PMMA	ROP şi ATRP	**[83]**
		PS	PEO/PCL/PLLA/ PtBuMA	Anionică	**[84]** **[85]**
	**A_2B_2**	PS	PTHF	Cationică şi ATRP	**[86]**
		PEO	PS	ATRP şi anionică	**[80]**
		PIB	PMeVE	Cationică	**[87]**
		PS	PB, PI	Anionică	**[88]**
		PS PS	PTHF Poli(1,3dioxepan)	Cationică şi ATRP	**[53]**
	A_8B_8	PS	PI	Anionică Cuplare	**[89]**
	**$A_2(BA)_2$**	PS	PB	Anionică	**[90]**
	**A_3B**	PS	PEO	ATRP - Stiren şi anionică EO	**[79]**
	A_5B	PS	PEO	Anionică	**[85]**

Tabelul I.4. Copolimeri stea ternari şi cuaternari de tip ABC şi ABCD

Structura	Tip	A	B	C		Tehnica de polimerizare	Bibliografie
	**ABC**	PS	POE	PtBuMA		Anionică, ATRP	**[91]**
		PTHF	PS	PDOP		ATRP şi CROP	**[92]**
		PEO	PMA/PNIPAM	PS		Cuplare şi RAFT	**[93]**
		PCL	PMMA	PS		ROP, ATRP şi NMP	**[94]**
		PMMA	PEO	PCL		Anionică	**[98]**
		PS	PDMS	PtBuMA		Anionică Cuplare	**[99,100]**
		PS	PB	PMMA		Anionică Cuplare	**[98]**
		PI	PS	PMMA		Anionică Cuplare	**[99,100]**
	**ABCD**			**C**	**D**		
		PS	PI	PB	P4MeS	Anionică	**[101]**
		PS	PI	P4triMeSiS	P4MeOS	Anionică	**[102]**

I.3.2. SINTEZA DE BLOCCOPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ

Sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă a fost realizată prin diferite tehnici de polimerizare, utilizând metode diferite. Cele mai utilizate metode sunt:

- reacţiile de cuplare ale polimerilor vii cu - clorosilani;
  - divinilbenzen;
- utilizarea derivaţilor de difeniletilenă;
- utilizarea iniţiatorilor multifuncţionali.

I.3.2.1. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUŢI PRIN METODA DE CUPLARE

Sinteza de copolimeri stea prin cuplare este cea mai veche metodă de obţinere a bloccopolimerilor de acest tip dar şi una din cele mai intens studiate. Principiul acestei metode se bazează pe cuplarea de (co)polimeri vii cu molecule multifuncţionale. Cele mai studiate sisteme sunt cele de cuplare ale (co)polimerilor anionici cu clorosilani, dar şi alte sisteme de cuplare au fost, de asemenea, utilizate, cum ar fi cele cu DVB.

Copolimeri stea obţinuţi prin cuplare cu clorosilani

Sinteza de copolimeri stea prin metoda de cuplare cu clorosilani are la bază principiul interacţiunii unui polimer viu (cu extremitate anionică) cu o legătură Si-Cl ce aparţine unei molecule multifuncţionale, de obicei un clorosilan. Primele studii ce folosesc această metodă, au fost efectuate de Morton şi Fetters [103] pentru a obţine homopolimeri stea de tip PS sau PB având trei sau patru braţe. Prin reacţia polimerilor vii cu triclorosilan (CH_3SiCl_3) sau tetraclorură de siliciu ($SiCl_4$), Xie şi colab. [75] au obţinut copolimeri stea de tip A_2B si A_2B_2 pe baza de PS si de PEO. Pentru sinteza de copolimeri stea de tipul PS-$(PI)_2$, Mays şi colab. [76] au aplicat aceeaşi metodă de cuplare cu clorosilani.

Aceasta metoda a fot mai departe dezvoltată de Hadjichristidis şi colab. [104-111] pentru sinteza de copolimeri stea de tipul A_2B, A_3B si A_2B_2 , utilizând toate combinaţiile posibile de PS, PI şi PB. Mai mult de atât, metoda a fost utilizata şi pentru sinteza de arhitecturi mai complexe de tipul A_8B_8 [111] utilizând aceeaşi polimeri PS şi PI.

O manieră diferită de abordare a fost utilizată de Eisenberg şi colab. [112] pentru sinteza de copolimeri stea P2VP-$(PS)_2$. Această metodă se bazează pe dezactivarea unui lanţ macromolecular de PS viu prin reacţia cu metildiclorosilan, urmată de hidrosililare. Copolimeri stea de tipul B-$(A\text{-}b\text{-}B)_n$ cu blocul A : PI şi blocul B : PS au fost obţinuţi de Hadjichritidis şi colab. [113] prin dezactivarea de PS viu prin reacţia cu triclorosilani, urmată de dezactivarea de copolimeri PS-b-PI vii prin reacţia cu macromolecula obţinută anterior.

Tsiang şi colab. [114] au obţinut copolimeri stea de tipul $(A\text{-}b\text{-}B)B_3$ cu blocul A : PS si blocul B : PB utilizând tetraclorura de siliciu ca agent de cuplare. Sinteza de copolimeri stea PS-PI_5 [44] a fost realizată prin reacţia unui polistiren viu cu un clorosilan hexafuncţional (1,2-bis(triclorosilil) etan) urmată de dezactivarea lanţului macromolecular in prezenţă de poliizopren.

Sinteza de copolimeri stea PS_8PI_8 a fost realizată de către Hadjichristidis şi colab. [89] prin reacţia unui polistiren viu cu un agent de cuplare $(Si[CH_2CH_2\text{-}Si(CH_3)(CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2)_2]_4$ într-un raport molar de 8 :1, obţinându-se astfel opt braţe intermediare. Împiedicările sterice nu

permit decât încorporarea unui singur lanţ polistirenic la o grupare $SiCl_2$. Adiţia de PI viu permite obţinerea de copolimeri stea PS_8PI_8.

Wang şi colab. [115,116] au realizat sinteza de structuri mai complicate de tip A_nB cu blocul A : PS si blocul B : PB de tip « umbrelă ». Hadjichristidis şi colab. [117] au aplicat această metodă la sinteza de copolimeri stea poli(stiren)-poli(izopren)-poli(butadienă) (PS-PI-PB) prin reacţia unui polimer viu PI cu metiltriclorosilan adăugat in exces, producând astfel poliizopren funcţionalizat. Polistirenul a fost adăugat în reacţie în raport stoechiometric pentru a se obţine ca produs intermediar PS-PI-$Si(CH_3)_2Cl$. Acesta va reacţiona cu un alt polimer viu, în acest caz polibutadiena, adăugată într-un uşor exces, conducând astfel la obţinerea de copolimeri stea PS-PI-PB. Ordinea adăugării diferitelor braţe în reacţia cu metiltriclorosilan este foarte importantă deoarece din motive de împiedicări sterice polistirenul viu nu se poate grefa decât o singura dată pe poliizoprenul funcţionalizat dar polibutadiena, ce prezintă mai puţine împiedicări sterice, poate reacţiona cu produsul intermediar PS-PI-$Si(CH_3)_2Cl$. Aceeaşi metodă a fost aplicată şi pentru sinteza de copolimeri stea de tipul PS-PI-P2VP[119] şi PS-PI-PDMS [113].

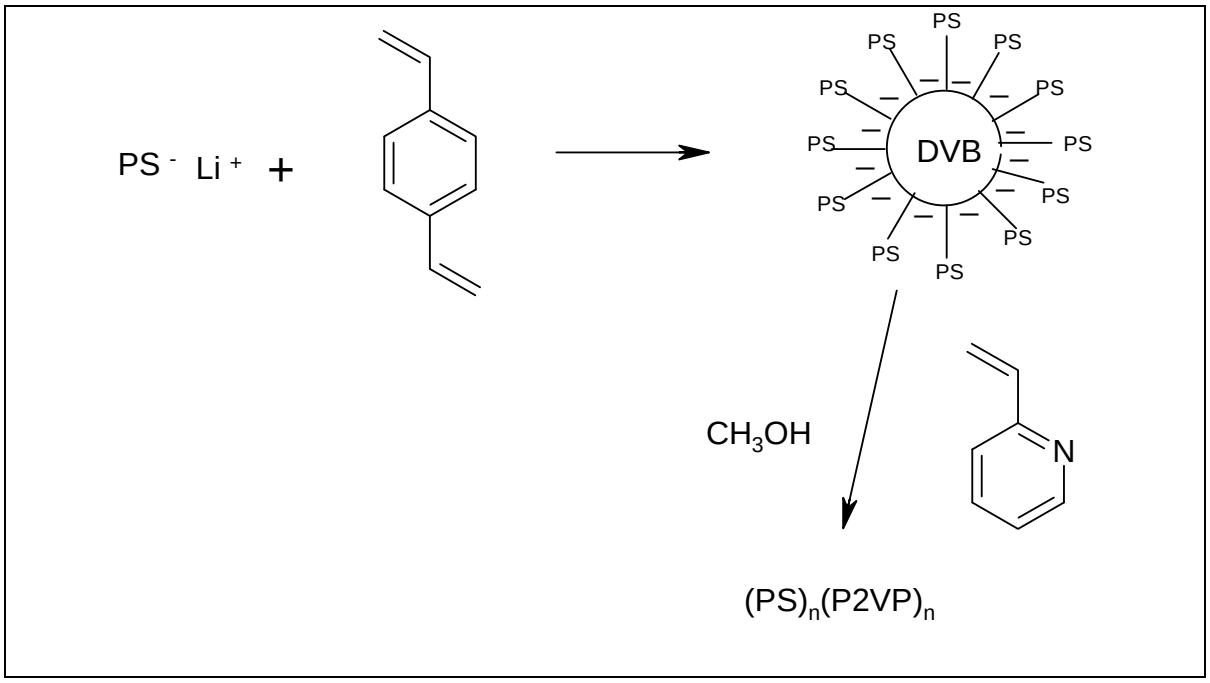
Pentru sinteza de copolimeri stea PS-PI-PMMA, Hadjichristidis şi colab. [99,101] au adoptat o manieră diferită de sinteză datorită faptului că dezactivarea unui polimer viu de tip (met)acrilic prin reacţia cu un compus ce conţine o legătura Si-Cl nu este posibilă. Pentru a evita această problemă dibloccopolimerii PS-PI-$Si(CH_3)_2Cl$ au fost funcţionalizaţi utilizând un iniţiator derivat de DFE, acesta din urmă fiind folosit la iniţierea polimerizării MMA.

Primul copolimer stea de tipul ABCD a fost realizat de Hadjichritidis şi colab. [101]. Aceştia au sintetizat un copolimer stea de tipul poli(stiren)-poli(izopren)-poli(4-metil stiren) (PS-PI-PB-P4MeS) prin cuplarea succesivă, într-o ordine bine stabilită, a polimerilor vii cu tetraclorura de siliciu, adăugată in exces.

Sinteza de copolimeri stea prin cuplare cu clorosilani este o metodă care a permis obţinerea unei game largi de compuşi cu structuri bine definite, cu un bun control al maselor moleculare şi al compoziţiilor. Această metoda prezintă şi inconveniente cum ar fi faptul că dezactivarea polimerilor vii prin reacţia cu clorosilani nu este perfect controlată iar copolimerii stea sunt in general obţinuţi în amestec cu o mică cantitate de homopolimer rezidual care nu a reacţionat. Toate reacţiile de sinteză au fost realizate pe cale anionică, limitând astfel gama de monomeri ce pot fi utilizaţi.

Copolimeri stea obţinuţi prin cuplare cu DVB

Utilizarea reacţiilor de cuplare a polimerilor vii cu DVB a fost aplicată la sinteza de copolimeri stea „miktoarm" de tip A_nB_n. Această metodă de sinteză cuprinde trei etape : într-o primă etapă este realizată sinteza unui polimer viu A, care în a doua etapă va iniţia polimerizarea unei mici cantităţi de DVB. Acest polimer va avea un număr de centre active egal cu numărul de braţe ce a contribuit la formarea sa. În timpul celei de-a treia etape aceste centre active sunt utilizate pentru polimerizarea celui de-al doilea monomer B, conducând astfel la sinteza unui copolimer stea de tip A_nB_n (Schema I.4).



Schema I.4. Sinteza de copolimeri stea $(PS)_n(P2VP)_n$ prin cuplarea unui polimer viu cu DBV

Eschwey şi Burchard [69] sunt primii care au folosit DVB pentru sinteza copolimerilor stea de tip A_nB_m pe baza de PS si de PI. Această metodă de sinteză a copolimerilor stea „miktoarm" a fost utilizata şi de Funke şi colab.[70-72], iar mai târziu dezvoltată şi ameliorată de Rempp si colab.[73]. În majoritatea cazurilor polimerul A este un PS dar natura celui de-al doilea polimer B prezintă o mare varietate : poli(t-butilmetacrilat) (PtBuMA), PEO, poli(2vinilpiridină) (P2VP) şi poli(etilmetacrilat) (PEMA).

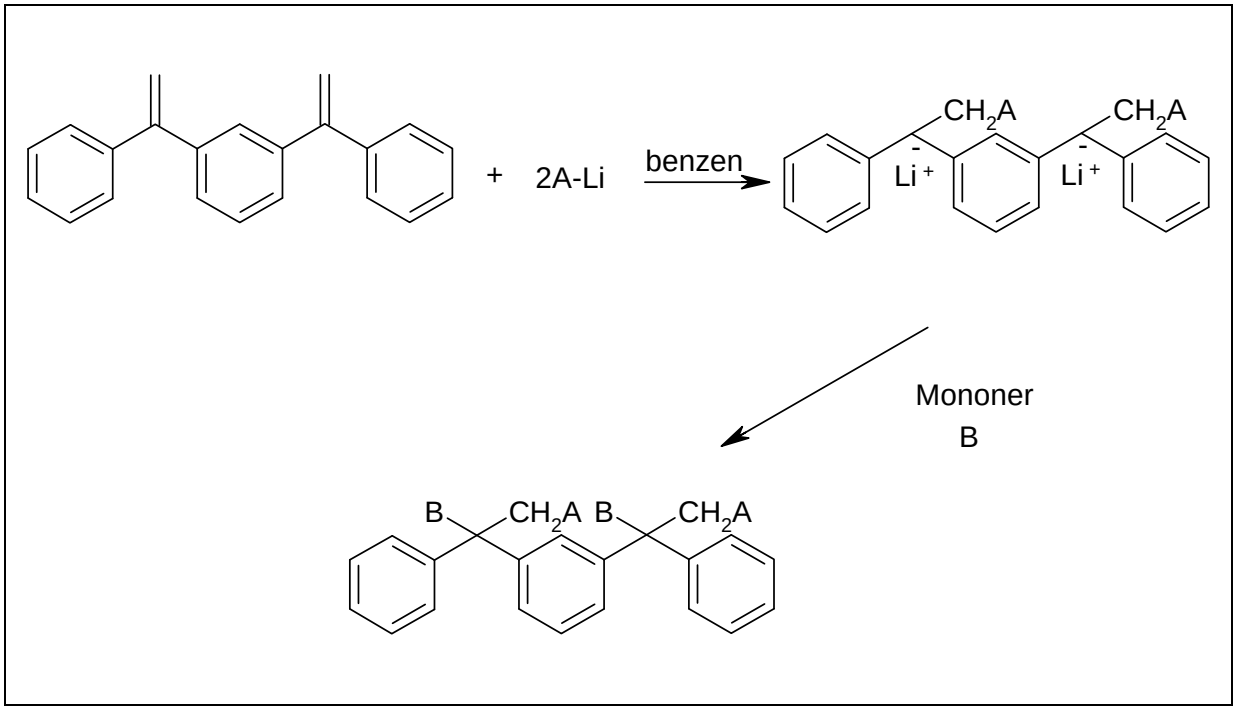
O atenţie deosebită a fost acordată sintezei de copolimeri amfifili sau de copolimeri ce conţin două braţe hidrofile. Tsitsilianis, Lutz şi Rempp [51-53] au realizat prin polimerizare anionică copolimeri stea de tipul A_nB_m, în care blocul A este PS iar B este PEO, P2VP sau poliacrilaţi care prin modificări chimice conduc la braţe hidrofile.

Sawamoto şi colab.[74] au sintetizat copolimeri stea prin polimerizarea cationică a unui monomer eter vinilic, iniţiata de macrocationi de tip poli(izobutilvinileter) (PiBuVE) în prezenţă de divinileteilenă (DVE) pentru a iniţia polimerizarea cationică a unui al doilea monomer de tip eter vinilic.

Aceasta metodă de sinteză prin cuplare în prezentă de DVB permite obţinerea de copolimeri stea doar prin polimerizare anionică sau cationică. Principala dificultate întâmpinata este controlul numărului de braţe si distribuţia masei moleculare.

I.3.2.2. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUTI CU DERIVAŢI DE DFE

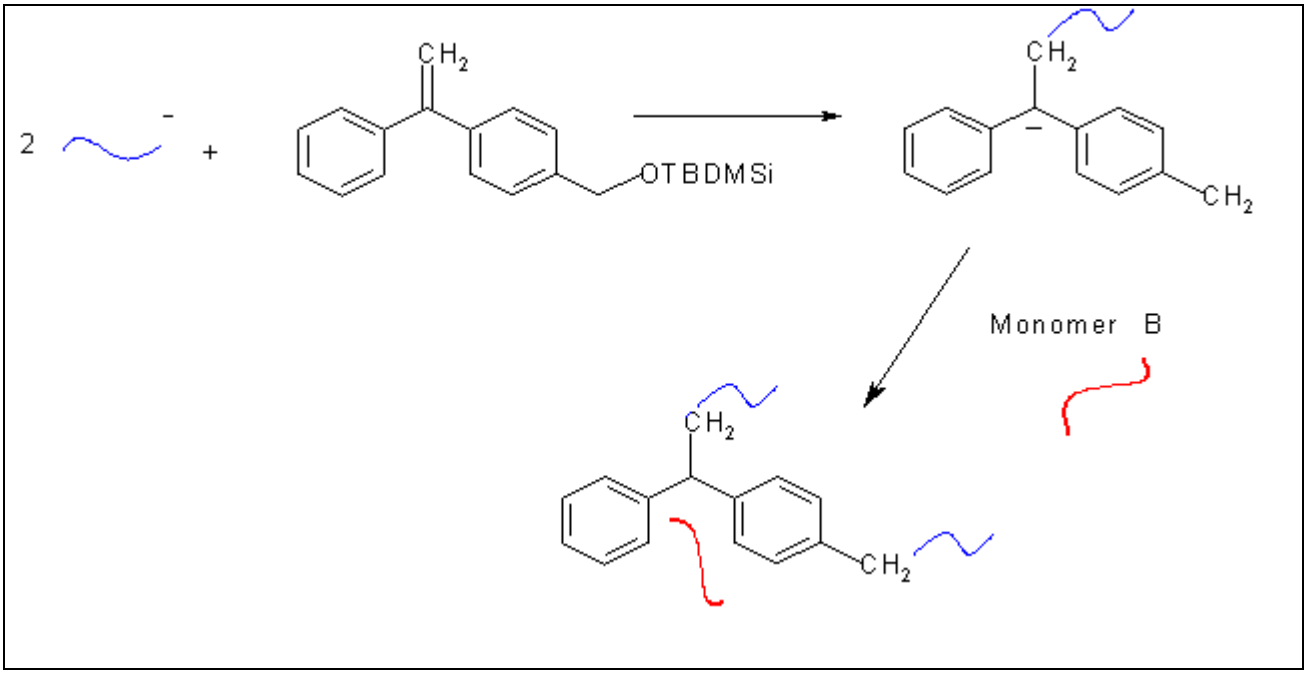
Metoda macroiniţiatorului derivat de la DFE se bazează pe proceduri experimentale elaborate de Quirk şi colab.[88,119]. Aceştia au utilizat derivaţi de 1,1-DFE (1,3-bis(1-feniletinil)benzen) pentru a sintetiza copolimeri stea $(PS)_2$-$(PB)_2$ (Schema I.5).



Schema I.5. Sinteza de copolimeri stea de tipul A_2B_2 prin metoda Quirk şi colab. [88,119]

Hirao şi colab. [77] au sintetizat copolimeri stea de tipul A_2B (A : PS şi B : PI) prin cuplarea polistirenului viu cu derivaţi de DFE. Recent metoda a fost utilizată pentru sinteza copolimerilor stea PS-$(PtBuMA)_2$, PS-$(PI)_3$, PS-$(PI)_4$, $(PS)_2$-$(PI)_{12}$, (PS)-$(PS')_2$-$(PtBuMA)_2$ [120,121].

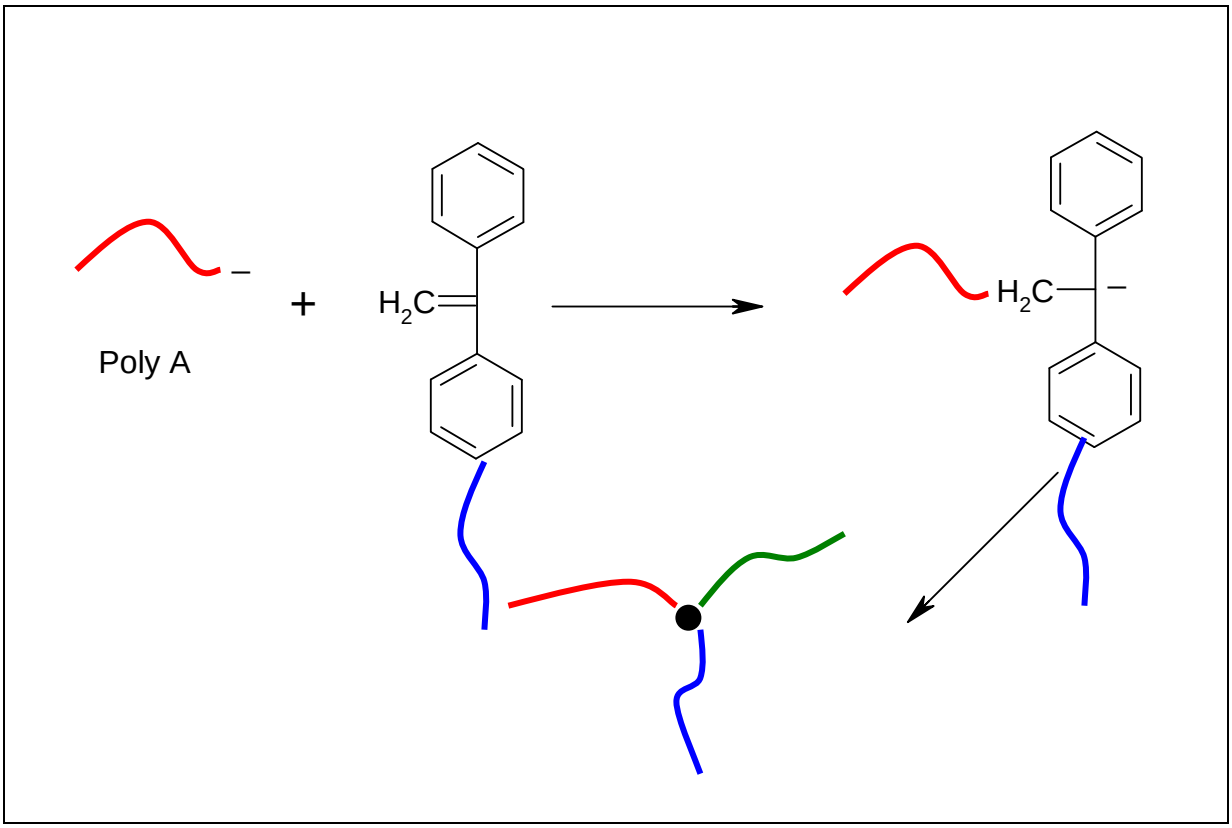
Dumas şi colab. [84] au realizat sinteza de copolimeri stea de tipul A_2B utilizând o reacţie de dubla adiţie-eliminare în mediu polar (Schema I.6), în prezenţa carbanionilor de polistiren. Prin această metodă au fost sintetizaţi copolimeri stea cu structură bine definită şi cu mase moleculare variate de tipul: $(PS)_2$-POE, $(PS)_2$-PCL, $(PS)_2$-PtBuMA şi poli(stiren)-poli(L-lactidă) $(PS)_2$-PLLA. În mediu nepolar reacţiile de substituţie nucleofilă conduc la obţinerea unui carbanion difeniletilenil legat de trei lanţuri de PS. Acest anion este capabil de a iniţia polimerizarea unui al doilea monomer pe cale anionică. Prin această metodă au fost sintetizaţi copolimeri stea de tipul $(PS)_3$-POE si $(PS)_3$-PtBuMA [85] . Metoda oferă numeroase avantaje cum ar fi controlul perfect al structurii copolimerilor stea şi simplificarea etapelor de sinteza.



Schema I.6. Sinteza de copolimeri stea de tipul A_2B prin reacţie de dublă adiţie-eliminare

Fujimoto şi colab.[96] sunt primii care au arătat în literatură utilitatea derivaţilor de DFE pentru sinteza de copolimeri stea asimetrici de tipul ABC. Aceştia au sintetizat copolimeri stea de tipul PS-PDMS-PtBuMA prin metoda macromonomerului non homopolimerizabil. Aceasta este o tehnică intermediară între metodele secvenţiale si cele de cuplare deoarece face referire atât la

cuplare cât şi la iniţiere. Principiul consta în reacţia unui polimer viu A cu un macromonomer non homopolimerizabil funcţionalizat cu un derivat de DFE (în condiţii de temperatura scăzute). Centrul activ format la joncţiunea celor două blocuri de polimer va servi la iniţierea polimerizării unui alt monomer prin mecanism anionic. (Schema I.7).

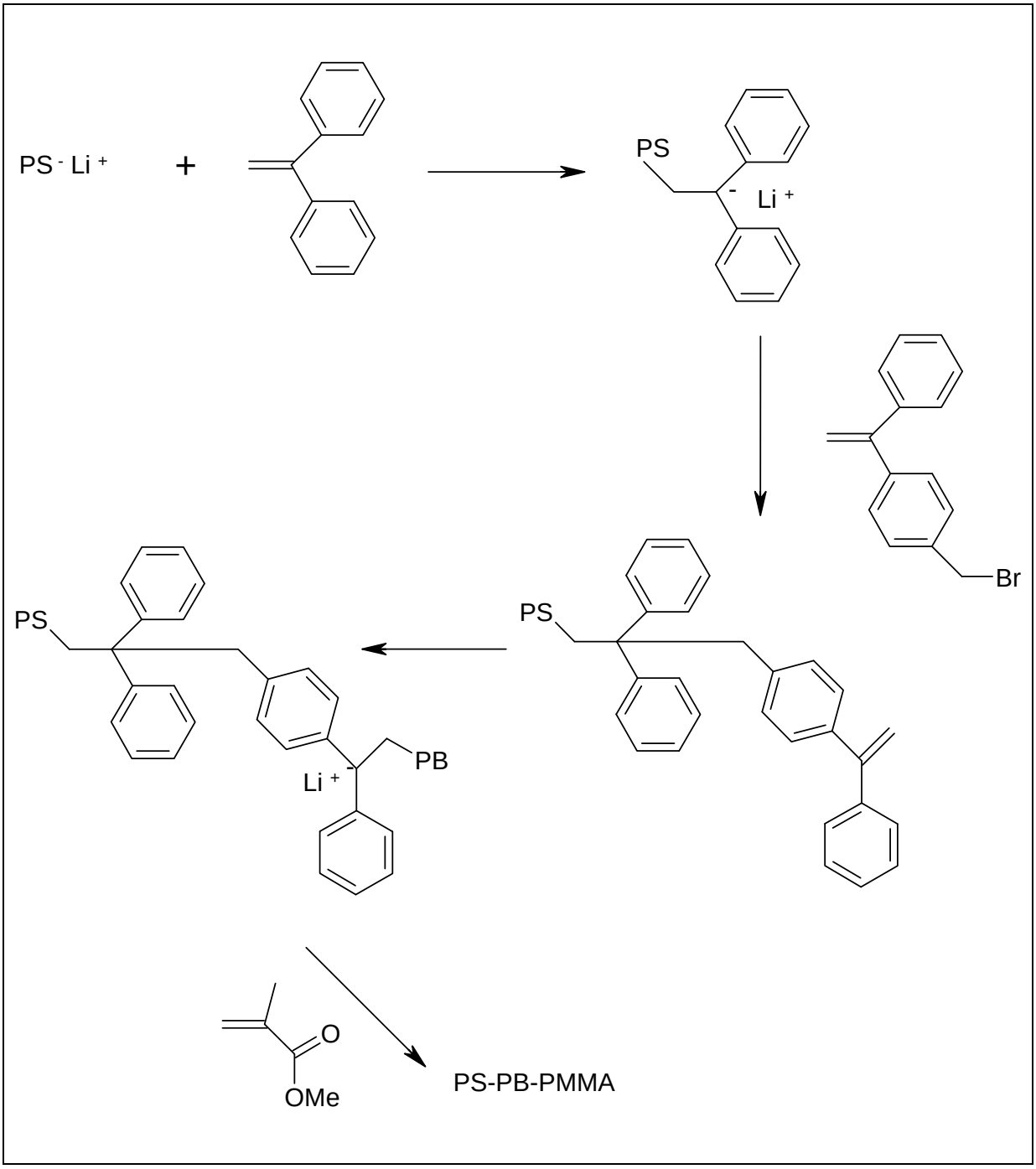


Schema I.7. Sinteza de copolimeri stea de tip ABC prin metoda macromonomerului (Fujimoto şi colab. [58])

Stadler şi colab. [97] au adaptat această metodă la sinteza copolimerilor stea PS-PB-PMMA şi PS-PB-P2VP (Schema I.8).

Metoda macroiniţiatorului derivat de DFE permite obţinerea de copolimeri de tip „miktoarm" bine definiţi în ceea ce priveşte compoziţia şi structura. Dezavantajul prezentat de această metodă este faptul ca toţi polimerii trebuie sintetizaţi prin polimerizare anionică, limitând astfel gama de monomeri utilizaţi.

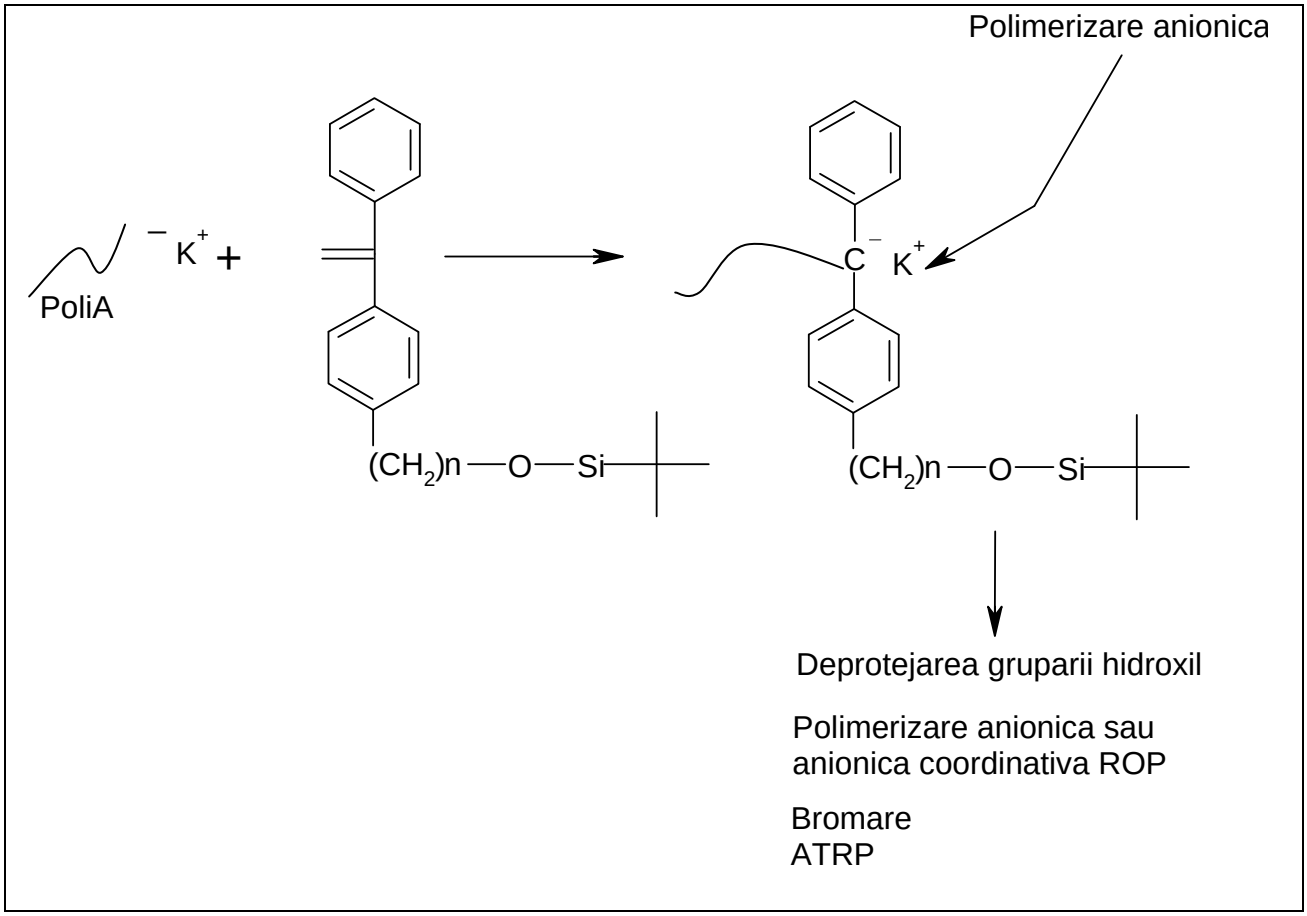
Metoda macroiniţiatorului heterobifuncţional derivat de DFE a fost pusa la punct de Dumas şi colab. [84,122]. Sinteza acestor macroiniţiatori nu este de fapt decât o reacţie a unui carbanion de polistiren cu un derivat de 1,1-difeniletilena. (Schema I.9).



Schema I.8. Sinteza de copolimeri stea de tip ABC

Carbanionul polistiren legat de difeniletilenă posedă doua noi grupe funcţionale:

- un carbanion difeniletilenă ce va permite iniţierea polimerizării unui alt monomer capabil sa polimerizeze prin polimerizare anionică clasică;



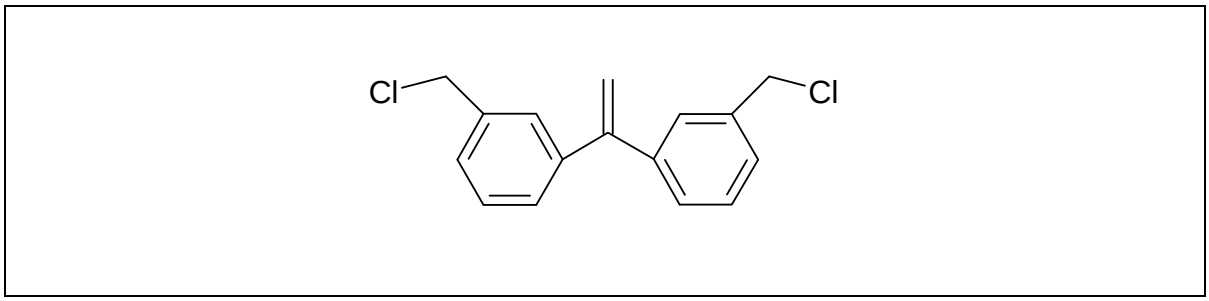
Schema I.9. Macroiniţiator heterobifuncţional sintetizat de Dumas şi colab. [,84,122]

- o grupare hidroxil protejata de o grupare t-butildimetilsilil, care după deprotejare poate iniţia polimerizarea anionică coordinativă a unei lactone sau lactide în prezenţa de octanoat de staniu ($Sn(Oct)_2$), sau după bromare, poate iniţia polimerizarea prin ATRP a unui monomer vinilic.

Acest macroiniţiator a permis sinteza de diferiţi copolimeri stea amfifili având trei braţe de natură chimică diferită. Cea mai mare parte a copolimerilor stea obţinuţi posedă doua braţe hidrofobe si un braţ hidrofil: PS-PEO-PMMA, PS-PEO-PLLA, PS-PEO-PCL, PS-PEO-PtBuMA, PS-PtBuMA-PLLA şi sunt copolimeri bine definiţi cu un indice de polidispersitate mic ($Ip < 1,3$). Avantajul adus de această metodă este posibilitatea obţinerii de copolimeri stea cu mase moleculare suficient de ridicate (până la 260 000 g/mol), dezavantajul acestei metode de sinteza constând în principal în etapa de activare a grupării alcoolice. Deprotejarea grupării hidroxilice trebuie sa aibă loc in condiţii relativ blânde pentru a nu produce reacţii de degradare a dibloccopolimerului şi, de asemenea, trebuie sa fie o reacţie totala. Pentru a iniţia polimerizarea

celui de-al treilea monomer, aceasta etapa trebuie sa aibă loc fără reacţii secundare, in condiţii stoechiometrice exacte. Chiar si un uşor exces al agentului de activare poate duce la obţinerea unui amestec de copolimer stea si homopolimer iar un uşor deficit poate duce la obţinerea unui amestec de copolimer stea si copolimer dibloc. Separarea acestor doua tipuri de polimeri este foarte dificila chiar imposibila.

Recent, Higashihara si Hirao[101] au sintetizat prin polimerizare anionică diferiţi copolimeri stea cu patru braţe de tipul A_2BC, AB_2C, ABC_2 şi ABCD plecând de la un iniţiator heterobifuncţional derivat de DPE, şi anume 1,1-bis(3-cloroetilfenil)etilena (Schema I.10) prin polimerizare anionică. Diferitele braţe A, B, C si D corespund polimerilor: PS, PI, poli(4-trimetilsililstiren) şi poli(4-metoxistiren).



Schema I.10. Iniţiator heterotrifuncţional derivat de DPE sintetizat de Higashihara si Hirao[101]

Aceasta metoda de sinteza a permis obţinerea unei game largi de copolimeri stea.

I.3.2.3. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUŢI CU INIŢIATORI HETEROMULTIFUNCŢIONALI

Gama largă de metode de sinteza a copolimerilor dibloc şi stea au contribuit la obţinerea de structuri cu arhitecturi şi compoziţii diferite dar nu sunt adaptate tuturor monomerilor ce au naturi chimice diferite si polimerizează prin diferite mecanisme. De exemplu, cuplarea este aplicabilă doar pentru oligomeri, adiţia secvenţiala a monomerilor este potrivită doar monomerilor ce polimerizează prin acelaşi mecanism şi este limitată şi de reactivitatea diferită a acestora. Noutăţile aduse in transformările polimer analoage au determinat un real progres ca urmare a faptului că aceste tehnici permit combinarea diferitelor mecanisme de polimerizare. Ca o consecinţa a acestei descoperiri, o mare varietate de copolimeri devine disponibila, copolimeri

ce nu puteau fi preparaţi prin reacţii de cuplare sau adiţie secvenţiala a monomerilor. Dezavantajul acestui mecanism îl reprezintă faptul ca sunt necesare etape suplimentare de transformare si funcţionalizare. Pentru a înlătura aceste inconveniente s-a trecut la utilizarea iniţiatorilor heteromultifuncţionali (de asemenea cunoscuţi sub numele de iniţiator dual sau «double-headed initiator» in cazul iniţiatorilor heterobifuncţionali).

Un iniţiator heteromultifuncţional este o substanţa mic moleculara capabilă să iniţieze polimerizarea a doi sau mai mulţi monomeri ca urmare a grupelor funcţionale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcţionale pot iniţia independent şi selectiv doua tipuri de polimerizare diferite (anionică, cationică, radicalică controlată etc.) în etape succesive sau in aceeaşi etapă, fără a fi necesare etape intermediare de funcţionalizare.

Acest procedeu de sinteză a permis obţinerea de copolimeri bloc sau stea prin diferite mecanisme de polimerizare într-o maniera simplă şi eficace. Natura si numărul centrelor active sau grupelor funcţionale determina numărul şi natura braţelor acestor copolimeri stea.

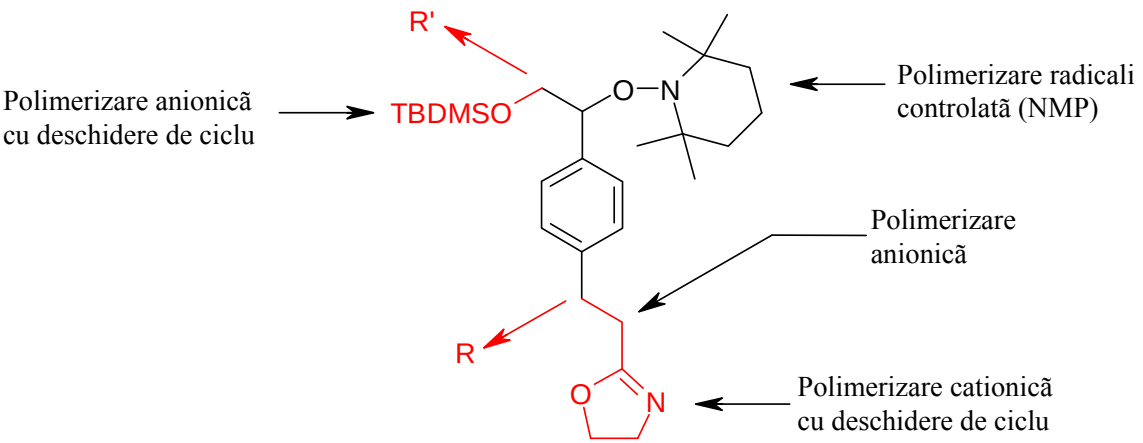
Copolimeri dibloc sintetizaţi prin metoda iniţiatorului heterobifuncţional

Dibloccopolimerii cu structură bine definită pot fi sintetizaţi în prezenţa unui iniţiator heterobifuncţional prin polimerizarea secvenţială sau polimerizare simultană.

Sogah şi colab. [126,127] sunt primii care au sintetizat in 1997 un iniţiator heteromultifuncţional (Schema I.11). Compuşii obţinuţi prezintă diferite centre active potenţial capabile de a iniţia polimerizarea unei largi varietăţi de monomeri ce pot fi transformaţi în polimeri prin diferite mecanisme de polimerizare. Aceste centre active s-au dovedit a fi stabile în timpul diferitelor procese de polimerizare.

Aceşti iniţiatori multifuncţionali au fost utilizaţi pentru sinteza de dibloccopolimeri. Plecând de la acest iniţiator a fost obţinut un prim bloc de PS, funcţionalizat în prezenţa oxazolinei, ce conţine şi o grupare alcoolica protejată. Acest macroiniţiator a permis iniţierea polimerizării anionice a 2-vinilpiridinei in poziţia α a oxazolinei, după activare in prezenta unei baze. După deprotejarea grupării hidroxilice este posibilă polimerizarea pe cale anionică sau anionică coordinativă a unui heterociclu ce conţine atomi de oxigen, dar acest lucru nu a fost realizat de către Sogah şi colab. [126,127].

Sinteza acestor iniţiatori a permis efectuarea primelor încercări de polimerizare simultană. A fost astfel posibilă polimerizarea intr-o singură etapă a doi monomeri diferiţi şi anume, 2-fenil-2-oxazolina prin polimerizare cationică şi stirenul prin polimerizare radicalică controlată.



1. R_1 = $OSiMe_2tBu$ R'_1 = CH_2-oxazolina
2. R_2 = $OSiMe_2tBu$ R'_2 = CH_2-Cl
3. R_3 = OH R'_3 = CH_2-Cl
4. R_4 = C_6H_5COO R'_4 = CH_2-Cl

Schema I.11. „Iniţiatori multifuncţionali universali" sintetizaţi de Sogah şi colab. [126,127]

Aceşti copolimeri prezintă la punctul de legătură dintre cele două blocuri o grupare hidroxilică protejată, care după deprotejare poate iniţia polimerizarea unui al treilea monomer.

În acelaşi an Hawker şi colab. [15,128] au sintetizat un iniţiator heterobifuncţional ce a fost utilizat pentru realizarea primelor studii în ceea ce priveşte sinteza de copolimeri bloc prin cuplarea ROP si NMP. Iniţiatorul sintetizat, o hidroxi-β-alkoxiamină (Schema I.3) a fost utilizat pentru a iniţia polimerizarea radicalică controlată a stirenului şi polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei pe cale secvenţială, copolimerii dibloc astfel obţinuţi fiind bine definiţi.

Cuplarea ATRP si ROP a fost studiată în literatura de specialitate de diferite echipe. Utilizând un iniţiator disponibil comercial, Hawker şi colab. [128], sunt primii care au cuplat polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei si polimerizarea radicalică cu transfer de atom a metacrilatului de metil pentru a sintetiza un dibloccopolimer. Sintezele au fost efectuate utilizând procedeul secvenţial, studiindu-se şi ordinea de polimerizare a celor doi monomeri.

Rezultatele obţinute au arat că este posibila sinteza de dibloccopolimeri bine definiţi în ambele cazuri.

Heise şi colab. [129,130] au sintetizat un iniţiator heterobifuncţional plecând de la benzil esterul acidului bis-hidroximetilpropionic (bis-MPA) (Schema I.12 **A1**). Acest iniţiator a fost utilizat pentru sinteza de dibloccopolimeri PCL-PS pe cale simultană. Baker şi colab. [131] au sintetizat copolimeri dibloc polilactida-poli(oligo(etilenglicol)metacrilat (PLA-PEOGMA) folosind ca iniţiator 2-bromo-2-metil acid propionic 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil ester (Schema I.12 **A2**).

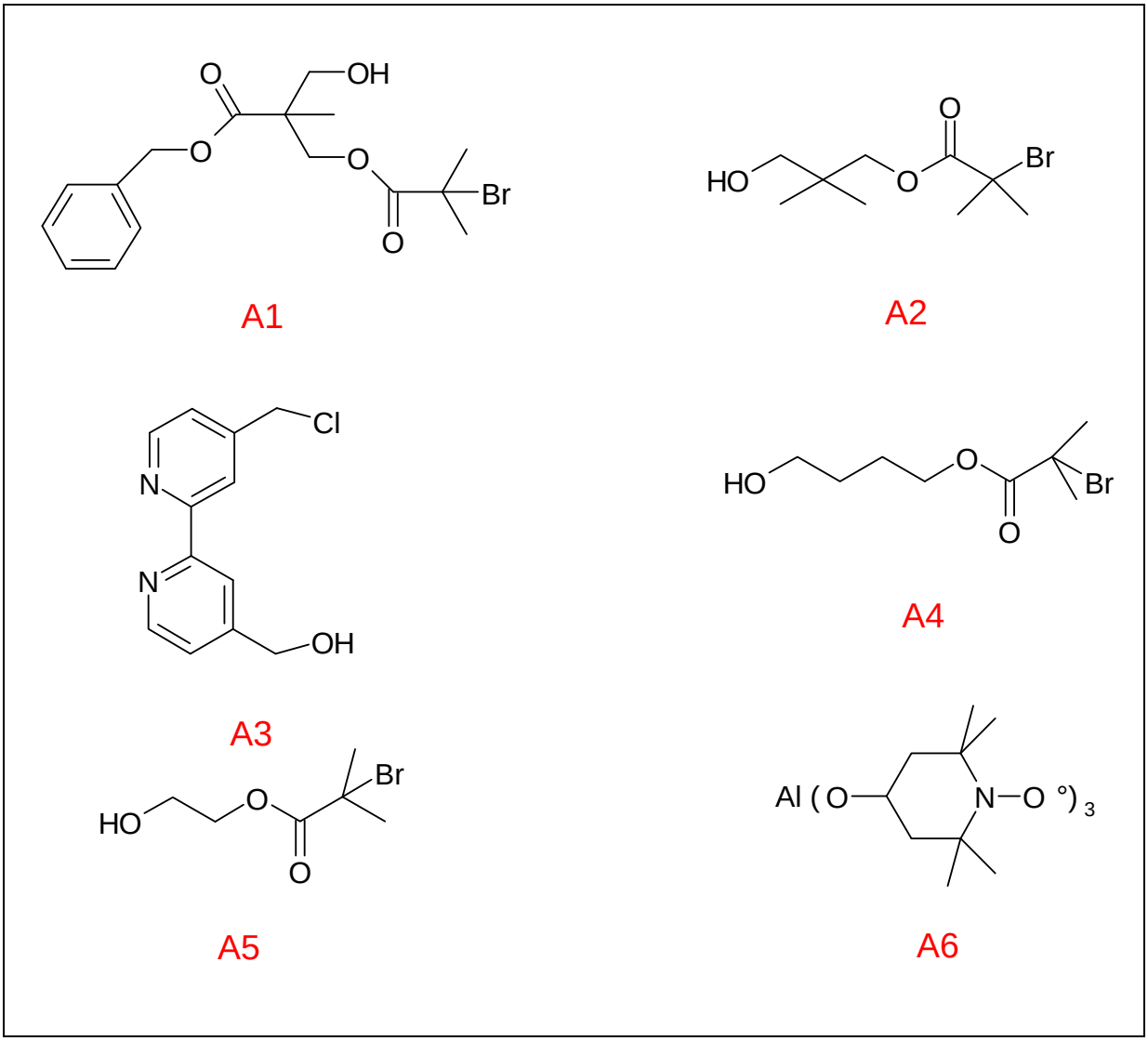
Faser şi colab. [132] şi-au bazat cercetările pe studiile efectuate de Sogah şi Hawker[127,128] pentru a sintetiza dibloccopolimeri PS-PCL. Cuplarea polimerizării anionice coordinative a ε-caprolactonei si a polimerizării radicalice cu transfer de atom a stirenului a fost realizată plecând de la un iniţiator heterobifuncţional ce conţine o grupare hidroxilică şi o grupare clor ce va fi activată prin intermediul bipiridinei. Independenţa ordinii etapelor de polimerizare a fost verificata şi in acest caz (Schema I.12 **A3**).

Un alt iniţiator heterobifuncţional a fost sintetizat de Nasser-Eddine şi colab.[133] (Schema I.12 **A4**). Acest iniţiator, 4-hidroxi-butil-2-bromoisobutirat, a fost utilizat pentru cuplarea polimerizării ATRP şi a polimerizării anionice coordinative pe cale secvenţială pentru a se sintetiza dibloccopolimeri în care primul bloc este de poli(ε-caprolactonă) iar cel de-al doilea bloc de tBuMA, hidroxietilmetacrilat (HEMA) sau MMA.

Cuplarea polimerizării cationice cu deschidere de ciclu şi ATRP a fost realizat plecând de la un alt iniţiator heterobifuncţional [134], şi anume 2-hidroxietil-2-bromobutirat (Schema I.12 **A5**). Această metodă de sinteza a permis obţinerea de copolimeri dibloc poli(1,3-dioxepan)-b-polistiren. Aceeaşi echipă a utilizat în 2003 [135] acelaşi iniţiator pentru sinteza copolimerilor dibloc poli(L-lactidă)-polistiren (PLLA-PS) şi tribloc PLLA-PS-PMMA prin cuplarea ATRP şi a polimerizării anionice coordinative.

Yoshida şi colab. [136] au sintetizat un iniţiator heterobifuncţional (Schema I.12 **A6**) ce a fost utilizat pentru cuplarea NMP-ROP. Acest iniţiator, tri(4-oxi-2,2,6,6,-tetrametil-piperidiniloxi) aluminiu - (tri(4-oxi-TEMPO) aluminiu) a permis cuplarea polimerizării radicalice controlate a stirenului cu polimerizarea cu deschidere de ciclu a ε-caprolactonei.

În literatura de specialitate există numeroase studii referitoare la utilizarea iniţiatorilor heterobifuncţionali pentru sinteza in etape secvenţiale a dibloccopolimerilor prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare.



Schema I.12. Diferite tipuri de iniţiatori heterobifuncţionali

Spre deosebire de acestea un număr mult mai mic de studii s-au efectuat pentru sinteza prin polimerizare simultană. Acest mod de sinteză prin polimerizare simultană permite cumularea avantajelor obţinute de sinteza plecând de la iniţiatorul heterobifuncţional cu reducerea diferitelor etape de sinteză intr-una singură.

Pentru ca polimerizarea simultană sa fie posibilă trebuie îndeplinite următoarele condiţii:

- iniţiatorul heterobifuncţional trebuie sa fie capabil sa iniţieze independent şi simultan două tipuri de polimerizare diferite cu două sisteme catalitice compatibile şi neinterferente;
- monomerii trebuie să polimerizeze prin două mecanisme diferite de polimerizare, independent unul faţă de celălalt, în acelaşi solvent şi în aceleaşi condiţii de temperatură;

- cinetica celor două tipuri de polimerizare trebuie sa fie comparabilă.

Toate aceste exigenţe ce trebuiesc respectate, precum si dificultăţile de sinteză întâmpinate au determinat la limitarea studiilor de cercetare din acest domeniu.

Sogah si colab. [126] sunt primii care au sintetizat prin polimerizare simultană copolimeri bloc polistiren-b-poli(2-fenil-2-oxazolina). Acest lucru a fost posibil plecând de la un iniţiator heteromultifuncţional sintetizat anterior (Schema I.10), realizându-se polimerizarea într-o singură etapă a celor doi monomeri, 2-fenil-2oxazolina prin polimerizare cationică şi stiren prin NMP.
În aceeaşi perioadă, cercetările efectuate de Hedrick[128] au permis confirmarea posibilităţii de utilizare a cestui mod de polimerizare, realizându-se sinteza unui dibloccopolimer prin cuplarea NMP-ROP.

În 2001, Heise şi colab. [129] au realizat sinteza unui copolimer dibloc PS-PCL într-o singură etapă prin cuplajul tehnicilor ATRP şi ROP (polimerizarea cu deschidere de ciclu făcându-se în cataliză enzimatică).

Studiile efectuate de Nasser-Eddine şi colab.[133] au permis realizarea primelor sinteze controlate de copolimeri dibloc PCL-PtBuMA şi PCL-PMMA . Acest lucru a fost posibil plecând de la un iniţiator heterobifuncţional ce conţine o grupă brom labilă şi o grupă hidroxilică, prin polimerizare simultană, cuplând tehnicile de polimerizare anionică coordinativă şi ATRP. Variaţia vitezei de polimerizare anionică a permis controlul lungimii lanţurilor macromoleculare a celor doua blocuri.

Copolimeri stea obţinuţi prin metoda iniţiatorului heteromultifuncţional

Extinderea metodei iniţiatorului heteromultifuncţional la sinteza de copolimeri stea implică creşterea numărului de blocuri polimerice legate de acest iniţiator şi necesită implicit creşterea numărului de grupări funcţionale. În consecinţă, sinteza acestor iniţiatori este mult mai dificilă decât sinteza iniţiatorilor heterobifuncţionali. Pentru obţinerea de copolimeri stea prin polimerizare simultană au fost puse la punct doua metode:

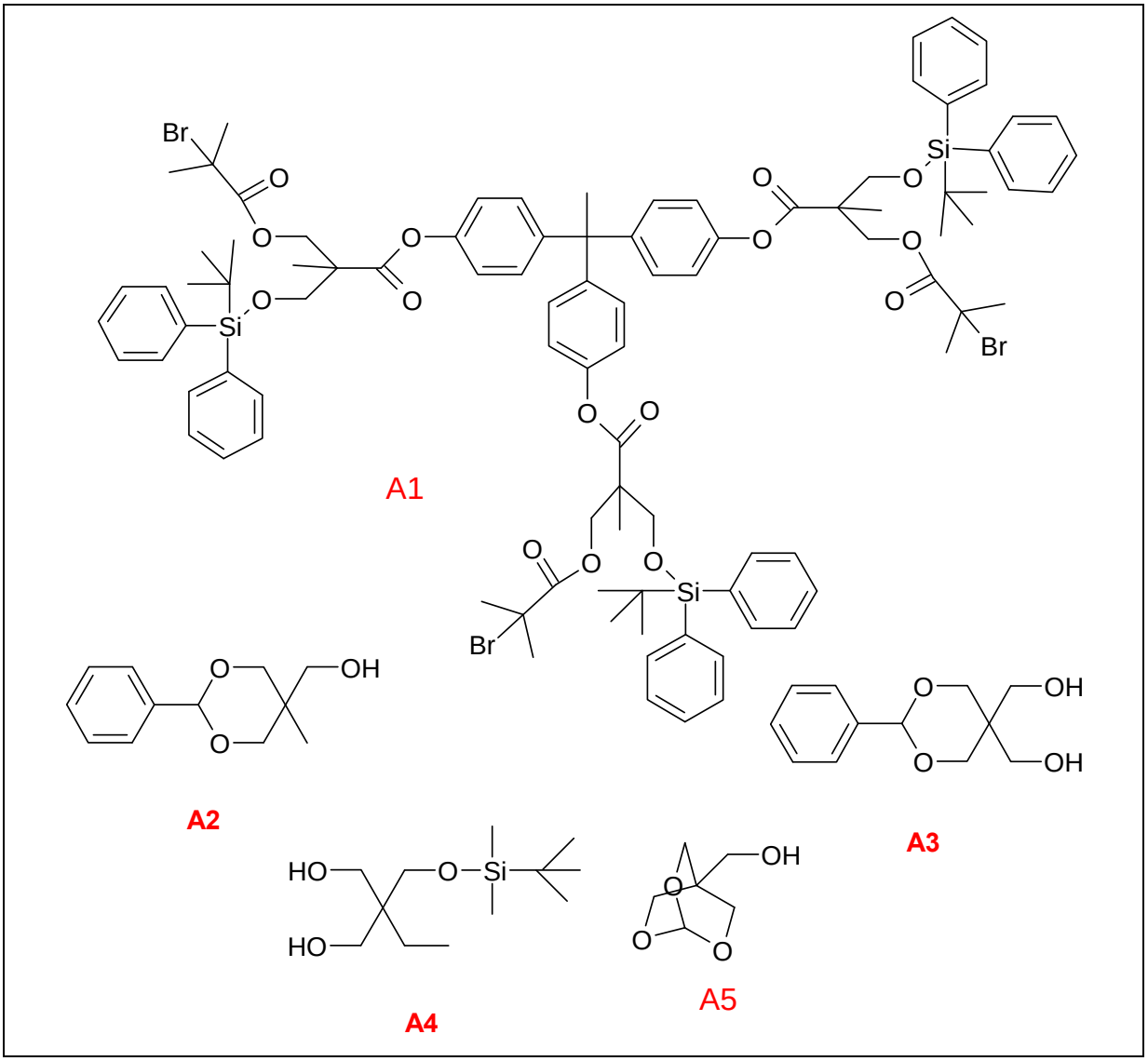
- metoda iniţiatorului heteromultifuncţional protejat;
- metoda iniţiatorului heteromultifuncţional.

Sinteza de copolimeri stea plecând de la iniţiatori heteromultifuncţionali prin polimerizare simultană nu a fost realizată pana in prezent.

Pentru sinteza iniţiatorului heteromultifuncţional, polivalenţa structurii reprezintă o condiţie critică ce trebuie respectată datorită faptului că diferitele grupe reactive necesare trebuie să fie stabile în timpul diferitelor procedee de polimerizare, motiv pentru care sinteza unor astfel

de inițiatori se dovedește a fi deseori delicată. Datorită acestor inconveniente multe echipe de cercetare au înlocuit inițiatorii heteromultifuncționali cu inițiatori parțial protejați. Acești compuși prezintă centre active capabile de a iniția polimerizarea unui prim monomer ducând la obținerea unui macroinițiator funcționalizat cu centre active protejate. După o etapă de deprotejare (și/sau funcționalizare), centrele active nou formate vor servi la inițierea polimerizării altor monomeri. Din păcate rezultatele obținute prin adăugarea uneia sau a doua etape intermediare (deprotejare și eventuala funcționalizare a grupării protejate) s-au dovedit a fi similare cu cele obținute plecând de la un inițiator heteromultifuncțional [138].

Primii copolimeri bloc sau stea amfifili au fost sintetizați de către Tsukruk și colab. [79,80], utilizând inițiatori protejați (Schema I.13, A2, A3, A4 și A5).



Schema I.13. Inițiatori heteromultifuncționali protejați

Sinteza a permis obţinerea de copolimeri stea PEO-$(PS)_2$, $(PEO)_2$-PS, $(PEO)_2$-$(PS)_2$, PEO-$(PS)_3$ prin cuplarea polimerizării anionice a oxidului de etilenă cu polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.

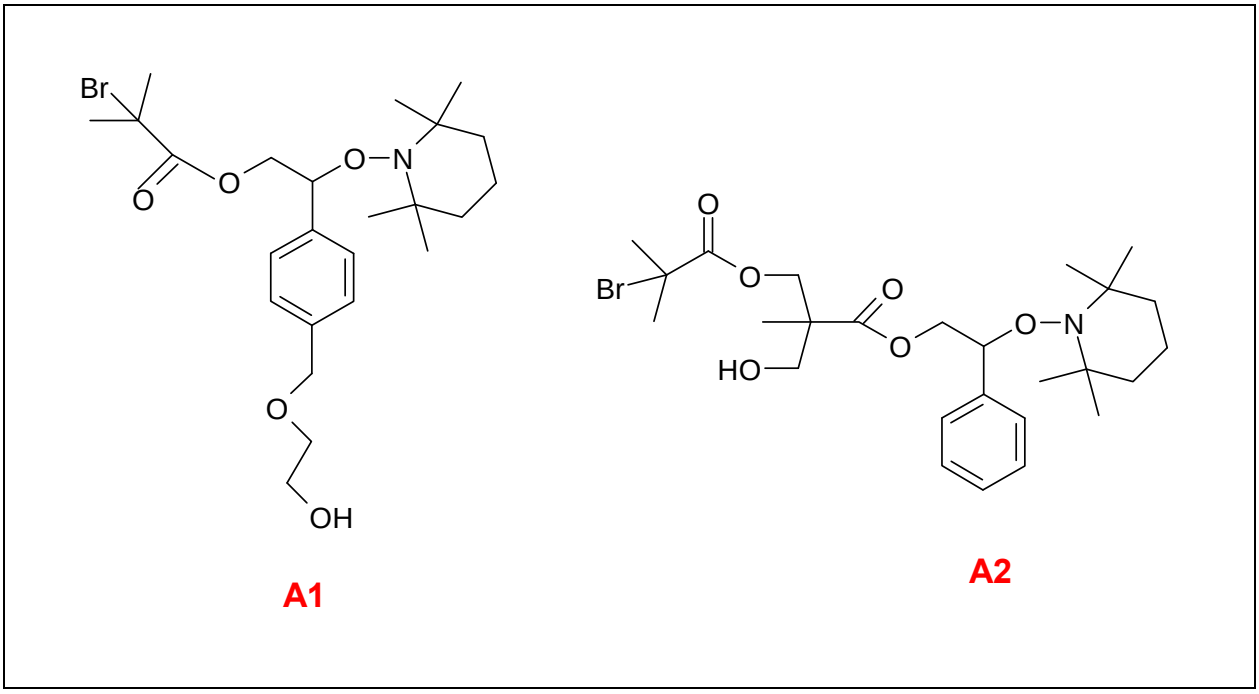
Deşi sinteza iniţiatorilor heteromultifuncţionali prezintă unele dificultăţi, utilizarea acestor compuşi reprezintă o maniera eficace de sinteză a copolimerilor stea prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare.

Sogah şi colab. [126,127] sunt primii care au sintetizat în 1997 iniţiatori heteromultifuncţionali (Schema 1.11) pentru obţinerea de copolimeri stea prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare. Compuşii obţinuţi prezintă diferite centre active capabile să iniţieze independent şi selectiv polimerizarea unei largi varietăţi de monomeri ce polimerizează prin diferite mecanisme. Aceşti iniţiatori au fost utilizaţi pentru sinteza de copolimeri dibloc şi grefaţi [126] . Sinteza de copolimeri stea nu a fost niciodată realizată de Sogah şi colab. dar cercetările acestora au inspirat alte echipe ce au utilizat iniţiatori heteromultifuncţionali similari pentru sinteza de copolimeri stea.

În prezent, mai multe echipe de cercetare lucrează la sinteza de iniţiatori multifuncţionali pentru obţinerea de copolimeri stea ABC (Schema I.14). Zhao şi colab. [139] au sintetizat un iniţiator heterotrifuncţional (Schema I.14 **A1**) ce a fost utilizat pentru cuplarea a trei mecanisme de polimerizare: polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei, ATRP a metacrilatului de metil şi NMP a stirenului.

Pentru sinteza copolimerilor stea de tip A_2B, primele studii au fost materializate de Tunca şi colab. [140] care au realizat cuplarea polimerizării cu transfer de atom şi polimerizarea radicalică controlată pentru a obţine copolimeri stea poli(stiren)-poli(t-butilacrilat) [PS-$(PtBuA)_2$] plecând de la un iniţiator trifuncţional. Al doilea studiu din literatura a fost consacrat cuplării ROP şi ATRP [141], copolimeri stea de tipul AB_2, ce conţin un bloc PCL şi doua blocuri PMMA sau PtBA, fiind obţinuţi prin polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei urmată de ATRP al MMA sau tBuA plecând de la un iniţiator heteromultifuncţional.

Recent, aceeaşi echipa [142] a sintetizat un nou iniţiator heterotrifuncţional şi anume, 2-(2-bromo-2-metil-propioniloximethil)-3-hidroxi-2-metil- acid propionic 2-fenil-2-(2,2,6,6 tetrametil-piperidin-1-yloxi)-etilester (Schema I.14 **A2**).

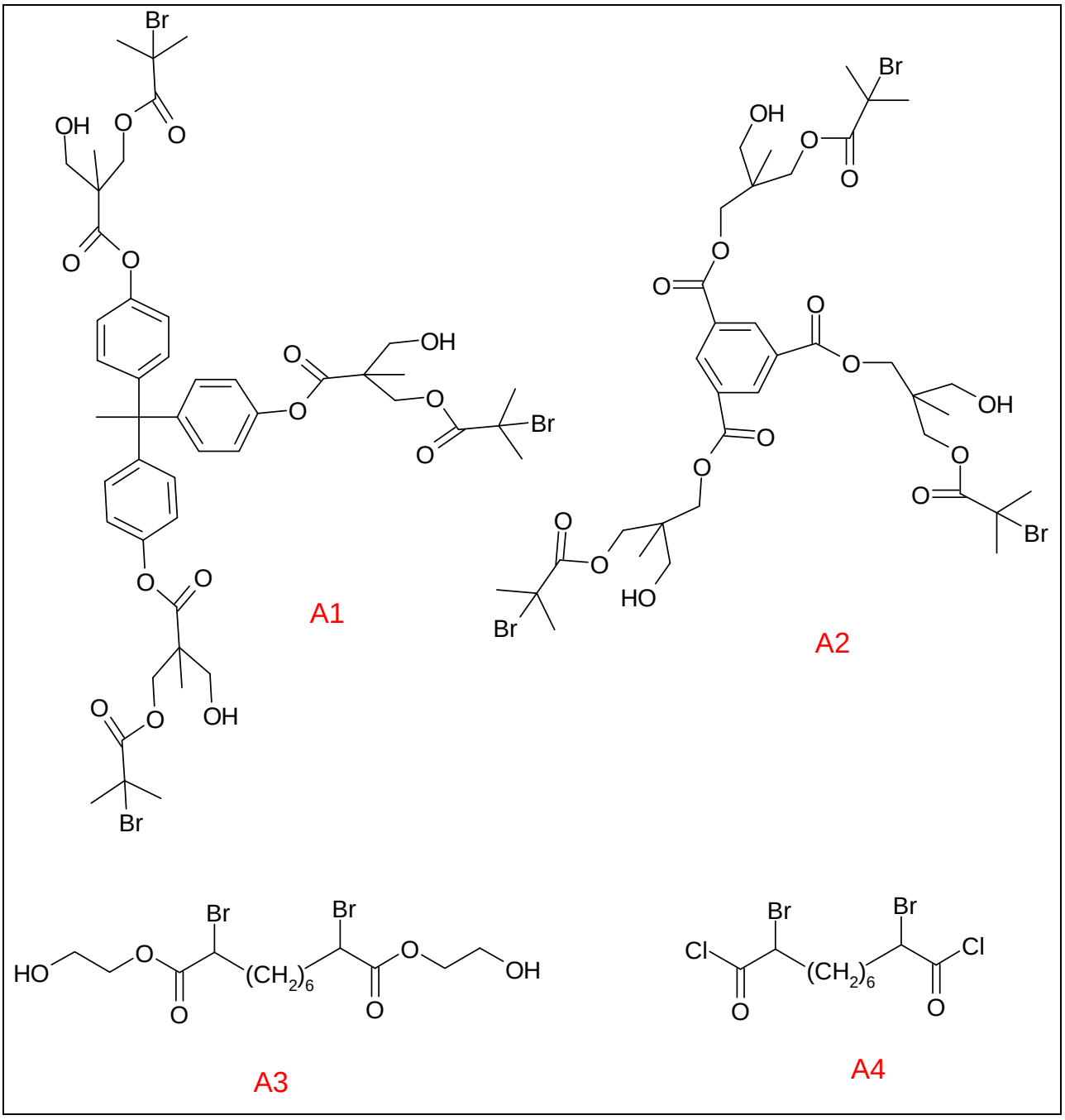


Schema I.14. Iniţiatori heteromultifuncţionali sintetizaţi pentru obţinerea copolimerilor stea de tip ABC

Acest iniţiator a fost utilizat pentru sinteza copolimerilor stea PCL-PS-PtBA prin polimerizare secvenţiala. Prima etapa constă în polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei, iniţiata de gruparea hidroxil a iniţiatorului şi catalizată de octoatul de etan. Macroiniţiatorul PCL obţinut prezintă două grupări funcţionale, o grupare brom şi una TEMPO ce permit iniţierea polimerizării radicalice controlate a stirenului (NMP) şi apoi polimerizarea radicalică cu transfer de atom a t-butilacrilatului.

În 2001, Hedrick şi colab. [133] au sintetizat un iniţiator heteromultifuncţional (Schema I.15 **A1**) ce conţine grupări hidroxilice ce pot iniţia polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei şi grupări brom în poziţia α a grupării carbonil pentru iniţierea polimerizării radicalice cu transfer de atom a MMA. Acest iniţiator a permis sinteza de copolimeri stea de tipul A_3B_3 cu o geometrie alternantă a braţelor de PCL şi PMMA. Urmând un concept similar aceeaşi echipă a sintetizat un iniţiator heterohexafuncţional [143]. Acest iniţiator a fost utilizat pentru sinteza prin ATRP a trei braţe de PMMA sau PBMA iar grupările hidroxilice au fost utilizate pentru a iniţia polimerizarea anionică coordinativă, ducând astfel la obţinerea de dendrimeri (Schema I.15 **A2**).

Pan şi colab.[86] au raportat sinteza de copolimeri stea de tipul A_2B_2 conţinând blocuri de PS şi PTHF sau PS şi poli(1,3- dioxepan) utilizând, de asemenea, iniţiatori heteromultifuncţionali (Schema I.15, **A3** şi **A4**).



Schema I.15. Iniţiatori heteromultifuncţionali

Aceşti iniţiatori conţin doua perechi de centre active diferite capabile să iniţieze polimerizarea cationică cu deschidere de ciclu şi ATRP. Urmând aceeaşi strategie, Guo şi colab. [144,145] au sintetizat copolimeri stea de tipul A_2B_2 folosind polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului şi polimerizarea cu deschidere de ciclu a 1,3-dioxepanului. Aceşti monomeri pot polimeriza independent şi fără interferenţe.

Miura şi colab.[146] sunt primii care au raportat sinteza de copolimeri stea „miktoarm" conţinând un bloc polisiloxanic. Aceştia au obţinut copolimeri stea, bine definiţi, cu indice de polidispersitate de 1,07-1,12, de tipul AB_2 şi AB_4 prin combinarea polimerizării anionice cu deschidere de ciclu a hexametilciclotrisiloxanului cu polimerizarea radicalică a stirenului, utilizând un iniţiator ce are o grupare funcţională 4-bromobutoxi şi două respectiv patru grupări TEMPO.

Priftis şi colab. [147] au sintetizat un nou iniţiator heterofuncţional plecând de la pentaeritrol, acesta fiind utilizat la obţinerea de copolimeri stea „miktoarm" de tipul AB_2 şi A_2B_2 prin combinarea ROP cu ATRP, în care blocul A este PCL, pivalolactonă (PVL) iar B este PS, PMMA, PHEMA sau PDMAEMA.

Touris şi colab. [148] au raportat pentru prima dată în literatură sinteza copolimeri stea „miktoarm" de tipul poli(stiren)-poli(n-hexil izocianat) [PS-$(PHIC)_2$] şi PS-$(PCL)_2$ prin utilizarea unui iniţiator heterofuncţional ce conţine o grupare funcţională pentru iniţierea polimerizării radicalice cu transfer de atom, şi două grupări funcţionale pentru polimerizarea coordinativă mediată de titan.

Pe baza celor prezentate putem trage concluzia că utilizarea iniţiatorilor heteromultifucţionali pentru sinteza copolimerilor stea este o metodă foarte puţin utilizată ca urmare a dificultăţilor întâmpinate în sinteza acestor iniţiatori. Avantajul principal îl reprezintă faptul ca este o metoda foarte eficace, ce permite sinteza de copolimeri stea bine definiţi atât din punct de vedere al structurii cat si al compoziţiei.

Studiul bibliografic a permis descrierea diferitelor structuri precum şi diferitele metode de sinteză a copolimerilor stea. Accentul a fost pus pe sinteza copolimerilor bloc liniari şi stea prin metoda iniţiatorului heteromultifuncţional. Am fost de asemenea interesaţi de studiile referitoare la cuplarea diferitelor metode de polimerizare cum ar fi ROP si ATRP.

I.4. OLIGOMERI SILOXANICI

I.4.1. GENERALITĂŢI PRIVIND OLIGOMERII SILOXANICI

Polisiloxanii au fost sintetizaţi pentru prima dată în 1872[149], dar nu au căpătat importanţă comercială decât mult mai târziu. Reprezintă o clasă importantă de polimeri care au devenit disponibili comercial abia în anul 1940. Structura chimică a polisiloxanilor constă în alternanţa repetitivă a atomilor de oxigen si siliciu, de acesta din urmă fiind legate două grupe organice (Figura I.2)

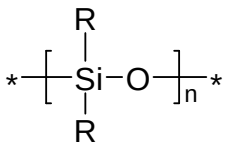
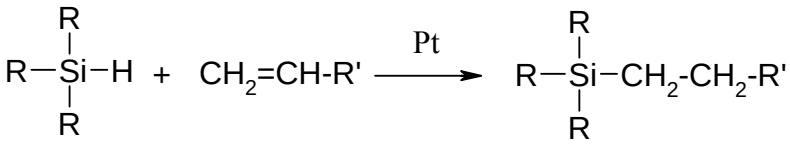


Fig. I.2. Structura generală a lanţului polisiloxanic

Gupele R sunt substituenţi organici de tipul metil ($-CH_3$), vinil ($-CH=CH_2$), fenil ($-C_6H_5$), hidrogen (H) sau trifluoropropil ($CF_3CH_2CH_2-$), dintre acestea cea mai importantă fiind gruparea metil. Legătura Si-O din lanţul polisiloxanic are caracter parţial ionic (40-50%), acizii sau bazele tari putând determina ruperea acestei legaturi [150-152]. Proprietăţile unice ale polisiloxanilor (în special ale polidimetilsiloxanului) sunt o consecinţă directă a caracterului lor mixt anorganic (dat de scheletul Si-O asemănător silicaţilor) – organic (asigurat de radicalii organici legaţi de atomul de siliciu).Aceste proprietăţi includ temperatura de vitrifiere extrem de scăzută (-120°C), flexibilitate crescută a lanţurilor, o buna stabilitate termică, oxidativă şi la radiaţii UV, hidrofobicitate, biocompatibilitate, permeabilitate crescută la gaze, activitate de suprafaţă (energie de suprafaţa joasă), capacitate mare de lubrifiere şi excelentă rezistenţă la oxigenul plasmatic [153] . Aceste caracteristici explică domeniile foarte variate de utilizare ale polimerilor siloxanici: surfactanţi, fotorezistori, pelicule protectoare, lentile de contact, membrane de separare a gazelor etc. Odată cu progresele înregistrate în sinteza unor copolimeri care conţin organosiloxani, au fost prefigurate şi alte domenii de aplicare.

Una din cele mai importante reacţii utilizate în chimia polisiloxanilor este hidrosililarea. În urma reacţiilor de hidrosililare se formează o nouă legătură Si-C prin adiţia grupei silil (≡Si-H) la legătura dublă a unei alchene (-C=C-) sau legătura triplă a unei alchine (-C≡C-), în prezenţa unui catalizator, cum ar fi: platină, peroxizi, lumină UV sau azodinitrili (Schema I.16) [154].

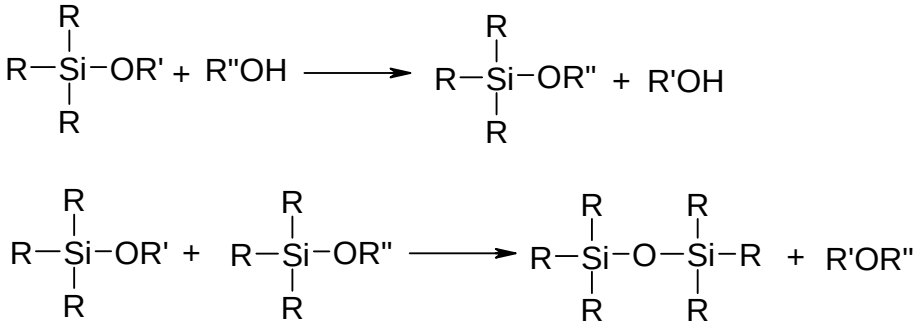


R=alchil sau halogen

Schema I.16. Schema reacţiei de hidrosililare

Aceste reacţii sunt folosite pentru funcţionalizarea atât a monomerilor cât şi a polimerilor siloxanici aceştia din urmă putând fi utilizaţi în reacţii de reticulare. Avantajul folosirii hidrosililării ca reacţie de reticulare îl reprezintă faptul că în urma acestei reacţii nu se formează compuşi mic moleculari şi ca urmare este posibilă obţinerea de reţele fără goluri. O altă caracteristică semnificativă a acestor reacţii o reprezintă formarea legăturilor Si-C mai stabile hidrolitic decât legăturile Si-O-C.

O altă reacţie importantă în chimia siloxanilor o reprezintă cea de condensare cu formarea de noi legături Si-O-Si sau Si-O-C (Schema I.17). Aceste reacţii sunt catalizate de obicei de acizi sau baze. Dacă precursorii siloxanici conţin multiple grupe alcoxisilan atunci reacţiile de condensare pot determina un proces sol-gel ducând la formarea unei reţele de siliciu sticloasă [155,156].



R=alchil sau halogen

Schema I.17. Schema reacţiilor de condensare în chimia siloxanilor

I.4.2. OLIGOMERI SILOXANICI FUNCŢIONALIZAŢI

Un loc important în chimia siloxanilor îl ocupă oligomerii siloxanici funcţionalizaţi. Factorii principali ce determină reactivitatea oligomerilor siloxanici funcţionalizaţi sunt tipul şi natura grupelor funcţionale finale. În funcţie de structura şi reactivitatea lor aceşti oligomeri pot fi împărţiţi în două clase:

- oligomerii silicofuncţionali, cu structură Si-X;
- oligomerii organofuncţionali cu structură Si-R-X;

în care X şi R reprezintă grupe funcţionale reactive şi respectiv lanţuri scurte hidrocarbonate.

Oligomeri silicofuncţionali

Polisiloxanii silicofuncţionali, în funcţie de natura şi poziţia grupării funcţionale, pot fi utilizaţi drept intermediari în sinteza precursorilor siloxanici organofuncţionali sau în sinteza directă a copolimerilor liniari (bloc sau segmentaţi), grefaţi sau reticulaţi.

Oligomerii siloxanici cu grupe funcţionale legate direct de atomii de siliciu terminali (Si-X), au în general o reactivitate mai mare, comparativ cu analogii lor cu funcţionalitate C-X. Această reactivitate este atribuită diferenţei semnificative dintre electronegativitatea atomului de siliciu (1,8) şi a celui de carbon (2,5) [157]. Datorită reactivităţii mari, aceşti oligomeri sunt deseori utilizaţi la obţinerea cauciucurilor siliconice şi în formulările adezivilor [158,159]. În pofida reactivităţii mari a oligomerilor siloxanici terminaţi cu Si-X, aceştia conduc la formarea unor legături Si-O-C în urma reacţiei cu agenţi nucleofili. Aceste legături ionice sunt instabile hidrolitic şi ca urmare copolimerii formaţi vor avea o arie de aplicabilitate mult mai limitată , mai ales în prezenţa umidităţii sau a apei.

Metoda clasică pentru sinteza polisiloxanilor silicofuncţionali este hidroliza controlată a diclorosilanilor (Cl_2SiR_2, unde R este $–CH_3$ sau alt substituent) în prezenţa sau absenţa agenţilor de reglare a masei moleculare. În urma procesului de hidroliză rezultă un amestec de polimeri liniari şi oligomeri ciclici. Raportul lor depinde de condiţiile de hidroliză, concentraţie şi natura solventului utilizat. Reacţia de hidroliză este larg utilizată în tehnologia siliconilor şi pentru sinteza ciclurilor siloxanice, în special a celor cu trei sau patru unităţi siloxanice, care ulterior sunt utilizate la sinteza oligomerilor şi/sau polimerilor siloxanici organofuncţionali.

Folosirea polisiloxanilor silicofuncţionali în sinteza copolimerilor prezintă dezavantajul formării unor legături Si-O-C, instabile hidrolitic[160].

Oligomeri organofuncţionali

Oligomerii siloxanici cu grupe finale Si-R-X sau α,ω-organofuncţionali prezintă următoarele caracteristici care ii avantajează faţă de omologii lor silicofuncţionali în procesele de sinteză a copolimerilor:

- furnizare de heterolegături Si-C stabile hidrolitic la cuplarea lor în lanţuri macromoleculare;
- funcţie de natura radicalului organic R ataşat la atomul de Si poate fi posibilă creşterea miscibilităţii compuşilor siloxanici cu solvenţi organici polari cât şi modificarea reactivităţii grupării funcţionale ($-CH_2-OH > -C_6H_5-OH$);
- stabilitatea chimică superioară le conferă uşurinţă în manipulare şi stocare.

Avantajele enumerate permit utilizarea acestor compuşi drept precursori în sinteza copolimerilor bloc, grefaţi, stea, reticulaţi şi dendrimeri. Grupele R comparativ cu Si-X mai prezintă avantajul că asigură miscibilitatea dintre siloxani şi alţi monomeri organici. Morfologia şi proprietăţile copolimerului rezultat pot fi influenţate de tipul segmentului rigid (secvenţa organică), lungimea blocurilor şi tipul radicalului organic R [160].

În general, polisiloxanii liniari pot fi sintetizaţi prin:

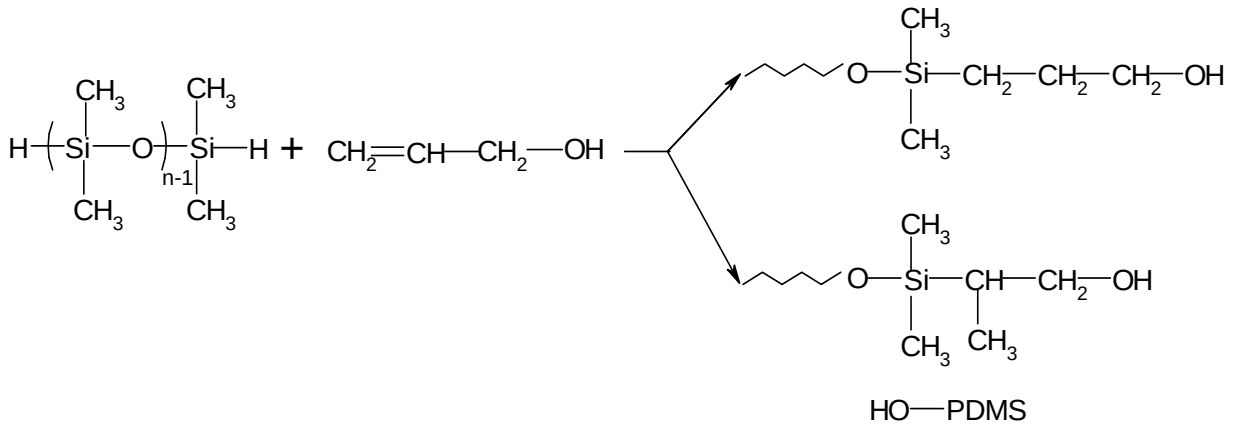
a) funcţionalizarea oligomerilor silicofuncţionali;
b) polimerizarea anionică cât şi cationică a siloxanilor ciclici, utilizând catalizatori acizi au bazici.

a) Funcţionalizarea oligomerilor silicofuncţionali

Cea mai cunoscută metodă de funcţionalizare a siloxanilor este reacţia de hidrosililare, respectiv adiţia legăturii Si-H la legătura dublă sau triplă a unui compus organic. Procesul este catalizat de derivaţi ai metalelor tranziţionale (cei mai eficienţi catalizatori fiind acidul hexacloroplatinic (catalizator Speier) sau complexul $Pt[(CH_3)_2CH=CH_2Si-O-SiCH=CH_2(CH_3)_2]_2$ (catalizator Karsted), baze sau radiaţii UV.

În funcţie de condiţiile de reacţie (catalizator, solvent, temperatură, prezenţa impurităţilor cu hidrogen activ) şi de natura partenerilor ce interacţionează, pot să apară reacţii secundare, cele mai posibile fiind hidroliza sau condensarea grupării Si-H şi polimerizarea compusului nesaturat. Mecanismul hidrosililării în prezenţa acidului hexacloroplatinic este considerat un mecanism de coordinare, care presupune complexarea olefinei cu specia catalitică şi reducerea Pt(IV) la Pt(II) Hidrosililarea AA în prezenţa catalizatorului Speier conduce la un amestec de izomeri de adiţie α

şi β (Schema I.18). Când sunt utilizaţi compuşi olefinici cu grupe funcţionale de tipul OH, NH_2 sau NHR, aceştia trebuie protejaţi pentru a preveni reacţia grupelor Si-H cu aceste grupe finale ce conţin hidrogen. După hidrosililare, grupele finale pot fi regenerate prin hidroliză.



Schema I.18. Reacţia de hidrosililare a alcoolului alilic

Precursori siloxanici de tip H-PDMS, pot fi funcţionalizaţi cu grupe –OH reactive prin hidrosililarea alcoolului alilic (AA) [171]. Sinteza are loc în toluen, la o temperatură de 100^0C, în mediu inert. Se lucrează în exces de alcool alilic (Si-H/AA=1/1,2), condiţiile de reacţie fiind riguros influenţate de natura compusului nesaturat. Un parametru sensibil este temperatura [172]: temperaturi mai mici de 100^0C conduc foarte uşor la condensarea grupărilor Si-H (cu AA sau cu solventul catalizatorului) şi formarea punţilor eterice Si-O-CH_2-CH=CH_2 sau Si-O-C-$(CH_3)_2$.

b) Obţinerea oligomerilor siloxanici organofuncţionali prin polimerizarea siloxanilor ciclici

Polimerizările sunt denumite uzual reacţii de echilibrare sau de redistribuire. În echilibrare, legăturile Si-O din amestecuri de siloxani (ciclici şi liniari) se rup şi se formează din nou până când sistemul atinge starea de echilibru termodinamic. La echilibru, amestecul de reacţie conţine oligomeri liniari şi o proporţie redusă de specii ciclice ($\approx$10-15%). Compoziţia amestecului de reacţie la echilibru depinde de natura substituenţilor la atomii de siliciu, de temperatură şi de concentraţia unităţilor siloxanice din sistem. Concentraţia la echilibru a speciilor ciclice creşte cu creşterea mărimii şi polarităţii substituenţilor la atomii de siliciu şi, de asemenea, cu creşterea cantităţii de solvent inert folosită, cum ar fi toluen sau ciclohexan [161,162].

În polimerizarea cu deschidere de ciclu catalizatorul joacă un rol foarte important. În polimerizarea anionică , deseori sunt utilizaţi drept catalizatori: hidroxizi ai metalelor alcaline, baze cuaternare de amoniu (R_4NOH) sau fosfoniu (R_4POH) şi siloxanolaţi ($Si\text{-}O\text{-}M^+$) [56, 61]. Sunt utilizaţi în proporţie de 2-10% greutate, în funcţie de activitatea lor şi de condiţiile de reacţie. Datorită activităţii crescute, catalizatorii de tip R_4NOH şi R_4POH se descompun la temperaturi ridicate (110-115^{0}C) şi formează produse volatile, ceea ce îi face uşor de eliminat din sistem [66]. Polimerizarea cationică a ciclosiloxanilor este bine cunoscută, dar mai puţin practicată decât polimerizarea anionică. Cei mai utilizaţi catalizatori sunt acidul sulfuric, acizi alchil sau arilsulfonici şi acidul trifluoracetic [158,162].

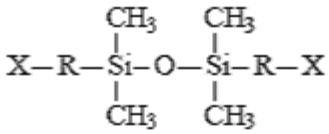
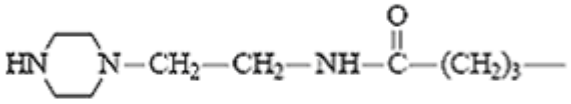
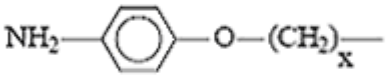
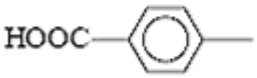
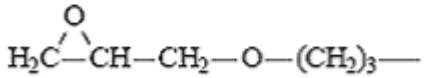
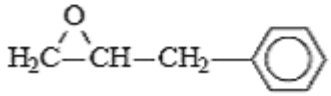
Pe lângă catalizatori un rol important în prepararea oligomerilor siloxanici reactivi îl au disiloxanii α,ω-organofuncţionali, care mai sunt cunoscuţi ca blocanţi de capete. Aceşti disiloxani prezintă un rol major în polimerizarea cu deschidere de ciclu a siloxanilor ciclici. În primul rând ei determină tipul grupelor finale ale oligomerului şi în al doilea rând controlează masa moleculară a oligomerilor siloxanici finali, care variază modificând raportul iniţial dintre monomeri ciclici şi agentul blocant. O listă a celor mai importanţi disiloxani α,ω-organofuncţionali care au cea mai largă utilizare este prezentată în tabelul I.5. [163-172].

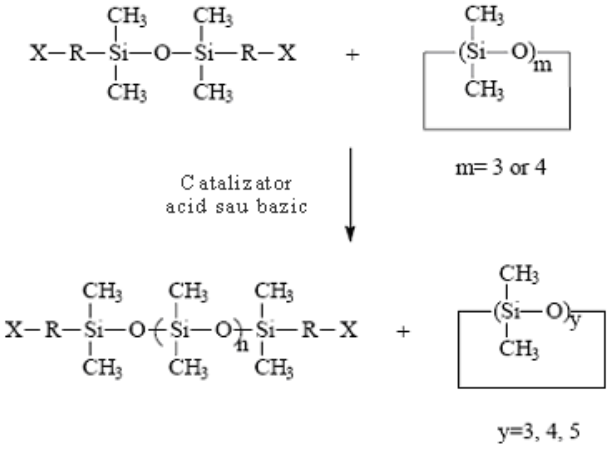
Pornind de la ciclosiloxani şi disiloxani conţinând grupe finale reactive pot fi sintetizaţi oligomeri siloxanici α,ω-organofuncţionali prin reacţii de echilibrare, conform schemei I.19 [163].

Din clasa siloxanilor organofuncţionali un loc important îl ocupă oligomerii siloxanici cu grupe hidroxialchil finale. Oligomeri polidimetilsiloxanici α,ω-hidroxialchil funcţionalizaţi pot fi sintetizaţi prin reacţia de echilibrare a octametilciclotetrasiloxanului (D_4) cu dimeri siloxanici ce au grupe hidroxialchil terminale, reacţia fiind catalizată de acizi [27,153].

Reacţia are loc la temperatura de 65°C, în masă, în prezenţa acidului trifluorometansulfonic ca şi catalizator. Masa moleculară a oligomerilor obţinuţi este controlată prin raportul molar iniţial de dimer siloxanic: D_4. Monitorizarea evoluţiei reacţiei de echilibrare se face prin cromatografie SEC. La terminarea reacţiei catalizatorul este dezactivat cu ajutorul unei baze slabe (carbonat de sodiu) iar produşii ciclici secundari sunt îndepărtaţi prin distilare la presiune redusă.

Tabelul I.5. Precursori α,ω-organofuncţionali disiloxanici pentru poliorganosiloxani reactivi

	
X–R—	
$NH_2-(CH_2)_3-$	
	
	X=1, 3, 4
$HO-(CH_2)_4-$	
$HOOC-(CH_2)_3-$	
	
	
	
$Cl-(CH_2)_3-$	



Schema I.19. Calea generală de sinteza a oligomerilor siloxanici α,ω-organofuncţionali prin reacţii de echilibrare

Siloxanii organofucţionali reprezintă o clasă de compuşi macromoleculari deosebit de interesantă din punct de vedere aplicativ datorită asocierii proprietăţilor unice ale polisiloxanilor cu reactivitatea ridicată a grupărilor organice funcţionale. Prezenţa chiar şi în cantităţi reduse a grupărilor organice funcţionale în structura polidimetilsiloxanilor nereactivi conduce la modificarea drastică a proprietăţilor lor fizico-chimice.

Interacţiunea oligomerilor funcţionalizaţi este o metodă versatilă pentru obţinerea bloc copolimerilor. Pot fi utilizate multe grupe funcţionale, cel puţin teoretic. Prin această metodă, în timpul reacţiei de bloc copolimerizare se formează doar legăturile intersegmentare (intercatenare). În general, speciile difuncţionale sunt utilizate pentru obţinerea bloc copolimerilor de tip $–(A\text{-}B)_n$-. În principiu, oligomerii organofuncţionali pot genera structuri de tipul A-B sau A-B-A.

I.4.3. BLOCCOPOLIMERI CU SECVENŢE SILOXANICE

În ultimul timp s-a studiat intens sinteza, caracterizarea, morfologia şi proprietăţile unei game largi de bloccopolimeri siloxanici. Datorită combinaţiei de proprietăţi care pot fi modificate inclusiv prin structura chimică şi arhitectura moleculară (copolimeri bloc AB, ABA, $(AB)_n$, stea şi grefaţi) s-a extins domeniul de utilizare a acestor materiale polimerice şi importanţa lor tehnologică. În general, datorită incompatibilităţii dintre polisiloxani şi polimeri organici, bloccopolimerii ce conţin secvenţe de această natură au o tendinţă pronunţată de separare în microfază. Astfel, în funcţie de tipul şi natura fiecărui segment, a maselor moleculare, compoziţie şi/sau raportul dintre segmente poate fi variată gama proprietăţilor şi a domeniului de aplicabilitate.

Copolimerii bloc ce conţin secvenţe siloxanice reprezintă o clasă unică în domeniul copolimerilor multifazici, datorită particularităţilor caracteristice scheletului siloxanic. Deşi polisiloxanii prezintă proprietăţi particulare (temperatură de vitrifiere scăzută, flexibilitate crescută a lanţurilor, bună stabilitate termică, oxidativă şi la radiaţii UV, biocompatibilitate, activitate de suprafaţă) au două inconveniente majore: caracteristici mecanice reduse şi incompatibilitate cu majoritatea polimerilor organici. Chiar şi la mase moleculare mare prezintă fenomenul de curgere şi în amestecuri tind să migreze la suprafaţa materialului. O metodă de înlăturare a acestor dificultăţi o reprezintă sinteza de copolimeri siloxanici: bloc, segmentaţi sau grefaţi. Aceştia pot fi obţinuţi prin reacţia oligomerilor siloxanici organofuncţionalizaţi cu diferiţi monomeri organici şi/sau oligomeri. Ca urmare a morfologiei multifazice pe care o posedă,

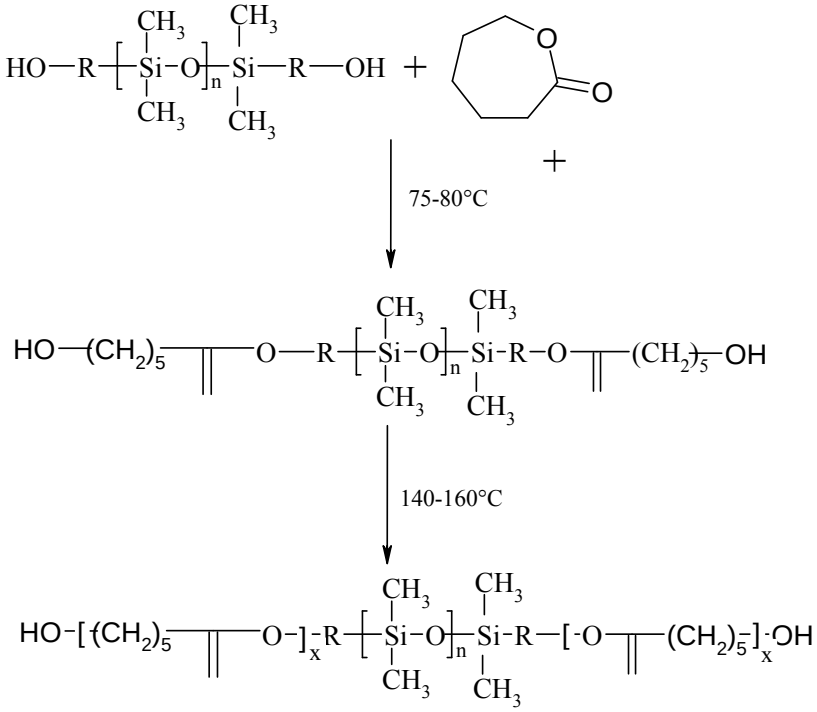
aceste sisteme posedă proprietăţile interesante ale siloxanilor şi proprietăţile mecanice dorite ale polimerilor organici cu care sunt combinaţi. Fiind copolimeri liniari sau grefaţi, aceştia prezintă solubilitate, prelucrabilitate în topitură şi pot fi reticulaţi dacă se doreşte acest lucru.

Copolimerii polisiloxan-polimeri organici pot fi obţinuţi prin următoarele metode:

- policondensare (copolimeri siloxan-uree, siloxan-amidă, siloxan-imide, siloxan-urean, siloxan-eter, siloxan-ester-amide, siloxan-carbonat, siloxan-sulfone, siloxan-eter etc.);
- polimerizare cu deschidere de ciclu (polidimetilsiloxan-policaprolactonă);
- polimerizare radicalică (polidimetilsiloxan-polimeri vinilici, polidimetilsiloxan-stiren);
- alte metode (copolimerizarea cu transfer de grupă, copolimerizarea Ziegler-Natta, etc.).

Bloccopolimeri având PDMS ca unul din blocuri au fost obţinuţi prin reacţia unor oligomeri siloxanici funcţionalizaţi cu diferiţi monomeri. Un loc important îl ocupă copolimerii bloc policaprolactonă-poli(dimetilsiloxan) datorită proprietăţilor deosebite pe care aceştia le posedă.

De exemplu, tribloc copolimeri de tip ABA, PCL-PDMS-PCL au fost sintetizaţi de Yilgor şi colab. [153] prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei, utilizând oligomeri siloxanici cu grupe hidroxialchil terminale ca iniţiator şi monomer, în prezenţa octanoatului de staniu ca şi catalizator. Reacţia de copolimerizare este completată în două faze, aşa cum rezultă din schema I.22.



Schema I.22. Schema reacţiei de sinteză a PCL-PDMS-PCL

Prima etapă, de iniţiere are loc la 70-80 ^{o}C iar a doua etapă, cea de propagare desfăşurându-se la 140 ^{o}C, timp de 3-4 ore. Sinteza copolimerilor cu structuri bine definite a fost monitorizată prin spectroscopie RMN şi SEC. Bloccopolimerii sintetizaţi au fost utilizaţi ca aditivi modificatori de suprafaţă în amestecuri de polimeri. Atunci când aceşti copolimeri au fost adăugaţi în proporţii reduse (0,25-10,0% pg) în diferiţi polimeri comerciali, cum ar fi: poliuretani, poli(clorură de vinil) (PVC), PMMA sau poli(etilentereftalat) (PET), sistemele rezultate prezintă caracteristici de suprafaţă asemănătoare siliconilor şi proprietăţi hidrofobe de suprafaţă determinate prin măsurarea tensiunii superficiale şi a unghiului de contact cu apa.

Diferiţi bloccopolimeri pe baza de PDMS au fost sintetizaţi utilizând diferite metode pentru sinteza celui de-al doilea bloc: PDMS- PCL [153,173] sau PDMS- PLA/PGA [174] prin polimerizare anionică coordinativă, PDMS- PS prin polimerizare anionică [175], polimerizare cationică [176] sau ATRP [177], PDMS- PMMA prin polimerizare radicalică vie [178] sau ATRP [177], PEO- PDMS sau PEG- PDMS prin reacţii de cuplare intre PDMS funcţionalizaţi şi PEO sau PEG [179,180], PDMS- PDMA prin RAFT[181] iar poli(butilentereftalat)-poli(etilenoxid)-poli(dimetilsiloxan) (PBT- PEO- PDMS) prin policondensare[182].

În copolimerii ce conţin secvenţe siloxanice, separarea macroscopică a fazelor este imposibilă datorită noilor legături chimice ce se formează între segmente de natură chimică diferită. Este astfel evitată tendinţa de migrare a siloxanilor spre suprafaţa materialului polimeric, aşa cum se întâmplă în amestecurile fizice. Sinteza bloccopolimerilor siloxanici cu diferite structuri înlătură aceste inconveniente şi lărgeşte spectrul de aplicabilitate al acestor copolimeri. În aceste condiţii componenta flexibilă siloxanică poate fi legată chimic de un segment organic cristalin sau sticlos hidrofil sau hidrofob, rezultând copolimeri bloc cu proprietăţi noi şi implicit cu domenii variate de utilizare: elastomeri termoplastici, surfactanţi, fotorezistori, pelicule protectoare, membrane de separare a gazelor şi soluţiilor etc. (Tabelul I.6.)

Excelenta compatibilitate cu sângele (interacţiuni slabe cu plasma) şi permeabilitatea mare la apă şi oxigen fac posibilă utilizarea copolimerilor siloxanici (bloc, grefaţi, reticulaţi) la obţinerea lentilelor de contact şi a implanturilor şi dispozitivelor ce intră în contact cu sângele. Această ultimă aplicaţie necesită proprietăţi mecanice specifice care se realizează prin proiectarea şi selectarea atentă a componentei organice din copolimer.

Interesul privind utilizarea copolimerilor siloxanici ca aditivi modificatori de suprafaţă a derivat din utilizarea acestor polimeri în domeniul biomedical. Prin adăugarea unei mici cantităţi de bloccopolimeri siloxanici în amestec cu poliuretani cu uz biomedical se obţine o îmbunătăţire

semnificativă a compatibilităţii acestor sisteme polimerice cu sângele. Aceasta a dus la obţinerea inimii artificiale, pentru care rata de supravieţuire este mai mare de 90% atunci când este utilizată în transplanturi în diferite centre medicale din Europa şi Statele Unite[12]. Recent a fost studiată şi utilizarea copolimerilor siloxanici în alte aplicaţii industriale cum ar fi: vopsele, acoperiri şi fibre textile în care proprietăţile de suprafaţă joacă un rol important[153].

Tabelul I.6. Aplicaţii ale copolimerilor siloxanici

Copolimeri	Aplicaţii	Bibliografie
Poli(siloxan-esteri, eter)	Elastomeri Microlentile şi fibre optice Surfactanţi Medicină şi cosmetologie (suspensii protectoare, agenţi de coagulare a sângelui, unguenţi)	[183-186] [188] [189] [183,190,191]
Poli(siloxan-metacrilaţi, carbonaţi)	Lentile de contact, dializă Membrane de separare Fotorezistori, industria aeronautică	[192,183,162,193] [183,194] [183]
Poli(siloxan-uretani)	Lentile de contact, surfactanţi Membrane de separare a gazelor Dispozitive biomedicale (pompe pentru sânge, inimi artificiale)	[183] [183,192] [183,190]
Poli(siloxan-sulfone)	Membrane de separare a gazelor	[183,192]
Poli(siloxan-imide)	Industria aeronautică şi spaţială (aplicaţii microelectronice)	[183,195,196]
Poli(siloxan-izobutene)	Agenţi de compatibilizare, elastomeri	[190,197]
Poli(siloxan-alchilenoxizi)	Surfactanţi (industria vopselelor)	[183,190,193,198]
Poli(siloxan-anhidridă maleică)	Biomedicale	[199,200]
Poli(siloxan-unităţi mesogene)	Elastomeri, răşini	[183]

PARTEA A II-A

STUDII ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU ARHITECTURI COMPLEXE

II. 1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR COPOLIMERI CU BLOCURI DE POLI(ε-CAPROLACTONĂ) ŞI POLI(DIMETILSILOXAN)

Biomaterialele polimerice sintetice constituie un subiect de actualitate, cu o dinamică deosebită, dată fiind diversitatea necesităţilor din domeniul biomedical. Asimilarea compuşilor macromoleculari sintetici în acest domeniu trebuie să răspundă complexităţii problemelor de utilizare ce rezultă din contactul temporar sau de lungă durată al materialelor polimerice cu ţesuturile şi substanţele biologice. În acest context, sunt definite ca biomateriale polimerice acei polimeri sau compozite polimerice atestate ca biocompatibile în contact cu biostructurile. Biomaterialele sunt materiale folosite pentru tratarea, regenerarea sau înlocuirea oricărui ţesut, organ sau funcţie a organismului.

Cea mai importantă condiţie pe care trebuie să o îndeplinească polimerii aflaţi în contact cu organismul/sângele este cea de biocompatibilitate respectiv hemocompatibilitate. Biocompatibilitatea a fost definită ca fiind abilitatea de a funcţiona având un răspuns pozitiv din partea gazdei. Hemocompatibilitatea reprezintă compatibilitatea materialului cu acest ţesut viu particular care este sângele. Atât biomaterialele aflate în contact cu sângele cât şi cele aflate în contact cu ţesuturile determină reacţii adverse din partea organismului cum ar fi: tromboza, activarea complementului, inflamaţie (asociate cu acumularea de fagocite) şi infecţii localizate. Ca urmare, cercetările au fost focalizate pe modificarea proprietăţilor fizice şi chimice de suprafaţă pentru a genera suprafeţe cu o mai buna biocompatibilitate şi/sau hemocompatibilitate.

Dintre biomaterialele polimerice, polisiloxanii şi în special poli(dimetilsiloxanul) (PDMS) ocupă un loc deosebit, fapt datorat proprietăţilor pe care le posedă precum şi hemo-/biocompatibilităţii [27, 173-176].

Poli(dimetilsiloxanul) este un polimer ce prezintă proprietăţi extrem de interesante şi care nu sunt prezente la alte materiale polimerice: temperatură de vitrifiere extrem de scăzută (-120°C), flexibilitate crescută a lanţurilor, biocompatibilitate, excelentă rezistenţă la oxigenul plasmatic [27]. Cu toate acestea PDMS pur posedă proprietăţi mecanice prea slabe pentru a fi utilizat ca atare, are energie de suprafaţă extrem de joasă şi parametri de solubilitate mici fiind astfel nemiscibili cu majoritatea polimerilor organici.

Poli(dimetilsiloxanul) luat ca atare are foarte puţine utilizări în domeniul amestecurilor cu alţi polimeri ca urmare a incompatibilităţii lui cu cea mai mare parte a polimerilor organici, ceea

ce duce la exudarea din sistem după o anumită perioadă de timp. Ca urmare, PDMS poate oferi doar o modificare temporară a suprafeţei amestecurilor. O cale eficientă de obţinere a modificărilor permanente ale suprafeţei amestecurilor este utilizarea de bloccopolimeri cu blocuri de PDMS. În aceste sisteme componenta organică a bloccopolimerilor siloxanici conferă miscibilitate cu polimerul de bază pe când segmentele siloxanice migrează la suprafaţa polimer-aer. Ca urmare, aceste segmente organice acţionează ca grupe ancoratoare pentru blocurile siloxanice, conferind astfel o modificare permanentă a suprafeţei. Ca urmare a marii varietăţi de blocuri organice, numeroase tipuri de copolimeri siloxanici pot fi sintetizaţi pentru a se obţine o compatibilitate optimă cu polimerul de bază utilizat.

Interesul privind utilizarea bloccopolimerilor siloxanici ca aditivi modificatori de suprafaţă a derivat din utilizarea acestor polimeri în domeniul biomedical. Prin adăugarea unei mici cantităţi de bloccopolimeri siloxanici în amestec cu polimeri biocompatibili se obţine o îmbunătăţire semnificativă a compatibilităţii acestor sisteme polimerice cu sângele[27,174].

Dintre bloccopolimeri PDMS-polimeri organici, importanţă practică au căpătat cei de tipul PDMS-poli(ε-caprolactonă) (PDMS-PCL).

Poli(ε-caprolactona), un poliester liniar alifatic, este un polimer biocompatibil şi biodegradabil, binecunoscut ca fiind miscibil cu o mare varietate de polimeri [201, 202]. Un mod eficient de a beneficia atât de excelentele proprietăţi ale PDMS, în special proprietăţile modificatoare de suprafaţa, cât şi de proprietăţile PCL, mai ales compatibilitatea cu o gama largă de polimeri, este cel de a realiza bloccopolimeri PCL-PDMS. Astfel de bloccopolimeri sunt excelenţi candidaţi pentru aditivi modificatori de suprafaţa, încapsulare de medicamente şi aplicaţii în domeniul biomaterialelor.

Ideea sintetizării unor bloccopolimeri PCL-PDMS a derivat de la premiza utilizării lor ca agenţi modificatori de suprafaţă ai amestecurilor PVC-PCL, conferind acestor amestecuri proprietăţi hemocompatibile fără o modificare importantă a proprietăţilor mecanice ale PVC.

Un alt factor determinant a fost dat de proprietăţilor unice asociative pe care bloccopolimerii le prezintă în soluţie, putând fi utilizaţi pentru stabilizarea unor emulsii de tip ulei-ulei. Aceste emulsii pot avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilităţii blocurilor PCL şi PDMS.

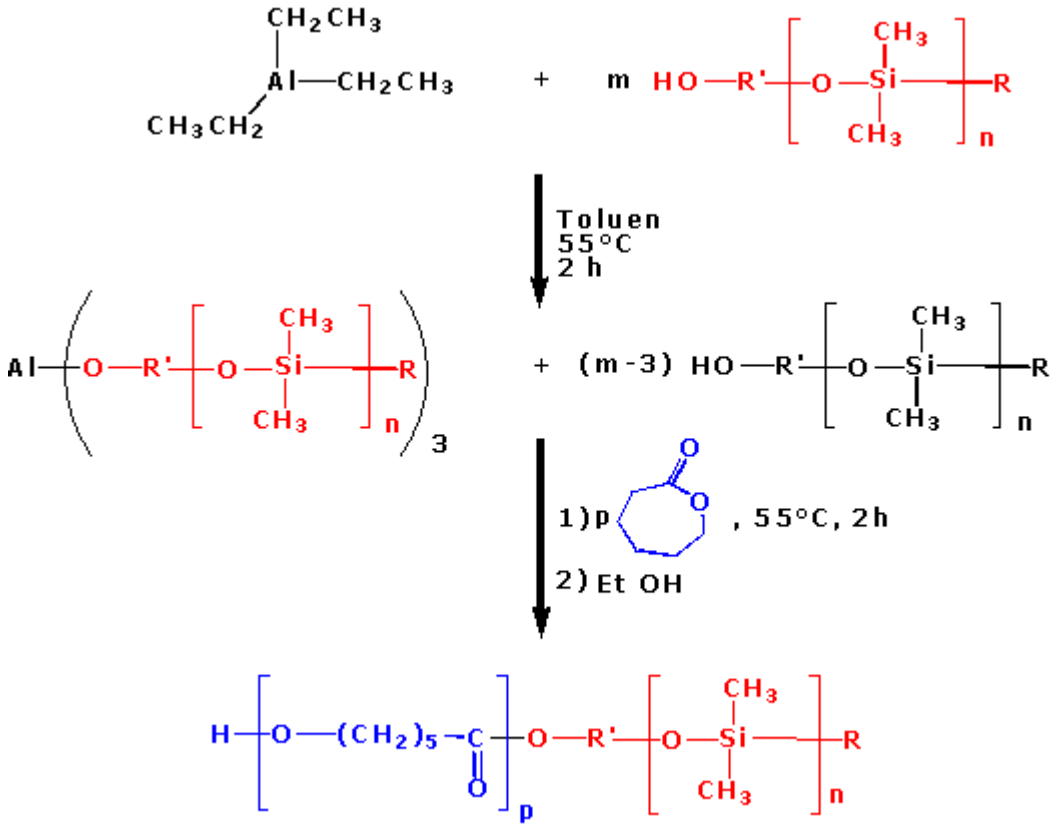
Plecând de la cele menţionate în cadrul cercetărilor ne-am propus realizarea sintezei prin polimerizare cu deschidre de ciclu a ε-caprolactonei şi caracterizarea din punct de vedere structural şi morfologic a unor bloccopolimeri (dibloc, tribloc şi stea), utilizând oligomeri siloxanici funcţionalizaţi ca iniţiatori şi comonomeri.

II.1.1. SINTEZA BLOCCOPOLIMERILOR[203, 204]

Copolimeri dibloc, tribloc şi stea cu blocuri de PCL şi PDMS, cu o structură bine definită, au fost sintetizaţi prin polimerizarea anionică coordinativă cu deschidere de ciclu a ε-caprolactonei (ε-CL) (capitolul I.2.2), utilizând oligomeri siloxanici hidroxi funcţionalizaţi ca iniţiatori şi comonomeri.

II.1.1.1.SINTEZA DIBLOCCOPOLIMERILOR PCL-b-PDMS

Dibloccopolimerii PCL-b-PDMS au fost sintetizaţi prin polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL iniţiată de alcoxizii de aluminiu formaţi in situ prin reacţia trietilaluminiului (TEA) cu PDMS-OH (Schema II.1).



Schema II.1. Schema reacţiei de sinteza a dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS

Au fost sintetizaţi 7 dibloccopolimeri (D_1-D_7) cu lungimi variate ale blocului de PCL, cantităţile de reactivi folosite în aceste sinteze fiind prezentate in tabelul II.1.

Tabelul II.1. Cantităţi de reactivi folosite la sinteza dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS

Codul copolimerului M_{PCL}*-M_{PDMS}**		***PDMS-OH***			***ε-CL***			***TEA***		***Toluen*** (ml)
		n (x10^{-3} mol)	**m** (g)	**V** (ml)	**n** (mol)	**m** (g)	**V** (ml)	**n** (x10^{-4} mol)	**V** (ml)	
D_1	**500-4900**	6,122	30	30,93	0,0244	2,7952	2,60	6,122	0,61	200
D_2	**1000-4900**	5,102	25	25,77	0,0459	5,2411	4,87	5,102	0,51	200
D_3	**2000-4900**	5,102	25	25,77	0,0918	10,4822	9,74	5,102	0,51	200
D_4	**3000-4900**	4,0816	20	20,62	0,1102	12,5785	11,69	4,0816	0,45	100
D_5	**4900-4900**	2,0408	10	10,31	0,0816	9,3174	8,66	2,0408	0,23	200
D_6	**7000-4900**	3,0612	15	15,46	0,1897	21,6633	20,30	3,0612	0,30	200
D_7	**10000-4900**	5,102	25	25,77	0,0459	5,2411	4,87	5,102	0,51	200

*masa moleculară dorită a blocului PCL

** masa moleculară a blocului PDMS

Exemplu de calcul pentru sinteza dibloccopolimerului PCL – PDMS D_3 (Tabelul II.1):

Gradul de polimerizare ($\overline{GP}$) este definit ca fiind raportul dintre numărul de moli de monomer şi numărul de moli de iniţiator: $\overline{GP} = \frac{[\text{monomer}]}{[\text{initiator}]} = \frac{n_{\varepsilon CL}}{n_{R\text{-}OH}}$

S-a stabilit masa moleculară a blocului PCL ce urmează a fi sintetizat la M_{PCL} = 2000. Împărţind această masă moleculară la masa moleculară a unităţii structurale, $M_{\varepsilon\text{-}CL}$= 114,14 g.mol^{-1}, s-a obţinut gradul de polimerizare => $\overline{GP} = \frac{2000}{114,14} = 17,5$. S-a considerat un $\overline{GP} = 18$

$n_{\varepsilon CL} = 18 \times n_{R\text{-}OH}$

S-a luat în calcul folosirea a 25 g de R-OH, care împărţită la masa moleculară ($M_{PDMS\text{-}OH}$ = 4900 g.mol^{-1}) dau numărul de moli de iniţiator luat în lucru: $n_{R\text{-}OH} = \frac{25}{4900} = 5,102.10^{-3}$ mol

$n_{\varepsilon CL} = 18 \times 5,102.10^{-3} = 9,1837.10^{-2}$ mol

$m_{\varepsilon CL} = n_{\varepsilon CL} \times M_{\varepsilon CL} = 9,1837.10^{-2} \times 114,14 = 10,4822$ g

$\rho_{\varepsilon CL} = 1,076$ g/cm^3 => $V_{\varepsilon CL} = 9,74$ ml

S-a fixat un raport molar de 10 R-OH in raport cu TEA (raport molar considerat optim)

$n_{R\text{-}OH} = 10 \times n_{TEA}$ => $n_{TEA} = 5,102.10^{-4}$ mol

C_{TEA} = 1 mol.l^{-1} =>V_{TEA} = 0,51 ml

$m_{R\text{-}OH}$ =25 g, $\rho_{R\text{-}OH}$ = 0,97 => $V_{R\text{-}OH}$ = 25,77 ml

Polimerizarea s-a realizat într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, prevăzut cu agitator magnetic, sub atmosfera inertă şi anhidră. Condiţionarea tubului consta în uscarea în etuva şi degazarea acestuia de trei ori prin cicluri repetate vacuum/azot, pentru îndepărtarea urmelor de apă. Toluenul a fost distilat, uscat pe CuCl/NaOH şi pe sodiu şi conservat pe site moleculare într-un tub Schlenk condiţionat. PDMS-OH şi ε-CL au fost uscate şi conservate pe site moleculare într-un tub Schlenk condiţionat. Heptanul, TEA şi etanolul au fost utilizate ca atare.

De exemplu dibloccopolimerul PCL-b-PDMS D_5 4900-4900 (Tabelul II.1) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 10 g (2,04 mmol) de PDMS–OH, 0,23 ml (0,204 mmol) de TEA şi 200 ml de toluen. Amestecul a fost agitat timp de 2h, la temperatura de 55°C, sub atmosferă inertă de azot. După acest timp s-au adăugat amestecului 8.66 ml (81.6 mmol) de ε-CL. Monomerul s-a adăugat, de asemenea, sub curent de azot iar reacţia continua timp de 2h, la temperatura de 55°C, sub atmosferă inertă de azot. După aceasta etapa s-au adăugat 4 ml de etanol pentru stoparea reacţiei. S-a trecut apoi la evaporarea toluenului folosind un evaporator rotativ iar copolimerul bloc este precipitat în heptan. Recuperarea bloccopolimerului s-a făcut prin filtrare după care acesta a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.1.1.2. SINTEZA TRIBLOCCOPOLIMERILOR LINIARI PCL-b-PDMS-b-PCL

Sinteza de tribloccopolimeri liniari s-a realizat prin polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL, utilizându-se în acest caz un PDMS dihidroxifunctionalizat, cu câte o grupare hidroxilică la fiecare capăt al lanţului. Mecanismul reacţiei de sinteză şi tehnica de lucru sunt similare cu cele din cazul dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS. Au fost sintetizaţi 3 tribloccopolimeri liniari (T_5-T_7) cu lungimi variate ale blocurilor de PCL, cantităţile de reactivi folosite in aceste sinteze fiind prezentate in tabelul II.2.

Tabelul II.2. Cantităţi de reactivi folosite la sinteza tribloccopolimerilor liniari PCL– PDMS-PCL

Codul copolimerului M_{PCL*}-M_{PDMS**}- M_{PCL*}		***HO-PDMS-OH***			***ε-CL***			***TEA***		***Toluen*** (ml)
		n (x10^{-4} mol)	**m** (g)	**V (ml)**	**n** (mol)	**m** (g)	**V** (ml)	**n** (x10^{-4} mol)	**V** (ml)	
T_5	**1400-5600-1400**	8,92	5	5,10	0,0223	2,547	2,36	1,78	0,17	50
T_6	**2800-5600-2800**	8,92	5	5,10	0,0437	4,993	4,64	1,78	0,17	50
T_7	**5600-5600-5600**	8,92	5	5,10	0,0875	9,980	9,28	1,78	0,17	50

*masa moleculară dorită a blocului PCL

** masa moleculară a blocului PDMS

În vederea extinderii gamei de tribloccopolimeri liniari caracterizaţi pentru a avea termeni de comparaţie au fost luaţi în studiu şi 4 tribloccopolimeri obţinuţi de la Prof. Yilgor, Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, Koc University, Istambul, Turkey[27], cu următoarele mase moleculare: 2000-3000-2000 (T_1), 3000-5000-3000 (T_2), 10000-5000-10000 (T_3) si 10000-10000-10000 (T_4).

Aceşti tribloc copolimeri au fost obţinuţi prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei, utilizând oligomeri siloxanici cu grupe hidroxialchil terminale ca iniţiator şi monomer, în prezenţa octanoatului de staniu ca şi catalizator[27].

II.1.1.3. SINTEZA BLOCCOPOLIMERILOR STEA $(PCL)_2$ – PDMS

Sinteza tribloccopolimerilor stea s-a realizat prin polimerizarea anionică coordinativă a ε-Cl, utilizându-se în acest caz un PDMS dihidroxifuncţionalizat la unul din capetele lanţului [PDMS-$(OH)_2$]. Drept catalizator s-a preferat utilizarea octanoatului de staniu în locul trietilaluminiului datorită împiedicărilor sterice ce apar ca urmare a prezenţei celor două grupări hidroxil, responsabile de formarea complexului metalic, in poziţia β, ceea ce poate inhiba parţial polimerizarea caprolactonei. Mecanismul reacţiei de sinteză şi tehnica de lucru sunt similare cu cele din cazul dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS. Prima etapă, de iniţiere are loc la 110 ^{o}C, timp de 1 oră iar a doua etapă, cea de propagare are loc la 110^{o} C, timp de 8 ore.

S-au sintetizat 3 tribloccopolimeri stea (S_1-S_3) cu lungimi variate ale blocurilor de PCL, cantităţile de reactivi folosite in aceste sinteze fiind prezentate în tabelul II.3.

Tabelul II.3. Cantităţi de reactivi folosite la sinteza bloccopolimerilor stea $(PCL)_2$ – PDMS

Codul copolimerului $(M_{PCL*})_2$-M_{PDMS**}		***PDMS-(OH)₂***			***ε-CL***			***Sn(Oct)₂***		***Toluen*** (ml)
		n ($x10^{-3}$ mol)	**m** (g)	**V (ml)**	**n** (mol)	**m** (g)	**V** (ml)	**n** ($x10^{-4}$ mol)	**V** (ml)	
S_1	**$(2500)_2$-3200**	7,812	2,5	2,6	0,0343	3,923	3,64	1,5625	0,05	50
S_2	**$(5000)_2$-3200**	7,812	2,5	2,6	0,0687	7,847	7,29	1,5625	0,05	50
S_3	**$(10000)_2$-3200**	7,812	2,5	2,6	0,1375	15,694	14,58	1,5625	0,05	50

*masa moleculară dorită a blocului PCL

** masa moleculară a blocului PDMS

II.1.2. CARACTERIZAREA BLOCCOPOLIMERILOR

Bloccopolimerii sintetizaţi au fost caracterizaţi din punct de vedere al structurii chimice, masei moleculare şi proprietăţilor termice folosind ca metode de caracterizare rezonanţa magnetică nucleară (^{1}H-RMN), cromatografia prin excluziune sterică (SEC), calorimetria diferenţială (DSC), spectroscopia în infraroşu (IR), microscopia de forţă atomică (AFM) şi microscopia electronică de baleaj (SEM).

II.1.2.1. CARACTERIZAREA PRIN REZONANŢĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ[204,205]

Spectroscopia ^{1}H-RMN a fost folosită în vederea confirmării structurii chimice a bloccopolimerilor sintetizaţi precum şi pentru calcularea gradului de polimerizare ($\overline{GP}$), implicit a masei moleculare medii numerice (M_n) a blocului de PCL.

Pentru o bună interpretare a spectrelor ^{1}H-RMN ale bloccopolimerilor s-au realizat şi spectre ^{1}H-RMN pentru produşii de plecare: PDMS-OH (Figura II.1), HO-PDMS-OH (Figura II.2) PDMS-$(OH)_2$ (Figura II.3) şi ε-CL (Figura II.4).

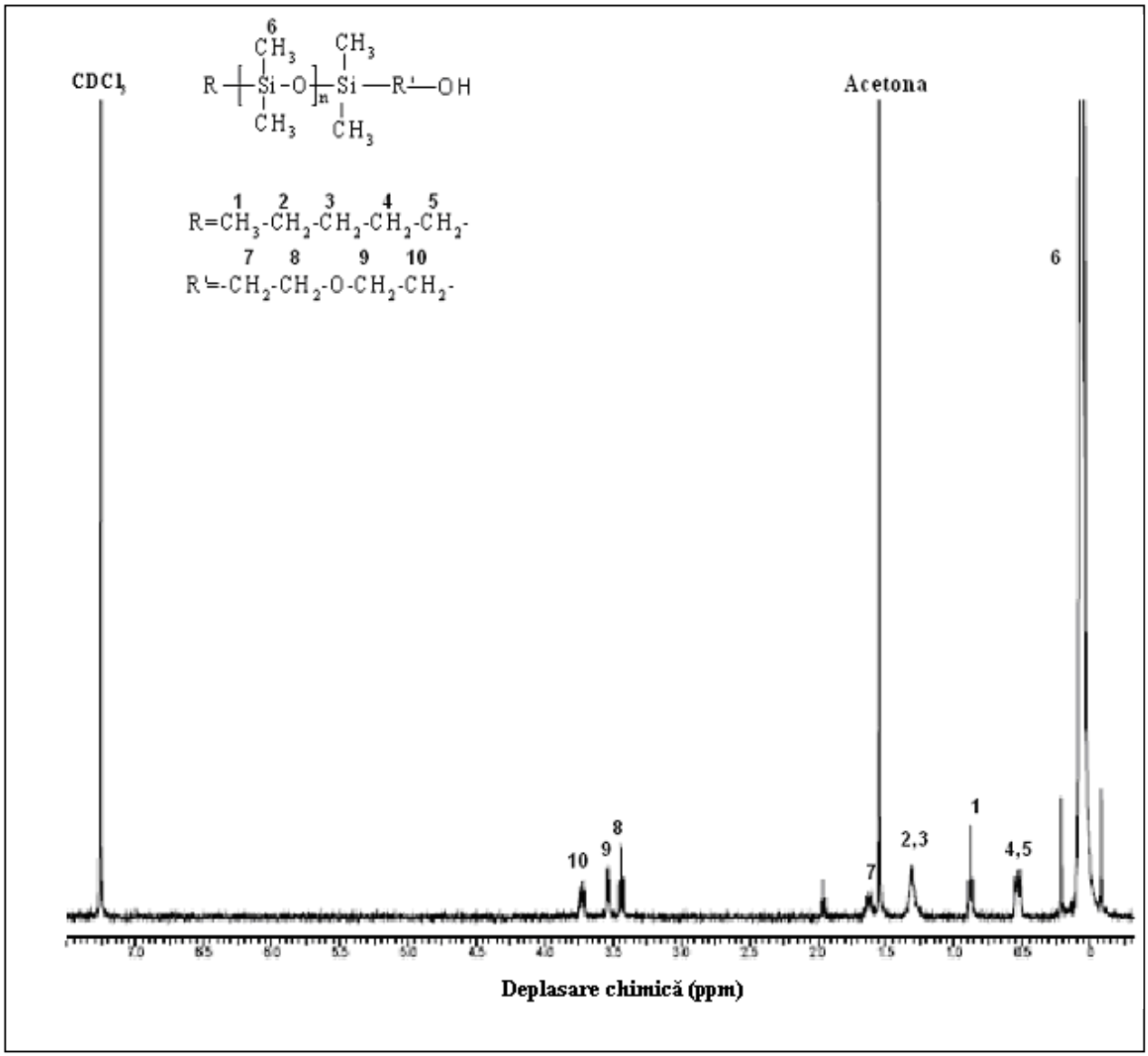


Fig. II.1. Spectru ^{1}H-RMN pentru PDMS-OH

Atribuirea peak-urilor pentru PDMS-OH, aşa cum reiese din figura II.1, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 0,85 (t, C<u>*H*₃</u>-CH_2-); 2. 1,32 (m, CH_3-C<u>*H*₂</u>-); 3. 1,32 (m, CH_3- CH_2- C<u>*H*₂</u>-); 4. 0,52 (m, -CH_2-C<u>*H*₂</u>-CH_2-); 5. 0,52 (m, -Si-C<u>*H*₂</u>-); 6. 0,07(m, -Si (C<u>*H*₃</u>)$_2$-); 7. 1,56 (m, -C<u>*H*₂</u>-CH_2-O-); 8. 3,43 (t, -C<u>*H*₂</u>-O-); 9. 3,51 (d, -O-C<u>*H*₂</u>-); 10. 3,74 (t, -C<u>*H*₂</u>-OH).

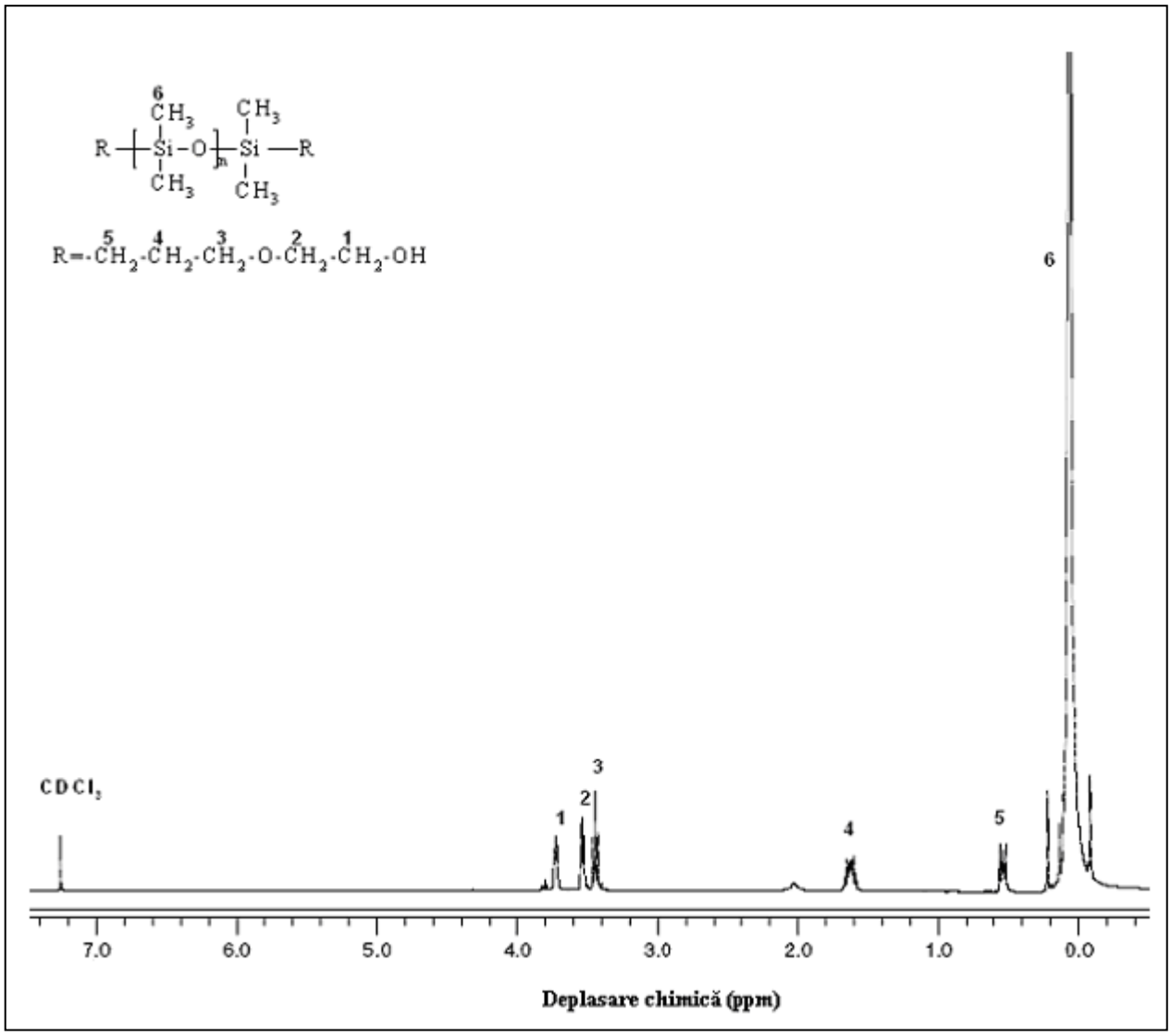


Fig. II.2. Spectru ^{1}H-RMN pentru HO-PDMS-OH

Atribuirea peak-urilor pentru HO-PDMS-OH, aşa cum reiese din figura II.2, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,74 (t, -C<u>H_2</u>-OH); 2. 3,54 (d, HO-CH_2-C<u>H_2</u>-O-); 3. 3,44 (t, -CH_2-C<u>H_2</u>- O- CH_2-OH); 4. 1,62 (m, -CH_2-C<u>H_2</u>-CH_2-); 5. 0,55 (m, -Si-C<u>H_2</u>-); 6. 0,07 (m, -Si(C<u>H_3</u>$)_2$-).

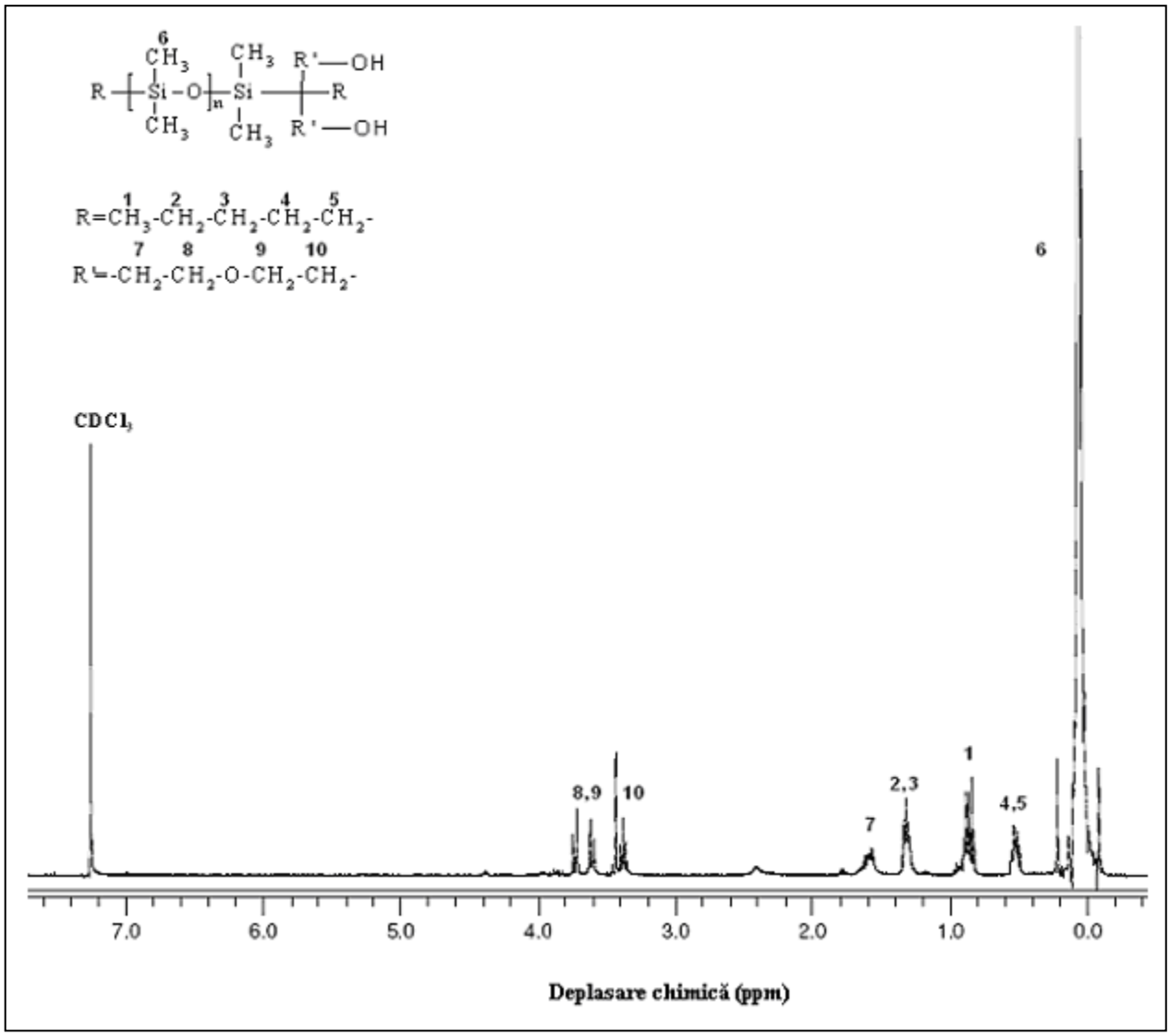


Fig. II.3. Spectru ^{1}H-RMN pentru PDMS-(OH)$_2$

Atribuirea peak-urilor pentru PDMS-(OH)$_2$, aşa cum reiese din figura II.3, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 0,85 (m, C$\underline{H_3}$-CH_2-), 2. 1,32 (m, CH_3-C$\underline{H_2}$-), 3. 1,32 (m, CH_3-CH_2- C$\underline{H_2}$-), 4. 0,52 (m, -CH_2-C$\underline{H_2}$-CH_2-), 5. 0,52 (m, -Si-C$\underline{H_2}$-), 6. 0,07 (m, -Si ($C\underline{H_3}$)$_2$-), 7. 1,56 (m, -C$\underline{H_2}$-CH_2-O-), 8. 3,74 (d, -C$\underline{H_2}$-O-), 9. 3,74 (d, -O-C$\underline{H_2}$-), 10. 3,43 (t, -C$\underline{H_2}$-OH).

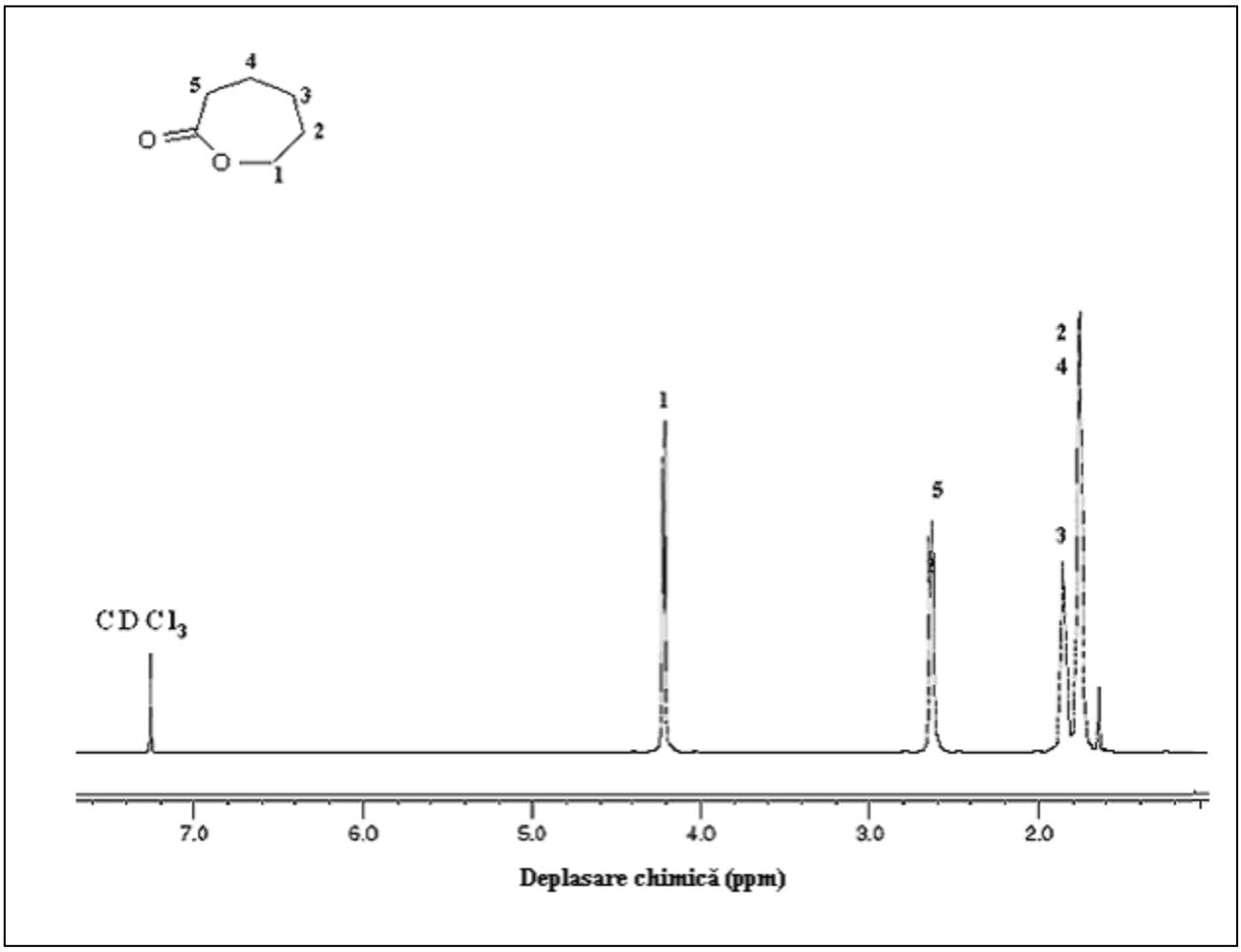


Fig. II.4. Spectru ^{1}H-RMN pentru ε-CL

Atribuirea peak-urilor pentru ε-CL, aşa cum reiese din figura II.4, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 4,22 (t, -C$\underline{H_2}$-O-), 2. 1,75 (m, -CH_2-C$\underline{H_2}$-CH_2-O-), 3. 1,85 (m, -CH_2-C$\underline{H_2}$-CH_2-), 4. 1,75 (m, -CO-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 5. 2,63 (-t, CO-C$\underline{H_2}$-).

Exemple de spectre ^{1}H-RMN pentru copolimerii bloc sintetizaţi sunt prezentate în figurile II.5- II.8. Dacă se ia pentru început în considerare doar spectrul unui dibloccopolimer (Figura II.5) se constată atât prezenţa peak-urile caracteristice protonilor corespunzători PDMS de plecare cât şi peak-urile caracteristice protonilor corespunzători caprolactonei, ceea ce dovedeşte formarea structurilor dorite. Pentru toţi bloccopolimerii sintetizaţi s-au observat aceleaşi aluri ale spectrelor ^{1}H-RMN.

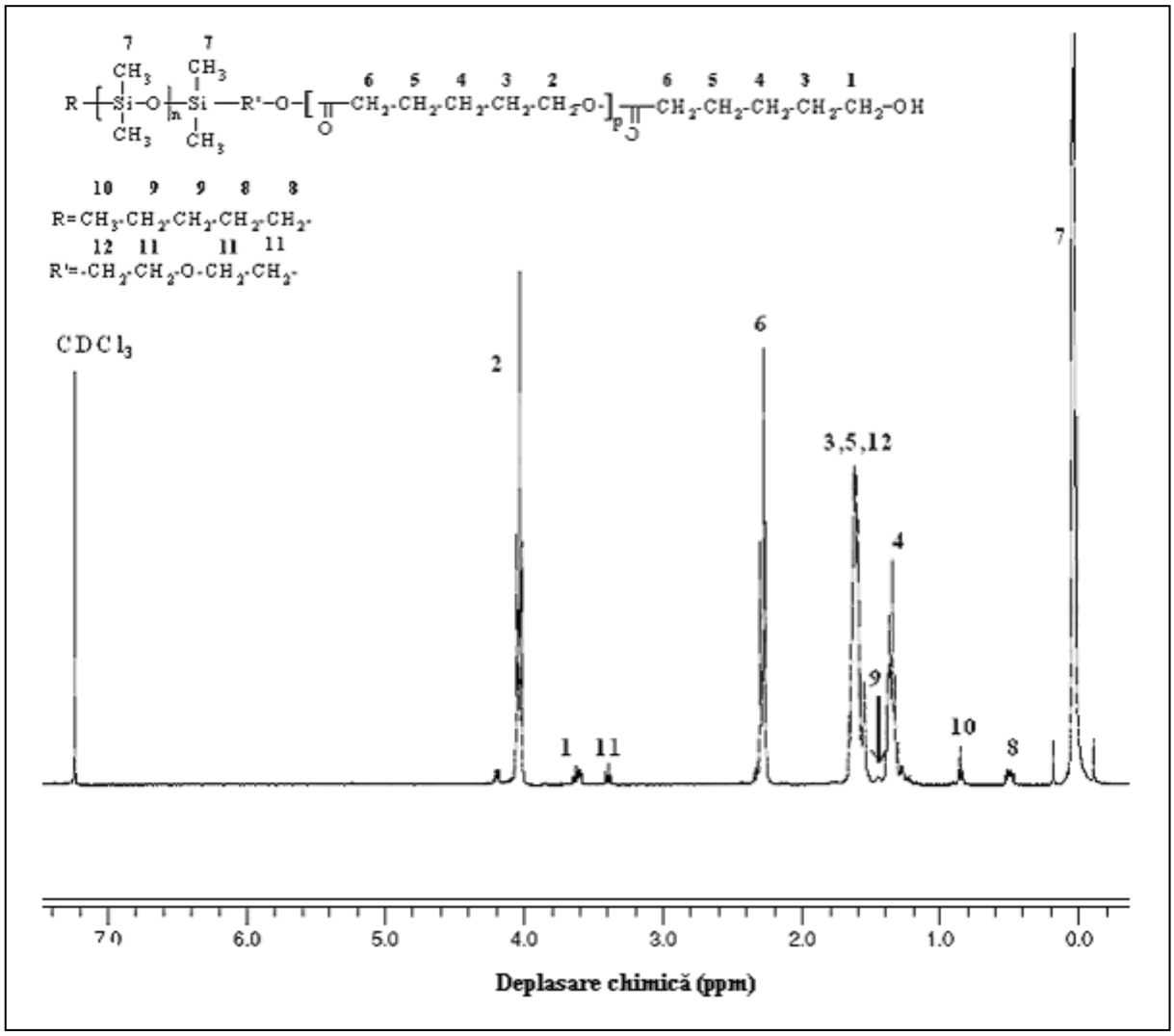


Fig. II.5. Spectru ^{1}H- RMN caracteristic pentru dibloccopolimerul D_5

Atribuirea peak-urilor pentru dibloccopolimerul D_5, aşa cum reiese din figura II.5, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,63 (t, -C*H*$_2$-OH), 2. 4,06 (t, -CH_2-C*H*$_2$-O-), 3. 1,62 (m, -CH_2-C*H*$_2$-CH_2-O-), 4. 1,42 (m, -CO-CH_2-CH_2-C*H*$_2$-), 5. 1,62 (m, -CO-CH_2-C*H*$_2$-), 6. 2,30 (t, -CO-C*H*$_2$-), 7. 0,07 (m, -Si (CH_3)$_2$-), 8. 0,53 (m, -CH_2-C*H*$_2$-CH_2-), 9. 1,48 (m, CH_3-C*H*$_2$-), 10. 0,88 (m, C*H*$_3$-CH_2-), 11. 3,42 (m, -C*H*$_2$-O-), 12. 1,62 (m, -Si-C*H*$_2$-).

Pentru spectrele tribloccopolimerilor liniari şi bloccopolimerilor stea se observă aceleaşi peak-uri caracteristice; ceea ce le deosebeşte este intensitatea peak-urilor corespunzătoare protonilor blocului de PCL, aceasta fiind în corelaţie cu masa moleculara vizată.

Pentru calcularea gradului de polimerizare s-au luat în considerare peak-urile I_2, caracteristic grupării -CH_2-O- din blocul de PCL şi I_7, caracteristic grupării CH_3- din blocul de

PDMS. Gradul de polimerizare al blocului de PDMS (n), acelaşi cu cel folosit în sinteză, obţinut prin ^{1}H-RMN este 64. Ca urmare vom avea 6n+6=390 protoni ce corespund integralei peak-ului I_7. Pentru a obţine valoarea ce corespunde unui proton se împarte suprafaţa integralei corespunzătoare peak-ului I_7 la numărul total de protoni şi ca urmare vom avea $\frac{7,4717}{390} = 0,019158$. Integrala peak-ului I_2 este 1,0000, ca urmare raportul $\frac{1,000}{0,019158} = 52,19 \approx 52\text{H}$ reprezintă numărul de protoni corespunzători acestei integrale. Acest număr de protoni corespunde la 26 grupe CH_2. Ca urmare p-1=26, p=27, deci gradul de polimerizare al blocului PCL este 27 iar Mn (PCL) = 27 x 114,14 = 3081,78.

Calcule similare au fost făcute pentru toţi bloccopolimerii analizaţi rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul II.4.

Tabelul II.4. Caracteristicile diferiţilor bloccopolimeri analizaţi

Bloc copolimer	$\overline{GP}$ ***PCL*** **teoretic**	M_n **PCL teoretic**	$\overline{GP}$ **PCL (^{1}H-RMN)**	M_n **PCL (^{1}H-RMN)**	M_n **PDMS**	M_n **copolimer (^{1}H-RMN)**
D_1	4	500	4	500	4900 [a)]	5400
D_2	9	1000	6	700	4900 [a)]	5600
D_3	18	2000	18	2100	4900 [a)]	6700
D_4	27	3000	27	3100	4900 [a)]	8000
D_5	40	5000	46	5200	4900 [a)]	10100
D_6	62	7000	64	7300	4900 [a)]	12200
D_7	88	10000	92	10500	4900 [a)]	15400
T_1	36	4000	37	4200	3000 [b)]	7200
T_2	52	6000	53	6000	5000 [b)]	10900
T_3	157	20000	157	17800	5000 [b)]	22900
T_4	178	20000	179	20400	10000 [b)]	30400
T_5	24	2800	25	2800	5600[a)]	8400
T_6	49	5600	50	5700	5600[a)]	11300
T_7	98	11200	102	11700	5600[a)]	17300
S_1	44	5000	48	5500	3200[a)]	8700
S_2	78	9000	79	9000	3200[a)]	12200
S_3	175	20000	182	20800	3200[a)]	24000

[a)] Determinată prin ^{1}H-RMN
[b)] Conform Yilgor [27]

Aceste calcule au permis obţinerea gradelor de polimerizare, implicit a maselor moleculare ale blocului PCL din bloccopolimerii analizaţi, valorile obţinute fiind apropiate de

cele teoretice fapt ce confirma conversia totală a ε-CL şi caracterul controlat al polimerizării anionice coordinative cu deschidere de ciclu a ε-CL.

Analizând comparativ intensitatea semnalelor corespunzătoare protonilor din unităţile structurale aparţinând blocului de PCL se constată că pentru toţi bloccopolimerii analizaţi (dibloc, tribloc liniari şi stea) intensitatea relativă a rezonanţelor specifice creşte odată cu creşterea masei moleculare. Aceasta constituie o dovadă că, odată cu creşterea proporţiei de monomer din amestecul de reacţie creşte şi proporţia de încorporare a monomerului în bloccopolimerii rezultaţi. Pentru a demonstra această afirmaţie, în figurile II.6 - II.8 sunt prezentate comparativ spectre ^{1}H-RMN ale unor copolimeri dibloc, tribloc liniari şi stea sintetizaţi. În aceste spectre se poate vedea cu uşurinţă că intensitatea peak-urilor corespunzătoare blocului de policaprolactonă creşte odată cu creşterea masei moleculare a acestuia.

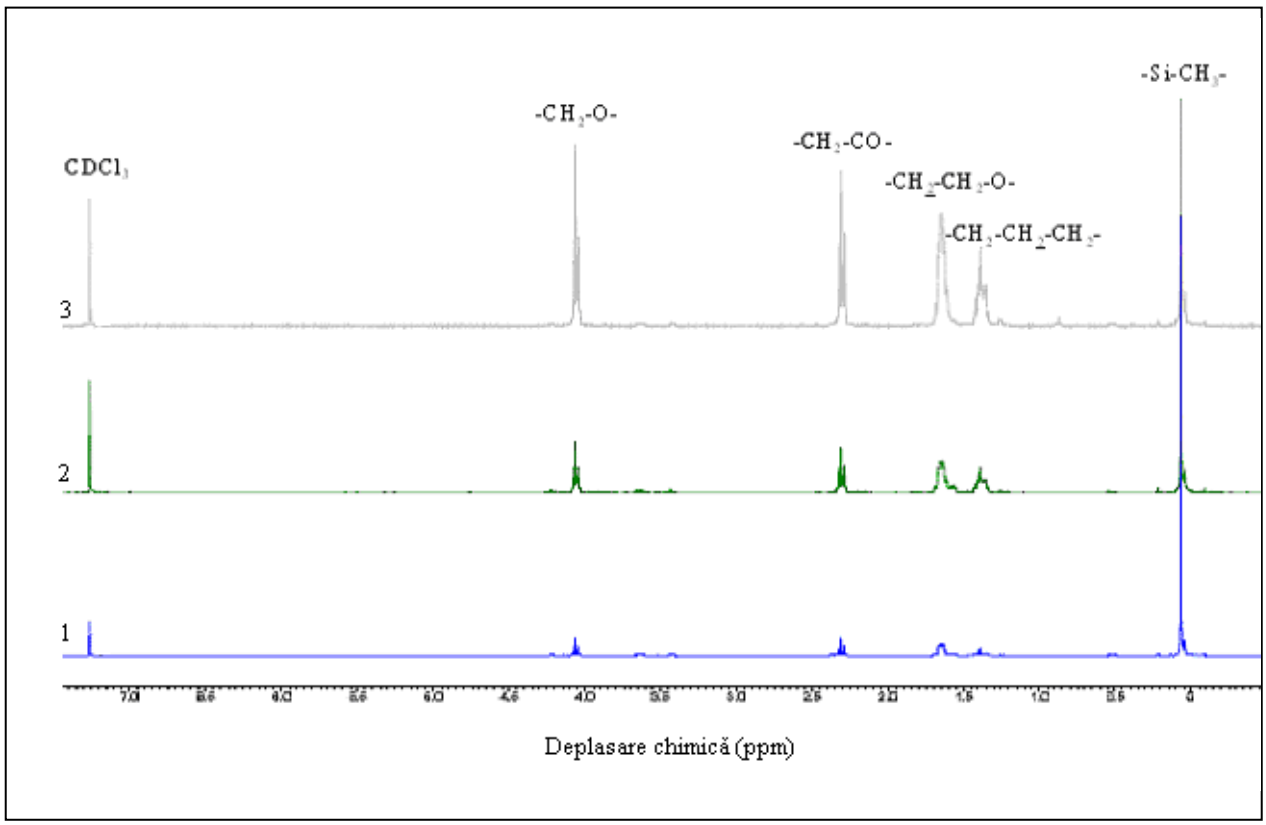


Fig. II.6. Spectre ^{1}H- RMN caracteristice pentru dibloccopolimerii D_4 (1), D_5 (2), D_7 (3) ($CDCl_3$, 400 MHz)

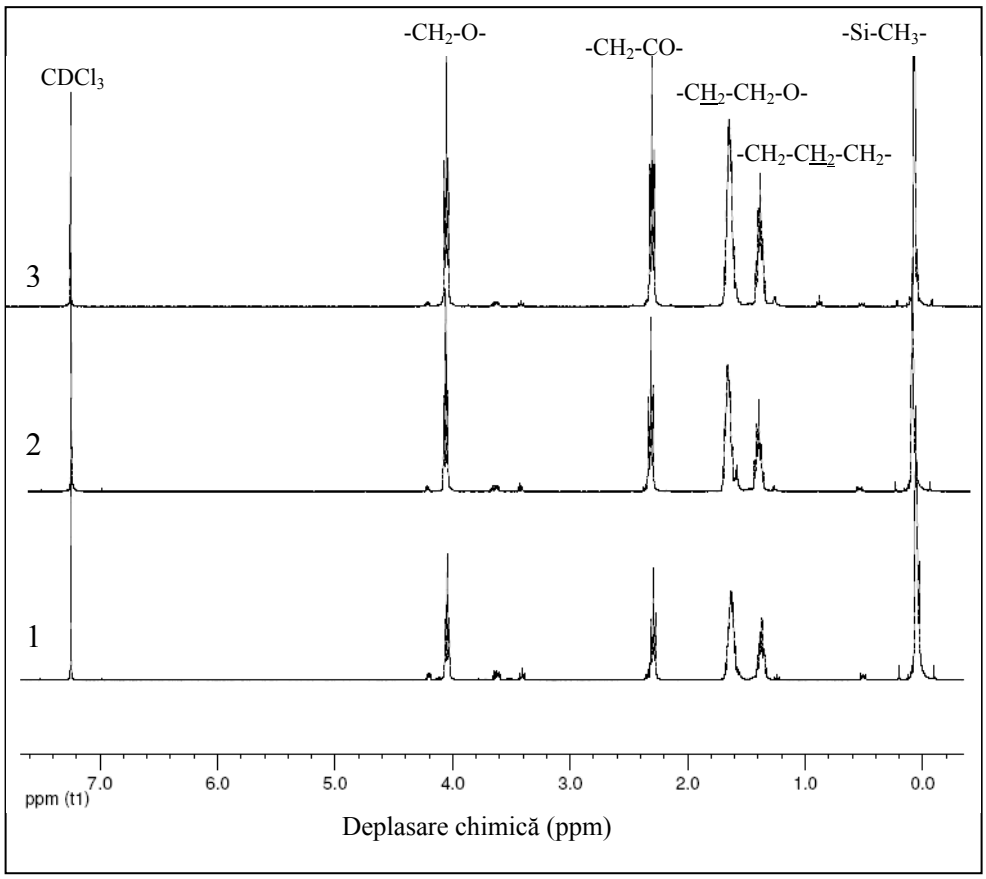


Fig. II.7. Spectre ^{1}H- RMN caracteristice pentru tribloccopolimerii liniari T_5(1), T_6(2), T_7 (3) ($CDCl_3$, 400 MHz)

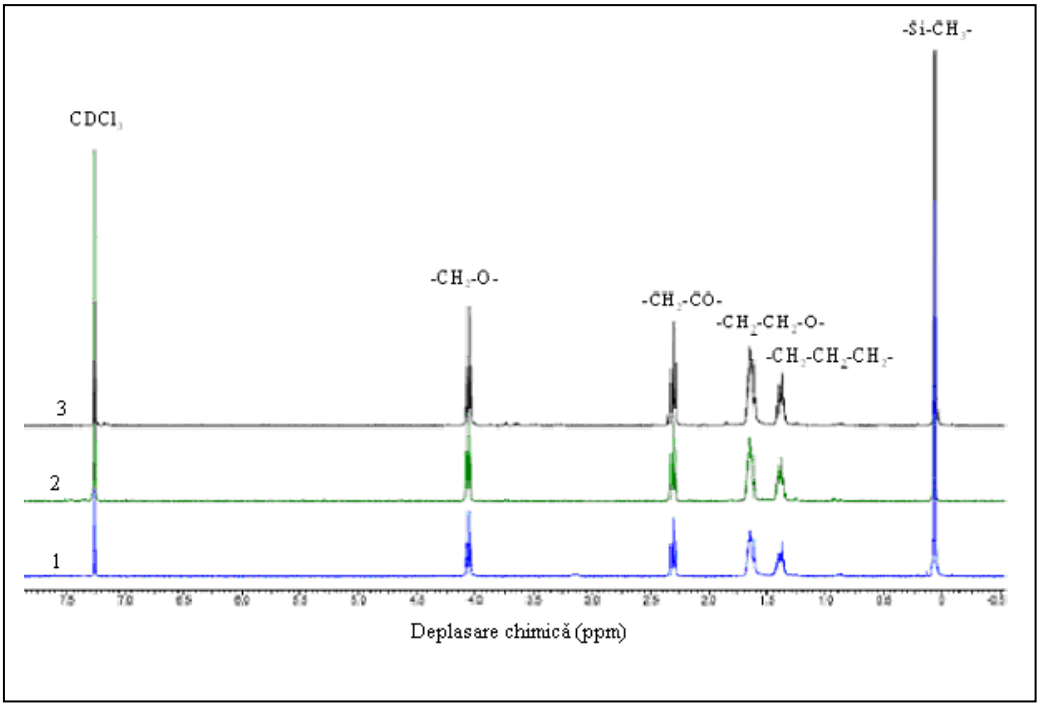


Fig. II.8. Spectre ^{1}H- RMN caracteristice pentru tribloccopolimerii stea S_1 (1), S_2 (2), S_3 (3), ($CDCl_3$, 400 MHz)

II.1.2.2. CARACTERIZAREA PRIN CROMATOGRAFIE PRIN EXCLUZIUNE STERICĂ (SEC)[206]

Cromatografia prin excluziune sterică a fost folosită pentru determinarea masei moleculare şi distribuţiei maselor moleculare (polidispersitatea) ale bloccopolimerilor analizaţi. Indicele de polidispersitate (I_p) a fost obţinut prin împărţirea masei moleculare medie gravimetrice (M_w) la masa moleculară medie numerică (M_n).

Sinteza copolimerilor bloc cu structură bine definită a fost confirmată de cromatogramele monomodale obţinute în urma analizelor SEC precum şi de valorile scăzute ale indicelui de polidispersitate, în figurile II.9- II.11 fiind prezentate cromatograme SEC pentru câte unul din fiecare tipurile de bloccopolimeri analizaţi.

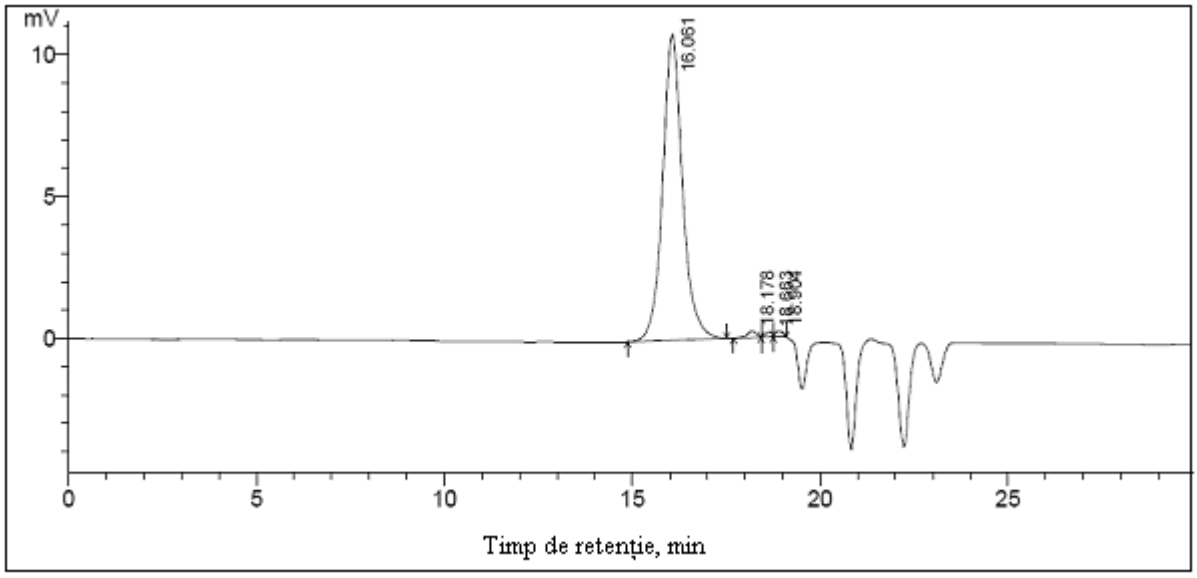


Fig. II.9. Cromatogramă SEC caracteristică dibloccopolimerului D_3 (Timp de retenţie=17,508 min ; Mn=8405 g/mol; Mw=9298 g/mol; Indice de polidispersitate=1,10)

.

Valorile obţinute pentru masele moleculare medii numerice cât şi pentru indicii de polidispersitate (I_p) sunt redate în tabelul II.5.

Pentru toţi copolimerii sintetizaţi nu s-a observat prezenţa homopolimerului PDMS rezidual ceea ce demonstrează că participarea PDMS la reacţia de iniţiere este totala. Tribloccopolimerii T_1-T_4, sintetizaţi folosind drept catalizator octanoatul de staniu prezintă o

distribuţie mai largă a maselor moleculare. Acest lucru poate fi explicat prin faptul ca octanoatul de staniu acţionează atât ca iniţiator în polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei cât şi ca un catalizator pentru reacţii de interschimb [207].

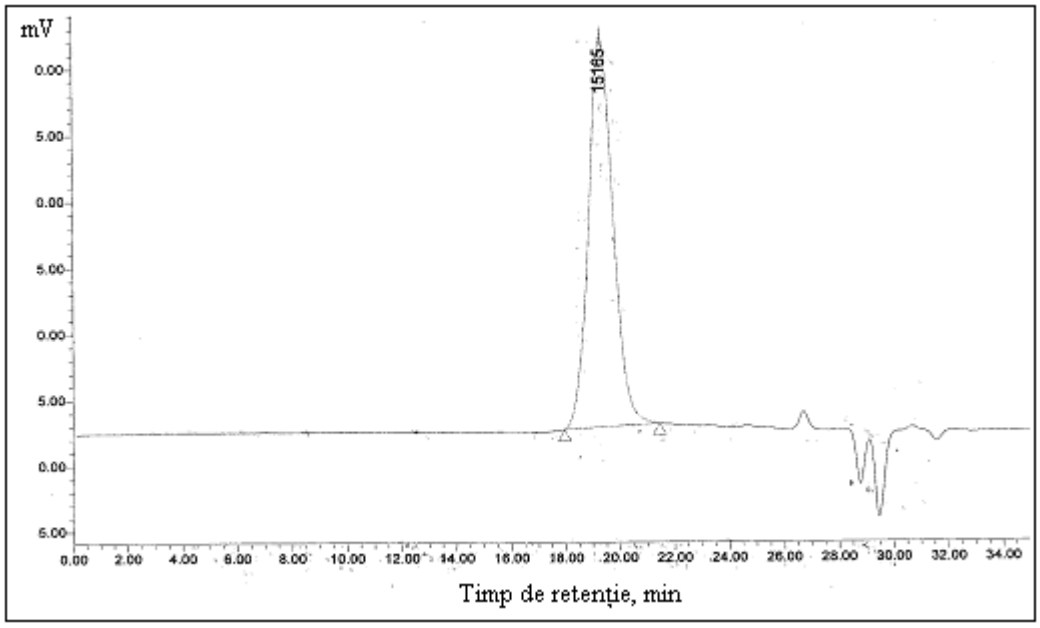


Fig.II.10. Cromatogramă SEC caracteristică tribloccopolimerului T_4 (Timp de retenţie=19,281 min ; Mn=13042 g/mol; Mw=15182 g/mol; Indice de polidispersitate=1,91)

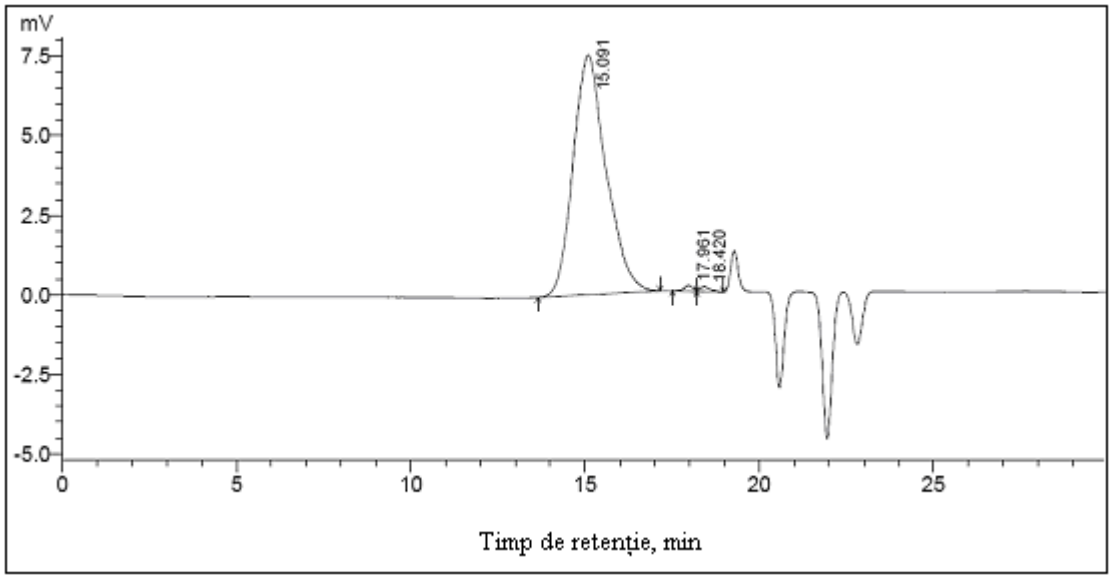


Fig.II.11. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului stea S_3 (Timp de retenţie=17,142 min ; Mn=20868 g/mol; Mw=27424 g/mol; Indice de polidispersitate=1,31)

Tabelul II.5. Rezultate SEC referitoare la bloccopolimerii analizaţi

Bloccopolimer	M_n copolimer (^{1}H-RMN)	M_n copolimer (SEC)	Ip
D_1	5400	5700	1.08
D_2	5600	6200	1.22
D_3	6700	8400	1.10
D_4	8000	13000	1.16
D_5	10100	10100	1.17
D_6	12200	16400	1.12
D_7	15400	15600	1.14
T_1	7200	7900	1.81
T_2	10900	6600	1.95
T_3	22900	14700	1.76
T_4	30400	16200	1.91
T_5	8400	7600	1.35
T_6	11300	14700	1.28
T_7	17300	18800	1.26
S_1	8700	13600	1.21
S_2	12200	17200	1.23
S_3	24000	20900	1.31

II.1.2.3. CARACTERIZAREA PRIN CALORIMETRIE DIFERENTIALĂ (DSC)[208,209]

Calorimetria diferenţială a fost folosită pentru a stabili influenţa structurii (tipul de bloccopolimer şi mărimea blocurilor de PCL) bloccopolimerilor asupra caracteristicilor termice (temperatura de vitrifiere, temperatura şi entalpia de topire) şi morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale acestora. Diagramele DSC au fost înregistrate folosind probe de aproximativ 10 mg, în intervalul de temperatură -150÷150°C, cu o viteză de încălzire de 10 °C·min^{-1}.

În figurile II.12-II.16 sunt prezentate diagramele DSC pentru homopolimerii PCL (Mn=10000), PDMS-OH (Mn=4900) şi câte unul din fiecare tipurile de bloccopolimeri analizaţi.

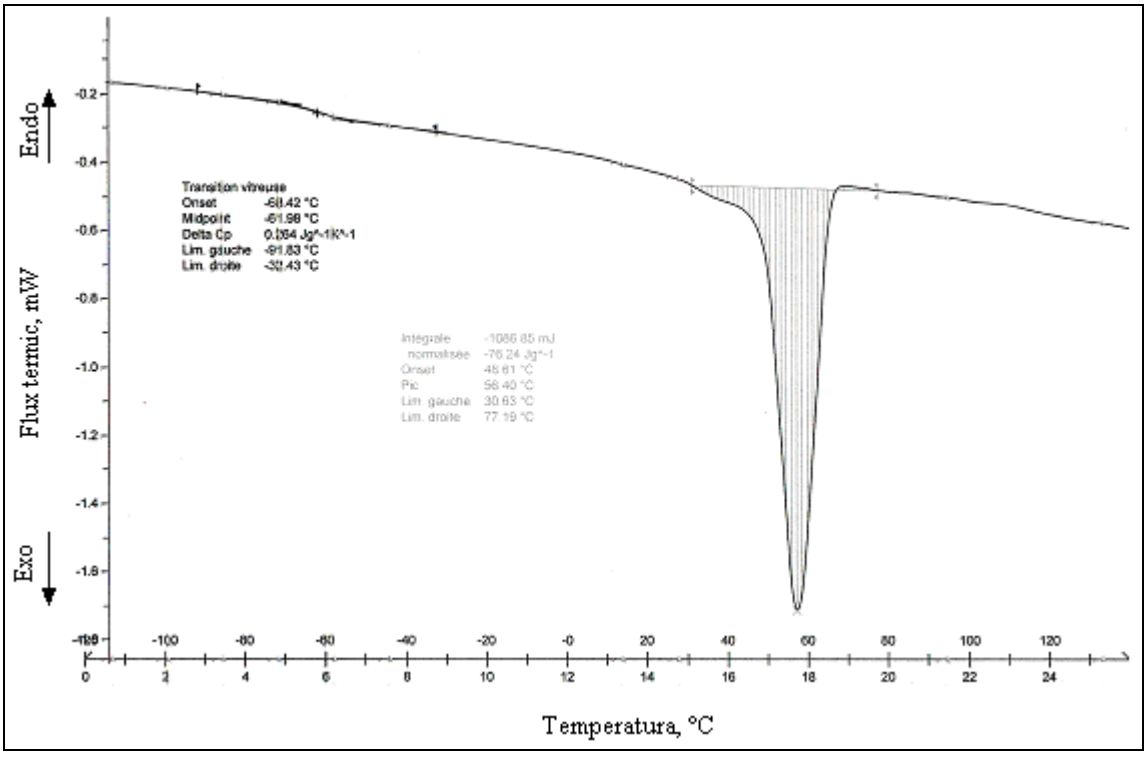


Fig. II.12. Diagrama DSC pentru PCL

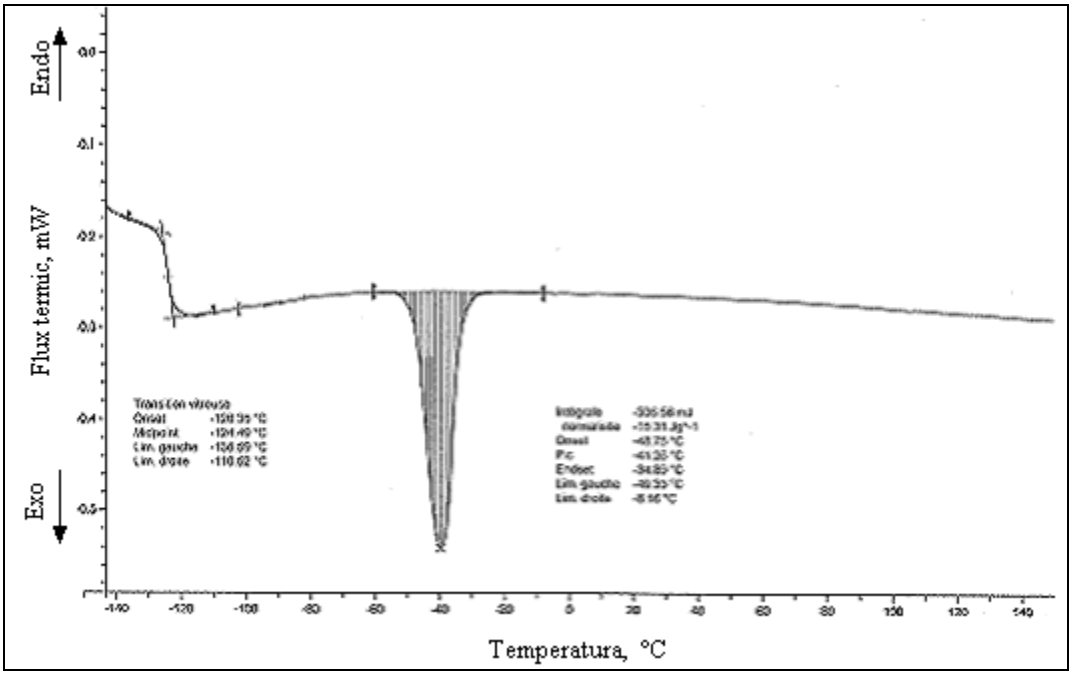


Fig. II.13. Diagrama DSC pentru PDMS-OH

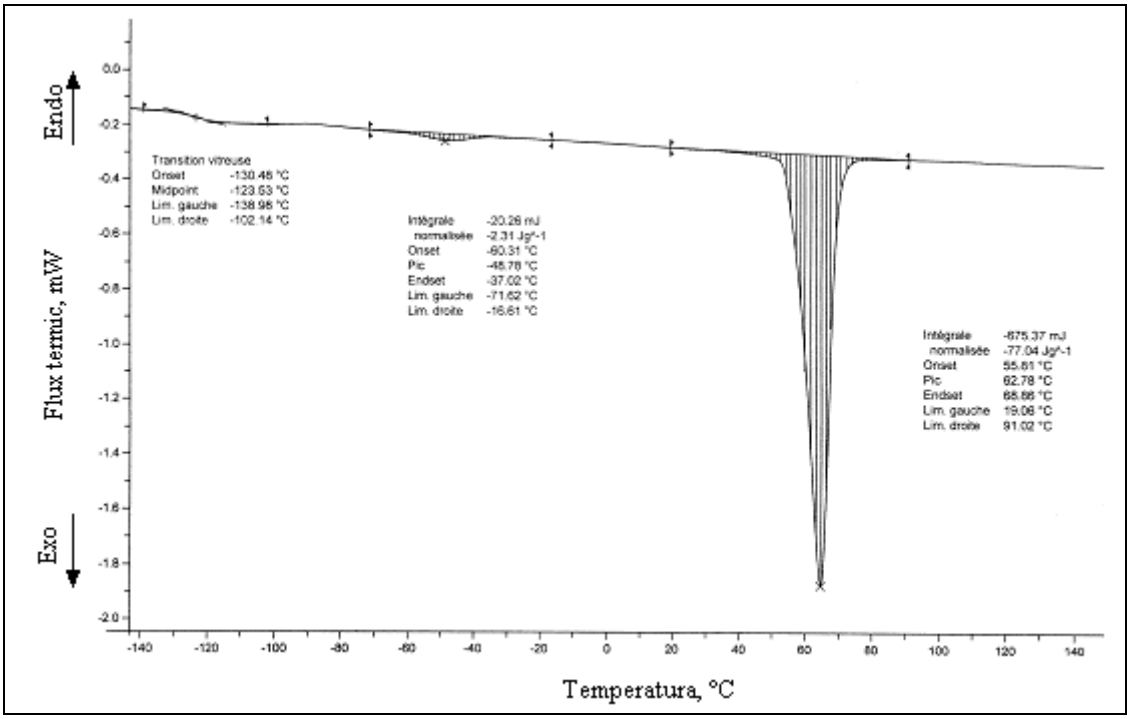


Fig. II.14. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul D_7

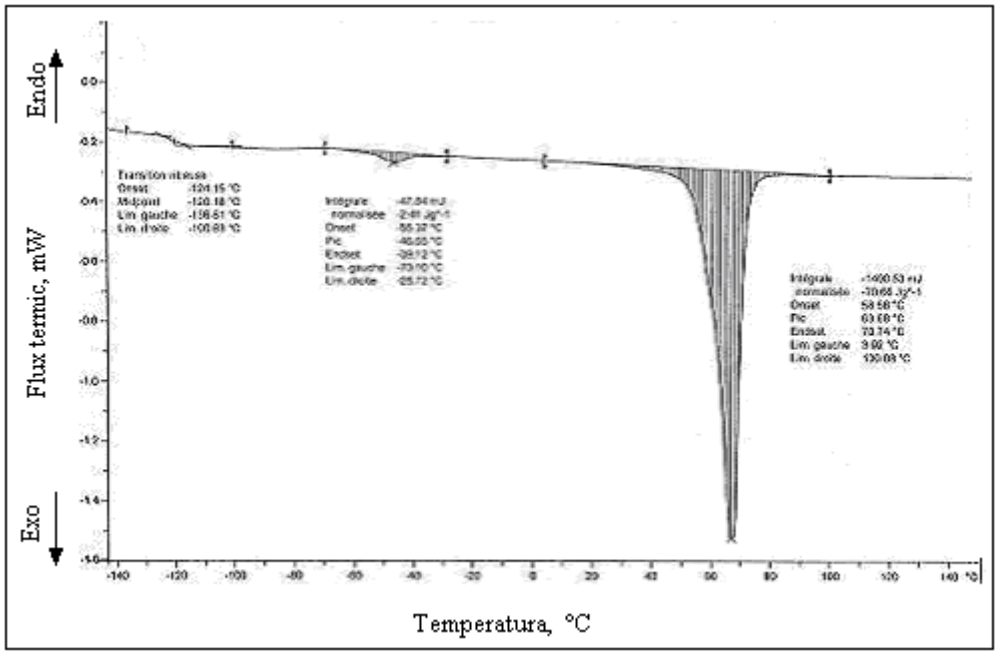


Fig. II.15. Diagrama DSC pentru tribloccopolimerul T_2

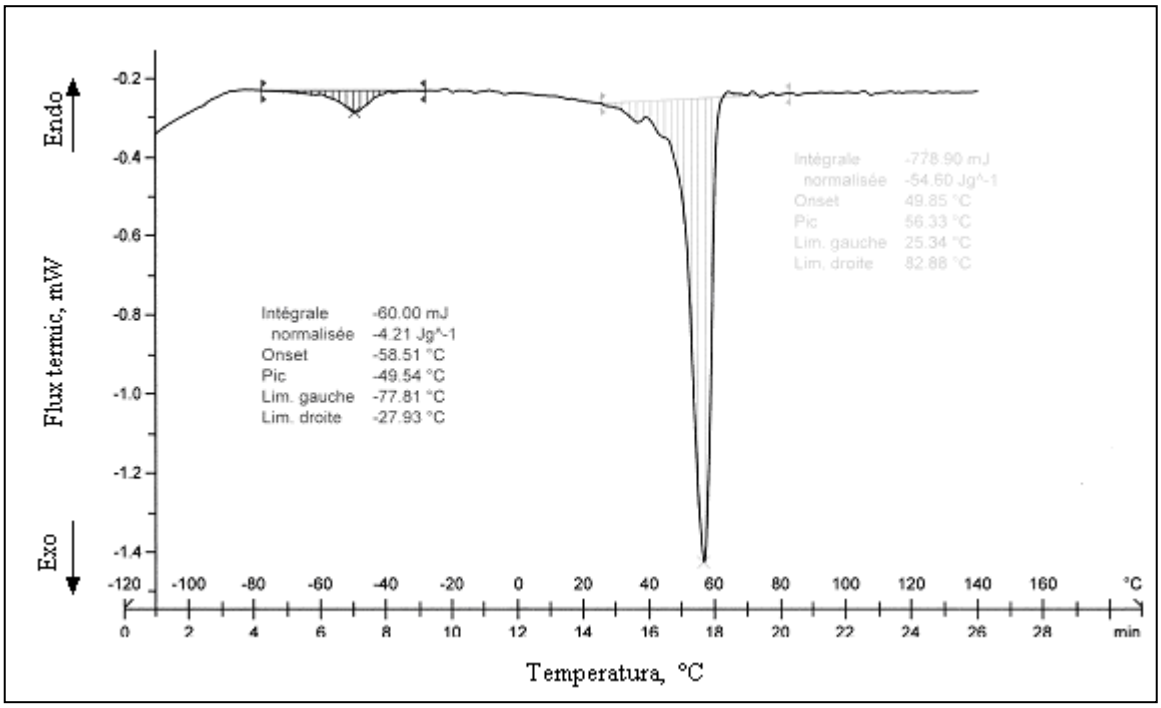


Fig. II.16. Diagrama DSC pentru bloccopolimerul stea S_1

Temperatura de vitrifiere a fost determinată din poziţia punctului de inflexiune a diagramelor DSC. Poziţia peak-urilor endoterme din aceste termograme corespunde temperaturii de topire iar suprafaţa peak-urilor oferă informaţii asupra entalpiei de topire[210].

Din analiza acestor diagrame se constată următoarele:

Diagrama din figura II.12 indică clar faptul că PCL este un polimer semicristalin a cărui temperatură de vitrifiere este de -61,98°C, temperatura de topire a structurilor cristaline fiind de 56,4°C. Aceste caracteristici ale PCL sunt în bună concordanţă cu valorile menţionate în literatură (Tg = -60 °C şi Tt= 55°C) [211].

Diagrama DSC din figura II.13 înregistrate pentru PDMS în domeniul de temperatură -150-140°C, indică pentru acest polimer o temperatură de vitrifiere de -124,4°C şi o temperatura de topire de -41,25°C. La temperatura mediului ambiant PDMS se prezintă în stare lichidă. Şi aceste valori ale temperaturilor caracteristice ale PDMS sunt în bună concordanţă cu valorile menţionate în literatură pentru polimeri de acest tip (Tg = -127 °C şi Tt = -34°C) [212].

Diagramele DSC din figurile II.14-II.16, înregistrate pentru câte un bloccopolimer din fiecare din cele trei tipuri de bloccopolimeri analizaţi, evidenţiază o morfologie complexă a acestora.

Pe aceste diagrame se observă prezenţa unei temperaturi de vitrifiere şi a două peak-uri endoterme. Temperaturile de vitrifiere, cărora le corespund valori cuprinse între -123,53°C ÷ -120,18°C, sunt atribuite structurilor amorfe ale blocurilor de PDMS. Peak-urile endoterme înregistrate în domeniul -49,5°C ÷ -46,7°C corespund topirii structurilor cristaline având la bază blocurile de PDMS, iar peak-urile endoterme din domeniul de temperatură 56,3°C ÷ 63,7°C corespund topirii structurilor cristaline constituite din blocuri de PCL. Aceasta indică faptul că toate tipurile de bloccopolimeri analizaţi prezintă o structură bifazică segmentată, cu o fază amorfă flexibilă bogată în PDMS şi două faze rigide, corespunzătoare structurilor cristaline din blocurile de PDMS, respectiv PCL. Acest fapt se datorează incompatibilităţii blocurilor de PDMS cu cele de PCL.

Faptul că atât pentru temperaturile de vitrifiere cât şi pentru temperaturile de topire ale structurilor cristaline corespunzătoare bloccopolimerilor nu se observă decât valori apropiate de cele înregistrate pentru homopolimeri constituie o dovadă a influenţei blocurilor vecine asupra modului de aranjare în structuri ordonate a diferitelor blocuri din structura bloccopolimerilor PDMS-PCL şi că această influenţă este diferită în funcţie de tipul bloccopolimerului.

Pentru a obţine informaţii cât mai pertinente asupra caracteristicilor termice şi morfologice, pentru toţi bloccopolimerii analizaţi s-au înregistrat câte 2 diagrame DSC corespunzătoare a două cicluri de încălzire între care răcirea probelor după primul ciclu de încălzire s-a făcut cu viteze diferite (10 °C/min şi 5°C/min). Pentru a vedea în ce măsură răcirea controlată şi apoi reîncălzirea probelor influenţează caracteristicile termice şi morfologice ale bloccopolimerilor, în figurile II.17-II.20 sunt prezentate diagramele DSC obţinute pentru dibloccopolimerul D_4, pentru cele două cicluri de încălzire cu viteze de răcire diferite de 10 °C/min şi 5°C/min.

Din aceste diagrame se constată că atât pentru primul cât şi pentru al doilea ciclu de încălzire, indiferent de viteza de răcire, se înregistrează două temperaturi de topire caracteristice PDMS şi PCL.

Diagrame DSC asemănătoare au fost înregistrate pentru toţi dibloccopolimerii luaţi în studiu. Rezultatele obţinute referitoare la blocurile de PCL sunt prezentate în tabelele II.6-II.9.

Pentru blocurile de PCL, valorile temperaturilor de topire obţinute din diagramele DSC înregistrate, corespunzătoare primului şi celui de-al doilea ciclu de încălzire, la ambele viteze de răcire, sunt prezentate comparativ în tabelele II.17 şi II.18.

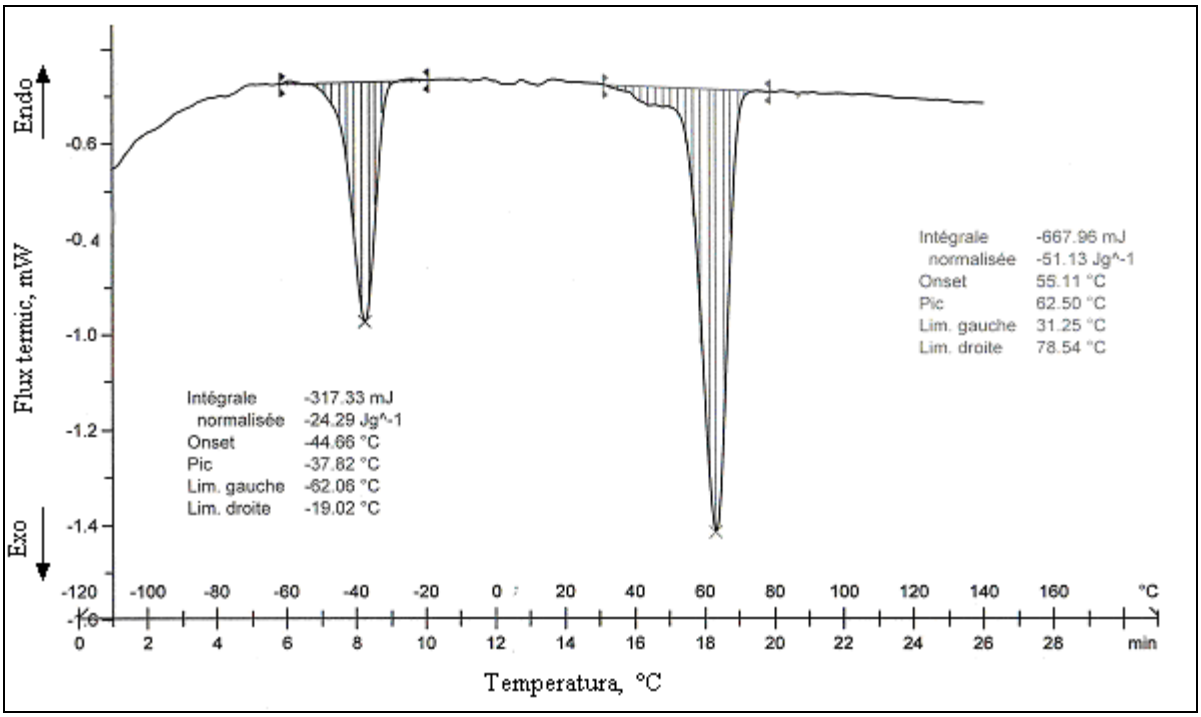


Fig. II.17. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul D_4 corespunzătoare primului ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de10 °C/min

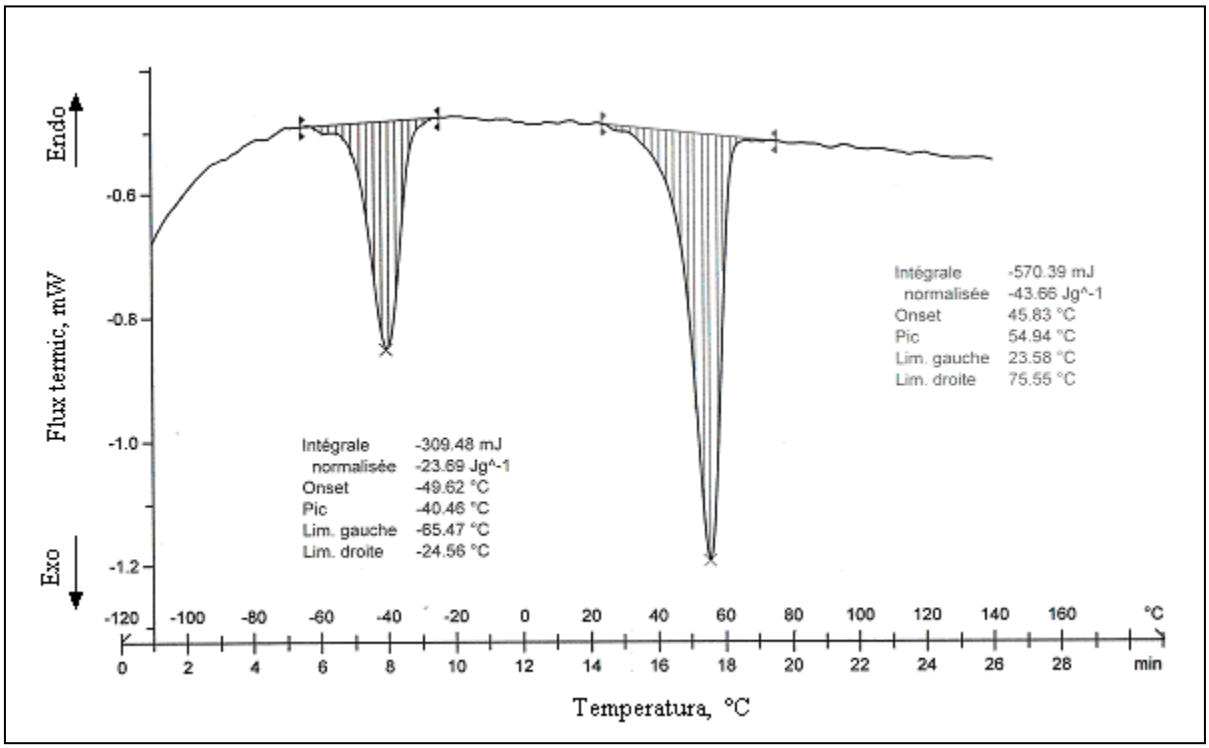


Fig. II.18. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul D_4 corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de 10 °C/min

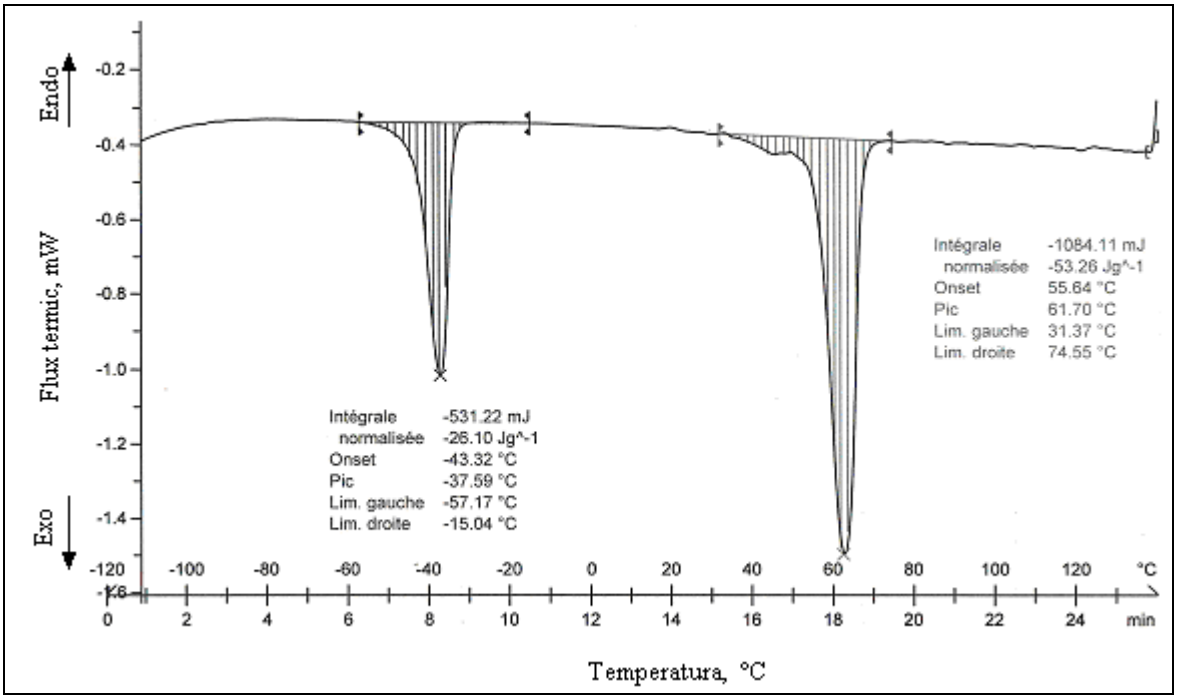


Fig. II.19. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul D_4 corespunzătoare primului ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de 5 °C/min

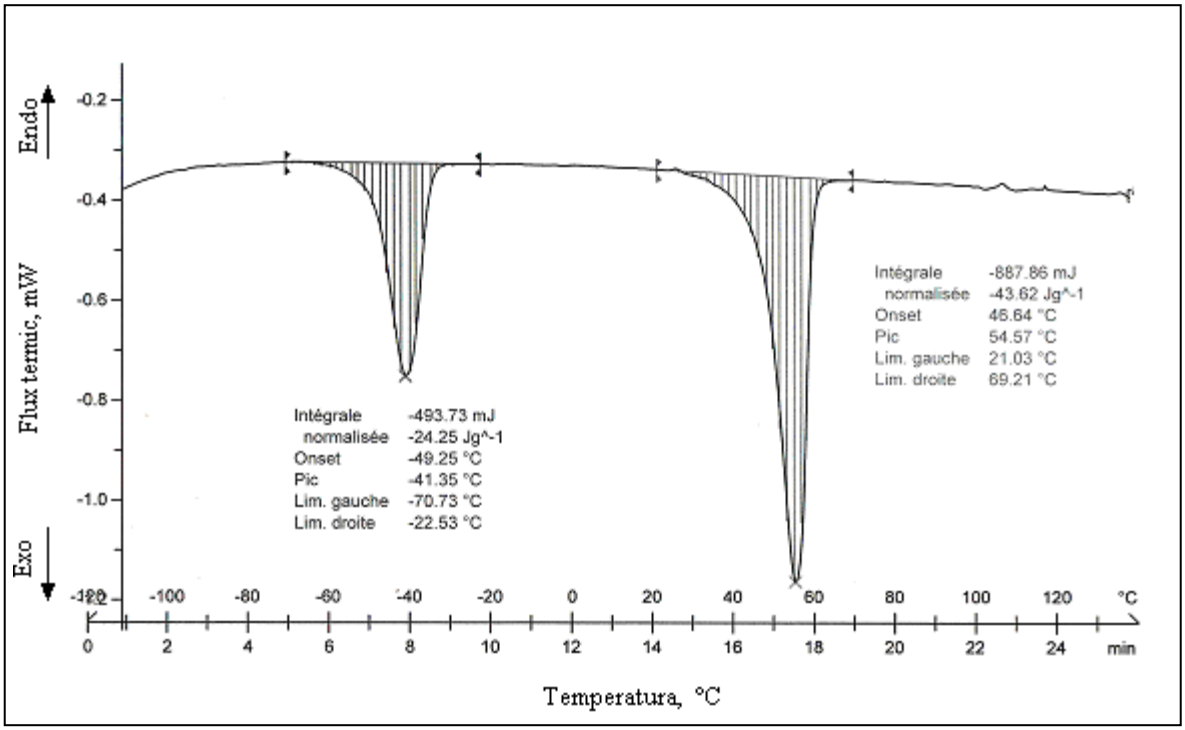


Fig. II.20. *Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul D_4 corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de 5 °C/min*

Tabelul II.6. Temperaturile de topire ale blocurilor de PCL obţinute din diagramele DSC înregistrate cu viteza de răcire de 10°C/min

	%PCL	T_t (°C) I ciclu de încălzire	T_t (°C) al II lea ciclu de încălzire
D_1	10,20	47,9	32,2
D_2	12,50	49,9	39,6
D_3	31,34	55,1	51,5
D_4	38,75	62,5	54,9
D_5	51,48	65,6	573
D_6	59,83	66,9	58,4
D_7	68,18	65,9	62,8

Tabelul II.7. Temperaturile de topire ale blocurilor de PCL obţinute din diagramele DSC înregistrate cu viteza de răcire de 5°C/min

	%PCL	T_t (°C) I ciclu de încălzire	T_t (°C) al II lea ciclu de încălzire
D_1	10,20	47,8	-
D_2	12,50	48,9	39,2
D_3	31,34	55,7	-
D_4	38,75	61,7	54,6
D_5	51,48	66,7	56,8
D_6	59,83	68,7	61,2
D_7	68,18	65,6	58,0

Din aceste tabele se constată că temperaturile de topire corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire sunt în toate cazurile mai mici decât valorile obţinute din diagramele DSC înregistrate la primul ciclu de încălzire. Se apreciază că valorile mai mici ale temperaturilor de topire constate în cazul celui de-al doilea ciclu de încălzire se datorează faptului că încălzirea din primul ciclu determină o îmbunătăţire a gradului de amestecare a fazelor, fapt constatat şi în cazul altor tipuri de bloccopolimeri [213]. Viteza de răcire nu are o influenţă sensibilă asupra temperaturilor de topire a blocurilor de PCL, fapt confirmat de valorile acestei caracteristici prezentate în tabelele II.8 şi II.9.

Tabelul II.8. Temperaturile de topire ale blocurilor de PCL obţinute din diagramele DSC înregistrate după primul ciclu de încălzire

	%PCL	T_t (°C) 10 °C/min	T_t (°C) 5°C/min
D_1	10,20	47,9	47,8
D_2	12,50	49,9	48,9
D_3	31,34	55,1	55,7
D_4	38,75	62,5	61,7
D_5	51,48	65,6	66,7
D_6	59,83	66,9	68,7
D_7	68,18	65,9	656

Tabelul II.9. Temperaturile de topire ale blocurilor de PCL obţinute din diagramele DSC înregistrate după cel de-al doilea ciclu de încălzire

	%PCL	T_t (°C) 10°C/min	T_t (°C) 5°C/min
D_1	10,20	32,2	-
D_2	12,50	39,6	39,2
D_3	31,34	51,5	-
D_4	38,75	54,9	54,6
D_5	51,48	57,3	56,8
D_6	59,83	58,4	61,2
D_7	68,18	62,8	58,0

În cazul blocurilor de PDMS valorile temperaturilor de topire prezentate în tabelele II.10-II.13 evidenţiază o influenţă mai complexă datorată atât celor două cicluri de încălzire cât şi vitezelor diferite de răcire.

În cazul vitezei de răcire de 10°C/min valorile temperaturilor de topire pentru cel de-al doilea ciclu de încălzire sunt în marea majoritate a probelor mai mici decât cele corespunzătoare primului ciclu de încălzire (Tabelul II.10).

Tabelul II.10. Temperaturile de topire ale blocurilor de PDMS obţinute din diagramele DSC înregistrate după viteza de răcire de 10°C/min

	% PDMS	T_t (°C) I ciclu de încălzire	T_t (°C) al II lea ciclu de încălzire
D_1	89,80	-38,4	-44,0
D_2	87,50	-36,0	-44,4
D_3	68,65	-37,4	-37,8
D_4	61,25	-37,8	-40,5
D_5	48,51	-40,7	-42,8
D_6	40,16	-45,8	-42,3
D_7	31,81	-	-48,7

Scăderea vitezei de răcire de la 10°C/min la 5°C/min face ca pentru toţi bloccopolimerii analizaţi temperaturile de topire corespunzătoare blocului PDMS obţinute la cel de-al doilea ciclu de încălzire să fie mai mari decât cele corespunzătoare primului ciclu de încălzire (Tabelul II.11).

Tabelul II.11. Temperaturile de topire ale blocurilor de PDMS obţinute din diagramele DSC înregistrate după viteza de răcire de 5°C/min

	% PDMS	T_t (°C) I ciclu de încălzire	T_t (°C) al II lea ciclu de încălzire
D_1	89,80	-47,8	-
D_2	87,50	-48,9	-17,8
D_3	68,65	-55,7	-
D_4	61,25	-61,7	-43,6
D_5	48,51	-66,7	-55,1
D_6	40,16	-68,7	-48,0
D_7	31,81	-65,6	-67,8

Pentru ambele cicluri de încălzire valorile temperaturilor de topire obţinute din diagramele DSC la o viteză de răcire de 5°C/min sunt mai mici decât cele obţinute din diagramele corespunzătoare vitezei de răcire de 10°C/min (Tabelele II.12 şi II.13).

O explicaţie univocă pentru aceste rezultate este dificil de stabilit dar un lucru este clar, gradul de ordonare al blocurilor de PDMS este influenţat considerabil atât de viteza de răcire după primul ciclu de încălzire cât şi de încălzirea probelor în primul ciclu.

Tabelul II.12. Temperaturile de topire ale blocurilor de PDMS obţinute din diagramele DSC înregistrate după primul ciclu de încălzire

	% PDMS	T_t (°C) 10 °C/min	T_t (°C) 5°C/min
D_1	89,80	-38,4	-47,8
D_2	87,50	-36,0	-48,9
D_3	68,65	-37,4	-55,7
D_4	61,25	-37,8	-61,7
D_5	48,51	-40,7	-66,7
D_6	40,16	-45,8	-68,7
D_7	31,81	-47,2	-65,6

Tabelul II.13. Temperaturile de topire ale blocurilor de PDMS obţinute din diagramele DSC înregistrate după cel de-al doilea ciclu de încălzire

	%PDMS	T_t (°C) 10°C/min	T_t (°C) 5°C/min
D_1	89,80	-44,0	-
D_2	87,50	-44,4	-17,8
D_3	68,65	-37,8	-
D_4	61,25	-40,5	-43,6
D_5	48,51	-42,8	-55,1
D_6	40,16	-42,3	-48,0
D_7	31,81	-48,7	-67,8

Pe baza rezultatelor prezentate s-a considerat că pentru evidenţierea mai corectă a influenţei compoziţiei bloccopolimerilor asupra caracteristicilor termice, cele mai potrivite sunt diagramele DSC înregistrate la al doilea ciclu de încălzire, după o răcire a probelor cu o viteză de 10°C/min, datorită faptului că în acest caz probele analizate nu mai păstrează istoricul termic. După primul ciclu de încălzire, polimerul ajunge în stare de topitură, crescând mobilitatea acestor lanţuri macromoleculare, favorizând astfel reorganizarea şi formarea de cristale, de unde şi apariţia unei stări ordonate [214-216].

În tabelul II.14 sunt prezentate temperaturile de topire, entalpiile de topire şi gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS, respectiv PCL din bloccopolimerii analizaţi.

Tabelul II.14. Caracteristicile termice şi morfologice ale PCL , PDMS şi bloccopolimerilor analizaţi, stabilite din diagramele DSC

Proba analizată	Conţinutul, %		Temperatura de topire, °C		Entalpia de topire, Jg^{-1}		Gradul de cristalinitate, %	
	PDMS	PCL	PDMS	PCL	PDMS	PCL	PDMS	PCL
PDMS	100	-	-41,2	-	15,2	-	24,0	-
PCL	-	100	-	50,3	-	109,8	-	77,3
D_1	89,80	10,20	-44,03	32,19	-41,18	-14,38	64,95	10,13
D_2	87,50	12,50	-44,37	39,56	-29,16	-17,61	45,99	12,40
D_3	68,65	31,34	-37,80	51,51	-27,94	-37,49	44,07	26,40
D_4	61,25	38,75	-40,46	54,94	-23,69	-43,66	37,36	30,75
D_5	48,51	51,48	-42,81	57,28	-17,92	-47,06	28,26	33,14
D_6	40,16	59,83	-42,30	58,40	-14,35	-53,09	22,63	37,39
D_7	31,81	68,18	-48,70	62,78	-10,73	-64,75	16,92	45,59
T_1	58,30	41,70	- 43,5	64,6	-14,9	-130,8	18,37	62,70
T_2	54,10	45,90	- 46,6	63,7	-5,8	-121,1	15,56	56,07
T_3	78,20	21,80	- 40,1	59,0	-24,3	-113,9	10,77	52,11
T_4	67,10	32,90	- 40,7	64,3	-30,0	-118,6	8,26	49,87
S_1	36,79	63,21	-49,54	61,75	-4,21	-76,43	6,60	53,82
S_2	26,23	73,77	-44,25	47,26	-9,12	-72,73	8,42	54,21
S_3	13,34	86,66	-41,17	63,99	-5,34	-82,42	14,38	58,04

Din rezultatele prezentate în acest tabel rezultă că temperaturile de topire ale blocurilor de PDMS sunt relativ apropiate de cele ale homopolimerului şi că doar în mică măsură sunt influenţate de tipul de bloccopolimer şi de masa moleculară a blocurilor de PCL din acesta.

Valorile înregistrate pentru temperatura de topire corespunzătoare blocurilor de PCL evidenţiază o influenţă destul de complexă. Din aceste valori se observă că, în cazul dibloccopolimerilor, temperatura de topire a blocurilor de PCL creşte odată cu creşterea masei moleculare a acestor blocuri. În cazul tribloccopolimerilor şi bloccopolimerilor stea, temperatura de topire a blocurilor de PCL este mai mare decât cea a homopolimerului şi nu este influenţată sensibil de masa moleculară a blocurilor de PCL.

Gradul de cristalinitate a structurilor ordonate având la bază blocurile de PCL şi PDMS s-a calculat făcând raportul dintre entalpia de topire a fiecărui tip de bloc din copolimerii analizaţi şi entalpia de topire a polimerului 100% cristalin (pentru PCL[217] şi pentru PDMS[218]) (ecuaţia II.1).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t^0} \qquad \text{(II.1)}$$

Datele prezentate în tabelul II.14 evidenţiază că, în cazul bloccopolimerilor liniari gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS creşte odată cu creşterea conţinutului de PDMS din bloccopolimerii analizaţi. În cazul bloccopolimerilor liniari, în marea majoritate a cazurilor, pentru conţinuturi egale de PDMS, gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS din dibloccopolimeri este mai mare decât gradul de cristalinitate a aceloraşi blocuri din tribloccopolimeri. Pentru bloccopolimerii stea gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS înregistrează o scădere odată cu creşterea conţinutului de PDMS din bloccopolimerii de acest tip (Figura II.17).

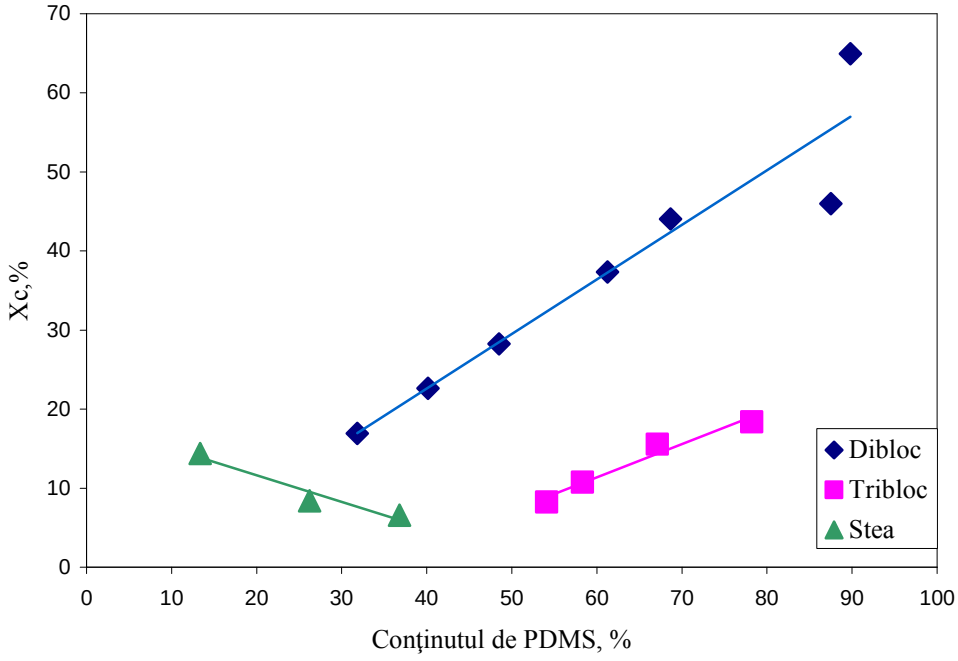


Fig. II.17. Gradul de cristalinitate al blocului de PDMS în funcţie de conţinutul în PDMS pentru dibloccopolimeri (♦), tribloccopolimeri (■) şi copolimeri stea (▲)

Pentru dibloccopolimeri şi bloccopolimerii stea gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PCL creşte odată cu creşterea masei moleculare a blocurilor (respectiv a conţinutului de PCL) din aceste tipuri de bloccopolimeri. În cazul tribloccopolimerilor gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PCL înregistrează o scădere odată cu creşterea masei

moleculare a blocurilor de PCL. La conţinuturi aproximativ egale de blocuri de PCL, gradul de cristalinitate corespunzător acestor blocuri din tribloccopolimeri liniari şi bloccopolimeri stea este mai mare decât în cazul dibloccopolimerilor (Figura II.18).

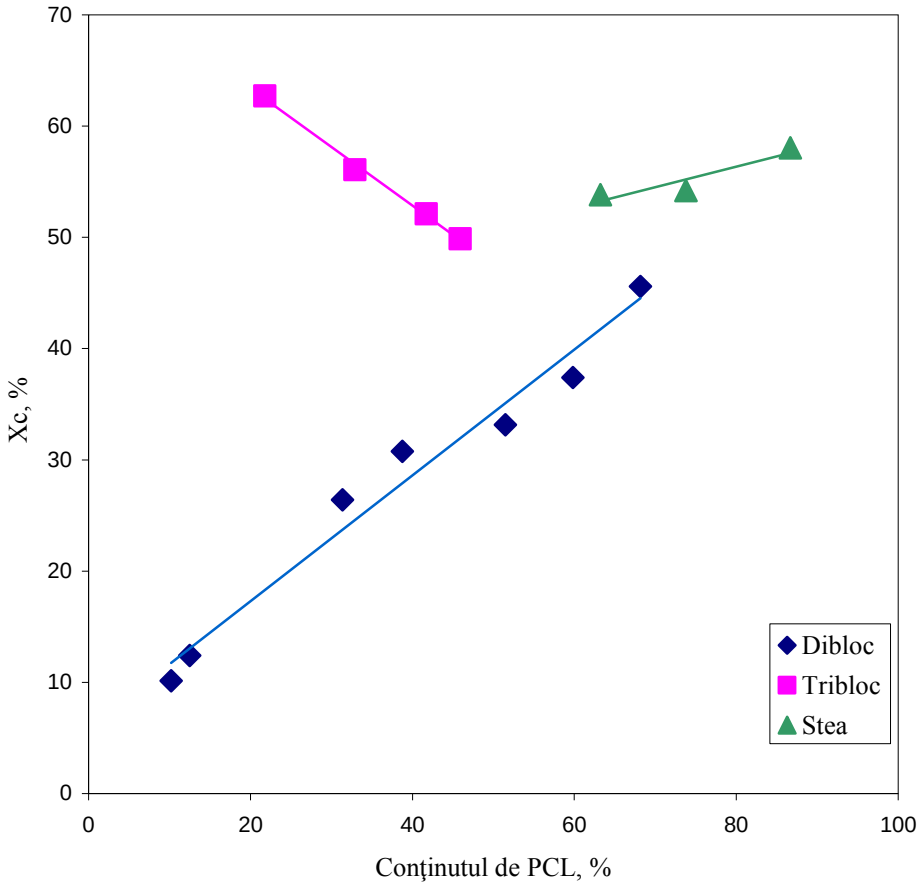


Fig. II.18. Gradul de cristalinitate al blocului de PCL în funcţie de conţinutul în PCL pentru dibloccopolimeri (♦), tribloccopolimeri (■) şi copolimeri stea (▲)

Din rezultatele prezentate în tabelul II.14 rezultă clar că gradul de cristalinitate corespunzător celor două tipuri de blocuri din bloccopolimerii analizaţi depinde atât de tipul bloccopolimerului cât şi de masa moleculară a blocurilor de PCL din aceştia [214-216].

II.1.2.4. CARACTERIZAREA PRIN SPECTROSCOPIE ÎN INFRAROŞU (IR)

[208,209,214-216]

Spectroscopia în infraroşu a fost folosită pentru confirmarea structurii (prin identificarea anumitor tipuri de legături şi grupări funcţionale) şi determinarea caracteristicilor morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale bloccopolimerilor sintetizaţi.

Pentru a corela semnalele obţinute cu structura probelor analizate, în figura II.19 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR obţinute pentru homopolimeri (PCL şi PDMS-OH) şi pentru dibloccopolimerul D_5.

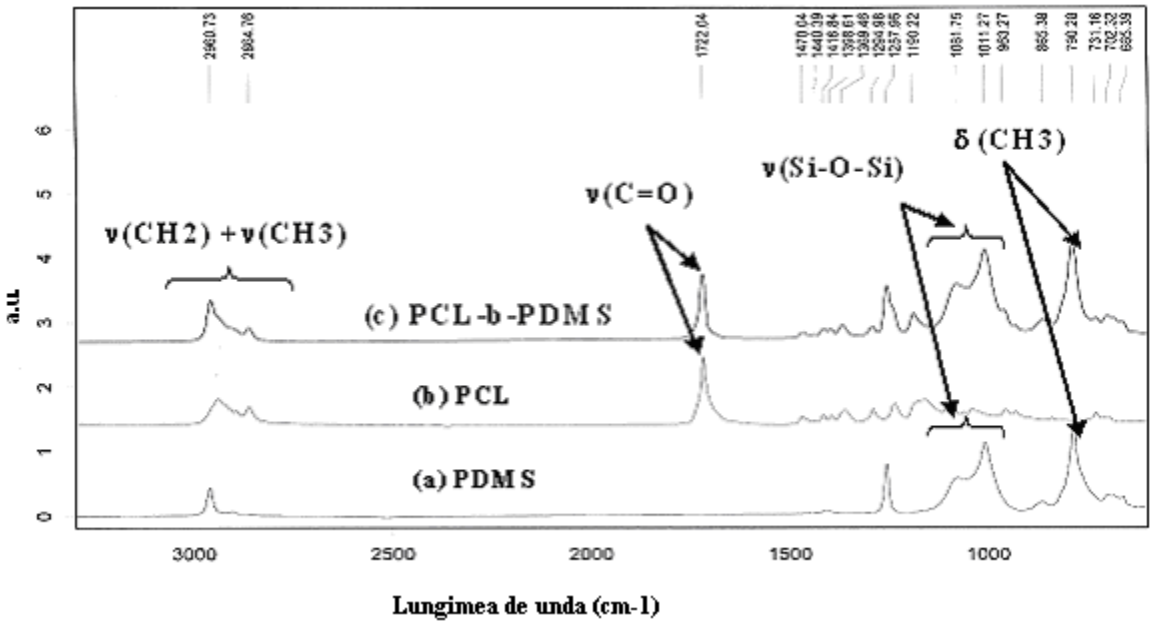


Fig. II.19. Spectre FTIR în transmisie pentru a) PDMS, b) PCL şi c) PCL-b-PDMS (D_5*).*

Analizând spectrele FTIR din această figură se constată că pentru homopolimerul PCL pot fi identificate benzile de absorbţie caracteristice pentru gruparea carbonil (1727 cm^{-1}), gruparea CH_2 (2949 si 2865 cm^{-1}), precum şi pentru legăturile C-O şi C-C (în faza cristalină la 1293 cm^{-1} şi respectiv în faza amorfă la 1157 cm^{-1})[219-226]. Trebuie subliniat faptul că intensitatea crescută a benzii corespunzătoare fazei cristaline la 1293 cm^{-1} este in bună corelaţie cu gradul de cristalinitate (77%) al homopolimerului PCL calculat pe baza diagramelor DSC.

Poli(dimetilsiloxanul) prezintă toate benzile caracteristice siloxanilor şi anume pentru grupările CH_3 la 2906, 2962 şi respectiv 786 cm^{-1}. Cele două benzi adiacente localizate la 1009 şi 1079 cm^{-1} corespund legăturii Si-O-Si [227].

Din analiza acestor spectre se constată că în cel corespunzător dibloccopolimerului apar toate benzile de absorbţie caracteristice homopolimerilor PCL şi PDMS, ceea ce confirmă structura dibloccopolimerilor.

Pentru toţi dibloccopolimerii sintetizaţi s-au obţinut spectre FTIR cu aceeaşi alură dar cu intensităţi diferite ale benzilor ca urmare a compoziţiilor diferite dar şi a gradelor de cristalinitate diferite (Figura II.20).

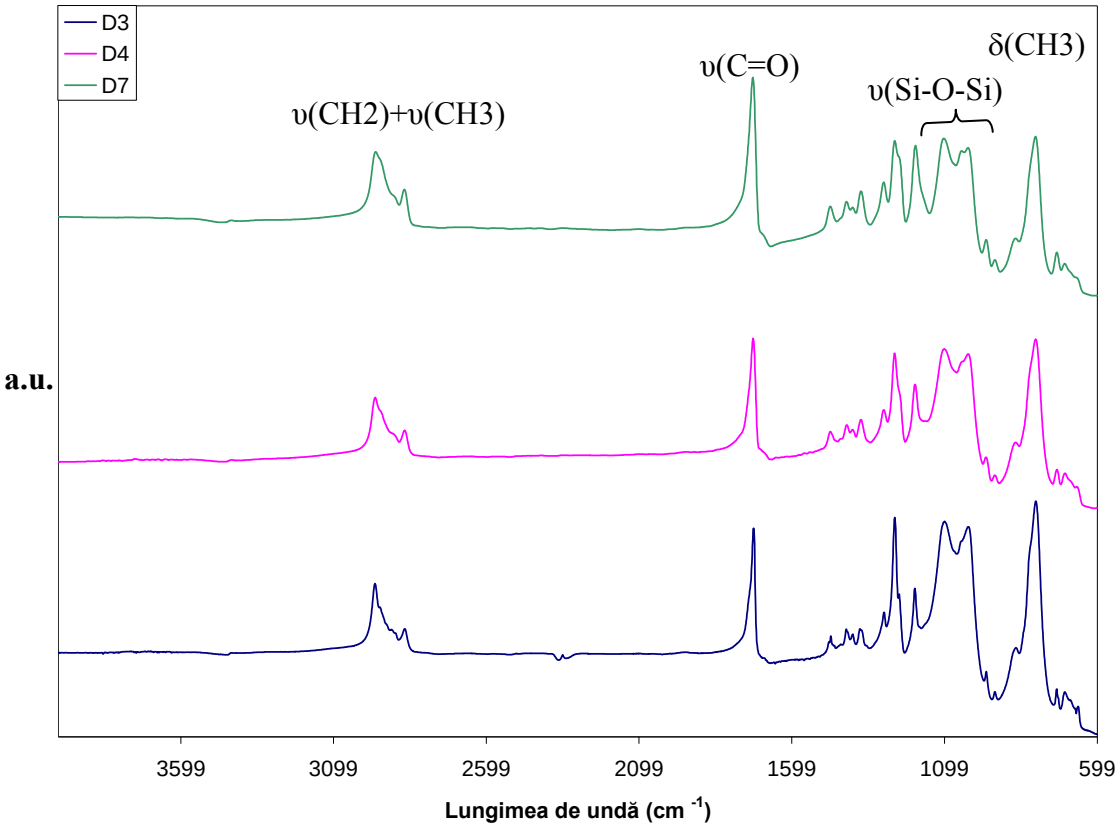


Fig. II.20. Spectre FTIR în transmisie ale dibloccopolimerilor D_3, D_4 şi D_7

Spectrele FTIR pentru cele trei tipuri de bloccopolimeri analizaţi evidenţiază aceleaşi benzi de absorbţie (gruparea C=O de la 1727 cm^{-1} pentru blocul de PCL şi respectiv gruparea CH_3 de la 786 cm^{-1} pentru blocul de PDMS), diferită fiind doar intensitatea acestora (intensitatea benzii ν(C=O) creşte cu creşterea conţinutului de PCL din copolimer), fapt datorat diferenţei dintre compoziţia lor (Figura II.21).

O analiză atentă a spectrelor FTIR înregistrate pentru PCL-b-PDMS evidenţiază totuşi faptul că banda de absorbţie caracteristică grupării carbonilice din dibloccopolimeri apare deplasată (la 1722 cm^{-1}) comparativ cu banda de absorbţie din spectrul FTIR al PCL (1727 cm^{-1}). Deplasarea

poziţiei benzii de absorbţie caracteristică grupării carbonil din structura dibloccopolimerilor poate fi pusă pe seama unor interacţiuni dintre aceasta şi alte grupe funcţionale din aceşti polimeri.

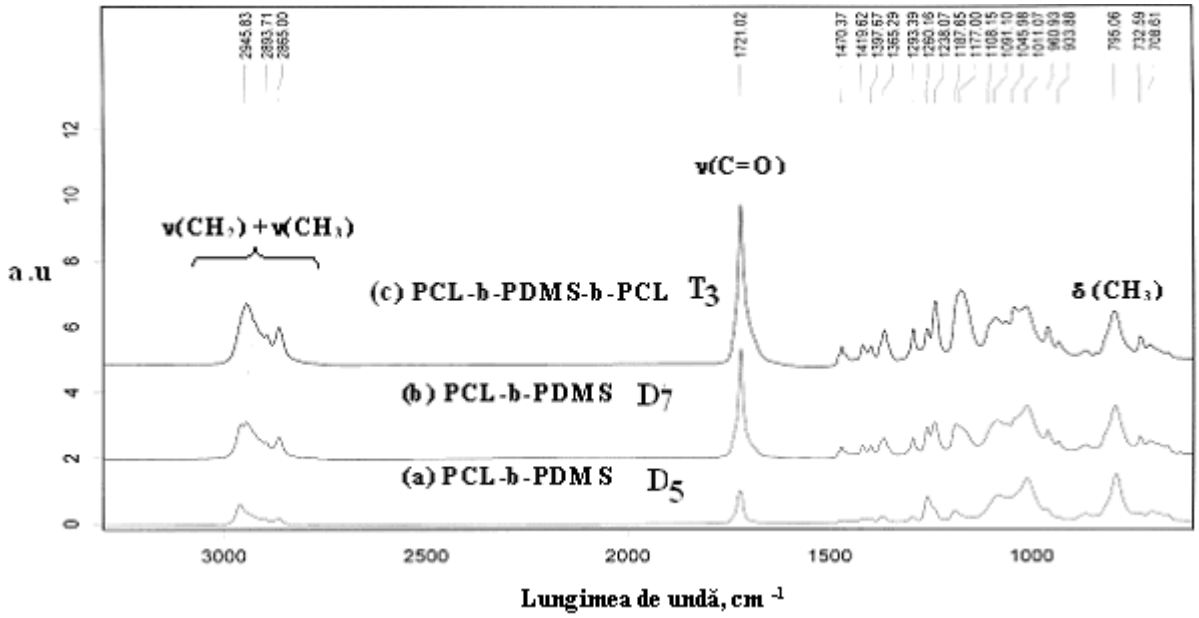


Figura II.21. Spectre FTIR in transmisie ale dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS D_5 (a), D_7 (b) şi tribloccopolimerului PCL-b-PDMS-b-PCL T_3 (c)

Calcularea cristalinităţii pe baza spectrelor FT-IR s-a făcut utilizând legea Lambert-Beer (ec. II.2):

$$A = \varepsilon \times l \times C \qquad \text{(II.2)}$$

în care: A este absorbanţa; ε- coeficientul de absorbţie ; l - grosimea probei; C- concentraţia fazei respective;

Aceasta ecuaţie poate fi utilizata atât pentru faza cristalină (ec. II.3):

$$C_{crist} = \frac{A_{crist}}{\varepsilon_{crist} \times e} \qquad \text{(II.3)}$$

cât şi pentru faza amorfă (ec.II.4):

$$C_{am} = \frac{A_{am}}{\varepsilon_{am} \times e} \qquad \text{(II.4)}$$

Gradul de cristalinitate este definit prin ecuaţia II.5:

$$\chi_c = \frac{C_{crist}}{C_{crist} + C_{am}} \qquad \text{(II.5)}$$

Ca urmare gradul de cristalinitate poate fi calculat cu următoarea relaţie (ec. II.6):

$$\chi_c = \frac{A_{crist}}{A_{crist} + \left(\frac{\varepsilon_{crist}}{\varepsilon_{am}}\right) \text{x } A_{am}} \qquad \text{(II.6)}$$

Pentru obţinerea gradului de cristalinitate a blocului PCL s-a urmărit aria peak-urilor caracteristice fazei cristaline (1295cm^{-1}) şi fazei amorfe (1157cm^{-1}). Deoarece aceste peak-uri nu sunt clar vizibile în mod obişnuit pe spectrele FTIR ca urmare a intensităţii reduse a acestora, s-a trecut la deconvoluţionarea spectrelor, un exemplu tipic de spectru FTIR deconvuluţionat fiind prezentat în figura II.22. Studiul gradului de cristalinitate nu a fost posibil decât pentru tribloccopolimerii liniari T_1-T_4 datorită faptului că pentru toţi ceilalţi bloccopolimeri sintetizaţi peak-ul aflat la 1157cm^{-1} nu este izolabil.

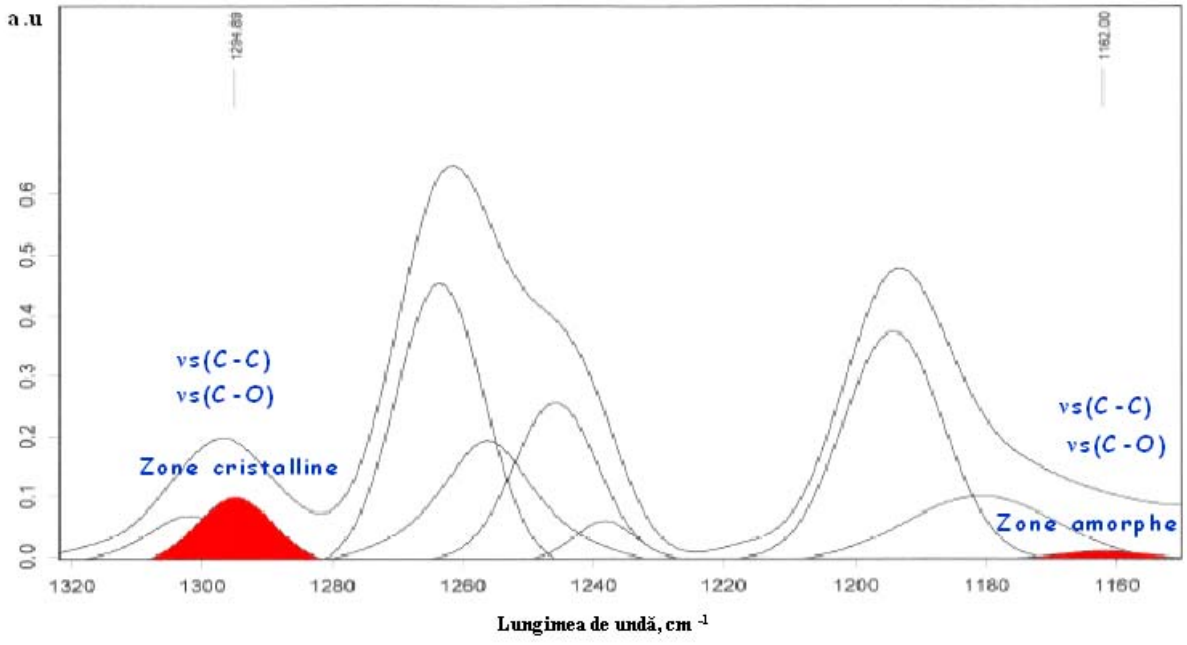


Fig. II.22. Deconvoluţia zonei 1150-1320 cm^{-1} pentru tribloccopolimerul T_2

Rezultatele obţinute ca urmare a deconvoluţionării spectrelor tribloccopolimerilor T_1-T_4 sunt prezentate în tabelul II.7.

Tabelul II.7. Rezultatele deconvoluţionării spectrelor copolimerilor tribloc T_1-T_4

Bloc copolimeri	Arie peak 1295 cm^{-1}	Arie peak 1157 cm^{-1}	Conţinutul de PCL, %	χ_c, PCL FTIR (%)	χ_c, PCL DSC (%)
T_1	2,034828	0,359458	41,70	85,60	62,70
T_2	1,597032	0,094329	45,90	94,70	56,07
T_3	4,490961	1,295606	21,80	78,50	52,11
T_4	0,120800	0,023054	32,90	84,60	49,87

Se constată că mărirea lungimii blocurilor PCL are ca rezultat o scădere a gradului de cristalinitate în buna corelaţie cu rezultatele obţinute din analiza diagramelor DSC.

II.1.2.5. CARACTERIZAREA PRIN MICROSCOPIE DE FORŢĂ ATOMICĂ (AFM) [228, 229]

Microscopia de forţă atomică, tehnică analitică având o rezoluţie ce atinge nivelul atomic a fost folosită pentru obţinerea de informaţii asupra structurii suprafeţelor bloccopolimerilor analizaţi.

Pentru a obţine imagini AFM s-au realizat filme prin turnare centrifugală pe plăcuţe de sticlă. Pentru îndepărtarea urmelor de solvent (THF), filmele au fost uscate la etuvă timp de 10 minute la temperatura de 83°C. S-au obţinut imagini AFM atât pentru homopolimerul PCL cât şi pentru bloccopolimerii sintetizaţi, aceste imagini fiind prezentate în figurile II.23 - II.25.

Analiza imaginilor prezentate în aceste figuri evidenţiază că, în timp ce pentru homopolimerului PCL se observă o structură sferulitică cu un diametru caracteristic de aproximativ 10 μm, în cazul bloccopolimerilor se observă o superpoziţie lamelară, non-radială, cu dimensiuni caracteristice de aproximativ 25 nm.

Imaginile AFM confirmă faptul că în procesul de cristalizare a celor două blocuri din structura bloccopolimerilor există o influenţă reciprocă.

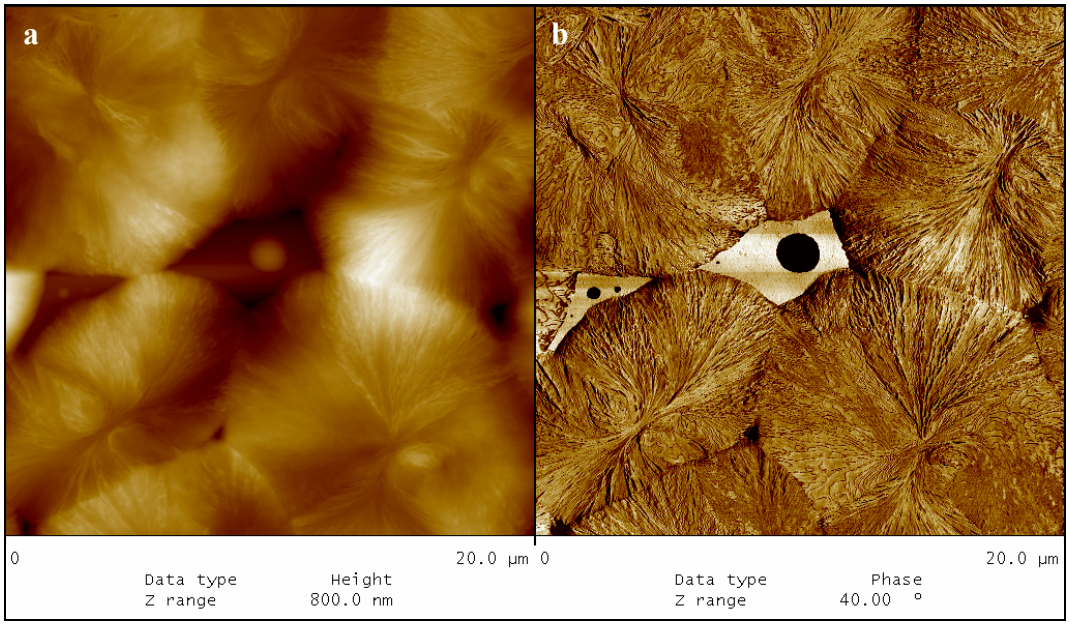


Fig. II.23. Imagine AFM a filmului de PCL de suprafaţă (a) şi de profunzime (b)

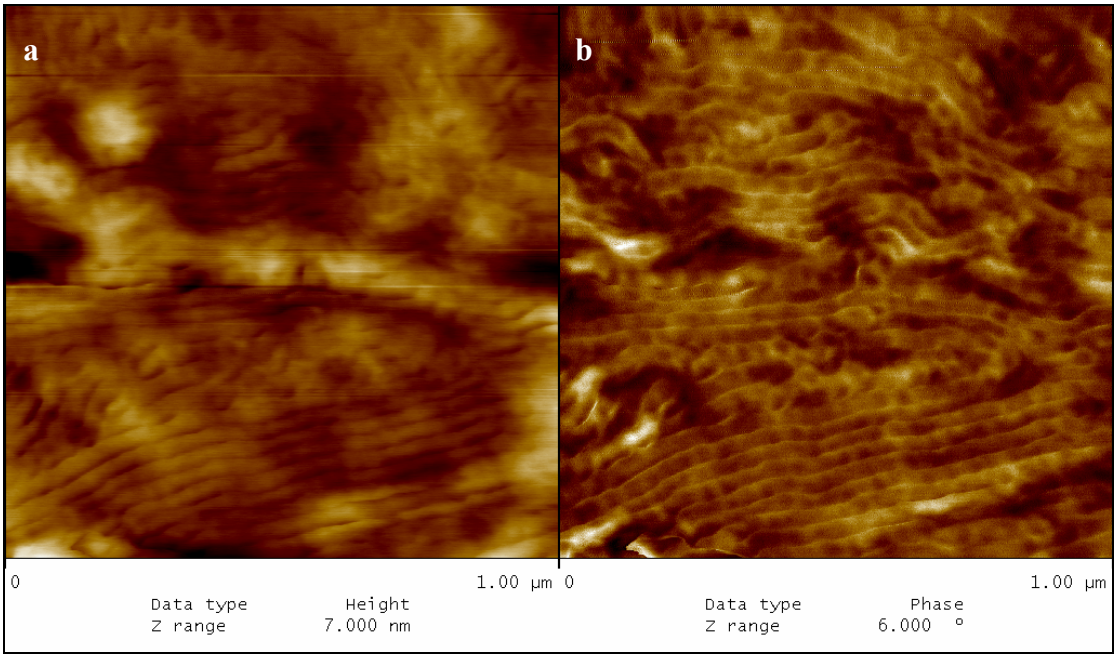


Fig. II.24. Imagine AFM a filmului de dibloccopolimer D_4 de suprafaţă (a) şi de profunzime (b)

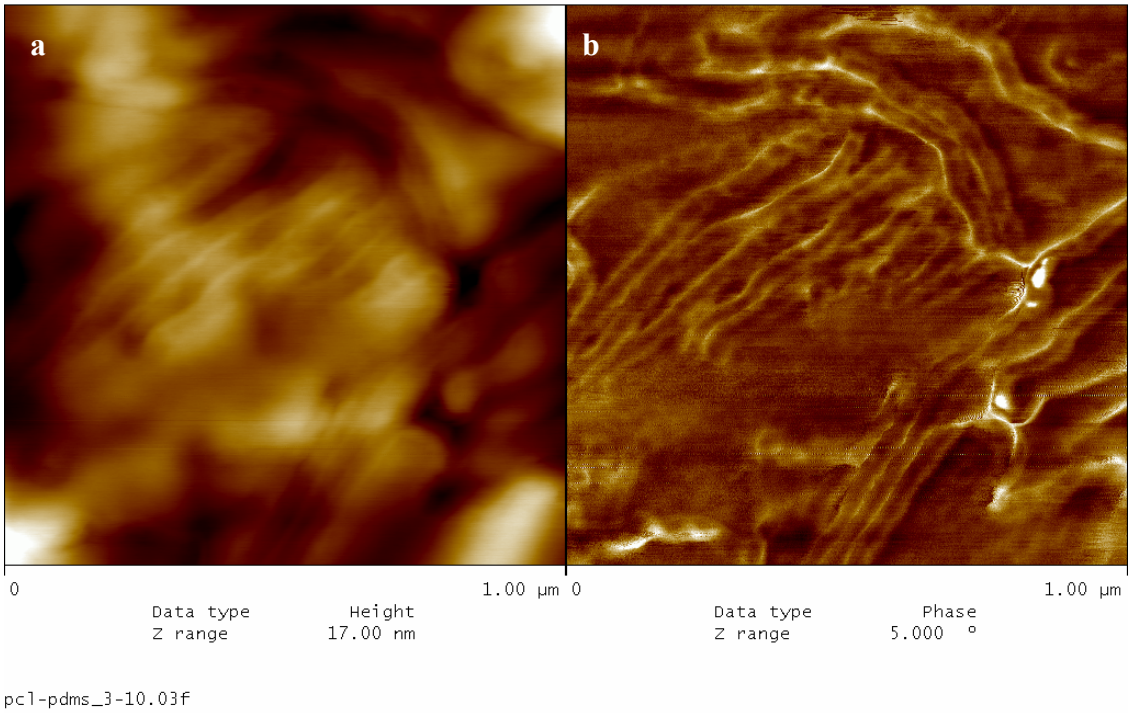


Fig. II.25. Imagine AFM a filmului de tribloccopolimer T_3 de suprafaţă (a) şi de profunzime (b)

II.1.2.6. CARACTERIZAREA PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEAJ (SEM) [228, 229]

Microscopia electronică de baleaj ne oferă informaţii privind morfologia suprafeţelor polimerice, permiţând o vizualizare clara a structurii generale a probei.

Pentru a verifica rezultatele obţinute prin AFM s-au realizat şi imagini SEM ale suprafeţei a două tipuri din bloccopolimerii analizaţi . În figura II.26 sunt prezentate imaginile SEM obţinute pentru câte un dibloc şi un tribloccopolimer din cei sintetizaţi.

După cum se poate observa din aceste imagini, s-au obţinut structuri lamelare, cu o distanţă între lamele de aproximativ 250 nm. Ca şi în cazul dibloccopolimerilor pentru tribloccopolimeri se observă o superpoziţie lamelară dar spre deosebire de aceştia tribloccopolimerii prezintă un aspect topit.

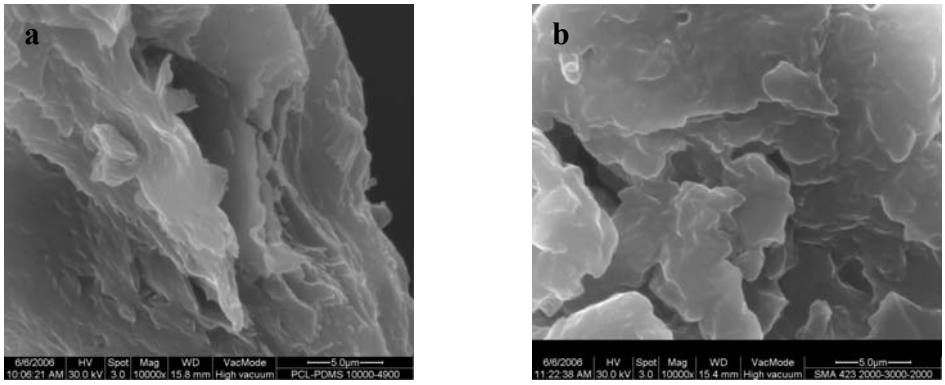


Fig. II.26. Imaginile SEM pentru dibloccopolimerul D_7 (a) şi tribloccopolimerul T_3 (b)

*
* *

S-a realizat sinteza a 13 copolimeri conţinând blocuri de PCL şi PDMS (7 dibloccopolimeri, 3 tribloccopolimeri şi 3 copolimeri stea), caracterizaţi prin aceea că s-a menţinut constantă masa moleculară a blocului de PDMS şi s-a variat masa moleculară a blocului/blocurilor de PCL. Bloccopolimerii sintetizaţi, la care, pentru a avea termeni de comparaţie s-au adăugat încă 4 tribloccopolimeri liniari (care ne-au fost oferiţi de Prof. I. Yilgor Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, Koc University, Istambul, Turkey) au fost caracterizaţi prin rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H-RMN), cromatografie prin excluziune sterică, calorimetrie diferenţială, spectroscopie în infraroşu, microscopie de forţă atomică şi microscopie electronică de baleaj, urmărind influenţa tipului de bloccopolimer şi a masei moleculare a blocurilor de PCL asupra masei moleculare şi a indicelui de polidispersitate, a bloccopolimerilor, temperaturii de topire şi gradului de cristalinitate a blocurilor de PDMS şi PCL.

Prin spectroscopie ^{1}H-RMN s-a confirmat că structura bloccopolimerilor analizaţi este cea preconizată şi s-a dovedit că masele moleculare ale blocurilor de PCL au valori apropiate de cele teoretice, fapt ce confirmă conversia totală a ε-CL şi caracterul controlat al procesului de polimerizare anionică coordinativă cu deschidere de ciclu a acestui monomer.

Cromatogramele monodale şi indicii de polidispersitate reduşi obţinuţi în urma caracterizării prin cromatografie prin excluziune sterică au dovedit că participarea PDMS la reacţia de iniţiere este totală.

Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere şi temperaturile de topire a blocurilor) determinate din diagramele DSC indică faptul că toate tipurile de bloccopolimeri analizaţi prezintă o structură bifazică segmentată, cu o fază amorfă bogată în PDMS şi două faze rigide, corespunzătoare structurilor cristaline formate din blocuri de PDMS, respectiv PCL. Modul în care masa moleculară a blocurilor de PCL influenţează caracteristicile termice şi morfologice (evidenţiată prin gradul de cristalinitate al blocurilor) depinde de tipul de bloccopolimer.

Caracterizarea prin spectroscopie în infraroşu, microscopie de forţă atomică şi microscopie electronică de baleaj confirmă rezultatele obţinute prin ^{1}H-RMN şi DSC.

II.1.3. POSIBILITĂŢI DE UTILIZARE A DIBLCCOPOLIMERILOR POLI(ε-CAPROLACTONĂ)-b-POLI(DIMETILSILOXAN)

Pentru bloccopolimerii sintetizaţi s-a urmărit posibilitatea utilizării lor ca:

- agenţi modificatori de suprafaţă ai amestecurilor PVC/PCL, conferind acestor amestecuri proprietăţi hemocompatibile fără o modificare importantă a proprietăţilor mecanice ale PVC;
- stabilizatori ai unor emulsii de tip ulei-ulei, aceste emulsii putând avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilităţii blocurilor PCL şi PDMS.

II.1.3.1. UTILIZAREA DIBLOCCOPOLIMERILOR CA AGENŢI MODIFICATORI DE SUPRAFAŢĂ A AMESTECURILOR DE POLIMERI

Realizarea amestecurilor de polimeri are o lungă istorie comercială în domeniul prelucrării cauciucului, acoperirilor şi adezivilor, intrarea în industria prelucrării materialelor plastice fiind semnalată acum jumătate de secol. Interesul acordat studiului amestecurilor de polimeri este motivat de faptul că acest procedeu constituie un mod interesant de a descoperi noi materiale polimerice cu diverse aplicaţii.

Amestecarea a doi sau mai mulţi polimeri este o metodă atractivă de obţinere de materiale noi, cu proprietăţi îmbunătăţite. Din punct de vedere preparativ, amestecarea a doi sau mai mulţi polimeri constituie o metodă directă, economică, simplă şi în acelaşi timp foarte răspândită de obţinere a materialelor polimerice hibride. Proprietăţile şi utilizarea amestecurilor de polimeri depind, în principal, de compatibilitatea componentelor[230].

Sunt destul de greu de găsit perechi de polimeri caracterizate prin solubilitate reciprocă a componentelor. Dintre puţinele exemple cunoscute, se pot menţiona amestecurile pe bază de polistiren şi poli (2, 6-dimetil-1, 4-feniloxid), PCL şi poli(clorura de vinil) (PVC), poli(butadienă-co-acrilonitril) şi PVC. Morfologic, amestecurile compatibile sunt unifazice şi au proprietăţi fizice intermediare celor specifice componenţilor individuali[230].

PVC este un polimer liniar, termoplastic, amorf cu un mare interes pentru utilizare în domeniul medical ca urmare a proprietăţilor acestuia[231]:

- proprietăţi mecanice adecvate pentru aplicaţii medicale (flexibilitate modulabilă, bună rezistenţă mecanică);
- transparenţă foarte bună (posibilitate de monitorizare a fluidelor);

- bună prelucrabilitate (posibilitate de a obţine produse cu geometrii foarte complicate);
- este uşor sterilizabil atât prin autoclavare cât şi prin radiaţii gamma sau cu etilenoxid;
- raport preţ/performanţă extrem de favorabil;
- utilizare îndelungată pentru diferite aplicaţii medicale (peste 50 ani).

Pentru a fi utilizat în domeniul biomedical PVC necesită a fi plastifiat. Când este plastifiat PVC prezintă proprietăţi interesante ce permit utilizarea lui la obţinerea de dispozitive medicale flexibile (pungi pentru sânge, urină, dializă, tuburi pentru hemodializă, tuburi endotraheale, catetere, lentile de contact, mănuşi precum şi pentru împachetarea şi păstrarea medicamentelor)[232,233].

Din numărul mare de plastifianţi ce pot fi utilizaţi pentru plastifierea PVC, clasa esterilor acizilor ftalici, în special di(2-etilhexil)ftalatul (DEHP) are cea mai largă utilizare pentru dispozitivele medicale ca rezultat al preţului de cost redus şi adaptabilităţii[234]. Aceşti plastifianţi sunt substanţe mic moleculare ce nu se leagă covalent de lanţurile polimerice şi ca urmare pot migra din matrice. Un alt risc îl reprezintă interacţiunile ce pot apare între DEHP şi unele din substanţele aflate în fluidele ce vin în contact cu PVC plastifiat[235]. Migrarea medicamentelor în materialele plastice poate determina scăderea concentraţiei acestor medicamente sub nivelul terapeutic. Pentru eliminarea acestui inconvenient se poate trece la modificarea suprafeţei prin heparinizare, adăugarea de polimeri siliconici în compoziţiile de PVC medical sau la înlocuirea plastifiantului mic molecular cu plastifianţi polimerici[236].

Dintre plastifianţii polimerici cel mai des utilizaţi pentru PVC de uz medical sunt poliesterii alifatici, în special PCL[237]. Având în vedere că atât PVC cât şi PCL sunt polimeri biocompatibili, se apreciază că şi amestecurile constituite din aceşti doi polimeri vor avea aceeaşi caracteristică. Dar, pentru unele utilizări în domeniul medical (pungi pentru păstrarea sângelui, tuburi pentru sângele utilizat în timpul hemodializei etc.), simpla biocompatibilitate a materialului polimeric nu este îndeajuns pentru a asigura toate caracteristicile cerute. Drept urmare, pentru astfel de utilizări se impune asigurarea unei biocompatibilizări/hemocompatibilizări suplimentare a materialului polimeric. Pe lângă procedeele deja menţionate, acest lucru poate fi realizat şi prin acoperirea dispozitivelor medicale cu fosfoclorină, heparină, substanţe similare heparinei[238], sau prin înglobarea în amestecurile PVC/PCL a unor agenţi de biocompatibilizare/hemocompatibilizare. Pentru ultima soluţie, datele din literatură menţionează posibilitatea folosirii polimerilor siliconici sau de bloccopolimeri conţinând blocuri siloxanice[239-241].

Poli(dimetilsiloxanul) este un polimer extrem de interesant ca urmare a proprietăţilor unice pe care le posedă şi care nu sunt prezente la alte materiale polimerice. Aceste proprietăţi includ temperatura de vitrifiere extrem de scăzută (-120°C), flexibilitate crescută a lanţurilor, o buna stabilitate termică, oxidativă şi la radiaţii UV, hidrofobicitate, biocompatibilitate, permeabilitate crescută la gaze, energie de suprafaţa joasă, capacitate mare de lubrifiere şi excelentă rezistenţă la oxigenul plasmatic [27] .

În pofida acestor proprietăţi PDMS pur posedă proprietăţi mecanice prea slabe pentru a fi utilizat ca atare, acesta prezentând fenomenul de curgere chiar şi la mase moleculare mari (M_n = 500000 g/mol). Ca urmare a volumului molar mare, energiei de coeziune scăzute şi flexibilităţii crescute a lanţului, PDMS prezintă tensiune de suprafaţa extrem de joasă, parametri de solubilitate mici fiind astfel nemiscibili cu majoritatea polimerilor organici. Ca rezultat al incompatibilităţii şi activităţii de suprafaţă, la amestecarea siloxanilor cu diferiţi polimeri organici, suprafaţa aer-polimer a sistemelor obţinute va fi dominată de energia de suprafaţă joasă a polimerilor siloxanici[150]. Chiar la conţinuturi scăzute în siloxan (0,5-5,0% pg) amestecurile rezultate prezintă proprietăţi de suprafaţă asemănătoare siliconilor („silicon-like surface”) [27].

PDMS puri au foarte puţine utilizări în aceste aplicaţii ca urmare a incompatibilităţii lor cu cea mai mare parte a polimerilor organici, ceea ce duce la exudarea din sistem după o anumită perioadă de timp. Ca urmare, homopolimerii siloxanici pot oferi doar o modificare temporară a suprafeţei amestecurilor. O cale eficientă de obţinere a modificărilor permanente ale suprafeţei amestecurilor este utilizarea de copolimeri bloc, multifazici, segmentaţi sau grefaţi, pe bază de PDMS[27]. Ca urmare a morfologiei multifazice, aceşti copolimeri prezintă pe lângă proprietăţile interesante ale siloxanilor şi proprietăţile mecanice necesare, conferite de polimerul organic din structura lor[240]. În aceste sisteme componenta organică a copolimerilor siloxanici conferă miscibilitate cu polimerul de bază în timp ce segmentele siloxanice migrează la suprafaţa polimer-aer. Ca urmare, aceste segmente organice acţionează ca „grupe de ancorare” pentru blocurile siloxanice, conferind astfel o modificare permanentă a suprafeţei. Ca urmare a marii varietăţi de blocuri organice, numeroase tipuri de copolimeri siloxanici pot fi sintetizaţi pentru a se obţine o compatibilitate optimă cu polimerul de bază utilizat[27].

În această idee au fost realizate amestecuri de polimeri PVC/PCL/(PCL-b-PDMS). În aceste amestecuri au fost utilizaţi bloccopolimeri PCL-b-PDMS pentru a conferi hemo/biocompatibilitate amestecurilor de polimeri PVC/PCL. S-a ales utilizarea bloccopolimerilor PCL-b-PDMS datorită faptului că blocul PCL asigură miscibilitate cu ceilalţi

componenţi ai amestecului, blocul PDMS asigurând hemocompatibilitatea prin modificarea permanentă a suprafeţei.

II.1.3.1.1. Obţinerea amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS

Amestecurile realizate au fost obţinute sub formă de pelicule prin turnare din soluţie. În acest scop, din toţi componenţii folosiţi la obţinerea amestecurilor s-au realizat soluţii 5% în tetrahidrofuran. Volume determinate, calculate astfel încât să se obţină pelicule de aproximativ 0,3 mm grosime, au fost amestecate într-un pahar Berzelius timp de 30 min, folosind în acest scop un agitator magnetic. Pentru realizarea compoziţiilor dorite s-a plecat de la un amestec format din 60% pg PVC şi 40% p.g. PCL în care o parte din PCL a fost înlocuită (în proporţii de 4, 6,12, 16 şi 20%) cu copolimeri PCL-b-PDMS (Tabelul II.8).

Tabelul II.8. Raportul componenţilor din amestecurile studiate

	PVC (%)	**PCL (%)**	**PCL-b-PDMS (%)**
D_0-0	60	40	-
D_i-1	60	36	4
D_i-2	60	32	8
D_i-3	60	28	12
D_i-4	60	24	16
D_i-5	60	20	20

Di- codul bloccopolimerilor conform tabelului II.4

Soluţiile astfel realizate au fost turnate apoi în cristalizoare din Teflon cu diametrul de 60 mm. Cristalizoarele au fost acoperite cu hârtie de filtru, plasate în nisă pe o suprafaţă plană (pentru a asigura grosimea uniformă a peliculelor) unde au fost menţinute timp de 7 zile pentru evaporarea lentă a solventului. Peliculele rezultate au fost scoase din cristalizoare şi introduse într-o etuvă de vid unde au fost ţinute timp de 48 ore pentru a asigura îndepărtarea completă a solventului. Din peliculele astfel obţinute s-au luat probe care au fost supuse metodelor de caracterizare.

În tabelul II.9 este prezentată proporţia cu care fiecare component luat în considerare (PVC, PCL, PDMS) participă la compoziţia amestecurilor luate în studiu.

Tabelul II.9. Participarea componenţilor la compoziţia amestecurilor

Proba	PVC, %	PCL, %	PDMS, %
D_0-0	60	40	-
D_1-1	60	36,37	3,63
D_1-2	60	32,74	7,26
D_1-3	60	29,11	10,89
D_1-4	60	25,48	14,52
D_1-5	60	21,85	18,15
D_2-1	60	36,67	3,32
D_2-2	60	33,35	6,64
D_2-3	60	30,03	9,96
D_2-4	60	26,71	13,28
D_2-5	60	23,38	16,61
D_3-1	60	37,15	2,84
D_3-2	60	34,31	5,68
D_3-3	60	31,47	8,52
D_3-4	60	28,63	11,36
D_3-5	60	25,79	14,2
D_4-1	60	37,51	2,48
D_4-2	60	35,037	4,96
D_4-3	60	32.56	7,44
D_4-4	60	3,078	9,92
D_4-5	60	27,59	12,4
D_5-1	60	38,00	2,00
D_5-2	60	36,00	4,00
D_5-3	60	34,00	6,00
D_5-4	60	32,00	8,00
D_5-5	60	30,00	10,00
D_6-1	60	38,35	1,64
D_6-2	60	36,7	3,29
D_6-3	60	35,05	4,94
D_6-4	60	33,41	6,58
D_6-5	60	31,76	8,23
D_7-1	60	38,78	1,31
D_7-2	60	37,36	2,63
D_7-3	60	36,05	3,94
D_7-4	60	34,75	5,26
D_7-5	60	33,42	6,57

II.1.3.1.2. Caracterizarea amestecurilor de PVC/PCL/PCL-b-PDMS

Filmele obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost caracterizate folosind următoarele tehnici: spectroscopia de infraroşu, măsurarea unghiului de contact, calorimetria diferenţială, microscopie de forţă atomică şi încercări mecanice.

II.1.3.1.2.1. Caracterizarea prin spectroscopie de infraroşu[243,244]

Spectroscopia în infraroşu a fost folosită pentru confirmarea existenţei unor interacţiuni specifice în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS şi pentru a evidenţia migrarea blocurilor de PDMS din PCL-b-PDMS către suprafaţa filmelor realizate din aceste amestecuri. În acest scop, au fost înregistrate spectre FTIR-ATR pentru ambele feţe ale filmelor analizate.

În figura II.27 sunt prezentate spectrele FTIR –ATR înregistrate pe ambele feţe ale filmului realizat cu unul din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (proba D_4-1). Spectre FTIR-ATR asemănătoare au fost obţinute şi pentru filmele obţinute din toate amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS realizate. Din analiza acestor spectrelor se constată că în acestea apar toate benzile de absorbţie caracteristice polimerilor care intră în compoziţia amestecului analizat (Tabelul II.10).

Tabelul II.10. Benzile de absorbţie şi poziţia acestora conform spectrelor FTIR-ATR

Gruparea funcţională/ Legătura chimică	**Lungimea de undă, cm^{-1}**
(CH) asimetric	2943
(CH)simetric	2864
(C=O)	1720
(CH_2)	1470
(CH_3)asimetric	1418
(CH_3)simetric	1397
C-O şi C-C în faza cristalină a PCL	1366
(CH) simetric	1293
(C-O-C) asimetric	1239
(OC-O)	1179
(C-O-C) simetric	1106
(Si-O-Si) asimetric	1044
(Si-OH)	961
(C-Cl)	801
(Si-O-Si) simetric	732

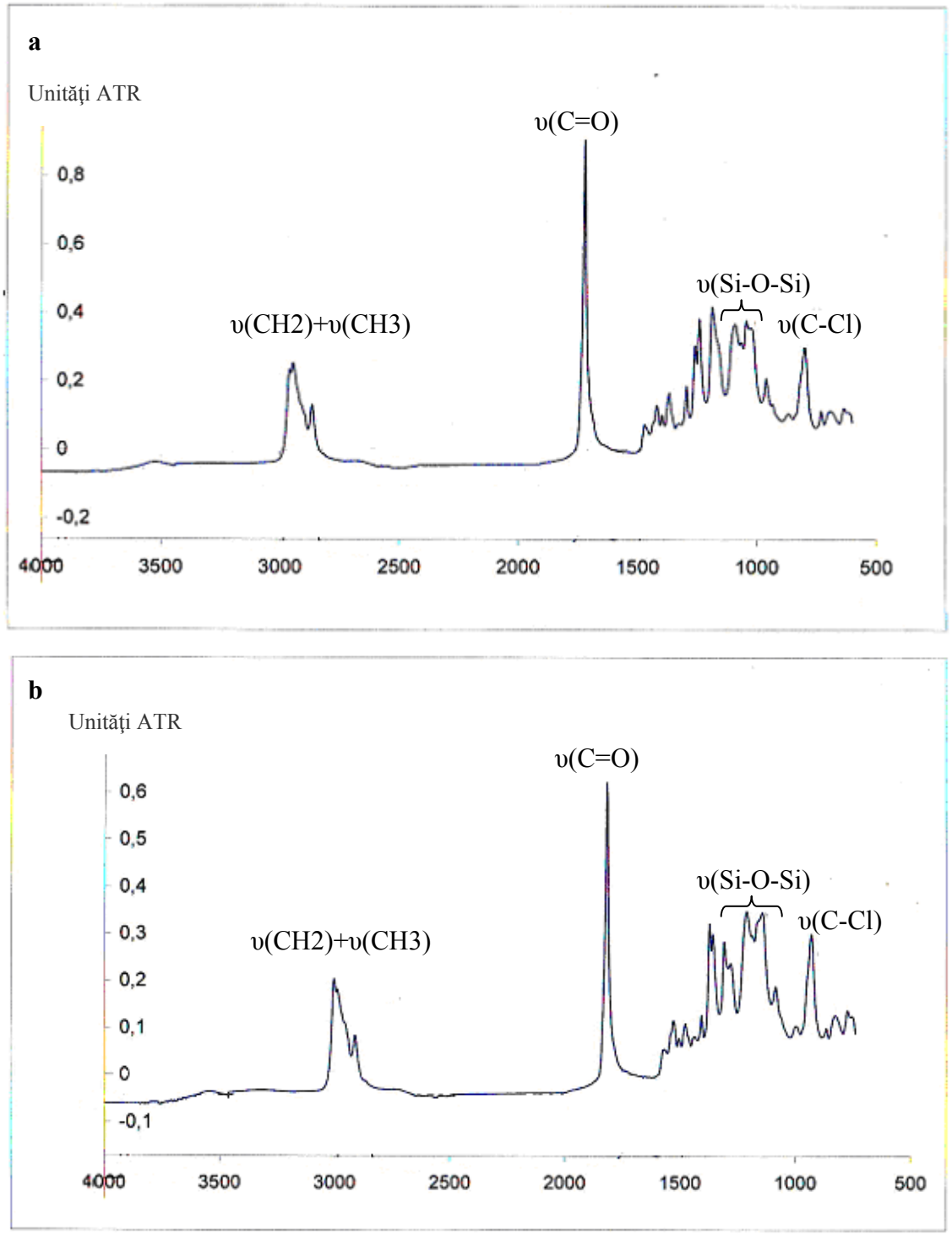


Figura 27. Spectrele FTIR-ATR ale probei D_4-1 pentru faţa a (a) şi pentru faţa b (b)

Dacă ne referim doar la banda de absorbţie caracteristică grupării carbonilice se constată că în cazul amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS aceasta apare la o frecvenţă mai mică (1717,5 cm^{-1}) decât în cazul bloccopolimerilor (1722 cm^{-1}) (Figura II.19).

Este cunoscut faptul că atunci când polimerii cu atomi de clor în moleculă prezintă α-hidrogeni (e.g. PVC), aceştia vor forma legături de hidrogen cu grupările carbonilice ale poliesterilor. Este sugerat astfel faptul că miscibilitatea amestecurilor PVC/PCL s-ar putea datora interacţiunilor C=O....H-C, dintre atomii de hidrogen din poziţia α a PVC (α-hidrogenii din gruparea CHCl) şi grupările carbonilice ale PCL din homopolimer şi dibloccopolimerii PCL-b-PDMS.

Intensitatea crescută a peak-urilor caracteristice legăturilor Si-O-Si din spectrele FTIR-ATR prezentate în figura II.27 constituie o dovadă a faptului că blocurile de PDMS au tendinţa de a migra la suprafaţa filmului, fapt raportat şi de alţi cercetători care au studiat amestecuri constituite din PVC şi bloccopolimeri conţinând blocuri polisiloxanice [27,242].

În încercarea de a evidenţia dacă migrarea la suprafaţa filmelor a blocurilor de PDMS are loc preferenţial către una din feţele acestora, s-au calculat intensităţile relative a câte unul din peak-urile caracteristice fiecărui component din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Drept referinţă s-a ales peak-ul situat la 2943 cm^{-1} corespunzător legăturii CH. Pentru PVC a fost luat în considerare peak-ul situat la 801 cm^{-1} (C-Cl), pentru PCL peak-ul situat la 1717,5 cm^{-1} (C=O) iar pentru PDMS peak-ul situat la 1044 cm^{-1} (Si-O-Si).

Pentru a înţelege modul de calcul al intensităţilor relative ale peak-urilor, în cele ce urmează este prezentat calculul realizat pentru amestecul D_4-1, faţa *a* (în contact cu cristalizorul) pentru PCL, Din spectrul FTIR-ATR înregistrat pentru acest amestec s-au luat în calcul următoarele valori ale intensităţilor peak-urilor avute în vedere: frecvenţa 2943 cm^{-1} – 0,28908 unităţi ATR, frecvenţa 1717,5 cm^{-1} – 1,11057 unităţi ATR. În aceste condiţii $\frac{1,11057}{0,28908} = 3,84$. Raportând valoarea obţinută la fracţia gravimetrică de PCL din amestec (37,51%) rezultă: $\frac{3,84}{0,3751} = 10,23$. această valoare reprezintă intensitatea relativă luată în considerare. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul II.11.

Analiza acestor rezultate evidenţiază că valorile calculate pentru intensităţile relative aferente peak-urilor caracteristice celor trei tipuri de polimeri din amestec (PVC, PCL, PDMS) au un grad destul de mare de dispersie.

Cu toate acestea, pe baza rezultatelor obţinute se pot afirma următoarele:

- valorile intensităţilor relative calculate pentru peak-ul caracteristic PDMS sunt mult mai mari decât cele corespunzătoare peak-urilor caracteristice PVC şi PCL. Aceasta constituie

Tabelul II.11. Intensitatea relativă a peak-urilor caracteristice fiecărui polimer din amestecurile analizate

Proba	**Intensitate peak, unităţi ATR PCL (C=O)**		**Intensitate peak, unităţi ATR PVC (C-Cl)**		**Intensitate peak, unităţi ATR PDMS (Si-O-Si)**	
	Faţa a	***Faţa b***	***Faţa a***	***Faţa b***	***Faţa a***	***Faţa b***
D_1-1	10,7	9,92	1,48	0,79	37,2	24,7
D_1-2	6,1	6,7	7,4	6,5	23	31,4
D_1-3	7,6	7,6	7,4	6,5	23	31,4
D_1-4	11,2	10,4	2,3	1,6	10,2	8,5
D_1-5	12	11	4	8	12,5	21,7
D_2-1	12,5	10,6	0,15	1,6	8	37
D_2-2	10,4	11,4	1,2	1,4	18,1	28,1
D_2-3	12	17,7	2	3,7	13,6	24,2
D_2-4	13,6	12,7	2,4	2,4	11,6	12
D_2-5	13	12,8	3,2	4,4	11,5	16
D_3-1	17,7	7,7	0,75	0,75	31,2	31,2
D_3-2	10,6	11,9	0,6	1,4	15,6	15,7
D_3-3	13	17,6	0,73	1,61	11,7	16,6
D_3-4	9,2	14,1	3,6	3,7	17,8	19,6
D_3-5	11,8	10,3	6,7	8,6	26,2	66,3
D_4-1	10,2	10	0,9	0,6	26,5	36,7
D_4-2	8,2	12,3	1,1	2	17	25,4
D_4-3	7,7	17,5	2,2	2,1	18	16,2
D_4-4	8,7	11,2	3,3	3,7	20,6	22,3
D_4-5	11,2	10,6	5,9	5,6	24,5	23,3
D_5-1	6,4	6,6	6,6	7,3	14,0	19,1
D_5-2	9,2	9,9	1,6	4	15,5	17,0
D_5-3	5,11	8,6	1,3	1	13,5	14,3
D_5-4	/	/	/	/	/	/
D_5-5	11	18,2	0,8	1,3	11,6	14,6
D_6-1	12,0	16,9	0,9	1,2	64,7	133
D_6-2	4,6	17	5,3	1,5	38,6	75
D_6-3	7,6	5,9	0,9	2,1	21,6	22,7
D_6-4	/	/	/	/	/	/
D_6-5	7	8,3	0,7	0,8	11,2	12
D_7-1	4	10,5	0,7	0,5	76	81
D_7-2	5,2	9	0,8	0,7	40	43,2
D_7-3	/	/	/	/	/	/
D_7-4	/	/	/	/	/	/
D_7-5	/	/	/	/	/	/

o dovadă că blocurile de PDMS au tendinţa de a migra către ambele suprafeţe ale filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS;

- valorile intensităţilor relative calculate pentru peak-urile corespunzătoare PVC şi PCL au valori apropiate pentru ambele feţe ale filmelor analizate;

Pentru peak-ul de absorbţie caracteristic PDMS, valorile intensităţilor relative calculate pentru faţa *b* (în contact cu aerul) sunt, în marea majoritate a cazurilor mai mari decât cele calculate pentru faţa *a* (în contact cu cristalizorul din Teflon). Drept urmare, se poate considera că tendinţa de migrare a blocurilor de PDMS este mai mare către suprafaţa în contact cu aerul (Faţa *b*).

II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin măsurarea unghiului de contact[243,244]

Proprietăţile de suprafaţă ale unora din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost studiate prin măsurarea unghiului de contact pentru ambele feţe ale filmelor realizate din aceste amestecuri. Unghiurile de contact au fost măsurate la temperatura camerei (23 °C) pentru picături de apă bidistilată (lichid polar) şi α-bromonaftalen (lichid nepolar). Pentru a avea termeni de comparaţie s-au făcut măsurători ale unghiului de contact şi pentru filme realizate în aceleaşi condiţii, din PVC şi amestec PVC/PCL (60/40). Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul II.11.

Tabelul II.11. Valorile unghiului de contact pentru probele analizate

	Apă distilată		**α-bromonaftalen**	
	Faţa a	**Faţa b**	**Faţa a**	**Faţa b**
PVC	-	88,4	-	34,1
D_0-0	-	100,0	-	35,6
D_2-1	100,3	100,5	37,2	27,8
D_2-3	102,6	103,3	31,7	27,4
D_2-5	106,0	107,3	33,0	24,0
D_5-1	97,3	99,9	28,0	32,2
D_5-3	101,7	102,2	23,8	27,5
D_5-5	104,6	105,6	20,0	22,2
D_7-1	94,6	97,6	24,3	27,1
D_7-3	94,0	102,6	25,4	25,4
D_7-5	94,5	104,8	22,2	21,5

Faptul că valorile unghiului de contact prezentate în acest tabel, măsurate pentru picăturile de α-bromonaftalen sunt cu mult mai mici decât în cazul picăturilor de apă dovedeşte că suprafaţa tuturor amestecurilor luate în lucru are un caracter liofil (hidrofob), specific PDMS [27].

La toate amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS luate în lucru, pentru ambele feţe ale filmelor realizate din acestea, unghiul de contact al picăturilor de apă are valori apropiate de cele menţionate în literatură pentru PDMS (105°C [245]). Aceasta dovedeşte faptul că ambele suprafeţe ale filmelor pentru care s-a măsurat unghiul de contact cu apa sunt bogate în PDMS.

Pentru toate amestecurile luate în lucru, unghiul de contact al picăturilor de apă măsurat pe faţa *b* este cu puţin mai mare decât cel măsurat pe faţa *a* a filmelor. Aceasta dovedeşte preferinţa blocurilor de PDMS de a migra către suprafaţa în contact cu aerul.

Pentru ambele feţe ale filmelor luate în lucru unghiul de contact al picăturilor de apă creşte odată cu mărirea cantităţii de dibloccopolimeri din amestecuri, fapt datorat creşterii proporţiei de PDMS din acestea. Creşterea masei moleculare a blocurilor de PCL din bloccopolimer, ceea ce are ca rezultat scăderea proporţiei de PDMS din aceştia, determină o scădere a unghiului de contact cu picăturile de apă.

Valorile unghiului de contact măsurat cu picăturile de α-bromonaftalen, pentru faţa *a* a filmelor este mai mare decât cel măsurat pe faţa *b*. Aceasta indică faptul că faţa *b* este mai bogată în blocuri PDMS decât faţa *a*, ceea ce dovedeşte preferinţa blocurilor de PDMS de a migra către suprafaţa în contact cu aerul. Pentru picăturile de α-bromonaftalen, unghiul de contact măsurat pentru ambele feţe ale filmelor scade odată cu creşterea proporţiei blocurilor de PDMS din compoziţia amestecurilor.

Pe baza măsurătorilor unghiului de contact se poate afirma că blocurile de PDMS au tendinţa de a migra la suprafaţa filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Procesul de migrare are loc preferenţial către suprafaţa de contact cu aerul în procesul de formare a filmelor. Indiferent de natura lichidului folosit pentru măsurători, valorile obţinute pentru unghiul de contact arată că liofilia suprafeţei filmelor analizate creşte odată cu creşterea proporţiei de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.

Rezultatele obţinute din măsurarea unghiului de contact sunt în concordanţă cu cele rezultate din analiza spectrelor FTIR-ATR.

II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin calorimetrie diferenţială[243,244]

Calorimetria diferenţială a fost folosită pentru a stabili influenţa cantităţii de bloccopolimeri şi a lungimii blocurilor de PCL din bloccopolimeri asupra caracteristicilor termice (temperatura de vitrifiere, temperatura şi entalpia de topire) şi morfologice (gradul de cristalinitate) ale filmelor obţinute. Diagramele DSC au fost înregistrate folosind probe de aproximativ 10 mg, în intervalul de temperatură -120÷140°C, cu o viteză de încălzire de 10 $°C \cdot min^{-1}$. Gradul de cristalinitate a fost obţinut făcând calcule similare cu cele prezentate în capitolul II.1.2.3.

In figura II.28 sunt prezentate diagramele DSC înregistrate pentru PVC, PCL, amestecul PVC/PCL (60/40), un bloccopolimer PCL-b-PDMS (D_4, Tabelul II.4) şi un amestec PVC/PCL/PCL-b-PDMS (D_2-3, Tabelul II.9). Săgeţile din figură indică poziţia temperaturilor de vitrifiere (Tg), iar peak-urile endoterme, topirea segmentelor ordonate din structura bloccopolimerilor.

Analiza termogramelor din figura II.28 evidenţiază pentru început că PVC, fiind un polimer preponderent amorf, prezintă doar temperatură de vitrifiere la 86,7°C şi că, în cazul PCL apare atât temperatura de vitrifiere (la -61,9°C) cât şi un peak endoterm căruia îi corespunde o temperatură de topire (Tt) de 56,4°C.

Pe diagrama corespunzătoare amestecului PVC/PCL apare doar o singură temperatură de vitrifiere la 1,8°C şi un peak endoterm care indică o temperatură de topire de 60,8°C. Faptul că pe această termogramă apare o singură temperatură de vitrifiere, cu o valoare deplasată la o valoare cu mult mai coborâtă decât cea corespunzătoare PVC, evidenţiază că PCL, polimer compatibil cu PVC, acţionează ca plastifiant al acestui polimer. Temperatura de vitrifiere observată pentru amestecul PVC/PCL (1,8°C) este mai mare decât cea menţionată în literatură (-33,1°C) pentru o compoziţie PVC/(di(2-etilhexil)ftalat (DEHP), conţinând 40% plastifiant mic molecular [235].

Prezenţa peak-ului endoterm, căruia îi corespunde o temperatură de topire apropiată de cea caracteristică PCL, indică faptul că numai o parte din PCL acţionează ca plastifiant pentru PVC. Temperatura de topire a structurilor cristaline corespunzătoare PCL din amestecul PVC/PCL (60,8°C) este cu 4,4°C mai mare decât cea observată în cazul PCL analizat separat (56,4°C). Această diferenţă poate fi pusă pe seama faptului că şi structurile cristaline ale PCL din amestec suferă o modificare atunci când PCL este amestecată cu PVC.

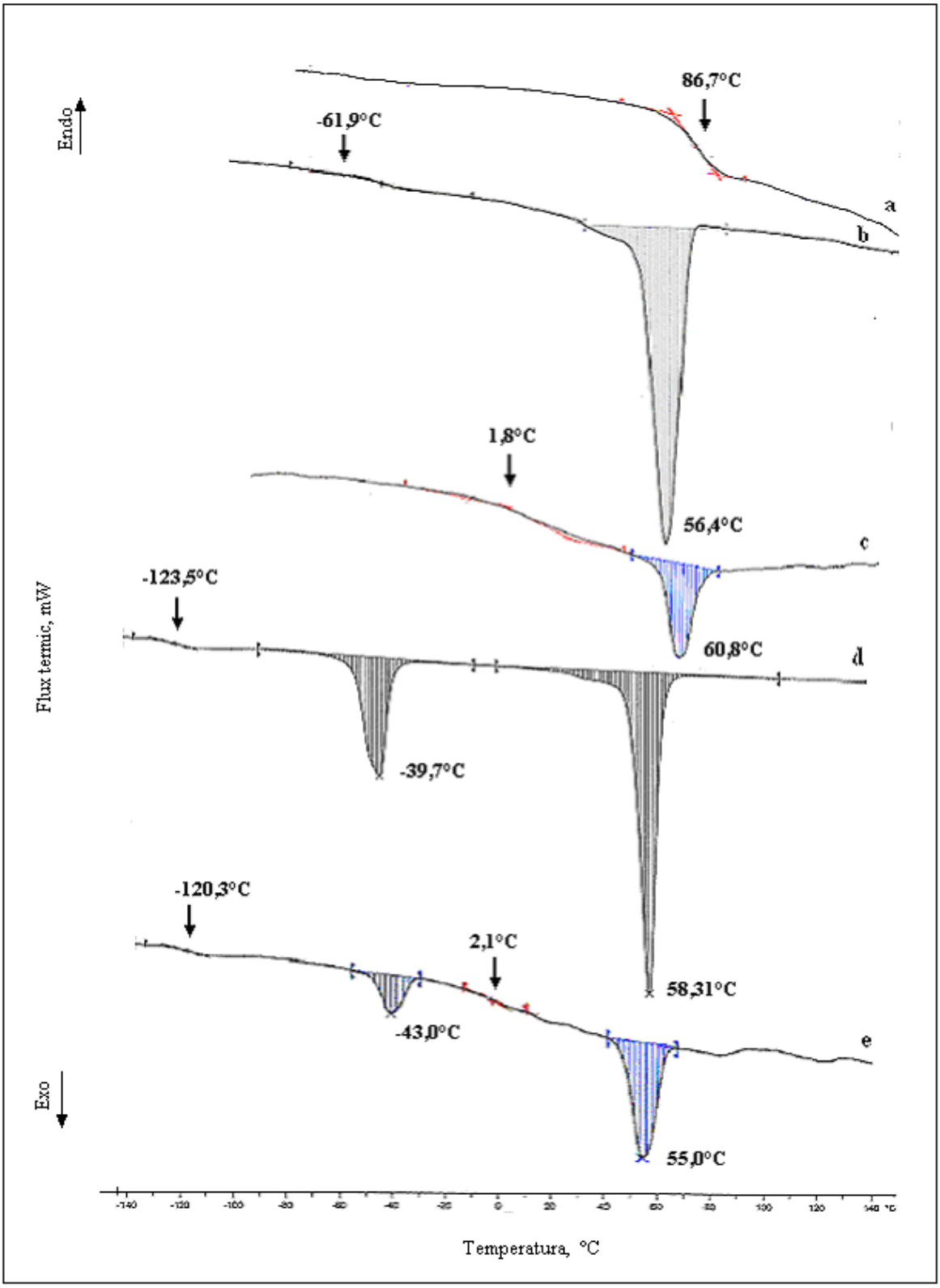


Figura II.28. Diagramele DSC înregistrate pentru PVC (a), PCL(b), amestecul PVC/PCL (60/40) (c), PCL-b-PDMS (D_4, Tabelul 1) (d) şi amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS (proba D_2-3, Tabelul 3) (e).

Aceasta înseamnă că, în realitate amestecul PVC/PCL este un amestec bifazic în care coexistă o fază omogenă, preponderentă, constituită din PVC plastifiat cu PCL asociată cu domenii cristaline şi amorfe de PCL. Rezultate asemănătoare au evidenţiat şi alte studii referitoare la astfel de amestecuri[246-249].

Diagrama DSC înregistrată pentru PCL-b-PDMS prezintă o temperatură de vitrifiere la -123,53°C, apropiată de cea corespunzătoare PDMS (-124,4°C) şi două peak-uri endoterme poziţionate la -48,7°C şi respectiv la 54,47°C. Primul dintre aceste două peak-uri, deşi poziţionat la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a PDMS (-41,25°C) poate fi atribuit topirii structurilor cristaline constituite preponderent din blocurile de PDMS. Peak-ul endoterm de la 54,47°C este atribuit topirii structurilor cristaline având la bază preponderent blocurile de PCL. Caracteristicile termice stabilite cu ajutorul acestei termograme conduc la concluzia că PCL-b-PDMS este un material multifazic în care există domenii amorfe şi structuri cristaline corespunzătoare celor două tipuri de blocuri. Această morfologie se datorează, în principal, incompatibilităţii dintre cele două tipuri de blocuri care intră în compoziţia unor astfel de bloccopolimeri. La o concluzie asemănătoare au ajuns şi alţi cercetători care au sintetizat astfel de bloccopolimeri [173].

Pe diagrama înregistrată pentru amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS se observă două temperaturi de vitrifiere şi două peak-uri endoterme. Temperatura de vitrifiere de la -120,3°C corespunde PDMS iar cea de la -1,71°C este atribuită fazei omogene de PVC plastifiat cu PCL. Faptul că Tg corespunzătoare fazei de amestec PVC/PCL (-1,71°C) din amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS este mai mică decât cea observată pentru amestecul PVC/PCL analizat separat (1,8°C) se consideră a fi rezultatul participării la acţiunea de plastifiere şi a blocurilor de PCL neparticipante la structurile cristaline ale bloccopolimerului.

Peak-ul endoterm poziţionat la temperatura de -39,4°C corespunde topirii structurilor cristaline bogate în blocuri de PDMS. Cel de-al doilea peak endoterm, poziţionat la 54,5°C este pus pe seama topirii structurilor cristaline bogate în blocuri PCL.

Caracteristicile termice evidenţiate din diagrama DSC înregistrată pentru amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS analizat conduc la concluzia că acest amestec este multifazic. În morfologia acestui amestec coexistă o fază omogenă de PVC plastifiată cu PCL, o fază de bloccopolimer PCL-b-PDMS în a cărei compoziţie intră domenii amorfe şi domenii cristaline având la bază blocuri de PDMS şi PCL şi o fază de PCL preponderent cristalină[250-252]. Fiecare din aceste faze are o influenţă proprie asupra caracteristicilor amestecului.

Pentru a evidenţia influenţa proporţiei de bloccopolimer şi a lungimii blocurilor de PCL din aceştia, au fost înregistrate diagrame DSC pentru toate amestecurile prezentate în tabelul II.9. Aceste diagrame au fost înregistrate în domeniul -120°C...+120°C, urmărind doar evidenţierea temperaturii de vitrifiere a fazei omogene constituită din PVC plastifiat cu PCL şi a temperaturilor de topire a zonelor cristaline bogate în fiecare din blocurile bloccopolimerilor din amestec. Toate aceste termograme evidenţiază aceleaşi caracteristici termice (Figura II.29) ca şi în cazul amestecului analizat (D_2-3). Valorile corespunzătoare caracteristicilor termice evidenţiate de diagramele DSC sunt prezentate în tabelul II.12.

În acest tabel sunt prezentate, de asemenea, şi valorile temperaturilor de vitrifiere calculate teoretic (Tgt) pe baza relaţiei Fox (ecuaţia II.7[253].).

$$T_{gt} = \omega_1 / T_{g1} + \omega_2 / T_{g2} + \omega_3 / T_{g3} \qquad \text{(II.7)}$$

în care: T_{gt} este temperatura de vitrifiere a amestecului;

ω_1, ω_2 şi ω_3 – fracţiile gravimetrice ale PVC, PCL şi PDMS;

T_{g1}, T_{g2} şi T_{g3}– temperaturile de vitrifiere ale PVC, PCL şi PDMS.

La calcularea temperaturii de vitrifiere teoretice a amestecurilor nu s-a ţinut seama de fracţia gravimetrică de PDMS; blocurile de PDMS nefiind compatibile cu PVC s-a considerat pentru început că nu contribuie la modificarea temperaturii de vitrifiere.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul II.12 se constată că temperatura de vitrifiere calculată teoretic creşte odată cu creşterea proporţiei de bloccopolimer (D_i-1, 4% la D_i-5, 20%), fapt datorat scăderii conţinutului total de PCL (homopolimer şi blocuri PCL din dibloccopolimeri) din amestecuri. Aceleaşi rezultate evidenţiază şi că temperatura de vitrifiere calculată teoretic scade odată cu creşterea lungimii blocurilor de PCL (D_1-i, M_{nPCL}=500 la D_7-i, M_{nPCL}=10500), ca urmare a creşterii conţinutului total de PCL din amestecuri (Figura II.30).

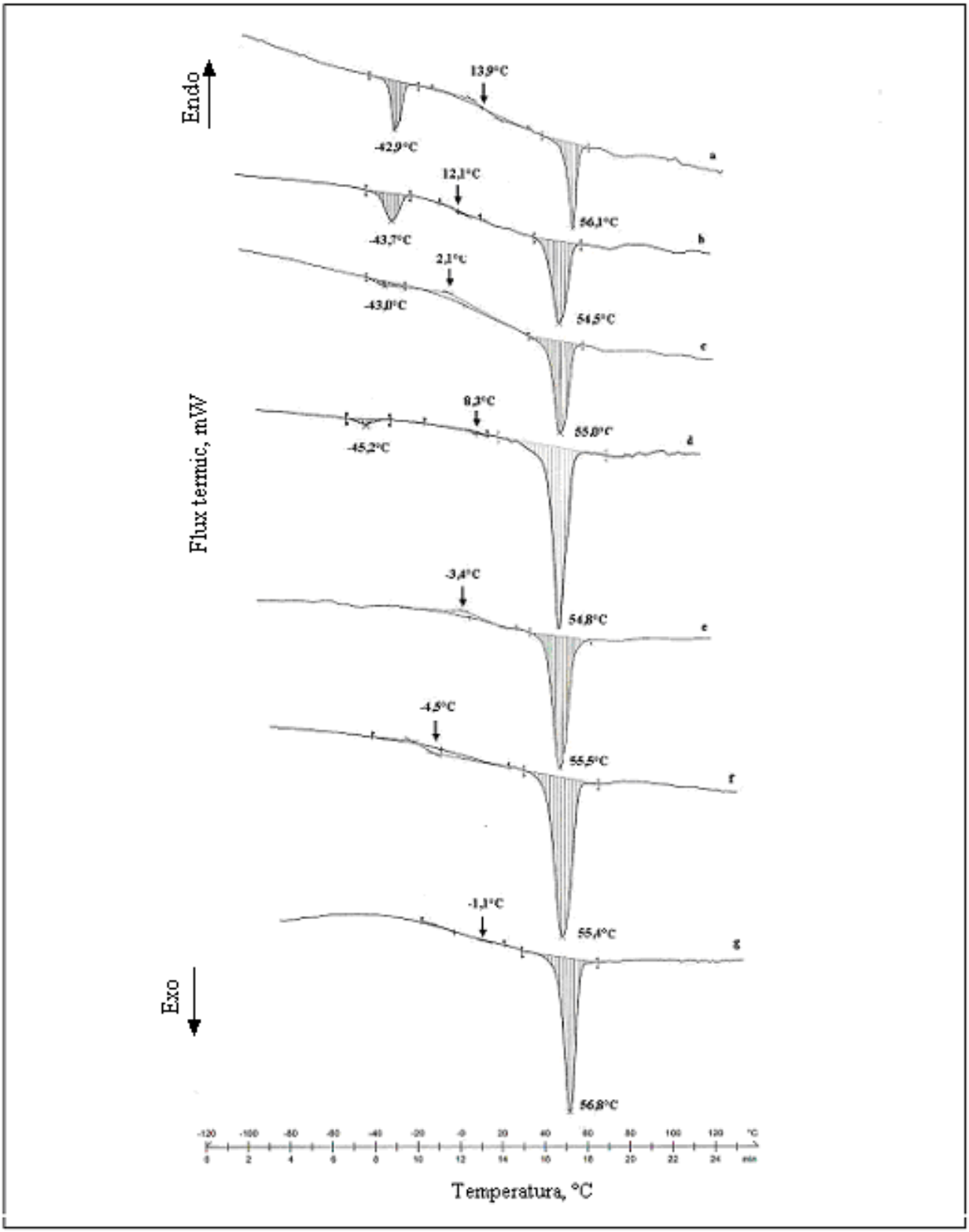


Figura II.29. Diagramele DSC înregistrate pentru amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS cu acelaşi conţinut de bloccopolimer cu lungimi diferite ale blocurilor de PCL: D_1-3 (a), D_2-3 (b), D_3-3 (c), D_4-3 (d), D_5-3 (e), D_6-3 (f), D_7-3 (g).

Tabelul II.12. Tg obţinute prin DSC şi calculate teoretic pentru amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS

	Conţinutul de PCL, %	**Tg, °C**	
		obţinut prin DSC	**teoretic**
D_0-0	40	1,8	7,65
D_1-1	36,37	8,2	11,18
D_1-2	32,74	9,4	15,07
D_1-3	29,11	13,9	19,43
D_1-4	25,48	19,3	24,29
D_1-5	21,85	24,1	29,77
D_2-1	36,67	4,9	10,86
D_2-2	33,35	7,9	14,39
D_2-3	30,03	12,1	18,28
D_2-4	26,71	22,4	22,59
D_2-5	23,38	20,5	27,41
D_3-1	37,15	3,0	10,39
D_3-2	34,31	4,8	13,33
D_3-3	31,47	2,1	16,56
D_3-4	28,63	6,3	20,05
D_3-5	25,79	8,7	23,85
D_4-1	37,51	-0,1	10,03
D_4-2	35,037	0,2	12,56
D_4-3	32.56	8,3	15,29
D_4-4	3,078	7,2	17,38
D_4-5	27,59	5,2	21,40
D_5-1	38,00	-10,1	9,55
D_5-2	36,00	-4,7	11,56
D_5-3	34,00	-3,4	13,67
D_5-4	32,00	-0,6	15,92
D_5-5	30,00	3,42	18,31
D_6-1	38,35	-10,4	9,20
D_6-2	36,70	-4,7	10,83
D_6-3	35,05	-4,5	12,55
D_6-4	33,41	-6,0	14,33
D_6-5	31,76	4,0	16,20
D_7-1	38,78	-6,3	8,80
D_7-2	37,36	-4,1	10,17
D_7-3	36,05	-1,1	11,50
D_7-4	34,75	-2,0	12,87
D_7-5	33,42	2,4	14,31

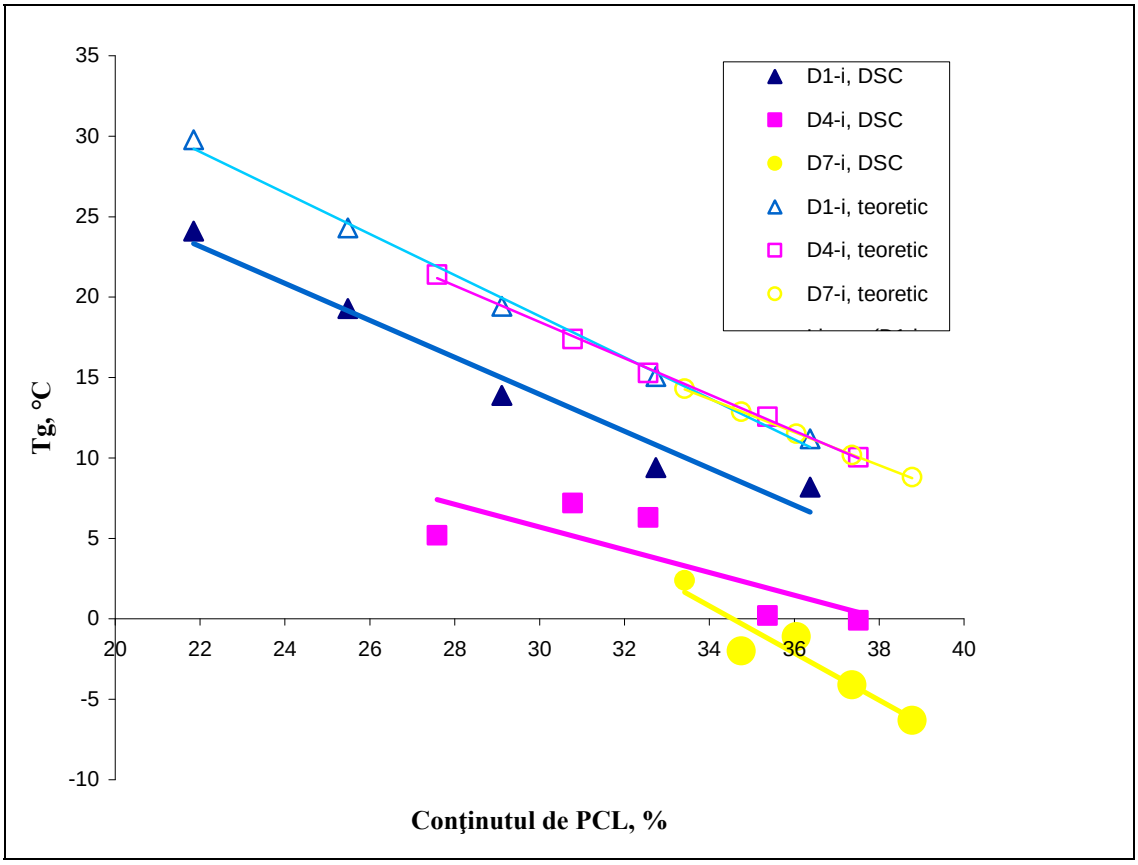


Figura II.30. Influenţa masei moleculare a blocurilor de PCL şi a proporţiei de dibloccopolimeri asupra temperaturii de vitrifiere

Valorile temperaturii de vitrifiere obţinute din diagramele DSC sunt, pentru toate amestecurile analizate mai mici decât cele calculate teoretic(Tabelul II.12). Diferenţa este cuprinsă între 3°C şi 12°C şi, în general, creşte odată cu creşterea lungimii blocurilor de PCL din bloccopolimerii PCL-b-PDMS. Aceasta dovedeşte că prezenţa blocurilor de PDMS din bloccopolimeri are influenţă asupra modului în care blocurile de PCL interacţionează cu PVC contribuind la procesul de plastifiere a acestui polimer. Deşi caracterizate printr-o destul de mare dispersitate, valorile temperaturilor de vitrifiere determinate experimental evidenţiază aceeaşi tendinţă de scădere odată cu creşterea lungimii blocurilor de PCL din dibloccopolimeri şi de creştere odată cu mărirea proporţiei acestora în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (Figura II.30).

Poziţia peak-urilor endoterme din diagramele DSC a fost folosită pentru stabilirea temperaturilor de topire (Tt) ale structurilor cristaline corespunzătoare blocurilor de PDMS şi PCL. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul II.13.

Tabelul II.13. Temperaturile de topire şi gradele de cristalinitate ale blocurilor de PDMS şi PCL

	Conţinutul de PCL, %	Temperatura de topire, °C		Gradul de cristalinitate, %	
		PDMS	PCL	PDMS	PCL
D_1-1	36,37	-41,5	55,7	48,23	15,64
D_1-2	32,74	-41,5	55,7	55,61	15,78
D_1-3	29,11	-42,9	56,1	56,34	13,35
D_1-4	25,48	-43,1	56,5	57,24	11,00
D_1-5	21,85	-42,4	52,9	55,18	8,41
D_2-1	36,67	-44,2	55,6	49,88	25,17
D_2-2	33,35	-43,7	55,5	45,37	21,75
D_2-3	30,03	-43,7	54,5	46,71	19,90
D_2-4	26,71	-44,5	53,7	44,77	15,92
D_2-5	23,38	-44,9	50,2	47,48	12,56
D_3-1	37,15	-45,9	56,0	24,99	19,86
D_3-2	34,31	-45,5	56,1	29,15	22,35
D_3-3	31,47	-43,0	55,0	13,51	24,27
D_3-4	28,63	-42,3	54,4	25,54	16,20
D_3-5	25,79	-44,0	-	35,65	-
D_4-1	37,51	-42,2	56,6	52,15	17,92
D_4-2	35,04	-42,4	56,4	41,65	29,00
D_4-3	32.56	-45,2	54,8	51,72	-
D_4-4	30,78	-46,0	55,0	36,41	28,55
D_4-5	27,59	-46,4	53,7	38,79	30,51
D_5-1	38,00	-	54,4	-	34,80
D_5-2	36,00	-	55,7	-	30,88
D_5-3	34,00	-	55,5	-	30,78
D_5-4	32,00	-	54,8	-	22,64
D_5-5	30,00	-	56,2	-	15,35
D_6-1	38,35	-	55,9	-	52,01
D_6-2	36,70	-	56,2	-	55,93
D_6-3	35,05	-	55,4	-	41,75
D_6-4	33,41	-	-	-	-
D_6-5	31,76	-	58,4	-	20,26
D_7-1	38,78	-	55,1	-	22,17
D_7-2	37,36	-	55,3	-	19,82
D_7-3	36,05	-	56,8	-	27,83
D_7-4	34,75	-	54,5	-	35,72
D_7-5	33,42	-	58,4	-	44,90

Din analiza acestor rezultate se constată în primul rând că peak-ul corespunzător topirii structurilor cristaline aferente blocurilor de PDMS nu mai apare pe termogramele înregistrate pentru amestecurile în care masa moleculară a blocurilor de PCL din PCL-b-PDMS depăşeşte 3100 g/mol (37,51% conţinut total de PCL în amestec). Aceasta dovedeşte că, în cazul bloccopolimerilor cu conţinuturi mai mici de blocuri PDMS, structurile cristaline aferente acestora sunt distruse odată cu înglobarea lor în amestecuri de PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Pentru amestecurile în ale căror termograme apar peak-urile endoterme datorate topirii structurilor cristaline aferente blocurilor de PDMS, temperatura de topire atribuită acestora se situează la valori apropiate de cea caracteristică PDMS pur (-41,25°C). Aceasta înseamnă că forma de cristalizare a blocurilor de PDMS din PCL-b-PDMS nu se modifică atunci când bloccopolimeri sunt înglobaţi în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

Pe toate termogramele înregistrate pentru amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS apar peak-urile endoterme caracteristice PCL; valorile temperaturilor de topire stabilite din poziţia acestor peak-uri sunt apropiate de cele ale PCL homopolimer (56,4°C). Acest lucru dovedeşte că nici în cazul PCL forma de cristalizare nu se modifică decât în mică măsură după înglobarea PCL-b-PDMS în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

Entalpia de topire aferentă peak-urilor endoterme de pe termogramele DSC înregistrate pentru amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS a fost folosită pentru calcularea gradului de cristalinitate corespunzător celor două blocuri din structura bloccopolimerilor incluşi în aceste amestecuri. Gradul de cristalinitate al blocurilor PDMS şi PCL s-a calculat făcând raportul dintre entalpia de topire atribuită fiecărui tip de bloc din blccopolimeri şi entalpia de topire a homopolimerului 100% cristalin (142 J/g pentru PCL[254] şi 63,4 J/g pentru PDMS[255]). La realizarea calculelor s-a avut în vedere că entalpiile de topire corespund conţinutului real din fiecare tip de polimer din amestec (blocuri PDMS şi PCL total) (Tabelul II.13).

Din rezultatele prezentate în tabelul II.13 se constată că gradul de cristalinitate al blocurilor de PDMS corespunzătoare bloccopolimerilor incluşi în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS depinde de compoziţia bloccopolimerilor şi de proporţia acestora în amestec. Pentru toate amestecurile pe ale căror termograme DSC apare peak-ul endoterm corespunzător blocurilor PDMS, temperatura de topire a structurilor cristaline aferente acestor blocuri înregistrează o creştere odată cu creşterea proporţiei de bloccopolimeri din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Acest mod de variaţie a temperaturii de topire a structurilor cristaline având la bază blocurile de PDMS poate fi explicat prin aceea că, odată cu creşterea proporţiei de bloccopolimeri din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS creşte proporţia de blocuri PDMS, fapt

ce permite o mai bună ordonare a acestora. Creşterea masei moleculare a blocurilor de PCL din structura bloccopolimerilor are ca rezultat o scădere a gradului de cristalinitate a structurilor cristaline formate din blocurile de PDMS.

Dată fiind dispersitatea destul de mare a valorilor privind gradul de cristalinitate a PCL din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS este dificil de stabilit o concluzie univocă asupra influenţei asupra acestei caracteristici a compoziţiei bloccopolimerilor şi proporţiei acestora din amestecuri. În principiu se poate totuşi afirma că gradul de cristalinitate al PCL din amestecurile analizate creşte odată cu creşterea masei moleculare a blocurilor de PCL din bloccopolimerii introduşi în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (Tabelul II.13).

II.1.3.1.2.4. Caracterizarea prin microscopie de forţă atomică[242,244]

Microscopia de forţă atomică a fost utilizată pentru a determina morfologia filmelor obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

Cu scopul de a evidenţia migrarea blocurilor de PDMS la suprafaţa filmelor şi morfologia acestora, au fost realizate imagini AFM de suprafaţă şi de profunzime pentru câteva din filmele obţinute din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS studiate. Imaginile au fost realizate numai pentru faţa *b* pentru care din rezultatele FTIR-ATR şi măsurătorile unghiului de contact a rezultat ca fiind cea mai bogată în PDMS. Imaginile obţinute sunt prezentate în figura II.31 şi II.32.

Din analiza imaginilor prezentate în aceste figuri se constată în primul rând faptul că amestecul PVC/PCL se caracterizează printr-un grad mare de omogenitate, fapt care confirmă compatibilitatea PVC cu PCL şi faptul că PCL acţionează ca plastifiant al PVC (Figura II.31a). Pentru acest amestec nu există o diferenţă sensibilă între morfologia suprafeţei şi cea de profunzime.

Introducerea bloccopolimerilor în compoziţia amestecurilor face ca acestea să devină heterogene, fapt datorat incompatibilităţii PVC şi PCL cu PDMS. Pentru aceeaşi masă moleculară a blocului PCL, creşterea conţinutului de bloccopolimeri are ca rezultat o creştere a gradului de heterogenitate a amestecurilor (Figura II.31b şi c). Pentru amestecurile cu acelaşi conţinut de bloccopolimeri, gradul de heterogenitate se reduce odată cu creşterea masei moleculare a blocurilor de PCL (Figurile II.32a şi b).

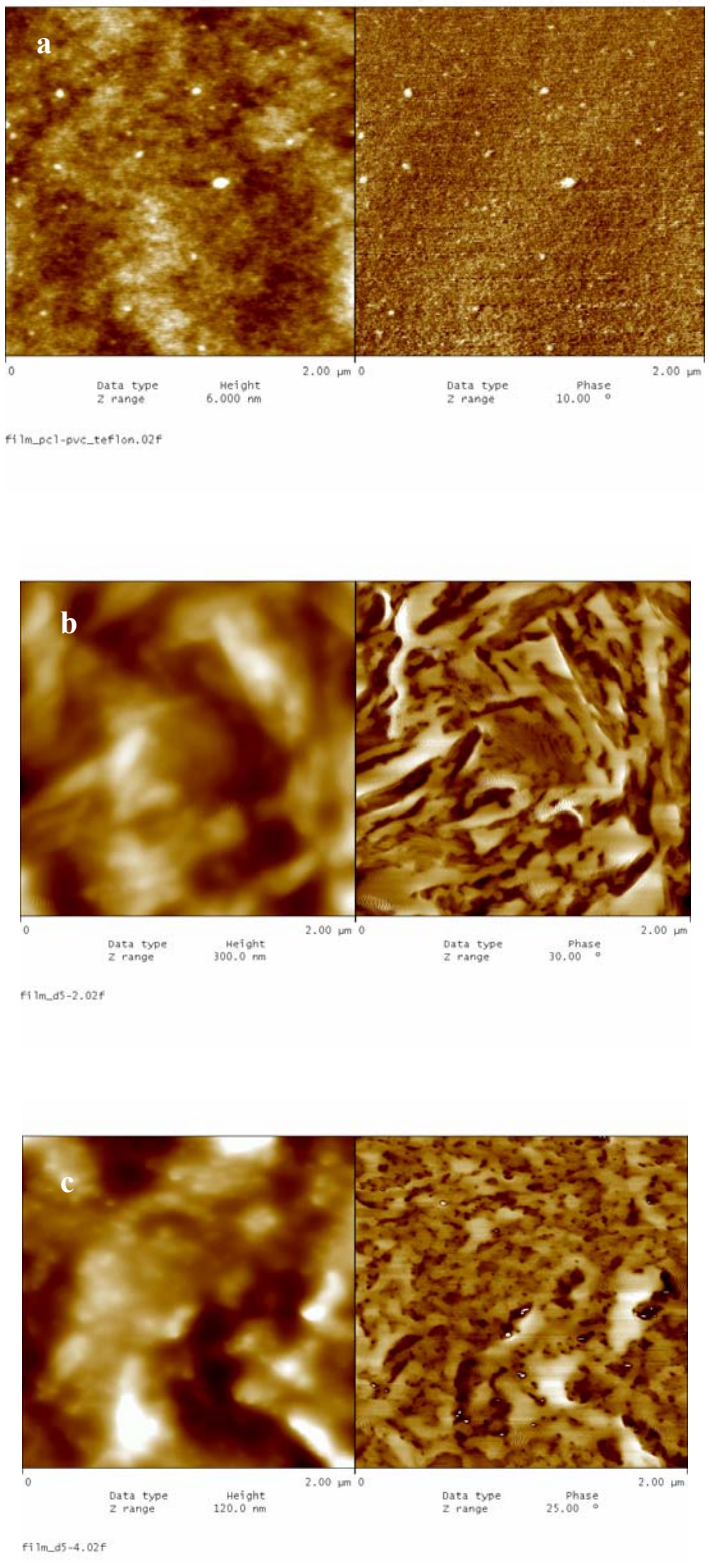


Figura II.31. Imaginile AFM de suprafaţă (stânga) şi de profunzime (dreapta) realizate pentru probele D_0-0 (a), D_5-2 (b) şi D_5-4 (c)

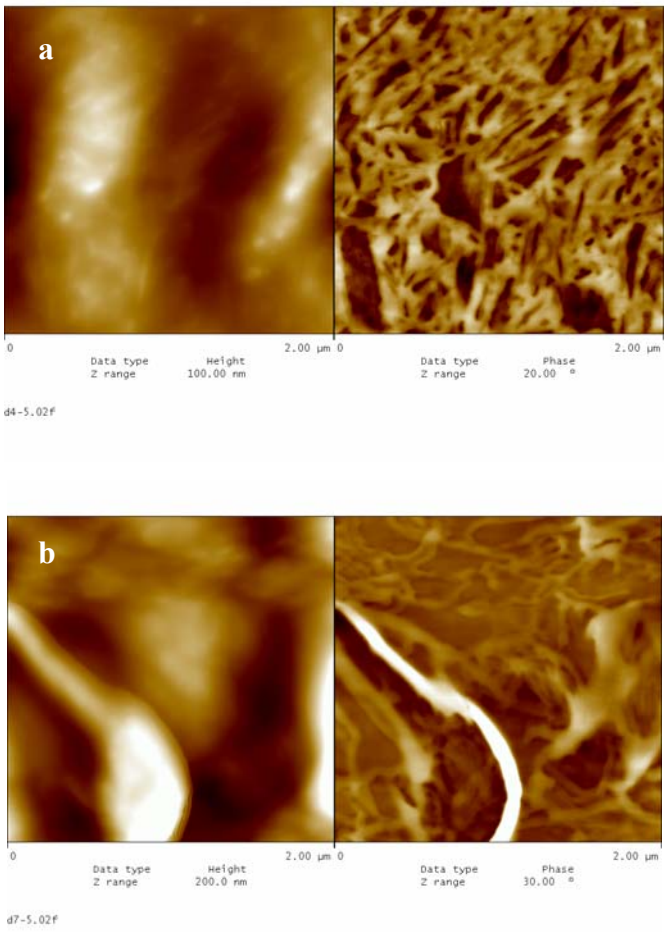


Figura II.32. Imaginile AFM de suprafaţă (stânga) şi de profunzime (dreapta) realizate pentru probele D_4-5 (a) şi D_7-5 (b)

La toate amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS analizate prin AFM, imaginile obţinute arată faptul că morfologia de profunzime a filmelor este total diferită de cea a suprafeţei acestora, fapt ce confirmă tendinţa de migrare a blocurilor PDMS către suprafaţa filmelor.

II.1.3.1.2.5. Încercări mecanice[243,244]

Pentru a obţine informaţii asupra proprietăţilor mecanice o parte din filmele obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost analizate din punct de vedere al comportării la tracţiune. Pentru a avea termen de comparaţie, testului de comportare la tracţiune i-au fost supuse şi filme obţinute, numai din PVC şi din amestecul PVC/PCL (60/40). Pentru toate probele analizate s-au înregistrat diagrame sarcină-alungire şi s-au calculat modulul de elasticitate la tracţiune (modulul lui Young), rezistenţa şi alungirea la rupere. Rezultatele obţinute sunt prezentate în figurile II.33 şi II.34 şi în tabelul II.14.

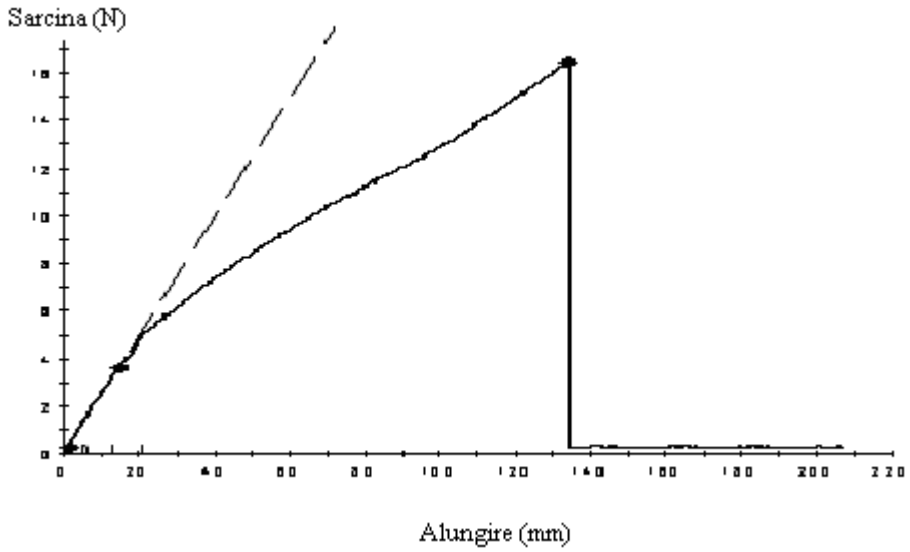


Figura II.33. Diagrama sarcină-alungire pentru amestecul PVC/PCL

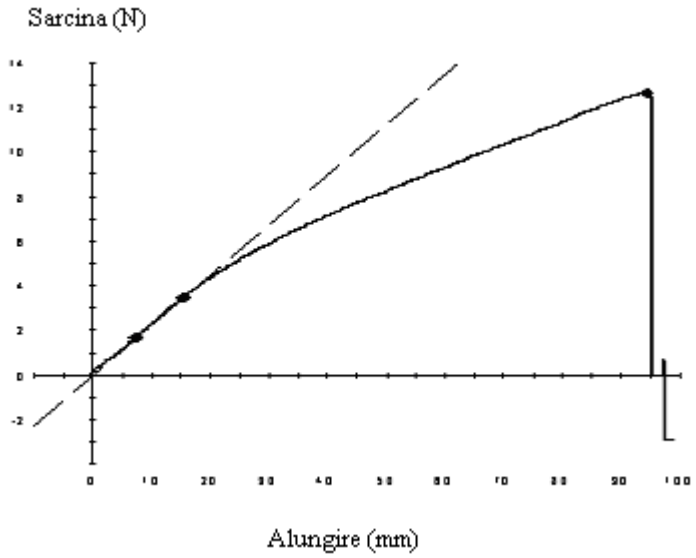


Figura II.34. Diagrama sarcină-alungire pentru amestecul D_5-1

Analiza diagramelor sarcină-alungire prezentate în figurile II.33 şi II.34 evidenţiază că, atât pentru amestecul PVC/PCL cât şi pentru amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS, comportarea la tracţiune corespunde amestecurilor plastifiate pe bază de PVC.

Tabel II.14. Caracteristicile mecanice ale probelor analizate

	PCL, %	**Modulul lui Young (MPa)**	**Rezistenţa la rupere (MPa)**	**Alungirea la rupere (%)**
PVC	-	800	17	30
D_0-0	40	25	20	447
D_2-1	36,67	17	13	324
D_2-3	30,03	24	15	425
D_2-5	29,38	44	15	485
D_5-1	38,00	14	13	400
D_5-3	34,00	18	13	477
D_5-5	30,00	44	18	488
D_7-1	37,78	5	17	443
D_7-3	36,05	6	12	450
D_7-5	33,42	7	11	544

Rezultatele prezentate în tabelul II.14 confirmă faptul că toate amestecurile analizate au o comportare la tracţiune caracteristică amestecurilor plastifiate pe bază de PVC. Această afirmaţie se bazează pe faptul că pentru toate amestecurile analizate modulul de elasticitate este cu mult mai mic iar alungirea la rupere cu mult mai mare decât valorile aceloraşi caracteristici corespunzătoare probei martor (PVC). Creşterea proporţiei de PCL total are ca rezultat atât creşterea modulului de elasticitate cât şi a alungirii la rupere a amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS analizate. Rezistenţa la rupere a amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS are valori apropiate de ale PVC neplastifiat şi nu este influenţată sensibil de conţinutul total de PCL din amestecuri.

*
* *

S-au analizat posibilităţile de utilizare ale dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca agenţi modificatori de suprafaţă ale amestecurilor de polimeri.

Pentru a evidenţia posibilitatea utilizării ca modificatori de suprafaţă a amestecurilor de polimeri, plecând de la un amestec PVC/PCL (60/40) s-au realizat 35 de amestecuri în care o parte din PCL (4, 8, 12, 16 şi 20%) a fost înlocuită cu dibloccopolimerii sintetizaţi. Amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sub formă de filme, obţinute prin turnare din soluţie au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroşu, măsurarea unghiului de contact, calorimetrie diferenţială, microscopie de forţă atomică şi încercări mecanice.

Spectrele în infraroşu (FTIR-ATR) înregistrate pentru ambele feţe ale filmelor realizate au evidenţiat tendinţa blocurilor de PDMS de a migra la suprafaţa în contact cu aerul în timpul formării filmelor. La această compoziţie s-a ajuns ca rezultat al comparării intensităţilor relative ale peak-urilor caracteristice fiecărui tip de polimer prezent în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

Tendinţa de migrare la suprafaţa filmelor a blocurilor de PDMS a fost confirmată de măsurătorile unghiului de contact făcute cu picături de apă şi α-bromonaftalen. Aceste măsurători au dovedit că suprafeţele filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au caracteristici apropiate de cele specifice PDMS şi că indiferent de lichidul folosit, valorile unghiului de contact că liofilia suprafeţei filmelor analizate creşte odată cu creşterea proporţiei de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.

Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere, temperatura de topire, entalpia de topire) şi morfologice (gradul de cristalinitate) stabilite folosind calorimetria diferenţială au dovedit că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt materiale multifazice în care coexistă o fază omogenă de PVC plastifiat cu PCL. O fază de bloccopolimer PCL-b-PDMS în care intră domenii amorfe şi cristaline constituite din blocuri de PDMS şi PCL şi o fază de PCL preponderent cristalină. Modul în care variază caracteristicile termice şi morfologice ale amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS este complex şi depinde de proporţia de bloccopolimeri şi de masa moleculară a blocurilor de PCL.

Imaginile AFM evidenţiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt heterogene şi că gradul de heterogenitate creşte odată cu creşterea proporţiei de PDMS din aceste amestecuri.

Caracteristicile de tracţiune evidenţiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS au o comportare apropiată de cea a PVC plastifiat cu PCL.

II.1.3.2. UTILIZAREA BLOCCOPOLIMERILOR PCL-PDMS CA STABILIZATORI AI EMULSIILOR DE TIP ULEI-ULEI

Interesul crescut acordat bloccopolimerilor se datorează şi proprietăţilor unice asociative pe care aceştia le prezintă în soluţie, ca o consecinţă a structurii lor moleculare. Micelizarea bloccopolimerilor într-un solvent selectiv pentru unul dintre blocuri este un aspect tipic al proprietăţilor lor coloidale. Când un bloccopolimer este dizolvat într-un lichid, care este un solvent bun din punct de vedere termodinamic pentru unul din blocuri şi precipitant pentru celălalt, lanţurile moleculare ale copolimerului se pot asocia reversibil pentru a forma agregate micelare. Micelele sunt constituite dintr-un miez, format de blocul insolubil, înconjurat de o margine formată de blocul solubil. Aceste micele sunt de regulă sferice dar în condiţii determinate îşi pot schimba forma [32].

Fenomenul de micelizare apare în soluţii diluate ale copolimerilor bloc într-un solvent selectiv la o anumită temperatură, peste o anumită concentraţie numită concentraţie critică micelară (CMC) care este, de asemenea, numită şi concentraţie critică de asociere a micelelor polimerice [32,256].

Sistemele micelare bloccopolimerice pot fi obţinute de regulă prin două procedee. Prima metodă constă în dizolvarea bloccopolimerului într-un solvent comun pentru ambele blocuri urmată de modificarea unor condiţii cum ar fi temperatura sau compoziţia solventului. Acest lucru se poate realiza prin adăugarea graduală a unui precipitant pentru unul din blocuri, eventual urmată de eliminarea solventului comun. Ca alternativă, sunt recomandate tehnici de dializă prin care solventul comun este înlocuit gradual de solventul selectiv. Prin cea de-a doua metodă copolimerul bloc este direct dizolvat intr-un solvent selectiv, soluţia micelară fiind obţinută ca urmare a tratamentului termic, eventual sub agitare ultrasonica [256,257].

Obţinerea micelelor prin dizolvarea directă a copolimerului în solventul selectiv, în general nu este o tehnică cu foarte mare aplicabilitate. Formarea micelelor va depinde de morfologia bifazică a probei de copolimer ca şi de capacitatea de interacţiune a solventului respectiv cu copolimerul utilizat. Pentru a se atinge starea de echilibru într-un timp rezonabil, este necesar ca solventul selectiv să determine şi o umflare puternică a blocurilor insolubile.

Obţinerea micelelor prin tehnica dializei, utilizată pentru prima dată de Tuzar şi Kratochvil[258], este de preferat, mai ales în mediul apos. Chiar dacă formarea unor agregate de mari dimensiuni poate fi evitată prin această tehnică, nu se poate evita complet posibilitatea „îngheţării" unui anumit echilibru unimer-micele, mai ales dacă se formează micele cu miez

vitros, în anumite condiţii de temperatură şi/sau la o anumită compoziţie solvent/ non-solvent. Astfel, la micelizarea prin tehnica dializei a unui bloccopolimer care prezintă o polidispersitate din punct de vedere al compoziţiei sau al masei moleculare, vor rezulta sisteme micelare care de asemenea prezintă o anumită polidispersitate din punct de vedere al dimensiunii micelelor, numărului de agregate sau compoziţiei acestora.

Un exemplu tipic de micelă obţinută dintr-un bloccopolimer este redat în figura II.34.

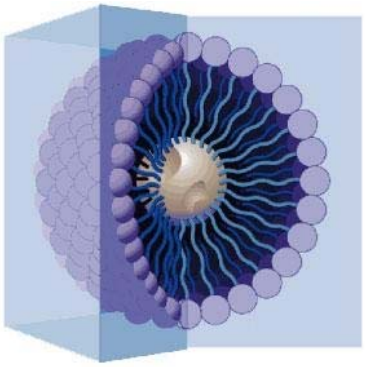


Fig. II.34. Autoasamblarea unui dibloccopolimer în micele

Dimensiunea şi masa micelelor formate de bloccopolimeri se pot determina prin tehnici de difracţie şi tehnici de caracterizare hidrodinamică. În practică se determină raza hidrodinamică (R_h) prin tehnici de difracţie dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering – DLS). Dacă se consideră micelele ca având formă echivalentă sferelor din punct de vedere hidrodinamic, utilizând relaţia Stokes-Einstein[32] (Ecuaţia II.8) se poate calcula R_h din relaţia coeficientului de difuzie translaţional, extrapolat pentru diluţie infinită:

$$R_h = \frac{kT}{6\eta\pi D_0} \qquad \text{(II.8)}$$

în care: k este constanta lui Boltzman, T – temperatura (K), η - vâscozitatea şi D_0 – diluţia.

Valoarea R_h se mai poate determina prin SEC, utilizând aşa numita tehnică a calibrării universale. În cazul general, după cum au demonstrat Tuzar şi Kratochvil[258], tehnica difracţiei statice a luminii (Static Light Scattering – SLS), ar conduce, (dacă micelele şi unimerii sunt simultan prezenţi) la determinarea unei mase moleculare gravimetrice aparente, definită prin ecuaţia II.9:

$$M_w^{app} = M_w^{(u)} + M_w^{(m)}(1-x) \qquad \text{(II.9)}$$

în care u şi m corespund unimerilor, respectiv micelelor, iar x reprezintă fracţia de monomer.

Din moment ce masa moleculară a monomerului este cunoscută, fracţia acestuia se poate determina prin tehnici de ultracentrifugare sau SEC, se poate chiar considera concentraţia unimerilor neglijabilă.

Pentru copolimerii care au o compoziţie heterogenă şi ale căror blocuri prezintă diferenţe semnificative ale indicilor de refracţie, SLS oferă numai o masă aparentă. Valorile tipice ale maselor molare ale unimerilor se situează în intervalul 10^3-10^5, iar cele ale micelelor se situează în intervalul 10^6-10^8 g/mol.

O mare varietate de bloccopolimeri sunt acum disponibili fiind utilizaţi în numeroase aplicaţii industriale sau chimice bazate pe activitatea de suprafaţă sau cea micelară ca urmare a combinaţiilor unice de proprietăţi pe care le oferă. Astfel numeroşi bloccopolimeri pot fi utilizaţi ca emulgatori, stabilizatori în tehnologia latexului, stabilizarea emulsiilor de tip apă/ulei sau ulei/ulei precum şi pentru stabilizarea dispersiilor solide într-un lichid [32,257,259].

Micelizarea copolimerilor bloc şi eficacitatea acestora pentru stabilizarea emulsiilor sunt larg tratate in literatură[32]. Copolimerii bloc nu sunt stabilizanţi doar a emulsiilor de tip apă/ulei şi ulei/apă ci şi a emulsiilor non-apoase de tip ulei/ulei, ce au la baza doi solvenţi organici nemiscibili, pentru care copolimerii joacă un rol de stabilizant steric. Conceptul emulsiilor de tip ulei/ulei s-a extins în ultimul timp şi asupra sistemelor care conţin una din faze (faza continuă sau faza dispersată) sau chiar doua faze polimerizabile. Stabilitatea unor astfel de tipuri de emulsii poate fi asigurata de formarea in situ a copolimerilor bloc sau grefaţi sau prin introducerea în sistem a unor copolimeri bloc ce conţin o secvenţă de PDMS şi o altă secvenţă, miscibila selectiv cu faza dispersă, cum ar fi de exemplu PCL

Plecând de la cele menţionate în cadrul studiului având ca obiect evidenţierea posibilităţii de utilizare a bloccopolimerilor sintetizaţi ne-am propus şi testarea copolimerilor acestora ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei/ulei (vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan) nefuncţionalizat), aceste emulsii putând avea utilizări in cosmetică ca urmare a biocompatibilităţii blocurilor PCL şi PDMS.

II.1.3.2.1. Obţinerea emulsiilor [260-261]

Pentru realizarea studiului a fost luat în considerare amestecul bifazic de tip vinilpirolidonă/ PDMS nefuncţionalizat (VP/PDMS).

Pentru sistemul bifazic VP/PDMS s-au determinat într-o primă etapă limitele de solubilitate, pentru a aborda apoi studiul emulsiilor de tip ulei-ulei formate de aceşti doi constituenţi şi compararea caracteristicilor în absenţa şi în prezenţa stabilizantului (copolimeri PCL-PDMS).

Pentru studiul miscibilităţii sistemului binar VP/PDMS au fost preparate mai multe probe, la care raportul volumetric al amestecurilor VP/PDMS a fost variat de la 1/99 până la 99/1. Amestecurile au fost depuse în eprubete care apoi au fost introduse în bai termostatate la trei temperaturi diferite (20, 40 şi 60°C). Se baza rezultatelor obţinute s-a trasat diagrama de fază prezentată în figura II.35[262].

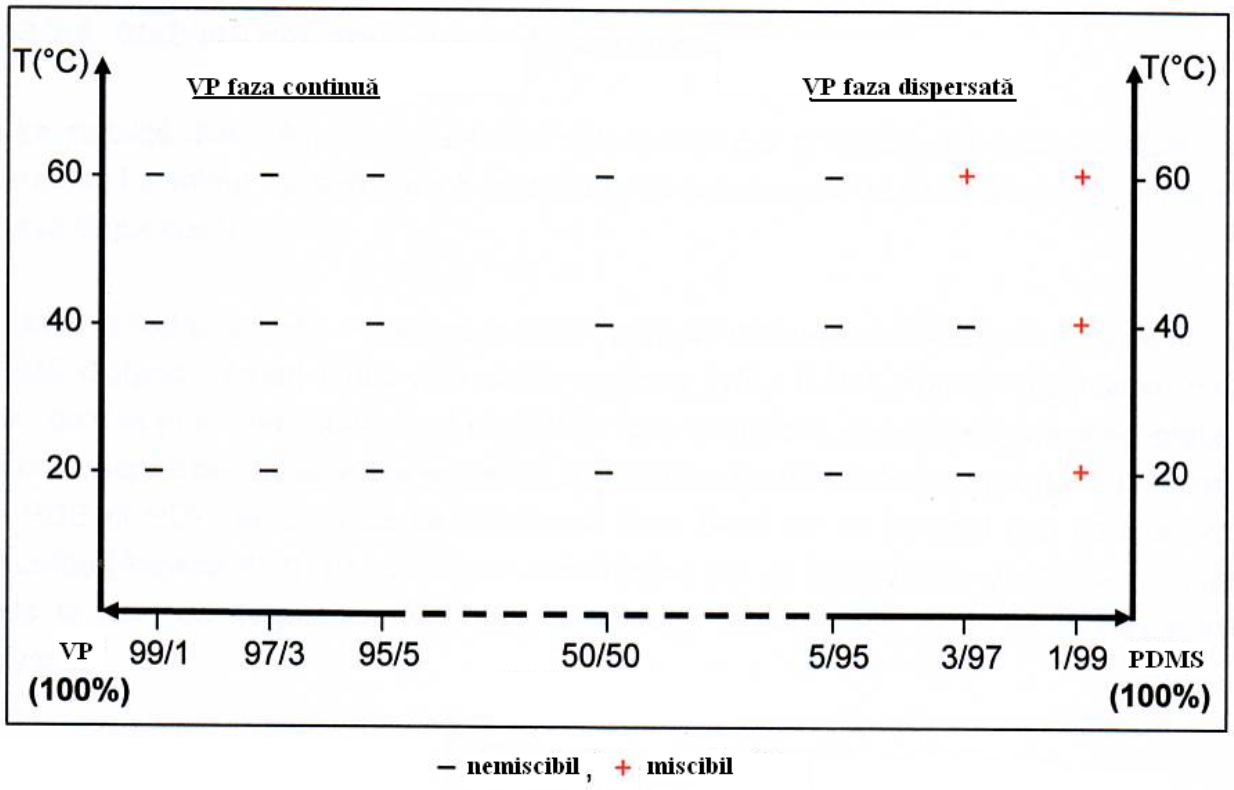


Fig. II.35 Diagrama de fază a sistemului binar VP/PDMS

Din analiza acestei diagrame se observă că la temperaturi de 20°C şi 40°C amestecul este omogen numai în cazul în care raportul VP/PDMS este de 1/99. Creşterea temperaturii la 60°C asigură creşterea la 3% a limitei de solubilitate a VP în PDMS.

Pentru a testa posibilitatea folosirii bloccopolimerilor PCL-PDMS ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei/ulei s-au realizat emulsii plecând de la un amestec VP/PDMS (20/80 v/v) în care s-au introdus cantităţi diferite (0, 1, 2, 3, 5% g) din dibloc şi tribloccopolimeri (Tabelul II.4).

Amestecurile au fost realizate prin agitare timp de 10 minute, cu o viteză de 2000 turaţii/min, folosind un agitator de tip ultraturax (Tabelul II.15).

Tabelul II.15. Compoziţia emulsiilor

Proba	Conţinutul de bloccopolimer, %
D(T)i-0	0
D(T)i-1	1
D(T)i-2	2
D(T)i-3	3
D(T)i-5	5

D-dibloccopolimeri; T-tribloccopolimeri

II.1.3.2.2. Caracterizarea emulsiilor [260-261]

Emulsiile realizate au fost caracterizate prin urmărirea stabilităţii în timp a cestora şi prin determinarea diametrului particulelor prin difracţie în lumină polarizată.

Stabilitatea emulsiilor în timp a fost apreciată prin viteza de sedimentare, exprimată prin t_{25}. Valoarea t_{25} corespunde timpului necesar pentru separarea a 25% din volumul fazei dispersate de VP.

Pentru a determina stabilitatea în timp, o parte din emulsiile realizate au fost transferate în eprubete gradate care au fost aşezate în poziţie verticală pe rastele(Figura II.36). S-a urmărit timpul după care la partea inferioară a eprubetelor se separă 25% din cantitatea de VP introdusă în amestecuri.

S-a constatat faptul că în absenţa stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore şi că, chiar pentru un conţinut de 1% din bloccopolimerii testaţi ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile şi după 3 luni de zile. Aceste rezultate confirmă posibilitatea folosirii bloccopolimerilor PCL-PDMS ca stabilizatori pentru emulsiile de tip ulei/ulei.

Diametrul particulelor a fost determinat prin difracţie în lumină polarizată, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul II.16.

Din datele prezentate în acest tabel se poate observa că pentru emulsiile preparate în absenţa stabilizatorilor s-au obţinut valori ale diametrului particulelor de 12,1 μ. Pentru emulsiile preparate în prezenţa stabilizatorilor valorile diametrului particulelor sunt mai mici decât în cazul celor fără stabilizator , în marea majoritate a cazurilor situându-se în intervalul 285-583 nm.

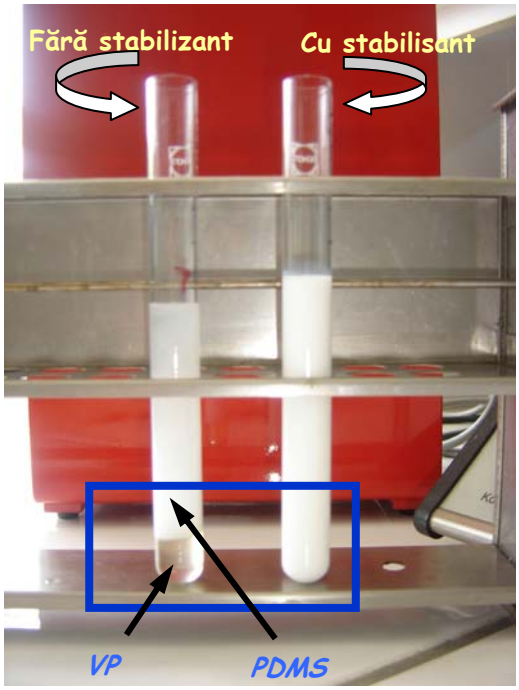


Fig. II.36. Stabilitatea emulsiilor determinată prin t_{25}

A fost studiată şi influenţa masei moleculare a blocului de PCL din structura bloccopolimerilor precum şi a proporţiei de bloccopolimer asupra diametrului particulelor. Din analiza datelor prezentate în tabelul II.16 se constată că pentru acelaşi conţinut de stabilizator în amestecuri, dibloccopolimerii asigură obţinerea de particule de dimensiuni mai mici decât cele obţinute prin adaos de tribloccopolimeri. Creşterea gradului mediu de polimerizare a blocurilor de PCL determină o creştere a diametrului particulelor din emulsiile realizate (Figura II.37).

Deşi valorile obţinute pentru diametrul mediu al particulelor sunt destul de disperse, se poate afirma totuşi că mărirea conţinutului de bloccopolimeri din amestecuri determină o scădere a diametrului particulelor şi creşterea suprafeţei particulelor din emulsiile studiate (Figura II.38).

Tabelul II.16. Diametrul particulelor pentru emulsiile VP/PDMS obţinute în absenţa şi prezenţa stabilizatorilor

Proba	% PDMS	% PCL	Diametrul particulelor (nm)	PDI
D(T)i-0			1219,04	1,000
D_2_1	61,25	38,75	132,00	0,312
D_2_3	61,25	38,75	198, 00	0,669
D_2_5	61,25	38,75	160, 00	0,550
D_3_1	61,25	38,75	191,00	0,305
D_3_3	61,25	38,75	111,00	0,647
D_3_5	61,25	38,75	256,00	0,022
D_4_1	61,25	38,75	285,20	0,301
D_4_2	61,25	38,75	354,87	0,264
D_4_3	61,25	38,75	316,27	0,249
D_4_5	61,25	38,75	251,85	0,249
D_5_1	48,51	51,48	373,20	0,243
D_5_2	48,51	51,48	476,32	0,271
D_5_3	48,51	51,48	420,00	0,301
D_5_5	48,51	51,48	618,56	0,195
D_7_1	31,81	68,18	533,02	0,211
D_7_2	31,81	68,18	633,06	0,165
D_7_3	31,81	68,18	575,90	1,000
D_7_5	31,81	68,18	1117,80	1,000
T_1_1	58,30	41,70	1142,00	1,000
T_1_2	58,30	41,70	915,45	1,000
T_1_3	58,30	41,70	637,53	0,372
T_1_5	58,30	41,70	485,64	0,568
T_2_1	54,10	45,90	753,87	1,000
T_2_2	54,10	45,90	614,5	0,442
T_2_3	54,10	45,90	852,9	1,000
T_2_5	54,10	45,90	658,47	0,833
T_3_1	78,20	21,80	489,25	0,832
T_3_2	78,20	21,80	1044,00	0,351
T_3_3	78,20	21,80	1160,00	1,000
T_3_5	78,20	21,80	810,75	0,095
T_4_1	67,10	32,90	828,30	0,158
T_4_2	67,10	32,90	728,20	0,470
T_4_3	67,10	32,90	631,33	0,230

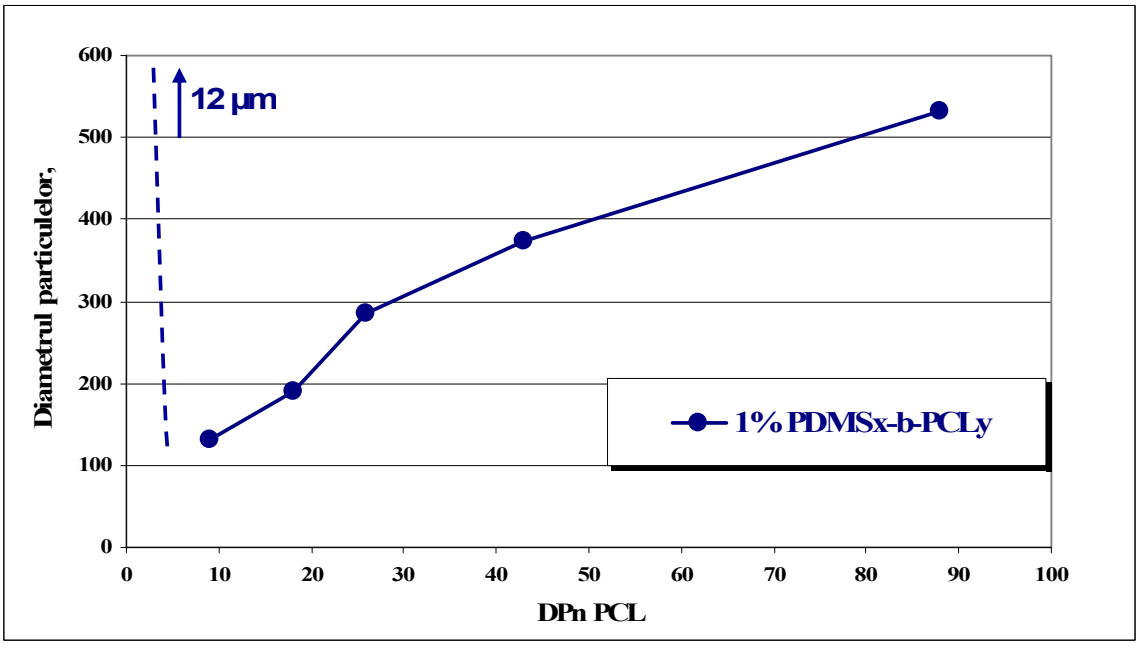


Fig. II.37.Influenţa masei moleculare a blocului PCL din dibloccopolimeri asupra diametrului particulelor

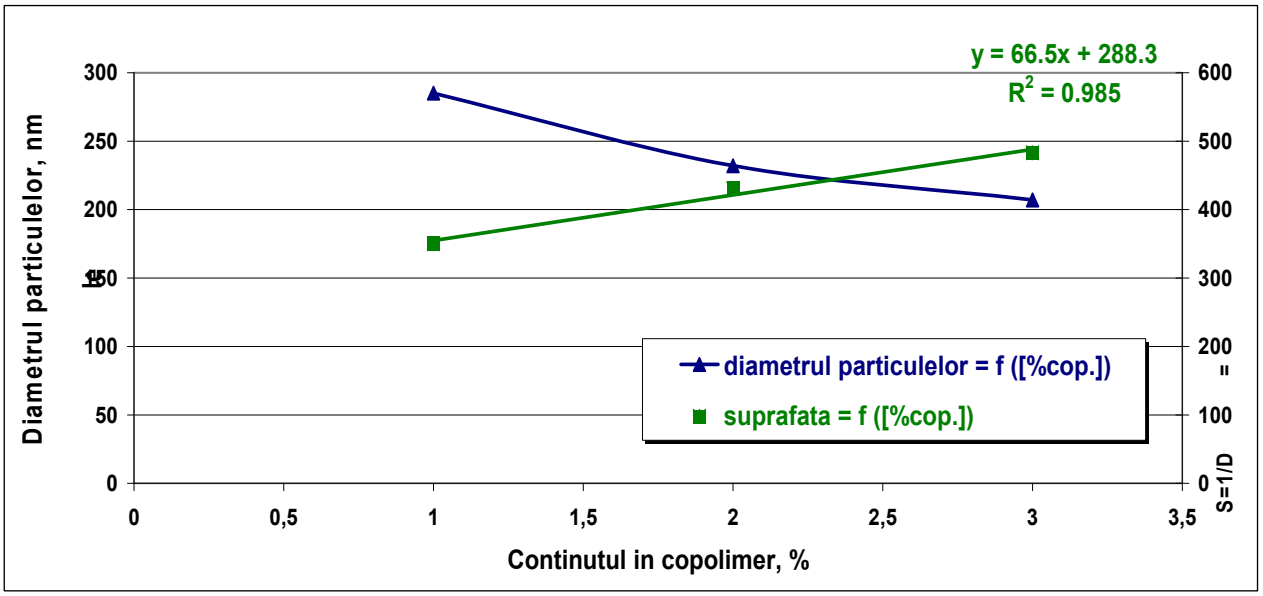


Fig. II.38. Influenţa conţinutului în copolimer asupra diametrului particulelor şi a suprafeţei acestora

*
* *

S-au analizat posibilităţile de utilizare ale bloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca stabilizatori ai unor emulsii de tip ulei-ulei, vinilpirolidonă/ PDMS nefuncţionalizat, aceste emulsii putând avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilităţii blocurilor PCL şi PDMS.

S-a constatat faptul că în absenţa stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore şi că, chiar pentru un conţinut de 1% din bloccopolimerii testaţi ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile şi după 3 luni de zile. Aceste rezultate confirmă posibilitatea folosirii bloccopolimerilor PCL-PDMS ca stabilizatori pentru emulsiile de tip ulei/ulei.

Diametrul particulelor a fost determinat prin difracţie în lumină polarizată şi s-a observat că pentru emulsiile preparate în absenţa stabilizatorilor s-au obţinut valori ale diametrului particulelor de 12,1 μ. Pentru emulsiile preparate în prezenţa stabilizatorilor valorile diametrului particulelor sunt mai mici decât în cazul celor fără stabilizator, în marea majoritate a cazurilor situându-se în intervalul 285-583 nm.

A fost studiată şi influenţa masei moleculare a blocului de PCL din structura bloccopolimerilor precum şi a proporţiei de bloccopolimer asupra diametrului particulelor. Creşterea gradului mediu de polimerizare a blocurilor de PCL determină o creştere a diametrului particulelor din emulsiile realizate iar mărirea conţinutului de bloccopolimeri din amestecuri determină o scădere a diametrului particulelor şi creşterea suprafeţei particulelor din emulsiile studiate.

II.2. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA DE COPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ FOLOSIND UN INIŢIATOR HETEROMULTIFUNCŢIONAL

Bloccopolimerii reprezintă o clasă importantă a materialelor polimerice, interesul crescut acordat acestora datorându-se proprietăţilor unice pe care le au comparativ cu homopolimerii, proprietăţi determinate de structura lor moleculară. Cercetarea în domeniul acestor materiale necesită o dezvoltare continuă a noi tipuri de polimeri cu structură bine definită şi a noi tehnici de sinteză a acestora. Este bine cunoscut faptul că cumularea combinaţiilor dorite de proprietăţi fizice, chimice, mecanice şi reologice, ce nu poate fi asigurată de homopolimeri, pot fi obţinute prin sinteza de blocccopolimeri, copolimeri grefaţi sau alte tipuri de copolimeri, cum ar fi cei arhitectură complexă[1].

Progrese importante în sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă s-au realizat utilizând diferite tehnici de polimerizare controlată (polimerizare coordinativă, polimerizare cationică controlată, polimerizare radicalică controlată etc.) precum şi polimerizarea anionică, fapt care a permis sinteza de copolimeri cu structuri sub forma de pană, palmier, halteră, dendrimeri legaţi de blocuri liniare, copolimeri ciclici etc. Cuplarea a trei sau patru polimeri în aceeaşi moleculă oferă avantajul combinării diferitelor proprietăţi într-un singur compus macromolecular. Arhitectura complexă a acestor copolimeri asigură proprietăţi interesante ce nu pot fi întâlnite la copolimeri liniari având compoziţii si mase moleculare similare[1-3].

Într-un copolimer bloc cu arhitectură complexă se pot combina secvenţe rigide cu secvenţe flexibile, blocuri hidrofobe cu blocuri hidrofile, cele din urmă fiind de natură ionică sau neionică. In ceea ce priveşte proprietăţile stării solide, se poate menţiona că este posibilă combinarea secvenţelor amorfe cu cele cristaline, a celor anizotropice cu cele omogene [39-42].

Sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă a fost realizată prin diferite tehnici de polimerizare, utilizând metode diferite. Cele mai utilizate metode sunt reacţiile de cuplare ale polimerilor vii cu clorosilani, divinilbenzen, derivaţi de difeniletilenă şi utilizarea iniţiatorilor multifuncţionali. Gama largă de metode de sinteza a copolimerilor stea au contribuit la obţinerea de structuri cu arhitecturi şi compoziţii diferite dar nu sunt adaptate tuturor monomerilor ce au naturi chimice diferite si polimerizează prin diferite mecanisme[5].

Pentru a înlătura aceste inconveniente s-a trecut la utilizarea iniţiatorilor heteromultifuncţionali (de asemenea cunoscuţi sub numele de iniţiator dual sau «double-headed initiator» în cazul iniţiatorilor heterobifuncţionali) [1-5]. Copolimerii stea de tip "miktoarm" prezintă proprietăţi interesante atât în stare solidă cât şi soluţie ca urmare a arhitecturilor unice pe care le posedă. Sinteza copolimerilor plecând de la monomeri ce polimerizează prin mecanisme diferite întâmpină şi acum numeroase dificultăţi şi constrângeri. Sinteza de copolimeri stea prin metoda iniţiatorului heteromultifuncţional constituie o cale potrivită de a înlătura o parte din aceste dificultăţi.

Un iniţiator heteromultifuncţional este o substanţa mic moleculara capabilă să iniţieze polimerizarea a doi sau mai mulţi monomeri ca urmare a grupelor funcţionale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcţionale pot iniţia independent şi selectiv doua tipuri de polimerizare diferite (anionică, cationică, radicalică controlată etc.) în etape succesive sau in aceeaşi etapă, fără a fi necesare etape intermediare de funcţionalizare [99-112].

Acest procedeu de sinteză a permis obţinerea de copolimeri bloc sau stea prin diferite mecanisme de polimerizare într-o maniera simplă şi eficace. Natura si numărul centrelor active sau grupelor funcţionale determina numărul şi natura braţelor acestor copolimeri stea[126-138].

Dată fiind noutatea acestui domeniu s-a realizat sinteza de copolimeri stea de tip "miktoarm" PCL-PS-PLLA, plecând de la un nou iniţiator heteromultifuncţional.

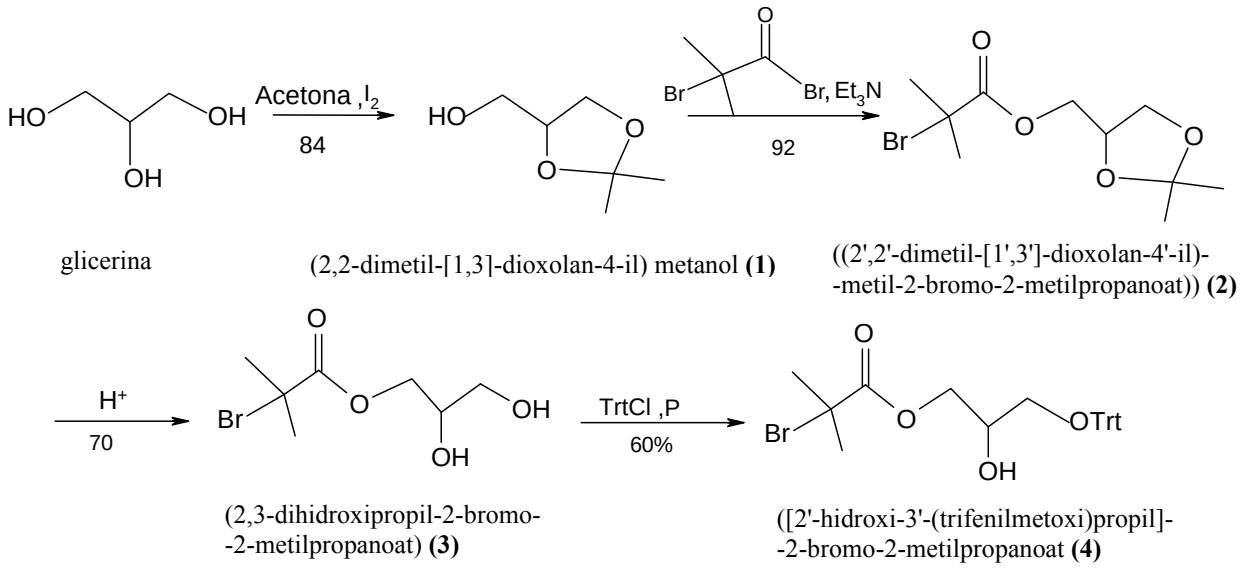
II.2.1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA INIŢIATORULUI HETEROMULTIFUNCŢIONAL[263]

S-a realizat sinteza unui nou iniţiator heterotrifuncţional, ce conţine un atom de brom pentru a iniţia polimerizarea stirenului prin ATRP şi două grupări hidroxilice, una din ele fiind la început protejată, capabile sa iniţieze polimerizarea anionică coordinativă a ε-caprolactonei şi L-lactidei.

Substanţa de plecare aleasă pentru sinteza acestui iniţiator a fost glicerina (1,2,3-propantriol) datorită costului redus al acesteia. Aceasta prezintă trei grupări hidroxilice care prin etape succesive de protejare / deprotejare a permis obţinerea iniţiatorului heteromultifuncţional în patru etape (Schema II.2):

- protejarea a două grupări hidroxilice a glicerinei sub formă de acetal;
- esterificarea grupării hidroxilice rămasă liberă cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil;
- deprotejarea acetalului;
- protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil.

Acest iniţiator heterotrifuncţional prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL în prezenţa octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum şi un atom de brom legat de un atom de carbon terţiar capabil să iniţieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.



Schema II.2. Schema reacţiei de sinteză a iniţiatorului heterotrifuncţional

Iniţiatorul heterotrifuncţional sintetizat precum şi produşii intermediari de sinteză au fost caracterizaţi din punct de vedere al structurii chimice folosind ca metodă de caracterizare rezonanţa magnetică nucleară (^{1}H-RMN).

II.2.1.1. PROTEJAREA A DOUĂ GRUPĂRI HIDROXILICE ALE GLICERINEI SUB FORMĂ DE ACETAL

Prima etapă a sintezei iniţiatorului heteromultifuncţional şi anume protejarea a două grupări hidroxilice ale glicerinei a fost realizată prin reacţia acesteia cu acetona, utlizându-se ca şi catalizator iodul. Atât glicerina cât şi acetona folosite în reacţie au fost anhidre, fiind păstrate pe site moleculare. Prezenţa apei este de nedorit pentru ca ar deplasa echilibrul reacţiei în sensul deprotejării acetalului format. S-a utilizat un raport masic glicerină/iod de 10/1[264,265].

Compusul **1** a fost sintetizat conform următoarei proceduri: 7.5 g (81.44 mmol) de glicerină au fost dizolvate în 300 ml de acetonă intr-un balon cu fund rotund de 500 ml. În această soluţie a fost adăugată o cantitate catalitică de iod (0.75 g, 2.95 mmol) şi amestecul a fost lăsat sub agitare la temperatura camerei timp de cinci zile. Amestecul de reacţie a fost concentrat prin distilarea acetonei la presiune redusă şi dizolvat în acetat de etil. A fost realizată apoi o extracţie cu o soluţie 10% de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) şi soluţie saturată de clorură de sodiu (NaCl). Faza organică a fost uscată pe sulfat de magneziu ($MgSO_4$) şi concentrată la presiune redusă pana la obţinerea unui ulei incolor (9 g, 68.1 mmol, randament 84%).

Sinteza compusului **1** a fost confirmată prin spectroscopia ^{1}H-RMN, spectrul caracteristic (2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-il) metanolului fiind prezentat în figura II.39. Atribuirea peak-urilor pentru (2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-il) metanol, aşa cum reiese din figura II.32, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,80 (*t*, 1H, ^3J=7, H_a–C(5)) şi 4,04 (*t*, 1H, ^3J=7, H_b–C(5)), 2. 4,24 (*m*, 1H, H-C(4)) 3. 3,60 (*dd*, 1H, ^2J=11.6; ^3J=5.2, H_a–C(H_b-OH)) şi 3,74 (*dd*, 1H, ^2J=11.6; ^3J=3.6, H_b–C(H_a-OH)), 4. 1,44 (*s*, 3H, CH_3), 5. 1,37 (*s*, 3H, CH_3).

Spectrul ^{1}H-RMN prezintă peak-urile caracteristice tuturor protonilor din moleculă, dintre care evidenţiem singletele corespunzătoare protonilor grupării protectoare (2×CH_3) situate la 1,37 şi 1,44 ppm.

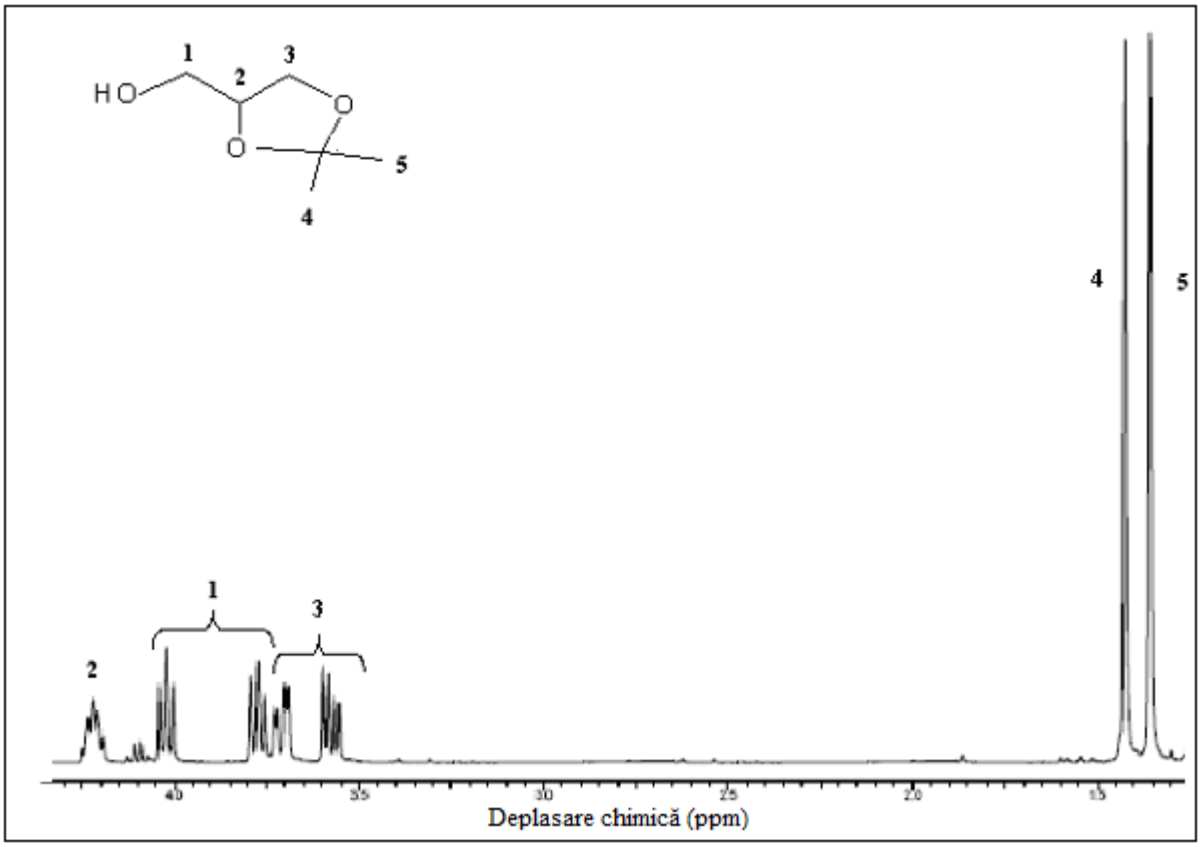


Fig. II.39. Spectru ^{1}H-RMN pentru (2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-il) metanol

II.2.1.2. ESTERIFICAREA GRUPĂRII HIDROXILICE CU BROMURA DE 2-BROMO-2-METILPROPIONIL

Esterificarea grupării hidroxilice a fost realizată în prezenţa bromurii de 2-bromo-2-metilpropionil. S-a folosit trietilamină pentru a crea un mediu bazic necesar neutralizării acidului bromhidric care se formează în urma reacţiei de esterificare, evitându-se astfel deprotejarea acetalului. S-a utilizat un raport molar acetal/ bromurii de 2-bromo-2-metilpropionil/trietilamină de 1/1/1,1[264,266].

Sinteza compusului **2:*[(2', 2'-dimetil-[1', 3']-dioxolan-4'-il)-metil-2-bromo-2-metilpropanoat]*** a fost realizată după cum urmează: o soluţie de compus **1** (9g, 68.1 mmol) şi trietilamină (10.41 ml, 74.9 mmol) în 150 ml de diclorometan (CH_2Cl_2) a fost răcită la 0°C folosind o baie de gheaţă. În această soluţie a fost adăugată picătură cu picătură bromura de 2-bromo-2-metilpropionil (8.41 ml, 68.1 mmol) după care amestecul de reacţie a fost lăsat sub agitare la temperatura camerei timp de 4 ore. Amestecul a fost filtrat pentru eliminarea sării formate (bromura de trietilamonium). A fost realizată apoi o extracţie cu o soluţie saturată de

carbonat acid de sodiu ($NaHCO_3$) şi o soluţie saturată de NaCl. Faza organică a fost uscată pe $MgSO_4$ şi concentrată prin distilarea diclorometanului la presiune redusă iar produsul obţinut a fost purificat prin cromatografie pe coloană cu silice, folosind drept eluent un amestec de acetat de etil / eter de petrol (AcOEt/EP) în raport volumetric de 1/9, obţinându-se în final un ulei gălbui (17.66 g, 62.84 mmol, randament 92 %,). Produsul obținut a fost caracterizat prin ^{1}H-RMN (figura II.40).

Spectrul ^{1}H-RMN al acestui compus evidenţiază apariţia peak-ului corespunzător protonilor grupărilor metilice ale bromurii de izopropil ($OOC(CH_3)_2Br$) la 1,94 ppm, ceea ce confirmă faptul că reacţia de esterificare a avut loc.

Atribuirea peak-urilor pentru (2',2'-dimetil-[1',3']dioxolan-4'-il)-metil-2-bromoisobutirat, aşa cum reiese din figura II.33, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,83 (*dd*, 1H, ^2J=10; ^3J=7, H_a–C(5')) şi 4,09 (*dd*, 1H, ^2J=10; ^3J=7, H_b–C(5')), 2. 4,34 (*m*, 1H, H-C(4')), 3. 4,22 (*m*, 2H, H_a şi H_b–C(OCO)), 4. 1,44 (*s*, 3H, CH_3), 5. 1,37 (*s*, 3H, CH_3), 6. 1,94 (*s*, 6H, 2xCH_3- C(2)).

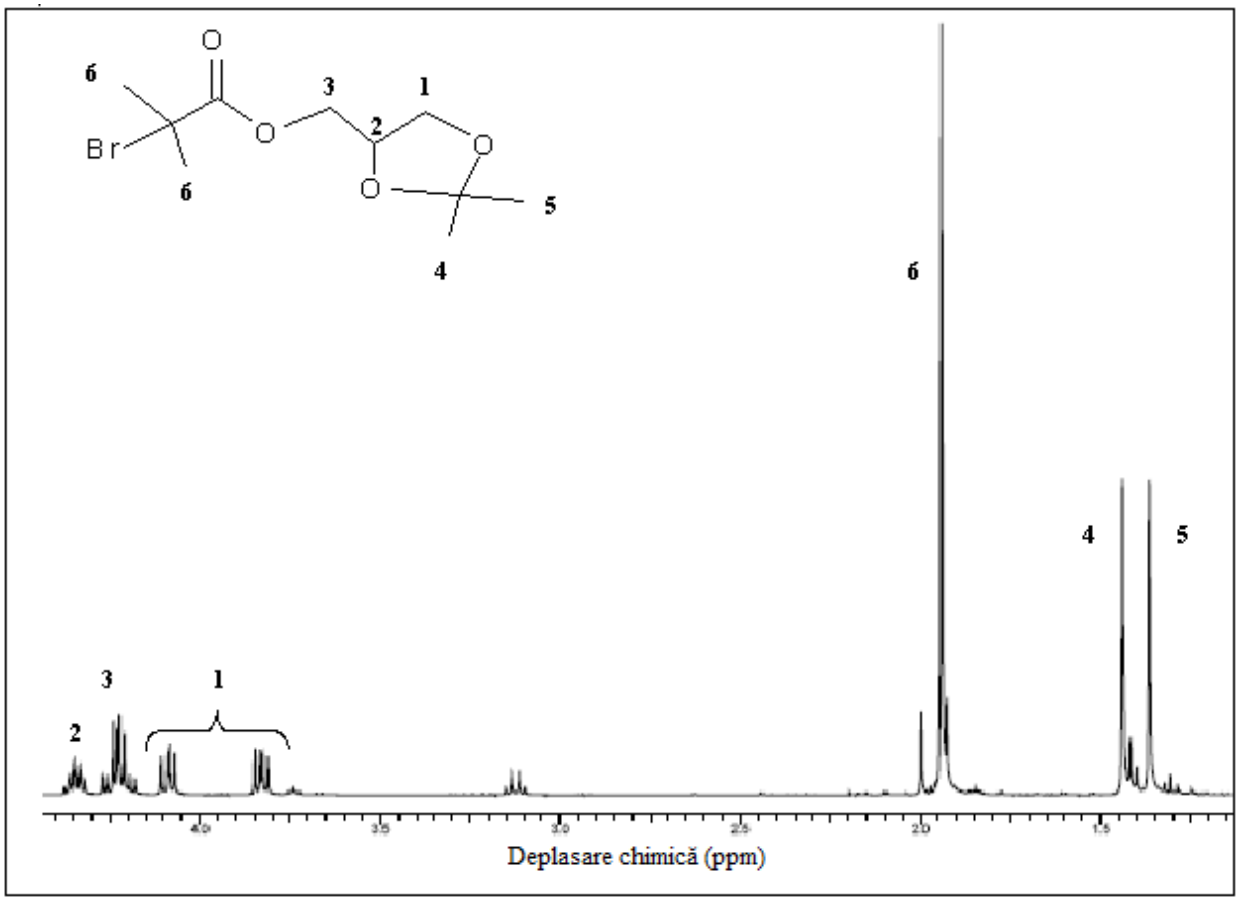


Fig. II.40. Spectru ^{1}H-RMN pentru (2',2'-dimetil-[1',3']dioxolan-4'-il)-metil-2-bromoisobutirat

II.2.1.3. DEPROTEJAREA ACETALULUI

Posibilităţile de deprotejare a acetalului sunt limitate datorită prezenţei legăturii eterice precum şi a atomului de brom labil din poziţia α a grupării carbonil. Sunt necesare condiţii de reacţie blânde şi ca urmare s-a ales deprotejarea în prezenţa unei răşini schimbătoare de ioni H^+, Dowex 50Wx8-200. S-a utilizat un raport masic acetal/răşină de 1/1. Solventul folosit a fost un amestec de THF/metanol (50/50 v/v), THF fiind necesar pentru dizolvarea acetalului iar metanolul pentru introducerea în mediul de reacţie al unui donor de protoni[207,264,267].

Sinteza compusului **3:** ***[gliceril-2-bromoisobutirat]*** a fost realizată după cum urmează: compusul **2** (17.66 g, 62.84 mmol) a fost dizolvat în 150 ml amestec de THF/metanol (50/50 v/v), într-un balon cu fund rotund. Peste acestea au fost adugate17.66 g de răşină acidă şi amestecul de reacţie a fost lăsat sub agitare la temperatura de 50°C timp de 48 h. După filtrarea şi spălarea răşinii cu metanol, filtratul a fost concentrat prin distilare la presiune redusă şi dizolvat în acetat de etil. A fost realizată apoi o extracţie cu o soluţie saturată de $NaHCO_3$ şi cu o soluţie saturată de NaCl. Faza organică a fost uscată pe $MgSO_4$ şi concentrată prin distilarea acetatului de etil la presiune redusă pentru a se obţine un ulei incolor (10.68 g, 44.3 mmol, randament 70%).

Sinteza compusului **3** a fost confirmată prin spectroscopia ^{1}H-RMN, spectrul caracteristic gliceril-2-bromoisobutiratului fiind prezentat în figura II.41. Atribuirea peak-urilor pentru gliceril-2-bromoisobutirat, aşa cum reiese din figura II.41, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,62 (*dd*, 1H, ^2J=12; ^3J=5, H_a–C(H_bOCO)) şi 3,72 (*dd*, 1H, ^2J=12; ^3J=3, H_b–C(H_aOCO)), 2. 3,97 (*m*, 1H, H–C(OH)), 3. 4,22 (*d*, 2H, ^3J=5, H_a şi H_b–C(CHOH)), 4. 1,92 (*s*, 6H, 2xCH_3), 5. 3,42 (br. *s*, 2H, 2xOH).

Din spectrul ^{1}H-RMN al acestui compus se poate observa dispariţia peak-urilor corespunzătoare protonilor grupării protectoare (2×CH_3) situate la 1,37 şi 1,44 ppm ceea ce dovedeşte faptul că deprotejarea acetalului a avut loc.

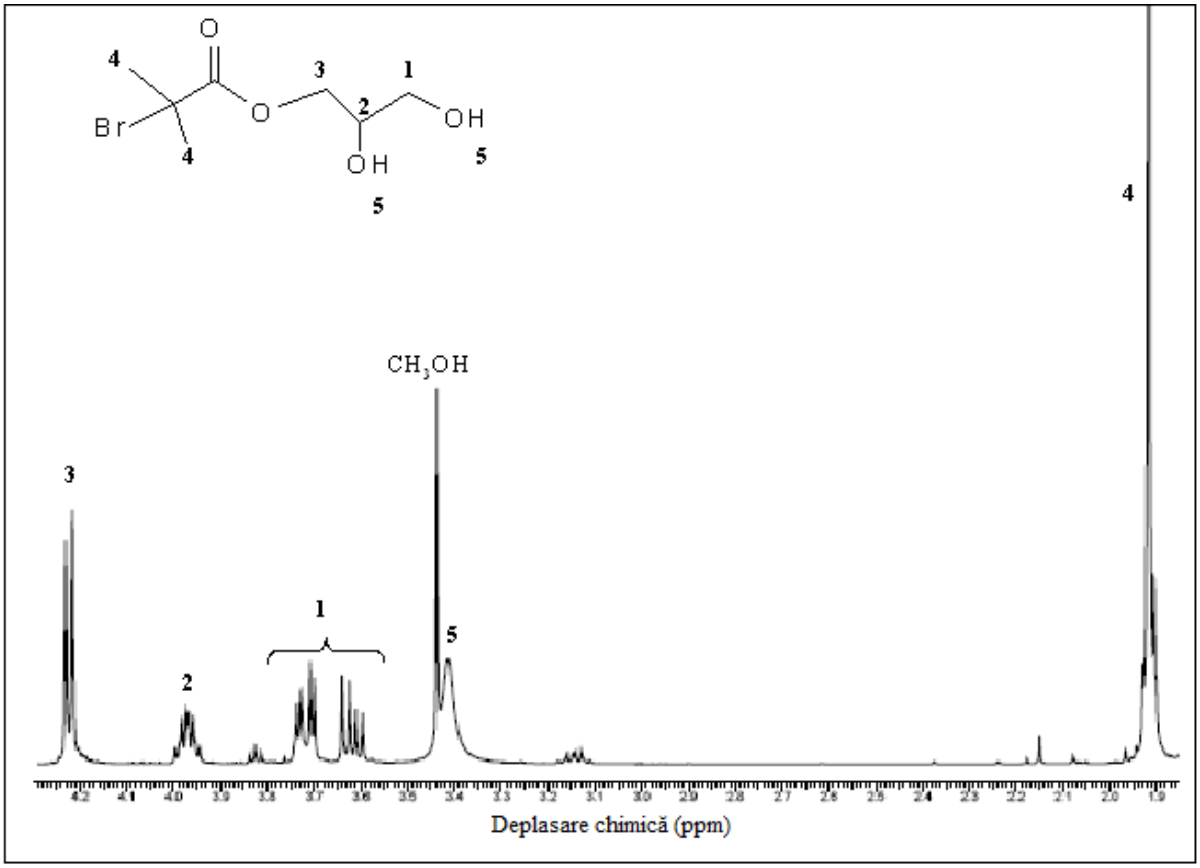
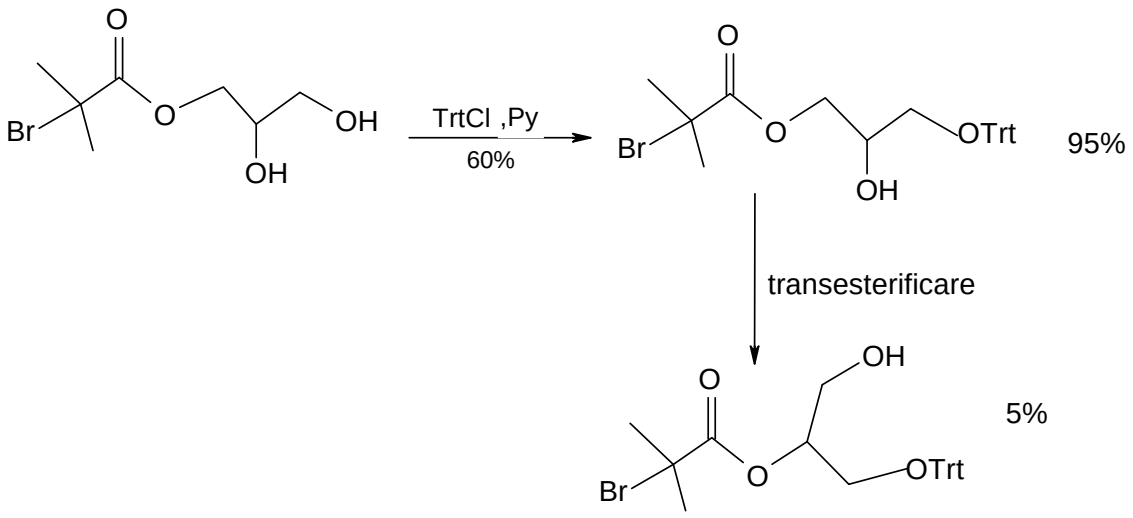


Fig. II.41. Spectru [1]H-RMN pentru gliceril-2-bromoisobutirat

II.2.1.4. PROTEJAREA SELECTIVĂ A GRUPĂRII HIDROXILICE PRIMARE CU CLORURĂ DE TRIFENILMETIL

Gliceril-2-bromoisobutiratul conţine două grupări hidroxilice în moleculă : una primară şi una secundară. Pentru protejarea selectivă a uneia din cele două grupări este necesară alegerea unui reactiv ce reacţionează preferenţial fie cu un alcool primar fie cu un alcool secundar. Pentru această etapă de protejare s-a ales trifenilclorometanul (clorura de tritil, TrtCl) acesta fiind cunoscut pentru reacţia selectivă cu alcoolii primari. Se adaugă piridină (Py) pentru a crea un mediu bazic necesar neutralizării acidului clorhidric ce se formează în urma reacţiei de protejare, evitându-se astfel ruperea legăturii esterice. In urma acestei reacţii se obţine majoritar iniţiatorul heterotrifuncţional vizat dar s-a observat şi formarea unui produs secundar ca urmare a unei

reacţii de transesterificare (Schema II.3). Aceşti produşi au putut fi izolaţi prin cromatografie pe coloană. S-a utilizat un raport molar gliceril-2-bromoisobutirat/ TrtCl /Py de 1/2/2,2[264,268,269].



Schema II.3. Schema reacţiei de transesterificare

Sinteza compusului **4:** ***[(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat*** a fost realizată după cum urmează: compusul **3** (10.68 g, 44.3 mmol) a fost dizolvat în 100 ml CH_2Cl_2, într-un balon cu fund rotund. Peste acestea au fost adăugate piridină (7.85 ml, 97.46 mmol) şi TrtCl (24.7 g, 88.6 mmol) şi amestecul de reacţie a fost lăsat sub agitare la temperatura camerei timp de 48 h. După filtrare, a fost realizată apoi o extracţie cu o soluţie de $NaHCO_3$ şi NaCl. Faza organică a fost uscată pe $MgSO_4$ iar produsul obţinut a fost concentrat prin distilarea diclorometanului la presiune redusă şi apoi a fost purificat prin cromatografie pe coloană cu silice, folosind drept eluent un amestec de acetat de etil / eter de petrol (AcOEt/EP) în raport volumetric de 1/9, obţinându-se în final un produs solid de culoare albă (12.85 g, 26.61 mmol, randament 60%).

Produsul obținut a fost caracterizat prin ^{1}H-RMN (Figura II.42). Spectrul ^{1}H-RMN al acestui compus relevă apariţia peak-urilor corespunzătoare protonilor grupărilor fenil ale trimetilfenilului ($(C_6H_5)_3C$) între 7,18 -7,40 ppm, ceea ce confirmă faptul că reacţia de protejare a grupării hidroxilice primare a avut loc.

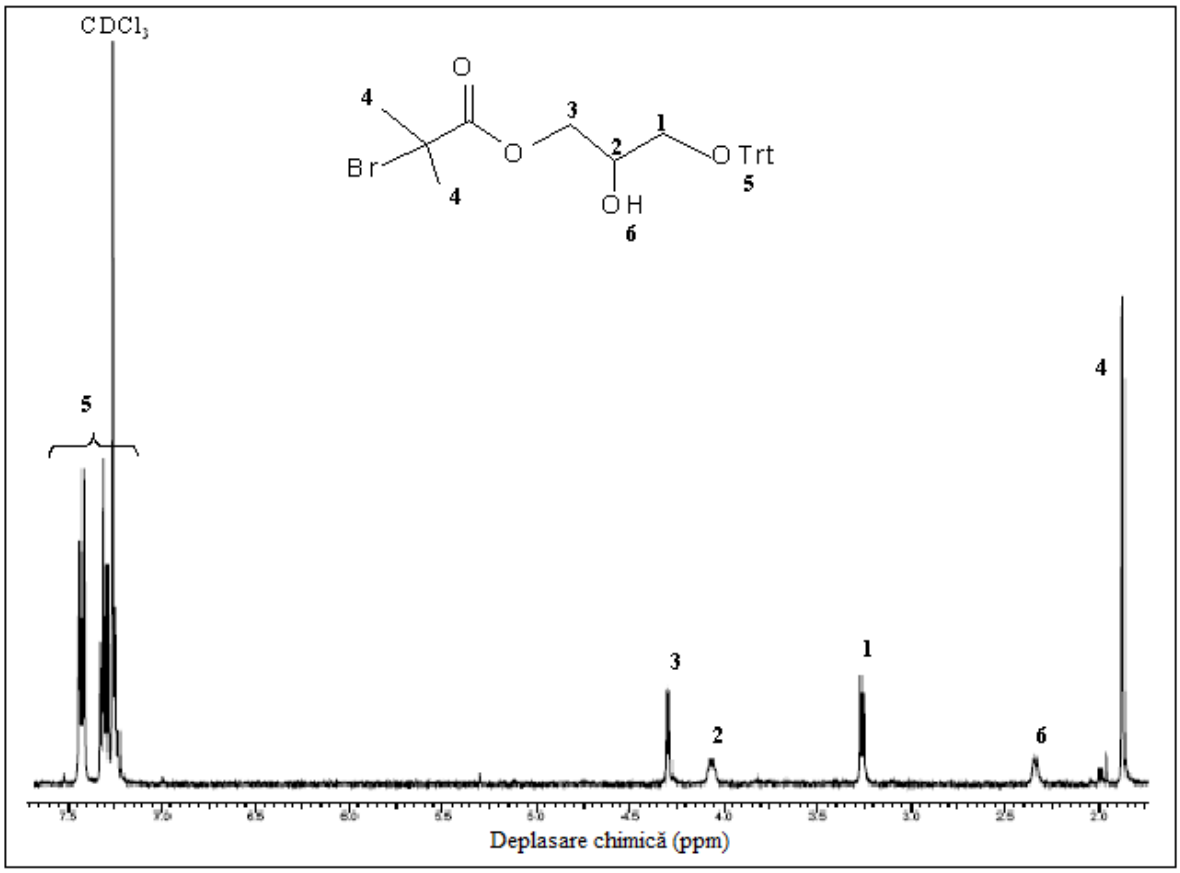


Fig. II.42. Spectru ^{1}H-RMN pentru [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat

Atribuirea peak-urilor pentru [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat, aşa cum reiese din figura II.35, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,21 (*d*, 2H, ^{3}J=5, H_a şi H_b-C(3')), 2. 4,05(*m*, 1H, H–C(2')), 3. 4,25 (*d*, 2H, ^{3}J=5, H_a şi H_b–C(1')), 4. 1,82 (*s*, 6H, 2xCH_3), 5. 7,18-7,21 (*m*, 3H, H arom), 7,24-7,28 (*m*, 6H, H arom) şi 7,38-7,40 (*m*, 6H, H arom), 6. 2,40 (br. *s*, 1H, OH), fapt ce dovedeşte că structura produsului obţinut este cea dorită. Randamentul total al reacţiei a fost de 33%.

II.2.2. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA DE COPOLIMERI STEA FOLOSIND INIŢIATORUL HETEROMULTIFUNCŢIONAL SINTETIZAT[270]

Sinteza copolimerilor stea plecând de la iniţiatorul heterotrifuncţional a fost realizată urmând următoarele etape:

- sinteza blocului PCL;
- protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL;
- deprotejarea grupării hidoxilice a iniţiatorului heterofuncţional protejată cu gruparea tritil;
- sinteza blocului PS;
- sinteza blocului PLLA.

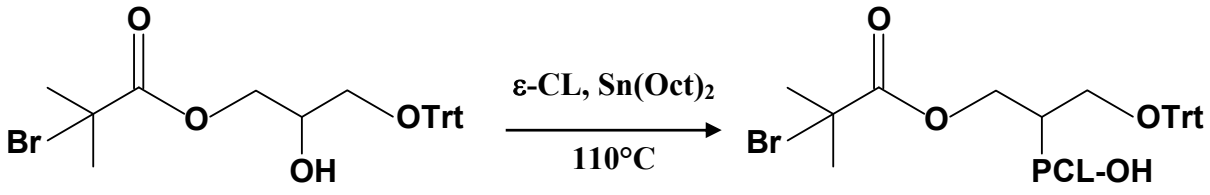
Copolimerii stea sintetizaţi precum şi cei obţinuţi în etapele intermediare de sinteză au fost caracterizaţi din punct de vedere al structurii chimice şi masei moleculare folosind ca metode de caracterizare rezonanţa magnetică nucleară (^{1}H-NMR) şi cromatografia prin excluziune sterică (SEC).

Mecanismele polimerizării anionice coordinative şi al polimerizării radicalice cu transfer de atom sunt acelaşi cu cele descrise în capitolele II.2.2 şi I.2.1.

II.2.2.1. SINTEZA COPOLIMERILOR STEA [264]

II.2.2.1.1. Sinteza blocului PCL

Blocul PCL al copolimerului stea a fost sintetizat prin polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL, iniţiată de alcoxizii de staniu formaţi in situ prin reacţia $Sn(Oct)_2$ cu gruparea OH a iniţiatorului heterotrifuncţional (Schema II.4).



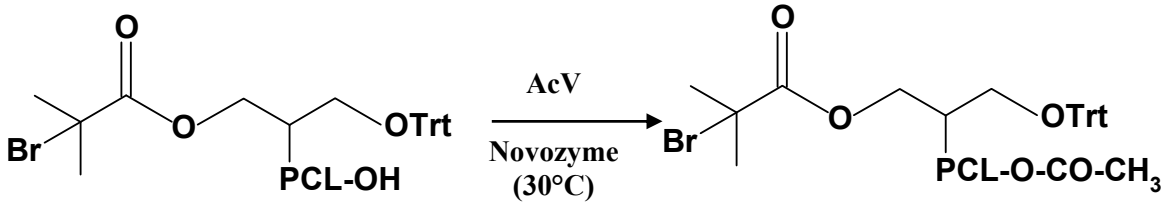
Schema II.4. Schema reacţiei de sinteza a blocului PCL

Polimerizarea s-a realizat într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, prevăzut cu agitator magnetic, sub atmosfera inertă şi anhidră. Condiţionarea tubului, condiţiile generale de sinteză şi calculele pentru determinarea cantităţilor de reactivi necesare sunt similare cu cele prezentate în capitolul I.1.1.1. Au fost sintetizați 4 astfel de polimeri (M_1-M_4, Tabel II.17).

Spre exemplificare produsul M1 (Tabelul II.17) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,2 g (0,414 mmol) de iniţiator heterotrifuncţional, uscat în prealabil la etuva de vid la temperatura camerei, 15 ml toluen anhidru şi 0,0134 ml (0,0414 mmol) $Sn(Oct)_2$. Amestecul a fost menţinut sub agitare timp de 1h, la temperatura de 110°C, sub atmosferă de azot static. După acest timp s-au adăugat amestecului 2,02 ml (18,22 mmol) de ε-CL. Monomerul s-a adăugat, de asemenea, sub curent de azot iar reacţia a continuat timp de 15 h, la temperatura de 110°C, sub atmosferă de azot static. După aceasta etapa au fost adăugaţi 2 ml de etanol pentru stoparea reacţiei. Se trece apoi la evaporarea toluenului folosind un evaporator rotativ iar polimerul este precipitat în metanol. Recuperarea acestuia s-a făcut prin filtrare după care polimerul a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.2.2.1.2. Protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL

Protejarea grupării hidroxilice localizate la extremitatea lanţului de PCL a fost realizată printr-o reacţie de transfer în prezenţa acetatului de vinil (AcV) (Schema II.6). Această etapă de protejare intermediară este necesară pentru a se evita polimerizarea anionică coordinativă a lactidei plecând de la această grupare funcţională, blocul PLLA urmând a fi sintetizat plecându-se doar de la gruparea hidoxilică obţinută în urma deprotejării tritilului[271].

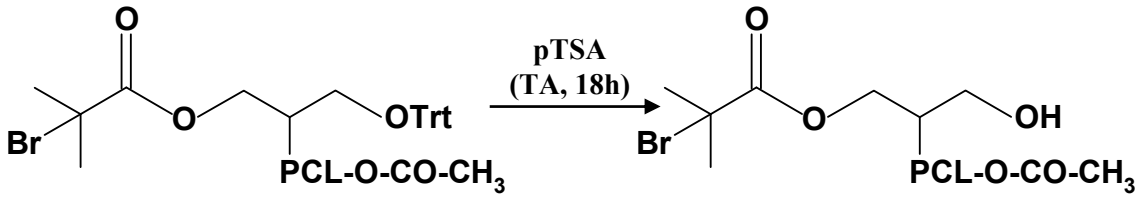


Schema II.6. Schema reacţiei de protejare a grupării hidroxilice terminale a PCL

De exemplu polimerul M1 (Tabelul II.22) a fost protejat după cum urmează: într-un tub Schlenck, condiţionat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,6458 g (0,0677 mmol) copolimer M11 (uscat la etuva de vid) şi 15 ml de toluen anhidru. Au fost adăugaţi 0,187 ml (2,03 mmol) acetat de vinil şi 0,065 g de Novozyme 435 (uscate în prealabil la etuva de vid, la temperatura camerei). Amestecul de reacţie a fost agitat timp de 15 h, la temperatura de 30°C, sub atmosferă de azot static, după care a fost filtrat pentru îndepărtarea enzimei. Se trece apoi la evaporarea toluenului folosind un evaporator rotativ iar polimerul a fost precipitat în metanol. Recuperarea polimerului s-a făcut prin filtrare după care polimerul a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.2.2.1.3. Deprotejarea grupării hidoxilice a iniţiatorului protejate cu gruparea tritil

Gruparea tritil a fost eliminată în condiţii acide, utilizând acidul p-toluensulfonic (p-TSA) în raport masic de 20% faţă de blocul PCL (schema II.7).



Schema II.7. Schema reacţiei de deprotejare a grupării tritil

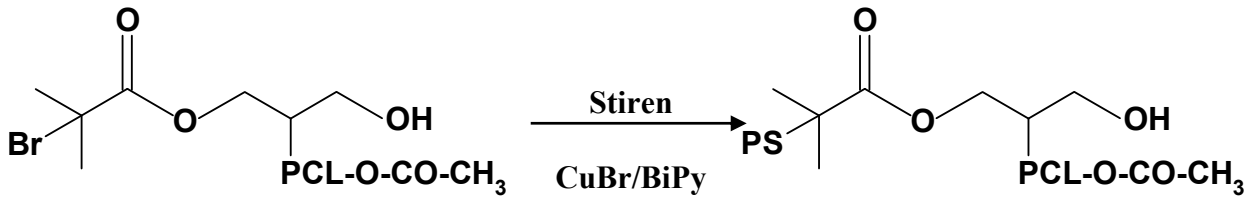
Un studiu cinetic al deprotejării a fost realizat prin ^{1}H RMN, pentru optimizarea condiţiilor de reacţie şi pentru evitarea ruperii legăturii esterice a PCL precum şi cea a bromurii de izopropil. În urma acestui studiu, timpul optim de reacţie a fost stabilit la 20 min[264].

De exemplu produsul M1, protejat în etapa anterioară (Tabelul II.17), a fost supus deprotejării grupării hidroxilice a iniţiatorului protejat cu gruparea tritil după cum urmează: într-un balon cu fund rotund s-au introdus 0,6398 g (0,067 mmol) polimer M1 protejat anterior, 0,0511 g (0,27 mmol) p-TSA şi 10 ml de amestec THF/MeOH (V/V : 70/30), THF fiind necesar pentru dizolvarea polimerului iar metanolul pentru introducerea în mediul de reacţie al unui donor de protoni. Amestecul de reacţie a fost supus agitării timp de 20 min, la temperatura

camerei, după care s-a evaporat solventul folosind un evaporator rotativ. Polimerul este dizolvat în CH_2Cl_2 după care se realizează o spălare cu soluţie saturată de bicarbonat de sodiu (pH=8). Faza organică a fost uscată pe $MgSO_4$ şi concentrată prin distilarea diclorormetanului la presiune redusă după care polimerul este precipitat în metanol. Recuperarea polimerului s-a făcut prin filtrare după care acesta a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.2.2.1.4. Sinteza copolimerilor PCL-PS

Copolimerii PCL-PS au fost sintetizaţi prin polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului, iniţiată de atomul de brom legat de un atom de carbon terţiar aflat în molecula macroiniţiatorilor PCL sintetizaţi plecând de la iniţiatorul heterotrifuncţional (Schema II.5).



Schema II.5. Schema reacţiei de sinteza a copolimerilor PCL-PS

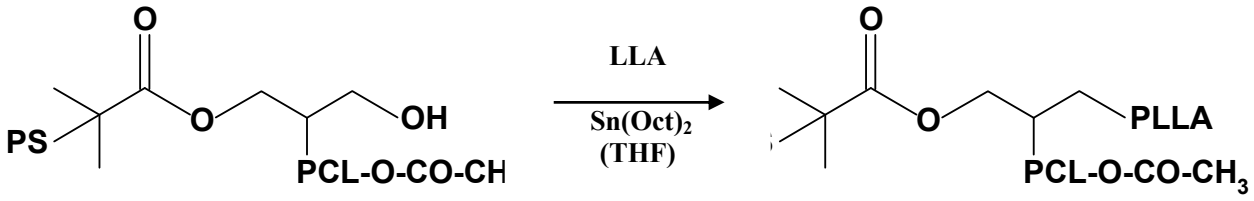
Polimerizarea s-a realizat într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, prevăzut cu agitator magnetic, sub atmosfera inertă şi anhidră. Condiţionarea tubului consta în uscarea în etuva şi degazarea acestuia de trei ori prin cicluri repetate vacuum/azot, pentru îndepărtarea urmelor de apă, calculele pentru determinarea cantităţilor de reactivi necesare fiind făcute în mod similar cu cele prezentate în capitolul I.1.1.1. Raportul molar CuBr/BiPy/iniţator luat în lucru a fost de 1/2/1. Au fost sintetizaţi 4 bloccopolimeri de acest tip folosind toţi cei 4 polimeri PCL sintetizaţi anterior (Tabelul II.18).

Copolimerul M11 (Tabelul II.18) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,0151 g (0,105 mmol) de CuBr, 0,58 ml (5,05 mmol) stiren şi 0,0328 g (0,21 mmol) de 2,2’ bipiridină şi amestecul a fost supus agitării timp de aproximativ 30 min, la temperatura camerei, până la apariţia culorii brune - semn al formării complexului $CuBr(BiPy)_2$. Au fost adăugaţi apoi 0,25 ml de THF şi 0,4g (0,105 mmol) de macroiniţiator (M1), uscat în prealabil sub vid dinamic. Amestecul a fost agitat timp de 9h, la

temperatura de 110°C, sub azot static. După aceasta etapa amestecul de reacţie este dizolvat în THF fierbinte şi apoi filtrat pe alumină pentru eliminarea complexului metalic rezidual. S-a trecut apoi la evaporarea THF-ului folosind un evaporator rotativ iar copolimerul a fost precipitat în metanol. Recuperarea acestuia s-a făcut prin filtrare după care copolimerul a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.2.2.1.5. Sinteza copolimerilor stea PCL-PS-PLLA

Copolimerii PCL-PS sintetizaţi anterior şi supuşi etapelor intermediare de protejare/deprotejare au fost utilizaţi ca macroiniţiatori pentru iniţierea polimerizării anionice coordinative a L-lactidei (Schema II.8).



Schema II.8. Schema reacţiei de sinteză a copolimerilor stea PCL-PS-PLLA

Mecanismul polimerizării L-lactidei este similar cu cel al ε-CL, modul de lucru şi condiţiile generale de sinteză fiind similare cu cele prezentate în subcapitolul II.2.2.1.1. Au fost sintetizați 4 copolimeri stea de tip PCL-PS-PLLA plecând de la 2 din bloccopolimerii PCL-PS sintetizați anterior (M11 și M21) (Tabelul II.19).

Polimerul M111 (Tabelul II.19) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiţionat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,365 g (0,0383 mmol) copolimer M11, uscat în prealabil la etuva de vid la temperatura camerei şi 15 ml toluen anhidru şi 1,24 µl (0,0038 mmol) $Sn(Oct)_2$. Amestecul a fost agitat timp de 1h, la temperatura de 110°C, sub azot static. După acest timp s-au adăugat amestecului 0,3035 g (2,11 mmol) de L-lactidă (recristalizată în prealabil din acetat de etil). Monomerul s-a adăugat, de asemenea, sub curent de azot iar reacţia a continuat timp de 20 h, la temperatura de 110°C, sub atmosferă de azot static. După aceasta etapă au fost adăugaţi 2 ml de etanol pentru stoparea reacţiei. S-a trecut apoi la

evaporarea toluenului folosind un evaporator rotativ iar polimerul a fost precipitat în metanol. Recuperarea polimerului s-a făcut prin filtrare după care acesta a fost uscat sub vacuum pentru îndepărtarea tuturor urmelor de solvent.

II.2.2.2. CARACTERIZAREA COPOLIMERILOR STEA [270]

Pentru caracterizarea polimerilor intermediari şi a copolimerilor stea sintetizaţi s-au folosit următoarele metode: rezonanţa magnetică nucleară (^{1}H-RMN) şi cromatografia prin excluziune sterică (SEC).

II.2.2.2.1. Caracterizarea prin rezonanţă magnetică nucleară[270]

Spectroscopia ^{1}H-RMN a fost folosită în vederea confirmării structurii chimice a compuşilor sintetizaţi în fiecare etapă în parte precum şi pentru calcularea gradului de polimerizare ($\overline{GP}$), implicit a masei moleculare medii numerice (M_n) a fiecărui bloc.

II.2.2.2.1.1. Sinteza blocului PCL

Sinteza blocurilor PCL a fost confirmată prin spectroscopia ^{1}H-RMN, spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.43.

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1, aşa cum reiese din figura II.42, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,65 (-C<u>*H*$_2$</u>-OH), 2. 4,06 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-O-), 3. 1,63 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-CH_2-O-), 4. 1,38 (-CO-CH_2-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 5. 1,63 (-CO-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 6. 2,31 (-CO-C<u>*H*$_2$</u>-), 7. 3,85 (-CH_2-C<u>*H*</u>-O-), 8. 4,30 (-CH_2-CH-C<u>*H*$_2$</u>-), 9. 1,95 ((C<u>*H*$_3$</u>)$_2$-C-Br), 10. 3,28 (-C<u>*H*$_2$</u>-OTrt), 11. 7,42 (-CH_2-OC(C_6<u>*H*$_5$</u>)$_3$).

Din analiza spectrului ^{1}H-RMN al acestui compus se poate observa prezenţa peak-urile caracteristice protonilor corespunzători iniţiatorului de plecare cât şi peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători caprolactonei, ceea ce dovedeşte formarea structurilor dorite.

Au fost sintetizaţi 4 polimeri PCL cu mase moleculare diferite. În spectrele ^{1}H-RMN ale tuturor polimerilor sintetizaţi se observă aceleaşi peak-uri caracteristice, ceea ce le deosebeşte este intensitatea peak-urilor corespunzătoare protonilor blocului de PCL, aceasta fiind în corelaţie cu masa moleculara vizată. Pentru stabilirea gradului de polimerizare a fost utilizată

aceeaşi metodă de calcul ca cea prezentată în capitolul II.1.2, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul II.17.

Tabelul II.17. Caracteristicile blocurilor PCL

Bloc PCL	$\overline{GP}$ **PCL teoretic**	M_n **PCL teoretic**	$\overline{GP}$ **PCL (^{1}H-RMN)**	M_n **PCL (^{1}H-RMN)**
M1	44	5000	36	4100
M2	44	5000	27	3000
M3	61	7000	54	6200
M4	88	10000	82	9400

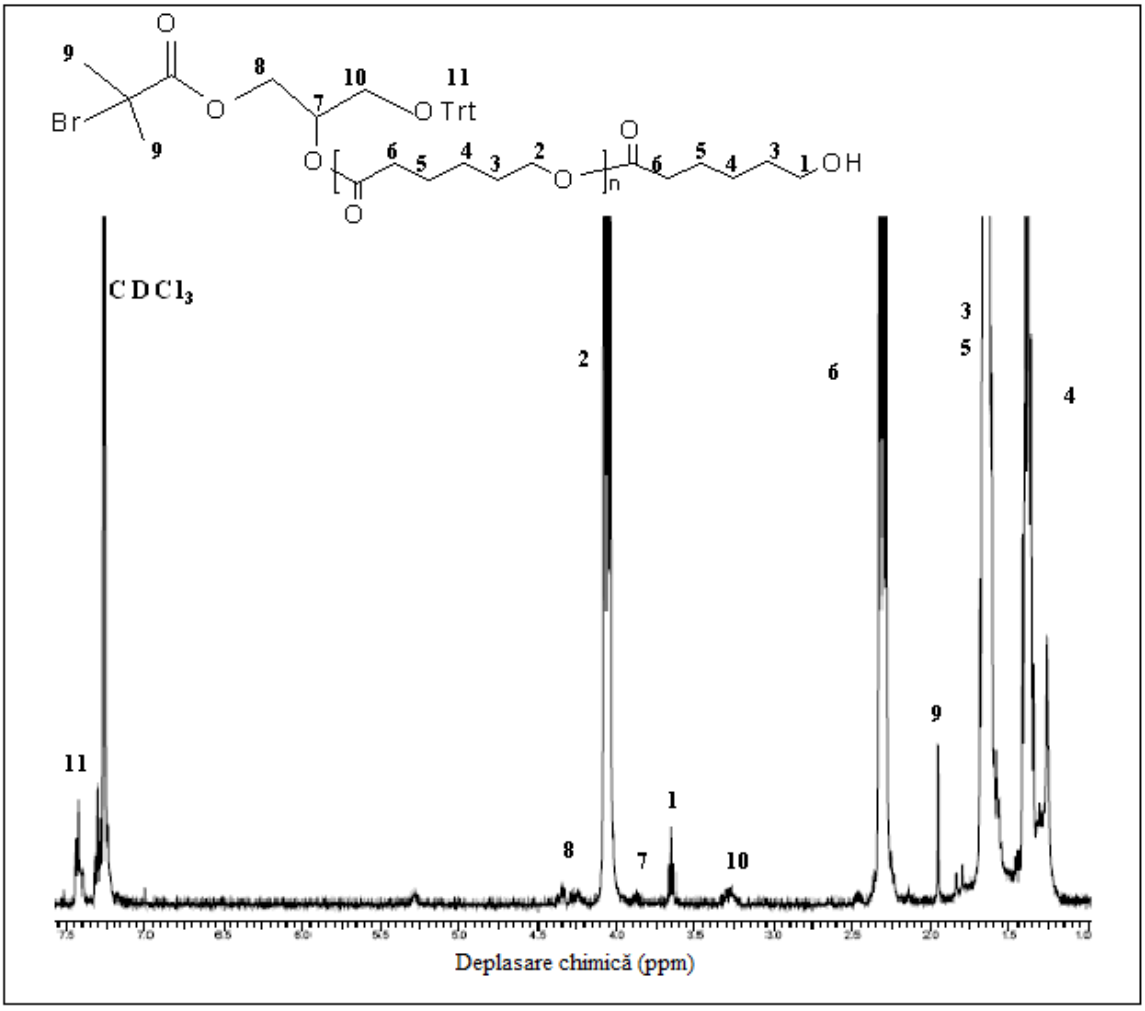


Fig. II.43. Spectru ^{1}H- RMN caracteristic pentru polimerul M1

II.2.2.2.1.2. Protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL

Protejarea grupării hidroxilice terminale a blocului PCL a fost confirmată prin spectroscopia ^{1}H-RMN, spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.44. Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1, aşa cum reiese din figura II.44, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 2,05 (C<u>*H*$_3$</u>-CO-), 2. 4,06 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-O-), 3. 1,63 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-CH_2-O-), 4. 1,38 (-CO-CH_2-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 5. 1,63 (-CO-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 6. 2,31 (-CO-C<u>*H*$_2$</u>-), 7. 3,85 (-CH_2-C<u>*H*</u>-O-), 8. 4,30 (-CH_2-CH-C<u>*H*$_2$</u>-), 9. 1,95 ((C<u>*H*$_3$</u>)$_2$-C-Br), 10. 3,28 (-C<u>*H*$_2$</u>-OTrt), 11. 7,42 (-CH_2-OC(C_6<u>*H*$_5$</u>)$_3$).

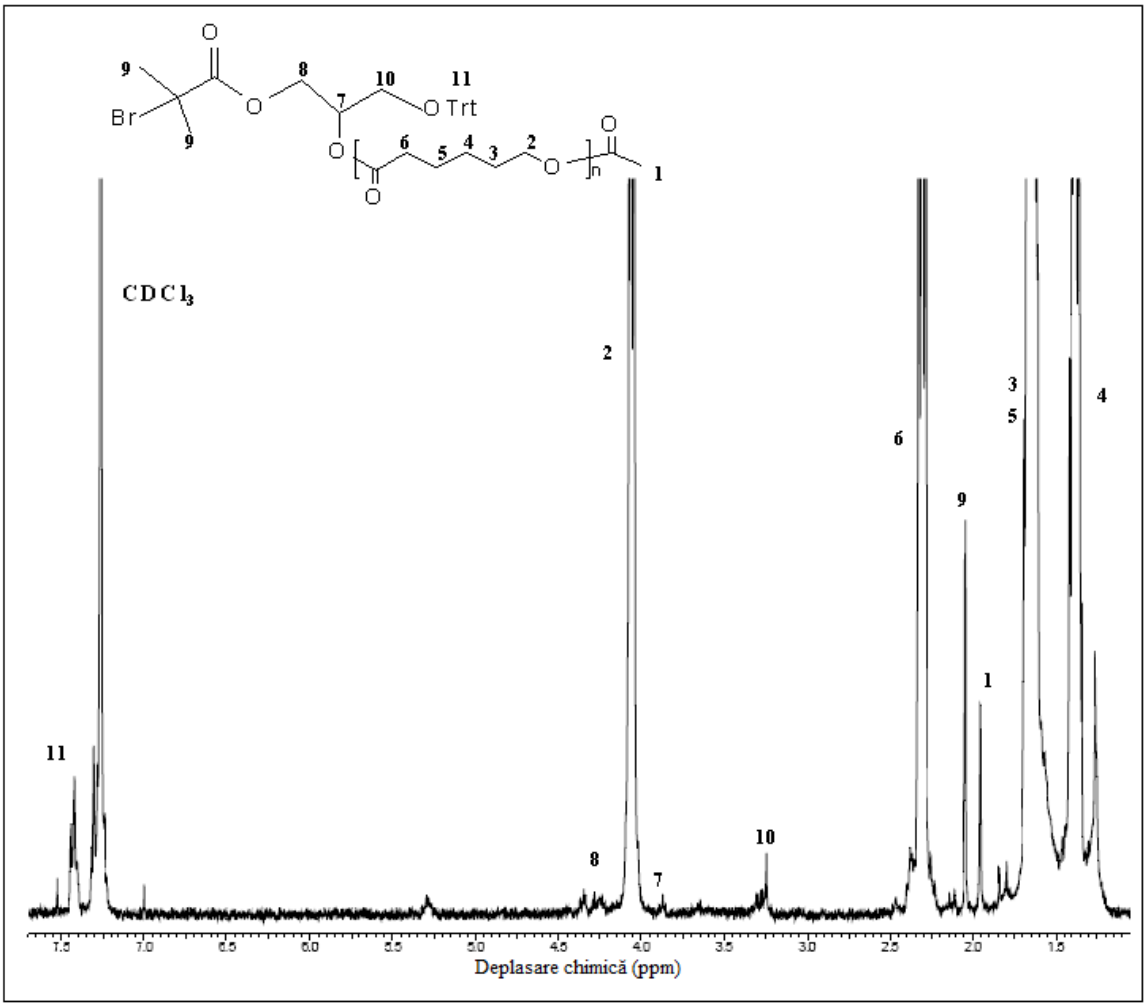


Fig. II.44. Spectru ^{1}H- RMN caracteristic pentru copolimerul M1 protejat

Din analiza spectrului ^{1}H-RMN al acestui compus se poate observa dispariţia totală a peak-ului corespunzător protonilor grupării -CH_2-OH terminale a PCL (δ = 3,65 ppm) şi apariţia

peak-ului corespunzător protonilor grupării acetat (δ = 2,2 ppm), ceea ce dovedeşte faptul că reacţia de protejare este totală.

II.2.2.2.1.3. Deprotejarea grupării hidoxilice a iniţiatorului protejate cu gruparea tritil

Deprotejarea grupării hidroxilice a iniţiatorului protejate cu gruparea tritil a fost confirmată prin spectroscopia ^{1}H-RMN, spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.45. Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1 deprotejat, aşa cum reiese din figura II.45, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 3,65 (-C<u>*H*$_2$</u>-OH), 2. 4,06 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-O-), 3. 1,63 (-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-CH_2-O-), 4. 1,38 (-CO-CH_2-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 5. 1,63 (-CO-CH_2-C<u>*H*$_2$</u>-), 6. 2,31 (-CO-C<u>*H*$_2$</u>-), 7. 3,85 (-CH_2-C<u>*H*</u>-O-), 8. 4,30 (-CH_2-CH-C<u>*H*$_2$</u>-), 9. 1,95 ((C<u>*H*$_3$</u>)$_2$-C-Br), 10. 3,64 (-C<u>*H*$_2$</u>-OH).

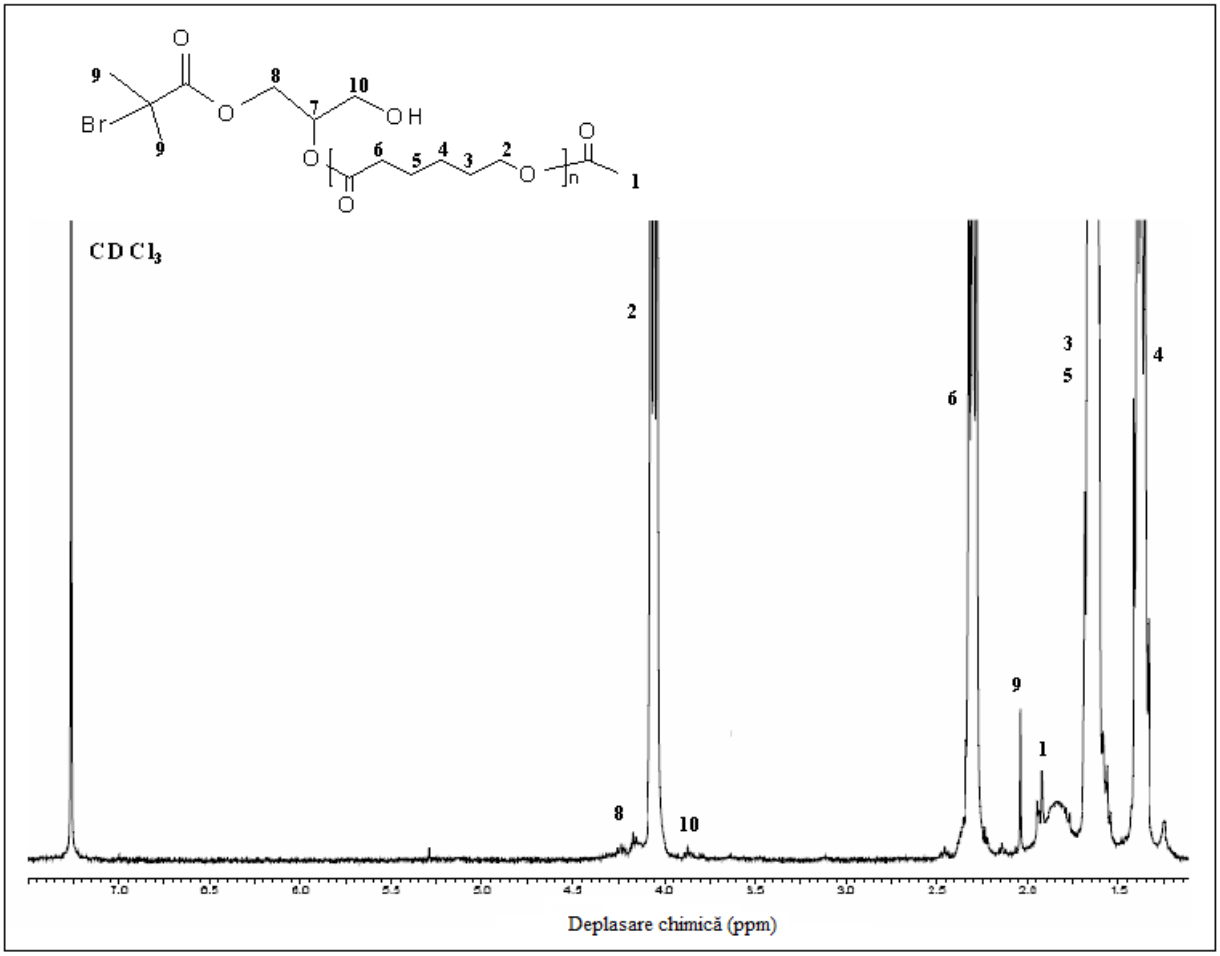


Fig. II.45. Spectru ^{1}H- RMN caracteristic pentru copolimerul M1 deprotejat

Din analiza spectrului ^{1}H-RMN al acestui compus se poate observa dispariţia totală a peak-urilor corespunzătoare protonilor grupării tritil (δ = 7,18-7,40 ppm), ceea ce dovedeşte faptul că reacţia de deprotejare este totală.

II.2.2.2.1.4. Sinteza bloccopolimerilor PCL-PS

Au fost sintetizaţi 4 bloccopolimeri PCL-PS, utilizând ca macroiniţiatori PCL de mase moleculare diferite, sintetizate anterior (Tabelul II.17). Pentru toţi bloccopolimerii sintetizaţi, spectrele ^{1}H-RMN au evidenţiat atât prezenţa peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PCL cât şi a peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PS, ceea ce dovedeşte formarea structurilor dorite. Spectrul ^{1}H-RMN caracteristic pentru copolimerul M11 este redat in figura II.46. Pentru toţi copolimerii sintetizaţi s-au observat aceleaşi aluri ale spectrelor ^{1}H-RMN.

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M11, aşa cum reiese din figura II.46, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm1. 3,65 (-C$\underline{H_2}$-OH), 2. 4,06 (-CH_2-C$\underline{H_2}$-O-), 3. 1,63 (-CH_2-C$\underline{H_2}$-CH_2-O-), 4. 1,38 (-CO-CH_2-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 5. 1,63 (-CO-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 6. 2,31 (-CO-C$\underline{H_2}$-), 7. 3,85 (-CH_2-C$\underline{H}$-O-), 8. 4,30 (-CH_2-CH-C$\underline{H_2}$-), 9. 1,95 ((C$\underline{H_3}$)$_2$-C-Br), 10. 3,64 (-C$\underline{H_2}$-OH), 11. 7,05 (-CH_2-CH-$C_6\underline{H_5}$), 12. 1,88 (-CH_2-C$\underline{H}$-C_6H_5), 13. 1,63 (-C$\underline{H_2}$-CH-C_6H_5).

Pentru calcularea gradului de polimerizare a blocului PS a fost utilizată o metodă de calcul similară cu cea prezentată în capitolul II.1.2, luându-se în considerare un peak caracteristic blocului de PCL şi un peak caracteristic blocului de PS, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul II.18.

Tabel II.18. Caracteristicile bloccopolimerilor PCL-PS

Copolimer	$\overline{GP}$ **PS teoretic**	M_n **PS teoretic**	$\overline{GP}$ **PS (^{1}H-RMN)**	M_n **PS (^{1}H-RMN)**	M_n **PCL (^{1}H-RMN)**	M_n **copolimer (^{1}H-RMN)**
M11	48	5000	54	5700	4100	9800
M21	48	5000	54	5200	3000	8200
M31	48	5000	54	4900	6200	11100
M41	86	9000	83	8500	9400	17900

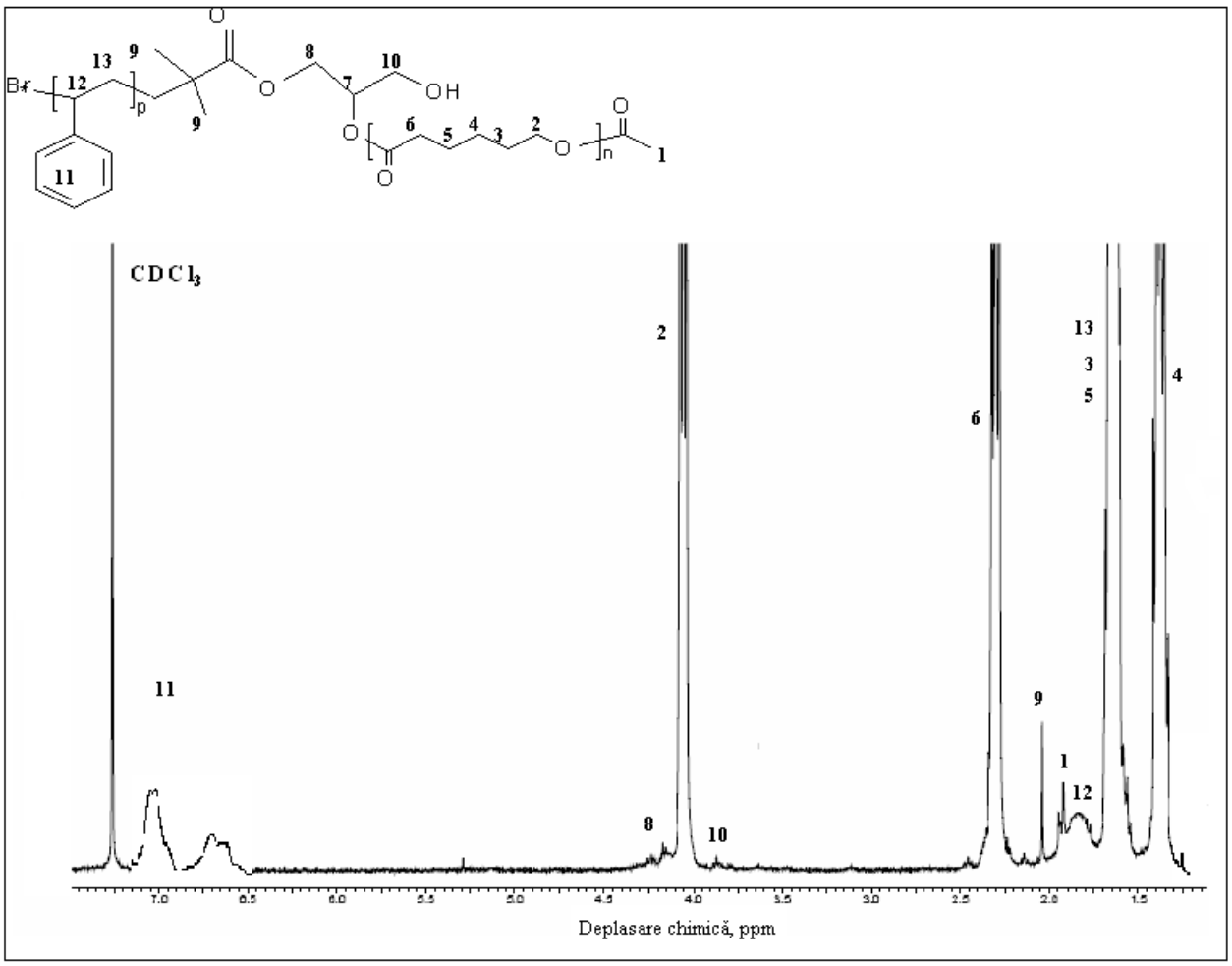


Fig. II.46. Spectru [1]H- RMN caracteristic pentru copolimerul M11

II.2.2.2.1.5. Sinteza copolimerilor stea PCL-PS-PLLA

Au fost sintetizaţi 4 copolimeri stea PCL-PS-PLLA, utilizând ca macroiniţiatori doi din bloccopolimerii PCL-PS, sintetizaţi anterior (Tabelul II.19). Pentru toţi copolimerii sintetizaţi, spectrele ^{1}H-RMN au evidenţiat atât prezenţa peak-urile caracteristice protonilor corespunzători PCL şi PS cât şi a peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PLLA, ceea ce dovedeşte formarea structurilor dorite. Un spectru ^{1}H-RMN caracteristic pentru copolimerul M111 este redat in figura II.47. Pentru toţi copolimerii sintetizaţi s-au observat aceleaşi aluri ale spectrelor ^{1}H-RMN.

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M111, aşa cum reiese din figura II.47, este următoarea ($CDCl_3$, δ, ppm): 1. 2,18 (C<u>H$_3$</u>-CO-), 2. 4,06 (-CH$_2$-C<u>H$_2$</u>-O-), 3. 1,57 (-CH$_2$-C<u>H$_2$</u>-

CH_2-O-), 4. 1,40 (-CO-CH_2-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 5. 1,57 (-CO-CH_2-C$\underline{H_2}$-), 6. 2,31 (-CO-C$\underline{H_2}$-), 7. 5,18 (-CO-C$\underline{H}$-O-), 8. 1,57 (-CO-CH-C$\underline{H_3}$), 9. 1,40 (-C$\underline{H_2}$-CH-C_6H_5), 10. 1,88 (-CH_2-C$\underline{H}$-C_6H_5), 11. 7,05 (-CH_2-CH-$C_6\underline{H_5}$).

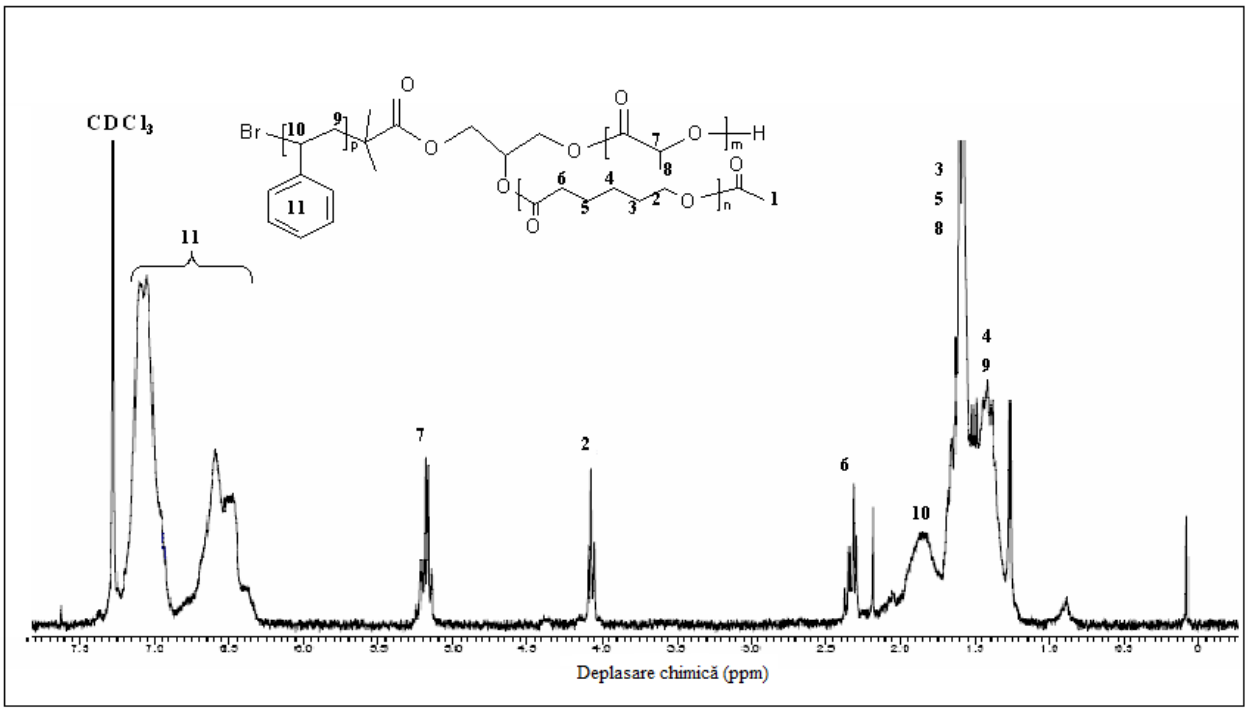


Fig. II.47. Spectru ^{1}H- RMN caracteristic pentru copolimerul stea M111

Pentru calcularea gradului de polimerizare a blocului PLLA a fost utilizată o metodă de calcul similară cu cea prezentată în capitolul II.1.2, luându-se în considerare un peak caracteristic blocului de PCL şi un peak caracteristic blocului de PLLA, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul II.19.

Tabel II.19. Caracteristicile copolimerilor PCL-PS-PLLA

Copolimer	$\overline{GP}$ **PLLA teoretic**	M_n **PLLA teoretic**	$\overline{GP}$ **PLLA (^{1}H-RMN)**	M_n **PLLA (^{1}H-RMN)**	M_n **PCL (^{1}H-RMN)**	M_n **PS (^{1}H-RMN)**	M_n **copolimer (^{1}H-RMN)**
M111	21	3000	10	1500	4100	5700	11300
M112	45	6500	46	6700	4100	5700	16500
M211	24	3500	9	1400	3000	5200	9600
M212	44	6400	32	4700	3000	5200	12900

II.2.2.2.2. Caracterizarea prin cromatografie prin excluziune sterică (SEC) [264]

Cromatografia prin excluziune sterică a fost folosită pentru determinarea masei moleculare şi distribuţiei maselor moleculare ale polimerilor (polidispersitatea).

Sinteza copolimerilor cu structură bine definită a fost confirmată de cromatogramele monomodale obţinute în urma analizelor SEC precum şi de valorile scăzute ale indicelui de polidispersitate (Ip), în figurile II.48- II.50 fiind prezentate cromatograme SEC pentru câte unul din fiecare tipurile de polimeri sintetizaţi.

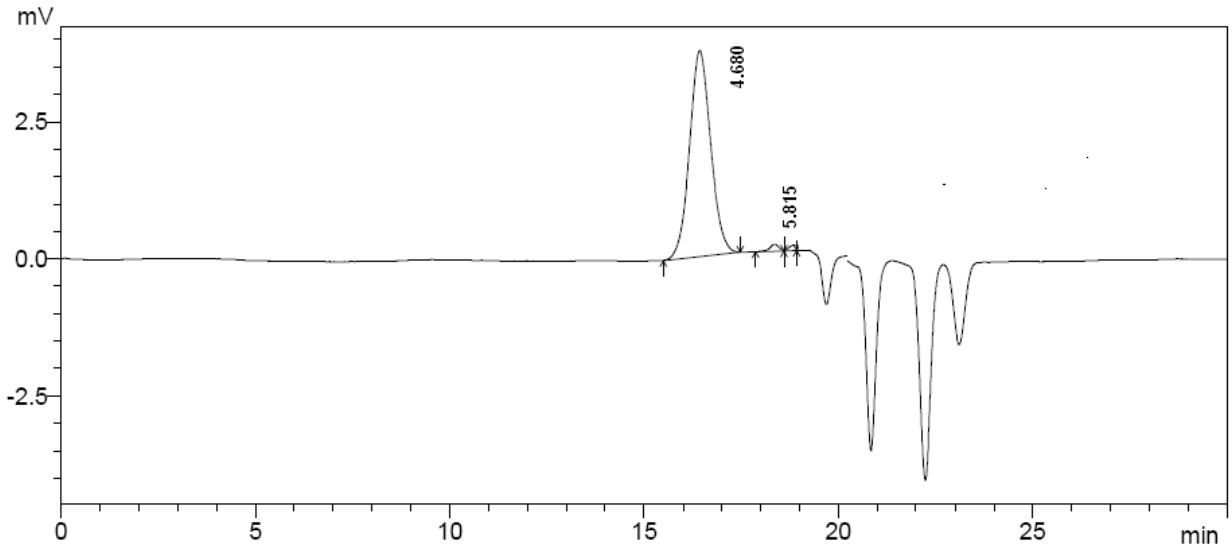


Fig. II.48. Cromatogramă SEC caracteristică polimerului PCL (M1)

Pentru homopolimeri există posibilitatea de corectare a masei moleculare medii numerice obţinute prin SEC, utilizându-se relaţia Mark-Houwink (Ecuaţia II.10):

$$[\eta]=K.M^{a} \qquad \text{(II.10)}$$

în care : η este vâscozitatea intrinsecă a polimerului; M – masa moleculară a polimerului; K şi a - coeficienţii Mark-Houwink, caracteristici polimerilor (coeficienţi determinaţi experimental la o anumită temperatură)

Ca urmare a egalităţii volumelor hidrodinamice ale polimerilor etalon (PS) şi cel de analizat (PCL) se obţin relaţiile (Ecuaţiile II.11 şi II.12):

$$\eta_{PS} M_{PS} = \eta_{PCL} M_{PCL} \qquad \text{(II.11)}$$

$$K_{PS} \cdot M_{PS}^{a_{PS}+1} = K_{PCL} \cdot M_{PCL}^{a_{PCL}+1} \qquad \text{(II.12)}$$

Este astfel posibilă calcularea masei moleculare a PCL, cunoscând coeficienţii Mark-Houwink, care pentru PCL sunt : a = 0,786 ; K=14.10^{-3}ml.g-1, utilizând THF ca solvent, la temperatura de 30°C şi ca standard PS : a = 0,70 ; K= 14.10^{-3}ml.g^{-1} (Ecuaţia II.13):

$$M_{PCL} = \sqrt[a_{PCL}+1]{\frac{K_{PS}}{K_{PCL}} \cdot M_{PS}^{a_{PS}+1}} \qquad \text{(II.13)}$$

S-a obţinut o bună concordanţă între valorile maselor moleculare calculate prin ^{1}H-RMN şi cele obţinute prin SEC, în urma aplicării corecţiei Mark-Houwink (Tabelul II.20). Cromatogramele monomodale obţinute pentru toţi polimerii PCL sintetizaţi indică faptul că iniţiatorul trifuncţional a determinat iniţierea în totalitate a polimerizării ε-CL. Polimerii sintetizaţi sunt bine definiţi, cu indici de polidispersitate Ip < 1,3

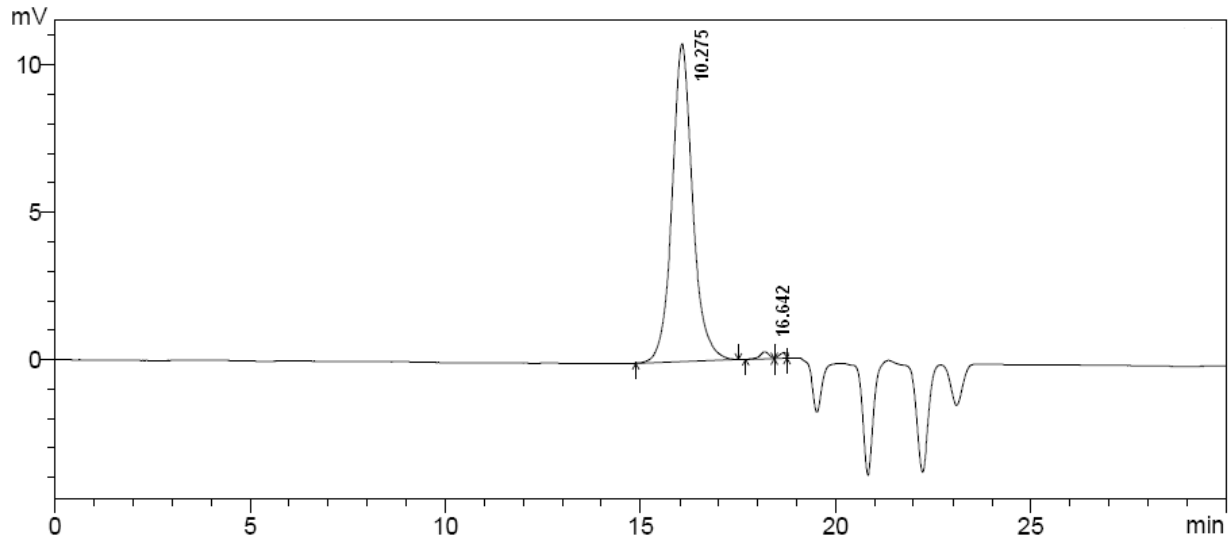


Fig. II.49. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului PCL-PS (M11)

Pentru toţi bloccopolimerii PCL-PS sintetizaţi nu s-a observat prezenţa homopolimerului PCL rezidual (cromatogramele obţinute fiind monomodale), ceea ce demonstrează că participarea PCL la reacţia de iniţiere este totala.

Au fost analizaţi prin SEC copolimerii PCL-PS şi după etapele de protejare/deprotejare efectuate, pentru a se verifica dacă aceste etape intermediare nu determină modificări în structura polimerilor. Analizele SEC a acestor polimeri indică faptul că Mn şi Ip rămân neschimbate şi ca urmare polimerii nu au fost degradaţi pe parcursul acestor etape.

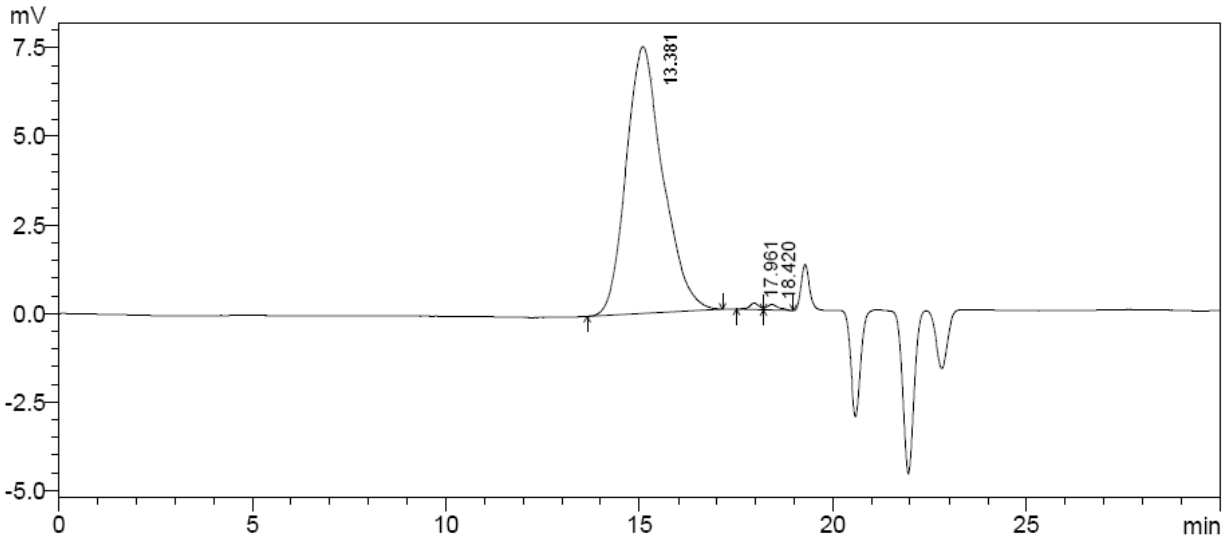


Fig. II.50. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului stea PCL-PS-PLLA (M111)

Cromatogramele SEC obţinute pentru copolimerii stea PCL-PS-PLLA prezintă un singur peak, fapt ce confirmă absenţa copolimerilor PCL-PS reziduali, aceştia participând în totalitate la reacţia de iniţiere a polimerizării LLA. Polimerii sintetizaţi sunt bine definiţi, cu indici de polidispersitate Ip < 1,2. Absenţa contracţiei de volum caracteristică copolimerilor stea poate fi explicată de supraestimarea maselor moleculare SEC (a se vedea masa moleculară a PCL).

Valorile obţinute pentru masele moleculare medii numerice cât şi pentru indicii de polidispersitate pentru polimerii sintetizaţi în fiecare etapă în parte sunt redate în tabelul II.20.

Tabel II.20. Rezultate SEC referitoare la bloccopolimerii stea sintetizaţi

Polimer	M_n copolimer (^{1}H-RMN)	M_n copolimer (SEC)	Ip
PCL			
M1	4100	3800	1,26
M2	3000	3000	1,27
M3	6200	6000	1,26
M4	9400	9100	1,25
PCL-PS			
M11	9800	10300	1,23
M21	8200	9970	1,19
M31	11100	12300	1,19
M41	17900	18100	1,16
PCL-PS-PLLA			
M111	11300	13400	1,24
M112	16500	17000	1,15
M211	9600	10500	1,14
M212	12900	13900	1,14

Un nou iniţiator heterotrifuncţional a fost sintetizat şi utilizat cu succes la sinteza copolimerilor stea de tip ABC prin combinarea tehnicilor de polimerizare ROP şi ATRP. Au fost sintetizaţi copolimeri stea bine definiţi cu indici de polidispersitate Ip < 1,2.

S-a verificat, de asemenea, şi ordinea sintezei celor trei blocuri şi s-a ajuns la concluzia că nu are nici o influenţă asupra obţinerii copolimerilor stea.

*
* *

Plecând de la glicerină s-a realizat sinteza unui nou iniţiator heterotrifuncţional, [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat, care prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL în prezenţa octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum şi un atom de brom terţiar capabil să iniţieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.

Sinteza iniţiatorului heterotrifuncţional a implicat 4 etape şi anume: protejarea a două grupări hidroxilice ale glicerinei sub formă de acetal folosind reacţia cu acetonă catalizată de iod, esterificarea grupării hidroxilice rămasă libera cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil în prezenţa trietilaminei, deprotejarea acetalului folosind o răşină schimbătoare de ioni în prezenţă de metanol ca donor de protoni şi protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil în prezenţa piridinei ca agent de neutralizare a acidului clorhidric format în reacţie.

După fiecare etapă de sinteză produsul de reacţie a fost purificat şi caracterizat prin ^{1}H-RMN, metodă prin care au fost confirmate structurile nou realizate. Randamentul total al etapelor de sinteză a iniţiatorului heterotrifuncţional a fost de 33%.

S-a realizat sinteza a 4 copolimeri stea de tipul PCL-PS-PLLA cu mase moleculare diferite ale blocurilor din structura acestora. Aceste sinteze au implicat următoarele etape: sinteza blocului PCL (au fost sintetizaţi 4 astfel de polimeri cu mase moleculare diferite); protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL prin reacţia cu acetatul de vinil; deprotejarea grupării hidroxilice a iniţiatorului heterofuncţional protejată cu gruparea tritil; sinteza copolimerilor PCL-PS prin polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului (plecând de la cei 4 polimeri PCL cu mase moleculare diferite au fost sintetizaţi 4 bloccopolimeri PCL-PS; sinteza bloccopolimerilor stea PCL-PS- PLLA.

După fiecare etapă de sinteză polimerii respectiv copolimerii au fost caracterizaţi prin ^{1}H-RMN şi cromatografia prin excluziune sterică. Spectrele 1H-RMN înregistrate pentru toţi polimerii/copolimerii sintetizaţi au fost folosite pentru confirmarea structurii acestora şi calcularea maselor moleculare medii numerice ale diferitelor blocuri, respectiv ale copolimerilor. Cromatogramele SEC au fost folosite pentru determinarea masei moleculare şi a gradului de polidispersitate a copolimerilor stea sintetizaţi.

S-a verificat şi ordinea de sinteză a celor trei tipuri de blocuri şi s-a dovedit că aceasta nu are influenţă asupra sintezei copolimerilor stea de tipul PCL-PS-PLLA.

PARTEA A III-A

MATERIALE ŞI METODE

III.1. MATERIALE

Pentru realizarea studiilor prezentate în teză s-au folosit următoarele materiale:

Acetat de etil ($CH_3CO_2C_2H_5$; M_w = 88,11; ρ = 0,902 g/ml; T_f = 76,5-77,5°C; T_t = -84°C; $n_{20/D}$ = 1,372; puritate 99,8%; Aldrich);

Acetat de vinil ($CH_3CO_2CH{=}CH_2$; M_w = 86,09; ρ = 0,934 g/ml; T_f = 72-73°C; T_t = -93°C; $n_{20/D}$ = 1,395; puritate ≥99%; Aldrich);

Acetonă (C_3H_6O; M_w = 58,08; ρ = 0,791 g/ml; T_f = 56°C; T_t = -94°C; $n_{20/D}$ = 1,359; puritate ≥99,5%; Aldrich);

Acid p-toluen sulfonic ($C_7H_8O_3S{\cdot}H_2O$, M_w = 190,21; T_f = 103-106°C; T_t = 180°C; puritate ≥99,5%; Aldrich);

2,2'-bipiridină ($(C_5H_4N)_2$, M_w = 156,19; T_f = 273°C; T_t = 70-73°C; puritate>98%; 14453, Fluka);

Bloccopolimeri PCL-PDMS-PCL (oferiţi de Prof. I. Yilgor, Department of Chemistry, College of Arts and Science, Koc University, Istambul, Turkey);

α-bromonaftalen ($C_{10}H_7Br$, M_w = 207,07; ρ = 1,48 g/ml; T_f = 133-134°C; T_t = -2°C; $n_{20/D}$ = 1,657; puritate>95%; 17640, Fluka);

Bromura de 2-bromo-2-metilpropionil ($(CH_3)_2CBrCOBr$; M_w = 229,9; ρ =1,86 g/ml; T_f = 162-164°C; $n_{20/D}$ = 1,507; 98%, Aldrich);

Bromura de cupru(I) (CuBr, M_w = 143,45; T_t = 504°C; ρ = 4,71 g/ml; 98%, 21,286, Aldrich);

ε-caprolactonă ($C_6H_{10}O_2$, M_w = 114,14; ρ = 1,03g/ml; T_f = 96-97,5°C; $n_{20/D}$ = 1,03; puritate 99%, Aldrich);

Clorură de trifenilmetil ($(C_6H_5)_3CCl$; M_w = 278,78; T_f =230-235°C; T_t = 109-112°C; 98% Aldrich);

Diclorometan (CH_2Cl_2; M_w = 84,93; ρ = 1,325 g/ml; T_f = 39,8-40°C; T_t = -97°C; $n_{20/D}$ = 1,424; puritate≥99,9%;Aldrich);

Etanol (CH_3CH_2OH; M_w = 46,04; ρ = 0,789 g/ml; T_f = 78°C; T_t = -114°C; $n_{20/D}$ = 1,360; 96%, Aldrich);

Eter de petrol (ρ = 0,64 g/ml; T_f = 30-60°C; $n_{20/D}$ = 1,363; Aldrich);

2-etilhexanoate de staniu ($[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Sn$; M_w = 405,12; ρ = 1,251 g/ml; $n_{20/D}$ = 1,493; puritate 96%, Alfa Aesar);

Glicerină ($HOCH_2CH(OH)CH_2OH$; M_w = 92,09; ρ = 1,25 g/ml; T_f = 182°C; T_t = 20°C; $n_{20/D}$ = 1,474; puritate 99% puriss; Riedel-de Haën);

Heptan ($CH_3(CH_2)_5CH_3$; M_w = 100,20; ρ = 0,684 g/ml; T_f = 98°C; T_t =-91°C; $n_{20/D}$ = 1,387; puritate 99%; Riedel-de Haën);

Iod (I_2; M_w = 253,81; T_f = 184°C; T_t =113°C; puritate>99.5%, Fluka);

Novozym 435 (Lipază B din *Candida Antarctica* – CALB, imobilizată fizic pe suport solid de rășină macroporoasă acrilică) a fost obţinută de la firma Novozymes Ltd. (Danemarca) având o activitate de 10000 PLU/g; CALB a fost uscată pe silicagel, la vid, înainte cu 24 h de utilizare;

Metanol (CH_3OH; M_w = 32,04; ρ = 0,791 g/ml; T_f = 64,7°C; T_t =-98°C; $n_{20/D}$ = 1,329; puritate 99%, Chromasolv Sigma Aldrich);

Piridină (C_5H_5N; M_w = 79,10; ρ = 0,978 g/ml; T_f = 115-116°C; T_t = -42°C; $n_{20/D}$ = 1,5085-1,5105; Acros Organics);

Poli(caprolactonă) (sintetizată în laborator, M_n =5000, I_p =1,13 (determinate prin SEC));

Poli(caprolactonă) (sintetizată în laborator, M_n =10400, I_p =1,13 (determinate prin SEC));

Poli(clorură de vinil) (suspensie de uz medical;K_w = 69,7; absorbţie de plastifiant = 98 %; Oltchim S.A., Râmnicu Vâlcea, România);

Poli(dimetilsiloxan) dihidroxialchilfunctionalizat (PDMS-$(OH)_2$, M_n = 3200; ρ = 0,98 g/ml; $n_{20/D}$ = 1,409; ShinEtsu-Japan);

Poli(dimetilsiloxan) dihidroxialchilfunctionalizat (HO-PDMS-OH, M_n = 5600, ρ = 0,98 g/ml; $n_{20/D}$ = 1,409; Aldrich);

Poli(dimetilsiloxan) monohidroxialchilfunctionalizat (PDMS-OH, M_n = 4900; ρ = 0,97 g/ml; $n_{20/D}$ = 1,409; ShinEtsu-Japan);

Răsină schimbătoare de ioni H^+ Dowex 50Wx8-200 (Janssen Chimica);

Stiren ($C_6H_5CH=CH_2$; M_w = 104,15; ρ = 0,909 g/ml; T_f = 145-146°C; T_t = -31°C; $n_{20/D}$ = 1,546; puritate 99.5%; Fluka);

Site moleculare (3 Å, Aldrich);

Tetrahidrofuran (C_4H_8O; M_w = 72,10; ρ = 0,88 g/ml; T_f = 66°C; T_t = -108,4°C; $n_{20/D}$ = 1,407; puritate 95%; Acros Organics);

Toluen (C_7H_8; M_w = 92,14; ρ = 0,866 g/ml; T_f = 111°C; T_t = -95°C; $n_{20/D}$ = 1,4968; puritate 99,5%; Fluka);

Trietilaluminiu ($Al(C_2H_5)_3$; 1 $mol.L^{-1}$ in hexan, M_w = 114,16; ρ = 0,692 g/ml; puritate 99,5%; Fluka);

Trietilamină ($(C_2H_5)_3N$; M_w = 101,19; ρ = 0,726 g/ml; T_f = 88,8°C; T_t = -115°C; $n_{20/D}$ = 1,401; puritate 99,5% Aldrich).

III.2. METODE DE CARACTERIZARE

Pentru caracterizarea produselor sintetizate s-au folosit următoarele metode:

- spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară;
- cromatografia prin excluziune sterică;
- calorimetria diferenţială;
- spectroscopia în infraroşu;
- microscopia de forţă atomică;
- microscopia electronică de baleaj;
- proprietăţile mecanice;
- măsurarea unghiului de contact;
- cromatografia pe coloană;
- difracţia în lumină polarizată.

III.2.1. SPECTROSCOPIA DE REZONANŢĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) este o metodă de analiză complexă din punct de vedere teoretic şi importantă pentru determinarea structurii compuşilor organici.

Spectroscopia RMN are la bază spectroscopia de absorbţie. Astfel, o moleculă introdusă într-un câmp magnetic poate absorbi radiaţii electromagnetice din domeniul frecvenţelor radio, curba ce descrie frecvenţele de absorbţie ale picurilor funcţie de intensitatea picurilor reprezentând spectrul RMN[272].

Parametrii cei mai importanţi utilizaţi în atribuirea structurală organică sunt: i) valorile δ ale deplasării chimice – oferă informaţii asupra tipului de protoni (^{1}H-RMN) sau de atomi de carbon (^{13}C-RMN); ii) intensitatea relativă a semnalelor – indică numărul protonilor echivalenţi (^{1}H-RMN); iii) existenţa multipleţilor – indică vecinătatea grupurilor de protoni echivalenţi (^{1}H-RMN) sau tipul atomilor de carbon (^{13}C-RMN).

În spectrele ^{1}H-RMN se disting trei regiuni importante în intervalul 0 – 8 ppm în care apar semnalele protonilor: i) regiunea alifatică (δ = 0 – 2 ppm); ii) regiunea olefinică (δ = 5 – 6 ppm) şi iii) regiunea aromatică (δ = 7 – 8 ppm). Electronegativitatea, hibridizarea şi anizotropia influenţează deplasarea chimică a protonilor.

Mărimea caracteristică pentru intensitatea semnalului ^{1}H-RMN este aria semnalului respectiv. De asemenea, ^{1}H-RMN oferă informaţii asupra numărului de protoni vecini sau a grupelor de protoni echivalenţi.

Standardul de referinţă pentru protoni ^{1}H este rezonanţa protonilor din tetrametilsilan [TMS, $Si(CH_3)_4$]. Motivul acestei alegeri este că TMS se dizolvă fără reacţie în multe lichide. Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referinţă. Pentru ^{13}C se foloseşte ca standard frecvenţa de rezonanţă a ^{13}C din TMS, iar pentru ^{31}P frecvenţa de rezonanţă a ^{31}P din H_3PO_4 85% soluţie apoasă.

Din perspectivă experimentală este important de ştiut la ce deplasare relativă faţă de referinţă va rezona un nucleu cu o deplasare chimică δ cunoscută. Cum frecvenţa de rezonanţă nu depinde numai de imediata vecinătate a atomului, domeniul tuturor valorilor posibile de deplasare chimică ale unui nucleu dintr-o grupare formează un interval de deplasări chimice posibile

Integrarea numerică a spectrului permite determinarea cantitativă a grupărilor în moleculă. Din acest punct până la identificarea structurii moleculare nu mai este decât o problemă de reconstrucţie grupare cu grupare a ansamblului molecular[272].

Spectrometria RMN a fost folosită pentru confirmarea structurii iniţiatorilor şi polimerilor analizaţi precum şi pentru calcularea gradului de polimerizare şi implicit a maselor moleculare a fiecărui bloc polimeric sintetizat. Spectrele ^{1}H RMN s-au înregistrat cu ajutorul unui spectometru de tip Bruker Advance 400 ce a operat la 400 MHz pentru ^{1}H RMN. Drept solvent s-a folosit cloroform deuterat ($CDCl_3$), ce prezintă valori ale deplasărilor chimice la 7,26 ppm în spectrele ^{1}H RMN.

III.2.2. CROMATOGRAFIA PRIN EXCLUZIUNE STERICĂ

Cromatografia prin excluziune sterică (Size Exclusion Chromatography - SEC) este cea mai utilizată metodă pentru determinarea dimensiunilor moleculare şi distribuţiei maselor moleculare ale polimerilor. SEC este o metodă fizică de separare a moleculelor în soluţie, pe baza dimensiunilor acestora. Printr-o calibrare corespunzătoare a coloanelor, dimensiunea şi, în cele mai multe cazuri, masa moleculară pot fi deduse din volumul de eluţie (Figura III.1)[273,274].

Este o tehnică ce constă în fracţionarea, în funcţie de volumul lor hidrodinamic, a moleculelor prezente în proba analizată. Această separare are loc intr-o coloană ce conţine un gel polimeric puternic reticulat, de porozitate controlată.

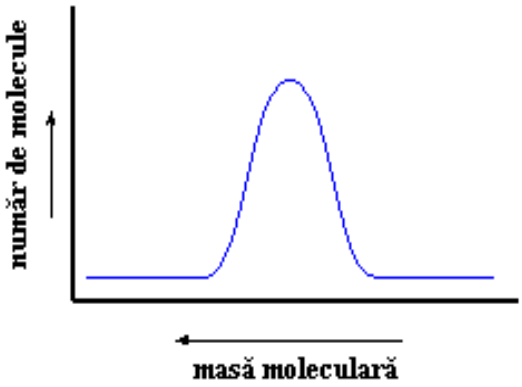


Fig. III.1. Diagrama obţinută în urma determinărilor prin metoda SEC

Masa moleculară medie numerică, $\overline{M_n}$ şi masa moleculară medie gravimetrică, $\overline{M_w}$, sunt determinate utilizând următoarele ecuaţii:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} H_i}{\sum_{i=1}^{n} H_i / M_i} \qquad \text{(III.1)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{n} H_i x M_i}{\sum_{i=1}^{n} H_i} \qquad \text{(III.2)}$$

unde: H_i este nivelul semnalului detectorului de la linia de bază, pentru volumul de retenţie, V_i;

M_i – masa moleculară a fracţiei de polimer corespunzătoare volumului de retenţie V_i;

n – numărul de puncte experimentale.

Distribuţia masei moleculare, care este o măsură a dispersităţii sistemului, este dată de raportul $\overline{M_w} / \overline{M_n}$.

Deoarece SEC este o metodă relativă, trebuie utilizată o substanţă de calibrare. În mod obişnuit se utilizează standarde liniare de polistiren ce prezintă distribuţie îngustă, cu $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$ şi distribuţia de mase moleculare cunoscute. Masele moleculare determinate în acest mod reprezintă valori relative şi sunt descrise ca fiind „mase moleculare echivalente polistirenului”.

Aceasta înseamnă că, în funcţie de diferenţele structurale şi chimice dintre probă şi standarde, masele moleculare pot devia de la valorile absolute, la un grad mai mic sau mai mare[273].

Cromatografia prin excluziune sterică s-a realizat pe un cromatograf Waters 2690 echipat cu trei coloane, Waters Styragel 5 μm, de 10^4, 500 şi 100 Å; temperatura refractometrului şi cea de injecţie a fost de 30°C; volumul de injecţie 100 μl; solventul utilizat a fost THF cu o viteză de 1ml/min, iar detectorul utilizat a fost Waters 410. Cromatografia prin excluziune sterică a fost calibrată utilizând polistirenul (PS) ca standard. Această metodă de caracterizare a fost folosită pentru determinarea maselor moleculare şi a indicilor de polidispersitate a polimerilor sintetizaţi.

III.2.3. CALORIMETRIA DIFERENŢIALĂ

Calorimetria diferenţială (Differential Scanning Chromatography - DSC) oferă informaţii calitative şi cantitative asupra modificărilor chimice şi fizice ce implică procese endoterme sau exoterme sau schimbări în capacitatea termică, utilizând cantităţi minime de probă. Metoda mai aduce în plus şi calitatea de a se putea determina căldura specifică a materialelor.

Calorimetria diferenţială măsoară independent debitele de flux termic spre o probă şi spre un etalon, care se află ambele la aceeaşi temperatură. Se determină apoi diferenţa dintre cele două fluxuri termice şi se reprezintă grafic diferenţa dintre fluxurile termice, în funcţie de temperatură.

DSC asigură determinarea proprietăţilor termice (temperatura de vitrifiere – Tg, căldura specifică - Cp, temperatura de topire – Tt, entalpia de topire - ΔHm, temperatura de cristalizare – Tc, entalpia de cristalizare - ΔHc) ale polimerilor şi ale amestecurilor de polimeri[275].

În figura III.2 sunt prezentate tranziţiile specifice unui polimer ce pot fi prezente într-o diagramă DSC. Într-o curbă DSC este reprezentat fluxul de căldură în funcţie de temperatură iar valoarea temperaturii de pe abscisă este dependentă de timp şi de viteza de încălzire a probei de polimer. O curbă DSC prezintă trei zone de interes: zona situată sub valoarea Tg, zona cuprinsă între Tg şi Tt şi zona aflată peste valoarea Tt[274].

Temperatura de vitrifiere se poate identifica ca o schimbare a curbei în sens endotermic. Acest lucru se explică prin absorbirea căldurii de către proba de analizat. Se observă de asemenea o creştere a căldurii specifice, care este datorată faptului că polimerii au o capacitate termică mai ridicată după temperatura de vitrifiere faţă de cea pe care o au înainte de T_g. Temperatura de topire se poate observa la polimerii cristalini şi se identifică pe curba înregistrată ca fiind un pic

în sens endotermic. Temperatura de cristalizare se poate identifica pe curba DSC ca fiind un pic ascuţit în sensul exotermic.

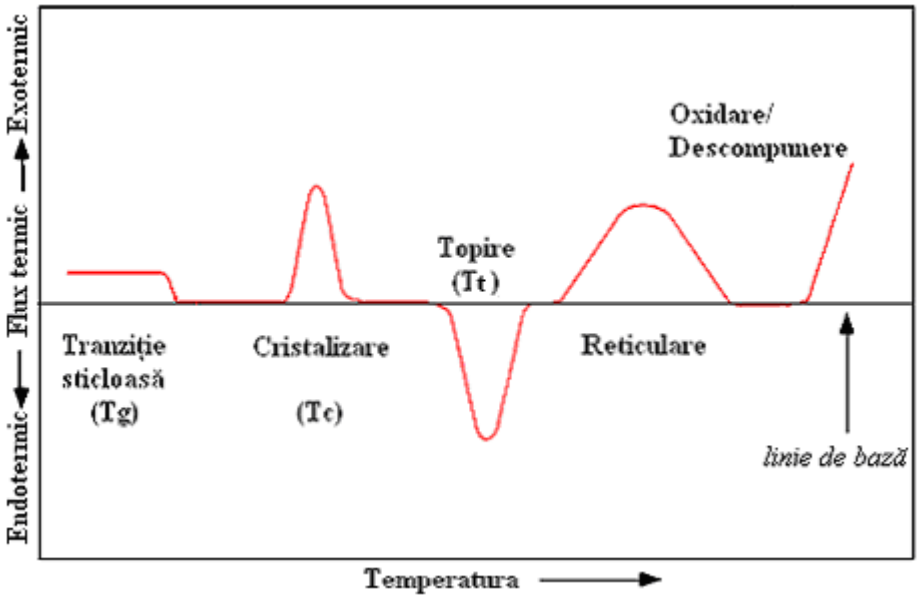


Fig. III.2. Curba DSC a unei probe de polimer cu tranziţiile tipice

Cu ajutorul DSC se poate studia şi compatibilitatea/miscibilitatea amestecurilor de polimeri şi, de asemenea, este posibilă evidenţierea influenţei adăugării de plastifiant într-un sistem de polimeri. Studiul gradului de omogenitate al amestecului format din doi polimeri are la bază valorile Tg şi Tt obţinute prin analiză[276].

Un amestec de polimeri complet miscibil este considerat acela pentru care apare o singură Tg, situată între temperaturile de vitrifiere ale materialelor de pornire, în funcţie de proporţia fiecărui material prezent. În caz de nemiscibilitate între cei doi polimeri, rezultă un amestec ce prezintă două temperaturi de vitrifiere distincte care corespund polimerilor de plecare. Tot două valori ale Tg se observă şi pentru amestecuri formate din polimeri parţial miscibili, doar că valorile acestora sunt diferite de cele ale unui amestec ideal. Aceleaşi consideraţii sunt valabile şi în cazul analizei compatibilităţii prin intermediul analizei valorilor obţinute pentru Tt[276].

Calorimetria diferenţială a fost folosită pentru determinarea caracteristicilor termice (temperatura şi entalpia de topire) şi morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale polimerilor sintetizaţi si a filmelor obţinute din amestecuri de polimeri. Pentru aceasta s-a folosit un aparat DSC de tip Perkin Elmer Diamond DSC. S-a utilizat un domeniu de temperatura cuprins între -150°C şi 140°C, iar viteza de încălzire a fost de 1°C/min, 5°C/min sau 10 °C/min.

III.2.4. SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROŞU (IR)

Spectroscopia în infraroşu are la baza principiul măsurării intensităţii absorbite de probă (gaz, lichid, solid) pentru o anume lungime de undă, specifică substanţei de interes. Energia radiaţiei infraroşii este suficientă pentru a excita vibraţiile moleculare pe nivele superioare. O moleculă poate suferi, prin absorbţia unui foton şi în funcţie de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variaţii ale energiei ei: o variaţie a energiei de rotaţie, o variaţie a energiei de vibraţie şi o variaţie a energiei electronice.

Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotaţie, de vibraţie şi electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziţie între două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariţia unei linii, în spectrul de absorbţie al moleculei. Liniile spectrale se contopesc apărând în spectru benzi de absorbţie.

O tranziţie de vibraţie nu poate fi realizată niciodată singură, ci este totdeauna însoţită de tranziţii de rotaţie, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului lor mare şi apropierii lor în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroşu, aceste spectre fiind spectre de vibraţie-rotaţie.

Lungimile de undă corespunzătoare benzilor de absorbţie în infraroşu sunt specifice tipului de legătura chimică, cele mai importante aplicaţii ale acestei metode fiind legate de identificarea şi măsurarea cantitativă a concentraţiilor de compuşi organici şi organometalici. Domeniul de aplicare a spectrometriei de infraroşu este foarte larg, gama de compuşi analizaţi incluzând gaze: CO, CO2, N2O, NH3, compuşi organici volatili (toluen, propanol, metoxibenzen), lichide şi solide.

Domeniul infraroşu (IR) al spectrului undelor electromagnetice conţine radiaţii cu lungimi de undă cuprinse între 0.8 şi 1000 μm. Se cunosc şi se aplică un grup de metode de analiză chimică care valorifică semnalele obţinute prin absorbţia radiaţiilor din acest domeniu. Domeniul poate fi divizat la rândul său în trei subdomenii: *IR apropiat* (între 0.8 şi 2.5 μm), *IR mediu* (între 2.5-25 μm) şi *IR îndepărtat* (peste 25 μm). Domeniul mediu se mai numeşte şi *IR fundamental*. Acesta este cel mai bogat în informaţii şi cel mai accesibil experimental.

În ultima perioadă spectroscopiei de absorbţie în IR i s-a acordat o atenţie deosebită datorită dezvoltării şi utilizării tot mai mult a spectroscopiei IR bazată pe transformata Fourier (FT-IR). Spectroscopia FT-IR permite, datorită caracterului său multiplex, o ameliorare importantă a raportului semnal / zgomot de fond. În plus, datorită concepţiei deosebite a

componentei optice, fluxul luminos care traversează spectrometrul este mult mai important (datorat eliminării monocromatorului). Aceste avantaje ale spectroscopiei FT-IR în raport cu spectroscopia IR dispersivă oferă importante aplicaţii pentru analiza şi caracterizarea compuşilor organici.

Interpretarea spectrelor IR se face în funcţie de scopul urmărit de analiza materialului. Dacă structura compusului de analizat este cunoscută, atunci interpretarea spectrului constă în identificarea picurilor caracteristice unor grupări funcţionale.

În cazul în care structura nu este cunoscută, spectrul înregistrat trebuie analizat cu mare atenţie în scopul obţinerii unui maxim de informaţii. În general spectrul IR nu permite determinarea completă a structurii ci doar identificarea anumitor tipuri de legături şi grupări funcţionale. Aceste informaţii, corelate cu cele obţinute de la alte tehnici spectrale, pot duce în final la determinarea structurii compusului analizat[272].

Spectroscopia IR a fost folosită in vederea confirmării structurii şi determinarea caracteristicilor morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale copolimerilor sintetizaţi. Spectrele IR s-au înregistrat cu ajutorul unui spectometru de tip Brücker IFS 66. Spectrele au fost realizate cu un număr de scanări fixate la 100, între 500 şi 4000 cm^{-1}, cu o rezoluţie spectrală de 2 cm^{-1}.Pentru tratarea spectrelor s-a utilizat programul OPUS.

III.2.5. MICROSCOPIA DE FORŢĂ ATOMICĂ

Microscopia de forţă atomică (Atomic Force Microscopy - AFM) este o tehnică analitică ce permite vizualizarea directă a morfologiei suprafeţelor polimerice, având o rezoluţie ce atinge nivelul atomic. Astfel, mărimi ca: dimensiunile particulelor, concentraţia particulelor, distribuţia mărimilor particulelor, pot fi determinate utilizând AFM[277].

În imaginile AFM pot fi identificate diferite componente ale materialelor polimerice eterogene. În prezent, examinarea probelor de polimeri utilizând metoda AFM se poate realiza la temperatura mediului ambiant, precum şi la diferite temperaturi, în medii de gaze sau lichide. În acest mod, AFM poate fi folosită pentru monitorizarea in situ a modificărilor structurale induse de către tranziţiile termice, precum şi pentru vizualizarea transformărilor structurale determinate de umflare sau alte efecte[277].

Microscopia de forţă atomică a fost realizată pe un microscop de forţă atomica D3000 şi un controlor Nano Scope IIIa Digital Instruments. Această tehnică a fost utilizată pentru a determina

morfologia copolimerilor sintetizaţi precum şi a filmelor obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

III.2.6. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ DE BALEAJ

Microscopia electronică de baleaj oferă informaţii privind morfologia suprafeţelor. Microscopul electronic cu baleiaj generează un flux de electroni care bombardează proba supusă analizei. Ca rezultat al acestei interacţii microscopia electronică cu baleiaj permite o vizualizare clară a structurii generale a probei; pot fi observate suprafaţa superioară, secţiunea transversală şi suprafaţa inferioară. Din asimetria structurii şi din micrografii se poate estima în plus porozitatea şi distribuţia mărimii porilor. Limita de rezoluţie a unui microscop electronic simplu se află în intervalul 0,01 μm -10 nm pe când diametrul porilor suportului se află în intervalul 0,1-10 μm. Rezoluţii de 5 nm se pot atinge cu alte tehnici microscopice cum ar fi microscopia cu efect de câmp, nanoscopia[278].

Analizele SEM au fost realizate cu un microscop electronic Quanta 400 având o tensiune de accelerație de 30 kV. Probele analizate au fost metalizate înainte de a fi observate la microscop. Această tehnică a fost utilizată pentru a determina morfologia copolimerilor sintetizaţi.

III.2.7. PROPRIETĂŢILE MECANICE

Proprietăţile mecanice ale unui material pot fi determinate prin măsurarea răspunsului materialului în urma aplicării unui efort. Rezistenţa unui material este apreciată în funcţie de abilitatea acestuia de a rezista la efortul la care este supus. Efortul este o mărime care descrie intensitatea forţei interne ce acţionează pe unitatea de arie a unui plan specific şi care trece printr-un anumit punct. Cele mai des întâlnite la aplicaţii sunt forţele de tracţiune şi de compresiune. În cazul unei forţe de tracţiune, proba este alungită gradual, sub acţiunea unei tensiuni ce creşte progresiv până la ruperea probei. La începutul testului are loc o deformaţie elastică a probei. Deformaţia este direct proporţională cu forţa ce acţionează asupra probei, iar aceasta revine la forma iniţială în momentul îndepărtării forţei. Înainte de limita elastică, forţa aplicată poate cauza deformaţii plastice, caz în care deformaţia este permanentă.

În studierea proprietăţilor mecanice ale polimerilor se folosesc parametri ca: deformaţia, tensiunea, modulul de elasticitate, rezistenţa la tracţiune şi la şoc, rezistenţa la rupere etc.

Comportamentul mecanic al diferitelor tipuri de polimeri este ilustrat prin diagrama ce reprezintă dependenţa deformaţiei de tensiunea deformatoare (Figura III.4).

Curba A este specifică polimerilor casanţi care suferă o deformaţie totală la aplicarea unei sarcini de deformaţie. Curba B caracterizează acei polimeri care prezintă iniţial un comportament elastic, evidenţiat printr-o relativă proporţionalitate între sarcină şi deformaţie; după ce tensiunea depăşeşte o anumită valoare, materialul pierde din rezistenţă, se înmoaie şi intră în zona deformaţiilor plastice. Acest tip de polimer nu mai revine la forma iniţială după încetarea aplicării tensiunii de deformaţie. Deformaţia plastică mai este denumită şi curgere iar punctul de inflexiune (σ_Y) între zona elastică şi cea plastică este denumit „limită de curgere". σ_F reprezintă tensiunea aplicată pentru producerea ruperii polimerului. În funcţie de structura polimerului, σ_F poate fi situată peste sau sub limita de curgere.

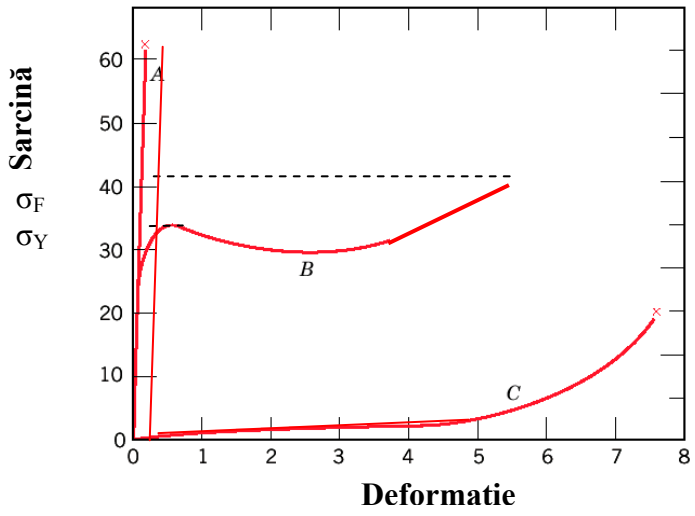


Fig. III.4. Curbele sarcină-deformaţie pentru polimeri casanţi (A), plastici (B) şi înalt-elastici (C)

Curba C reprezintă comportamentul polimerilor înalt-elastici supuşi unei tensiuni de deformaţie. După punctul de inflexiune panta curbei creşte, indicând valori mai mici ale deformaţiei, la creşteri din ce în ce mai mari ale tensiunii de deformaţie (Figura II.4).

Zona în care există proporţionalitate între tensiunea deformatoare şi deformaţie se supune legii lui Hooke şi este caracterizată de modulul de elasticitate. În cazul unei deformaţii la tracţiune, legea lui Hooke are următoarea formă[279]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \text{(III.4)}$$

unde: E – modulul lui Young, egal cu tensiunea ce produce o deformaţie de 1 %;

σ - tensiunea aplicată;

ε – deformaţia; $\varepsilon = \Delta l/l_0$;

Δl – creşterea lungimii epruvetei.

O caracteristică importantă a materialelor polimere este dependenţa deformaţiei de temperatură şi de viteza de acţiune a tensiunii de deformaţie, respectiv de timpul de acţiune a acesteia. O influenţă majoră asupra comportamentului mecanic al materialelor polimere o are şi viteza de deformaţie. Scăderea vitezei de deformaţie are aceeaşi influenţă asupra raportului tensiune-deformaţie ca şi creşterea temperaturii: materialul se înmoaie şi devine mai ductil[279].

Aceste analize au fost realizate utilizând un dinamometru INSTRON 4605 G2 cu o viteză de tracţiune de 10 mm/min. Încercările de tracţiune efectuate au oferit informaţii privind influenţa compoziţiei filmelor obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS asupra rezistenţei lor mecanice.

III.2.8. MĂSURAREA UNGHIULUI DE CONTACT

Unghiul de contact este unghiul sub care interfaţa lichid/gaz întâlneşte suprafaţa de contact cu suprafaţa unui solid. Unghiul de contact este specific fiecărui sistem dat (lichid – solid – gaz) şi se determină în urma interacţiunii celor trei interfeţe.

Unghiul de contact se poate determina prin depunerea unei picături de lichid pe suprafaţa unui solid. Ecuaţia lui Young (Ecuaţia III.5) se utilizează pentru a descrie interacţiunile dintre forţele de coeziune şi adezivitate şi pentru a determina energia superficială.

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cdot \cos\theta \qquad \text{(III.5)}$$

unde: θ - unghiul de contact;

γ^{SV} - energie liberă a interfeţei solid/lichid;

γ^{SL} - energie liberă a suprafeţei solidului;

γ^{LV} - energie liberă a suprafeţei lichidului.

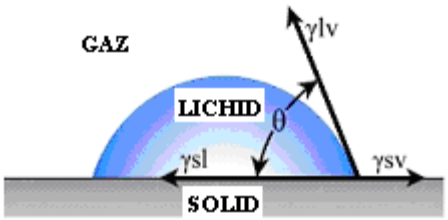


Fig.III.5. Schema determinării unghiului de contact

Principiul metodei constă în depunerea unei picături de lichid pe suprafaţa plană a unui solid. Această picătură formează un unghi de contact la interfaţa lichid-substrat. În funcţie de sistemele analizate se pot întâlni mai multe situaţii. Când o picătură depusă pe suprafaţa unui solid prezintă un unghi de contact mai mare de 90° (Figura III.6.a) se poate spune că acel solid este liofob pentru lichidul analizat. Acest caz se caracterizează printr-o slabă udare şi adezivitate, iar energia liberă la suprafaţa solidului este mică. În caz contrar, atunci când o picătură depusă pe suprafaţa unui solid prezintă un unghi de contact mai mic de 90° (Figura III.6.b) se poate spune că acel solid este liofil pentru lichidul folosit la analiză. În această situaţie se poate observa o bună udare şi adezivitate, iar energia liberă la suprafaţa solidului este mare.

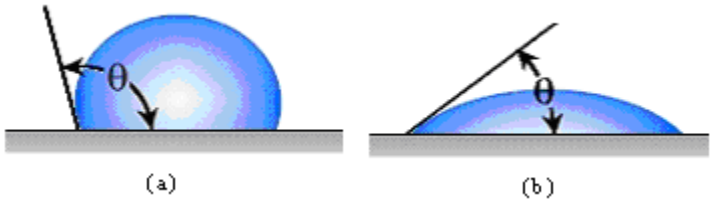


Fig.III.6. Exemple de sisteme la care se determină unghiul de contact

Unghiul de contact este o caracteristică utilizată pentru descrierea proprietăţilor suprafeţei materialelor (adezivitatea, udarea şi energia liberă a suprafeţei solidului, determinarea purităţii, efectelor tratamentelor la suprafaţă) [280].

Analizele au fost realizate utilizând un goniometru automat Krüss model G2. Măsurători ale unghiului de contact au fost efectuate pentru o parte din probele selectate din filmele obţinute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS, utilizând apa şi 2-bromonaftalen. Valorile unghiurilor de contact obţinute au fost folosite pentru calcularea energiei de suprafaţă.

III.2.9. CROMATOGRAFIA PE COLOANĂ

Cromatografia este o metodă de separare a substanţelor ce se bazează pe distribuţia diferită, a componenţilor unui amestec, între două faze, dintre care una staţionară (solid absorbant) şi cealaltă mobilă (lichid), străbătând faza staţionară. La cromatografia pe coloană, faza staţionară se află intr-o coloană, străbătută, de sus în jos, de faza mobilă, care curge sub influenţa gravitaţiei. Solidul, care formează faza staţionară, separă componentele unei soluţii prin absorbţie selectivă pe suprafaţa sa; solventul de eluare (faza mobilă) va permite separarea componentelor.

Procesul care are loc poate fi descris prin următoarele etape:

- prepararea coloanei cromatografice cu solidul ce alcătuieşte faza staţionară;
- adăugarea, pe la partea de sus a coloanei, a unei soluţii concentrate, ce urmează a fi separată pe componente; pe măsură ce soluţia pătrunde în coloană, componentele dizolvate sunt adsorbite în faza staţionară;
- când soluţia concentrată a pătruns complet în coloană se începe adăugarea de solvent (eluent) proaspăt. Acesta se scurge de-a lungul coloanei, eluând substanţele în cantităţi dictate de legile adsorbţiei şi le transportă către zone curate, spre partea inferioară a coloanei, unde sunt readsorbite în cantităţi determinate tot de aceleaşi legi. Pe măsură ce eluentul străbate coloana, ciclul de adsorbţie-desorbţie se repetă şi substanţele eluate se deplasează lent spre partea inferioară a coloanei. Dacă coeficienţii de adsorbţie ai componentelor amestecului de separat sunt suficient de diferiţi sau coloana este suficient de lungă, componenta ce se deplasează mai repede, va forma o bandă separată sub cea a componentei cu deplasare mai lentă.
- colectarea, la partea inferioară a coloanei, în fracţii succesive, a componentelor separate prin această tehnică.

Compuşii puternic adsorbiţi necesită o cantitate foarte mare de eluent pentru developare, în timp ce componentele slab reţinute se deplasează prea repede pentru a separa înainte de a părăsi coloana.

Vizându-se o separare eficientă prin cromatografie pe coloană, se impune alegerea adecvată a adsorbantului (faza staţionară solidă) şi a eluentului (faza mobilă lichidă), compatibili cu componentele amestecului ce urmează a fi separat. Ca absorbanţi se folosesc oxidul de aluminiu (Al_2O_3), silicagelul, cărbunele, carbonatul de calciu, amidonul, zaharoza etc. Cei mai indicaţi dizolvanţi sunt cei cu punct de fierbere scăzut şi cei care, solvind toate componentele amestecului, pot da soluţii relativ concentrate. Punctul de fierbere al dizolvantului nu trebuie să fie mai mic de 30 °C, deoarece apar dificultăţi la temperatura normală de lucru (temperatura camerei).

Aparatura necesară în cromatografia pe coloană este simplă. Piesa principală o constituie coloana cromatografică, confecţionată dintr-un tub de sticlă, prevăzut, la partea inferioară, cu un robinet şi umplutură de absorbant. De obicei, tubul se alege astfel încât raportul dintre diametrul coloanei şi lungimea sa să fie de 1:5 până la 1:20, cel mai frecvent de 1:10. În tub se introduce un mic dop de vată de sticlă, care este împins până la capătul inferior, apoi nisip cu granulaţie mare, pe o înălţime de 1 cm. Pentru eficienţa separării, adsorbantul va trebui să formeze o coloană

cromatografică cu densitate uniformă. Existenţa unor zone neregulate (spaţii goale) poate compromite separarea.

Proba de separat se adaugă sub forma unei soluţii cât mai concentrate. După adăugarea probei şi înainte ca solventul să scadă sub nivelul umpluturii, se spală pereţii interiori ai tubului cu puţin eluent, pentru îndepărtarea substanţei aderente pe pereţii coloanei. Eluentul se adaugă până la umplerea coloanei, din timp în timp impunându-se reumplerea ei.

Dacă toate componentele din probă sunt colorate diferit este evident momentul când trebuie schimbate paharele de colectare a componentelor. Când unul sau mai mulţi componenţi sunt incolori, se recurge la colectarea unor volume fixe de eluent în flacoane. Un număr mare de fracţiuni oferă o siguranţă mai mare a unei bune separări a componentelor din probă.

Substanţele, separate prin evaporarea fracţiunilor eluate, sunt identificate prin spectroscopie ^{1}H-RMN[281].

Cromatografia pe coloană a fost folosită pentru purificarea iniţiatorului heterotrifuncţional sintetizat cât şi pentru purificarea produşilor obţinuţi în etapele intermediare ale sintezei acestui iniţiator.

III.2.10. DIFRACŢIA ÎN LUMINĂ POLARIZATĂ

Difracţia în lumină polarizată (Dynamic Light Scattering - DLS) este o tehnică ce permite măsurarea diametrului particulelor de la câţiva nanometri la câţiva microni. Acest concept foloseşte ideea că particulele mici aflate în suspensie se mişcă aleatoriu (se află în mişcare Browniană). Această mişcare poate fi observată cu uşurinţă pentru particule de 0,5-1,0 nm folosind un microscop cu o putere de mărire de 200-400X. Poate fi observat faptul că particulele mai mari se mişcă cu o viteză mai mică comparativ cu cele mici la aceeaşi temperatură. Atunci când o sursă de lumină (cum ar fi laserul), căreia ii este cunoscută frecvenţa, este direcţionată spre particulele aflate în mişcare, lumina este disipată , dar cu o frecvenţă diferită. Modificarea acestei frecvenţe este în strânsă legătură cu diametrul particulelor, cele mici determinând o modificare mai mare a frecvenţei luminii decât cele mari. Această diferenţă a frecvenţei luminii disipate de particule de diferite dimensiuni este utilizată în prezent pentru determinarea dimensiunii particulelor[282].

Analizele au fost realizate utilizând ca aparat de tipul Malvern Zeta Sizer. Această tehnică a fost utilizată pentru măsurarea diametrului particulelor obţinute pentru emulsiile de tip vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan) stabilizate cu bloccopolimeri PCL-b-PDMS.

CONCLUZII GENERALE

Rezultatele obţinute în urma studiilor realizate pot fi sintetizate după cum urmează:

- S-a realizat sinteza a 13 copolimeri conţinând blocuri de PCL şi PDMS (7 dibloccopolimeri, 3 tribloccopolimeri şi 3 copolimeri stea), caracterizaţi prin aceea că s-a menţinut constantă masa moleculară a blocurilor de PDMS şi s-a variat masa moleculară a blocului/blocurilor de PCL. Bloccopolimerii sintetizaţi, la care, pentru a avea termeni de comparaţie s-au adăugat încă 4 tribloccopolimeri liniari (care ne-au fost oferiţi de Prof. I. Yilgor, Turkey) au fost caracterizaţi prin ^{1}H-RMN, SEC, DSC, FTIR, AFM şi SEM, urmărind influenţa tipului de bloccopolimer şi masei moleculare a blocurilor de PCL asupra masei moleculare şi a indicelui de polidispersitate a bloccopolimerilor, temperaturii de topire şi gradului de cristalinitate a blocurilor de PDMS şi PCL din aceştia.
- Prin spectroscopie ^{1}H-RMN s-a confirmat că structura bloccopolimerilor analizaţi este cea preconizată şi s-a dovedit că masele moleculare a blocurilor de PCL au valori apropiate de cele teoretice, fapt ce confirmă conversia totală a ε-CL şi caracterul controlat al procesului de polimerizare anionică coordinativă cu deschidere de ciclu a acestui monomer.
- Cromatogramele monodale şi indicii de polidispersitate reduşi obţinuţi în urma caracterizării prin cromatografie prin excluziune sterică au dovedit că participarea PDMS la reacţia de iniţiere este totală.
- Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere şi temperaturile de topire a blocurilor) determinate din diagramele DSC indică faptul că toate tipurile de bloccopolimeri analizaţi prezintă o structură bifazică segmentată, cu o fază amorfă bogată în PDMS şi două faze rigide, corespunzătoare structurilor cristaline formate din blocuri de PDMS, respectiv PCL. Modul în care masa moleculară a blocurilor de PCL influenţează caracteristicile termice şi morfologice (evidenţiată prin gradul de cristalinitate al blocurilor) depinde de tipul de bloccopolimer.
- Caracterizarea prin spectroscopie în infraroşu, microscopie de forţă atomică şi microscopie electronică de baleaj confirmă rezultatele obţinute prin ^{1}H-RMN şi DSC.
- S-au analizat posibilităţile de utilizare a dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca agenţi modificatori de suprafaţă a amestecurilor de polimeri şi ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei-ulei.

- Pentru a evidenţia posibilitatea utilizării ca modificatori de suprafaţă a amestecurilor de polimeri, plecând de la un amestec PVC/PCL (60/40) s-au realizat 35 de amestecuri în care o parte din PCL (4, 8, 12, 16 şi 20%) a fost înlocuită cu dibloccopolimerii sintetizaţi. Amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sub formă de filme, obţinute prin turnare din soluţie au fost caracterizate prin FTIR-ATR, măsurarea unghiului de contact, DSC, AFM şi încercări mecanice.
- Spectrele FTIR-ATR înregistrate pentru ambele feţe ale filmelor realizate au evidenţiat tendinţa blocurilor de PDMS de a migra la suprafaţa în contact cu aerul în timpul formării filmelor. La această compoziţie s-a ajuns ca rezultat al comparării intensităţilor relative ale peak-urilor caracteristice fiecărui tip de polimer prezent în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.
- Tendinţa de migrare la suprafaţa filmelor a blocurilor de PDMS a fost confirmată de măsurătorile unghiului de contact făcute cu picături de apă şi α-bromonaftalen. Aceste măsurători au dovedit că suprafeţele filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au caracteristici apropiate de cele specifice PDMS şi că indiferent de lichidul folosit, valorile unghiului de contact arată că liofilia suprafeţei filmelor analizate creşte odată cu creşterea proporţiei de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.
- Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere, temperatura de topire, entalpia de topire) şi morfologice (gradul de cristalinitate) stabilite folosind calorimetria diferenţială au dovedit că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt materiale multifazice în care coexistă o fază omogenă de PVC plastifiat cu PCL, o fază de bloccopolimer PCL-b-PDMS în care intră domenii amorfe şi cristaline constituite din blocuri de PDMS şi PCL şi o fază de PCL preponderent cristalină. Modul în care variază caracteristicile termice şi morfologice ale amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS este complex şi depinde de proporţia de bloccopolimeri şi de masa moleculară a blocurilor de PCL.
- Imaginile AFM evidenţiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt heterogene şi că gradul de heterogenitate creşte odată cu creşterea proporţiei de PDMS din aceste amestecuri.
- Caracteristicile de tracţiune evidenţiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS au o comportare apropiată de cea a PVC plastifiat cu PCL.
- S-a testat posibilitatea utilizării bloccopolimerilor sintetizati ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei-ulei. S-a constatat că în absenţa stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore, în

timp ce chiar şi pentru un conţinut de 1% din bloccopolimerii testaţi ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile şi după 3 luni de zile.

- Plecând de la glicerină s-a realizat sinteza unui nou iniţiator heterotrifuncţional, {[(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat}, care prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a ε-CL în prezenţa octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniţia polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum şi un atom de brom legat de un atom de carbon terţiar capabil să iniţieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.
- Sinteza iniţiatorului heterotrifuncţional a implicat 4 etape şi anume: protejarea a două grupări hidroxilice a glicerinei sub formă de acetal folosind reacţia cu acetonă catalizată de iod, esterificarea grupării hidroxilice rămasă liberă prin reacţia cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil în prezenţa trietilaminei, deprotejarea acetalului folosind o răşină schimbătoare de ioni în prezenţă de metanol ca donor de protoni şi protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil în prezenţa piridinei ca agent de neutralizare a acidului clorhidric format în reacţie. După fiecare etapă de sinteză produsul de reacţie a fost purificat şi caracterizat prin ^{1}H-RMN, metodă prin care au fost confirmate structurile nou realizate. Randamentul total al etapelor de sinteză a iniţiatorului heterotrifuncţional a fost de 33%.
- S-a realizat sinteza a 4 copolimeri stea de tipul PCL-PS-PLLA cu mase moleculare diferite a blocurilor din structura acestora. Aceste sinteze au implicat următoarele etape: sinteza blocului PCL, protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL prin reacţia cu acetatul de vinil, deprotejarea grupării hidoxilice a iniţiatorului heterofuncţional protejată cu gruparea tritil, sinteza copolimerilor PCL-PS prin polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului şi sinteza bloccopolimerilor stea PCL-PS- PLLA.
- După fiecare etapă de sinteză polimerii/copolimerii au fost caracterizaţi prin ^{1}H-RMN şi SEC. Spectrele ^{1}H-RMN înregistrate pentru toţi polimerii/copolimerii sintetizaţi au fost folosite pentru confirmarea structurii acestora şi calcularea maselor moleculare medii numerice a diferitelor blocuri, respectiv a copolimerilor. Cromatogramele SEC au fost folosite pentru determinarea masei moleculare şi a gradului de polidispersitate a copolimerilor stea sintetizaţi.

BIBLIOGRAFIE

1. B. Simionescu, V. Bulacovschi, Oprea C. V., *Chimie Macromoleculara*, Editura Tehnica, Bucuresti, 1985, 151
2. A. Noshay, J.E. McGrath, *Block Copolymers – overview and critical survey*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977
3. G. Riess , G. Hurtrez, P. Bahadur, *Block Copolymers*, 2nd ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 2, New York, Wiley, 1985, 324
4. N.Cobianu, D.S.Vasilescu, *Copolimerizarea*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1984, 230
5. G. Riess, Ph. Dumas, G. Hurtrez, *Block copolymers micelles and assemblies*, MML series 5, London, Citus Book, 2002, 69
6. H.W. Melvile, *Some themes in the chemistry of macromolecules*, J. Chem. Soc., 1941, 414
7. A. Lieske, W. Jaeger, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 255
8. T. Otsu, M. Yosita, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 127
9. A. Carlmark, *Complex macromolecular architecture by ATRP*, Phd thesis, Stockholm University, 2004
10. T. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv.Mater*., 1998, 10, 901;
11. V. Coessens ; T. Pintauer ; K. Matyjaszewski, *Prog*. *Polym. Sci*., 2001*,* 26*,* 337;
12. M. Kamigaito ; T. Ando ; M. Sawamoto, *Chem. Rev*., 2001, 101, 3689.
13. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 1995, 28, 1721
14. J. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.,* 1995, 117, 5614
15. G.M. DiRenzo, M. Messerschmidt, R. Mulhaulpt, *Macromol. Rapid. Commun*., 1998, 19*,* 381
16. X.S. Wang, S.P. Armes, *Macromololecules*, 2001, 34, 162
17. M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, N. Pinhal, M. Hubrich, *Acta Polym.*, 1996, 47, 276
18. J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1995, *28*, 7901
19. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 1996, 29, 6979
20. Chiefari J., Chong Z. K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., *Macromolecules*, 1998, 31, 5559
21. Y.K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules*, 1999, 31, 5559
22. S. Gravano, M. Borden, A. Chen, E. Doerffler, T.E. Patten, M. Longo, *ACS Polym. Prepr (Div. Polym. Chem.)*, 2001, 42, 549
23. M.J. Monteiro, J. De Barbeyrac, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23, 370-374

24. D. Dimonie, M. Teodorescu, *Macromonomeri- Sinteza si Aplicatii*, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1991, 9
25. M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2656
26. A. Hirao, S. Nakahama, *Acta Polym*., 1998, 49, 133
27. I.Yilgor, W. P. Steckle Jr., E. Yilgor, R. Gary Freelin, J. S. Riffle, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 3673
28. R. Faust, *ACS Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*, 1999, 40, 2, 960
29. J.P. Kenedy, *Polym. J.*, 1985, 17, 29
30. S.L.N. Seung, R.N. Young, *Polym. Bull.,* 1979, 1, 481
31. F. J. Burgess**,** A. V. Cunliffe**,** D. H. Richards**,** D. C. Sherrington**,** ***J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.,*** 14, 1976, 471
32. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107
33. G. Reiss, M. Schlienger, S. Marti, *J. Macromol. Sci. Phys*., 1980, 17(2), 355
34. Y. Yagci, M.K. Mishra, *Block Copolymers in : Salamone JC, editor. Polymeric Materials Encyclopedia,* vol. I, Boca Raton: CRC Press, 1996, 789
35. G. Berger, M. Levy, D. Vosfi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1996, 4, 183
36. E. Esselborn, J. Fock, A. Knebelkamp, *Makromol. Chem. Macromol, Symp.*, 1996, 102, 91
37. C. Forder, C.S. Patrickios, N.C. Billingham, S.P. Armes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1996, 883
38. N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers- A comprehensive review*, Hanser Publisher, Munich.. Vienna. New York, 1987, 326
39. J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J.Am.Chem.Soc.*, 1948, 70, 2709
40. P. J. Flory, *J.Am.Chem.Soc.*,1952, 74, 2718
41. H. Ba-Gia, Ph. Teyssié, R. Jérome, *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1980, 18, 3483
42. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107
43. M. Graf, AH. Muller, *IUPAC Int. Symp Ionic Polym*., Creta, Prepr, 2001, AP 12: 34
44. G. Velis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1999, 32, 534
45. Y. Li, P. Shi, C. Pan, *Macromolecules*, 2004, 37, 5190
46. H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichrisidis, *Macromolecules*, 1994, 27, 6232
47. DM. Knauss, T. Huang, *ACS Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*, 2001, 42, 219
48. Y. Kwon, P. Antony, C. Paulo, JE. Puskas, *ACS. Poly. Prepr. (Div Polym Chem)*, 2002, 43, 266
49. MR. Leduc, CJ. Hawker, J. Dao, JMJ. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.,*1996; 118, 111

50. SC. An, ChG. Cho, *ACS Polym Prepr (DIV Polym Chem)*, 2000; 41(2): 1671
51. C. Tsitsilianis, P. Chaumont, P. Rempp, *Macromol. Chem.*, 1990, 191, 2319
52. C. Tsitsilianis, D. Papanagopoulos, P. Lutz, *Polymer*, 1995, 36, 3745
53. C. Tsitsilianis, D. Voulgaris, M. Kosmas, *Polymer*, 1998, 39, 3571
54. V. Darcos, D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.*, 2003, 39, 855
55. S. Angot, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 2000, 33, 5418
56. F. Raju, D. Taton, J. L. Logan, P. Masse, Y. Gnanou, R. S. Duran, *Macromolecules*, 2003, 36, 8259
57. S. Hou, E. L. Chaikof, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 2003, 36, 3874
58. M. Yoo, CW. Frank, A. Heise, JL. Hedrick, RD. Miller, *ACS. Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*, 2000, 41, 979
59. J. L. Hedrick, M. Trollsas, C. J. Hawker, B. Atthoff, H. Claesson, A. Heise, R. D. Miller, D. Mecerreyes, R. Jérôme, P. Dubois, *Macromolecules,* 1998, 31, 8691
60. C. Booth, GE. Yu, VM. Nace, *Amphiphilic block copolymers: Self assembly and applications*, Elsevier 2000, 57
61. S. Rosselli, AD. Meckenstock, T. Wagner, B. Silier, S. Wigand, W. Haussler, G. Lieser, V. Scheumann, S. Hoger, *Makromol. Kolloquium,* Freiburg, Germany, Prepr 2001; 16
62. Y. Gan, D. Dong, TE. Hogen-Esch, *Macromolecules*, 2002, 35, 6799
63. A. Kelly. Davis, k. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2001, 34, 2101
64. A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, *Macromolecules*, 2003, 36, 1039
65. D. Pantazis, N. Hadjichristidis, *IUPAC Int'1 Symp. Ionic. Polym.*, Creta, Prepr 2001 AP25:47
66. S.H. Kang, C.K. Ober, E.J. Kramer, *ACS Polym Prepr (DIV Polym Chem)*, 2000; 41, 2, 1521
67. R. Djalali, N. Hugengerg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20, 444
68. D.Y. Sogah, RD. Puts, A. Trimbel, O. Sherman, *ACS Polym Prepr (DIV Polym Chem)*, 1997, 38(1), 731
69. H. Eschwey, W. Burchard, *Polymer*, 1975, 16, 180
70. W. Funke, O. Okay, *Macromolecules*, 1987, 23, 2623
71. O. Okay, W. Funke, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1990, 11, 583
72. W. Funke, O. Okay, *Macromolecules*, 1991, 24, 2623
73. P. Rempp, E. Franta, J-E. Herz, *Adv. Polym. Sci.*, 1988, 86, 145

74. S. Kanaoka, T. Omura, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 1992, 25, 6407
75. H. Xie et J. Xia, *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2543
76. J. W. Mays, *Polym. Bull.*, 1990, 23, 247
77. M. Hayashi, K. Kojima, A. Hirao, *Macromolecules*, 1999, 32, 2425
78. F. Raju, B. Lepoittevin, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 2002, 35, 9001
79. S. Peleshanko, R. Gunawidjaja, J. Jeong, V. V. Shevchenko, V. V. Tsukruk, *Langmuir*, 2004**,** 20, 9423
80. S. Peleshanko, J. Jeong, V.V. Shevchenko, K. L. Genson, Y. Pikus, M. Ornatska, S. Petrash, V. V. Tsukruk, *Macromolecules*, 2004**,** 37, 7497
81. S. Gibanel, J. Forcada, V. Heroguez, M. Schappacher Y. Gnanou, *Macromolecules*, 2001, 34, 4451
82. Y. Cai, S. P. Armes, *Macromolecules*, 2005, 38, 271
83. T. Erdogan, Z. Ozyurek, G. Hizal, U. Tunca, *J.Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 2313
84. S. Reutenauer, G. Hurtrez, P. Dumas, *Macromolecules*, 2001, 34, 755
85. N. Meyer, C. Delaite, G. Hurtrez, P. Dumas, *Polymer*, 2002, 43, 7133
86. YC. Bae, R. Faust, *Macromolecules*, 1998, 31, 2480
87. Q. Pan, S. Liu, J. Xie, M. Jiang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 2699
88. RP. Quirk, FI. Hoover, *Recent advances in anionic polymerization,* In: TE. Hogen-Esch, J. Smid, editors. New York: Elseiver, 1987, 393
89. A. Avgeropoulos, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, J. Roovers, *Macromolecules,* 1996, 29, 6076
90. R. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim, B. Lee, *Adv. Polym. Sci.,* 2000, 153, 148
91. M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Reutenauer, G. Hurtez, P. Dumas*, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 1745
92. X-S. Feng et C-Y. Pan, *Macromolecules*, 2002, 35, 2084
93. X-S. Feng et C-Y. Pan, *Macromolecules*, 2002, 35, 4888
94. T. He, D. Li, X. Sheng, B. Zhao, *Macromolecules*, 2004, 37, 3128
95. O. Lambert, Ph. Dumas, G. Hurtrez, G. Riess, *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, 18, 343
96. T. Fujimoto, H. Zhang, T. Kazana, Y. Isono, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Polymer*, 1992, 33, 2208
97. H. Huckstadt, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Rapid. Commun.*, 1996, 17, 599
98. S. Sioula, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1997, 30, 1518

99. S. Sioula, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, *Macromol. Symp.*, 1997, 117, 167
100. H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1993, 26, 2479
101. T. Higashihara, A. Hirao, *J. Polym. Sci.Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 4535
102. M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. Bueche, *J. Polym. Sci.*,1962, 57, 471
103. L.J. Fetters, M. Morton, *Macromolecules*, 1974, 7, 552
104. N. Hadjichristidis, A. Guyot, L. J. Fetters, *Macromolecules*, 1978, 11, 668
105. N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules*, 1980, 13, 191
106. J. Roovers, N. Hajichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules,* 1983, 16, 214
107. H. Iatrou A, Siakali-Kioulafa, N. Hadjichristidis, J. Roovers, J.W. Mays, J. *Polym. Sci. Phys. Ed.*,1995, 33, 1925
108. A. Avgeropoulos, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1996, 29, 6076
109. Y. Tselikas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, K. S. Liang, K. Mohanty, D. J. Lohse, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 1
110. J. Allgaier, R. N. Young, V. Estratiadis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1996, 29,1794
111. V. Bellas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2000, 33, 6993
112. I. M. Khan, Z. Gao, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1992, 25, 3002
113. A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1997, 35, 813
114. R. C. C. Tsiang, *Macromolecules*, 1994, 32, 534
115. F. Wang, J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromol. Rep.*, 1995, A 32 (Suppls 5 and 6), 951
116. F. Wang, J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromol. Symp.*, 1995, 95, 205
117. H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1992, 25, 4649
118. A. Sioga, S. Sioula, N. Hadjichristidis, *Macromol. Symp.*, 2000, 157, 239
119. R. P. Quirk, B. Lee, L. E. Schock, Makromol.Chem., *Macromol. Symp.*,1992, 53, 201
120. A. Hirao, M. Hayashi, N. Haragushi, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 1171
121. A. Hirao, Y. Tokuda, K. Morifuji, M. Hayashi, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 202, 1606
122. O. Lambert, S. Reutenauer, G. Hurtrez, G. Riess, Ph. Dumas, *Polym. Bull.*, 1998, 40, 143
123. S. Reutenauer, Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, 1999, 99 MULH 0570
124. Z. Lu, S. Chen, J. Huang, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20, 394

125. H. W. Melville, *J.Chem.Soc.*,1941, 414

126. Marc W.Weimer, Oren A. Scherman et Dotsevi Y. Sogah, *Macromolecules*, 1998, 31, 8425

127. D Rutger. Puts et Dotsevi Y. Sogah, *Macromolecules*, 1997, 30, 7050

128. C. Hawker, JL. Hedrick, E. Malmstrom, M. Trollsas, D. Mecerreyes, G. Moineau, Ph. Dubois, R. Jérome, *Macromolecules*, 1998, 31, 213

129. A. Palmans, A. Heise, *Polym. Mater.: Sci.&Eng.*, 2001, 84, 60

130. U. Meyer, A. Palmans,T. Loontjens, A. Heise, *Macromolecules*, 2002, 35, 2873

131. T. Liu, G. L. Baker, *Polym. Prepr.*, 2002, 43, 245

132. A. P. Smith, C. L. Fraser, *Macromolecules*, 2002, 35, 594

133. M. Nasser-Eddine, C. Delaite, G. Hurtrez, P. Dumas, *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 313

134. Y. Xu, C. Pan, L.Tao, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2000, 38, 436

135. L. Tao, B. Luan, C. Pan, *Polymer*, 2003, 44, 1013

136. E. Yoshida, O.Yusuke, *Macromolecules*, 1998, 31, 1446

137. C-F. Huang, S-W. Kuo, H.-F. Lee, F. C. Chang, *Polymer*, 2005, 46, 1561

138. A. Heise, M. Trollsas, T. Magbitang, J. L. Hedrick, C.W. Frank, R. D.Miller, *Macromolecules*, 2001, 34, 2798

139. T. He, D. Li, X. Sheng, B. Zhao, *Macromolecules*, 2004, 37, 3128

140. C. Celik, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41, 2542

141. T. Erdogan, Z. Ozyurek, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 2313

142. U. Tunca, Z. Ozyurek, T. Erdogan, G. Hizal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 4228

143. T. Glauser, C. Stancik, M. Moller, S. Voytek, A. P. Gast, J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2002, 35, 5774

144. Y. M. Guo, C. Y. Pan, *Polymer*, 2001, 34, 2863

145. Y. M. Guo, J. Xu, C. Y. Pan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 437

146. Y. Miura, K. Yamaoka, Md. A. Mannan, *Polymer*, 2006, 47, 510

147. K.V. Bernaerts, F.E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 8, 671

148. A. Touris, K. Kostakis, *Macromolecules*, 2008, 41, 7, 2426

149. W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1968

150. I. Yilgor, J.E. McGrath, *Polysiloxane Copolymers/AnionicPolymerization*, Springer-Verlag, New York, 1988, 1

151. M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich, Y.A. Yuzhelevsckii, *The Silicone Bond*, Consultants Bureau, New York, 1978

152. W.Y. Chiang, F.C. Ding, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 1878

153. L.Tang, Min-Shian Sheu, T. Chu, Y.H. Huang, *Biomaterials*, 1999, 20, 1365

154. L.F. Wang, Q. Ji, T.E. Glass, T.C. Ward, J.E. McGrath, M. Muggli, G. Burns, U. Sorathia, *Polymer*, 2000, 41, 5083

155. M.E. Rogers, T.E. Glass, S.J. Mecham, D. Rodrigues, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1994, 32, 2663

156. G.O. Yahaya, B.J. Brisdon, M. Maxwell, R. England, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, 808

157. A. K. Gilbert, S. W. Kantor, *J. Polym. Sci*., 1999, *40*, 35

158. A. I. Tchernyshev, V.V. Yastrebov in *Siloxane Polymers*, S.J. Clarson, J.A. Semlyen, New Jersey: PTR Printice Hall, 1993, 40

159. A.K. Gilbert, S.W. Kantor, *J. Polym Sci*., 1999, 40, 35.

160. O. R. Pierce, K. Y. Kim*, J. Elastoplast*., 1991, *3*, 83

161. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Phys. Chem*., 1990, *18*, 1600

162. C. Eaborn, *Organosilicon Compounds,* Butterworths Sci. Publ., London, 1990, 218

163. J. C. Saam, J. L. Spier, *J. Org. Chem*.,1999, *24*, 119

164. C. Tran, Ph.D. *Thesis*, Virginia Polytechnic & State University, 1984

165. A. Berger, *Natl. Sampe Symp. Proc*.,1995, *30*, 6

166. I. Yilgör, J. S. Riffle, J. E. McGrath in: *Reactive Oligomers*, Chap. 14, (eds) F. W. Harris, H. J. Spinelli, ACS Symp. Ser., No. 282, Washington D.C., 1985

167. D. W. Lewis, G. C. Ganier, *J. Am. Chem. Soc*., 2002, *74*, 2931

168. J. S. Riffle, I. Yilgör, C. Tran, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, A. K. Banthia in: *Epoxy Resin Chemistry II, (eds)* R. S. Bauer, *ACS Symp. Ser. No. 221*,Washington D. C., (2003

169. W. J. Patterson, N. Bilow, *J. Polym. Sci. A-1*, 1999, *7*, 1089

170. B. Sillon, *Comprehensive Polym. Sci.*, 1989, 5, 505

171. N. Furukawa, Y. Yuasa, F. Omori, Y. Yamada, *J. Adhes.*, 1996, 59, 281

172. P. Laurienzo, M. Malinconico, N. Perenze, A. L. Segne, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 9, 3058

173. C. Iojoiu, T. Hamaide, V. Harabagiu, B.C. Simionescu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., 2004, 42: 689

174. A. Porjazoka, N. Kayaman-Aohan, O. Karal-Yilmaz, M. Cvetkovska, K. Baysal, B.M. Baysal, *J. Biomater. Sci.*, 2002, 13, 10, 1119

175. J.H. Chu, P. Rangarajan, J. LaMonte Adams, *Polymer*, 1995, 36, 8, 1569

176. D. Rosati, M. Perrin, P. Navard, V. Harabagiu, M. Pinteala, B.C. Simionescu, *Macromolecules*, 1998, 31, 4301

177. D.A. Brown, G.J.Price, *Polymer*, 2001, 42, 4767

178. L. Bes, K.Huan, E.Khoshdel, M.J.Lowe, C.F. McConville, D.M.E. Haddleton, *Polym. J.,* 2003, 39, 5

179. M. Rutnakornpituk, P. Ngamdee, P. Phinyocheep, *Polymer*, 2005; 46, 9742

180. H.Y. Shih, W.F. Kuo, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Polym. Adv. Techn.*, 1995, 6, 413

181. T.S.C. Pai, G. Banner-Kowollik, T.P. Davis, M.H. Stenzel, *Polymer*, 2004, 45, 4383

182. M. Dahrouch, A. Schmidt, L. Leemans, H. Lissen, H.Gotz, *Macromol. Symp.*, 2003, 199, 147

183. J.F. Sam, *Silicon Based Polymer Science*, Ed. J. M. Ziegler, F.W. Gordon Fear, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1990

184. J.J. O'Malley, T.C. Pacansky, W.J. Stauffer, *Macromolecules*, 1977, 10, 6, 1197

185. V. Hamciuc, D. Giurgiu, M. Marcu, E. Butuc, C. Ionescu, L. Pricop*, J. Mat. Sci. – Pure and Appl. Chem. A*, 35, 4, 1998, 563

186. V. Hamciuc, D. Giurgiu, M. Marcu, E. Butuc, C. Ionescu, L. Pricop, *Polym. Bull.*, 1996, 37, 329

187. S.J. Clarson, J.A. Semlyen, Eds. *Siloxan Polymers*, PTS Prentince Hall, N. Y., 1993

188. C. Aquiliera, J. Bartulin, B. Hisgen, H. Rinsdorf, *Makromol. Chem.*, 184, 1983, 253

189. Y. Kawakami, R.A. Murthy, Y. Yamashita, *Polym. Bull.*, 10, 1983, 368

190. R. Ardeleanu, N. Voiculescu, M. Marcu, G. Roman, C. Buchidau, L. Sacarescu, G. Sacarescu, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 1997, 739

191. I. Yilgor, E. Yilgor, M. Spini, *Polym. Prepr.*, 28, 1, 1987, 84

192. C. Racles, V. Cozan, M. Marcu, M. Cazacu, M. Simionescu, *J. Mat. Sci. – Pure and Appl. Chem. A,* 1997, *24*, 8, 1605

193. L. Bes, K. Huan, E. Khoshdel, M.J. Lowe, C.F. McConville, D.M.E. Haddleton, *Polym. J.,* 2003, 39, 5

194. J.D. Summers, C.A. Arnold, R.H. Batt, L.T. Taylor, T.C. Ward, J. E. McGrath, *Polym. Prepr.*, 1986, 27, 2, 403

195. C.P. Reghundhan-Nair, G. Clouet, *Macromolecules*, 1990, 23, 1361

196. L. Pricop, V. Hamciuc, M. Marcu, *Materiale Plastice*, 38, 4, 2001

197. V. Hamciuc, L. Pricop, D.S. Pricop, M. Marcu, *J. Mat. Sci. – Pure and Appl. Chem. A*, 2001, 38, 1, 79

198. Y. Nagase, T.A. Tomoko, T. Ferchikami, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 1992, 13, 10

199. C. Racles, E. Avram, M. Marcu, V. Cozan, M. Cazacu, *Polymer*, 41, 2000, 8205

200. M. Simionescu, M. Marcu, M. Cazacu, E. Hamciuc, C. Racles, G. Sacarescu, *Rev. Roum. Chim.*, 1999, 6, 913

201. T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, P. Dumas, *J. Colloid Interface Sci.,* 2004, 273, 381

202. T.W. Chung, K.Y. Cho, H.C. Lee, J.W. Nah, J.H. Yeo, T. Akaike, C.S. Cho, *Polymer,* 2004, 45, 1591

203. **C. Gordin**, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Sinteza şi caracterizarea copolimerilor dibloc PCL-PDMS şi tribloc PCL-PDMS-PCL*, Zilele Universitatii "Al. I. Cuza", 27-28 Octombrie 2006, Iaşi, România

204. **C. Gordin**, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Synthesis and characterization of di- and triblock copolymers based on polycaprolactone and polydimethylsioxane*, Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, Secţia Chimie, Tomul XV, Nr.1, 2007, 67

205. **C. Gordin**, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Caracterizarea si potenţialele utilizări ale copolimerilor bloc pe bază de poli(caprolactona) şi poli(dimetilsiloxan)*, Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Ediţia a III-a, 18-19 ianuarie 2007, Iaşi, România

206. S. Salhi, **C. Gordin**, K. Hariri, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess T. Elzein, M. Brogly, *Syntheses et caracterisations de nouveaux copolymeres diblocs PCL-PDMS, triblocs et en etoile $(PCL)_2$-PDMS. Etude de la morphologie et de la cristallinite*, 34ème Journées d'Études des Polymères, 24-29 Septembrie 2006, Lorient, Franţa

207. O. Glaied, C. Delaite, P. Dumas, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2006, 44, 1976

208. **C. Gordin**, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, T. Elzein, M. Brogly, *Cristallinity behavior in poly(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) diblock and triblock copolymers through FTIR and DSC*, Materiale Plastice, 46,1, 37-42, 2009

209. **C. Gordin**, C. Delaite, M. Rusu, *Synthesis of Poly(ε-caprolactone)-b-Poly(dimethylsiloxane) diblock, triblock and star block copolymers. Influence of the structure on the crystallization of the PCL block(s)*, e-Polymers, trimisă spre publicare

210. O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, *Polymer-Polymer miscibility*, Academic Press, New York, NY, USA, 1979

211. S. Ponsart, J. Coudane, J. McGrath, M. Vert, *J. Bioact. Comp. Polym.*, 2002, 17, 417

212. T. Dollase, M.. Wilhelm, H.W. Spiess, *Interf. Sci.*, 2003, 11, 199

213. E. Govorcin Bajsic, V. Rek, A. Sendijarevic, V. Sendijarevic, K.C. Frisch, *J. Elastom. Plast.*, 2000, 32, 162

214. **C. Gordin**, S. Salhi, I. Mihai, C. Delaite, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *Studies of crystallinity of di- and triblock copolymers based on poly(ε-caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, Bull. Polyt. Inst. Iasi, Mat. Sci. Eng., LIII(LVII) Fasc. 3, 2007, 145

215. **C. Gordin**, C. Delaite, S. Salhi, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *PDMS – agent de co-cristalizare pentru PCL in bloccopolimeri PCL-PDMS,* Zilele Academice Ieşene, 26-29 Septembrie 2007, Iaşi, România

216. **C. Gordin**, S. Salhi, I. Mihai, C. Delaite, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *Studies of crystallinity of di- and triblock copolymers based on poly(ε-caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, The Sixth International Congress in Materials Science and Engineering, 24—27 Mai 2007, Iaşi, România

217. H.Y. Shih, W.F. Fuo, E.M. Pearce, T.K. Kwei, Polym. Adv. Techn., 1995, 6, 413

218. T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, P. Dumas, J. Coll. Interf. Sci., 2004, 273, 381

219. T.C. Schunk, T.E. Long, *J. Chromat. A*, 1995,692, 221

220. V. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, T. Lippert, M. Hauer, B. Schnyder, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197, 786

221. C. Miola, T. Hamaide, R. Spitz, *Polymer*, 38, 1997, 5667

222. M.M. Coleman, J. Zarian, , *J. Polym. Sci. B.,* 1979, 17, 837

223. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, VCH, Weinheim, 1995

224. D.O. Hummel, *Infra Red Spectra of Polymers*, Wiley & sons, N.Y., 1966

225. L.J. Bellamy, *Infra Red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Ed. Wiley & sons, N.Y., 1958

226. G. Socrates, *Infra Red Characteristic group frequencies*, Wiley & sons, N.Y., 1980.

227. T. Elzein, A.Galliano, S.Bistac, *J. Polym. Sci. Part B.*, 2004, 42, 2348

228. **C. Gordin**, C. Delaite, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, K. Hariri, M. Brogly, T. Elzein, *PCL-PDMS biopolymers: morphology, crystallinity and their utilization in emulsions*

stabilization, 7th International Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 21 - 23 Mai 2008, Marrakech, Maroc

229. **C. Gordin**, C. Delaite, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, K. Hariri, M. Brogly, T. Elzein, *Copolymères à blocs PCL-b-PDMS: morphologie, cristallinité et utilisation comme stabilisant d'emulsions huile-huile,* Le Cinquième Colloque Franco-Roumain de Chimie Applique, 25-29 Iunie, 2008, Bacău, România

230. Cl. Vasiliu Oprea, V. Bulacovschi, *Polimeri. Teoria proceselor de sinteză*, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986

231. A.L. Andrady, *Poly(vinyl chloride)*, In: Mark, J.E. (ed.), Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998, 928

232. O.G. Hansen, *PVC in the Health Care Sector, Medical Device Technology*, Octo Media Ltd., London, UK, 1995, 20

233. C.S.B. Nair, *The Use of PVC for Critical Medical Applications*, Medical Device and Diagnostic Industry, A Technical-Economic News Magazine for Medical Plastics and Pharmaceutical Industry, Los Angeles, USA, 1996

234. A. Bruder, S. Linder, J. Mügge, R. Saffert, E. Spinder, *PVC- Material Designed for Medical Device*, Products, Swiss Plastics, 1999, 4, 15

235. A. Bruder, S. Linder, J. Mügge, R. Saffert and E. Spinder, *PVC- Material Designed for Medical Device*, Products, Swiss Plastics, 1999, 5, 34

236. R.J. Rubin, P.M. Ness, *What Price Progress? An Upgrade on Vinyl Plastic Bags, Transfusion*, 1999, 29, 4, 358

237. M. Rusu, M. Ursu and D. Rusu, *J.Thermopl. Comp. Mat.*, 19, 2006, 173

238. Z. Turke, *Polyvinyl chloride compounds Prevents Clotting*, Medical Products Manufactural News, 2003, http://www.devicelink.com

239. I. O. Volkov, A. I. Pertsin, L. V. Filimonova, M. M. Gorelova, E. M. Belavtseva, *Polym. Sci.*, 1997, *39*,7, 310

240. R. I. Leininger, R. D. Falb, G. A. Grode, *Ann. N Y Acad. Sci.*, 1968, 146, 11

241. L. Tang, M. S. Shen, T. Chu, Y. H. Huang, *Biomaterials*, 1999, 20, 1365

242. O. Karal, E.E. Hamurcu, B.M. Baysal, *Polymer*, 1997, 38, 24, 6071

243. **C. Gordin**, M. Rusu, C. Delaite, S. Brogly, *DSC studies of poly(vinyl chloride)/poli(ε-caprolactone)/ poli(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) blends,* Polymer Bulletin, acceptată pentru publicare

244. **C. Gordin**, M. Rusu, C. Delaite, S. Brogly, *PDMS migration at poly(vinyl chloride)/poli(ε-caprolactone)/ poli(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) blends surfaces*, Polymer Testing, trimisă spre publicare

245. W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1968

246. C. Vasile, A.K. Kulshreshtha, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Volume 4A, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 86

247. P. Zhy, H. Yang, S. Yang, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 1, 91

248. H. Yang, P. Zhy, S. Wang, Q. Guo, *Eur. Polym.J.*, 1998, 34, ¾, 91

249. H. Yang, P. Zhy, S. Wang, Q. Guo, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 9, 1303

250. A. Garton , J. Polym. Sci., *Polym. Letts. Edn.*, 1988, 21, 45

251. A. Garton, P. Cousin, Prud'home R.E., *J. Polim. Sci.Par tB*, 1983, 21, 2275

252. M. Rusu, D.L. Rusu, *Polyvinyl Chloride-Based Blends*, in Handbook of Polymer blends and Composites, C. Vasile, A.K. Kulshreshtha(Eds.), Rapra Technology Limited, Shawburg, UK, 2003

253. O. Karal, E.E.G. Hamurcu, B.M. Baysal, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 12, 2699

254. T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, P. Dumas, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004, 273, 381

255. H.Y. Shih, W.F. Kuo, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Polym. Adv. Techn.*, 1995, 6, 413

256. T. W. Chung, K. Y. Cho, H. C. Lee, J. W. Nah, J. H. Yeo, T. Akaike, C. S. Cho, *Polymer*, 2004, 45, 1591

257. Y. Fukumine, K. Inomata, A. Takano, T. Nose, *Polymer*, 2000, 41, 5367

258. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of block and graft copolymers in solution*. In: E. Matijevic Editor, *Surface and colloid science*, vol. 15. New York: Plenum Press; 1993, 1

259. Y. Mi, Y. Chan, D. Trau, P. Huang, E. Chen, *Polymer*, 2006, 47, 14, 5124

260. K. Hariri, **C.Gordin**, S. Salhi, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess, *Stabilisation d'emulsions huile-huile par des copolymères a blocs poly(caprolactone)-poly(dimethylsiloxane)*,Club Emulsion 2006, 18-19 Septembrie, Strasbourg, Franta

261. S. Salhi, **C. Gordin**, K. Hariri, C. Delaite, G. Riess, T. Elzein, M. Brogly, *Etude de la morphologie cristalline de nouveaux copolymères PCL-b-PDMS. Stabilisation d'émulsions non aqueuses de vinylpyrrolidone*, 14èmes Journées Nationales de Chimie, 18-21 Decembrie 2006, Hammamet, Tunisia

262. K. Hariri, These de doctorat, Mulhouse, Franţa

263. **C. Gordin**, M. Rusu, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, C. Delaite, *Sinteza si caracterizarea unui nou iniţiator heteromultifunţional precursor al bloccopolimerilor cu arhitectură complexă*, Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Ediţia a V-a, Materiale şi Procese Inovative, 17-19 Noiembrie 2008, Iaşi, România

264. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, 2nd Ed., 1991, John Wiley & Sons Inc.

265. A. Piasecki, J. *Am. Oil Chem. Soc*., 1992, 69, 7, 639

266. Z. Yang, S. Zheng, W. J. Harrison, J. Harder, X. Wen, J. G. Gelovani, A. Qiao, C. Li, *Biomacromol.*, 2007, 8, 3422

267. S. Iimura, K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 2416

268. M. Sefkow, H. Kaatz, *Tetrahedon Letters*, 1999, 40, 36, 6561

269. A. C. Spivey, A. Maddaford, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, 1999, 95, 83

270. **C. Gordin**, C. Delaite, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, *Synthesis of ABC miktoarm star block copolymers from a new heterotrifunctional initiator by combination of ATRP and ROP*, e-Polymers, trimisă spre publicare

271. R. Kumar, R. A. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9, 1850

272. D. Scutaru, *Metode spectrale utilizate în analiza structurală organică*, Univ. Tehnică „Gh. Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială, 1994

273. http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Testing-Methods/ANNEXV/A18web2000.pdf

274. http://www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm

275. N. Hurduc, *Metode de caracterizare a polimerilor. Partea I. Calorimetrie diferenţială*, Univ. Tehnică „Gh. Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială, 1996

276. G. O. Shonaike, G. P. Simon, *Polymer and Blends Alloys*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999

277. http://www.contract-research-technical-consultant.com/sitemap.html

278. http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm

279. O. Petreuş, *Materiale Polimerice*, Ed. Cermi, Iaşi, 1999

280. http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle

281. L.Tătaru, M. Vîţă, *Metode de separare şi purificare pentru substanţele chimice*, Editura Cermi, Iaşi, 1999, 67

282. http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03.pdf

VALORIFICAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

LUCRĂRI PUBLICATE

1. C. Gordin, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Synthesis and characterization of di- and triblock copolymers based on polycaprolactone and polydimethylsioxane*, Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, Secţia Chimie, Tomul XV, Nr.1, 2007, 67 – 72, ISSN 1221-5341

2. C. Gordin, S. Salhi, I. Mihai, C. Delaite, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *Studies of crystallinity of di- and triblock copolymers based on poly(ε-caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, Buletinul Institutului Politehnic Iaşi, Ştiinţa şi Ingineria Materialelor, LIII(LVII) Fasc. 3, 2007, 145 – 151, ISSN 1453-1690

3. C. Gordin, M. Rusu, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, C. Delaite, *Sinteza si caracterizarea unui nou iniţiator heteromultifunţional precursor al bloccopolimerilor cu arhitectură complexă,* Volumul de lucrări Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Ediţia a V-a, Materiale şi Procese Inovative, Volum de lucrări, 195-199, ISBN 978-973-621-255-0

4. C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, T. Elzein, M. Brogly, *Cristallinity behavior in poly(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) diblock and triblock copolymers through FTIR and DSC*, Materiale Plastice, 46, 1, 37-42, 2009, ISSN 0025/5289, IF-0,404

LUCRĂRI ÎN CURS DE PUBLICARE

1. C. Gordin, C. Delaite, M. Rusu, *Synthesis of Poly(ε-caprolactone)-b-Poly(dimethylsiloxane) diblock, triblock and star block copolymers. Influence of the structure on the crystallization of the PCL block(s)*, e-Polymers, trimisă spre publicare, ISSN 1618-7229, IF-0,917

2. C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Brogly, *DSC studies of poly(vinyl chloride)/poli(ε-caprolactone)/ poli(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) blends,* Polymer Bulletin, acceptată pentru publicare, ISSN 1436-2449, IF-1,022

3. C. Gordin, M. Rusu, C. Delaite, S. Brogly, *PDMS migration at poly(vinyl chloride)/poli(ε-caprolactone)/ poli(ε-caprolactone)-b-poly(dimethylsiloxane) blends surfaces*, Polymer Testing, trimisă spre publicare, ISSN 0142-9418, IF-1,357

4. C. Gordin, C. Delaite, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, *Synthesis of ABC miktoarm star block copolymers from a new heterotrifunctional initiator by combination of ATRP and ROP*, e-Polymers, trimisă spre publicare, ISSN 1618-7229, IF-0,917

CONFERINŢE

C. Gordin, C. Delaite, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, K. Hariri, M. Brogly, T. Elzein, *Copolymères à blocs PCL-b-PDMS: morphologie, cristallinité et utilisation comme stabilisant d'emulsions huile-huile,* Le Cinquième Colloque Franco-Roumain de Chimie Applique, 25-29 Iunie 2008, Bacău, România

COMUNICĂRI ŞI POSTERE

1. S. Salhi, **C. Gordin**, K. Hariri, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess T. Elzein, M. Brogly, *Syntheses et caracterisations de nouveaux copolymeres diblocs PCL-PDMS, triblocs et en etoile $(PCL)_2$-PDMS. Etude de la morphologie et de la cristallinite*, 34ème Journées d'Études des Polymères, 24-29 Septembrie 2006, Lorient, Franţa

2. C. Gordin, S. Salhi, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess, *Stabilisation d'emulsions huile-huile par des copolymères a blocs poly(caprolactone)-poly(dimethylsiloxane)*,Club Emulsion 2006, 18-19 Septembrie, Strasbourg, Franţa

3. C. Gordin, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Sinteza şi caracterizarea copolimerilor dibloc PCL-PDMS şi tribloc PCL-PDMS-PCL*, Zilele Universităţii "Al. I. Cuza", 27-28 Octombrie 2006, Iaşi, România

4. S. Salhi, **C. Gordin**, K. Hariri, C. Delaite, G. Riess, T. Elzein, M. Brogly, *Etude de la morphologie cristalline de nouveaux copolymères PCL-b-PDMS. Stabilisation d'émulsions non aqueuses de vinylpyrrolidone*, 14èmes Journées Nationales de Chimie, 18-21 Decembrie 2006, Hammamet, Tunisia

5. C. Gordin, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Caracterizarea şi potenţialele utilizări ale copolimerilor bloc pe bază de poli(caprolactonă) şi poli(dimetilsiloxan)*, Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului, Ediţia a III-a 18-19 Ianuarie 2007, Iaşi, România

6. C. Gordin, S. Salhi, I. Mihai, C. Delaite, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *Studies of crystallinity of di- and triblock copolymers based on poly(ε-caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, The Sixth International Congress in Materials Science and Engineering, 24—27 Mai 2007, Iaşi, România

7. C. Gordin, C. Delaite, S. Salhi, M. Rusu, T. Elzein, M. Brogly, *PDMS – agent de co-cristalizare pentru PCL în bloccopolimeri PCL-PDMS,* Zilele Academice Ieşene, 26-29 Septembrie 2007, Iaşi, România

8. C. Gordin, C. Delaite, D. Josien-Lefebvre, M. Rusu, K. Hariri, M. Brogly, T. Elzein, PCL-*PDMS biopolymers: morphology, crystallinity and their utilization in emulsions stabilization*, 7th International Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 21-23 Mai 2008, Marrakech, Maroc

9. C. Gordin, M. Rusu, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, C. Delaite, *Sinteza si caracterizarea unui nou iniţiator heteromultifunţional precursor al bloccopolimerilor cu arhitectură complexă,* Zilele Facultăţii de Inginerie Chimică, Ediţia a V-a, Materiale şi Procese Inovative,17-19 Noiembrie 2008, Iaşi, România