



**HAL**  
open science

# 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. <b>Teodor Măluțan</b> Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, Roumanie	Président du jury
Prof. Dr. <b>Christelle Delaite</b> Université Hate Alsace, Mulhouse, France	Directeur de thèse
Prof. Dr. Ing. <b>Mihai Rusu</b> Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași	Co- directeur de thèse
Prof. Dr. <b>Jaques Desbrières</b> Université de Pau et des Pays d'Adour, Pau, France	Rapporteur
Prof. Dr. Ing. <b>Marcel Popa</b> Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, Roumanie	Rapporteur
Prof. Dr. <b>Thierry Hamaide</b> 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 2<sup>ème</sup> 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. SYNTHESSES, CARACTERISATIONS ET UTILISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ETOILE (PCL) <sub>2</sub> -PDMS	
II.1. Synthèses des copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile (PCL) <sub>2</sub> PDMS .....	9
II.2. Caractérisations des copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile (PCL) <sub>2</sub> -PDMS.....	11
II.3. Utilisations de copolymères diblocs PDMS-b-PCL, triblocs PCL-b-PDMS-b-PCL et en étoile (PCL) <sub>2</sub> -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. SYNTHESSES 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 coordonnée, 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<sup>[1-3]</sup>.

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<sup>[4-7]</sup>.

Les copolymères à architecture complexe tels que les copolymères en étoile (« miktoarm star block copolymers », du type ABC, A<sub>2</sub>B, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>...) 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<sup>[8-10]</sup>.

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)<sub>2</sub>-PDMS de masses molaires et de composition variables, par polymérisation anionique coordonnée de l' $\epsilon$ -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 ont 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 coordonnée par ouverture de cycle (ROP).

# I. TECHNIQUES DE POLYMERISATION ET DE CARACTERISATIONS

## I.1. TECHNIQUES DE POLYMERISATION

### I.1.1. Polymérisation par voie anionique coordonnée (ROP)

La polymérisation anionique coordonnée 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 coordonné 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<sup>[11]</sup>.

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

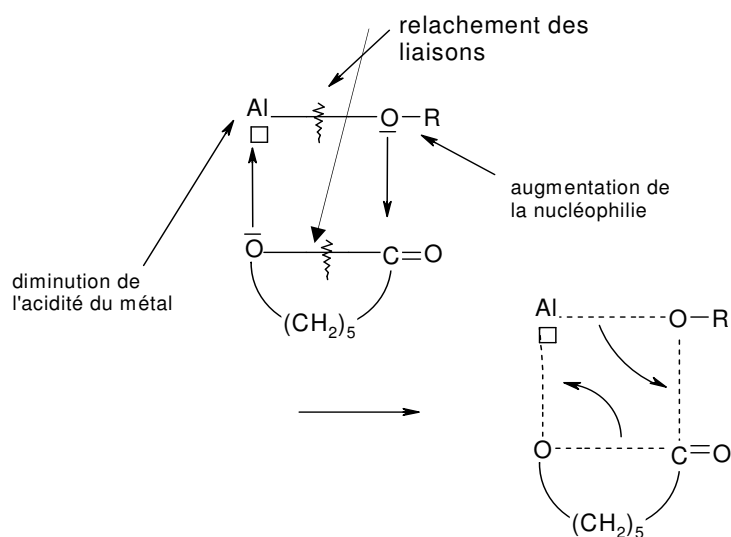


Schéma I.1: Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone dans des conditions aprotiques

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<sup>[11]</sup>(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 coordonnée. 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 coordonnée se présente comme une voie incontournable pour la synthèse de polyesters aliphatiques.

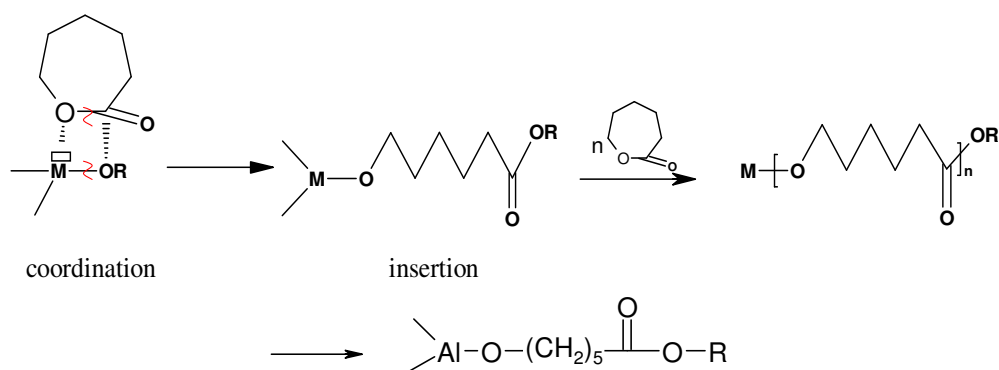


Schéma I.2 : Schéma réactionnel général de la polymérisation anionique coordonnée : exemple de l' $\epsilon$ -caprolactone

La polymérisation anionique coordonnée 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' $\epsilon$ -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)<sub>2</sub>, 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 <sup>[12]</sup>.

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

#### *Conditions générales de synthèse*

Les précautions prises pour la polymérisation radicalaire contrôlée sont celles précédemment décrites pour la polymérisation anionique coordonnée.

#### *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<sub>2</sub> sous vide. Il est conservé sur tamis moléculaire, à froid, sous azote.

*CuBr* (99,999%, Aldrich) est utilisé sans aucune purification.

*2,2'Bipyridine* (>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 <sup>1</sup>H du liquide)**

Les spectres RMN <sup>1</sup>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<sup>3</sup> à 6.10<sup>5</sup> g/mol), HR1 (séparation des polymères de 10<sup>2</sup> à 5.10<sup>3</sup> g/mol) et HR0.5 (séparation des polymères de 0 à 10<sup>3</sup> 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 effectuée 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  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel OPUS est utilisé pour le traitement des spectres.

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

Les déterminations des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), températures de fusion ( $T_f$ ), et chaleurs latentes de fusion ( $\Delta H$ ) ont été réalisées sur un calorimètre Mettler Toledo DSC 822°. 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  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

➤ **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  $\alpha$ -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<sub>254</sub>).

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  $\lambda=254$  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. SYNTHÈSES, CARACTÉRISATIONS ET UTILISATIONS DES COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ÉTOILE (PCL)<sub>2</sub>-PDMS**

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un matériau extrêmement intéressant, car il possède de nombreuses propriétés physico-chimiques comparés aux autres polymères: une température de transition vitreuse faible ( $\sim -120$  ° 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 <sup>[18,19]</sup>. 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 <sup>[20,21]</sup>. La poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), et un polyester aliphatique linéaire, biocompatible et biodégradable et il est bien connu pour être miscible avec une grande variété de polymères <sup>[22,23]</sup>. 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.

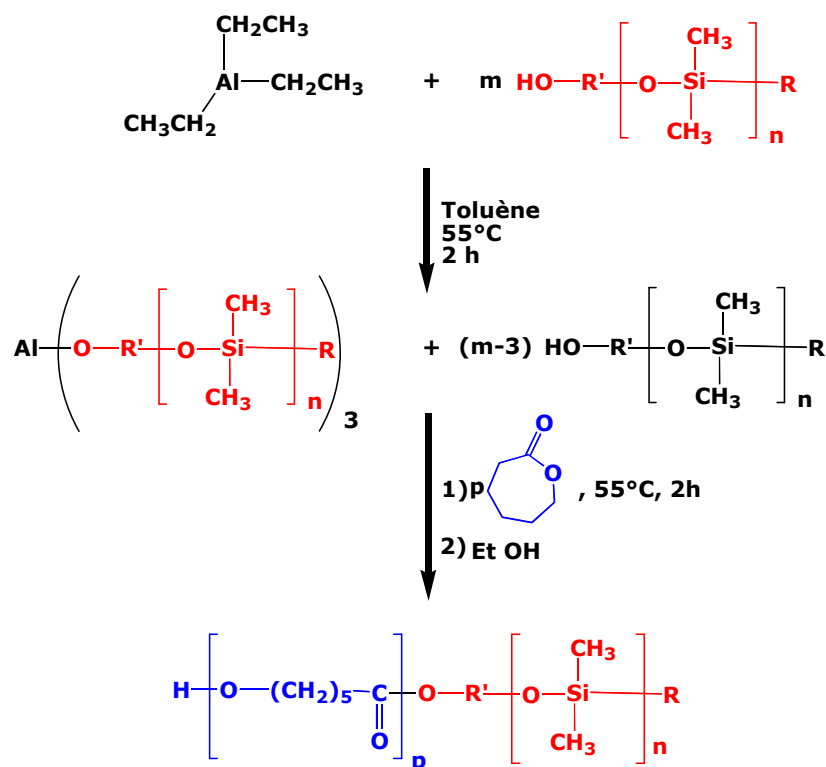
### **II.1. SYNTHÈSES DE COPOLYMERES DIBLOCS PDMS-b-PCL, TRIBLOCS PCL-b-PDMS-b-PCL ET EN ÉTOILE (PCL)<sub>2</sub>-PDMS**

Des copolymères à blocs PCL-b-PDMS de différentes masses molaires et de différentes structures (linéaire, étoile) ont été synthétisés par polymérisation anionique coordonnée de l' $\epsilon$ -caprolactone à partir d'un PDMS mono ou dihydroxylé <sup>[24]</sup>. (Schéma II.1).

La polymérisation anionique coordonnée 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<sub>1</sub>-D<sub>7</sub>) et triblocs linéaires (T<sub>5</sub>-T<sub>7</sub>), 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' $\epsilon$ -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' $\epsilon$ -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  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  avec  $M_{n,\text{RMN}} = 5200$  g/mol,  $M_{n,\text{SEC}} = 10100$  et  $I_p = 1,17$  ( $D_5$ ).

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 <sup>[18]</sup>: 2000-3000-2000 ( $T_1$ ), 3000-5000-3000 ( $T_2$ ), 10000-5000-10000 ( $T_3$ ) et 10000-10000-10000 ( $T_4$ ).

La polymérisation anionique coordonnée de l' $\epsilon$ -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 montré précédemment que la présence de deux groupements OH en position géminée bloquait la lacune électronique de l'aluminium et inhibait la polymérisation <sup>[9]</sup>. 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)<sub>2</sub>-PDMS

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

### II.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)

La spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H permet de confirmer la structure des copolymères synthétisés. La masse molaire RMN-<sup>1</sup>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<sub>2</sub>-O (I<sub>2</sub>) ou les intégrales des protons de fin de chaîne CH<sub>2</sub>-OH (I<sub>1</sub>) et pour le PDMS ce sont les protons des groupements méthyles (I<sub>7</sub>)] (Figure II.1).

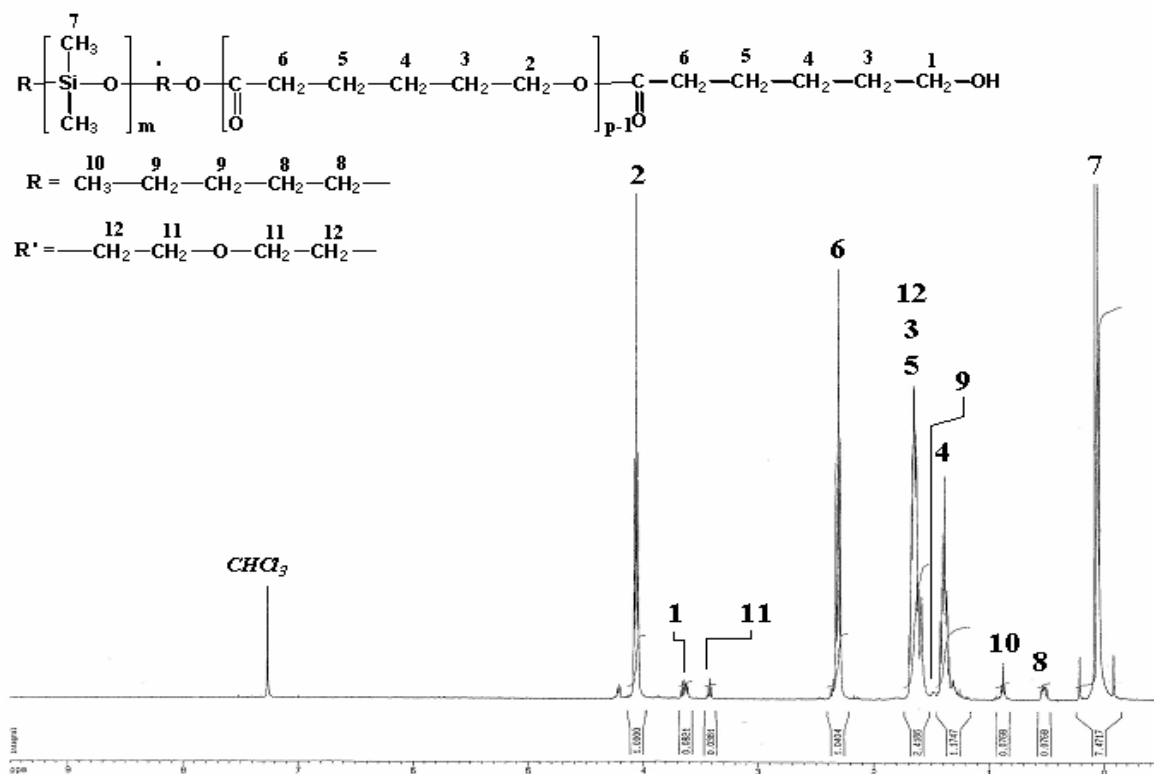


Figure II.1: Spectre RMN-<sup>1</sup>H du copolymère dibloc D<sub>5</sub> (Tableau II.1)

Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants: RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 400MHz) δ (ppm) : 1. 3,63 (t, -CH<sub>2</sub>-OH), 2. 4,06 (t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 3. 1,62 (m, -CH<sub>2</sub>-

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

Les masses expérimentales et théoriques des copolymères sont proches (Tableau II.1). La conversion de la CL, estimée par RMN <sup>1</sup>H, est de 100 %. La bonne concordance entre I<sub>1</sub> et I<sub>7</sub> (I<sub>7</sub>=6I<sub>1</sub>) montre que la PCL est fonctionnalisée 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 <sup>1</sup>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<sub>1</sub>-T<sub>4</sub>) 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

	<i>M<sub>n</sub></i> PCL attendue	<i>M<sub>n</sub></i> PCL ( <sup>1</sup> H-RMN)	<i>M<sub>n</sub></i> PDMS	<i>M<sub>n</sub></i> copolymère ( <sup>1</sup> H-RMN)	<i>M<sub>n</sub></i> copolymère (SEC)	Ip
<b>D<sub>1</sub></b>	500	500	4900 <sup>a)</sup>	5400	5700	1,08
<b>D<sub>2</sub></b>	1000	700	4900 <sup>a)</sup>	5600	6200	1,22
<b>D<sub>3</sub></b>	2000	2100	4900 <sup>a)</sup>	6700	8400	1,10
<b>D<sub>4</sub></b>	3000	3100	4900 <sup>a)</sup>	8000	13000	1,16
<b>D<sub>5</sub></b>	5000	5200	4900 <sup>a)</sup>	10100	10100	1,17
<b>D<sub>6</sub></b>	7000	7300	4900 <sup>a)</sup>	12200	16400	1,12
<b>D<sub>7</sub></b>	10000	10500	4900 <sup>a)</sup>	15400	15600	1,14
<b>T<sub>1</sub></b>	4000	4200	3000 <sup>b)</sup>	7200	7900	1,81
<b>T<sub>2</sub></b>	6000	6000	5000 <sup>b)</sup>	10900	6600	1,95
<b>T<sub>3</sub></b>	20000	17800	5000 <sup>b)</sup>	22900	14700	1,76
<b>T<sub>4</sub></b>	20000	20400	10000 <sup>b)</sup>	30400	16200	1,91
<b>T<sub>5</sub></b>	2800	2800	5600 <sup>a)</sup>	8400	7600	1,35
<b>T<sub>6</sub></b>	5600	5700	5600 <sup>a)</sup>	11300	14700	1,28
<b>T<sub>7</sub></b>	11200	11700	5600 <sup>a)</sup>	17300	18800	1,26
<b>E<sub>1</sub></b>	5000	5500	3200 <sup>a)</sup>	8700	13600	1,21
<b>E<sub>2</sub></b>	9000	9000	3200 <sup>a)</sup>	12200	17200	1,23
<b>E<sub>3</sub></b>	20000	20800	3200 <sup>a)</sup>	24000	20900	1,31

<sup>a)</sup> Masse molaire moyenne en nombre calculée par RMN <sup>1</sup>H en g/mol.

<sup>b)</sup> Selon Yilgor <sup>[18]</sup>

Pour les copolymères en étoile, la comparaison des masses molaires obtenues par SEC et celles obtenues par RMN  $^1\text{H}$  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  $\text{A}_2\text{B}$ <sup>[25]</sup>.

Toutes les chaînes homoPDMS ont amorcé la polymérisation de l' $\epsilon$ -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.

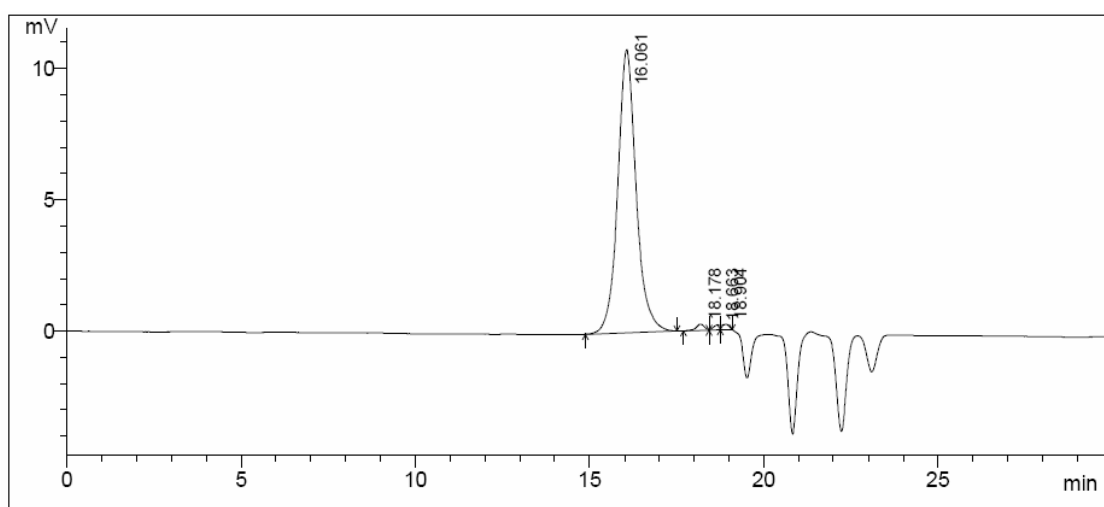


Figure II.2: Chromatogramme SEC du copolymère dibloc  $D_3$

### 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  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les thermogrammes ont été enregistrés lors du deuxième passage entre  $-150$  et  $150^\circ\text{C}$ . Pour une meilleure interprétation des résultats DSC nous avons également procédé et à la caractérisation des homopolymères PCL et PDMS.

Pour tous les copolymères synthétisés, 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 ( $\chi$ ) 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<sup>[22]</sup> et pour le PDMS 63,4 J/g<sup>[23]</sup>).

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

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)<sub>2</sub>-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<sup>[25,26]</sup>.



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

	%		Température de fusion, °C		Enthalpie de fusion, Jg <sup>-1</sup>		Taux de cristallinité, %	
	PDMS	PCL	PDMS	PCL	PDMS	PCL	PDMS	PCL
<b>PDMS</b>	100	-	-41,2	-	15,2	-	24,0	-
<b>PCL</b>	-	100	-	50,3	-	109,8	-	77,3
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	10,20	-44,03	32,19	-41,18	-14,38	72,33	99,28
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	12,50	-44,37	39,56	-29,16	-17,61	52,45	99,21
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	31,34	-37,80	51,51	-27,94	-37,49	64,19	84,24
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	38,75	-40,46	54,94	-23,69	-43,66	61,00	79,34
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	51,48	-42,81	57,28	-17,92	-47,06	58,26	64,37
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	59,83	-42,30	58,40	-14,35	-53,09	56,35	62,48
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	68,18	-48,70	62,78	-10,73	-64,75	53,20	66,87
<b>T<sub>1</sub></b>	58,30	41,70	- 43,50	64,59	-14,92	-130,81	23,51	92,11
<b>T<sub>2</sub></b>	54,10	45,90	- 46,65	63,68	-5,84	-121,11	9,11	85,34
<b>T<sub>3</sub></b>	78,20	21,80	- 40,13	58,99	-24,31	-113,94	38,42	80,21
<b>T<sub>4</sub></b>	67,10	32,90	- 40,72	64,32	-30,00	-118,63	47,33	83,52
<b>E<sub>1</sub></b>	36,79	63,21	-49,54	61,75	-4,21	-76,43	18,04	85,15
<b>E<sub>2</sub></b>	26,23	73,77	-44,25	47,26	-9,12	-72,73	54,84	69,42
<b>E<sub>3</sub></b>	13,34	86,66	-41,17	63,99	-5,34	-82,42	63,18	66,97

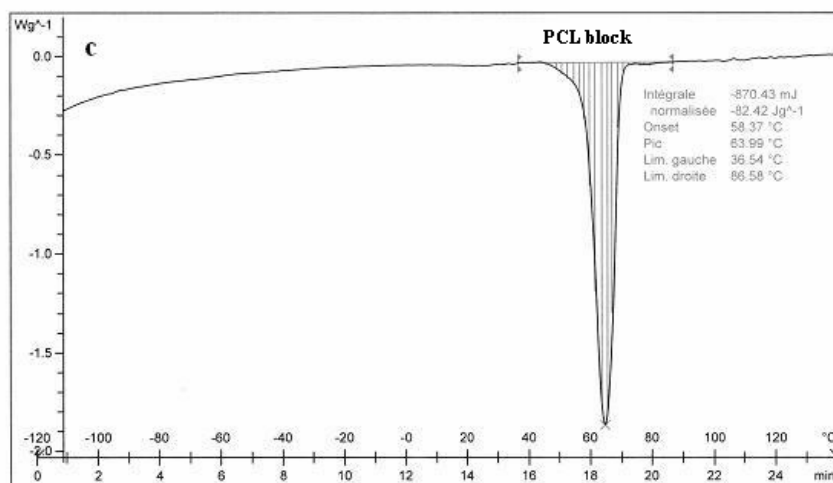
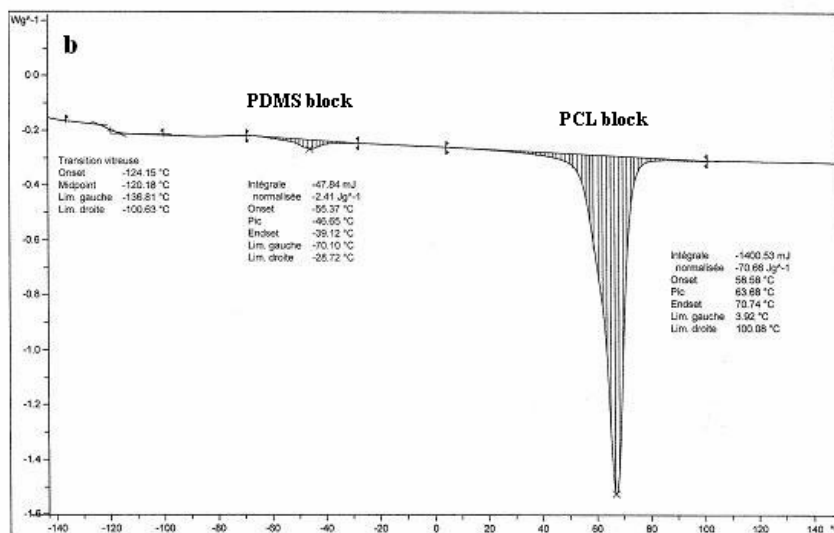
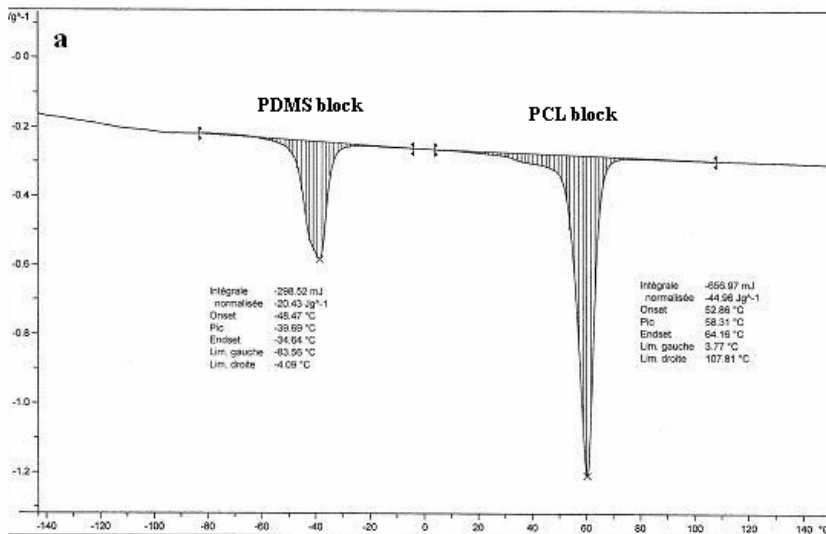


Figure II.3 : Thermogrammes caractéristiques d'un copolymère (a) dibloc PCL-b-PDMS (D<sub>5</sub>), (b) tribloc PCL-b-PDMS-b-PCL (T<sub>2</sub>) et en étoile (c) (PCL)<sub>2</sub>-PDMS (E3)

## II.2.4. Infrarouge à Transformée de Fourier (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<sub>5</sub>).

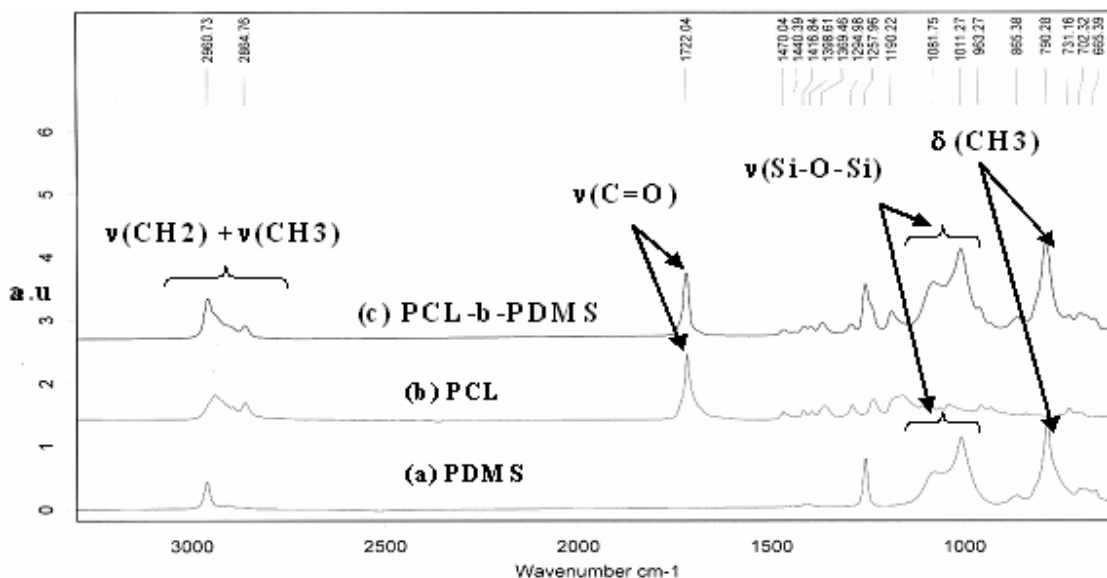


Figure II.4: Spectres FTIR de a) PDMS, b) PCL et c) PCL-b-PDMS (D<sub>5</sub>)

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  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1727 \text{ cm}^{-1}$ , le  $\text{CH}_2$  symétrique et asymétrique:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  à  $2949 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  à  $2865 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les liaisons C-O et C-C :  $\nu_{\text{cr}}$  (phase cristalline) à  $1293 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{am}}$  (phase amorphe) à  $1157 \text{ cm}^{-1}$  [27-34]. Nous devons souligner le fait que l'intensité de la bande cristalline à  $1293 \text{ cm}^{-1}$  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:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  à  $2906 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  à  $2962 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{Si}(\text{CH}_3))$  à  $1257 \text{ cm}^{-1}$ . Deux bandes adjacentes situées autour de  $1009$  et  $1079 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la liaison  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  [35].

Avant d'analyser le spectre FTIR du copolymère D<sub>5</sub> 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<sub>5</sub> 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.

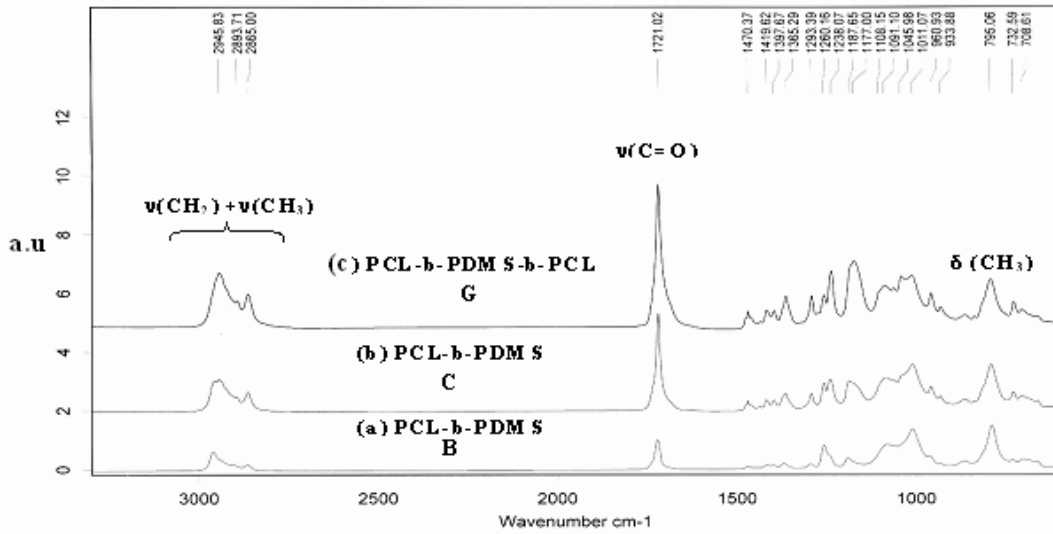


Figure II.5: Spectres FTIR de a) PCL-b-PDMS ( $D_5$ ), b) PCL-b-PDMS ( $D_7$ ) et c) PCL-b-PDMS-b-PCL ( $T_4$ )

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  $1722\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la bande d'absorption FTIR de la PCL ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ). 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 ( $1295\text{ cm}^{-1}$ ) et ceux de la phase amorphe ( $1157\text{ cm}^{-1}$ ) de la PCL. L'étude de la cristallinité n'est possible que pour les triblocs. En effet, pour les diblocs, le pic à  $1157\text{ cm}^{-1}$  n'est pas isolable.

Pour calculer la cristallinité, on utilise la loi de Beer-Lambert <sup>[36]</sup>:  $A = \epsilon \times l \times C$ .

Avec  $\epsilon$  : 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  $C_{\text{crist}} = \frac{A_{\text{crist}}}{\epsilon_{\text{crist}} \times l}$  et  $C_{\text{am}} = \frac{A_{\text{am}}}{\epsilon_{\text{am}} \times l}$ . La cristallinité est définie par  $\chi_c = \frac{C_{\text{crist}}}{C_{\text{crist}} + C_{\text{am}}}$

Donc on a  $\chi_c = \frac{A_{\text{crist}}}{A_{\text{crist}} + \left(\frac{\epsilon_{\text{crist}}}{\epsilon_{\text{am}}}\right) \times A_{\text{am}}}$  ;  $k = \left(\frac{\epsilon_{\text{crist}}}{\epsilon_{\text{am}}}\right) = 0,95$  (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 $1295\text{ cm}^{-1}$	Aire pic $1157\text{ cm}^{-1}$	PCL, %	$\chi_c$ , PCL FTIR (%)	$\chi_c$ , PCL DSC (%)
<b>T<sub>1</sub></b>	2,034828	0,359458	41,70	85,60	62,70
<b>T<sub>2</sub></b>	1,597032	0,094329	45,90	94,70	56,07
<b>T<sub>3</sub></b>	4,490961	1,295606	21,80	78,50	52,11
<b>T<sub>4</sub></b>	0,120800	0,023054	32,90	84,60	49,87

Les taux de 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 de 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  $\approx 10 \mu\text{m}$ .

Pour le cas des copolymères, nous n'obtenons pas de sphérolites mais une superposition lamellaire plane et non radiale d'épaisseur caractéristique  $\approx 25 \text{ nm}$ .

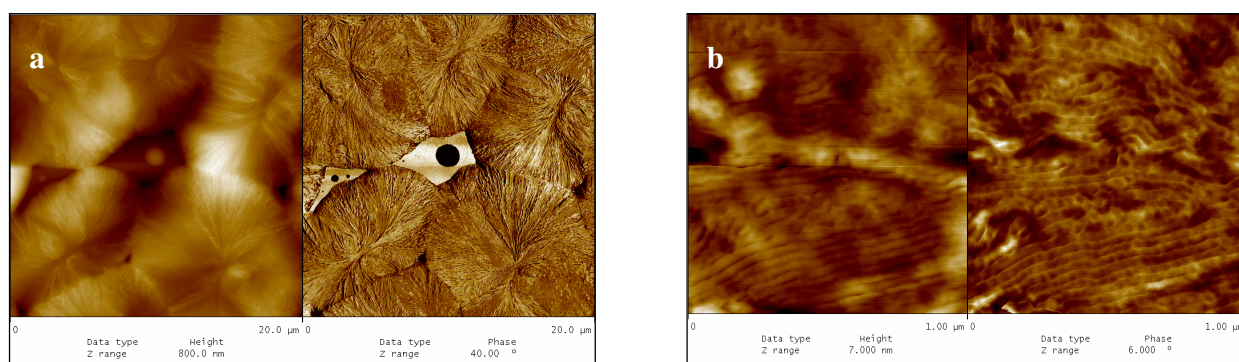


Figure II.6 : Images AFM d'un film de (a) PCL homopolymère et (b) copolymère dibloc  $D_4$

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 à balayage fournit des informations sur la morphologie de surface des polymères, permettant une vision claire de la structure générale de l'échantillon.

Comme nous 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).

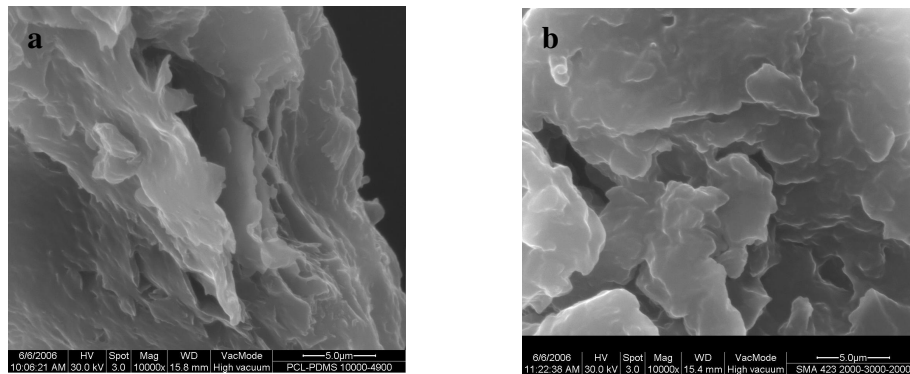


Figure II.7: Images AFM d'un film de (a) copolymère dibloc  $D_7$  (b) copolymère tribloc  $T_3$

### 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 être 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 <sup>[37]</sup>. 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) <sup>[38,39]</sup>.

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 <sup>[40]</sup>. 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 <sup>[41]</sup>. 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 <sup>[42]</sup>.

Parmi les plastifiants polymères qui peuvent être utilisés pour le PVC, les polyesters aliphatiques sont d'un grand intérêt, en particulier la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) <sup>[22]</sup>. Pour conférer l'hémocompatibilité du PVC il peut être ajouté à ces mélanges des polysiloxanes, en particulier le poly(diméthylsiloxane). 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 <sup>[19-21]</sup>. 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 <sup>[18]</sup>. 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 (%)
<b>D<sub>0</sub>-0</b>	60	40	-
<b>D<sub>i</sub>-1</b>	60	36	4
<b>D<sub>i</sub>-2</b>	60	32	8
<b>D<sub>i</sub>-3</b>	60	28	12
<b>D<sub>i</sub>-4</b>	60	24	16
<b>D<sub>i</sub>-5</b>	60	20	20

D<sub>i</sub> – 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 Fourier (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<sub>4</sub>-1 sur la face « *a* » est présenté sur la figure II.8.

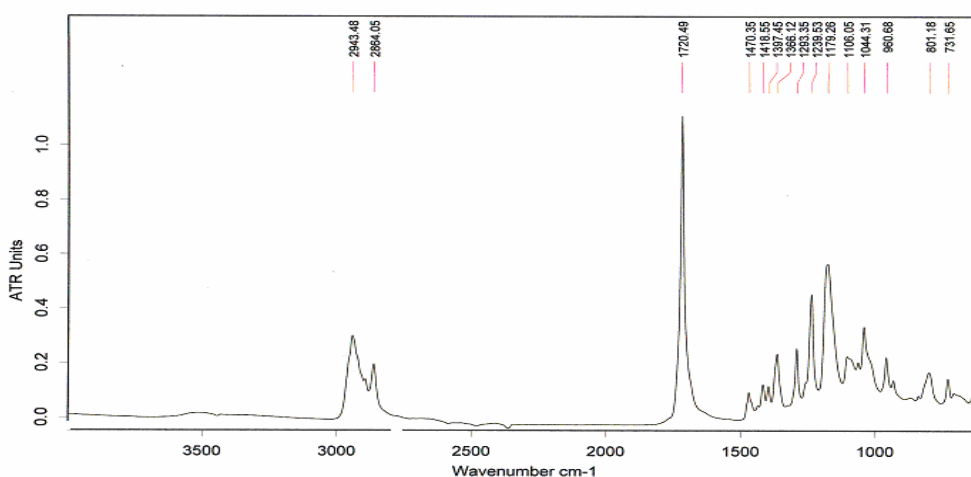


Figure II.8 : Spectre infrarouge obtenu pour le mélange D<sub>4</sub>-1 sur la face *a*

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<sup>-1</sup>) que pour le copolymère tout seul (1722 cm<sup>-1</sup>) (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 <sup>-1</sup> )	Vibration
2943	Stretching asymétrique (CH)
2864	Stretching symétrique (CH)
1720	stretching (C=O)
1470	Cisaillement déformation (CH <sub>2</sub> )
1418	Cisaillement asymétrique (CH <sub>3</sub> )
1397	Cisaillement symétrique (CH <sub>3</sub> )
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 symétrique (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<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup>, pour la PCL, il s'agit du pic à 1720 cm<sup>-1</sup> et pour le PDMS, il s'agit du pic à 1044 cm<sup>-1</sup>).

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 analysés;
- 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
<b>D<sub>1</sub>-1</b>	10,7	9,92	1,48	0,79	37,2	24,7
<b>D<sub>1</sub>-2</b>	6,1	6,7	7,4	6,5	33,0	31,4
<b>D<sub>1</sub>-3</b>	7,6	7,6	7,4	6,5	33,0	31,4
<b>D<sub>1</sub>-4</b>	11,2	10,4	2,3	1,6	10,2	8,5
<b>D<sub>1</sub>-5</b>	12	11	4	8	12,5	21,7
<b>D<sub>2</sub>-1</b>	1,25	10,6	0,15	1,6	8,0	37,0
<b>D<sub>2</sub>-2</b>	10,4	11,4	1,2	1,4	18,1	18,1
<b>D<sub>2</sub>-3</b>	12	17,7	2	3,7	13,6	24,2
<b>D<sub>2</sub>-4</b>	13,6	12,7	2,4	2,4	11,6	12,0
<b>D<sub>2</sub>-5</b>	13	12,8	3,2	4,4	11,5	16,0
<b>D<sub>3</sub>-1</b>	7,7	7,7	0,75	0,75	31,2	31,2
<b>D<sub>3</sub>-2</b>	10,6	11,9	0,6	1,4	15,6	5,7
<b>D<sub>3</sub>-3</b>	13	17,6	0,73	1,61	11,7	16,6
<b>D<sub>3</sub>-4</b>	9,2	14,1	3,6	3,7	17,8	19,6
<b>D<sub>3</sub>-5</b>	11,8	10,3	6,7	8,6	26,2	66,3
<b>D<sub>4</sub>-1</b>	10,2	10	0,9	0,6	46,5	36,7
<b>D<sub>4</sub>-2</b>	8,2	12,3	1,1	2	17,0	15,4
<b>D<sub>4</sub>-3</b>	7,7	7,5	2,2	2,1	18,0	16,2
<b>D<sub>4</sub>-4</b>	8,7	11,2	3,3	3,7	20,6	22,3
<b>D<sub>4</sub>-5</b>	11,2	10,6	5,9	5,6	24,5	23,3
<b>D<sub>5</sub>-1</b>	6,4	6,6	6,6	7,3	240	191,0
<b>D<sub>5</sub>-2</b>	9,2	9,9	1,6	4	45,5	70,0
<b>D<sub>5</sub>-3</b>	5,11	8,6	1,3	1	13,5	14,3
<b>D<sub>5</sub>-4</b>	/	/	/	/	/	/
<b>D<sub>5</sub>-5</b>	11	18,2	0,8	1,3	11,6	14,6
<b>D<sub>6</sub>-1</b>	1,2	16,9	0,9	1,2	64,7	133,0
<b>D<sub>6</sub>-2</b>	46	17	5,3	1,5	18,6	75,0
<b>D<sub>6</sub>-3</b>	7,6	5,9	0,9	2,1	24,6	22,7
<b>D<sub>6</sub>-4</b>	/	/	/	/	/	/
<b>D<sub>6</sub>-5</b>	7	8,3	0,7	0,8	11,2	12,0
<b>D<sub>7</sub>-1</b>	4	10,5	0,7	0,5	76,0	81,0
<b>D<sub>7</sub>-2</b>	5,2	9	0,8	0,7	40,0	43,2
<b>D<sub>7</sub>-3</b>	/	/	/	/	/	/
<b>D<sub>7</sub>-4</b>	/	/	/	/	/	/
<b>D<sub>7</sub>-5</b>	/	/	/	/	/	/

### 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' $\alpha$ -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		$\alpha$ -bromonaphtalène	
	Face a	Face b	Face a	Face b
PVC	-	88,4	-	34,1
D <sub>0-0</sub>	-	100,0	-	35,6
D <sub>2-1</sub>	100,3	100,5	37,2	27,8
D <sub>2-3</sub>	102,6	103,3	31,7	27,4
D <sub>2-5</sub>	106,0	107,3	33,0	24,0
D <sub>5-1</sub>	97,3	99,9	28,0	32,2
D <sub>5-3</sub>	101,7	102,2	23,8	27,5
D <sub>5-5</sub>	104,6	105,6	20,0	22,2
D <sub>7-1</sub>	94,6	97,6	24,3	27,1
D <sub>7-3</sub>	94,0	102,6	25,4	25,4
D <sub>7-5</sub>	94,5	104,8	22,2	21,5

Les valeurs d'angles de contact obtenus avec l' $\alpha$ -bromonaphtalène sont plus faibles que celles obtenues avec des gouttelettes d'eau, ce qui prouve le caractère lipophile (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 données dans la littérature pour le PDMS (105 ° C <sup>[18]</sup>), 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' $\alpha$ -bromonaphtalène confirment les résultats obtenus avec l'eau. Pour l' $\alpha$ -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' $\alpha$ -bromonaphtalène, 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<sub>5</sub>) et pour les mélanges PVC/PCL (60/40) et PVC/PCL/PCL-b-PDMS (60/28/12) – (D<sub>2-3</sub>).

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 <sup>[42]</sup>. 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 <sup>[43-46]</sup>.

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) <sup>[47]</sup>:

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

où  $\omega_1$  et  $\omega_2$  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  $T_g$  théoriques, nous n'avons pas tenu compte du PDMS car il est non miscible dans ce mélange.

Les  $T_g$  détectées sur ces thermogrammes et les  $T_{gt}$  sont reportées dans le tableau II.8.

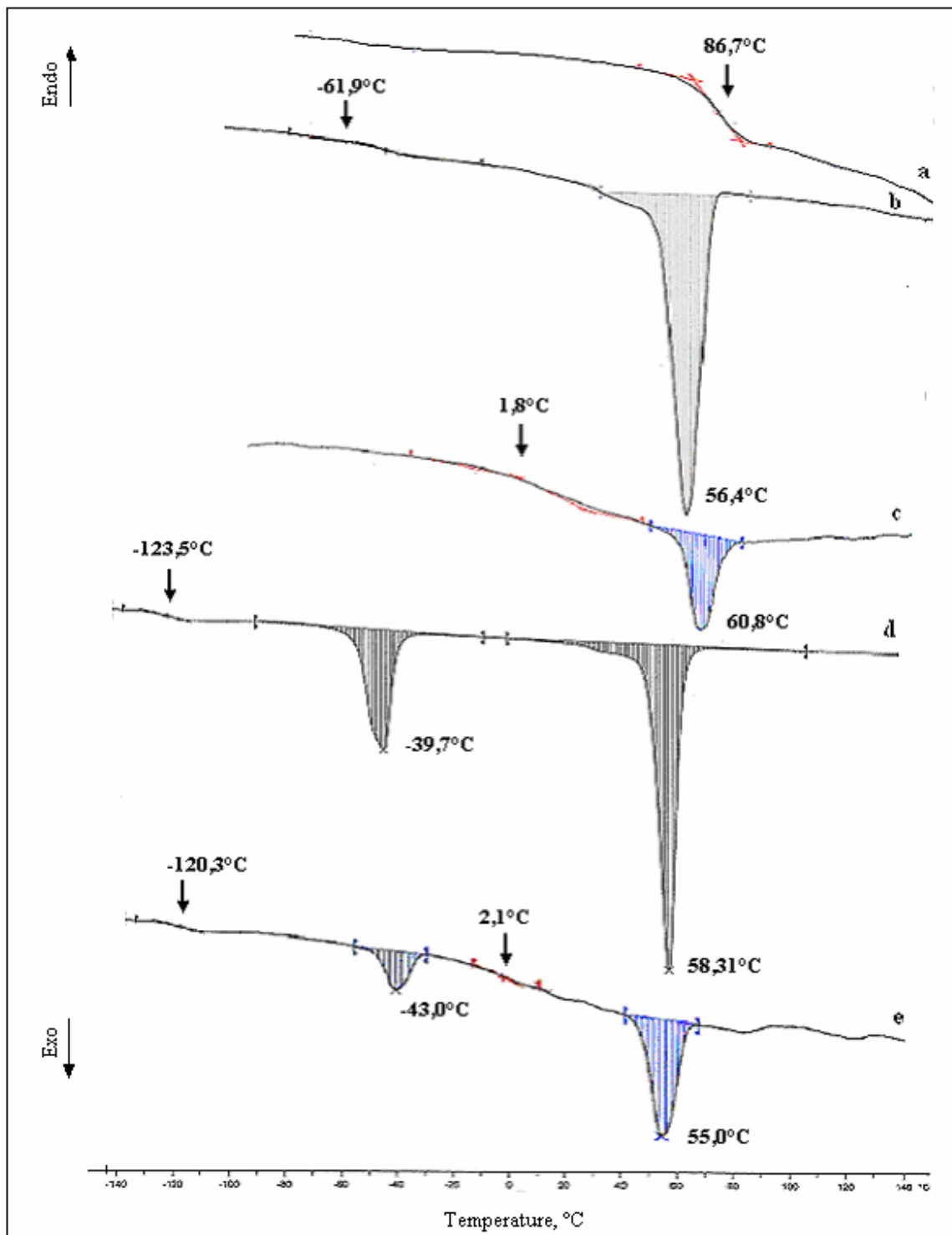


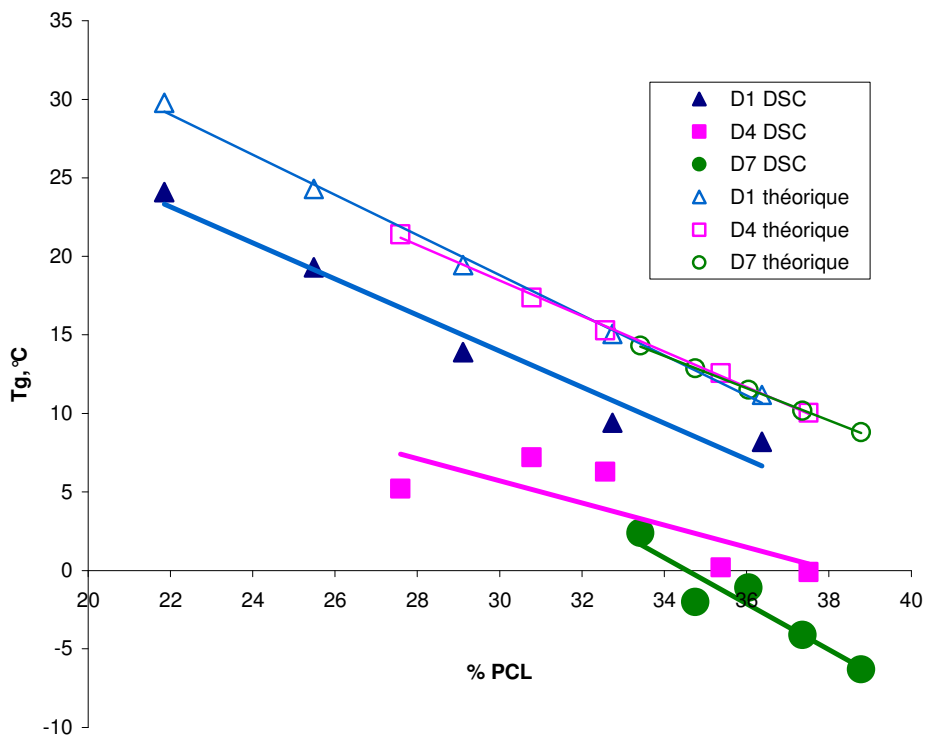
Figure II.9. Thermogrammes DSC de PVC (a), PCL (b), PVC/PCL (60/40) (c), PCL-b-PDMS D<sub>4</sub> (d) et PVC/PCL/PDMS-b-PCL (60/28/12) D<sub>2-3</sub> (e)

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

	PCL, %	Tg (°C)	
		DSC	Calculée
<b>D<sub>0</sub>-0</b>	40	1,8	7,65
<b>D<sub>1</sub>-1</b>	36,37	8,2	11,18
<b>D<sub>1</sub>-2</b>	32,74	9,4	15,07
<b>D<sub>1</sub>-3</b>	29,11	13,9	19,43
<b>D<sub>1</sub>-4</b>	25,48	19,3	24,29
<b>D<sub>1</sub>-5</b>	21,85	24,1	29,77
<b>D<sub>2</sub>-1</b>	36,67	4,9	10,86
<b>D<sub>2</sub>-2</b>	33,35	7,9	14,39
<b>D<sub>2</sub>-3</b>	30,03	12,1	18,28
<b>D<sub>2</sub>-4</b>	26,71	22,4	22,59
<b>D<sub>2</sub>-5</b>	23,38	20,5	27,41
<b>D<sub>3</sub>-1</b>	37,15	3,0	10,39
<b>D<sub>3</sub>-2</b>	34,31	4,8	13,33
<b>D<sub>3</sub>-3</b>	31,47	2,1	16,56
<b>D<sub>3</sub>-4</b>	28,63	6,3	20,05
<b>D<sub>3</sub>-5</b>	25,79	8,7	23,85
<b>D<sub>4</sub>-1</b>	37,51	-0,1	10,03
<b>D<sub>4</sub>-2</b>	35,037	0,2	12,56
<b>D<sub>4</sub>-3</b>	32,56	8,3	15,29
<b>D<sub>4</sub>-4</b>	3,078	7,2	17,38
<b>D<sub>4</sub>-5</b>	27,59	5,2	21,40
<b>D<sub>5</sub>-1</b>	38,00	-10,1	9,55
<b>D<sub>5</sub>-2</b>	36,00	-4,7	11,56
<b>D<sub>5</sub>-3</b>	34,00	-3,4	13,67
<b>D<sub>5</sub>-4</b>	32,00	-0,6	15,92
<b>D<sub>5</sub>-5</b>	30,00	3,42	18,31
<b>D<sub>6</sub>-1</b>	38,35	-10,4	9,20
<b>D<sub>6</sub>-2</b>	36,7	-4,7	10,83
<b>D<sub>6</sub>-3</b>	35,05	-4,5	12,55
<b>D<sub>6</sub>-4</b>	33,41	-6,0	14,33
<b>D<sub>6</sub>-5</b>	31,76	4,0	16,20
<b>D<sub>7</sub>-1</b>	38,78	-6,3	8,80
<b>D<sub>7</sub>-2</b>	37,36	-4,1	10,17
<b>D<sub>7</sub>-3</b>	36,05	-1,1	11,50
<b>D<sub>7</sub>-4</b>	34,75	-2,0	12,87
<b>D<sub>7</sub>-5</b>	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 teneur 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 T<sub>g</sub> 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: T<sub>g</sub> en fonction de la teneur en PCL dans les mélanges PVC/PCL/PCL-b-PDMS

Les T<sub>g</sub> obtenues par DSC sont inférieures à celles calculées théoriquement. Les T<sub>g</sub> DSC sont toutes dispersées, 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 (T<sub>f</sub>) et le taux de cristallinité (X<sub>c</sub>) 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 T<sub>f</sub> du PDMS (pour lequel le pic endothermique est visible) sont plus proches de la T<sub>f</sub> 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 T<sub>f</sub> proches de la T<sub>f</sub> 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
<b>D<sub>1</sub>-1</b>	36,37	-41,5	55,7	48,23	15,64
<b>D<sub>1</sub>-2</b>	32,74	-41,5	55,7	55,61	15,78
<b>D<sub>1</sub>-3</b>	29,11	-42,9	56,1	56,34	13,35
<b>D<sub>1</sub>-4</b>	25,48	-43,1	56,5	57,24	11,00
<b>D<sub>1</sub>-5</b>	21,85	-42,4	52,9	55,18	8,41
<b>D<sub>2</sub>-1</b>	36,67	-44,2	55,6	49,88	25,17
<b>D<sub>2</sub>-2</b>	33,35	-43,7	55,5	45,37	21,75
<b>D<sub>2</sub>-3</b>	30,03	-43,7	54,5	46,71	19,90
<b>D<sub>2</sub>-4</b>	26,71	-44,5	53,7	44,77	15,92
<b>D<sub>2</sub>-5</b>	23,38	-44,9	50,2	47,48	12,56
<b>D<sub>3</sub>-1</b>	37,15	-45,9	56,0	24,99	19,86
<b>D<sub>3</sub>-2</b>	34,31	-45,5	56,1	29,15	22,35
<b>D<sub>3</sub>-3</b>	31,47	-43,0	55,0	13,51	24,27
<b>D<sub>3</sub>-4</b>	28,63	-42,3	54,4	25,54	16,20
<b>D<sub>3</sub>-5</b>	25,79	-44,0	-	35,65	-
<b>D<sub>4</sub>-1</b>	37,51	-42,2	56,6	52,15	17,92
<b>D<sub>4</sub>-2</b>	35,037	-42,4	56,4	41,65	29,00
<b>D<sub>4</sub>-3</b>	32,56	-45,2	54,8	51,72	-
<b>D<sub>4</sub>-4</b>	30,78	-46,0	55,0	36,41	28,55
<b>D<sub>4</sub>-5</b>	27,59	-46,4	53,7	38,79	30,51
<b>D<sub>5</sub>-1</b>	38	-	54,4	-	34,80
<b>D<sub>5</sub>-2</b>	36	-	55,7	-	30,88
<b>D<sub>5</sub>-3</b>	34	-	55,5	-	30,78
<b>D<sub>5</sub>-4</b>	32	-	54,8	-	22,64
<b>D<sub>5</sub>-5</b>	30	-	56,2	-	15,35
<b>D<sub>6</sub>-1</b>	38,35	-	55,9	-	52,01
<b>D<sub>6</sub>-2</b>	36,7	-	56,2	-	55,93
<b>D<sub>6</sub>-3</b>	35,05	-	55,4	-	41,75
<b>D<sub>6</sub>-4</b>	33,41	-	-	-	-
<b>D<sub>6</sub>-5</b>	31,76	-	58,4	-	20,26
<b>D<sub>7</sub>-1</b>	38,78	-	55,1	-	22,17
<b>D<sub>7</sub>-2</b>	37,36	-	55,3	-	19,82
<b>D<sub>7</sub>-3</b>	36,05	-	56,8	-	27,83
<b>D<sub>7</sub>-4</b>	34,75	-	54,5	-	35,72
<b>D<sub>7</sub>-5</b>	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 croissent 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.

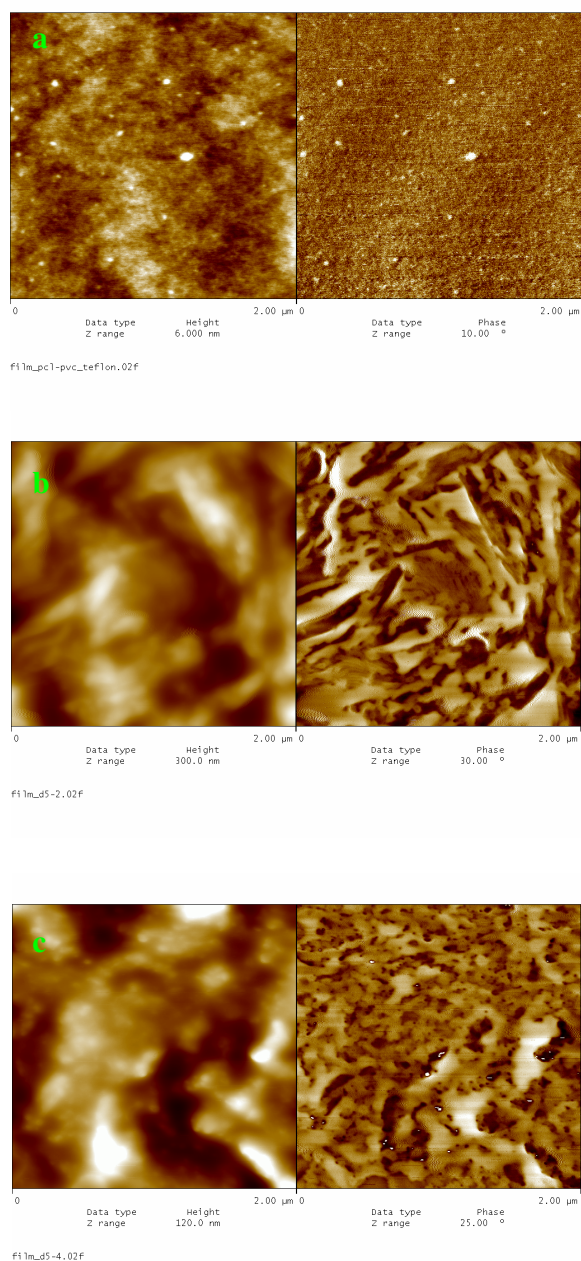


Figure II.11: Images AFM des mélanges D<sub>0</sub>-0 (a), D<sub>5</sub>-2 (b) et D<sub>5</sub>-4 (c)

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 également 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<sup>[4-7]</sup>.

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 vinylpyrrolidone (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(diméthylsiloxane) 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, %
<b>D(T)i-0</b>	0
<b>D(T)i-1</b>	1
<b>D(T)i-2</b>	2
<b>D(T)i-3</b>	3
<b>D(T)i-5</b>	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 permis 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 des 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
<b>D(T)i-0</b>			1219	1,000
<b>D<sub>2</sub>_1</b>	61,25	38,75	132	0,312
<b>D<sub>2</sub>_3</b>	61,25	38,75	198	0,669
<b>D<sub>2</sub>_5</b>	61,25	38,75	160	0,550
<b>D<sub>3</sub>_1</b>	61,25	38,75	191	0,305
<b>D<sub>3</sub>_3</b>	61,25	38,75	111	0,647
<b>D<sub>3</sub>_5</b>	61,25	38,75	256	0,022
<b>D<sub>4</sub>_1</b>	61,25	38,75	285	0,301
<b>D<sub>4</sub>_2</b>	61,25	38,75	355	0,264
<b>D<sub>4</sub>_3</b>	61,25	38,75	316	0,249
<b>D<sub>4</sub>_5</b>	61,25	38,75	252	0,249
<b>D<sub>5</sub>_1</b>	48,51	51,48	373	0,243
<b>D<sub>5</sub>_2</b>	48,51	51,48	476	0,271
<b>D<sub>5</sub>_3</b>	48,51	51,48	420	0,301
<b>D<sub>5</sub>_5</b>	48,51	51,48	619	0,195
<b>D<sub>7</sub>_1</b>	31,81	68,18	533	0,211
<b>D<sub>7</sub>_2</b>	31,81	68,18	633	0,165
<b>D<sub>7</sub>_3</b>	31,81	68,18	576	1,000
<b>D<sub>7</sub>_5</b>	31,81	68,18	1118	1,000
<b>T<sub>1</sub>_1</b>	58,30	41,70	1142	1,000
<b>T<sub>1</sub>_2</b>	58,30	41,70	915	1,000
<b>T<sub>1</sub>_3</b>	58,30	41,70	638	0,372
<b>T<sub>1</sub>_5</b>	58,30	41,70	486	0,568
<b>T<sub>2</sub>_1</b>	54,10	45,90	754	1,000
<b>T<sub>2</sub>_2</b>	54,10	45,90	615	0,442
<b>T<sub>2</sub>_3</b>	54,10	45,90	853	1,000
<b>T<sub>2</sub>_5</b>	54,10	45,90	658	0,833
<b>T<sub>3</sub>_1</b>	78,20	21,80	489	0,832
<b>T<sub>3</sub>_2</b>	78,20	21,80	1044	0,351
<b>T<sub>3</sub>_3</b>	78,20	21,80	1160	1,000
<b>T<sub>3</sub>_5</b>	78,20	21,80	811	0,095
<b>T<sub>4</sub>_1</b>	67,10	32,90	828	0,158
<b>T<sub>4</sub>_2</b>	67,10	32,90	728	0,470
<b>T<sub>4</sub>_3</b>	67,10	32,90	631	0,230

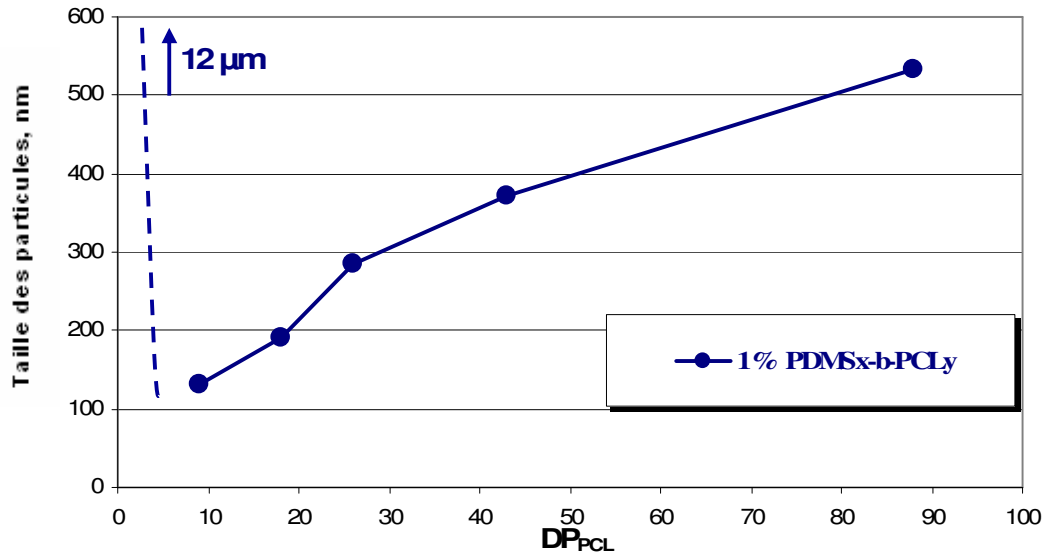


Figure II.12: Influence de degré de polymérisation de la PCL sur la taille des particules

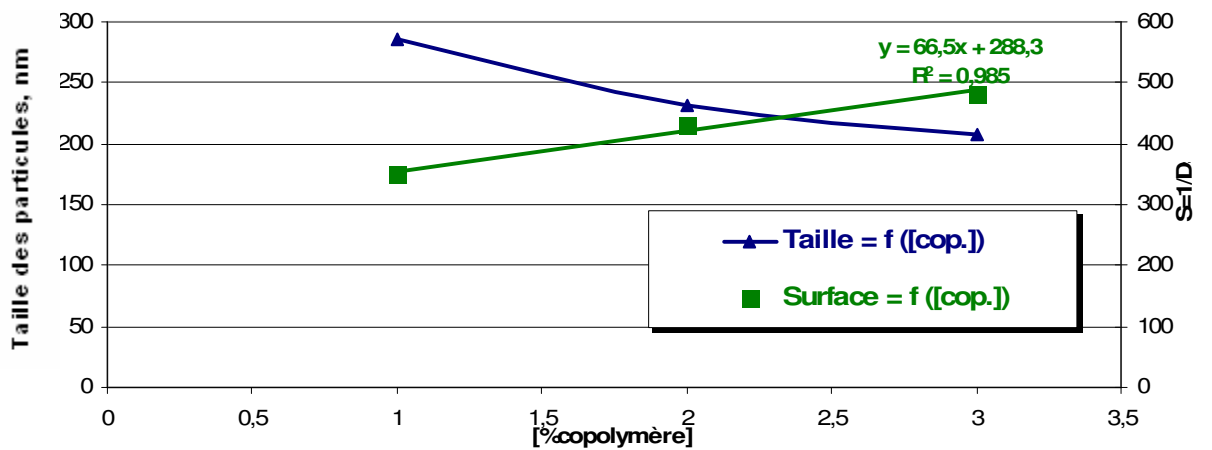


Figure II.13: Influence de la proportion de copolymère sur la taille particules

### III. SYNTHÈSES DE COPOLYMERES EN ÉTOILE DE TYPE ABC À PARTIR D'UN AMORCEUR HÉTÉROTRIFONCTIONNEL

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<sup>[8-10]</sup>. 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  $\alpha$  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' $\epsilon$ -caprolactone par voie anionique coordonnée.
- une fonction alcool protégée qui, après déprotection, permettra l'obtention d'un troisième bras polymère par voie anionique coordonnée.

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. SYNTHÈSE DE L'AMORCEUR HÉTÉROTRIFONCTIONNEL

Le glycérol (1,2,3-propane triol) a été choisi 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  $\alpha$  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.

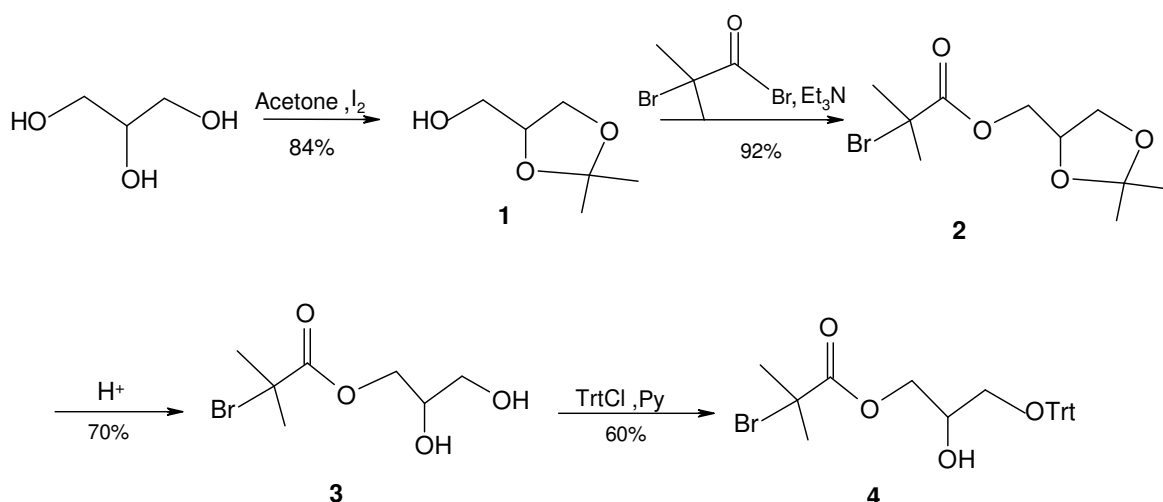


Schéma III.1 : Synthèse de l'amorceur hétérotrifonctionnel

### 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<sup>[48,49]</sup>. 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×CH<sub>3</sub>) 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 <sup>1</sup>H.

*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 3<sup>ème</sup> jour et  $m_3 = 0,25$  g le 5<sup>ème</sup> jour), en notant que le rapport massique glycérol/ I<sub>2</sub> est de : 1/0,1.

Le traitement consiste en une extraction AcOEt/ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ NaCl en dissolvant le produit obtenu dans de l'AcOEt et en lavant cette phase organique 3 fois avec une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis une fois avec une solution aqueuse de NaCl saturée puis la phase organique séchée sur MgSO<sub>4</sub>, 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 <sup>1</sup>H permet de confirmer la synthèse du composé **1**. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 400MHz)  $\delta$  (ppm) : 1,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,60 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=11,6; <sup>3</sup>J=5,2 ; H<sub>a</sub>-C(H<sub>b</sub>-OH)), 3,74 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=11,6 ; <sup>3</sup>J=3,6 ; H<sub>b</sub>-C(H<sub>a</sub>-OH)), 3,80 (t, 1H, <sup>3</sup>J=7, H<sub>a</sub>-C(5)), 4,04 (t, 1H, <sup>3</sup>J=7, H<sub>b</sub>-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-bromoisobutyryle<sup>[48,50]</sup>.

*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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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 (68,1 mmol) de bromure de 2-bromoisobutyryle 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-bromoisobutyryle 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<sub>3</sub>, la phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H du composé **2** révèlent l'apparition d'un signal singlet mince de déplacement chimique δ=1,94 ppm correspondant aux groupements méthyles du groupe bromoisopropyle (OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br) portés par l'amorceur. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 400MHz) δ (ppm) : 1,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,94 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>-C(2)), 3,83 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=10 ; <sup>3</sup>J=7 ; H<sub>a</sub>-C(5')), 4,09 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=10 ; <sup>3</sup>J=7, H<sub>b</sub>-C(5')), 4,22 (m, 2H, H<sub>a</sub> and H<sub>b</sub>-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 qui 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<sup>+</sup>, cependant les résultats obtenus diffèrent quant à la durée de la réaction et à son rendement. Néanmoins ces conditions restent douces<sup>[48,51]</sup> 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 équimolaire 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<sub>3</sub> puis par une solution aqueuse saturée en NaCl ; la phase organique est récupérée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H permet de confirmer la synthèse de ce composé. Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 400MHz) δ (ppm): 1,92 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>) ; 3,42 (br. s, 2H, 2xOH), 3,62 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=12 ; <sup>3</sup>J=5 ; H<sub>a</sub>-C(H<sub>b</sub>OCO)) ; 3,72 (dd, 1H, <sup>2</sup>J=12 ; <sup>3</sup>J=3, H<sub>b</sub>-C(H<sub>a</sub>OCO)), 3,97 (m, 1H, H-C(OH)), 4,22 (d, 2H, <sup>3</sup>J=5, H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub>-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<sup>[48,52,53]</sup>.

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 milieu 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<sub>3</sub> et une fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique obtenue est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub>, 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 <sup>1</sup>H permet de confirmer la synthèse du composé **4** (Figure III.1). Les déplacements chimiques des protons caractéristiques sont les suivants :

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz)  $\delta$  (ppm) : 1,82 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 2,40 (br. s, 1H, OH), 3,21 (d, 2H, <sup>3</sup>J=5, H<sub>a</sub> and H<sub>b</sub>-C(3')), 4,05 (m, 1H, H-C(2')), 4,25 (d, 2H, <sup>3</sup>J=5, H<sub>a</sub> and H<sub>b</sub>-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).

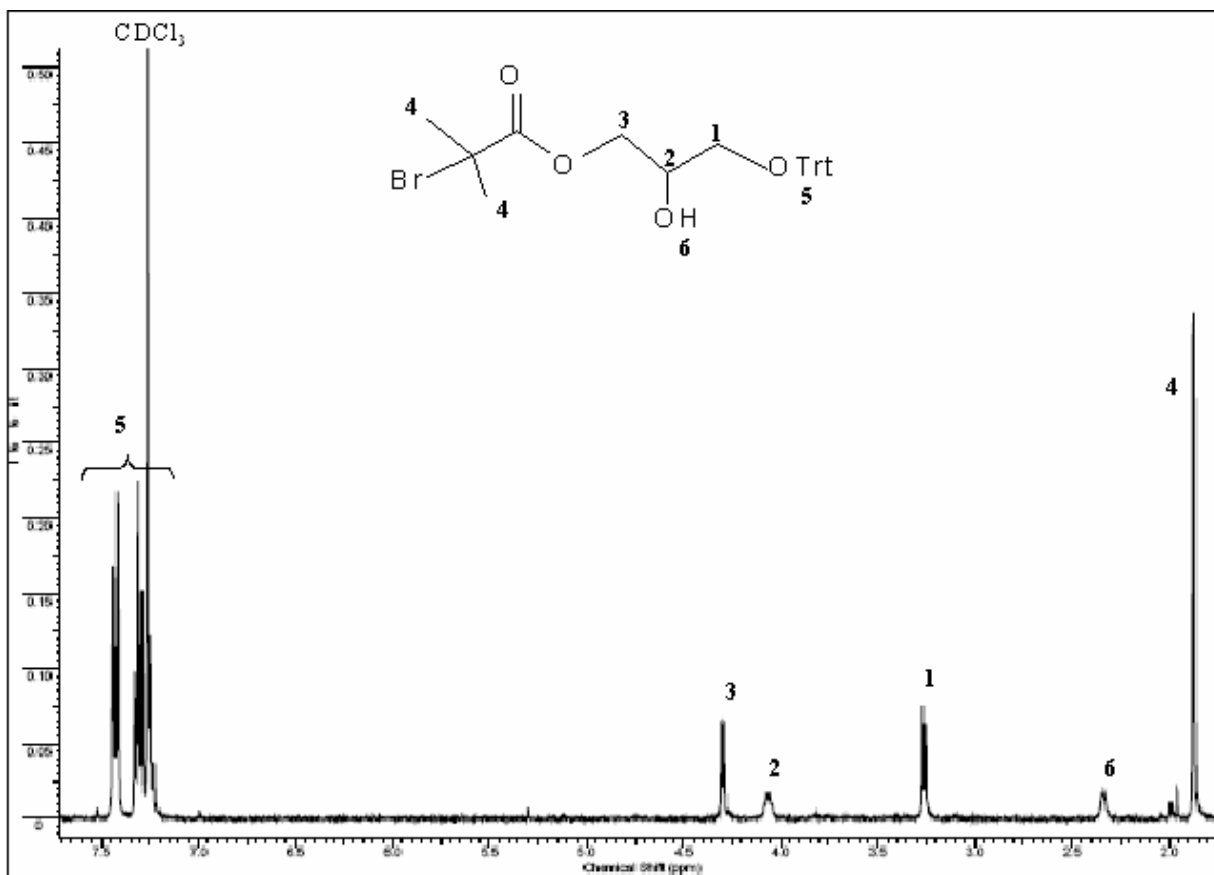


Figure III.1 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amorceur hétérotrifonctionnel

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. SYNTHÈSES DE COPOLYMERES EN ÉTOILE DE TYPE ABC

### III.2.1. Synthèse du bras PCL par voie anionique coordonnée

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

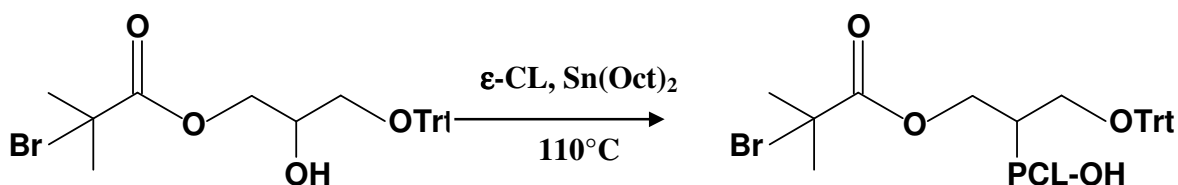


Schéma III.2 : Synthèse du macroamorceur PCL

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 azeotropiques 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' $\epsilon$ -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  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  avec  $M_n$ ,  $M_{n, \text{SEC}} = 3800$  g/mol et  $I_p = 1,26$  ( $\text{PCL}_1$ ).

Les macroamorceurs PCL ainsi préparés possèdent de faibles indices de polymolécularité ( $I_p$ ). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des macroamorceurs-PCL synthétisés

Macroamorceur	<sup>(a)</sup> $M_n$ théorique	<sup>(b)</sup> $M_n$ RMN $^1\text{H}$	<sup>(c)</sup> $M_n$ SEC	$I_p$	<sup>(d)</sup> Conversion
PCL <sub>1</sub>	5000	4100	3800	1,26	82%
PCL <sub>2</sub>	5000	3000	3000	1,27	61%
PCL <sub>3</sub>	7000	6200	6000	1,26	89%
PCL <sub>4</sub>	10000	9400	9100	1,25	93%

ROP réalisée à 110°C dans le toluène en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ;  $[\text{OH}]/[\text{Sn}(\text{Oct})_2]=10$ ;  $t=15$  h Les masses molaires sont données en g/mole

<sup>(a)</sup> Calculée à partir des quantités respectives en monomère et en amorceur introduites

<sup>(b)</sup> Masse molaire moyenne en nombre calculée par RMN  $^1\text{H}$

<sup>(c)</sup> Masse molaire moyenne en nombre calculée par SEC après correction avec les coefficients de Mark-Houwink, pour la PCL :  $\alpha = 0,786$ ;  $K=14.10^{-3}\text{ml.g}^{-1}$  en utilisant le THF comme un éluant à 30°C et en calibrant avec un standard PS :  $\alpha = 0,70$ ;  $K= 14.10^{-3}\text{ml.g}^{-1}$

<sup>(d)</sup> Calculée à partir de la masse RMN  $^1\text{H}$

Le degré de polymérisation est calculé par RMN  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  et celle déterminée par SEC indique que les homoPCL sont 100% fonctionnalisés par l'amorceur.

Les polymères sont obtenus purs, et bien définis ( $I_p < 1,3$ ). 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  $\text{CuBr}/(\text{bipy})_2$  à  $110^\circ\text{C}$  pendant 9 heures (Schéma III.3).

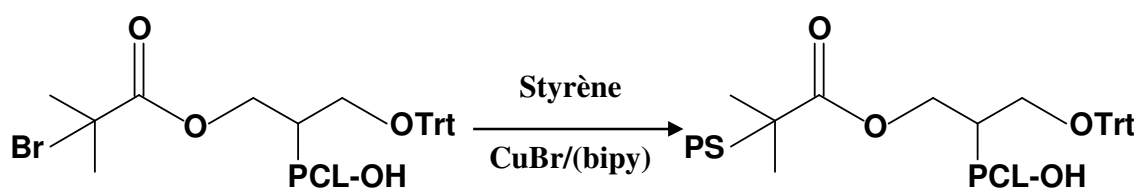


Schéma III.3 : Synthèse des copolymères PS-b-PCL

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  $\text{CuBr}$ , dans 0,58 ml (5,05 mmol) de styrène ( $Dp_n \text{ visé} = 48$ ), 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  $\text{CuBr}(\text{bipy})_2$ . 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  $\text{CuBr}/(\text{bipy})_2/\text{amorceur}$  est de (1/2/1). La réaction se déroule à  $110^\circ\text{C}$  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,  $\text{PCL}_1\text{-PS}$  :  $M_n$ ,  $\text{RMN} = 9800 \text{ g/mol}$  et  $I_p = 1,23$ .

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 <sup>(a)</sup>	RMN $^1\text{H}$ <sup>(b)</sup>	théorique	RMN H <sup>(b)</sup>	SEC <sup>(c)</sup>	RMN H <sup>(b)</sup>	$I_p$
PCL <sub>1</sub> -PS	3800	4100	5000	5700	10300	9800	1,23
PCL <sub>2</sub> -PS	3000	3000	5000	5200	9970	8200	1,19
PCL <sub>3</sub> -PS	6000	6200	5000	4900	12300	11100	1,19
PCL <sub>4</sub> -PS	9100	9400	9000	8500	18100	17900	1,16

ATRP réalisée dans le THF à  $110^\circ\text{C}$  pendant 9 heures ;  $\text{CuBr}/(\text{bipy})_2$

<sup>(a)</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC (Tableau III.1)

<sup>(b)</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminé par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  en comparant un signal spécifique à chaque bloc

<sup>(c)</sup> 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  $^1\text{H}$ ) 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 coordonnée 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<sup>[54]</sup>.

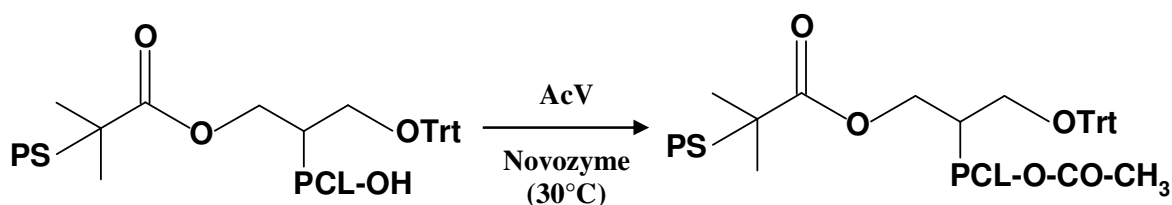


Schéma III.4 : Protection du groupe hydroxyle de la PCL

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un tube de schlenk, 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<sub>1</sub>-PS) dans un large excès de méthanol et on le récupère par filtration. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du macroamorceur protégé montre la disparition totale du groupe CH<sub>2</sub>-OH terminal de la PCL ( $\delta = 3,65$  ppm) et l'apparition du groupe acétate ( $\delta = 2,2$  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<sup>[48]</sup>.

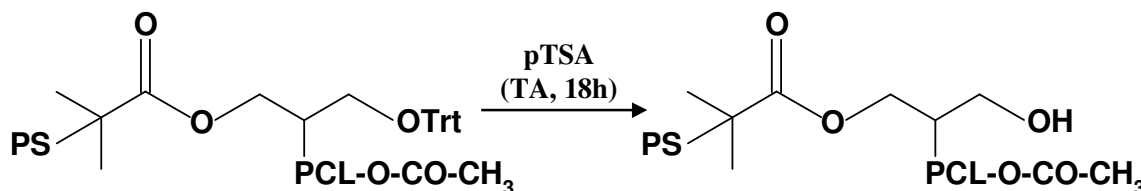


Schéma III.5 : Déprotection du groupe triphénylméthane

Un suivi cinétique de la déprotection a été réalisé par RMN  $^1\text{H}$  afin d'optimiser le temps de réaction 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<sub>1</sub>-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 dichlorométhane et on l'extrait une fois avec une solution saturée en bicarbonate de sodium (pH=8). On sèche la phase organique sur MgSO<sub>4</sub>, 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  $^1\text{H}$  nous indique la disparition des signaux caractéristiques des protons des groupements phényles de l'amorceur ( $\delta = 7,32-7,4$  ppm). Ceci montre que la déprotection est totale. L'analyse par SEC du polymère montre que les caractéristiques ( $M_n$  et  $I_p$ ) 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 coordonnée du L-lactide à 110°C en présence d'octanoate d'étain pendant 16 heures (Schéma III.6).

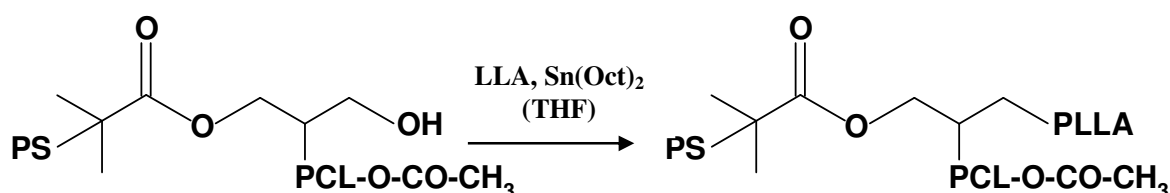


Schéma III.6 : Polymérisation anionique coordonnée du L-lactide

*Le mode opératoire est le suivant :*

Cette étape est une polymérisation anionique coordonnée 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  $\mu\text{l}$  (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  $^1\text{H}$  dans CDCl<sub>3</sub> avec  $M_{n, \text{RMN}} = 11300$  g/mol et  $I_p = 1,24$  (PCL<sub>1</sub>-PS-PLLA<sub>1</sub>).

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

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolymères en étoile montrent la présence des signaux caractéristiques des protons du poly(L-lactide). Un spectre RMN  $^1\text{H}$  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 $^1H^{(b)}$	$I_p$
PCL <sub>1</sub> -PS-PLLA <sub>1</sub>	3800	4100	5700	3000	1500	13400	11300	1,24
PCL <sub>1</sub> -PS-PLLA <sub>2</sub>	3800	4100	5700	6500	6700	17000	16500	1,15
PCL <sub>2</sub> -PS-PLLA <sub>1</sub>	3000	3000	5200	3500	1400	10500	9600	1,14
PCL <sub>2</sub> -PS-PLLA <sub>2</sub>	3000	3000	5200	6400	4700	13900	12900	1,14

ROP réalisée à 110°C dans le toluène en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>; [OH]/[Sn(Oct)<sub>2</sub>]=10 ; t=15 h

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

<sup>(b)</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN  $^1H$  dans CDCl<sub>3</sub>

<sup>(c)</sup> Masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC calibrée avec des étalons PS.

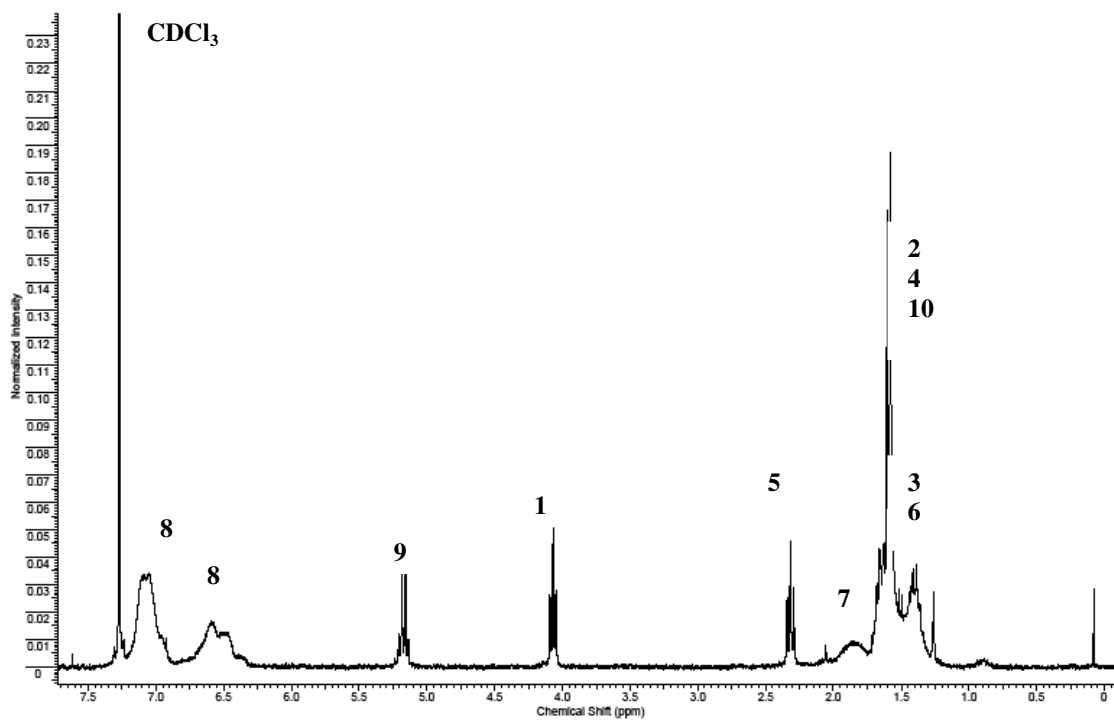
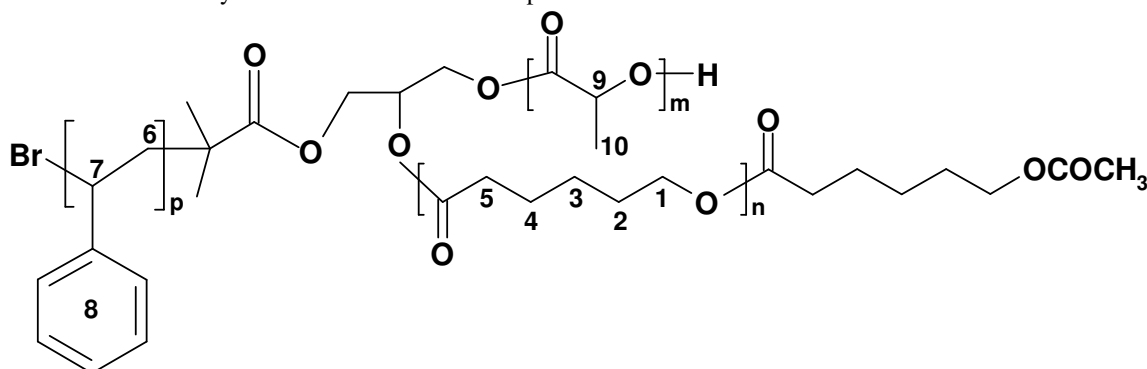


Figure III.2 : Spectre RMN  $^1H$  d'un copolymère en étoile PS-arm-PCL-arm-PLLA

Les copolymères en étoile sont obtenus purs et bien définis ( $I_p < 1,2$ ). 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)<sup>[55]</sup>.

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 ( $I_p < 1,2$ ).

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)<sub>2</sub>-PDMS de masses molaires variables, ont été synthétisés par polymérisation anionique coordonnée de l' $\epsilon$ -caprolactone à partir d'un macroamorceur PDMS mono- ou di-hydroxylé. Les études par RMN <sup>1</sup>H 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 utilisées pour montrer l'influence de la structure des copolymères (linéaire ou étoile) sur leurs caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion) et leurs 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 ( $e \approx 10 \mu\text{m}$ ) à un empilement de lamelles planes et non radiales ( $e \approx 25 \text{ nm}$ ) 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 morphologiques (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(diméthylsiloxane) 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 coordonnée 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 ( $I_p < 1,2$ ) 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/Anionic Polymerization*, 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*, 2<sup>nd</sup> 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*, 2<sup>nd</sup> 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” IAȘI**  
**FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**

în cotutelă cu

**UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE**  
**ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE**  
**FRANȚA**

**Ing. Claudia GORDIN**

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE**  
**BLOCCOPOLIMERI PE BAZĂ DE LA INIȚIATORI**  
**HETEROMULTIFUNCȚIONALI**

**Conducători științifici:**

**Prof. Dr. Ing. MIHAI RUSU**

**Prof. Dr. CHRISTELLE DELAITE**

**Prof. Dr. CLAUDE LE DRIAN**

**Iași**

**2009**

## MULȚUMIRI

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

*Domnului Profesor Dr. Ing. Mihai Răsu, conducătorul științific al tezei de doctorat, îi aduc alese mulțumiri și profundă recunoștință pentru îndrumarea activității mele științifice, pentru sprijin, susținere și șansa de a realiza această teză.*

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

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

*Doamnei Delphine Josien-Lefebvre, conferențiar la Universitatea Haute Alsace, Mulhouse, pentru că mi-a îndrumat primii pași în universul chimiei organice, pentru răbdarea avută în discuțiile noastre din care am învățat atât de mult, pentru prietenia și căldura de care a dat dovadă. Sincere mulțumiri pentru contribuțiile aduse la realizarea acestei teze, sfaturile și susținerea oferite în toate ocaziile.*

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

*Sincere mulțumiri colegilor mei de doctorat români și francezi, pentru sfaturile, sprijinul și nu în ultimul rând pentru buna dispoziție aduse în laborator. A fost într-adevăr o mare plăcere să lucrez alături de ei.*

*Mulțumesc părinților, surorii mele, prietenilor și 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. Reacții de cuplare.....	14
I.2.6. Reacții de grefare.....	14
I.2.7. Reacții 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 secvențe poliA/poliB.....	16
I.3.1.2. Bloccopolimeri cu secvențe 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 obținuți prin metoda de cuplare.....	23
I.3.1.3. Bloccopolimeri stea obținuți cu derivați de DFE.....	26
I.3.1.3. Bloccopolimeri stea obținuți cu inițiatori multifuncționali .....	32
I.4. Oligomeri siloxanici .....	42
I.4.1. Generalități privind oligomerii siloxanici.....	42
I.4.2. Oligomeri siloxanici funcționalizați.....	44
I.4.3. Bloccopolimeri cu secvențe siloxanice.....	50

### II. STUDII ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU ARHIECTURI COMPLEXE

II.1. Sinteza și caracterizarea unor copolimeri cu blocuri de poli( $\epsilon$ -caprolactonă) și 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) <sub>2</sub> -PDMS.....	60
II.1.2. Caracterizarea bloccopolimerilor.....	61
II.1.2.1. Caracterizarea prin rezonanță magnetică nucleară.....	61
II.1.2.2. Caracterizarea prin cromatografie prin excluziune sterică.....	70
II.1.2.3. Caracterizarea prin calorimetrie diferențială.....	72
II.1.2.4. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu.....	86
II.1.2.5. Caracterizarea prin microscopie de forță atomică.....	90
II.1.2.6. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleaj.....	92
II.1.3. Posibilități de utilizare a bloccopolimerilor poli(ε-caprolactonă)-poli(dimetilsiloxan)	
II.1.3.1. Utilizarea dibloccopolimerilor ca agenți modificatori de suprafață a	95
amestecurilor de polimeri.....	
II.1.3.1.1. Obținerea 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 infraroșu.....	
II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin măsurarea unghiului de contact.....	104
II.1.3.1.2.3. Caracterizarea prin calorimetrie diferențială.....	106
II.1.3.1.2.4. Caracterizarea prin microscopie de forță 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. Obținerea emulsiilor de tip ulei-ulei.....	126
II.1.3.2.2. Caracterizarea emulsiilor de tip ulei-ulei.....	127
II.2. Sinteza și caracterizarea de copolimeri cu arhitectură complexă folosind un inițiator	
heteromultifuncțional.....	132
II.2.1. Sinteza și caracterizarea inițiatorului heterotrifuncțional.....	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 liberă cu bromura de 2-bromo-2-	136
metilpropionil.....	
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 și caracterizarea copolimerilor stea folosind inițiatorul heteromultifuncțional	
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 inițiatorului heterofuncțional protejată cu gruparea tritol.....	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 rezonanță 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 inițiatorului heterofuncțional protejată cu gruparea tritol.....	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
<b>III. MATERIALE ȘI METODE DE CARACTERIZARE</b>	
III.1. Materiale.....	160
III.2. Metode de caracterizare.....	162
III.2.1. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară.....	162
III.2.2. Cromatografia prin excluziune sterică.....	163
III.2.3. Calorimetria diferențială.....	165
III.2.4. Spectroscopia în infraroșu.....	167
III.2.5. Microscopia de forță atomică.....	168
III.2.6. Microscopia electronică de baleaj.....	169
III.2.7. Proprietăți mecanice.....	169
III.2.8. Măsurarea unghiului de contact.....	171
III.2.9. Cromatografia pe coloană.....	172
III.2.10. Difracția în lumină polarizată.....	174
<b>CONCLUZII GENERALE.....</b>	<b>175</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>178</b>

## ABREVIERI

AFM – microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)

AgClO<sub>4</sub> - percloratului de argint

AIBN - azoizobutironitril

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> - hexaclorantimoniatul de tritil

CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> - triclorosilan

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBrCO<sub>2</sub>R - α-bromoisobutirați

CH<sub>3</sub>CHBrCO<sub>2</sub>R - α-bromopropionații

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)BrCH<sub>3</sub> - 1-bromoetilbenzenul

DFE - 1,1-difeniletilenă

DSC- calorimetrie diferențială (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 - reacții reversibile de adiție-fragmentare  
ROP – polimerizare cu deschidere de ciclu (Ring Opening Polymerization)  
SEC – cromatografie prin excluziune sterică (Size Exclusion Chromatography)  
SEM – microscopie electronică de baleaj (Scanning Electron Microscopy)  
SFRP – (Stable Free Radical Polymerization)

$\text{SiCl}_4$  - tetraclorură de siliciu

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$  - octanoat de staniu

TEA- trietilaluminiu

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

THF - tetrahidrofuran

2VP - 2-vinilpiridină

## INTRODUCERE

În ultimele decenii, producția de polimeri sintetici a înregistrat o adevărată explozie datorită spectrului larg de proprietăți pe care aceștia 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 și electronică, industria aeronautică, domeniul medical). Toate aceste domenii solicită însă materiale polimerice care să prezinte proprietăți și performanțe din ce în ce mai sofisticate, care nu pot fi satisfăcute de polimerii deja realizați 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 obținerea unor noi tipuri de materiale polimerice cu structură și proprietăți bine definite, care să satisfacă în mai mare măsură cerințele impuse de cei care utilizează astfel de materiale.

În gama extrem de largă de polimeri sintetizați până în prezent, un loc aparte revine bloccopolimerilor, definiți ca și compuși macromoleculari cu un aranjament liniar/radial a două sau mai multe blocuri derivate din monomeri diferiți. Interesul față de bloccopolimeri derivă din faptul că în structura acestora se pot include prin legare covalentă, două sau mai multe lanțuri polimerice diferite, compatibile sau incompatibile din punct de vedere termodinamic, oferind astfel posibilitatea obținerii unui număr mare de microstructuri. Aceasta permite combinarea unei game largi de proprietăți, fapt ce face posibilă utilizarea bloccopolimerilor ca agenți de compatibilizare, agenți de modificare a curgerii, agenți modificatori de suprafață, agenți antistatici și fungistatici, materiale peliculogene, adezivi, pentru stocarea de informații, biomateriale etc.

Bloccopolimerii prezintă interes și pentru proprietățile unice pe care aceștia le au în soluție, în special caracteristicile lor tensioactive și 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 conectați 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 obținerea unui copolimer cu o secvențare de tip ABC este necesară introducerea încă a unui polimer, diferit de ceilalți doi. Structurile radiale sunt în cel mai simplu caz structuri în formă de stea, unde un număr de lanțuri polimerice diferite sunt conectate prin unul din capete la o grupare multifuncțională.

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

Pentru obținerea de bloccopolimeri au fost utilizate toate metodele folosite în mod obișnuit la sinteza polimerilor. Studiile au demonstrat însă că folosirea metodelor consacrate de obținere 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 inițiatorii multifuncționali prezintă un interes deosebit.

Având în vedere gama largă de proprietăți pe care le pot oferi bloccopolimerii și interesul crescut față de sinteza de bloccopolimeri cu arhitecturi complexe folosind inițiatori multifuncționali, în cadrul temei enunțate a tezei s-au avut în vedere următoarele obiective:

- sinteza și caracterizarea din punct de vedere structural și al morfologiei a unor bloccopolimeri (dibloc, tribloc și stea) având în structura lor blocuri de poli(dimetilsiloxan) (PDMS) și poli( $\epsilon$ -caprolactonă)(PCL);
- analiza posibilităților de folosire a bloccopolimerilor sintetizați ca agenți de bio- și hemocompatibilizare a unui amestec poli(clorură de vinil)/poli( $\epsilon$ -caprolactonă), recomandat pentru confecționarea unei game largi de dispozitive medicale;
- studiul posibilității de utilizare a bloccopolimerilor sintetizați ca agenți de stabilizare a emulsiilor vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan);
- sinteza și caracterizarea unui nou inițiator heterotrifuncțional;
- sinteza și caracterizarea unor noi copolimeri stea de tipul poli( $\epsilon$ -caprolactonă)-polistiren-polilactidă, folosind inițiatorul heterotrifuncțional.

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 țesuturile și substanțele biologice.

Una dintre cele mai importante condiții 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 și țesuturile vii, respectiv cu sângele, poate determina reacții adverse ale organismului cum ar fi tromboza, activarea complementului, inflamații etc.

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

Poli(dimetilsiloxanul) luat ca atare are puține utilizări fapt datorat proprietăților mecanice reduse pe care le posedă. Aceasta face că multe din domeniile de utilizare ale PDMS să fie condiționate de asocierea PDMS cu alte materiale/polimeri, amestecurile obținute putând fi sau nu supuse unui proces de reticulare. Energia de suprafață scăzută și 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 suprafața produselor realizate din amestecuri conținând acest polimer. Dacă pentru unele domenii de activitate exudarea din amestecuri a PDMS constituie un dezavantaj, pentru utilizarea în domeniul medical al produselor realizate din amestecuri conținând acest polimer constituie un avantaj deoarece PDMS, prin proprietățile pe care le posedă, acționează ca un agent modificador de suprafață prin care se asigură bio/hemocompatibilitatea produselor realizate din amestecurile respective.

Acțiunea de bio/hemocompatibilizare oferită de PDMS care migrează la suprafața produselor realizate din compozițiile de polimeri care conțin acest polimer este, în marea majoritate a cazurilor, de durată relativ scurtă, aceasta deoarece stratul de PDMS poate fi îndepărtat ușor de către lichidele biologice cu care vine în contact. O cale eficientă de a beneficia de o modificare de suprafață permanentă este oferită de înlocuirea PDMS din amestecuri cu blocopolimeri având în structura lor blocuri de PDMS și blocuri de polimeri organici de aceeași natură cu polimerii care stau la baza amestecului. În aceste sisteme, componenta organică a blocopolimerului fiind compatibilă cu polimerul de bază se înglobează în acesta și acționează ca agent de ancorare pentru blocul de PDMS, care fiind incompatibil cu polimerul de bază exudează la suprafața produsului și asigură acțiunea de modificador de suprafață.

Dintre blocopolimerii PDMS-polimeri organici, importanță deosebită au căpătat cei de tipul PDMS-poli( $\epsilon$ -caprolactonă) (PCL), fapt explicat prin compatibilitatea pe care PCL o prezintă cu o gamă largă de polimeri și în mod deosebit cu poli(clorura de vinil) (PVC).

Datorită acestui fapt s-a considerat că blocopolimerii având în structura lor blocuri de PDMS și PCL pot fi folosiți ca agenți modifcatori de suprafață 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 proprietățile asociative ale acestora în soluție, 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 și testarea posibilităților de utilizare (ca agenți modificali de suprafață a amestecurilor PVC/PCL și ca stabilizatori pentru emulsiile de tip ulei/ulei) a trei tipuri de bloccopolimeri (dibloc, tribloc, stea) având în structura lor blocuri de PDMS și PCL de diferite mase moleculare.

Sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă, în categoria cărora se încadrează și copolimerii stea de tip „miktoarm”, care prezintă proprietăți interesante atât în stare solidă cât și în soluție, poate fi realizată prin diferite tehnici de polimerizare, folosind metode diferite. Dintre aceste metode de sinteză, cele mai utilizate sunt reacțiile de cuplare ale polimerilor vii, folosind în acest scop clorosilani, divinilbenzen și derivați 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 inițiatorii heteromultifuncționali.

Inițiatorii heteromultifuncționali sunt substanțe mic moleculare capabile să asigure inițierea polimerizării a doi sau mai mulți monomeri ca urmare a grupelor funcționale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcționale pot iniția independent și selectiv doua sau mai multe tipuri diferite de polimerizare, în etape succesive sau concomitent, fără a fi necesare etape intermediare de funcționalizare.

Data fiind noutatea acestui domeniu, pentru cel de-al doilea capitol din partea a doua a tezei s-a ales ca obiectiv sinteza unui nou inițiator heterotrifuncțional și folosirea acestuia la obținerea unor copolimeri stea de tip poli( $\epsilon$ -caprolactonă)-polistiren-polilactidă (PCL-PS-PLLA). Au fost sintetizați și caracterizați 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, producția de polimeri sintetici a înregistrat o adevărată explozie. Aceasta se datorează spectrului larg de proprietăți pe care compușii macromoleculari îl acoperă, fapt ce face ca utilizarea lor să fie de neînlocuit în numeroase domenii de activitate.

Cum materialele disponibile deseori nu întrunesc cerințele necesare tehnologiilor emergente (optică, microelectronică, medicină etc.) sunt căutate noi materiale polimerice care prezintă proprietăți și performanțe din ce în ce mai sofisticate. Cercetarea în domeniul acestor materiale necesită o dezvoltare continuă a noi tipuri de polimeri cu structură bine definită și a noi tehnici de sinteză a acestora. Este bine cunoscut faptul că cumulara combinațiilor dorite de proprietăți fizice, chimice, mecanice și reologice, ce nu poate fi asigurată de homopolimeri, poate fi obținut prin sinteza de bloccopolimeri, copolimeri grefați sau alte tipuri de copolimeri<sup>[1]</sup>.

Bloccopolimerii (copolimerii bloc) reprezintă o clasă fascinantă a materialelor polimerice, fiind în mod general definiți ca macromolecule cu un aranjament liniar/radial a două sau mai multe blocuri derivate din monomeri diferiți. Aceștia nu reprezintă un amestec fizic al celor doi sau mai mulți homopolimeri care ar rezulta din polimerizarea separată a monomerilor, fiecare macromoleculă conținând unități structurale ale monomerilor din amestecul inițial de reacție. Bloccopolimerii sunt obținuți prin legarea covalentă a două sau mai multe lanțuri polimerice diferite din punct de vedere chimic, care în cea mai mare parte a cazurilor sunt termodinamic incompatibile, dând naștere unei largi varietăți de microstructuri. În acest fel numeroase proprietăți pot fi combinate, ducând la posibilitatea utilizării bloccopolimerilor ca agenți modifikatori de suprafață, agenți de compatibilizare, materiale de acoperire, agenți antistatici, adezivi, pentru eliberarea controlată a medicamentelor, stocarea de informații, etc.<sup>[2]</sup>.

Interesul crescut pentru copolimerii bloc se datorează și proprietăților unice pe care aceștia le au în soluții, proprietăți determinate de structura lor moleculară, în special caracteristicile tensioactive și 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 diferiți, conectați 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 obținerea unui copolimer cu o secvențare de tip ABC, este necesară introducerea a încă unui monomer, diferit de ceilalți doi. Structurile radiale sunt în cel mai simplu caz structuri cu formă de stea, unde  $n$  lanțuri de copolimer sunt conectate printr-unul din capete la o grupare

multifuncțională. Altă posibilitate prezentă la copolimerii heteroatomici, este legarea a n lanțuri polimerice într-un punct de joncțiune<sup>[3]</sup>.

În ultimele decenii, tehnicile de obținere a copolimerilor bloc au evoluat, în special tehnicile de polimerizare ionică, ca și cele de polimerizare radicalică controlată, acestea fiind în prezent adesea utilizate la sinteza copolimerilor bloc cu proprietăți (compoziție, masă moleculară, arhitectură) bine definite. Sinteza copolimerilor bloc a fost studiată intens, în prezent fiind disponibile o varietate de informații în literatură<sup>[4,5]</sup>.

Metodele de obținere a copolimerilor liniari bloc, dibloc, tribloc etc. se bazează pe două scheme generale de reacție. Într-o primă metodă, centre active  $\alpha$  sau  $\alpha, \beta$  sunt generate pe un polimer A. care apoi inițiază 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 reacția dintre două grupe funcționale prezente la extremitățile fiecărui polimer.

Alegerea mecanismului de reacție pentru obținerea unui copolimer bloc, trebuie să țină 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 același 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 reacțiile de condensare;
- monodispersitatea fiecărui bloc al copolimerului și puritatea produselor finale (absenta homopolimerilor în structurile dibloc, sau a diblocopolimerilor contaminanți în copolimerii tribloc).

Există mai multe posibilități de a realiza sinteza astfel încât să rezulte polimeri cu structura dorită, principalele metode de obținere a blocopolimerilor fiind:

- polimerizarea radicalică;
- polimerizarea anionică;

- polimerizarea cationică;
- polimerizarea prin „mechanism switching”;
- reacții de cuplare;
- reacții de grefare;
- reacții 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<sup>[6]</sup>, care a obținut copolimeri poli(metil metacrilat)-polistiren (PMMA-PS), prin inhibarea radicalilor de pe lanțul crescător de PMMA, urmată de polimerizarea stirenului. Procedeul a fost aplicat pe scară largă la obținerea unor polimeri, utilizând ca macroinițiatori, atât substanțe cu grupe active terminale, cât și azoperoxizi ca poli-inițiatori (ex: poliazooesteri). Acest procedeu se aplică în general la polimerizarea unor monomeri purtători de grupări ionice, deoarece în general aceștia nu sunt direct polimerizabili prin varianta polimerizării ionice.

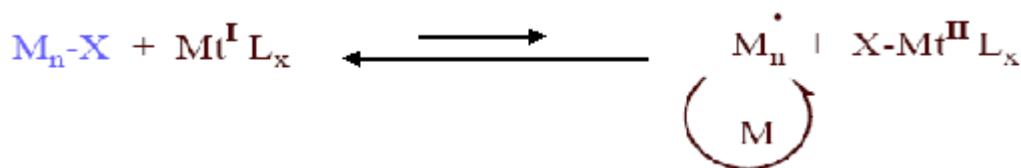
Un exemplu tipic este oferit de către Jaeger și Lieske<sup>[7]</sup>, care au utilizat poli(etilen glicolul) (PEG) de lungime variabilă ca macroinițiator, pentru polimerizarea compușilor cuaternari de amoniu alchil substituiți.

Structura acestor copolimeri bloc depinde de modul în care se realizează procesele de terminare a reacției. Dacă polimerizarea se termină prin disproporționare vor rezulta copolimeri bloc tip AB. Recombinarea, ca și 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 prezența în cantități mici a impurităților.

Cel mai mare dezavantaj al acestui procedeu îl constituie imposibilitatea de a controla masa moleculară a polimerului format. Eficacitatea inițiatorului scade datorită efectului de cușcă, prin recombinația radicalilor liberi primari, cu creșterea masei moleculare a macroinițiatorului. Aceasta împiedică sinteza copolimerilor bloc cu arhitectură controlată, cu distribuția maselor moleculare pe un domeniu mai restrâns<sup>[7]</sup>.

Progrese remarcabile s-au înregistrat în cazul polimerizării radicalice prin radicali vii sau polimerizare radicalică controlată, bazată pe conceptul de terminare reversibilă a lanțului, concept elaborat de Otsu și Yoshita [8]. Primul pas în această direcție a fost înregistrat de polimerizarea cu radicali liberi utilizând inițiatori clasici - peroxid de benzoil, în prezența unor radicali nitroxi stabili, ex: 2,2,6,6-tetrametil piperidina-N-oxil (TEMPO). O mare varietate de copolimeri AB și ABA se pot obține utilizând nitroxizi mono- sau difuncționali. Această tehnică permite evitarea reacțiilor chimice de protejare-deprotejare a grupelor funcționale necesare în tehnicile de polimerizare cationică vie, polimerizare anionică vie sau polimerizare cu transfer de grupă ( Group Transfer Polymerization-GTP). Bloc copolimeri dublu hidrofilii, care conțin 2-vinilpiridină (2VP), 4-(N,N-dimetilamino)stiren și acid 4-stiren carboxilic au fost sintetizați prin GTP, dar cu randamente mici în ansamblu (32-83%), deși stirensulfonatul a fost polimerizat cu un randament bun (>90%). Avantajul constă în faptul că primul bloc poate fi izolat și 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 compuși cu o energie a legăturii C-O suficient de joasă, între lanțul polimeric și gruparea N-oxil.

Altă generație 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 și care se bazează pe transferul reversibil al unui atom de halogen (X=Cl ou Br) între un radical propagant și un complex metalic. Dinamica procesului se bazează pe echilibrul între formele oxidată ( $X-Mt^{II}L_x$ ) și redusă ( $Mt^I L_x$ ) ale centrului metalic așa cum reiese din schema I.1. [9].



Schema I.1. Mecanismul ATRP

în care: X – halogen;

Mt - metal tranzițional, cum ar fi Cu;

L – ligand, cum ar fi bupiridina.

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

cazul polimerizării anionice vii toate lanțurile polimerice cresc în același timp și pot reiniția 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 reacțiile de terminare dar totuși le minimizează. Pentru acest procedeu de obținere a blocopolimerilor de o deosebită importanță este alegerea inițiatorului, a metalului și a ligandului.

### ***Alegerea inițiatorului***

Aprioric, toți compușii organici ce conțin o legătură carbon-halogen ar putea iniția acest tip de polimerizare, condiția obligatorie fiind ca această legătură să fie activă (datorită efectelor electronice sau sterice) pentru ca inițierea să fie eficace. În practică, inițiatorul este deseori ales astfel încât să mimeze extremitatea unui lanț în creștere, va avea deci aceeași activitate ca acest lanț și va fi consumat rapid.  $\alpha$ -bromoizobutiraii ( $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{R}$ ) sunt în general utilizați pentru polimerizarea metacrilatilor,  $\alpha$ -bromopropionaii ( $\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{R}$ ) pentru polimerizarea acrilatilor și 1-bromoetilbenzenul ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{BrCH}_3$ ) pentru polimerizarea stirenului. Este posibilă inițierea acestui tip de polimerizare și de către inițiatori termosensibili cum ar fi azoizobutironitrilul (AIBN). În acest caz complexul metalic trebuie introdus în mediul de reacție sub formă oxidată și vorbim în acest caz de ATRP în mod invers<sup>[10-12]</sup>.

### ***Alegerea metalului***

În acest tip de polimerizare pot fi utilizate toate metalele tranziționale ce prezintă două stări de oxidare  $n$  și  $n+1$ , condiția necesară fiind aceea ca forma redusă a complexului metalic să fie mai stabilă decât forma oxidată pentru deplasarea echilibrului spre formarea speciei latente<sup>[13,14]</sup>.

Au fost utilizate până în prezent numeroase metale tranziționale cum ar fi : fier, nichel, paladiu, cupru, rodiiu, reniu, moliuden, dintre acestea cea mai largă utilizare având-o cuprul.

### ***Alegerea ligandului***

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

În cazul cuprului au fost folosiți un număr mare de liganzi, cei mai des utilizați fixându-se pe metal prin intermediul unuia sau mai multor atomi de azot : biperidină<sup>[14]</sup>, piridinimine<sup>[15]</sup> 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 compuși organici cu structură complexă ;
- Permite polimerizarea controlată a unui număr mare de monomeri, cum ar fi : acrilatii, metacrilatii și stirenul ;
- Poate fi realizată în masă, în soluție (apoasă sau organică) sau în emulsie;
- Permite o bună funcționalizare a extremităților  $\alpha$  și  $\omega$  a polimerilor.
- Permite sinteza de polimeri cu arhitectură complexă, cum ar fi polimeri stea, grefați, hiperramificați etc.

Dezavantajele acestei metode sunt :

- Controlul polimerizării monomerilor conjugați, cum ar fi acetatul de vinil și clorura de vinil, este scăzut deoarece legătura C-X ce se formează este puțin reactivă și prin urmare dificil de a fi activată.
- Controlul polimerizării monomerilor chelați, cum ar fi vinilpiridina, este scăzut datorită faptului că acești compuși se fixează pe metal, blocându-i astfel acțiunea.
- Prezența metalelor reziduale în polimer după purificare limitează domeniile de aplicare<sup>[16,17]</sup>.

Au fost studiate numeroase exemple pentru obținerea copolimerilor bloc AB sau ABA utilizând fie adiția secvențială a monomerilor, fie macroinițiatori - precursori ai polimerului,  $\omega$  sau  $\alpha,\omega$  brom funcționalizați.

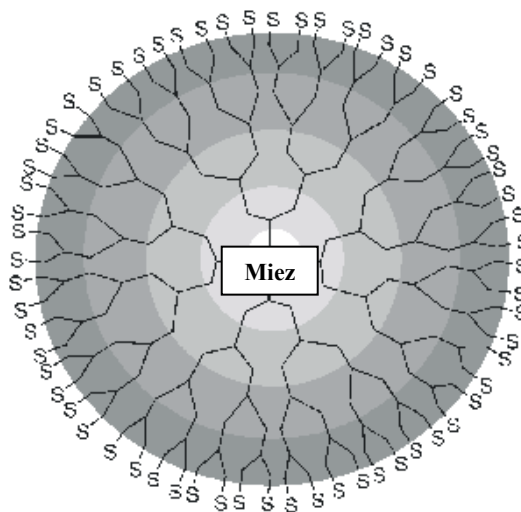
Sarea de sodiu a blocopolimerului poli(etilenoxid)-b-poli(metacrilat de metil) (PEO-b-PMMA) a putut fi sintetizată prin polimerizarea metacrilatului de sodiu, în apă, la 90° C, pH=9, sub curent de azot, utilizând un macroinițiator sintetizat prin reacția dintre monometoxi-PEO cu bromură 2-bromoizobutiril. Catalizatorul utilizat a fost bromura de cupru (CuBr), în timp ce 2,2'-bipiridina (BiPy) a fost utilizată ca ligand. Polidispersitatea copolimerilor obținuți a fost suficient de bună ( $M_w/M_n < 1,3$ ), la randamente de 47-80%<sup>[18]</sup>. ATRP s-a aplicat recent în cazul terț-butil acrilatului cu macroinițiatori PEO și CuBr ca și catalizator și pentametildietilentrîamină ca agent de complexare. Blocopolimerul obținut a avut polidispersitate bună ( $< 1,35$ ), iar randamentul reacției a fost satisfăcător ( $> 80\%$ ). Deși macroinițiatorul utilizat a fost PEO, care a reacționat cu bromura de 2-bromo propionil, ducând la copolimeri de tip ABA, condițiile de reacție au putut fi modificate astfel încât să se obțină și copolimeri bloc de tip AB, utilizând monometoxi-PEO<sup>[19]</sup>.

O altă metodă este polimerizarea radicalică cu reacții reversibile de adiție-fragmentare (Reversible Addition-Fragmentation Transfer-RAFT) <sup>[20,21]</sup>. Tehnica RAFT se bazează pe

transferul de lanț rapid și reversibil al radicalilor liberi crescători, pe ditioesteri respectiv xantați. Aceste tehnici sunt tolerante la aproape orice tip de grupări funcționale și impurități; în plus au avantajul că se poate obține o gamă largă de copolimeri bloc, într-o varietate de solvenți, inclusiv apa. În general ca agenți de transfer sunt utilizați compușii tiocarbonilici. O altă modalitate de realizare a acestei polimerizări este utilizarea unor agenți de transfer cu structură dendritică. Aceștia joacă rolul unor macroinițiatori. Structurile dendritice sunt caracterizate printr-un număr mare de grupe funcționale terminale, ceea ce le conferă anumite caracteristici cum ar fi solubilitatea crescută și lipsa posibilității de încolăcire. Polimerizarea RAFT prezintă două avantaje majore:

- permite obținerea de copolimeri bloc cu structură bine controlată;
- se obțin polimeri cu o distribuție îngustă a maselor moleculare, la polimerizarea în soluție putându-se obține indici de polidispersitate mai mici de 1,2.

În timp ce îngustarea distribuției maselor moleculare este mai degrabă de interes academic (oferă un mijloc facil de înțelegere a influenței masei moleculare asupra caracteristicilor materialului), capacitatea de a controla precis structura polimerului final interesează din punct de vedere industrial, permițând obținerea unor copolimeri bloc care pot servi ca agenți de compatibilizare între polimeri care în mod normal nu sunt compatibili. Prin modificarea grupelor funcționale prin intermediul RAFT, rezultă un compus ce poate fi utilizat ca macroinițiator multifuncțional pentru o gamă largă de compuși 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 și microemulsie.

Pentru ca un agent RAFT să fie eficient, trebuie ca viteza de adiție și cea de fragmentare să fie mai mari decât viteza de propagare a reacției, iar radicalul expulzat să fie capabil să reinițieze polimerizarea. Prima cerință asigură consumarea rapidă a agentului RAFT introdus inițial și realizarea rapidă a unui echilibru între speciile active și cele inactive, în timp ce a doua cerință asigură continuitatea procesului înlănțuit <sup>[22,23]</sup>.

## **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 înlănțuit și implică în transformarea de la monomer la polimer cele trei stadii elementare: inițiere, propagare și întrerupere, ultima etapă putând lipsi în anumite cazuri. Asupra vitezei de reacție o importanță deosebită prezintă natura monomerului, natura contraionului, natura solventului și temperatura la care se desfășoară procesul.

Constituie cea mai utilizată metodă de obținere a copolimerilor bloc cu structură bine determinată deoarece, în condițiile lucrului în medii aprotice, permite obținerea de specii polimerice anionice cu viață lungă, așa numiți polimeri „vii”, foarte reactivi în reacții de funcționalizare<sup>[24]</sup>. De la descoperirea acestora în 1956 de către Szwarc<sup>[25]</sup>, o gamă largă de copolimeri au fost obținuți din stiren, diene, metacrilati, oxirani, lactone, siloxani ciclici<sup>[3]</sup>. Exemple tipice de astfel de bloccopolimeri sunt PS-polidiene, poli(propilenoxid)-poli(etilenoxid) (PPO-PEO) ca polimeri hidrofilii-hidrofobi, polimeri acrilici etc.

Bloccopolimerii de tip AB sunt în general obținuți prin adiționarea secvențială a monomerilor, prin adiționarea directă a celui de-al doilea monomer la primul lanț macromolecular viu sau prin funcționalizarea primului bloc cu 1,1-difeniletilenă (DFE) pentru evitarea diferitelor reacții secundare cum ar fi cele raportate în sinteza bloccopolimerilor PS-PMMA.

Bloccopolimerii de tip ABA pot fi sintetizați utilizând inițiatori anionici organometalici difuncționali sau prin cuplarea unui copolimer de tip AB viu cu un agent de funcționalizare difuncțional de tipul dihalidelor, fosgenului, esterilor etc. <sup>[1,3]</sup>

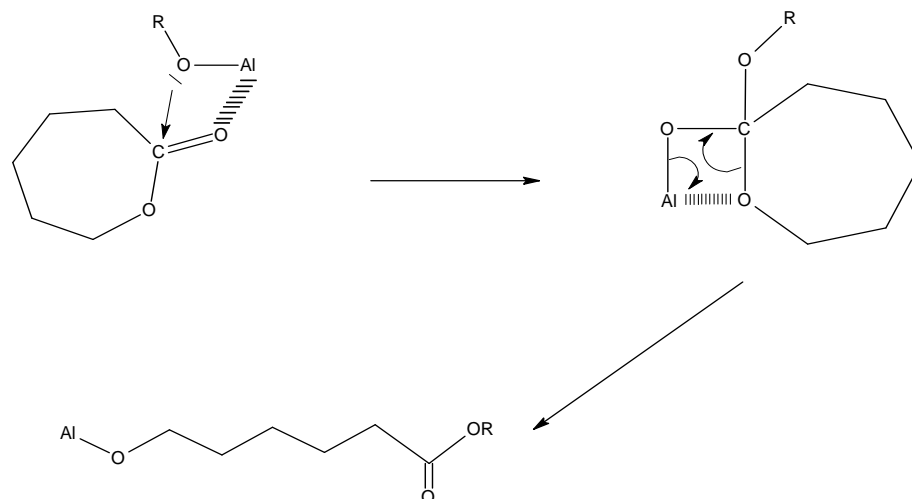
Pot fi sintetizați prin polimerizare anionică o gamă largă de blocopolimeri funcționalizați fie la joncțiunea dintre blocuri, fie la capetele blocurilor, ceea ce prezintă un interes deosebit în studiile de micelizare.

Principalul dezavantaj în sinteza blocopolimerilor prin polimerizare anionică îl reprezintă faptul că se poate aplica doar la un număr redus de monomeri și că trebuie luată în considerare și reactivitatea relativă a monomerilor pentru adiționarea lor secvențială. Este dificil de a realiza polimerizarea monomerilor funcționalizați, cum ar fi cei care conțin grupări hidroxil, mercapto, amino, carbonil ca urmare a reacțiilor secundare ce pot apărea cu inițiatorul sau capătul viu al blocului. Această problemă poate fi rezolvată prin utilizarea unor grupe protectoare potrivite, cum ar fi terțbutildimetilsililul<sup>[26]</sup>.

Polimerizarea anionică coordinativă cu deschidere de ciclu este de regulă descrisă ca un mecanism de coordinare-insertie, monomerul fiind mai întâi coordonat 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 și baze Lewis, intrând în competiție 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 legături de hidrogen este astfel esențială deoarece permite pe de o parte o coordinare mai puternică iar pe de altă parte permite reacțiile de interschimb<sup>[2]</sup>.

Polimerizarea anionică coordinativă are, ca toate tipurile de polimerizare, etape de inițiere și propagare, specific acestei polimerizări fiind faptul că etapa de terminare lipsește. Epuizarea monomerului determină oprirea reacției. Aceasta reacție poate reîncepe dacă se reintroduc în sistem noi cantități de monomer, motiv pentru care este denumită și polimerizare « vie ». Pentru ca aceasta reacție să aibă loc este necesară o atmosferă inertă și absența apei din sistem. Pentru a ilustra această tehnică de polimerizare s-a luat ca exemplu polimerizarea  $\epsilon$ -caprolactonei (Schema I.2).

Introducerea alcoolului în sistem determină creșterea nucleofilicității atomului de oxigen al alcoolatului metalic. Aceasta determină o creștere a activității catalitice ce favorizează deschiderea de ciclu a moleculelor monomere dar și diminuarea agregărilor între centrii activi. Au loc, deci, două fenomene simultane (în competiție): diminuarea vitezei ca urmare a competiției între alcool și monomer pentru a se coordina pe centrii activi și creșterea activității ca urmare a coordinării moleculelor de alcool pe metal, antrenând ruperea unei legături metal-oxigen și favorizând inserarea unei molecule de monomer.



*Schema I.2. Mecanismul polimerizării anionice coordinative a  $\epsilon$ -caprolactonei*

Moleculele de alcool libere pot face schimb cu moleculele de alcool legate de metal, permițând formarea a numeroși oligomeri funcționalizați cu molecule de aluminiu. Ca urmare un lanț macromolecular fixat pe un centru activ poate evolua fie în direcția creșterii masei moleculare fie în direcția unei reacții de transfer cu un alt alcool prezent în mediul de reacție. Utilizarea unui astfel de sistem catalitic prezintă un mare interes, controlul polimerizării fiind asigurat de schimbul rapid înaintea etapei de propagare<sup>[27]</sup>. Avantajele utilizării acestui tip de polimerizare sunt următoarele:

- polimerizare realizată în condiții blânde;
- conversie ridicată;
- asigură un control excelent al lungimii lanțului macromolecular;
- distribuție îngustă a masei moleculare.

Prin acest tip de polimerizare pot fi sintetizați blocopolimeri de tipul poli(dimetilsiloxan)-poli(caprolactonă) (PDMS-PCL), folosind drept inițiator un PDMS hidroxifuncționalizat la fiecare din capetele lanțului<sup>[27]</sup>.

### **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 polimerizați atât monomeri vinilici cât și compuși carbonilici și heterocicluri<sup>[24]</sup>. Utilizarea de catalizatori sau cocatalizatori cu structură polimerică, pentru a asigura polimerizarea unui al

doilea monomer prin mecanism cationic, permite obținerea de copolimeri bloc sau grefați. Abia în ultimii ani, literatura de specialitate a consemnat unele succese în această direcție, dar aceste rezultate sunt mai puțin semnificative decât cele înregistrate în domeniul sintezei bloc copolimerilor prin mecanism anionic. Astfel, Faust<sup>[28]</sup> a obținut 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 reacțiilor de transfer face însă ca blocopolimerul să fie obținut împreună cu cantități apreciabile de polistiren.

În mod similar, Kennedy<sup>[29]</sup> a sintetizat diverși homopolimeri cu grupe terminale clor, atunci când inițierea a fost produsă de sistemul clorură de bor -cocatalizatori; formarea secvenței bloc decurge prin reinițiere, în prezența CDEA, cu participarea acestor grupe terminale. Tehnica macroinițiatorilor a fost utilizată și de către Seung și Young<sup>[30]</sup> care au sintetizat și 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 privește obținerea de bloc copolimeri prin copolimerizarea directă a doi monomeri vinilici prin mecanism cationic, menționăm comunicarea lui Rooney și colab.<sup>[24]</sup>, care au investigat sistemul N-vinil-carbazol-eteri vinilici, inițiat de carbocationi stabili. Autorii au arătat că în sistemul studiat nu are loc terminarea în polimerizarea eterilor vinilici, că transferul de lanț poate fi limitat, iar polimerii vii astfel obținuți inițiază polimerizarea N-vinilcarbazolului. Higashimura și colab.<sup>[24]</sup>, lucrând în condiții experimentale deosebite, au realizat polimerizarea p-metoxistirenului cu iod, în tetraclorură de carbon sau clorură de metilen; obținerea de polimeri vii a fost demonstrată prin creșterea gradului de polimerizare în timp și după introducerea celui de-al doilea monomer. De pildă, dacă izobutilvinileter (IBVE) a fost introdus la sfârșitul polimerizării p-metoxistirenului, gradul de polimerizare al produsului a crescut, iar extracțiile selective cu solvenți 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 știe, un catalizator cationic larg utilizat este hexaclorantimoniatul de tritol, cu formula  $(C_6H_5)_3C^+SbCl_6^-$ . Carbocationul stabil, prezent în sare, determină inițieri foarte rapide. Ca urmare, s-a trecut la sinteza copolimerului bloc  $\alpha$ -metil stiren-ciclopentadienă, ce cuprinde următoarele etape experimentale:

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

➤ inițierea polimerizării cationice a ciclopentadienei de la aceste grupe terminale, în condiții defavorabile reacțiilor de transfer și de terminare.

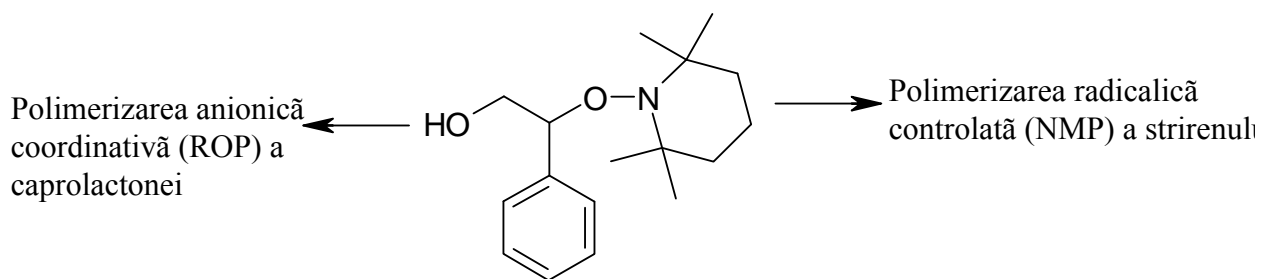
Un principiu asemănător a fost utilizat de Burgess și colab.<sup>[31]</sup>, care pornind de la polimeri “vii” ai stirenului sau butadienei au distrus centrii activi cu brom sau bromxilen, introducând astfel atomi de brom la capetele polimerului “monodispers”. Apoi, cel de-al doilea monomer (tetrahidrofuranol-THF) a fost polimerizat cationic în prezența percloratului de argint ( $\text{AgClO}_4$ ) și a polimerului primar bromurat, rezultând bloccopolimeri.

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

#### I.2.4. POLIMERIZARE PRIN „MECHANISM SWITCHING”

Gama de monomeri ce pot fi utilizați pentru obținerea de bloccopolimeri a fost extinsă odată cu dezvoltarea proceselor în care mecanismul de reacție poate fi schimbat pentru a se potrivi reactivității monomerilor, aceștia fiind polimerizați secvențial. Aceste posibilități de obținere a bloccopolimerilor au fost studiate de Riess și colab.<sup>[32,33]</sup> și Yagci și colab.<sup>[34]</sup>.

O alternativă a schimbării mecanismului de reacție o reprezintă utilizarea inițiatorilor bifuncționali, fiecare grupă funcțională fiind capabilă de a iniția un anumit tip de polimerizare. Acest concept a fost elaborat de către Hawker și colab.<sup>[15]</sup> care a sintetizat astfel copolimeri polistiren-policaprolactonă (PS-PCL) utilizând ca inițiator difuncțional compusul prezentat în schema I.3.



Schema I.3. Inițiator heterobifuncțional pentru cuplarea NMP și ROP

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

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

### **I.2.5. REACȚII DE CUPLARE**

Se referă la obținerea bloccopolimerilor fie prin cuplarea directă a polimerilor vii cu grupe funcționale terminale fie prin reacția a doi polimeri diferiți, funcționalizați, prin intermediul unor agenți de cuplare bifuncționali. Prima mențiune asupra cuplării directe a fost făcută de Berger<sup>[35]</sup> care a obținut tribloccopolimeri din PS difuncționalizat anionic și un poli(tetrahidrofuran) cationic<sup>[16]</sup>. Mc Grath<sup>[2]</sup> a obținut un randament aproape cantitativ la cuplarea cationilor vii poli(vinileter) cu PMMA, reacție inițiată prin transfer de atom.

Un exemplu tipic de cuplare a doi polimeri cu grupe funcționale terminale este descris de către Fock și colab.<sup>[36]</sup> Autorii au obținut bloccopolimeri utilizând polimerizarea prin intermediul radicalilor liberi, în prezența mercaptanilor ca agenți de transfer de lanț, deoarece gruparea reactivă esterică de pe lanțul de PMMA este mai reactivă decât restul grupărilor.

Obținerea de bloccopolimeri plecând de la blocuri polimerice funcționalizate poate fi realizată prin reacții de cuplare prin intermediul unui epoxid, clorură acidă, grupare succinimidică, legături esterice și transesterificarea grupelor finale<sup>[37]</sup>.

Aceste tehnici de polimerizare au permis obținerea unor compuși inaccesibili prin metode clasice, compuși cu caracteristici foarte bune din punct de vedere al biocompatibilității și care pot încorpora cu mare ușurință diverse principii biologice active.

### **I.2.6. REACȚII DE GREFARE**

Copolimerii grefați constituie o alternativă interesantă la copolimerii bloc, în măsura în care sunt susceptibili de a oferi un număr mai mare de interacțiuni cu interfața. Obținerea copolimerilor grefați utilizând macromeri a fost făcută practic prin toate mecanismele de sinteză a polimerilor, ponderea cea mai însemnată deținând-o polimerizarea radicalică. Deoarece pot fi sintetizați numeroși macromonomeri, cu diferite grupe terminale polimerizabile pentru același lanț macromolecular, alegerea mecanismului de polimerizare și implicit, a macromonomerului cu grupa terminală corespunzătoare, a fost făcută în funcție de natura monomerului necesar pentru obținerea copolimerului grefat dorit<sup>[24]</sup>.

Metodele de obținere a copolimerilor grefați fiind diverse, poate fi realizată:

- copolimerizarea stirenului și 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 funcțiune acid carboxilic și una aminică sau esterică. Anhidrida maleică se poate înlocui cu anhidrida itaconică, care permite controlul mai precis a microstructurii lanțurilor.

Condițiile de obținere a polimerilor precursori, ca și condițiile de obținere a copolimerilor permit controlarea strictă a structurii finale, și deci a aplicabilității lor.

### **1.2.7. REACȚIILE 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 conțin poli(alcool vinilic) (PAV) sau blocuri liniare de poli(etilen imină) (PEI) <sup>[38]</sup>.

## **I.3. BLOCCOPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ**

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

Cu progresele semnificative înregistrate în domeniul polimerizării „vii”, în structura inițiatorilor multifuncționali și controlul reacțiilor de cuplare, o mare varietate de copolimeri cu structură complexă au devenit disponibili, cum sunt cei ciclici, cu formă de H, stea, multiramificați sau cu structură de palmier, blocuri dendritice conectate cu blocuri liniare etc.

Copolimerii stea sunt definiți ca macromolecule prezentând un singur punct de ramificare de unde pleacă mai multe lanțuri macromoleculare liniare (brațe). Macromoleculele ce prezintă n lanțuri liniare constituite din unități monomere diferite legate într-un singur punct de ramificare poartă numele de polimeri stea „miktoarm”.

Flory și Schaeffgen <sup>[39,40]</sup> sunt primii care au sintetizat acum jumătate de secol un homopolimer stea, prin policondensare plecând de la o moleculă tetrafuncțională. Abia din 1980 sinteza de bloccopolimeri stea ce prezintă brațe de natură chimică diferită a început să fie

suficient de analizată pentru a permite studiul lor practic. Primele studii au fost realizate de Teyssié și colab. <sup>[41]</sup> vizând sinteza de copolimeri amfifili (PS-(PEO)<sub>2</sub> și poli(izopren)-poli(etilenoxid): PI-(PEO)<sub>2</sub>), după aceasta o gama larga de copolimeri stea cu structură si compoziție diferită fiind sintetizată.

Arhitectura complexă a acestor copolimeri asigură proprietăți interesante ce nu pot fi întâlnite la copolimeri liniari având compoziții si mase moleculare similare. De asemenea, comparativ cu analogii lor liniari, copolimerii stea prezintă proprietăți noi ce se referă atât la comportarea în soluție (micelizare, adsorbție) cât și 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 și polimerizarea anionică ce a permis utilizarea conceptului de inițiator multifuncțional controlul reacțiilor de cuplare. Aceste condiții favorizează sinteza de copolimeri cu arhitectură complexă cum ar fi structuri sub forma de pană, palmier, halteră, dendrimeri legați de blocuri liniare, copolimeri ciclici etc. <sup>[42]</sup>.

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

### **I.3.1. TIPURI DE BLOCCOPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ**

Bloccopolimerii cu arhitectură complexă pot fi clasificați în funcție de structura lor în:

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

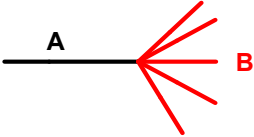
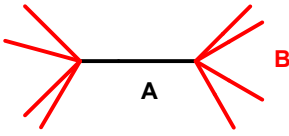

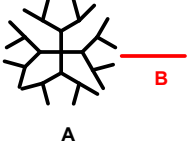
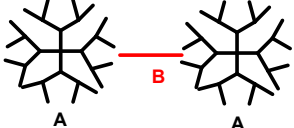
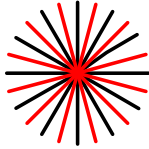
#### **I.3.1.1. BLOCCOPOLIMERI CU SECVENȚE POLI A/POLI B**

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


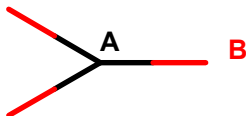
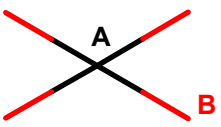
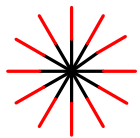
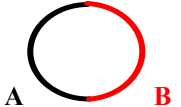
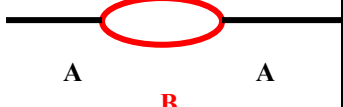
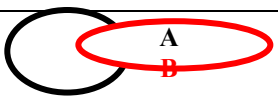


cele din urmă fiind de natură ionică sau neionică. În ceea ce privește proprietățile stării solide, se poate menționa că este posibilă combinarea secvențelor amorfe cu cele cristaline, a celor anizotropice cu cele omogene. De mare interes sunt copolimerii care conțin blocuri biocompatibile sau biodegradabile, ca și cei cu blocuri funcționalizate (copolimeri care au o anumită țintă de acțiune).

Tabelul I.1. Copolimeri bloc cu secvențe 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]
	"halteră"	PEG	PS	ATRP	[ 45]
		PS	PI	Anionică	[46]
		PDMS	PS	Anionică	[47]
	Arborescent	poli(izobutilenă) (PIB)	PS	Cationică, monomer - inițiator	[48]
	Dendrimer – liniar	PS Poli(amidoamină)	PS Poli(2-metil-2-oxazolina)	NMP-ATRP	[49]
	Liniar- Dendrimer	PEG PEO	Poli(clorometilstiren) Poli(benzil eter)	ATRP Cuplare	[50]
	$A_n B_n$	PS	PEO P2VP Acridați	Anionică Cuplare cu DVB	[51] [52] [53]

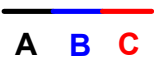
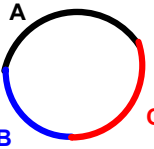
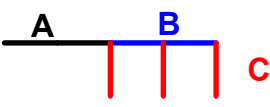
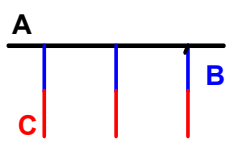
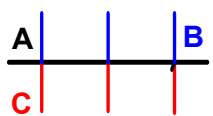
Tabelul I.1. Continuare

1	2	3	4	5	6
	ABABA	PMMA	PBM	ATRP	[54]
	$(AB)_n$	$(AB)_3$		Anionică și ATRP	[55]
		PEO PS	PS PEO		
		PEO	PAA	Anionică și ATRP	[56]
		$(AB)_{12}$		ATRP	[57]
		PBMA	PDMAEMA		
	$(AB)_n$	$(AB)_4$		ATRP și anionică	[58]
		PEO PS	PS PEO		
		$(AB)_6$		ATRP	[58]
PMMA	PAA				
		PCL	PMMA	ROP și 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 SECVENȚE POLI A/POLI B/POLI C

Cuplarea a trei polimeri în aceeași structură oferă avantajul combinării multiplelor proprietăți diferite în cadrul aceleași macromoleculă. În tabelul I.2 sunt prezentate diferitele structuri ale copolimerilor bloc ternari prin combinarea a trei polimeri diferiți poliA/poliB/poliC.

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

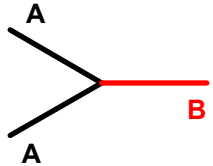
Structura	Tip	A	B	C	Tehnica de polimerizare	Bibliografie
	A-B-C	PtBA	PS	PMA	ATRP	[63]
	A-B-C-B-A	PS	PtBuA	PMMA	ATRP	[64]
	Tribloc ciclic	PS	PI	PMMA	Închiderea inelului amidic	[65]
		PS	PI	PEO	Anionică	[66]
	Bloc grefat	PMMA	P2VP	PS	Anionică Radicalică	[67]
	Bloc grefat	Poli (oxazolina)	P2VP	PS	NMP	[68]

### I.3.1.3. BLOCCOPOLIMERI STEA DE TIP „MIKTOARM”

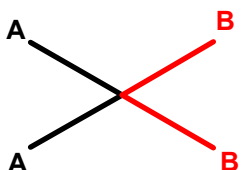
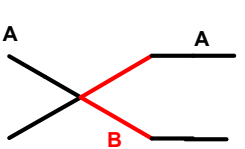
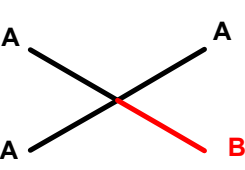
Termenul „miktoarm” (μικτός, cuvânt de origine greacă, ce înseamnă amestec) se referă la bloccopolimeri stea cu mai multe brațe de natura chimică diferită. Sinteza de bloccopolimeri „miktoarm” de compoziție și structură bine definite a fost realizată prin diferite tehnici de polimerizare cum ar fi polimerizare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

Cuplarea a trei sau patru polimeri în aceeași moleculă oferă avantajul combinării diferitelor proprietăți 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 și poli D în aceeași moleculă.

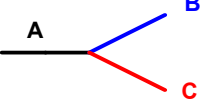
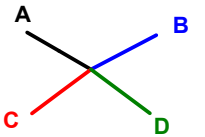
Tabelul I.3. Copolimeri stea binari cu arhitectura complexă

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 și ATRP	[78]

Tabelul I.3. Continuare

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

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

Structura	Tip	A	B	C		Tehnica de polimerizare	Bibliografie
	ABC	PS	POE	PtBuMA		Anionică, ATRP	[91]
		PTHF	PS	PDOP		ATRP și CROP	[92]
		PEO	PMA/PNIPAM	PS		Cuplare și RAFT	[93]
		PCL	PMMA	PS		ROP, ATRP și 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	PS	PI	C	D	Anionică	[101]
		PS	PI	PB	P4MeS		
		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:

- reacțiile de cuplare ale polimerilor vii cu - clorosilani;  
- divinilbenzen;
- utilizarea derivaților de difeniletilenă;
- utilizarea inițiatorilor multifuncționali.

### **I.3.2.1. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUȚI PRIN METODA DE CUPLARE**

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

#### ***Copolimeri stea obținuți prin cuplare cu clorosilani***

Sinteza de copolimeri stea prin metoda de cuplare cu clorosilani are la bază principiul interacțiunii unui polimer viu (cu extremitate anionică) cu o legătură Si-Cl ce aparține unei molecule multifuncționale, de obicei un clorosilan. Primele studii ce folosesc această metodă, au fost efectuate de Morton și Fetters<sup>[103]</sup> pentru a obține homopolimeri stea de tip PS sau PB având trei sau patru brațe. Prin reacția polimerilor vii cu triclorosilan ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) sau tetraclorură de siliciu ( $\text{SiCl}_4$ ), Xie și colab.<sup>[75]</sup> au obținut copolimeri stea de tip  $A_2B$  și  $A_2B_2$  pe baza de PS și de PEO. Pentru sinteza de copolimeri stea de tipul PS-(PI)<sub>2</sub>, Mays și colab.<sup>[76]</sup> au aplicat aceeași metodă de cuplare cu clorosilani.

Aceasta metoda a fost mai departe dezvoltată de Hadjichristidis și colab.<sup>[104-111]</sup> pentru sinteza de copolimeri stea de tipul  $A_2B$ ,  $A_3B$  și  $A_2B_2$ , utilizând toate combinațiile posibile de PS, PI și PB. Mai mult de atât, metoda a fost utilizată și pentru sinteza de arhitecturi mai complexe de tipul  $A_8B_8$ <sup>[111]</sup> utilizând aceeași polimeri PS și PI.

O manieră diferită de abordare a fost utilizată de Eisenberg și colab.<sup>[112]</sup> pentru sinteza de copolimeri stea P2VP-(PS)<sub>2</sub>. Această metodă se bazează pe dezactivarea unui lanț macromolecular de PS viu prin reacția cu metildiclorosilan, urmată de hidrosililare. Copolimeri stea de tipul B-(A-b-B)<sub>n</sub> cu blocul A : PI și blocul B : PS au fost obținuți de Hadjichristidis și colab.<sup>[113]</sup> prin dezactivarea de PS viu prin reacția cu triclorosilani, urmată de dezactivarea de copolimeri PS-b-PI vii prin reacția cu macromolecula obținută anterior.

Tsiang și colab.<sup>[114]</sup> au obținut copolimeri stea de tipul (A-b-B)B<sub>3</sub> cu blocul A : PS și blocul B : PB utilizând tetraclorura de siliciu ca agent de cuplare. Sinteza de copolimeri stea PS-PI<sub>5</sub><sup>[44]</sup> a fost realizată prin reacția unui polistiren viu cu un clorosilan hexafuncțional (1,2-bis(triclorosilil) etan) urmată de dezactivarea lanțului macromolecular în prezență de poliizopren.

Sinteza de copolimeri stea PS<sub>8</sub>PI<sub>8</sub> a fost realizată de către Hadjichristidis și colab.<sup>[89]</sup> prin reacția unui polistiren viu cu un agent de cuplare  $(\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2)_2]_4$  într-un raport molar de 8 :1, obținându-se astfel opt brațe intermediare. Împiedicările sterice nu

permit decât încorporarea unui singur lanț polistirenic la o grupare  $\text{SiCl}_2$ . Adiția de PI viu permite obținerea de copolimeri stea  $\text{PS}_8\text{PI}_8$ .

Wang și colab. <sup>[115,116]</sup> au realizat sinteza de structuri mai complicate de tip  $A_nB$  cu blocul A : PS și blocul B : PB de tip « umbrelă ». Hadjichristidis și colab. <sup>[117]</sup> au aplicat această metodă la sinteza de copolimeri stea poli(stiren)-poli(izopren)-poli(butadienă) (PS-PI-PB) prin reacția unui polimer viu PI cu metiltriclorosilan adăugat în exces, producând astfel poliizopren funcționalizat. Polistirenul a fost adăugat în reacție în raport stoechiometric pentru a se obține ca produs intermediar  $\text{PS-PI-Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ . Acesta va reacționa cu un alt polimer viu, în acest caz polibutadiena, adăugată într-un ușor exces, conducând astfel la obținerea de copolimeri stea PS-PI-PB. Ordinea adăugării diferitelor brațe în reacția cu metiltriclorosilan este foarte importantă deoarece din motive de împiedicări sterice polistirenul viu nu se poate greșa decât o singură dată pe poliizoprenul funcționalizat dar polibutadiena, ce prezintă mai puține împiedicări sterice, poate reacționa cu produsul intermediar  $\text{PS-PI-Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ . Aceeași metodă a fost aplicată și pentru sinteza de copolimeri stea de tipul  $\text{PS-PI-P2VP}$ <sup>[119]</sup> și  $\text{PS-PI-PDMS}$  <sup>[113]</sup>.

Pentru sinteza de copolimeri stea PS-PI-PMMA, Hadjichristidis și colab. <sup>[99,101]</sup> au adoptat o manieră diferită de sinteză datorită faptului că dezactivarea unui polimer viu de tip (met)acrilic prin reacția cu un compus ce conține o legătura Si-Cl nu este posibilă. Pentru a evita această problemă dibloccopolimerii  $\text{PS-PI-Si(CH}_3)_2\text{Cl}$  au fost funcționalizați utilizând un inițiator derivat de DFE, acesta din urmă fiind folosit la inițierea polimerizării MMA.

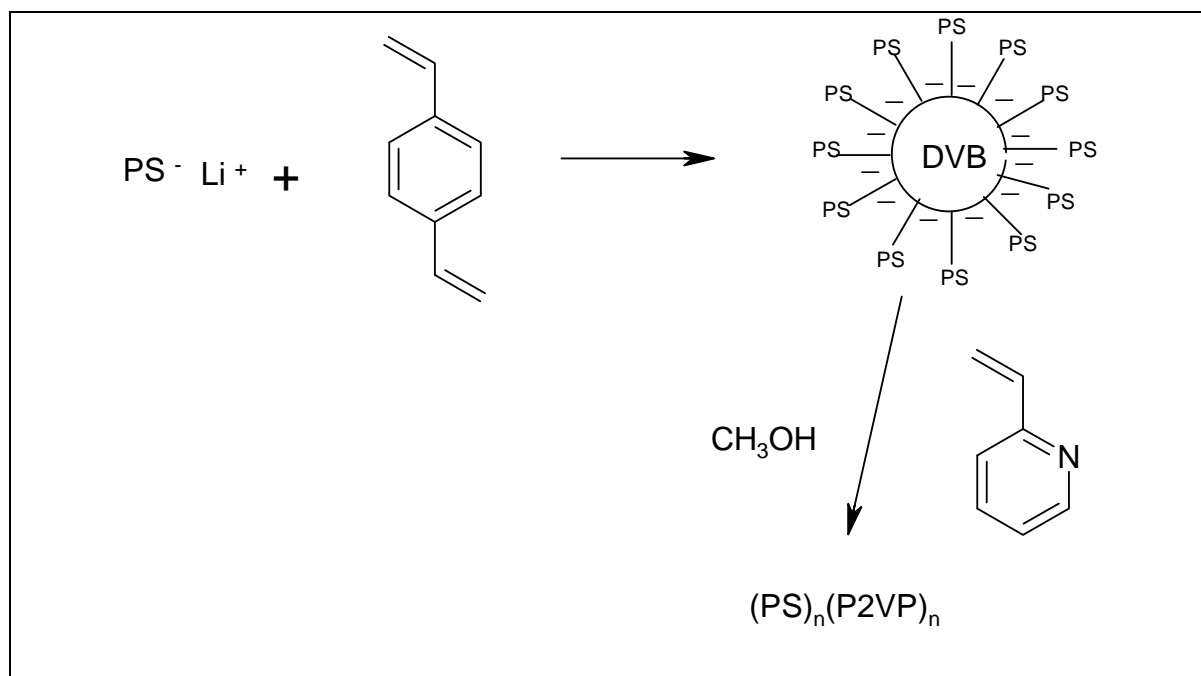
Primul copolimer stea de tipul ABCD a fost realizat de Hadjichristidis și colab. <sup>[101]</sup>. Aceștia au sintetizat un copolimer stea de tipul poli(stiren)-poli(izopren)-poli(4-metil stiren) (PS-PI-PB-P4MeS) prin cuplarea succesivă, într-o ordine bine stabilită, a polimerilor vii cu tetraclorura de siliciu, adăugată în exces.

Sinteza de copolimeri stea prin cuplare cu clorosilani este o metodă care a permis obținerea unei game largi de compuși cu structuri bine definite, cu un bun control al maselor moleculare și al compozițiilor. Această metoda prezintă și inconveniente cum ar fi faptul că dezactivarea polimerilor vii prin reacția cu clorosilani nu este perfect controlată iar copolimerii stea sunt în general obținuți în amestec cu o mică cantitate de homopolimer rezidual care nu a reacționat. Toate reacțiile de sinteză au fost realizate pe cale anionică, limitând astfel gama de monomeri ce pot fi utilizați.



### ***Copolimeri stea obținuți prin cuplare cu DVB***

Utilizarea reacțiilor 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 iniția polimerizarea unei mici cantități de DVB. Acest polimer va avea un număr de centre active egal cu numărul de brațe 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 DVB*

Eschwey și Burchard<sup>[69]</sup> sunt primii care au folosit DVB pentru sinteza copolimerilor stea de tip  $A_nB_m$  pe baza de PS și de PI. Această metodă de sinteză a copolimerilor stea „miktoarm” a fost utilizată și de Funke și colab.<sup>[70-72]</sup>, iar mai târziu dezvoltată și ameliorată de Rempp și colab.<sup>[73]</sup>. 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) și poli(etilmetacrilat) (PEMA).

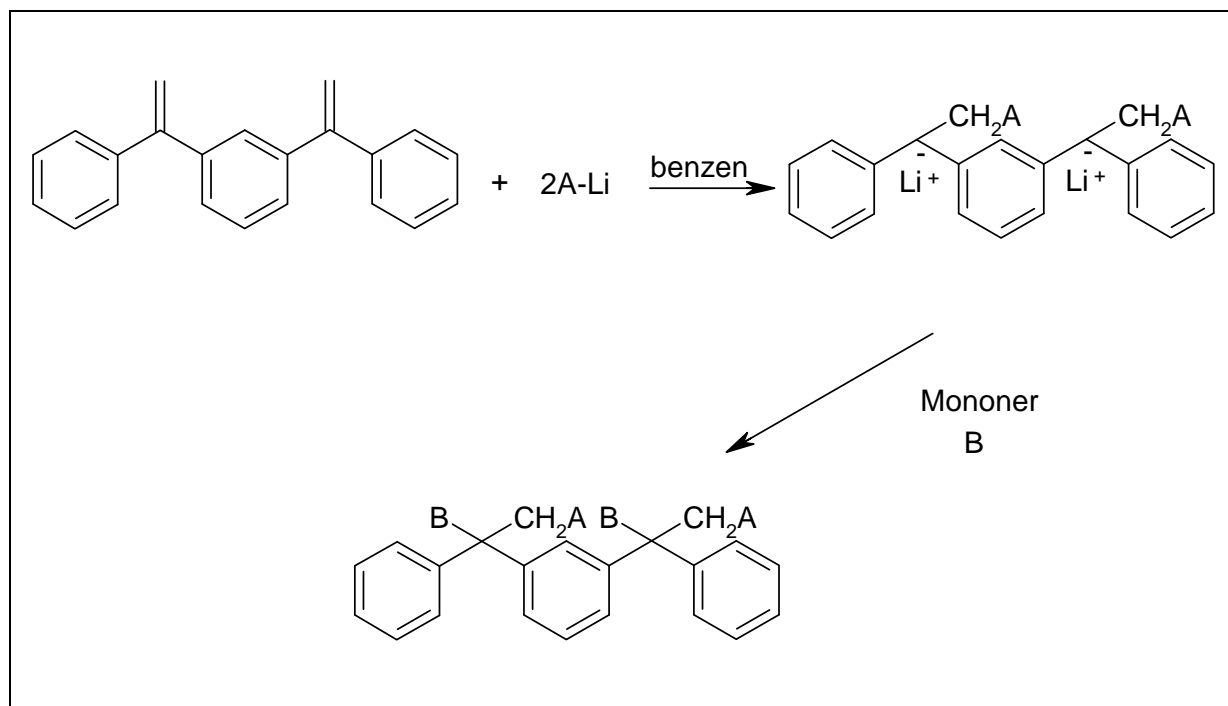
O atenție deosebită a fost acordată sintezei de copolimeri amfifili sau de copolimeri ce conțin două brațe hidrofile. Tsitsilianis, Lutz și Rempp <sup>[51-53]</sup> au realizat prin polymerizare anionică copolimeri stea de tipul  $A_nB_m$ , în care blocul A este PS iar B este PEO, P2VP sau poliacrilați care prin modificări chimice conduc la brațe hidrofile.

Sawamoto și colab.<sup>[74]</sup> au sintetizat copolimeri stea prin polymerizarea cationică a unui monomer eter vinilic, inițiată de macrocationi de tip poli(izobutilvinileter) (PiBuVE) în prezență de diviniletlenă (DVE) pentru a iniția polymerizarea cationică a unui al doilea monomer de tip eter vinilic.

Această metodă de sinteză prin cuplare în prezență de DVB permite obținerea de copolimeri stea doar prin polymerizare anionică sau cationică. Principala dificultate întâmpinată este controlul numărului de brațe și distribuția masei moleculare.

### I.3.2.2. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUTI CU DERIVAȚI DE DFE

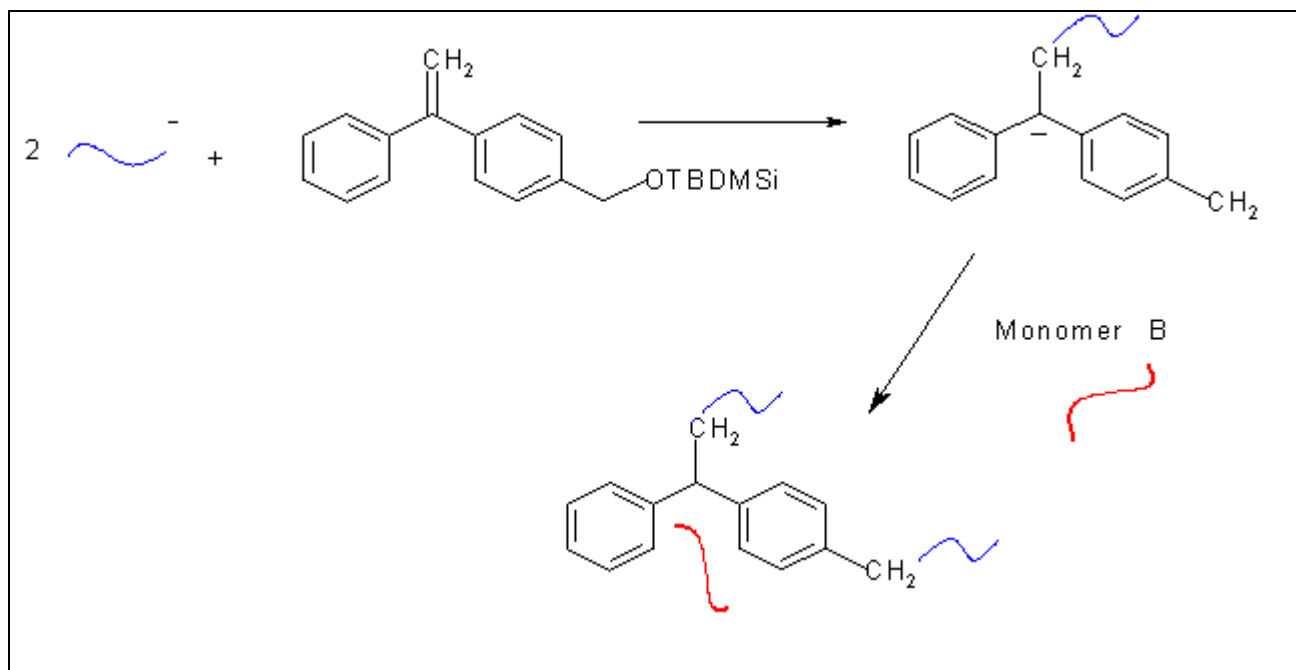
Metoda macroinițiatorului derivat de la DFE se bazează pe proceduri experimentale elaborate de Quirk și colab.<sup>[88,119]</sup>. Aceștia au utilizat derivați de 1,1-DFE (1,3-bis(1-feniletinil)benzen) pentru a sintetiza copolimeri stea  $(PS)_2-(PB)_2$  (Schema I.5).



Schema I.5. Sinteza de copolimeri stea de tipul  $A_2B_2$  prin metoda Quirk și colab.<sup>[88,119]</sup>

Hirao și colab. <sup>[77]</sup> au sintetizat copolimeri stea de tipul A<sub>2</sub>B (A : PS și B : PI) prin cuplarea polistirenului viu cu derivați de DFE. Recent metoda a fost utilizată pentru sinteza copolimerilor stea PS-(PtBuMA)<sub>2</sub>, PS-(PI)<sub>3</sub>, PS-(PI)<sub>4</sub>, (PS)<sub>2</sub>-(PI)<sub>12</sub>, (PS)-(PS')<sub>2</sub>-(PtBuMA)<sub>2</sub> [120,121].

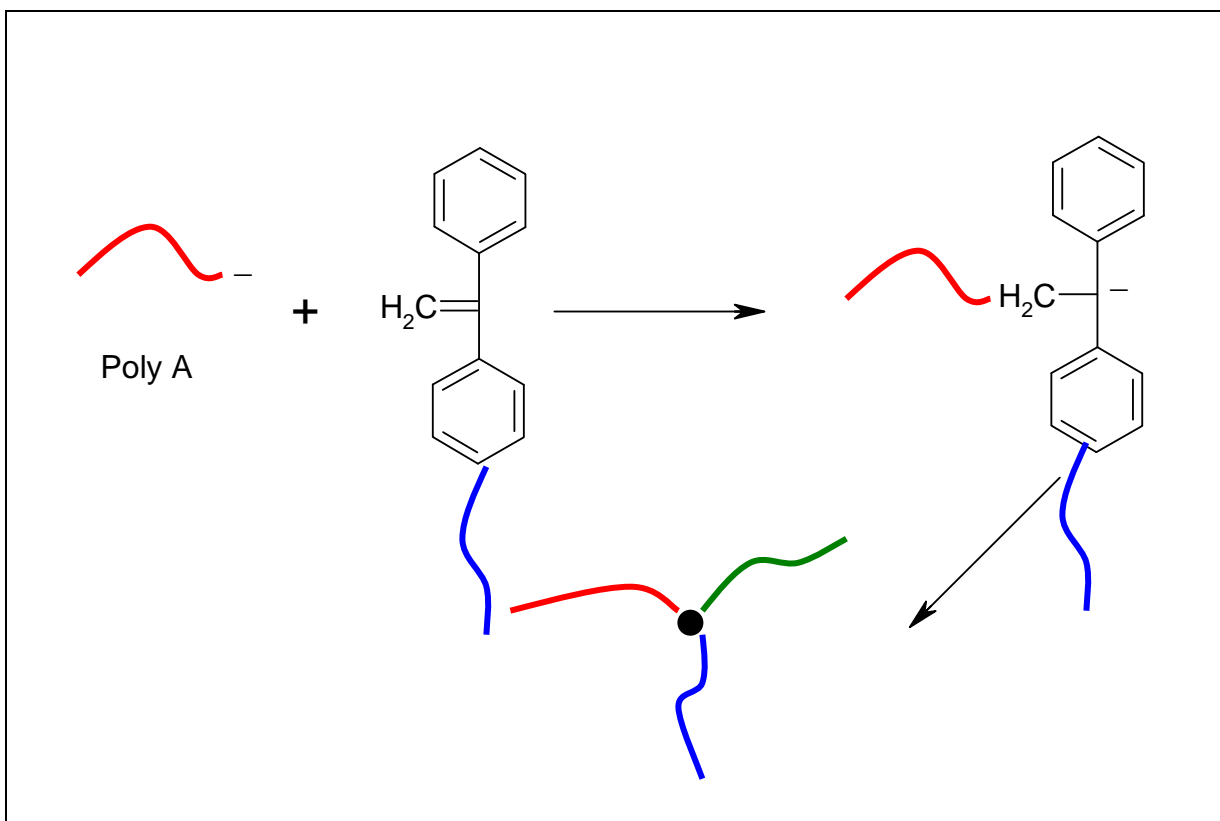
Dumas și colab. <sup>[84]</sup> au realizat sinteza de copolimeri stea de tipul A<sub>2</sub>B utilizând o reacție de dubla adiție-eliminare în mediu polar (Schema I.6), în prezența carbanionilor de polistiren. Prin această metodă au fost sintetizați copolimeri stea cu structură bine definită și cu mase moleculare variate de tipul: (PS)<sub>2</sub>-POE, (PS)<sub>2</sub>-PCL, (PS)<sub>2</sub>-PtBuMA și poli(stiren)-poli(L-lactidă) (PS)<sub>2</sub>-PLLA. În mediu nepolar reacțiile de substituție nucleofilă conduc la obținerea unui carbanion difeniletilenil legat de trei lanțuri de PS. Acest anion este capabil de a iniția polymerizarea unui al doilea monomer pe cale anionică. Prin această metodă au fost sintetizați copolimeri stea de tipul (PS)<sub>3</sub>-POE și (PS)<sub>3</sub>-PtBuMA <sup>[85]</sup>. Metoda oferă numeroase avantaje cum ar fi controlul perfect al structurii copolimerilor stea și simplificarea etapelor de sinteza.



Schema I.6. Sinteza de copolimeri stea de tipul A<sub>2</sub>B prin reacție de dublă adiție-eliminare

Fujimoto și colab. <sup>[96]</sup> sunt primii care au arătat în literatură utilitatea derivaților de DFE pentru sinteza de copolimeri stea asimetrici de tipul ABC. Aceștia au sintetizat copolimeri stea de tipul PS-PDMS-PtBuMA prin metoda macromonomerului non homopolimerizabil. Aceasta este o tehnică intermediară între metodele secvențiale și cele de cuplare deoarece face referire atât la

cuplare cât și la inițiere. Principiul consta în reacția unui polimer viu A cu un macromonomer non homopolimerizabil funcționalizat cu un derivat de DFE (în condiții de temperatură scăzute). Centrul activ format la joncțiunea celor două blocuri de polimer va servi la inițierea polymerizării unui alt monomer prin mecanism anionic. (Schema I.7).

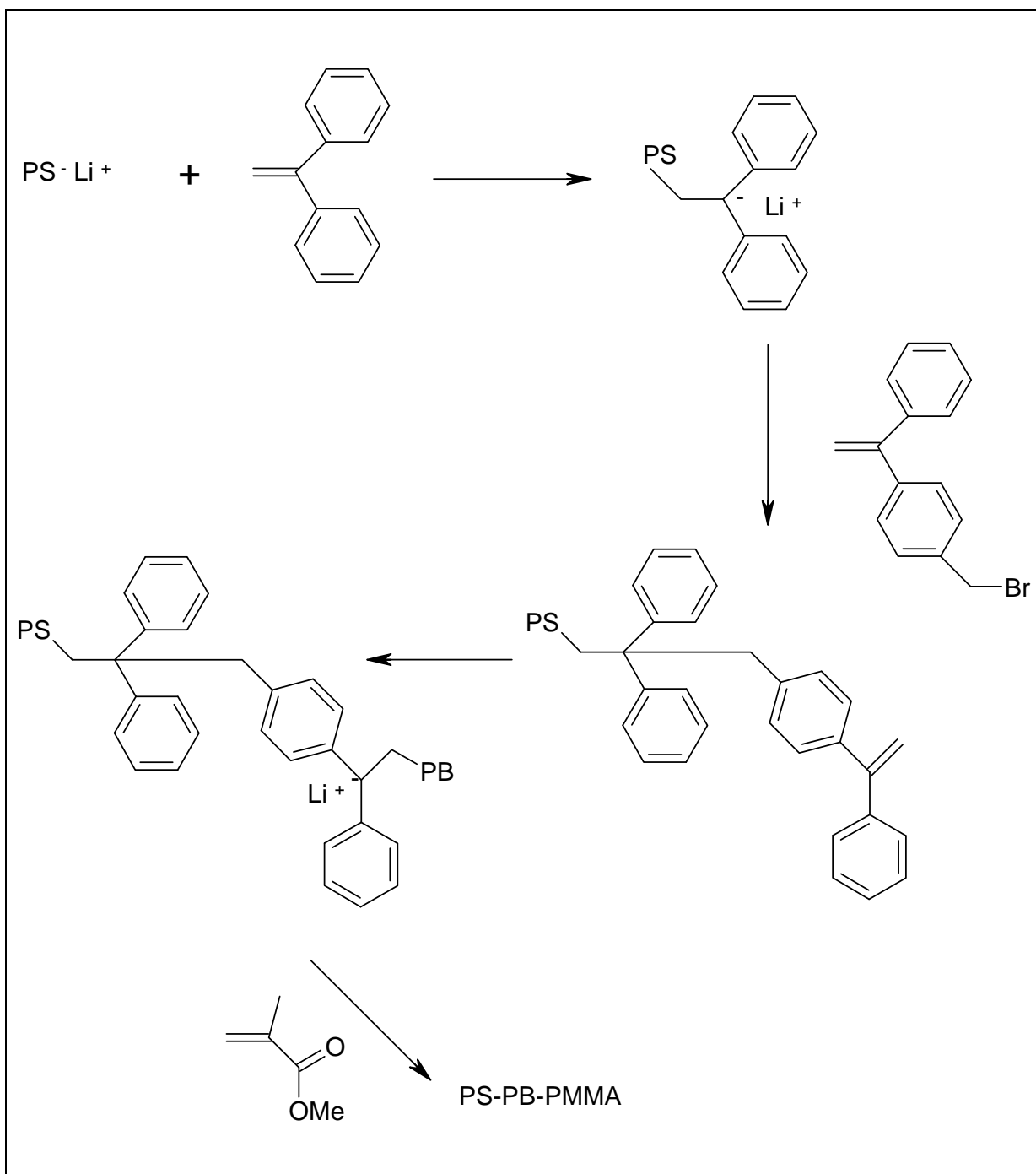


Schema I.7. Sinteza de copolimeri stea de tip ABC prin metoda macromonomerului (Fujimoto și colab.<sup>[58]</sup>)

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

Metoda macroinițiatorului derivat de DFE permite obținerea de copolimeri de tip „miktoarm” bine definiți în ceea ce privește compoziția și structura. Dezavantajul prezentat de această metodă este faptul ca toți polimerii trebuie sintetizați prin polymerizare anionică, limitând astfel gama de monomeri utilizați.

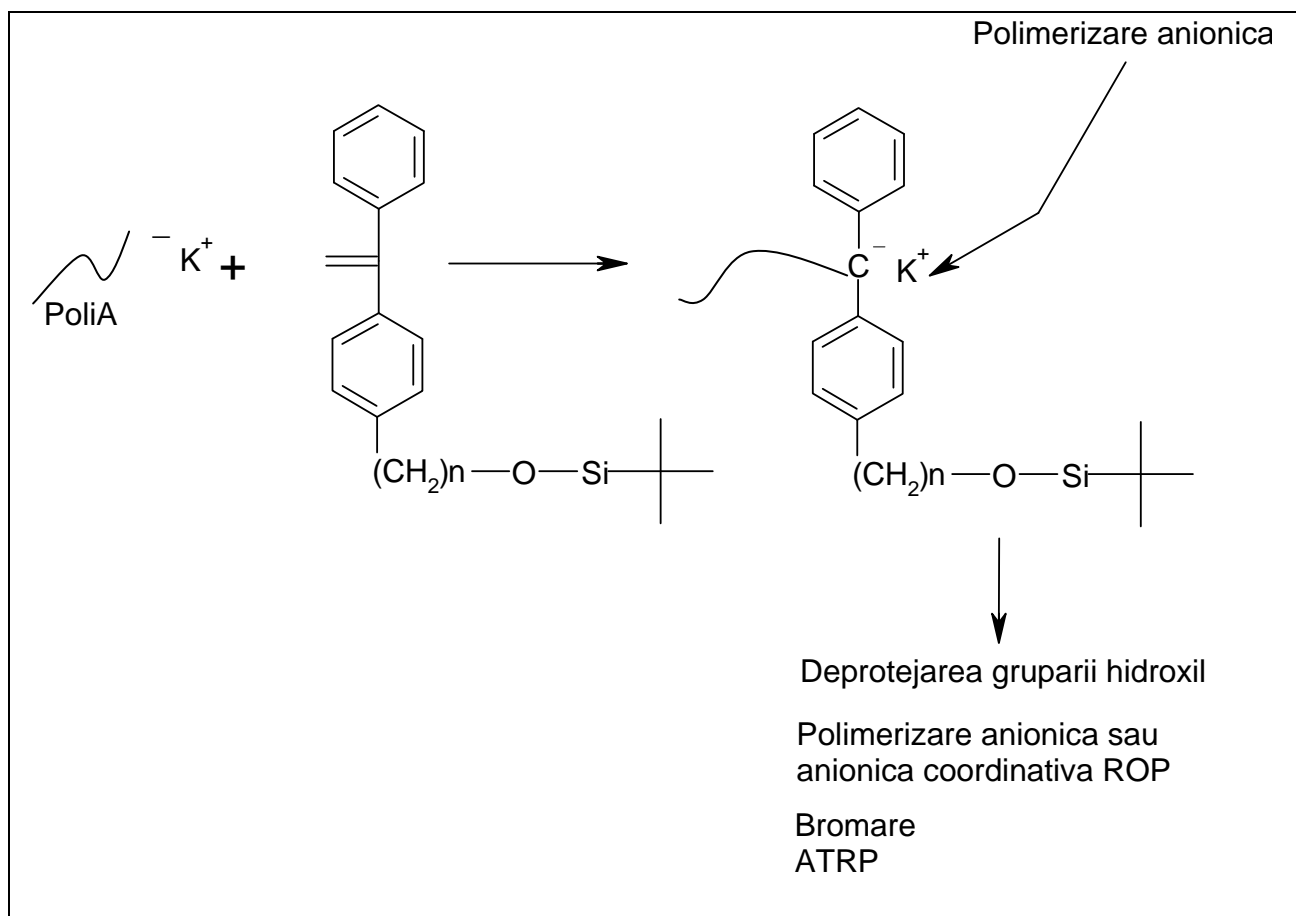
Metoda macroinițiatorului heterobifuncțional derivat de DFE a fost pusă la punct de Dumas și colab.<sup>[84,122]</sup>. Sinteza acestor macroinițiatori nu este de fapt decât o reacție a unui carbanion de polistiren cu un derivat de 1,1-difeniletilena. (Schema I.9).



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

Carbanionul polistiren legat de difeniletilenă posedă doua noi grupe funcționale:

- un carbanion difeniletilenă ce va permite inițierea polymerizării unui alt monomer capabil sa polymerizeze prin polymerizare anionică clasică;



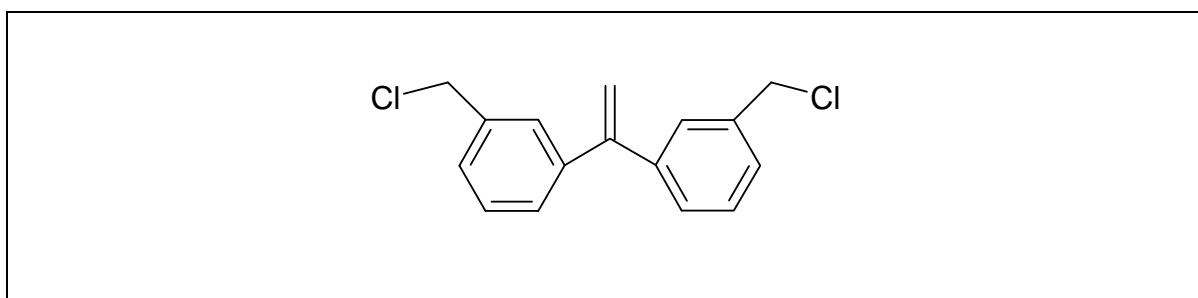
Schema I.9. Macroinițiator heterobifuncțional sintetizat de Dumas și colab. <sup>[84,122]</sup>

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

Acest macroinițiator a permis sinteza de diferiți copolimeri stea amfifili având trei brațe de natură chimică diferită. Cea mai mare parte a copolimerilor stea obținuți posedă două brațe hidrofobe și un braț hidrofil: PS-PEO-PMMA, PS-PEO-PLLA, PS-PEO-PCL, PS-PEO-PtBuMA, PS-PtBuMA-PLLA și sunt copolimeri bine definiți cu un indice de polidispersitate mic ( $I_p < 1,3$ ). Avantajul adus de această metodă este posibilitatea obținerii de copolimeri stea cu mase moleculare suficient de ridicate (până la 260 000 g/mol), dezavantajul acestei metode de sinteză constând în principal în etapa de activare a grupării alcoolice. Deprotejarea grupării hidroxilice trebuie să aibă loc în condiții relativ blânde pentru a nu produce reacții de degradare a dibloccopolimerului și, de asemenea, trebuie să fie o reacție totală. Pentru a iniția polimerizarea

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

Recent, Higashihara si Hirao<sup>[101]</sup> au sintetizat prin polimerizare anionică diferiți copolimeri stea cu patru brațe de tipul A<sub>2</sub>BC, AB<sub>2</sub>C, ABC<sub>2</sub> și ABCD plecând de la un inițiator heterobifuncțional derivat de DPE, și anume 1,1-bis(3-cloroetilfenil)etilena (Schema I.10) prin polimerizare anionică. Diferitele brațe A, B, C si D corespund polimerilor: PS, PI, poli(4-trimetilsililstiren) și poli(4-metoxistiren).



Schema I.10. Inițiator heterotrifuncțional derivat de DPE sintetizat de Higashihara si Hirao<sup>[101]</sup>

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

### I.3.2.3. BLOCCOPOLIMERI STEA OBTINUȚI CU INIȚIATORI HETEROMULTIFUNCȚIONALI

Gama largă de metode de sinteza a copolimerilor dibloc și stea au contribuit la obținerea de structuri cu arhitecturi și compoziții 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, adiția secvențială a monomerilor este potrivită doar monomerilor ce polimerizează prin același mecanism și este limitată și de reactivitatea diferită a acestora. Noutățile 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 consecință a acestei descoperiri, o mare varietate de copolimeri devine disponibilă, copolimeri

ce nu puteau fi preparați prin reacții de cuplare sau adăiere secvențială a monomerilor. Dezavantajul acestui mecanism îl reprezintă faptul că sunt necesare etape suplimentare de transformare și funcționalizare. Pentru a înlătura aceste inconveniente s-a trecut la utilizarea inițiatorilor heteromultifuncționali (de asemenea cunoscuți sub numele de inițiator dual sau «double-headed initiator» în cazul inițiatorilor heterobifuncționali).

Un inițiator heteromultifuncțional este o substanță mic moleculară capabilă să inițieze polimerizarea a doi sau mai mulți monomeri ca urmare a grupelor funcționale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcționale pot iniția independent și selectiv două tipuri de polimerizare diferite (anionică, cationică, radicalică controlată etc.) în etape succesive sau în aceeași etapă, fără a fi necesare etape intermediare de funcționalizare.

Acest procedeu de sinteză a permis obținerea de copolimeri bloc sau stea prin diferite mecanisme de polimerizare într-o manieră simplă și eficientă. Natura și numărul centrelor active sau grupelor funcționale determină numărul și natura brațelor acestor copolimeri stea.

#### ***Copolimeri dibloc sintetizați prin metoda inițiatorului heterobifuncțional***

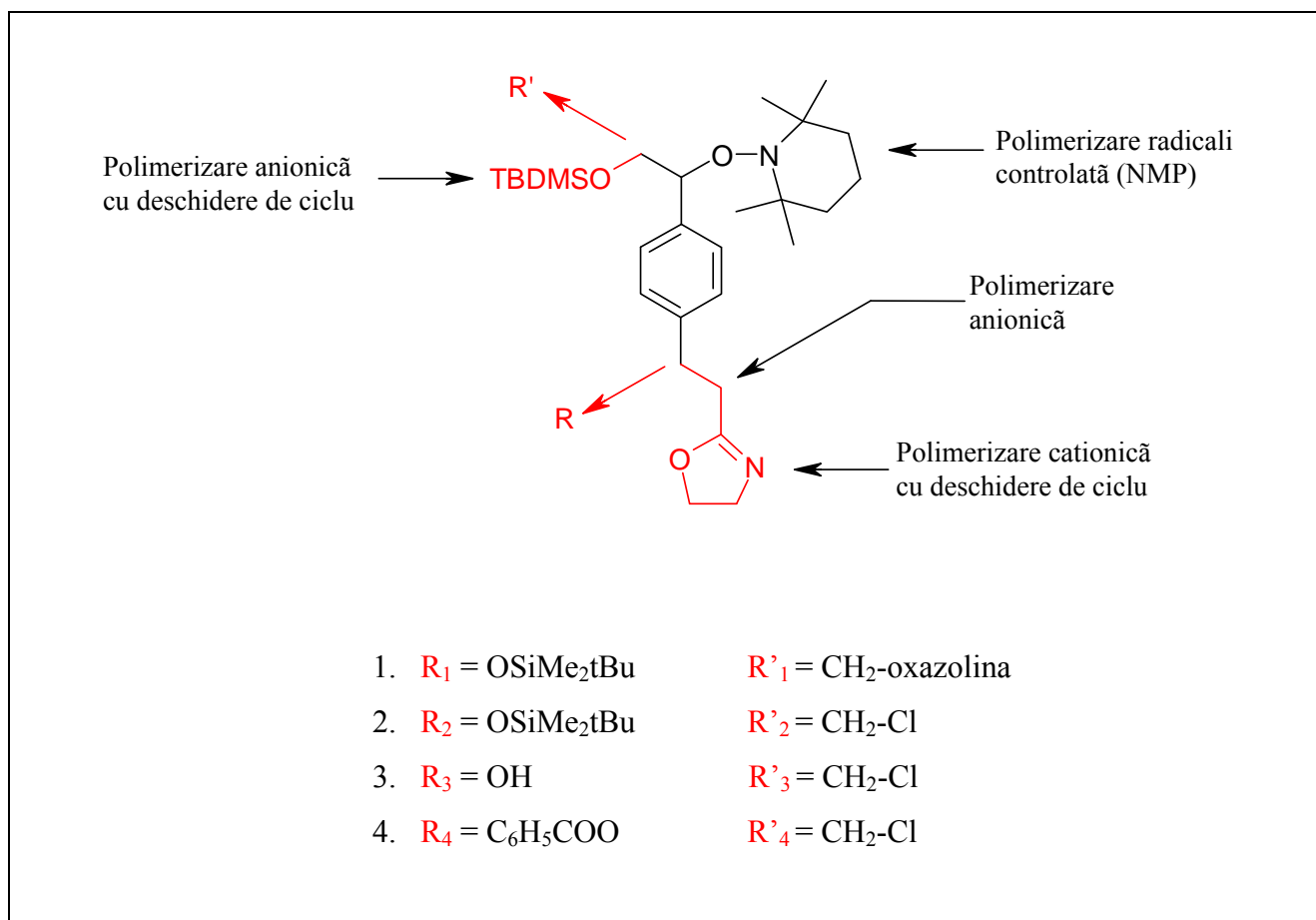
Dibloccopolimerii cu structură bine definită pot fi sintetizați în prezența unui inițiator heterobifuncțional prin polimerizarea secvențială sau polimerizare simultană.

Sogah și colab. <sup>[126,127]</sup> sunt primii care au sintetizat în 1997 un inițiator heteromultifuncțional (Schema I.11). Compușii obținuți prezintă diferite centre active potențial capabile de a iniția polimerizarea unei largi varietăți de monomeri ce pot fi transformați în polimeri prin diferite mecanisme de polimerizare. Aceste centre active s-au dovedit a fi stabile în timpul diferitelor procese de polimerizare.

Acești inițiatori multifuncționali au fost utilizați pentru sinteza de dibloccopolimeri. Plecând de la acest inițiator a fost obținut un prim bloc de PS, funcționalizat în prezența oxazolinei, ce conține și o grupare alcoolică protejată. Acest macroinițiator a permis inițierea polimerizării anionice a 2-vinilpiridinei în poziția  $\alpha$  a oxazolinei, după activare în prezența unei baze. După deprotejarea grupării hidroxilice este posibilă polimerizarea pe cale anionică sau anionică coordinativă a unui heterociclu ce conține atomi de oxigen, dar acest lucru nu a fost realizat de către Sogah și colab. <sup>[126,127]</sup>.

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





Schema I.11. „Inițiatori multifuncționali universali” sintetizați de Sogah și colab. <sup>[126,127]</sup>

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

În același an Hawker și colab. <sup>[15,128]</sup> au sintetizat un inițiator heterobifuncțional ce a fost utilizat pentru realizarea primelor studii în ceea ce privește sinteza de copolimeri bloc prin cuplarea ROP și NMP. Inițiatorul sintetizat, o hidroxi- $\beta$ -alkoxiamină (Schema I.3) a fost utilizat pentru a iniția polimerizarea radicalică controlată a stirenului și polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei pe cale secvențială, copolimerii dibloc astfel obținuți fiind bine definiți.

Cuplarea ATRP și ROP a fost studiată în literatura de specialitate de diferite echipe. Utilizând un inițiator disponibil comercial, Hawker și colab. <sup>[128]</sup>, sunt primii care au cuplat polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei și polimerizarea radicalică cu transfer de atom a metacrilatului de metil pentru a sintetiza un diblocopolimer. Sintezele au fost efectuate utilizând procedeul secvențial, studiindu-se și ordinea de polimerizare a celor doi monomeri.

Rezultatele obținute au arat că este posibilă sinteza de dibloccopolimeri bine definiți în ambele cazuri.

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

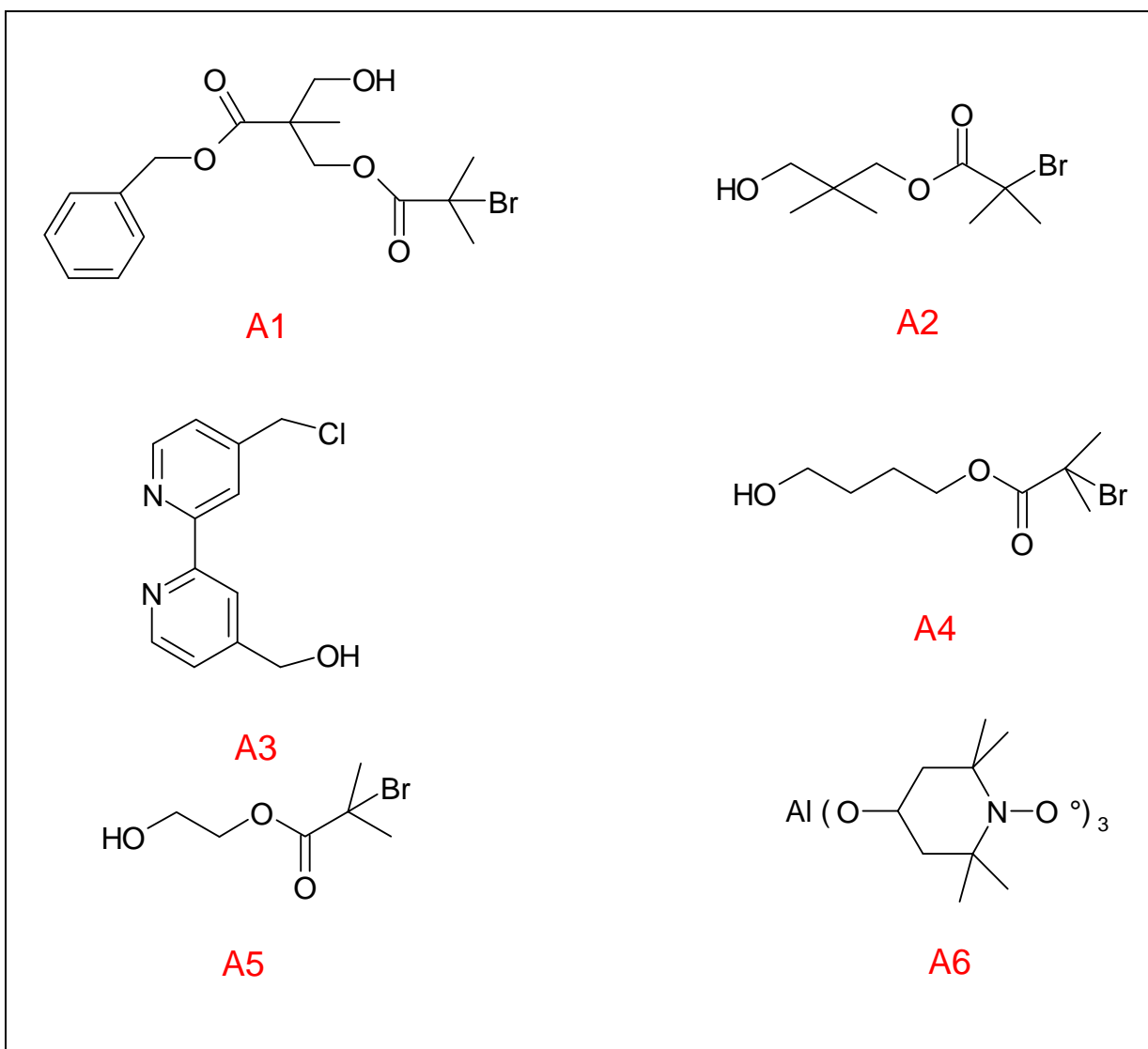
Faser și colab. <sup>[132]</sup> și-au bazat cercetările pe studiile efectuate de Sogah și Hawker<sup>[127,128]</sup> pentru a sintetiza dibloccopolimeri PS-PCL. Cuplarea polimerizării anionice coordinative a  $\epsilon$ -caprolactonei și a polimerizării radicalice cu transfer de atom a stirenului a fost realizată plecând de la un inițiator heterobifuncțional ce conține o grupare hidroxilică și o grupare clor ce va fi activată prin intermediul bipiridinei. Independența ordinii etapelor de polimerizare a fost verificată și în acest caz (Schema I.12 **A3**).

Un alt inițiator heterobifuncțional a fost sintetizat de Nasser-Eddine și colab.<sup>[133]</sup> (Schema I.12 **A4**). Acest inițiator, 4-hidroxi-butyl-2-bromoisobutirat, a fost utilizat pentru cuplarea polimerizării ATRP și a polimerizării anionice coordinative pe cale secvențială pentru a se sintetiza dibloccopolimeri în care primul bloc este de poli( $\epsilon$ -caprolactonă) iar cel de-al doilea bloc de tBuMA, hidroxietilmetacrilat (HEMA) sau MMA.

Cuplarea polimerizării cationice cu deschidere de ciclu și ATRP a fost realizat plecând de la un alt inițiator heterobifuncțional <sup>[134]</sup>, și anume 2-hidroxietil-2-bromobutirat (Schema I.12 **A5**). Această metodă de sinteză a permis obținerea de copolimeri dibloc poli(1,3-dioxepan)-b-polistiren. Aceeași echipă a utilizat în 2003 <sup>[135]</sup> același inițiator pentru sinteza copolimerilor dibloc poli(L-lactidă)-polistiren (PLLA-PS) și tribloc PLLA-PS-PMMA prin cuplarea ATRP și a polimerizării anionice coordinative.

Yoshida și colab. <sup>[136]</sup> au sintetizat un inițiator heterobifuncțional (Schema I.12 **A6**) ce a fost utilizat pentru cuplarea NMP-ROP. Acest inițiator, 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  $\epsilon$ -caprolactonei.

În literatura de specialitate există numeroase studii referitoare la utilizarea inițiatorilor heterobifuncționali pentru sinteza în etape secvențiale a dibloccopolimerilor prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare.



*Schema I.12. Diferite tipuri de inițiatori heterobifuncționali*

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 cumulara avantajelor obținute de sinteza plecând de la inițiatorul heterobifuncțional cu reducerea diferitelor etape de sinteză într-una singură.

Pentru ca polimerizarea simultană să fie posibilă trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- inițiatorul heterobifuncțional trebuie să fie capabil să inițieze independent și simultan două tipuri de polimerizare diferite cu două sisteme catalitice compatibile și neinterferente;
- monomerii trebuie să polimerizeze prin două mecanisme diferite de polimerizare, independent unul față de celălalt, în același solvent și în aceleași condiții de temperatură;

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

Toate aceste exigențe ce trebuie respectate, precum și dificultățile de sinteză întâmpinate au determinat la limitarea studiilor de cercetare din acest domeniu.

Sogah și colab.<sup>[126]</sup> 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 inițiator heteromultifuncțional sintetizat anterior (Schema I.10), realizându-se polimerizarea într-o singură etapă a celor doi monomeri, 2-fenil-2-oxazolina prin polimerizare cationică și stiren prin NMP.

În aceeași perioadă, cercetările efectuate de Hedrick<sup>[128]</sup> au permis confirmarea posibilității de utilizare a acestui mod de polimerizare, realizându-se sinteza unui dibloccopolimer prin cuplarea NMP-ROP.

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

Studiile efectuate de Nasser-Eddine și colab.<sup>[133]</sup> au permis realizarea primelor sinteze controlate de copolimeri dibloc PCL-PtBuMA și PCL-PMMA. Acest lucru a fost posibil plecând de la un inițiator heterobifuncțional ce conține o grupă brom labilă și o grupă hidroxilică, prin polimerizare simultană, cuplând tehnicile de polimerizare anionică coordinativă și ATRP. Variația vitezei de polimerizare anionică a permis controlul lungimii lanțurilor macromoleculare a celor două blocuri.

### ***Copolimeri stea obținuți prin metoda inițiatorului heteromultifuncțional***

Extinderea metodei inițiatorului heteromultifuncțional la sinteza de copolimeri stea implică creșterea numărului de blocuri polimerice legate de acest inițiator și necesită implicit creșterea numărului de grupări funcționale. În consecință, sinteza acestor inițiatori este mult mai dificilă decât sinteza inițiatorilor heterobifuncționali. Pentru obținerea de copolimeri stea prin polimerizare simultană au fost puse la punct două metode:

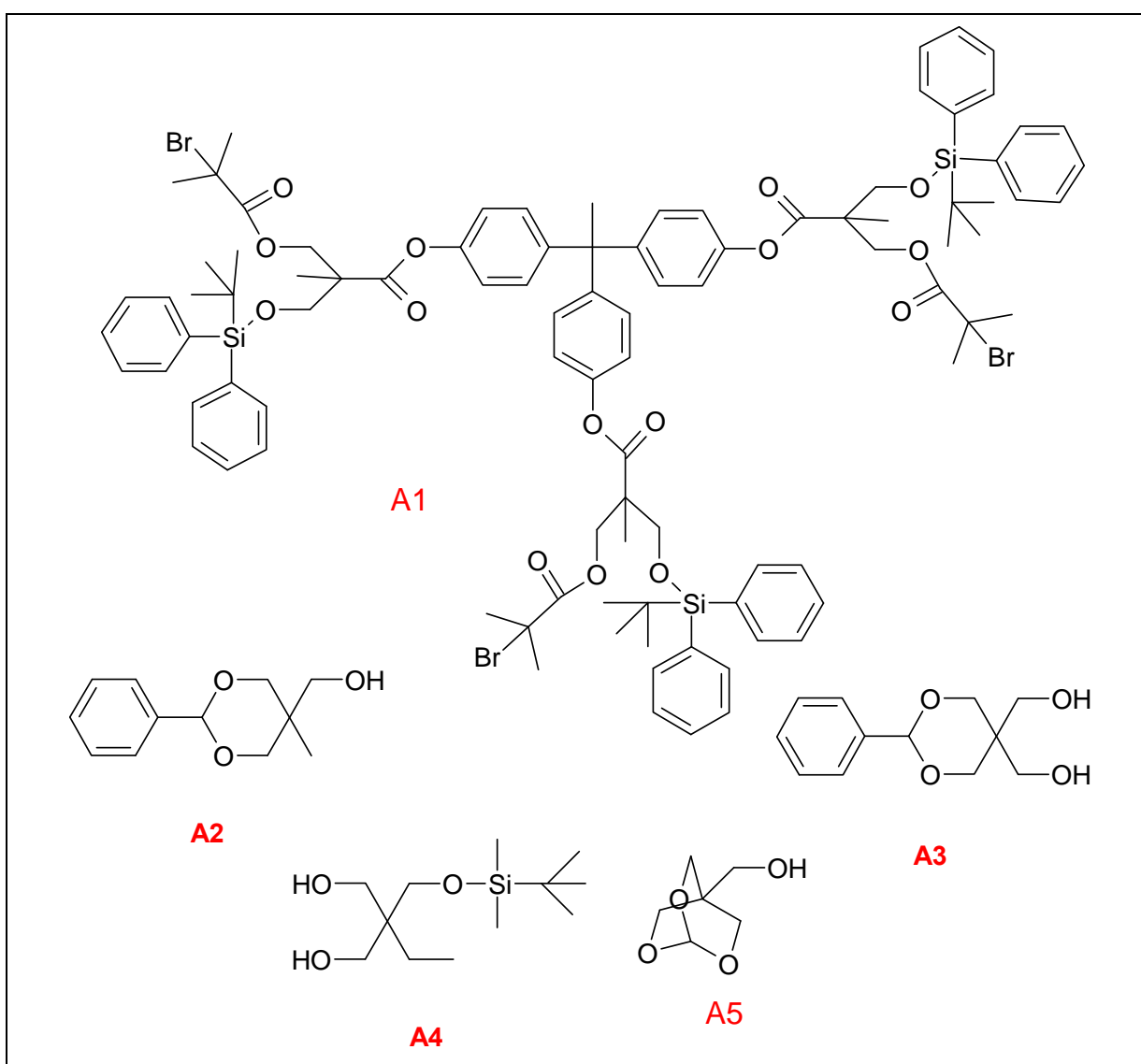
- metoda inițiatorului heteromultifuncțional protejat;
- metoda inițiatorului heteromultifuncțional.

Sinteza de copolimeri stea plecând de la inițiatori heteromultifuncționali prin polimerizare simultană nu a fost realizată până în prezent.

Pentru sinteza inițiatorului heteromultifuncțional, polivalența structurii reprezintă o condiție 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 <sup>[138]</sup>.

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



Schema I.13. Inițiatori heteromultifuncționali protejați

Sinteza a permis obținerea de copolimeri stea PEO-(PS)<sub>2</sub>, (PEO)<sub>2</sub>-PS, (PEO)<sub>2</sub>-(PS)<sub>2</sub>, PEO-(PS)<sub>3</sub> prin cuplarea polimerizării anionice a oxidului de etilenă cu polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.

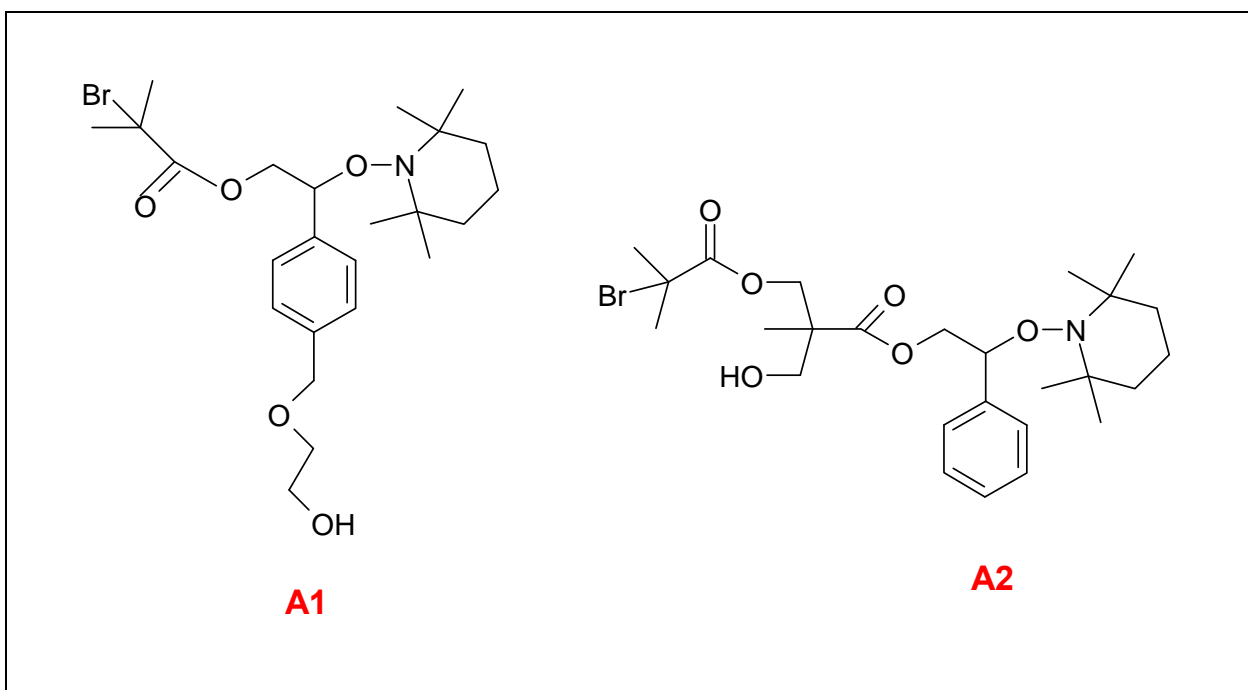
Deși sinteza inițiatorilor heteromultifuncționali prezintă unele dificultăți, utilizarea acestor compuși reprezintă o manieră eficientă de sinteză a copolimerilor stea prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare.

Sogah și colab. <sup>[126,127]</sup> sunt primii care au sintetizat în 1997 inițiatori heteromultifuncționali (Schema 1.11) pentru obținerea de copolimeri stea prin cuplarea diferitelor tehnici de polimerizare. Compușii obținuți prezintă diferite centre active capabile să inițieze independent și selectiv polimerizarea unei largi varietăți de monomeri ce polimerizează prin diferite mecanisme. Acești inițiatori au fost utilizați pentru sinteza de copolimeri dibloc și grefați <sup>[126]</sup>. Sinteza de copolimeri stea nu a fost niciodată realizată de Sogah și colab. dar cercetările acestora au inspirat alte echipe ce au utilizat inițiatori heteromultifuncționali similari pentru sinteza de copolimeri stea.

În prezent, mai multe echipe de cercetare lucrează la sinteza de inițiatori multifuncționali pentru obținerea de copolimeri stea ABC (Schema I.14). Zhao și colab. <sup>[139]</sup> au sintetizat un inițiator heterotrifuncțional (Schema I.14 **A1**) ce a fost utilizat pentru cuplarea a trei mecanisme de polimerizare: polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei, ATRP a metacrilatului de metil și NMP a stirenului.

Pentru sinteza copolimerilor stea de tip A<sub>2</sub>B, primele studii au fost realizate de Tunca și colab. <sup>[140]</sup> care au realizat cuplarea polimerizării cu transfer de atom și polimerizarea radicalică controlată pentru a obține copolimeri stea poli(stiren)-poli(t-butilacrilat) [PS-(PtBuA)<sub>2</sub>] plecând de la un inițiator trifuncțional. Al doilea studiu din literatura a fost consacrat cuplării ROP și ATRP <sup>[141]</sup>, copolimeri stea de tipul AB<sub>2</sub>, ce conțin un bloc PCL și două blocuri PMMA sau PtBA, fiind obținuți prin polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei urmată de ATRP al MMA sau tBuA plecând de la un inițiator heteromultifuncțional.

Recent, aceeași echipă <sup>[142]</sup> a sintetizat un nou inițiator heterotrifuncțional și anume, 2-(2-bromo-2-metil-propioniloximetil)-3-hidroxi-2-metil- acid propionic 2-fenil-2-(2,2,6,6 tetrametil-piperidin-1-yloxi)-etilester (Schema I.14 **A2**).

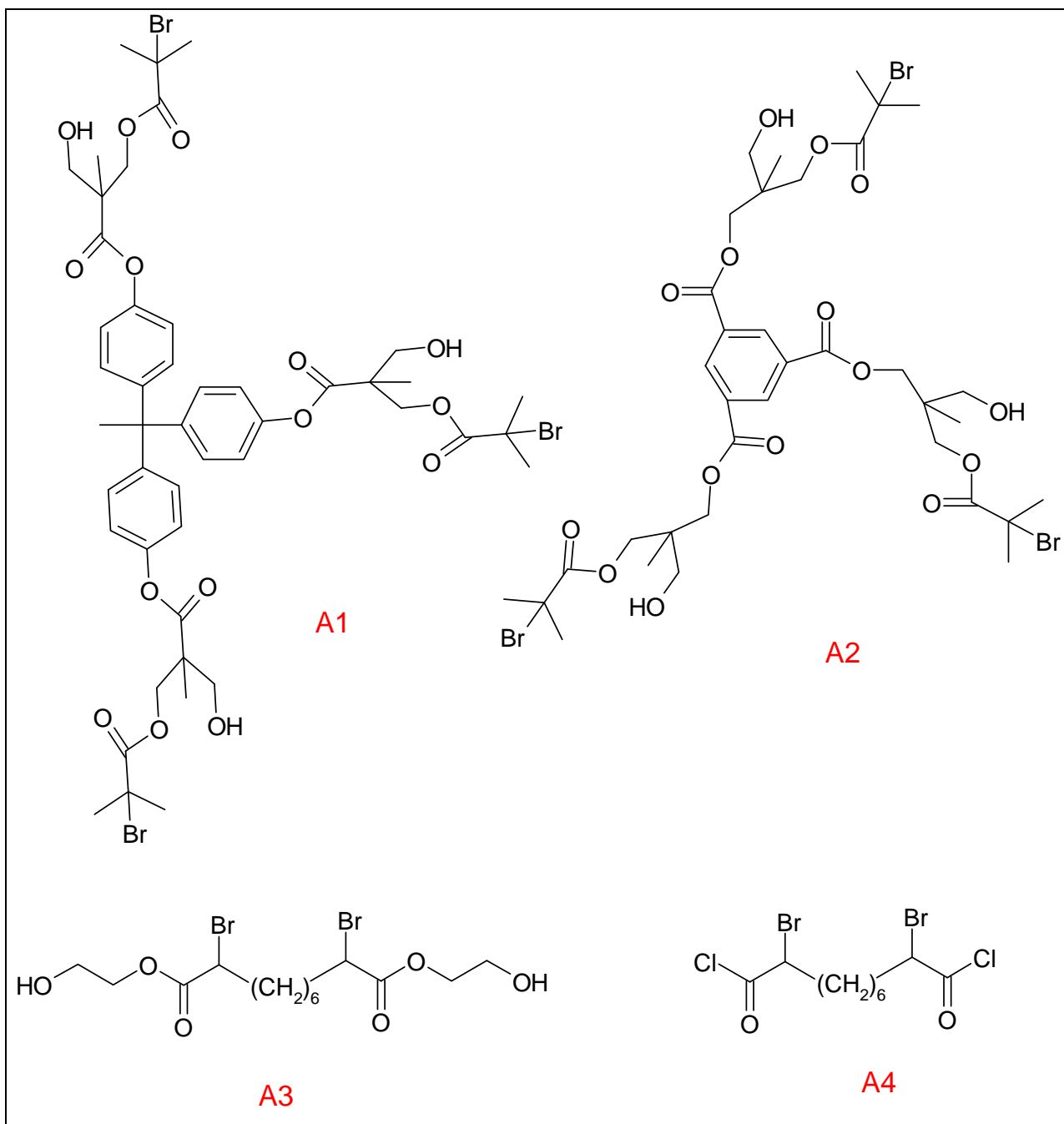


Schema I.14. Inițiatori heteromultifuncționali sintetizați pentru obținerea copolimerilor stea de tip ABC

Acest inițiator a fost utilizat pentru sinteza copolimerilor stea PCL-PS-PtBA prin polimerizare secvențială. Prima etapă constă în polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei, inițiată de gruparea hidroxil a inițiatorului și catalizată de octoatul de etan. Macroinițiatorul PCL obținut prezintă două grupări funcționale, o grupare brom și una TEMPO ce permit inițierea polimerizării radicalice controlate a stirenului (NMP) și apoi polimerizarea radicalică cu transfer de atom a t-butilacrilatului.

În 2001, Hedrick și colab.<sup>[133]</sup> au sintetizat un inițiator heteromultifuncțional (Schema I.15 A1) ce conține grupări hidroxilice ce pot iniția polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei și grupări brom în poziția  $\alpha$  a grupării carbonil pentru inițierea polimerizării radicalice cu transfer de atom a MMA. Acest inițiator a permis sinteza de copolimeri stea de tipul A<sub>3</sub>B<sub>3</sub> cu o geometrie alternantă a brațelor de PCL și PMMA. Urmând un concept similar aceeași echipă a sintetizat un inițiator heterohexafuncțional<sup>[143]</sup>. Acest inițiator a fost utilizat pentru sinteza prin ATRP a trei brațe de PMMA sau PBMA iar grupările hidroxilice au fost utilizate pentru a iniția polimerizarea anionică coordinativă, ducând astfel la obținerea de dendrimeri (Schema I.15 A2).

Pan și colab.<sup>[86]</sup> au raportat sinteza de copolimeri stea de tipul  $A_2B_2$  conținând blocuri de PS și PTHF sau PS și poli(1,3- dioxepan) utilizând, de asemenea, inițiatori heteromultifuncționali (Schema I.15, **A3** și **A4**).



Schema I.15. Inițiatori heteromultifuncționali



Acești inițiatori conțin două perechi de centre active diferite capabile să inițieze polimerizarea cationică cu deschidere de ciclu și ATRP. Urmând aceeași strategie, Guo și colab. [144,145] au sintetizat copolimeri stea de tipul  $A_2B_2$  folosind polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului și polimerizarea cu deschidere de ciclu a 1,3-dioxepanului. Acești monomeri pot polimeriza independent și fără interferențe.

Miura și colab. [146] sunt primii care au raportat sinteza de copolimeri stea „miktoarm” conținând un bloc polisiloxanic. Aceștia au obținut copolimeri stea, bine definiți, cu indice de polidispersitate de 1,07-1,12, de tipul  $AB_2$  și  $AB_4$  prin combinarea polimerizării anionice cu deschidere de ciclu a hexametilciclotrisiloxanului cu polimerizarea radicalică a stirenului, utilizând un inițiator ce are o grupare funcțională 4-bromobutoxi și două respectiv patru grupări TEMPO.

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

Touris și colab. [148] au raportat pentru prima dată în literatură sinteza copolimeri stea „miktoarm” de tipul poli(stiren)-poli(n-hexil izocianat) [ $PS-(PHIC)_2$ ] și  $PS-(PCL)_2$  prin utilizarea unui inițiator heterofuncțional ce conține o grupare funcțională pentru inițierea polimerizării radicalice cu transfer de atom, și două grupări funcționale pentru polimerizarea coordinativă mediată de titan.

Pe baza celor prezentate putem trage concluzia că utilizarea inițiatorilor heteromultifuncționali pentru sinteza copolimerilor stea este o metodă foarte puțin utilizată ca urmare a dificultăților întâmpinate în sinteza acestor inițiatori. Avantajul principal îl reprezintă faptul ca este o metoda foarte eficace, ce permite sinteza de copolimeri stea bine definiți atât din punct de vedere al structurii cat si al compoziției.

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

## I.4. OLIGOMERI SILOXANICI

### I.4.1. GENERALITĂȚI PRIVIND OLIGOMERII SILOXANICI

Polisiloxanii au fost sintetizați pentru prima dată în 1872<sup>[149]</sup>, dar nu au căpătat importanță 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 alternanța repetitivă a atomilor de oxigen și siliciu, de acesta din urmă fiind legate două grupe organice (Figura I.2)

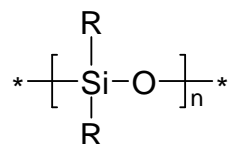
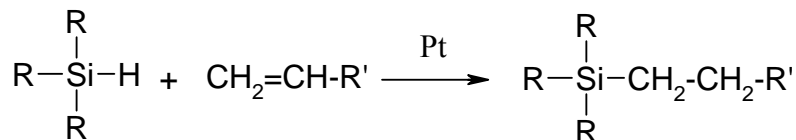


Fig. I.2. Structura generală a lanțului polisiloxanic

Grupele R sunt substituenți organici de tipul metil (-CH<sub>3</sub>), vinil (-CH=CH<sub>2</sub>), fenil (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), hidrogen (H) sau trifluoropropil (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), dintre acestea cea mai importantă fiind gruparea metil. Legătura Si-O din lanțul polisiloxanic are caracter parțial ionic (40-50%), acizii sau bazele tari putând determina ruperea acestei legături <sup>[150-152]</sup>. Proprietățile unice ale polisiloxanilor (în special ale polidimetilsiloxanului) sunt o consecință directă a caracterului lor mixt anorganic (dat de scheletul Si-O asemănător silicaților) – organic (asigurat de radicalii organici legați de atomul de siliciu). Aceste proprietăți includ temperatura de vitrifiere extrem de scăzută (-120°C), flexibilitate crescută a lanțurilor, o bună stabilitate termică, oxidativă și la radiații UV, hidrofobicitate, biocompatibilitate, permeabilitate crescută la gaze, activitate de suprafață (energie de suprafață joasă), capacitate mare de lubrifiere și excelentă rezistență la oxigenul plasmatic <sup>[153]</sup>. Aceste caracteristici explică domeniile foarte variate de utilizare ale polimerilor siloxanici: surfactanți, fotorezistori, pelicule protectoare, lentile de contact, membrane de separare a gazelor etc. Odată cu progresele înregistrate în sinteza unor copolimeri care conțin organosiloxani, au fost prefigurată și alte domenii de aplicare.

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

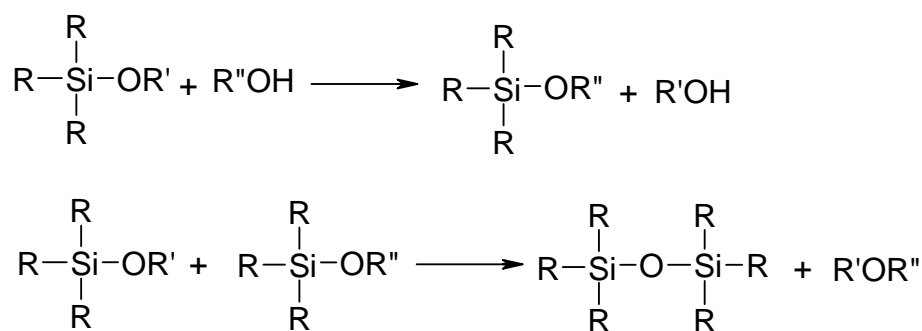


R=alchil sau halogen

*Schema I.16. Schema reacției de hidrosililare*

Aceste reacții sunt folosite pentru funcționalizarea atât a monomerilor cât și a polimerilor siloxanici aceștia din urmă putând fi utilizați în reacții de reticulare. Avantajul folosirii hidrosililării ca reacție de reticulare îl reprezintă faptul că în urma acestei reacții nu se formează compuși mic moleculari și ca urmare este posibilă obținerea de rețele fără goluri. O altă caracteristică semnificativă a acestor reacții o reprezintă formarea legăturilor Si-C mai stabile hidrolitic decât legăturile Si-O-C.

O altă reacție 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 reacții sunt catalizate de obicei de acizi sau baze. Dacă precursorii siloxanici conțin multiple grupe alcoxilane atunci reacțiile de condensare pot determina un proces sol-gel ducând la formarea unei rețele de siliciu sticloasă [155,156]



R=alchil sau halogen

*Schema I.17. Schema reacțiilor de condensare în chimia siloxanilor*

## I.4.2. OLIGOMERI SILOXANICI FUNCȚIONALIZAȚI

Un loc important în chimia siloxanilor îl ocupă oligomerii siloxanici funcționalizați. Factorii principali ce determină reactivitatea oligomerilor siloxanici funcționalizați sunt tipul și natura grupelor funcționale finale. În funcție de structura și reactivitatea lor acești oligomeri pot fi împărțiți în două clase:

- oligomerii silicofuncționali, cu structură Si-X;
- oligomerii organofuncționali cu structură Si-R-X;

în care X și R reprezintă grupe funcționale reactive și respectiv lanțuri scurte hidrocarbonate.

### *Oligomeri silicofuncționali*

Polisiloxanii silicofuncționali, în funcție de natura și poziția grupării funcționale, pot fi utilizați drept intermediari în sinteza precursorilor siloxanici organofuncționali sau în sinteza directă a copolimerilor liniari (bloc sau segmentați), grefați sau reticulați.

Oligomerii siloxanici cu grupe funcționale legate direct de atomii de siliciu terminali (Si-X), au în general o reactivitate mai mare, comparativ cu analogii lor cu funcționalitate C-X. Această reactivitate este atribuită diferenței semnificative dintre electronegativitatea atomului de siliciu (1,8) și a celui de carbon (2,5) <sup>[157]</sup>. Datorită reactivității mari, acești oligomeri sunt deseori utilizați la obținerea cauciucurilor siliconice și în formulările adezivilor <sup>[158,159]</sup>. În pofida reactivității mari a oligomerilor siloxanici terminați cu Si-X, aceștia conduc la formarea unor legături Si-O-C în urma reacției cu agenți nucleofili. Aceste legături ionice sunt instabile hidrolitic și ca urmare copolimerii formați vor avea o arie de aplicabilitate mult mai limitată, mai ales în prezența umidității sau a apei.

Metoda clasică pentru sinteza polisiloxanilor silicofuncționali este hidroliza controlată a diclorosilanilor ( $\text{Cl}_2\text{SiR}_2$ , unde R este  $-\text{CH}_3$  sau alt substituent) în prezența sau absența agenților de reglare a masei moleculare. În urma procesului de hidroliză rezultă un amestec de polimeri liniari și oligomeri ciclici. Raportul lor depinde de condițiile de hidroliză, concentrație și natura solventului utilizat. Reacția de hidroliză este larg utilizată în tehnologia siliconilor și pentru sinteza ciclurilor siloxanice, în special a celor cu trei sau patru unități siloxanice, care ulterior sunt utilizate la sinteza oligomerilor și/sau polimerilor siloxanici organofuncționali.

Folosirea polisiloxanilor silicofuncționali în sinteza copolimerilor prezintă dezavantajul formării unor legături Si-O-C, instabile hidrolitic <sup>[160]</sup>.

### *Oligomeri organofuncționali*

Oligomerii siloxanici cu grupe finale Si-R-X sau  $\alpha,\omega$ -organofuncționali prezintă următoarele caracteristici care îi avantajează față de omologii lor silicofuncționali în procesele de sinteză a copolimerilor:

- furnizare de heterolegături Si-C stabile hidrolitic la cuplarea lor în lanțuri macromoleculare;
- funcție de natura radicalului organic R atașat la atomul de Si poate fi posibilă creșterea miscibilității compușilor siloxanici cu solvenți organici polari cât și modificarea reactivității grupării funcționale ( $-\text{CH}_2\text{-OH} > -\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ );
- stabilitatea chimică superioară le conferă ușurință în manipulare și stocare.

Avantajele enumerate permit utilizarea acestor compuși drept precursori în sinteza copolimerilor bloc, grefați, stea, reticulați și dendrimeri. Grupele R comparativ cu Si-X mai prezintă avantajul că asigură miscibilitatea dintre siloxani și alți monomeri organici. Morfologia și proprietățile copolimerului rezultat pot fi influențate de tipul segmentului rigid (secvența organică), lungimea blocurilor și tipul radicalului organic R <sup>[160]</sup>.

În general, polisiloxanii liniari pot fi sintetizați prin:

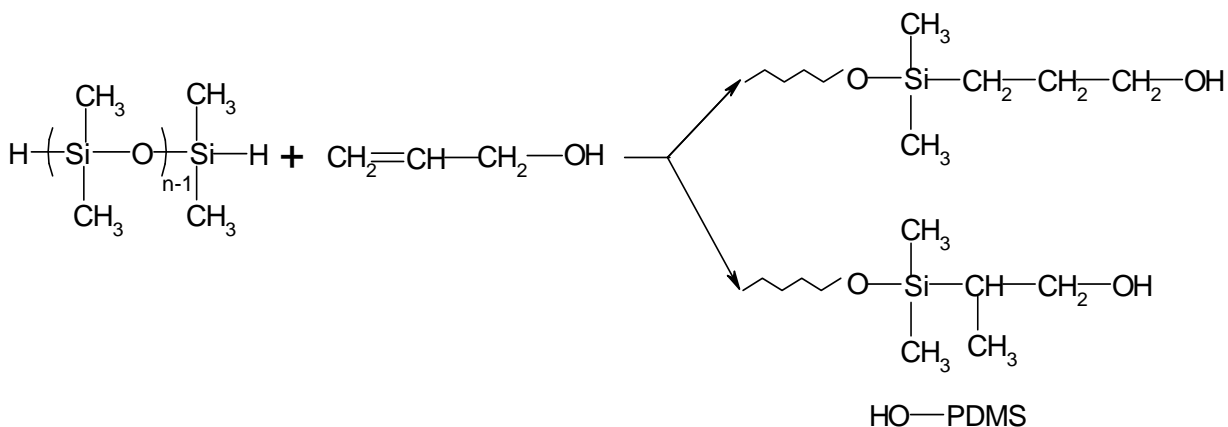
- a) funcționalizarea oligomerilor silicofuncționali;
- b) polimerizarea anionică cât și cationică a siloxanilor ciclici, utilizând catalizatori acizi au bazici.

#### *a) Funcționalizarea oligomerilor silicofuncționali*

Cea mai cunoscută metodă de funcționalizare a siloxanilor este reacția de hidrosililare, respectiv adiția legăturii Si-H la legătura dublă sau triplă a unui compus organic. Procesul este catalizat de derivați ai metalelor tranziționale (cei mai eficienți catalizatori fiind acidul hexacloroplatinic (catalizator Speier) sau complexul  $\text{Pt}[(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Si-O-SiCH}=\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]_2$  (catalizator Karstedt), baze sau radiații UV.

În funcție de condițiile de reacție (catalizator, solvent, temperatură, prezența impurităților cu hidrogen activ) și de natura partenerilor ce interacționează, pot să apară reacții secundare, cele mai posibile fiind hidroliza sau condensarea grupării Si-H și polimerizarea compusului nesaturat. Mecanismul hidrosililării în prezența acidului hexacloroplatinic este considerat un mecanism de coordinare, care presupune complexarea olefinei cu specia catalitică și reducerea Pt(IV) la Pt(II) Hidrosililarea AA în prezența catalizatorului Speier conduce la un amestec de izomeri de adiție  $\alpha$

și  $\beta$  (Schema I.18). Când sunt utilizați compuși olefinici cu grupe funcționale de tipul OH, NH<sub>2</sub> sau NHR, aceștia trebuie protejați pentru a preveni reacția grupelor Si-H cu aceste grupe finale ce conțin hidrogen. După hidrosililare, grupele finale pot fi regenerate prin hidroliză.



Schema I.18. Reacția de hidrosililare a alcoolului alilic

Precursori siloxanici de tip H-PDMS, pot fi funcționalizați cu grupe –OH reactive prin hidrosililarea alcoolului alilic (AA) <sup>[171]</sup>. Sinteza are loc în toluen, la o temperatură de 100°C, în mediu inert. Se lucrează în exces de alcool alilic (Si-H/AA=1/1,2), condițiile de reacție fiind riguros influențate de natura compusului nesaturat. Un parametru sensibil este temperatura <sup>[172]</sup>: temperaturi mai mici de 100°C conduc foarte ușor la condensarea grupărilor Si-H (cu AA sau cu solventul catalizatorului) și formarea punților eterice Si-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> sau Si-O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

*b) Obținerea oligomerilor siloxanici organofuncționali prin polimerizarea siloxanilor ciclici*

Polimerizările sunt denumite uzual reacții de echilibrare sau de redistribuire. În echilibrare, legăturile Si-O din amestecuri de siloxani (ciclici și liniari) se rup și se formează din nou până când sistemul atinge starea de echilibru termodinamic. La echilibru, amestecul de reacție conține oligomeri liniari și o proporție redusă de specii ciclice ( $\approx 10-15\%$ ). Compoziția amestecului de reacție la echilibru depinde de natura substituenților la atomii de siliciu, de temperatură și de concentrația unităților siloxanice din sistem. Concentrația la echilibru a speciilor ciclice crește cu creșterea mărimii și polarității substituenților la atomii de siliciu și, de asemenea, cu creșterea cantității de solvent inert folosită, cum ar fi toluen sau ciclohexan <sup>[161,162]</sup>.

În polimerizarea cu deschidere de ciclu catalizatorul joacă un rol foarte important. În polimerizarea anionică, deseori sunt utilizați drept catalizatori: hidroxizi ai metalelor alcaline, baze cuaternare de amoniu ( $R_4NOH$ ) sau fosfoniu ( $R_4POH$ ) și siloxanolați ( $Si-O-M^+$ )<sup>[56, 61]</sup>. Sunt utilizați în proporție de 2-10% greutate, în funcție de activitatea lor și de condițiile de reacție. Datorită activității crescute, catalizatorii de tip  $R_4NOH$  și  $R_4POH$  se descompun la temperaturi ridicate (110-115°C) și formează produse volatile, ceea ce îi face ușor de eliminat din sistem<sup>[66]</sup>. Polimerizarea cationică a ciclosiloxanilor este bine cunoscută, dar mai puțin practică decât polimerizarea anionică. Cei mai utilizați catalizatori sunt acidul sulfuric, acizi alchil sau arilsulfonici și acidul trifluoracetic<sup>[158,162]</sup>.

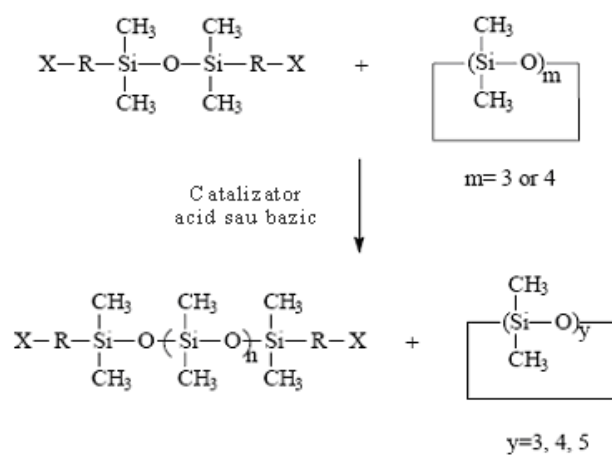
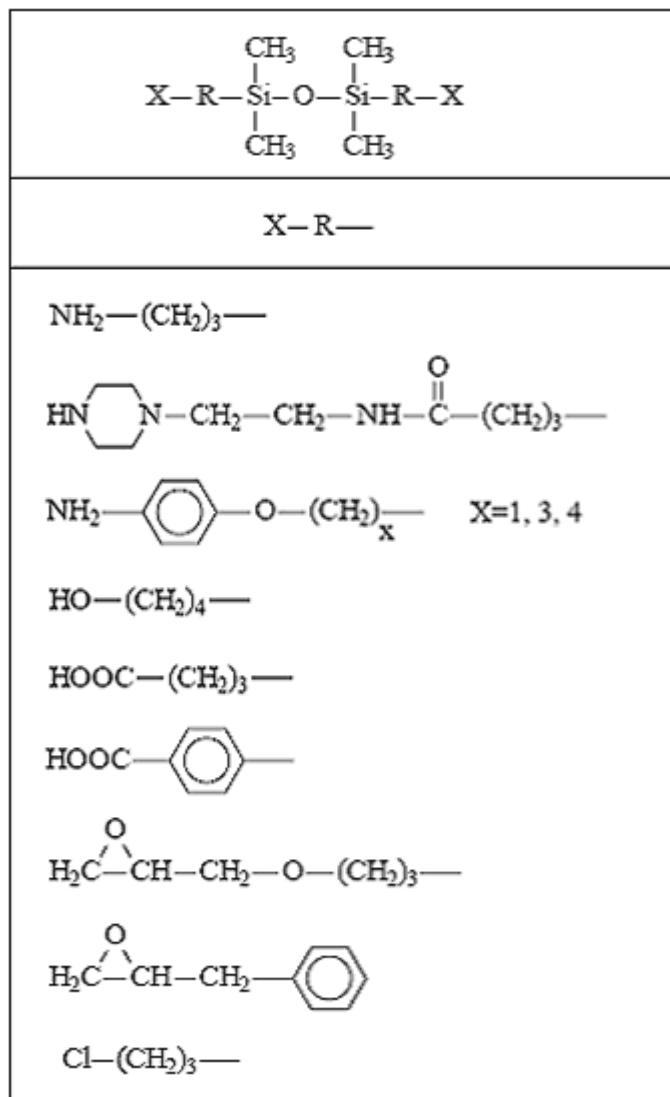
Pe lângă catalizatori un rol important în prepararea oligomerilor siloxanici reactivi îl au disiloxanii  $\alpha,\omega$ -organofuncționali, care mai sunt cunoscuți ca blocați de capete. Acești disiloxani prezintă un rol major în polimerizarea cu deschidere de ciclu a siloxanilor ciclici. În primul rând ei determină tipul grupelor finale ale oligomerului și în al doilea rând controlează masa moleculară a oligomerilor siloxanici finali, care variază modificând raportul inițial dintre monomeri ciclici și agentul blocant. O listă a celor mai importanți disiloxani  $\alpha,\omega$ -organofuncționali care au cea mai largă utilizare este prezentată în tabelul I.5.<sup>[163-172]</sup>

Pornind de la ciclosiloxani și disiloxani conținând grupe finale reactive pot fi sintetizați oligomeri siloxanici  $\alpha,\omega$ -organofuncționali prin reacții de echilibrare, conform schemei I.19<sup>[163]</sup>.

Din clasa siloxanilor organofuncționali un loc important îl ocupă oligomerii siloxanici cu grupe hidroxialchil finale. Oligomeri polidimetilsiloxanici  $\alpha,\omega$ -hidroxialchil funcționalizați pot fi sintetizați prin reacția de echilibrare a octametilciclotetrasiloxanului ( $D_4$ ) cu dimeri siloxanici ce au grupe hidroxialchil terminale, reacția fiind catalizată de acizi<sup>[27,153]</sup>.

Reacția are loc la temperatura de 65°C, în masă, în prezența acidului trifluorometansulfonic ca și catalizator. Masa moleculară a oligomerilor obținuți este controlată prin raportul molar inițial de dimer siloxanic:  $D_4$ . Monitorizarea evoluției reacției de echilibrare se face prin cromatografie SEC. La terminarea reacției catalizatorul este dezactivat cu ajutorul unei baze slabe (carbonat de sodiu) iar produșii ciclici secundari sunt îndepărtați prin distilare la presiune redusă.

Tabelul I.5. Precursori  $\alpha, \omega$ -organofuncionali disiloxanici pentru poliorganosiloxani reactivi



Schema I.19. Calea generală de sinteza a oligomerilor siloxanici  $\alpha, \omega$ -organofuncionali prin reacții de echilibrare



Siloxanii organofuncționali reprezintă o clasă de compuși macromoleculari deosebit de interesantă din punct de vedere aplicativ datorită asocierii proprietăților unice ale polisiloxanilor cu reactivitatea ridicată a grupărilor organice funcționale. Prezența chiar și în cantități reduse a grupărilor organice funcționale în structura polidimetilsiloxanilor nereactivi conduce la modificarea drastică a proprietăților lor fizico-chimice.

Interacțiunea oligomerilor funcționalizați este o metodă versatilă pentru obținerea bloc copolimerilor. Pot fi utilizate multe grupe funcționale, cel puțin teoretic. Prin această metodă, în timpul reacției de bloc copolimerizare se formează doar legăturile intersegmentare (intercatenare). În general, speciile difuncționale sunt utilizate pentru obținerea bloc copolimerilor de tip  $-(A-B)_n-$ . În principiu, oligomerii organofuncționali pot genera structuri de tipul A-B sau A-B-A.

### **I.4.3. BLOCCOPOLIMERI CU SECVENȚE SILOXANICE**

În ultimul timp s-a studiat intens sinteza, caracterizarea, morfologia și proprietățile unei game largi de bloccopolimeri siloxanici. Datorită combinației de proprietăți care pot fi modificate inclusiv prin structura chimică și arhitectura moleculară (copolimeri bloc AB, ABA,  $(AB)_n$ , stea și greșăți) s-a extins domeniul de utilizare a acestor materiale polimerice și importanța lor tehnologică. În general, datorită incompatibilității dintre polisiloxani și polimeri organici, bloccopolimerii ce conțin secvențe de această natură au o tendință pronunțată de separare în microfază. Astfel, în funcție de tipul și natura fiecărui segment, a maselor moleculare, compoziție și/sau raportul dintre segmente poate fi variată gama proprietăților și a domeniului de aplicabilitate.

Copolimerii bloc ce conțin secvențe siloxanice reprezintă o clasă unică în domeniul copolimerilor multifazici, datorită particularităților caracteristice scheletului siloxanic. Deși polisiloxanii prezintă proprietăți particulare (temperatură de vitrifiere scăzută, flexibilitate crescută a lanțurilor, bună stabilitate termică, oxidativă și la radiații UV, biocompatibilitate, activitate de suprafață) au două inconveniente majore: caracteristici mecanice reduse și incompatibilitate cu majoritatea polimerilor organici. Chiar și la mase moleculare mare prezintă fenomenul de curgere și în amestecuri tind să migreze la suprafața materialului. O metodă de înlăturare a acestor dificultăți o reprezintă sinteza de copolimeri siloxanici: bloc, segmentați sau greșăți. Aceștia pot fi obținuți prin reacția oligomerilor siloxanici organofuncționalizați cu diferiți monomeri organici și/sau oligomeri. Ca urmare a morfologiei multifazice pe care o posedă,

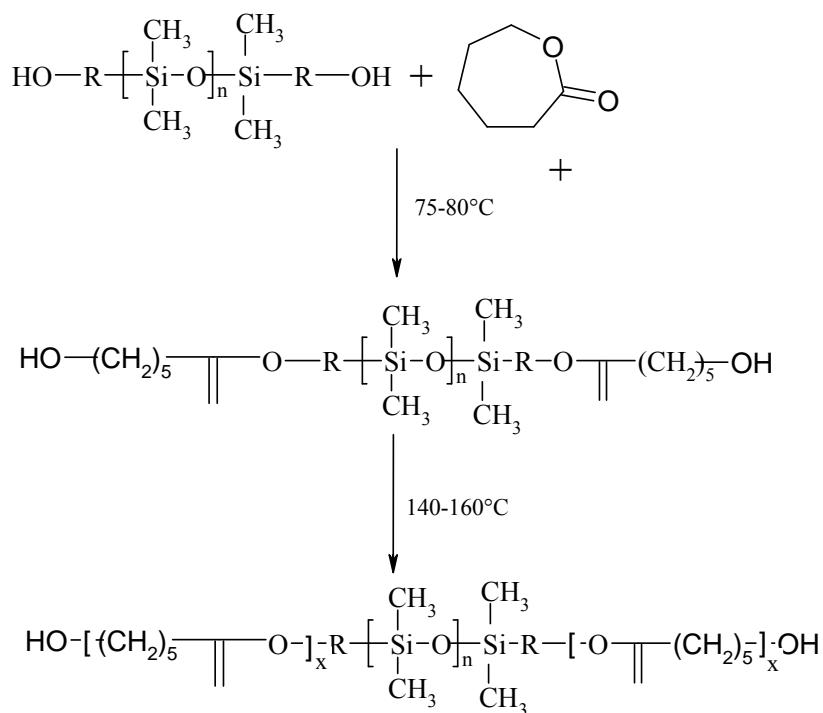
aceste sisteme posedă proprietățile interesante ale siloxanilor și proprietățile mecanice dorite ale polimerilor organici cu care sunt combinați. Fiind copolimeri liniari sau grefați, aceștia prezintă solubilitate, prelucrabilitate în topitură și pot fi reticulați dacă se dorește acest lucru.

Copolimerii polisiloxan-polimeri organici pot fi obținuți 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 obținuți prin reacția unor oligomeri siloxanici funcționalizați cu diferiți monomeri. Un loc important îl ocupă copolimerii bloc policaprolactonă-poli(dimetilsiloxan) datorită proprietăților deosebite pe care aceștia le posedă.

De exemplu, tribloc copolimeri de tip ABA, PCL-PDMS-PCL au fost sintetizați de Yilgor și colab. <sup>[153]</sup> prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei, utilizând oligomeri siloxanici cu grupe hidroxialchil terminale ca inițiator și monomer, în prezența octanoatului de staniu ca și catalizator. Reacția de copolimerizare este completată în două faze, așa cum rezultă din schema I.22.



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

Prima etapă, de inițiere are loc la 70-80 °C iar a doua etapă, cea de propagare desfășurându-se la 140 °C, timp de 3-4 ore. Sinteza copolimerilor cu structuri bine definite a fost monitorizată prin spectroscopie RMN și SEC. Blocopolimerii sintetizați au fost utilizați ca aditivi modificatori de suprafață în amestecuri de polimeri. Atunci când acești copolimeri au fost adăugați în proporții reduse (0,25-10,0% pg) în diferiți polimeri comerciali, cum ar fi: poliuretani, poli(clorură de vinil) (PVC), PMMA sau poli(etilentereftalat) (PET), sistemele rezultate prezintă caracteristici de suprafață asemănătoare siliconilor și proprietăți hidrofobe de suprafață determinate prin măsurarea tensiunii superficiale și a unghiului de contact cu apa.

Diferiți blocopolimeri pe baza de PDMS au fost sintetizați utilizând diferite metode pentru sinteza celui de-al doilea bloc: PDMS- PCL<sup>[153,173]</sup> sau PDMS- PLA/PGA<sup>[174]</sup> prin polimerizare anionică coordinativă, PDMS- PS prin polimerizare anionică<sup>[175]</sup>, polimerizare cationică<sup>[176]</sup> sau ATRP<sup>[177]</sup>, PDMS- PMMA prin polimerizare radicalică vie<sup>[178]</sup> sau ATRP<sup>[177]</sup>, PEO- PDMS sau PEG- PDMS prin reacții de cuplare între PDMS funcționalizați și PEO sau PEG<sup>[179,180]</sup>, PDMS- PDMA prin RAFT<sup>[181]</sup> iar poli(butilentereftalat)-poli(etilenoxid)-poli(dimetilsiloxan) (PBT- PEO- PDMS) prin policondensare<sup>[182]</sup>.

În copolimerii ce conțin secvențe siloxanice, separarea macroscopică a fazelor este imposibilă datorită noilor legături chimice ce se formează între segmente de natură chimică diferită. Este astfel evitată tendința de migrare a siloxanilor spre suprafața materialului polimeric, așa cum se întâmplă în amestecurile fizice. Sinteza blocopolimerilor siloxanici cu diferite structuri înlătură aceste inconveniente și lărgeste spectrul de aplicabilitate al acestor copolimeri. În aceste condiții componenta flexibilă siloxanică poate fi legată chimic de un segment organic cristalin sau sticlos hidrofil sau hidrofob, rezultând copolimeri bloc cu proprietăți noi și implicit cu domenii variate de utilizare: elastomeri termoplastici, surfactanți, fotorezistori, pelicule protectoare, membrane de separare a gazelor și soluțiilor etc. (Tabelul I.6.)

Excelenta compatibilitate cu sângele (interacțiuni slabe cu plasma) și permeabilitatea mare la apă și oxigen fac posibilă utilizarea copolimerilor siloxanici (bloc, grefați, reticulați) la obținerea lentilelor de contact și a implanturilor și dispozitivelor ce intră în contact cu sângele. Această ultimă aplicație necesită proprietăți mecanice specifice care se realizează prin proiectarea și selectarea atentă a componentei organice din copolimer.

Interesul privind utilizarea copolimerilor siloxanici ca aditivi modificatori de suprafață a derivat din utilizarea acestor polimeri în domeniul biomedical. Prin adăugarea unei mici cantități de blocopolimeri siloxanici în amestec cu poliuretani cu uz biomedical se obține o îmbunătățire

semnificativă a compatibilității acestor sisteme polimerice cu sângele. Aceasta a dus la obținerea inimii artificiale, pentru care rata de supraviețuire este mai mare de 90% atunci când este utilizată în transplanturi în diferite centre medicale din Europa și Statele Unite<sup>12</sup>. Recent a fost studiată și utilizarea copolimerilor siloxanici în alte aplicații industriale cum ar fi: vopsele, acoperiri și fibre textile în care proprietățile de suprafață joacă un rol important<sup>[153]</sup>.

*Tabelul I.6. Aplicații ale copolimerilor siloxanici*

<b>Copolimeri</b>	<b>Aplicații</b>	<b>Bibliografie</b>
<b>Poli(siloxan-esteri, eter)</b>	Elastomeri Microlentile și fibre optice Surfactanți Medicină și cosmetologie (suspensii protectoare, agenți de coagulare a sângelui, unguenți)	[183-186] [188] [189] [183,190,191]
<b>Poli(siloxan-metacilați, carbonați)</b>	Lentile de contact, dializă Membrane de separare Fotorezistori, industria aeronautică	[192,183,162,193] [183,194] [183]
<b>Poli(siloxan-uretani)</b>	Lentile de contact, surfactanți Membrane de separare a gazelor Dispozitive biomedicale (pompe pentru sânge, inimi artificiale)	[183] [183,192] [183,190]
<b>Poli(siloxan-sulfone)</b>	Membrane de separare a gazelor	[183,192]
<b>Poli(siloxan-imide)</b>	Industria aeronautică și spațială (aplicații microelectronice)	[183,195,196]
<b>Poli(siloxan-izobutene)</b>	Agenți de compatibilizare, elastomeri	[190,197]
<b>Poli(siloxan-alchilenoxizi)</b>	Surfactanți (industria vopselelor)	[183,190,193,198]
<b>Poli(siloxan-anhidridă maleică)</b>	Biomedicale	[199,200]
<b>Poli(siloxan-unități mesogene)</b>	Elastomeri, rășini	[183]

**PARTEA A II-A**

**STUDII ÎN DOMENIUL BLOCCOPOLIMERILOR CU  
ARHITECTURI COMPLEXE**

## II. 1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COPOLIMERI CU BLOCURI DE POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONĂ) ȘI POLI(DIMETILSILOXAN)

Biomaterialele polimerice sintetice constituie un subiect de actualitate, cu o dinamică deosebită, dată fiind diversitatea necesităților din domeniul biomedical. Asimilarea compușilor macromoleculari sintetici în acest domeniu trebuie să răspundă complexității problemelor de utilizare ce rezultă din contactul temporar sau de lungă durată al materialelor polimerice cu țesuturile și substanțele 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 țesut, organ sau funcție a organismului.

Cea mai importantă condiție pe care trebuie să o îndeplinească polimerii aflați în contact cu organismul/sângele este cea de biocompatibilitate respectiv hemocompatibilitate. Biocompatibilitatea a fost definită ca fiind abilitatea de a funcționa având un răspuns pozitiv din partea gazdei. Hemocompatibilitatea reprezintă compatibilitatea materialului cu acest țesut viu particular care este sângele. Atât biomaterialele aflate în contact cu sângele cât și cele aflate în contact cu țesuturile determină reacții adverse din partea organismului cum ar fi: tromboza, activarea complementului, inflamație (asociate cu acumularea de fagocite) și infecții localizate. Ca urmare, cercetările au fost focalizate pe modificarea proprietăților fizice și chimice de suprafață pentru a genera suprafețe cu o mai bună biocompatibilitate și/sau hemocompatibilitate.

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

Poli(dimetilsiloxanul) este un polimer ce prezintă proprietăți extrem de interesante și care nu sunt prezente la alte materiale polimerice: temperatură de vitrifiere extrem de scăzută ( $-120^{\circ}\text{C}$ ), flexibilitate crescută a lanțurilor, biocompatibilitate, excelentă rezistență la oxigenul plasmatic [27]. Cu toate acestea PDMS pur posedă proprietăți mecanice prea slabe pentru a fi utilizat ca atare, are energie de suprafață extrem de joasă și parametri de solubilitate mici fiind astfel nemiscibili cu majoritatea polimerilor organici.

Poli(dimetilsiloxanul) luat ca atare are foarte puține utilizări în domeniul amestecurilor cu alți polimeri ca urmare a incompatibilității 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 suprafeței amestecurilor. O cale eficientă de obținere a modificărilor permanente ale suprafeței 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 suprafața polimer-aer. Ca urmare, aceste segmente organice acționează ca grupe ancoratoare pentru blocurile siloxanice, conferind astfel o modificare permanentă a suprafeței. Ca urmare a mării varietăți de blocuri organice, numeroase tipuri de copolimeri siloxanici pot fi sintetizați pentru a se obține o compatibilitate optimă cu polimerul de bază utilizat.

Interesul privind utilizarea bloccopolimerilor siloxanici ca aditivi modificatori de suprafață a derivat din utilizarea acestor polimeri în domeniul biomedical. Prin adăugarea unei mici cantități de bloccopolimeri siloxanici în amestec cu polimeri biocompatibili se obține o îmbunătățire semnificativă a compatibilității acestor sisteme polimerice cu sângele<sup>[27,174]</sup>.

Dintre bloccopolimeri PDMS-polimeri organici, importanță practică au căpătat cei de tipul PDMS-poli( $\epsilon$ -caprolactonă) (PDMS-PCL).

Poli( $\epsilon$ -caprolactona), un poliester liniar alifatic, este un polimer biocompatibil și biodegradabil, binecunoscut ca fiind miscibil cu o mare varietate de polimeri<sup>[201, 202]</sup>. Un mod eficient de a beneficia atât de excelențele proprietăți ale PDMS, în special proprietățile modificatoare de suprafață, cât și de proprietățile PCL, mai ales compatibilitatea cu o gamă largă de polimeri, este cel de a realiza bloccopolimeri PCL-PDMS. Astfel de bloccopolimeri sunt excelenți candidați pentru aditivi modificatori de suprafață, încapsulare de medicamente și aplicații în domeniul biomaterialelor.

Idea sintetizării unor bloccopolimeri PCL-PDMS a derivat de la premiza utilizării lor ca agenți modificatori de suprafață ai amestecurilor PVC-PCL, conferind acestor amestecuri proprietăți hemocompatibile fără o modificare importantă a proprietăților mecanice ale PVC.

Un alt factor determinant a fost dat de proprietăților unice asociative pe care bloccopolimerii le prezintă în soluție, putând fi utilizați pentru stabilizarea unor emulsii de tip ulei-ulei. Aceste emulsii pot avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilității blocurilor PCL și PDMS.

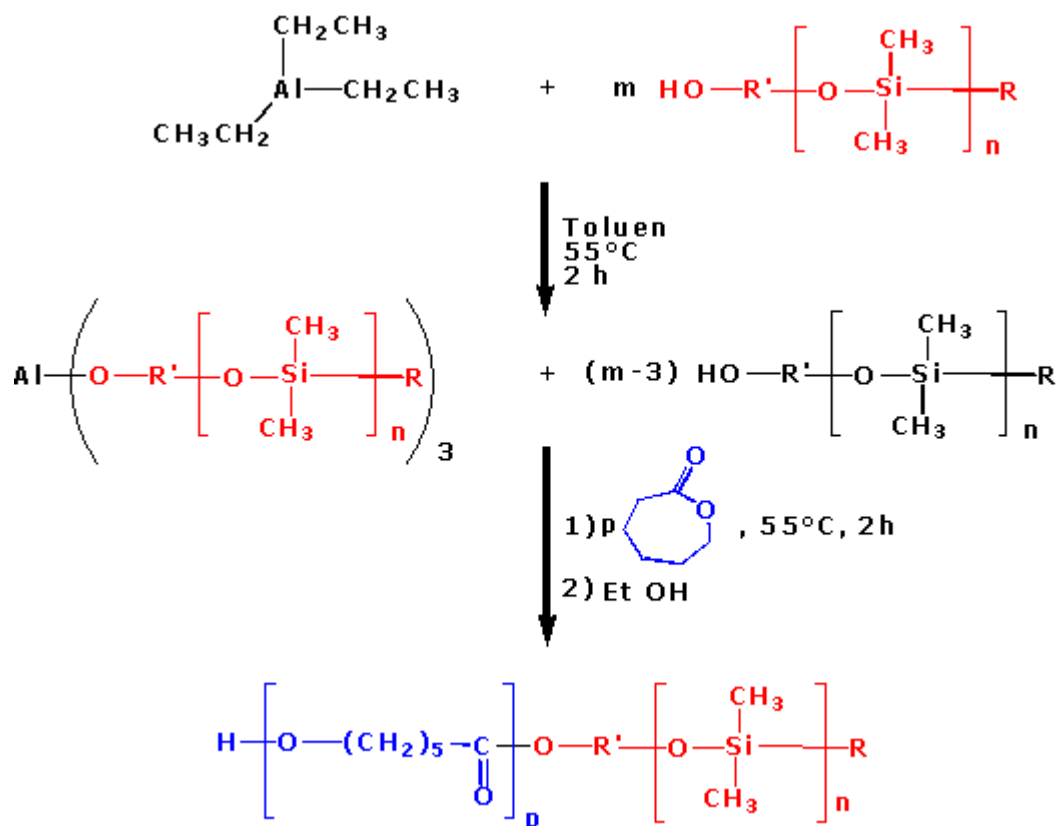
Plecând de la cele menționate în cadrul cercetărilor ne-am propus realizarea sintezei prin polimerizare cu deschidere de ciclu a  $\epsilon$ -caprolactonei și caracterizarea din punct de vedere structural și morfologic a unor bloccopolimeri (dibloc, tribloc și stea), utilizând oligomeri siloxanici funcționalizați ca inițiatori și comonomeri.

## II.1.1. SINTEZA BLOCCOPOLIMERILOR<sup>[203, 204]</sup>

Copolimeri dibloc, tribloc și stea cu blocuri de PCL și PDMS, cu o structură bine definită, au fost sintetizați prin polimerizarea anionică coordinativă cu deschidere de ciclu a  $\epsilon$ -caprolactonei ( $\epsilon$ -CL) (capitolul I.2.2), utilizând oligomeri siloxanici hidroxi funcționalizați ca inițiatori și comonomeri.

### II.1.1.1. SINTEZA DIBLOCCOPOLIMERILOR PCL-b-PDMS

Dibloccopolimerii PCL-b-PDMS au fost sintetizați prin polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -CL inițiată de alcoxizii de aluminiu formați in situ prin reacția trietilaluminului (TEA) cu PDMS-OH (Schema II.1).



Schema II.1. Schema reacției de sinteză a dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS

Au fost sintetizați 7 dibloccopolimeri (D<sub>1</sub>-D<sub>7</sub>) cu lungimi variate ale blocului de PCL, cantitățile de reactivi folosite în aceste sinteze fiind prezentate în tabelul II.1.



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

Codul copolimerului $M_{PCL}^* - M_{PDMS}^{**}$		PDMS-OH			$\epsilon$ -CL			TEA		Toluen (ml)
		n ( $\times 10^{-3}$ mol)	m (g)	V (ml)	n (mol)	m (g)	V (ml)	n ( $\times 10^{-4}$ mol)	V (ml)	
D <sub>1</sub>	500-4900	6,122	30	30,93	0,0244	2,7952	2,60	6,122	0,61	200
D <sub>2</sub>	1000-4900	5,102	25	25,77	0,0459	5,2411	4,87	5,102	0,51	200
D <sub>3</sub>	2000-4900	5,102	25	25,77	0,0918	10,4822	9,74	5,102	0,51	200
D <sub>4</sub>	3000-4900	4,0816	20	20,62	0,1102	12,5785	11,69	4,0816	0,45	100
D <sub>5</sub>	4900-4900	2,0408	10	10,31	0,0816	9,3174	8,66	2,0408	0,23	200
D <sub>6</sub>	7000-4900	3,0612	15	15,46	0,1897	21,6633	20,30	3,0612	0,30	200
D <sub>7</sub>	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<sub>3</sub> (Tabelul II.1):

Gradul de polimerizare ( $\overline{GP}$ ) este definit ca fiind raportul dintre numărul de moli de monomer

$$\text{și numărul de moli de inițiator: } \overline{GP} = \frac{[\text{monomer}]}{[\text{inițiator}]} = \frac{n_{\epsilon\text{CL}}}{n_{\text{R-OH}}}$$

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

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

S-a luat în calcul folosirea a 25 g de R-OH, care împărțită la masa moleculară ( $M_{\text{PDMS-OH}} = 4900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dau numărul de moli de inițiator luat în lucru:  $n_{\text{R-OH}} = \frac{25}{4900} = 5,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_{\epsilon\text{CL}} = 18 \times 5,102 \cdot 10^{-3} = 9,1837 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{\epsilon\text{CL}} = n_{\epsilon\text{CL}} \times M_{\epsilon\text{CL}} = 9,1837 \cdot 10^{-2} \times 114,14 = 10,4822 \text{ g}$$

$$\rho_{\epsilon\text{CL}} = 1,076 \text{ g}/\text{cm}^3 \Rightarrow V_{\epsilon\text{CL}} = 9,74 \text{ ml}$$

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

$$n_{\text{R-OH}} = 10 \times n_{\text{TEA}} \Rightarrow n_{\text{TEA}} = 5,102 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{TEA}} = 1 \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow V_{\text{TEA}} = 0,51 \text{ ml}$$

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

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

De exemplu dibloccopolimerul PCL-b-PDMS D<sub>5</sub> 4900-4900 (Tabelul II.1) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiționat 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 și 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  $\epsilon$ -CL. Monomerul s-a adăugat, de asemenea, sub curent de azot iar reacția 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 reacției. 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  $\epsilon$ -CL, utilizându-se în acest caz un PDMS dihidroxifunctionalizat, cu câte o grupare hidroxilică la fiecare capăt al lanțului. Mecanismul reacției de sinteză și tehnica de lucru sunt similare cu cele din cazul dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS. Au fost sintetizați 3 tribloccopolimeri liniari (T<sub>5</sub>-T<sub>7</sub>) cu lungimi variate ale blocurilor de PCL, cantitățile de reactivi folosite in aceste sinteze fiind prezentate in tabelul II.2.

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

Codul copolimerului $M_{PCL}^* - M_{PDMS}^{**} - M_{PCL}^*$		HO-PDMS-OH			$\epsilon$ -CL			TEA		Toluen (ml)
		n ( $\times 10^{-4}$ mol)	m (g)	V (ml)	n (mol)	m (g)	V (ml)	n ( $\times 10^{-4}$ mol)	V (ml)	
T <sub>5</sub>	1400-5600-1400	8,92	5	5,10	0,0223	2,547	2,36	1,78	0,17	50
T <sub>6</sub>	2800-5600-2800	8,92	5	5,10	0,0437	4,993	4,64	1,78	0,17	50
T <sub>7</sub>	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 caracterizați pentru a avea termeni de comparație au fost luați în studiu și 4 tribloccopolimeri obținuți de la Prof. Yilgor, Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, Koc University, Istanbul, Turkey<sup>[27]</sup>, cu următoarele mase moleculare: 2000-3000-2000 (T<sub>1</sub>), 3000-5000-3000 (T<sub>2</sub>), 10000-5000-10000 (T<sub>3</sub>) și 10000-10000-10000 (T<sub>4</sub>).

Acești tribloc copolimeri au fost obținuți prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei, utilizând oligomeri siloxanici cu grupe hidroxi-alchil terminale ca inițiator și monomer, în prezența octanoatului de staniu ca și catalizator<sup>[27]</sup>.

### II.1.1.3. SINTEZA BLOCCOPOLIMERILOR STEA (PCL)<sub>2</sub> – PDMS

Sinteza tribloccopolimerilor stea s-a realizat prin polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -Cl, utilizându-se în acest caz un PDMS dihidroxifuncționalizat la unul din capetele lanțului [PDMS-(OH)<sub>2</sub>]. Drept catalizator s-a preferat utilizarea octanoatului de staniu în locul trietilaluminului datorită împiedicărilor sterice ce apar ca urmare a prezenței celor două grupări hidroxil, responsabile de formarea complexului metalic, în poziția  $\beta$ , ceea ce poate inhiba parțial polimerizarea caprolactonei. Mecanismul reacției de sinteză și tehnica de lucru sunt similare cu cele din cazul dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS. Prima etapă, de inițiere are loc la 110 ° C, timp de 1 oră iar a doua etapă, cea de propagare are loc la 110 ° C, timp de 8 ore.

S-au sintetizat 3 tribloccopolimeri stea (S<sub>1</sub>-S<sub>3</sub>) cu lungimi variate ale blocurilor de PCL, cantitățile de reactivi folosite în aceste sinteze fiind prezentate în tabelul II.3.

Tabelul II.3. Cantități de reactivi folosite la sinteza bloccopolimerilor stea (PCL)<sub>2</sub> – PDMS

Codul copolimerului (M <sub>PCL*</sub> ) <sub>2</sub> -M <sub>PDMS**</sub>		PDMS-(OH) <sub>2</sub>			ε-CL			Sn(Oct) <sub>2</sub>		Toluen (ml)
		n (x10 <sup>-3</sup> mol)	m (g)	V (ml)	n (mol)	m (g)	V (ml)	n (x10 <sup>-4</sup> mol)	V (ml)	
S <sub>1</sub>	(2500) <sub>2</sub> -3200	7,812	2,5	2,6	0,0343	3,923	3,64	1,5625	0,05	50
S <sub>2</sub>	(5000) <sub>2</sub> -3200	7,812	2,5	2,6	0,0687	7,847	7,29	1,5625	0,05	50
S <sub>3</sub>	(10000) <sub>2</sub> -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 sintetizați au fost caracterizați din punct de vedere al structurii chimice, masei moleculare și proprietăților termice folosind ca metode de caracterizare rezonanța magnetică nucleară (<sup>1</sup>H-RMN), cromatografia prin excluziune sterică (SEC), calorimetria diferențială (DSC), spectroscopia în infraroșu (IR), microscopia de forță atomică (AFM) și microscopia electronică de baleaj (SEM).

### II.1.2.1. CARACTERIZAREA PRIN REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ<sup>[204,205]</sup>

Spectroscopia <sup>1</sup>H-RMN a fost folosită în vederea confirmării structurii chimice a bloccopolimerilor sintetizați precum și pentru calcularea gradului de polimerizare ( $\overline{P}$ ), implicit a masei moleculare medii numerice (M<sub>n</sub>) a blocului de PCL.

Pentru o bună interpretare a spectrelor <sup>1</sup>H-RMN ale bloccopolimerilor s-au realizat și spectre <sup>1</sup>H-RMN pentru produșii de plecare: PDMS-OH (Figura II.1), HO-PDMS-OH (Figura II.2) PDMS-(OH)<sub>2</sub> (Figura II.3) și ε-CL (Figura II.4).

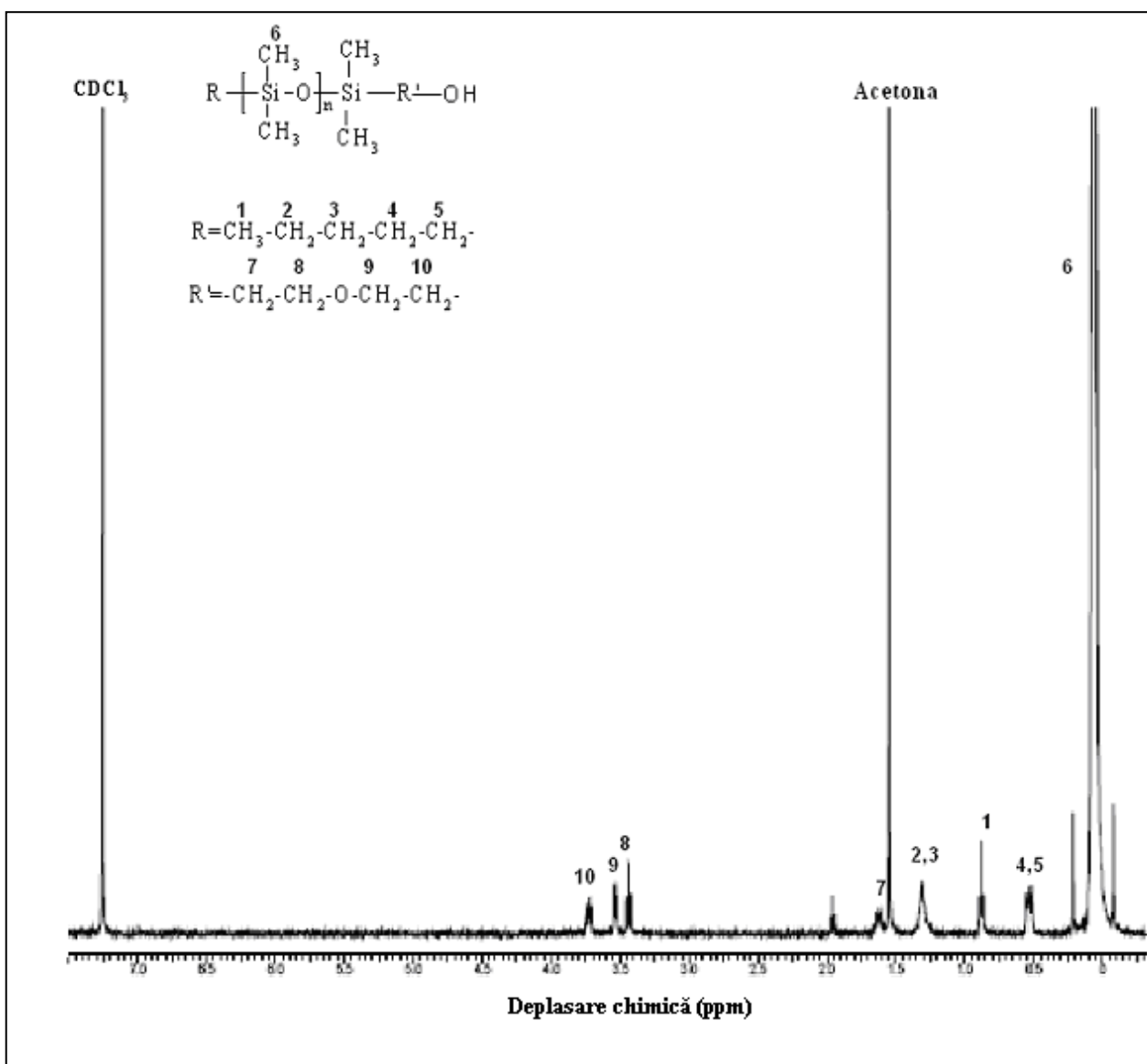


Fig. II.1. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN pentru PDMS-OH

Atribuirea peak-urilor pentru PDMS-OH, așa cum reiese din figura II.1, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 0,85 (t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ); 2. 1,32 (m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ); 3. 1,32 (m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ); 4. 0,52 (m,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ); 5. 0,52 (m,  $\text{-Si-CH}_2\text{-}$ ); 6. 0,07(m,  $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ ); 7. 1,56 (m,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ); 8. 3,43 (t,  $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ); 9. 3,51 (d,  $\text{-O-CH}_2\text{-}$ ); 10. 3,74 (t,  $\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

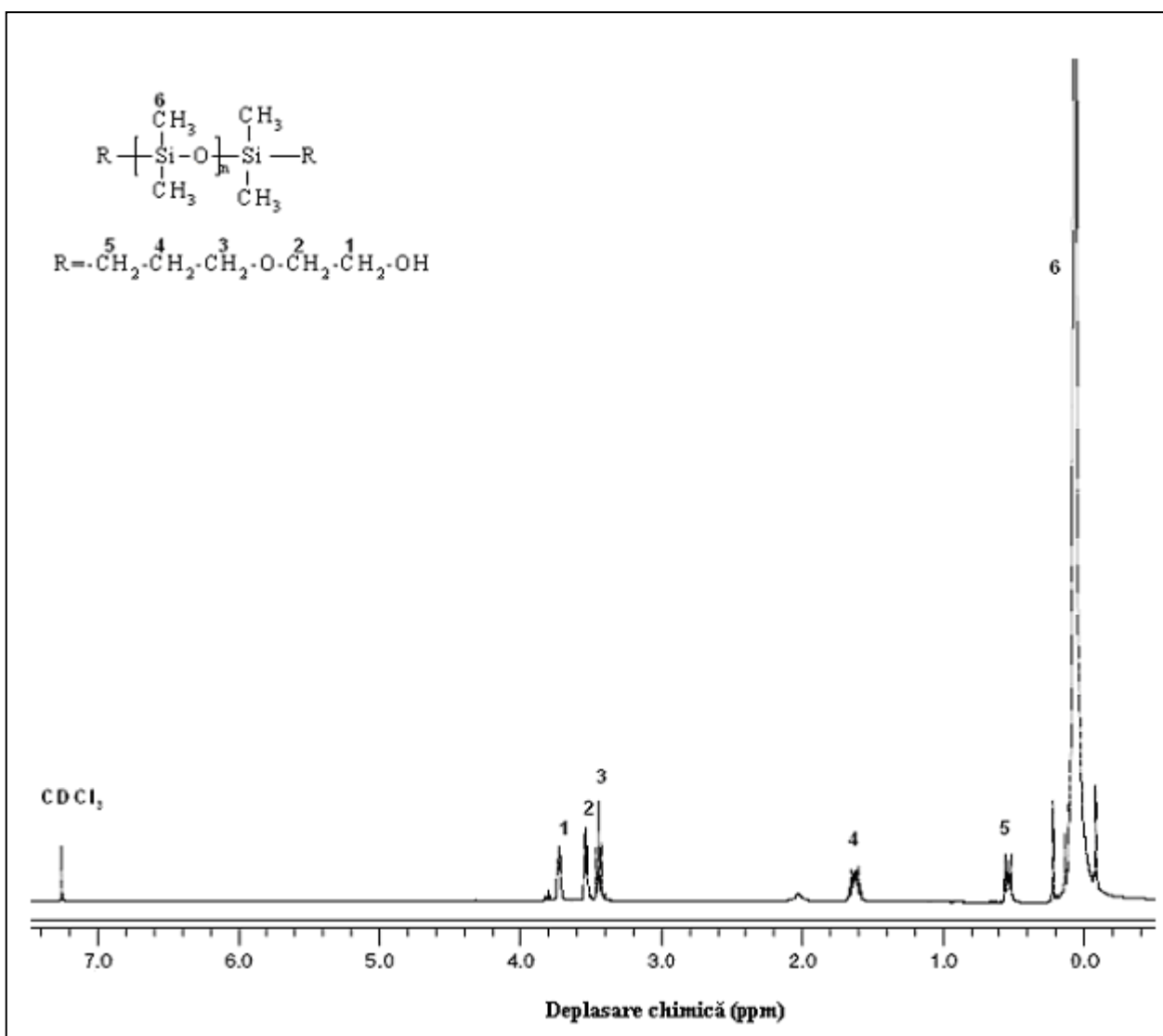


Fig. II.2. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN pentru HO-PDMS-OH

Atribuirea peak-urilor pentru HO-PDMS-OH, așa cum reiese din figura II.2, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,74 (t,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ); 2. 3,54 (d,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 3. 3,44 (t,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ); 4. 1,62 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 5. 0,55 (m,  $-\text{Si}-\text{CH}_2-$ ); 6. 0,07 (m,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ).

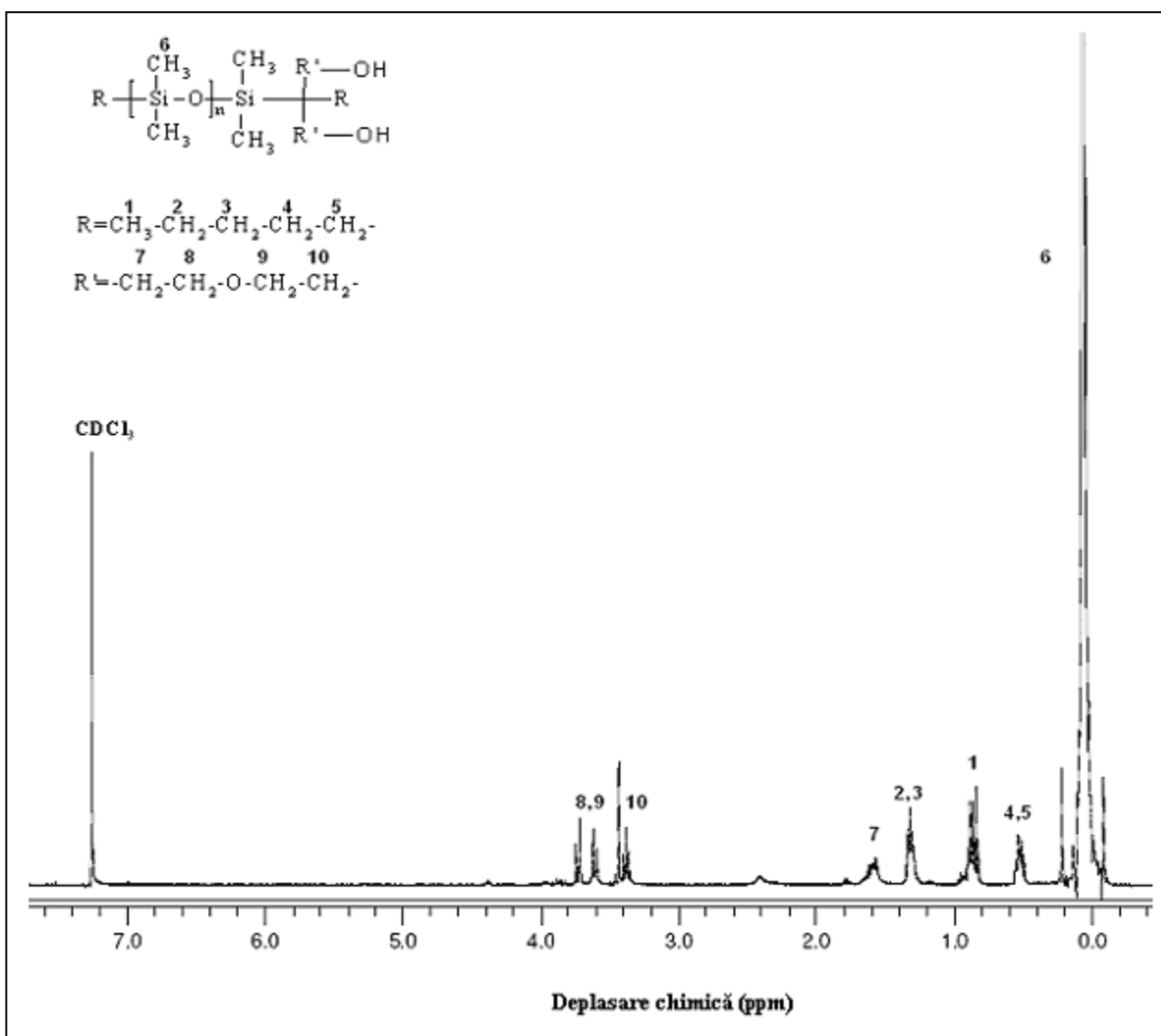


Fig. II.3. Spectru <sup>1</sup>H-RMN pentru PDMS-(OH)<sub>2</sub>

Atribuirea peak-urilor pentru PDMS-(OH)<sub>2</sub>, așa cum reiese din figura II.3, este următoarea (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1. 0,85 (m,  $\underline{\text{CH}_3}$ -CH<sub>2</sub>-), 2. 1,32 (m, CH<sub>3</sub>- $\underline{\text{CH}_2}$ -), 3. 1,32 (m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-  $\underline{\text{CH}_2}$ -), 4. 0,52 (m, -CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH<sub>2</sub>-), 5. 0,52 (m, -Si- $\underline{\text{CH}_2}$ -), 6. 0,07 (m, -Si ( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>2</sub>-), 7. 1,56 (m, - $\underline{\text{CH}_2}$ -CH<sub>2</sub>-O-), 8. 3,74 (d, - $\underline{\text{CH}_2}$ -O-), 9. 3,74 (d, -O- $\underline{\text{CH}_2}$ -), 10. 3,43 (t, - $\underline{\text{CH}_2}$ -OH).

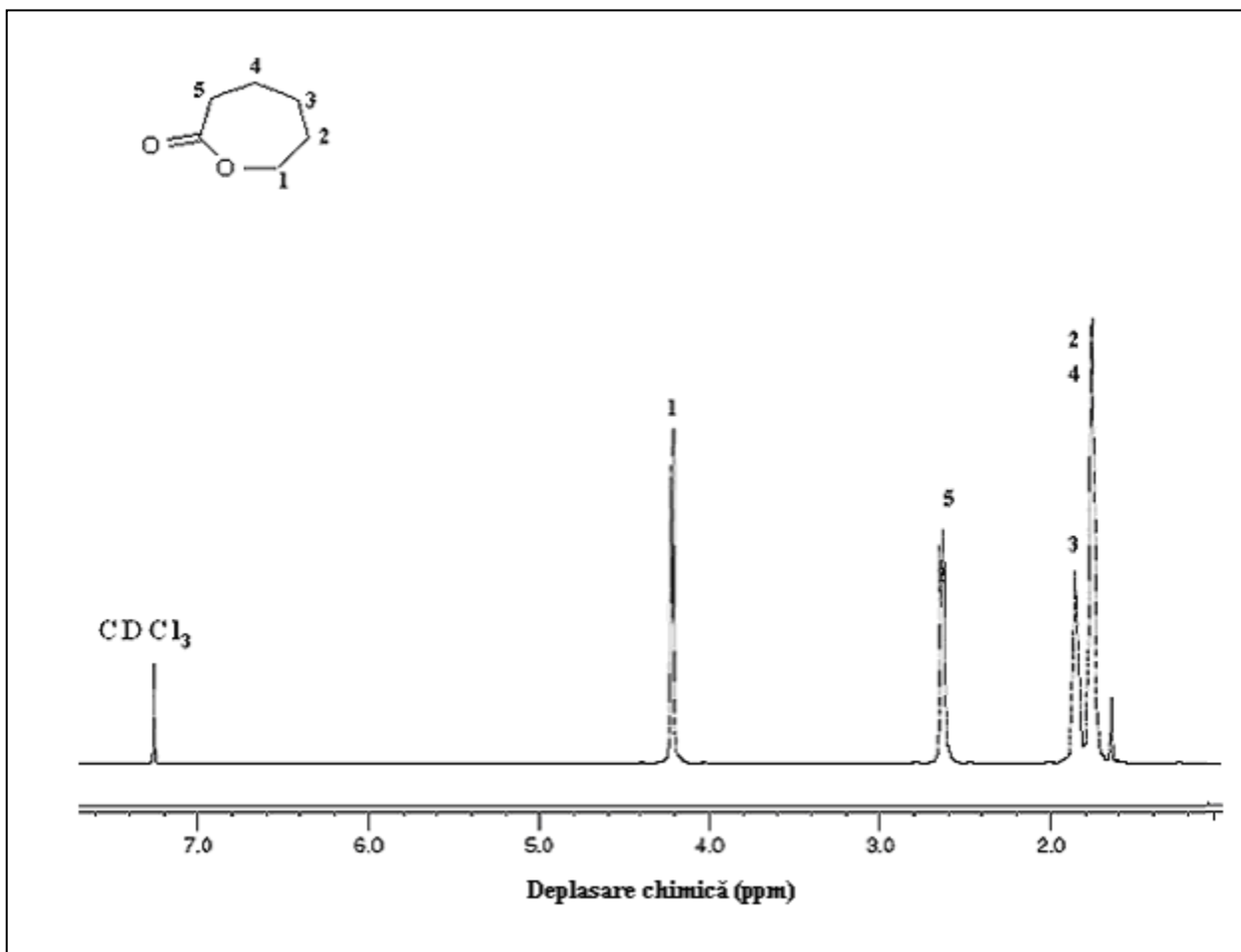


Fig. II.4. Spectru <sup>1</sup>H-RMN pentru ε-CL

Atribuirea peak-urilor pentru ε-CL, așa cum reiese din figura II.4, este următoarea (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1. 4,22 (t, -CH<sub>2</sub>-O-), 2. 1,75 (m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 3. 1,85 (m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4. 1,75 (m, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5. 2,63 (-t, CO-CH<sub>2</sub>-).

Exemple de spectre <sup>1</sup>H-RMN pentru copolimerii bloc sintetizați sunt prezentate în figurile II.5- II.8. Dacă se ia pentru început în considerare doar spectrul unui diblocopolimer (Figura II.5) se constată atât prezența peak-urile caracteristice protonilor corespunzători PDMS de plecare cât și peak-urile caracteristice protonilor corespunzători caprolactonei, ceea ce dovedește formarea structurilor dorite. Pentru toți blocopolimerii sintetizați s-au observat aceleași aluri ale spectrelor <sup>1</sup>H-RMN.



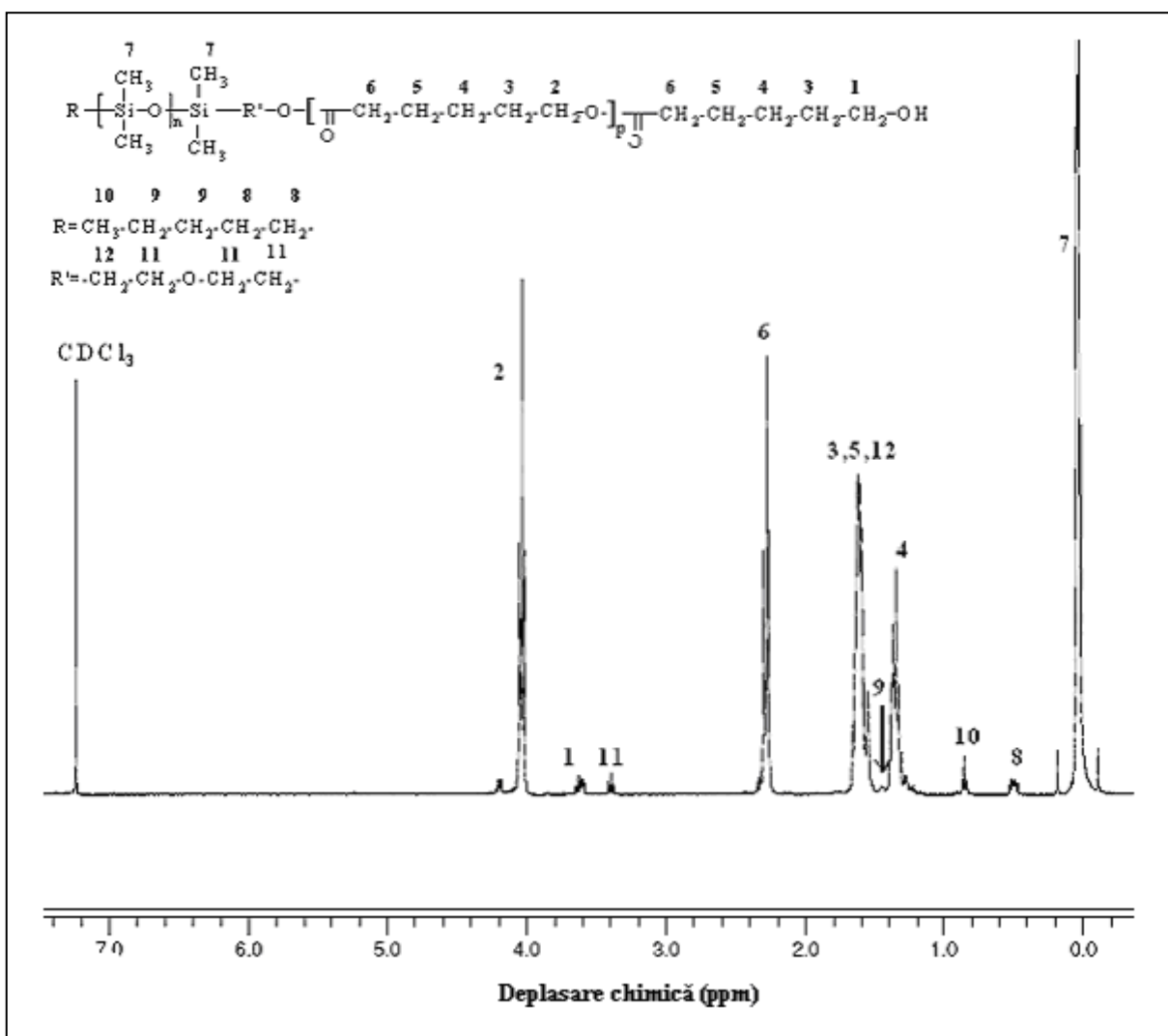


Fig. II.5. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN caracteristic pentru dibloccopolimerul  $D_5$

Atribuirea peak-urilor pentru dibloccopolimerul  $D_5$ , așa cum reiese din figura II.5, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,63 (t,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2. 4,06 (t,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 3. 1,62 (m,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4. 1,42 (m,  $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 5. 1,62 (m,  $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 6. 2,30 (t,  $-\text{CO-CH}_2\text{-}$ ), 7. 0,07 (m,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ), 8. 0,53 (m,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 9. 1,48 (m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ), 10. 0,88 (m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ), 11. 3,42 (m,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 12. 1,62 (m,  $-\text{Si-CH}_2\text{-}$ ).

Pentru spectrele tribloccopolimerilor liniari și bloccopolimerilor stea se observă aceleași peak-uri caracteristice; ceea ce le deosebește este intensitatea peak-urilor corespunzătoare protonilor blocului de PCL, aceasta fiind în corelație cu masa moleculară vizată.

Pentru calcularea gradului de polimerizare s-au luat în considerare peak-urile  $I_2$ , caracteristic grupării  $-\text{CH}_2\text{-O-}$  din blocul de PCL și  $I_7$ , caracteristic grupării  $\text{CH}_3\text{-}$  din blocul de

PDMS. Gradul de polimerizare al blocului de PDMS (n), același cu cel folosit în sinteză, obținut prin <sup>1</sup>H-RMN este 64. Ca urmare vom avea 6n+6=390 protoni ce corespund integralei peak-ului I<sub>7</sub>. Pentru a obține valoarea ce corespunde unui proton se împarte suprafața integralei corespunzătoare peak-ului I<sub>7</sub> la numărul total de protoni și ca urmare vom avea  $\frac{7,4717}{390} = 0,019158$ . Integrala peak-ului I<sub>2</sub> este 1,0000, ca urmare raportul  $\frac{1,000}{0,019158} = 52,19 \approx 52H$  reprezintă numărul de protoni corespunzători acestei integrale. Acest număr de protoni corespunde la 26 grupe CH<sub>2</sub>. Ca urmare p-1=26, p=27, deci gradul de polimerizare al blocului PCL este 27 iar M<sub>n</sub> (PCL) = 27 x 114,14 = 3081,78.

Calculare similare au fost făcute pentru toți blocopolimerii analizați rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul II.4.

Tabelul II.4. Caracteristicile diferiților blocopolimeri analizați

Bloc copolimer	$\overline{GP}$ PCL teoretic	M <sub>n</sub> PCL teoretic	$\overline{GP}$ PCL ( <sup>1</sup> H-RMN)	M <sub>n</sub> PCL ( <sup>1</sup> H-RMN)	M <sub>n</sub> PDMS	M <sub>n</sub> copolimer ( <sup>1</sup> H-RMN)
<b>D<sub>1</sub></b>	4	500	4	500	4900 <sup>a)</sup>	5400
<b>D<sub>2</sub></b>	9	1000	6	700	4900 <sup>a)</sup>	5600
<b>D<sub>3</sub></b>	18	2000	18	2100	4900 <sup>a)</sup>	6700
<b>D<sub>4</sub></b>	27	3000	27	3100	4900 <sup>a)</sup>	8000
<b>D<sub>5</sub></b>	40	5000	46	5200	4900 <sup>a)</sup>	10100
<b>D<sub>6</sub></b>	62	7000	64	7300	4900 <sup>a)</sup>	12200
<b>D<sub>7</sub></b>	88	10000	92	10500	4900 <sup>a)</sup>	15400
<b>T<sub>1</sub></b>	36	4000	37	4200	3000 <sup>b)</sup>	7200
<b>T<sub>2</sub></b>	52	6000	53	6000	5000 <sup>b)</sup>	10900
<b>T<sub>3</sub></b>	157	20000	157	17800	5000 <sup>b)</sup>	22900
<b>T<sub>4</sub></b>	178	20000	179	20400	10000 <sup>b)</sup>	30400
<b>T<sub>5</sub></b>	24	2800	25	2800	5600 <sup>a)</sup>	8400
<b>T<sub>6</sub></b>	49	5600	50	5700	5600 <sup>a)</sup>	11300
<b>T<sub>7</sub></b>	98	11200	102	11700	5600 <sup>a)</sup>	17300
<b>S<sub>1</sub></b>	44	5000	48	5500	3200 <sup>a)</sup>	8700
<b>S<sub>2</sub></b>	78	9000	79	9000	3200 <sup>a)</sup>	12200
<b>S<sub>3</sub></b>	175	20000	182	20800	3200 <sup>a)</sup>	24000

<sup>a)</sup> Determinată prin <sup>1</sup>H-RMN

<sup>b)</sup> Conform Yilgor [27]

Aceste calcule au permis obținerea gradelor de polimerizare, implicit a maselor moleculare ale blocului PCL din blocopolimerii analizați, valorile obținute fiind apropiate de

cele teoretice fapt ce confirma conversia totală a  $\epsilon$ -CL și caracterul controlat al polimerizării anionice coordinative cu deschidere de ciclu a  $\epsilon$ -CL.

Analizând comparativ intensitatea semnalelor corespunzătoare protonilor din unitățile structurale aparținând blocului de PCL se constată că pentru toți blocopolimerii analizați (dibloc, tribloc liniari și stea) intensitatea relativă a rezonanțelor specifice crește odată cu creșterea masei moleculare. Aceasta constituie o dovadă că, odată cu creșterea proporției de monomer din amestecul de reacție crește și proporția de încorporare a monomerului în blocopolimerii rezultați. Pentru a demonstra această afirmație, în figurile II.6 - II.8 sunt prezentate comparativ spectre  $^1\text{H}$ -RMN ale unor copolimeri dibloc, tribloc liniari și stea sintetizați. În aceste spectre se poate vedea cu ușurință că intensitatea peak-urilor corespunzătoare blocului de policaprolactonă crește odată cu creșterea masei moleculare a acestuia.

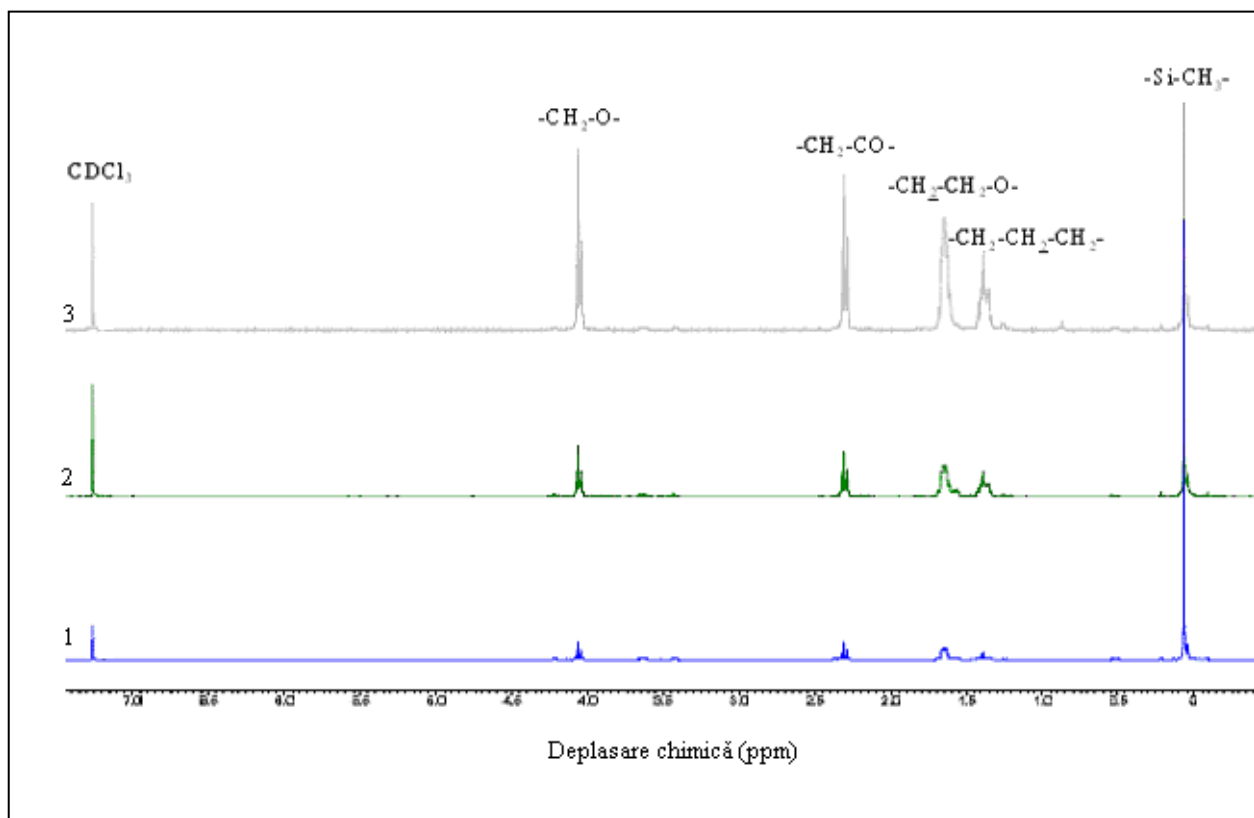


Fig. II.6. Spectre  $^1\text{H}$ -RMN caracteristice pentru diblocopolimerii  $D_4$  (1),  $D_5$  (2),  $D_7$  (3) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

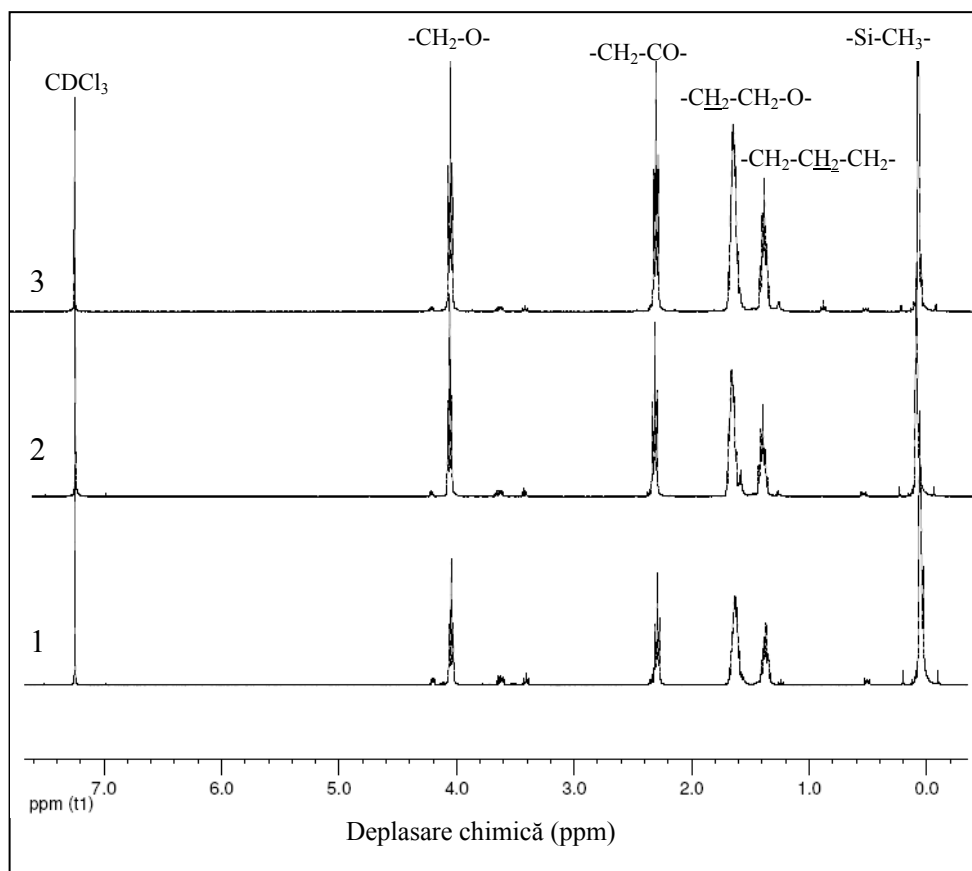


Fig. II.7. Spectre  $^1\text{H}$ -RMN caracteristice pentru tribloccopolimerii liniari  $T_5(1)$ ,  $T_6(2)$ ,  $T_7(3)$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

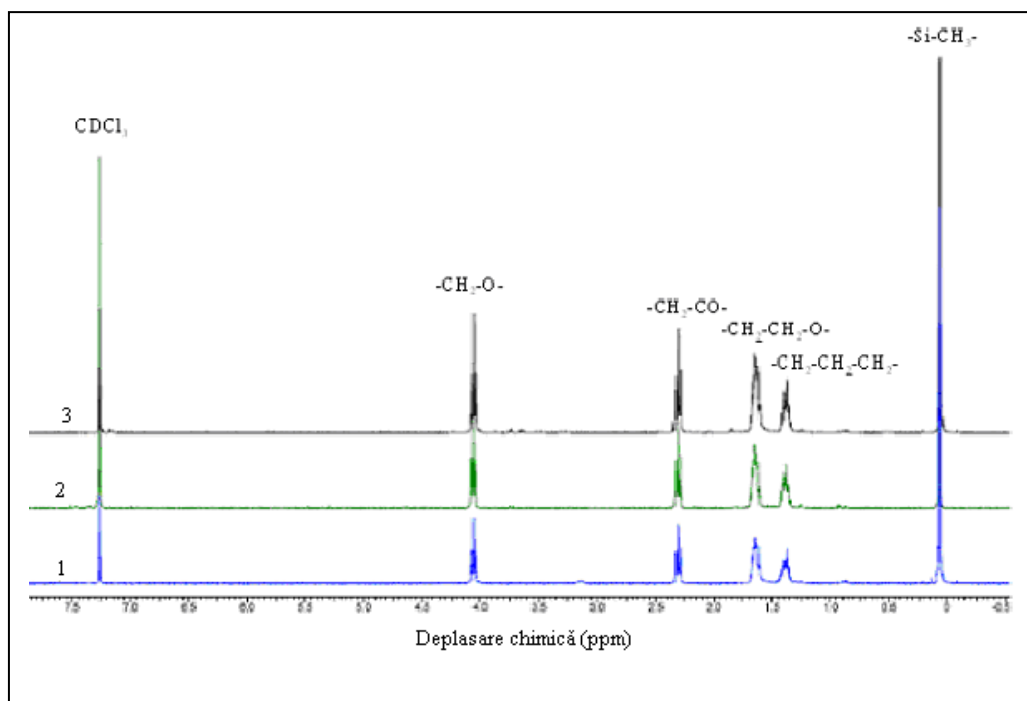


Fig. II.8. Spectre  $^1\text{H}$ -RMN caracteristice pentru tribloccopolimerii stea  $S_1(1)$ ,  $S_2(2)$ ,  $S_3(3)$ , ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

### II.1.2.2. CARACTERIZAREA PRIN CROMATOGRAFIE PRIN EXCLUZIUNE STERICĂ (SEC)<sup>[206]</sup>

Cromatografia prin exclusiune sterică a fost folosită pentru determinarea masei moleculare și distribuției maselor moleculare (polidispersitatea) ale blocopolimerilor analizați. Indicele de polidispersitate ( $I_p$ ) a fost obținut prin împărțirea 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 obținute în urma analizelor SEC precum și de valorile scăzute ale indicelui de polidispersitate, în figurile II.9- II.11 fiind prezentate cromatograme SEC pentru câte unul din fiecare tipurile de blocopolimeri analizați.

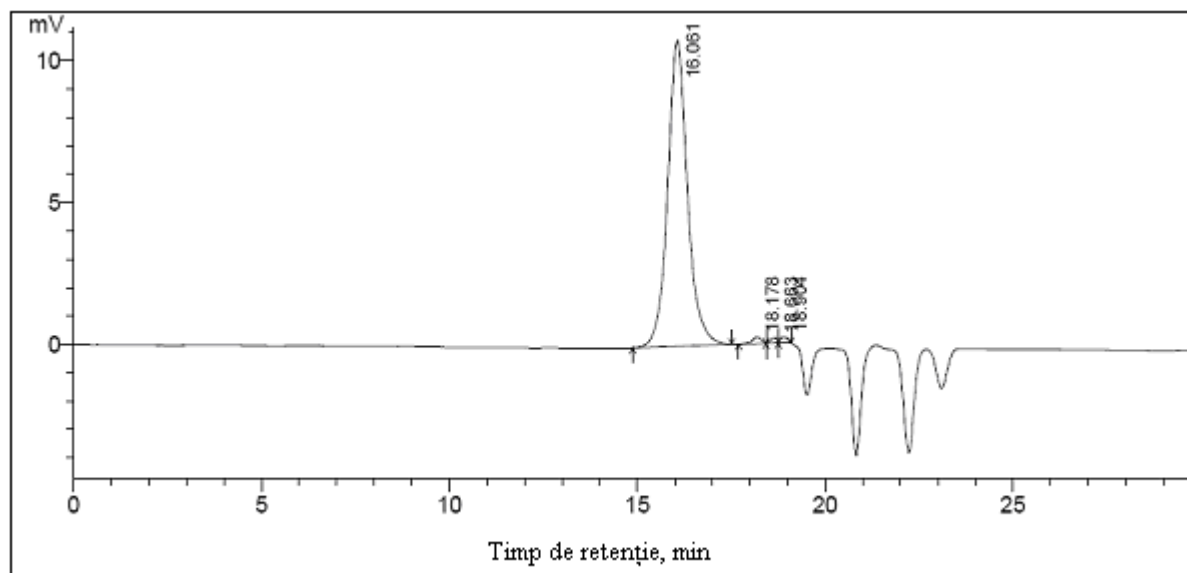


Fig. II.9. Cromatogramă SEC caracteristică diblocopolimerului  $D_3$  (Timp de retenție=17,508 min ;  $M_n=8405$  g/mol;  $M_w=9298$  g/mol; Indice de polidispersitate=1,10)

Valorile obținute pentru masele moleculare medii numerice cât și pentru indicii de polidispersitate ( $I_p$ ) sunt redată în tabelul II.5.

Pentru toți copolimerii sintetizați nu s-a observat prezența homopolimerului PDMS rezidual ceea ce demonstrează că participarea PDMS la reacția de inițiere este totală. Triblocopolimerii  $T_1$ - $T_4$ , sintetizați folosind drept catalizator octanoatul de staniu prezintă o

distribuție mai largă a maselor moleculare. Acest lucru poate fi explicat prin faptul ca octanoatul de staniu acționează atât ca inițiator în polimerizarea cu deschidere de ciclu a caprolactonei cât și ca un catalizator pentru reacții de interschimb <sup>[207]</sup>.

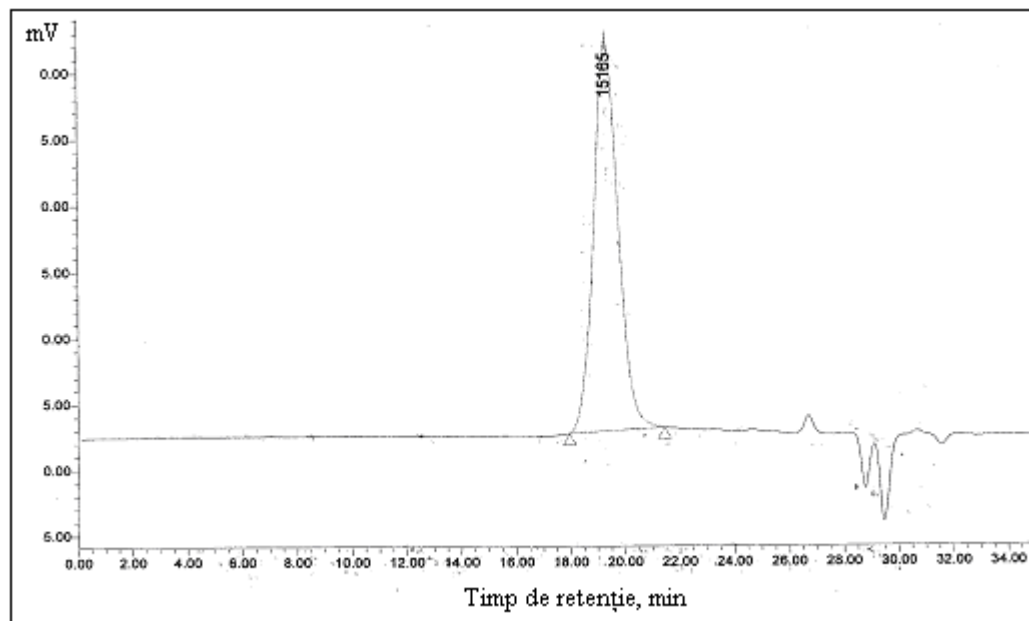


Fig.II.10. Cromatogramă SEC caracteristică triblocopolimerului  $T_4$  (Timp de retenție=19,281 min ;  $M_n=13042$  g/mol;  $M_w=15182$  g/mol; Indice de polidispersitate=1,91)

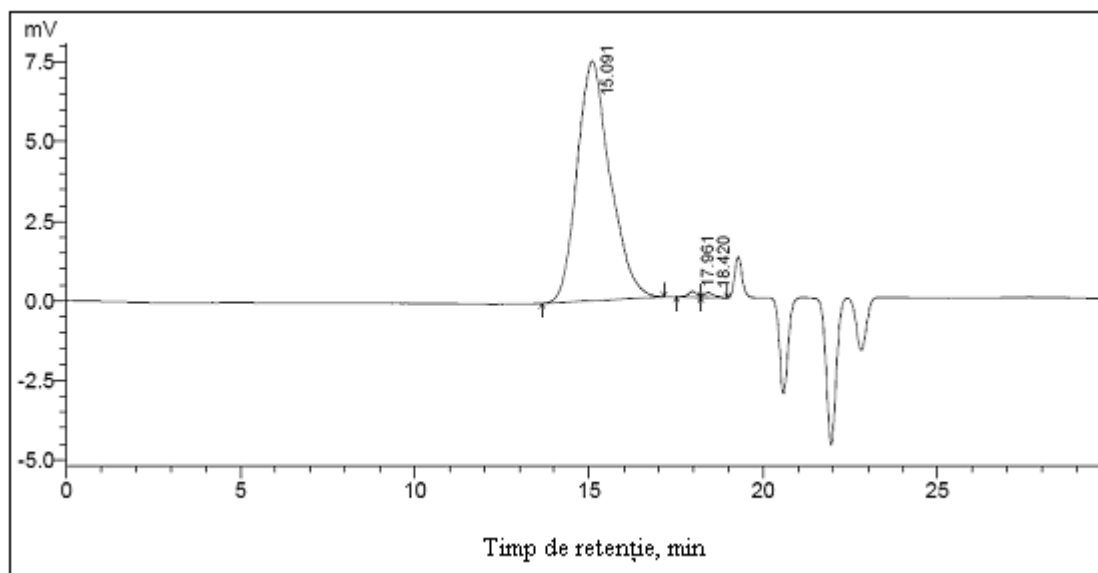


Fig.II.11. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului stea  $S_3$  (Timp de retenție=17,142 min ;  $M_n=20868$  g/mol;  $M_w=27424$  g/mol; Indice de polidispersitate=1,31)

Tabelul II.5. Rezultate SEC referitoare la bloccopolimerii analizați

<b>Bloccopolimer</b>	$M_n$ copolimer ( <sup>1</sup> H-RMN)	$M_n$ copolimer (SEC)	<b>Ip</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	5400	5700	1.08
<b>D<sub>2</sub></b>	5600	6200	1.22
<b>D<sub>3</sub></b>	6700	8400	1.10
<b>D<sub>4</sub></b>	8000	13000	1.16
<b>D<sub>5</sub></b>	10100	10100	1.17
<b>D<sub>6</sub></b>	12200	16400	1.12
<b>D<sub>7</sub></b>	15400	15600	1.14
<b>T<sub>1</sub></b>	7200	7900	1.81
<b>T<sub>2</sub></b>	10900	6600	1.95
<b>T<sub>3</sub></b>	22900	14700	1.76
<b>T<sub>4</sub></b>	30400	16200	1.91
<b>T<sub>5</sub></b>	8400	7600	1.35
<b>T<sub>6</sub></b>	11300	14700	1.28
<b>T<sub>7</sub></b>	17300	18800	1.26
<b>S<sub>1</sub></b>	8700	13600	1.21
<b>S<sub>2</sub></b>	12200	17200	1.23
<b>S<sub>3</sub></b>	24000	20900	1.31

### II.1.2.3. CARACTERIZAREA PRIN CALORIMETRIE DIFERENTIALĂ (DSC)<sup>[208,209]</sup>

Calorimetria diferențială a fost folosită pentru a stabili influența structurii (tipul de bloccopolimer și mărimea blocurilor de PCL) bloccopolimerilor asupra caracteristicilor termice (temperatura de vitrifiere, temperatura și entalpia de topire) și 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<sup>-1</sup>.

În figurile II.12-II.16 sunt prezentate diagramele DSC pentru homopolimerii PCL (M<sub>n</sub>=10000), PDMS-OH (M<sub>n</sub>=4900) și câte unul din fiecare tipurile de bloccopolimeri analizați.

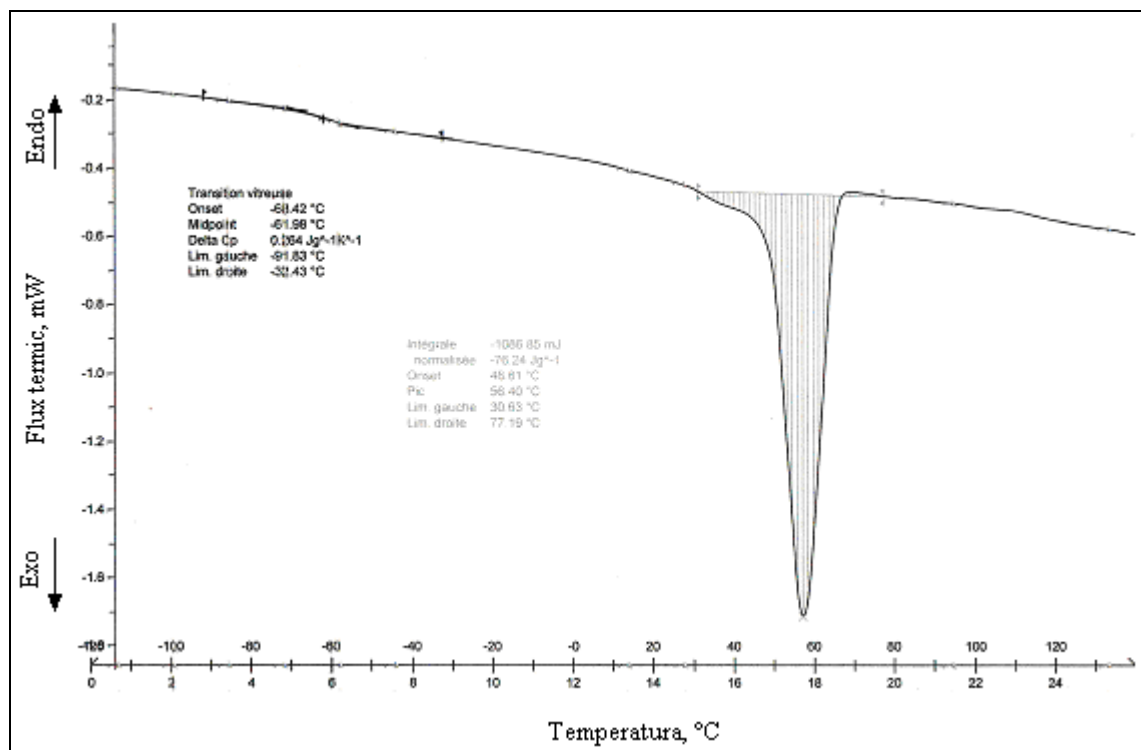


Fig. II.12. Diagrama DSC pentru PCL

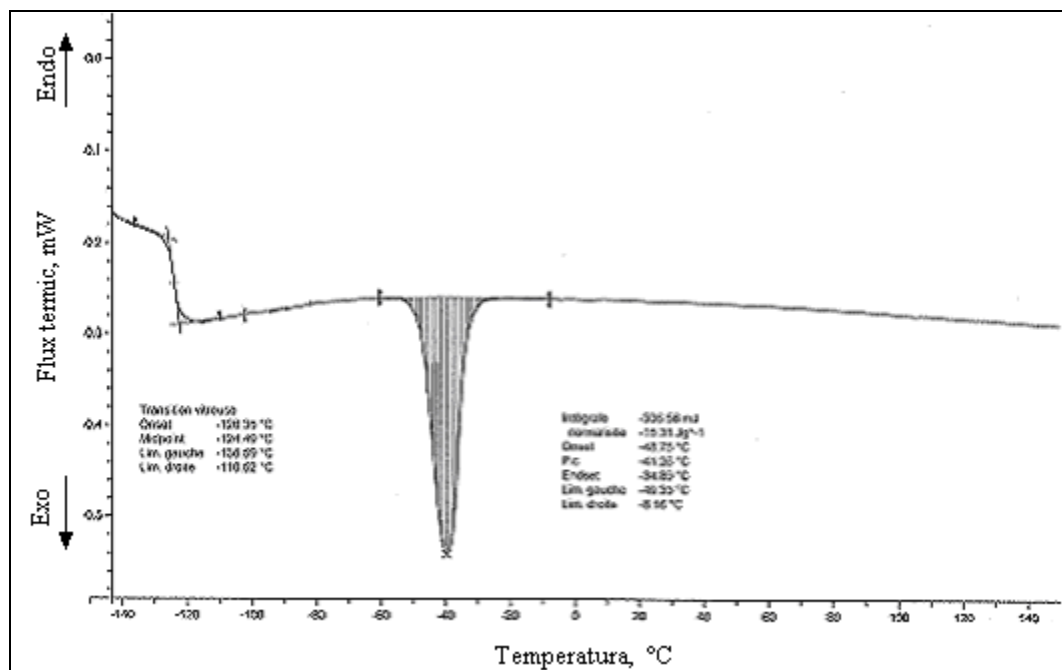


Fig. II.13. Diagrama DSC pentru PDMS-OH



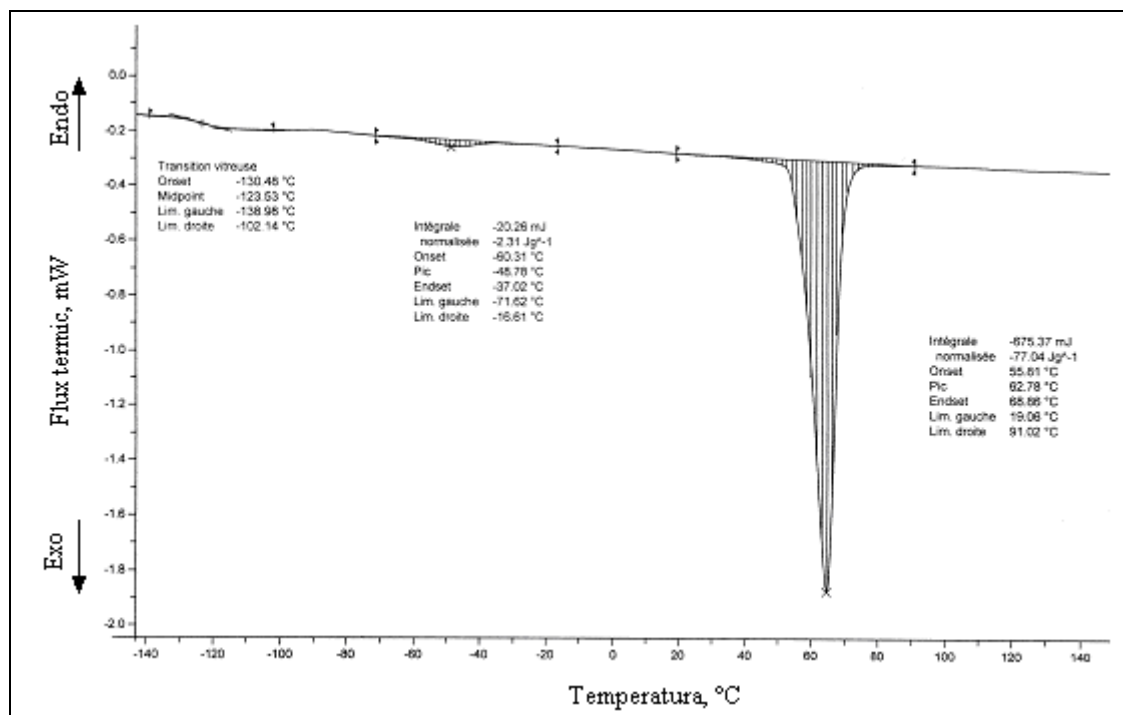


Fig. II.14. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul  $D_7$

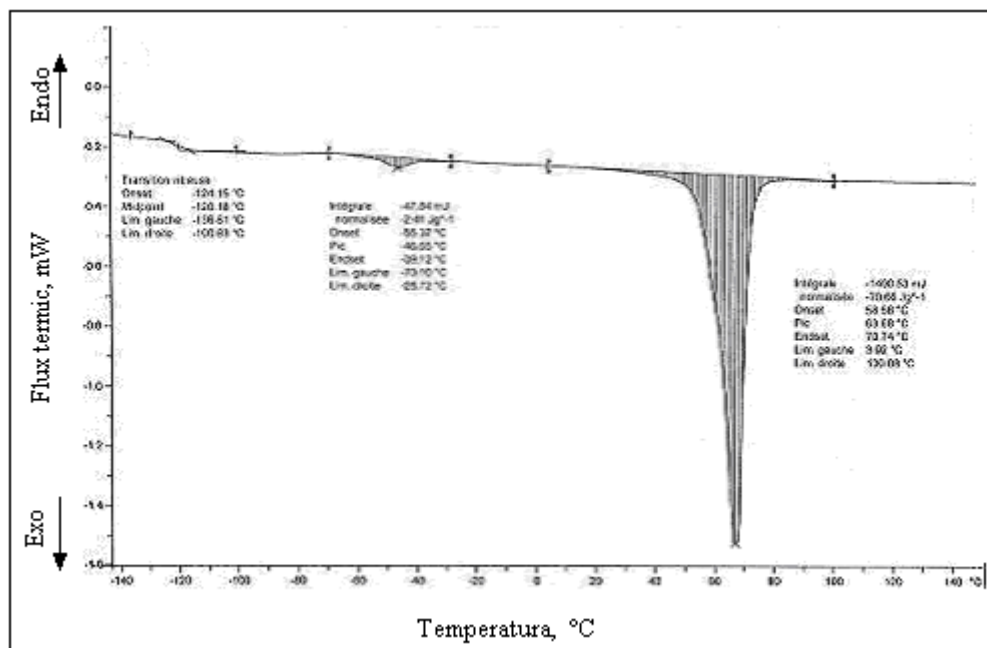


Fig. II.15. Diagrama DSC pentru tribloccopolimerul  $T_2$

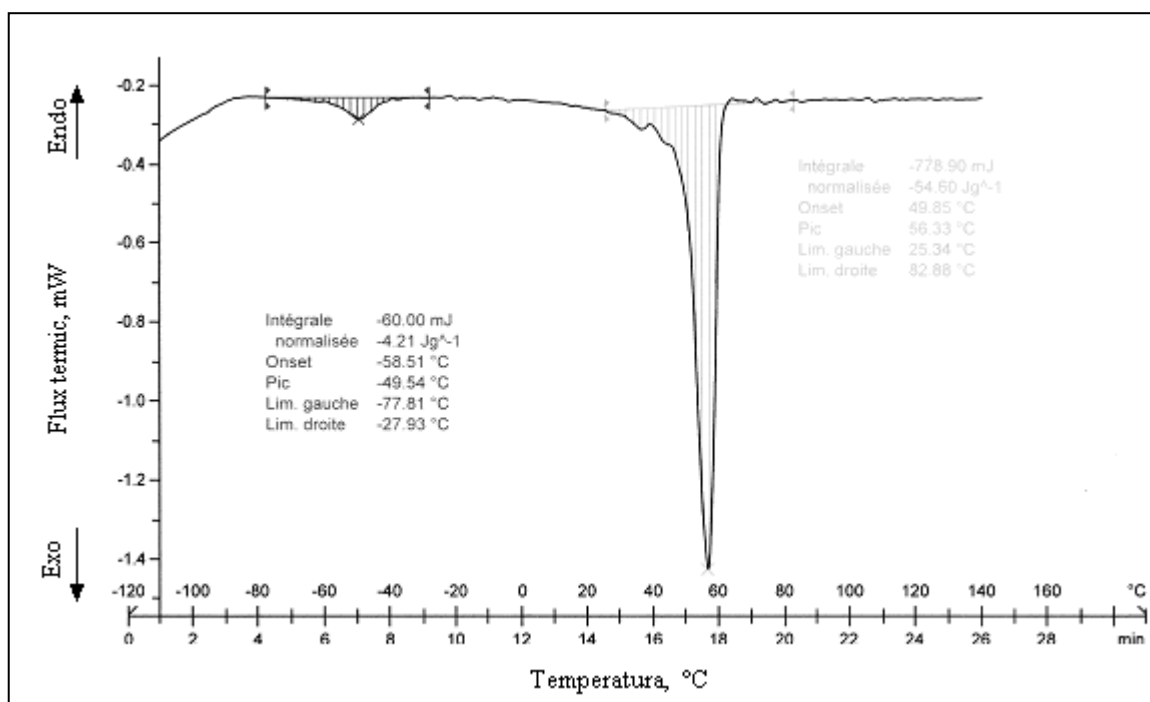


Fig. II.16. Diagrama DSC pentru blocopolimerul stea  $S_1$

Temperatura de vitrifiere a fost determinată din poziția punctului de inflexiune a diagramelor DSC. Poziția peak-urilor endoterme din aceste termograme corespunde temperaturii de topire iar suprafața peak-urilor oferă informații asupra entalpiei de topire<sup>[210]</sup>.

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  $-61,98^{\circ}\text{C}$ , temperatura de topire a structurilor cristaline fiind de  $56,4^{\circ}\text{C}$ . Aceste caracteristici ale PCL sunt în bună concordanță cu valorile menționate în literatură ( $T_g = -60^{\circ}\text{C}$  și  $T_t = 55^{\circ}\text{C}$ )<sup>[211]</sup>.

Diagrama DSC din figura II.13 înregistrată pentru PDMS în domeniul de temperatură  $-150$ - $140^{\circ}\text{C}$ , indică pentru acest polimer o temperatură de vitrifiere de  $-124,4^{\circ}\text{C}$  și o temperatura de topire de  $-41,25^{\circ}\text{C}$ . La temperatura mediului ambiant PDMS se prezintă în stare lichidă. Și aceste valori ale temperaturilor caracteristice ale PDMS sunt în bună concordanță cu valorile menționate în literatură pentru polimeri de acest tip ( $T_g = -127^{\circ}\text{C}$  și  $T_t = -34^{\circ}\text{C}$ )<sup>[212]</sup>.

Diagramele DSC din figurile II.14-II.16, înregistrate pentru câte un blocopolimer din fiecare din cele trei tipuri de blocopolimeri analizați, evidențiază o morfologie complexă a acestora.

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

Faptul că atât pentru temperaturile de vitrifiere cât și pentru temperaturile de topire ale structurilor cristaline corespunzătoare blocopolimerilor nu se observă decât valori apropiate de cele înregistrate pentru homopolimeri constituie o dovadă a influenței blocurilor vecine asupra modului de aranjare în structuri ordonate a diferitelor blocuri din structura blocopolimerilor PDMS-PCL și că această influență este diferită în funcție de tipul blocopolimerului.

Pentru a obține informații cât mai pertinente asupra caracteristicilor termice și morfologice, pentru toți blocopolimerii analizați 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 ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  și  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Pentru a vedea în ce măsură răcirea controlată și apoi reîncălzirea probelor influențează caracteristicile termice și morfologice ale blocopolimerilor, în figurile II.17-II.20 sunt prezentate diagramele DSC obținute pentru diblocopolimerul D<sub>4</sub>, pentru cele două cicluri de încălzire cu viteze de răcire diferite de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  și  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

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

Diagrame DSC asemănătoare au fost înregistrate pentru toți diblocopolimerii luați în studiu. Rezultatele obținute referitoare la blocurile de PCL sunt prezentate în tabelele II.6-II.9.

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

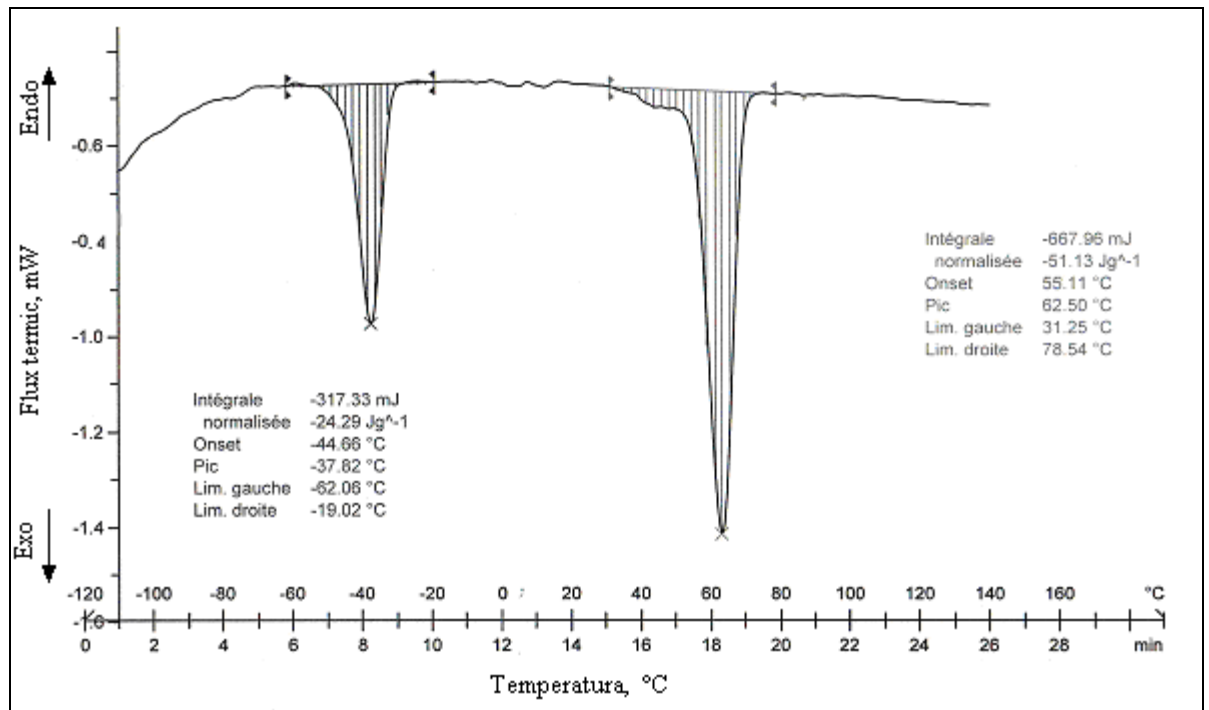


Fig. II.17. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul  $D_4$  corespunzătoare primului ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

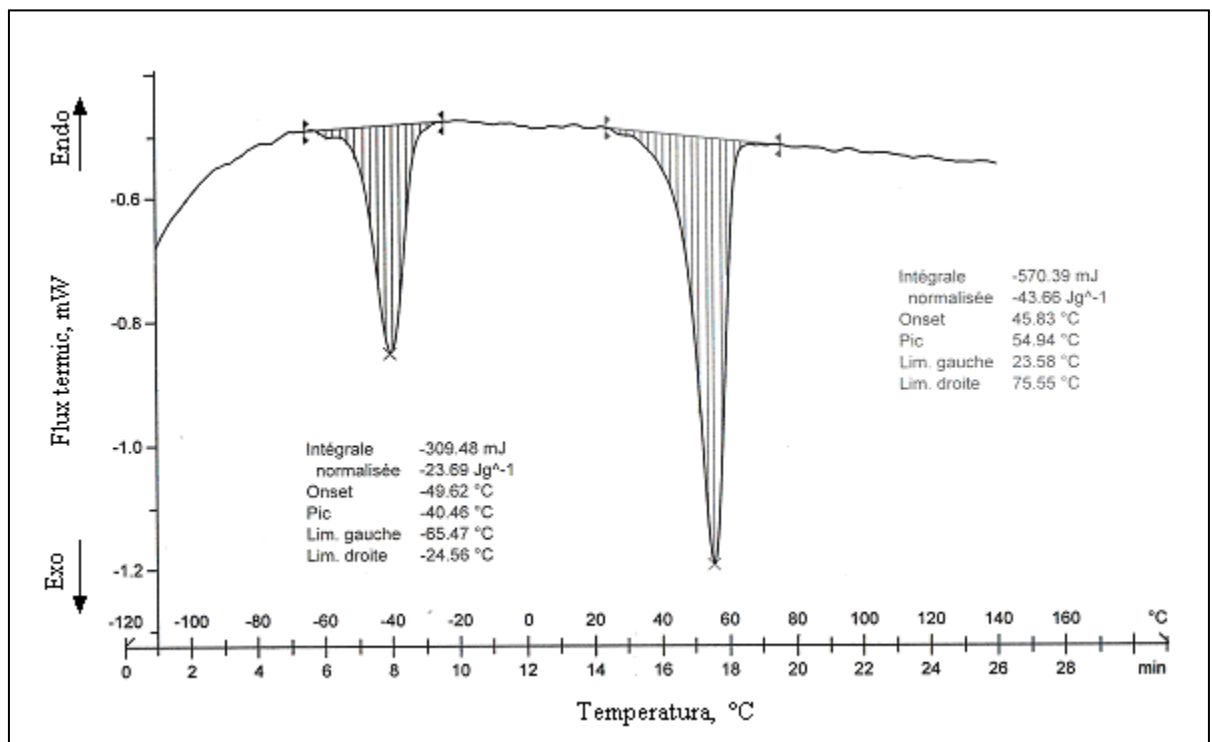


Fig. II.18. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul  $D_4$  corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

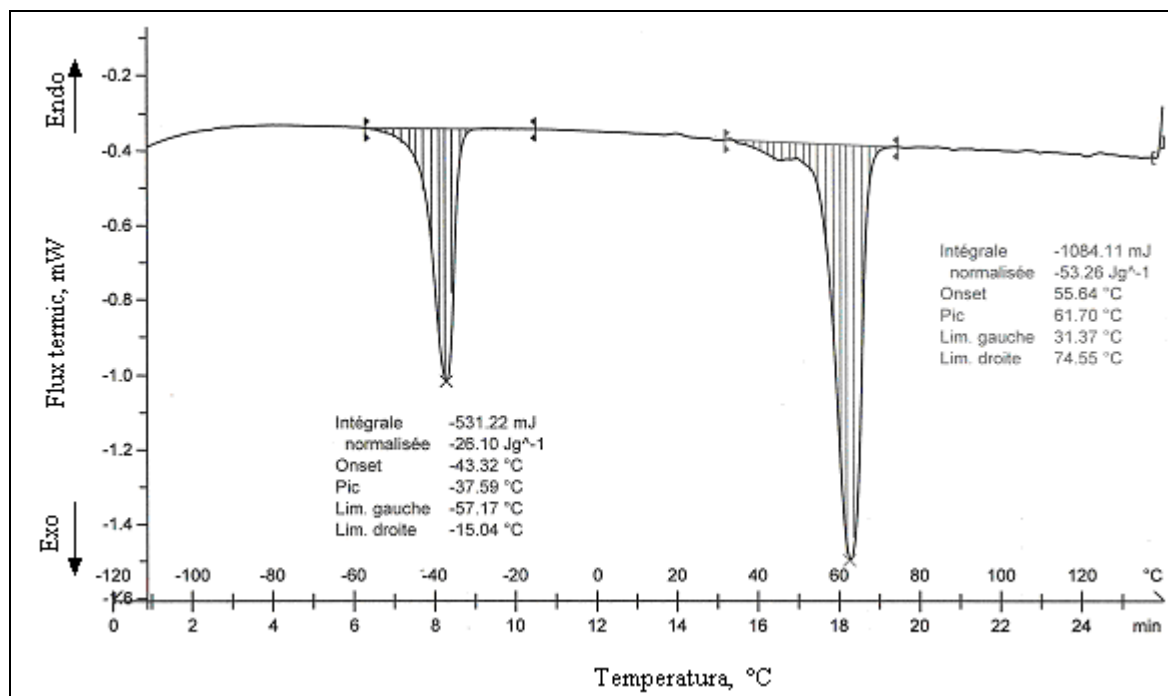


Fig. II.19. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul  $D_4$  corespunzătoare primului ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de 5 °C/min

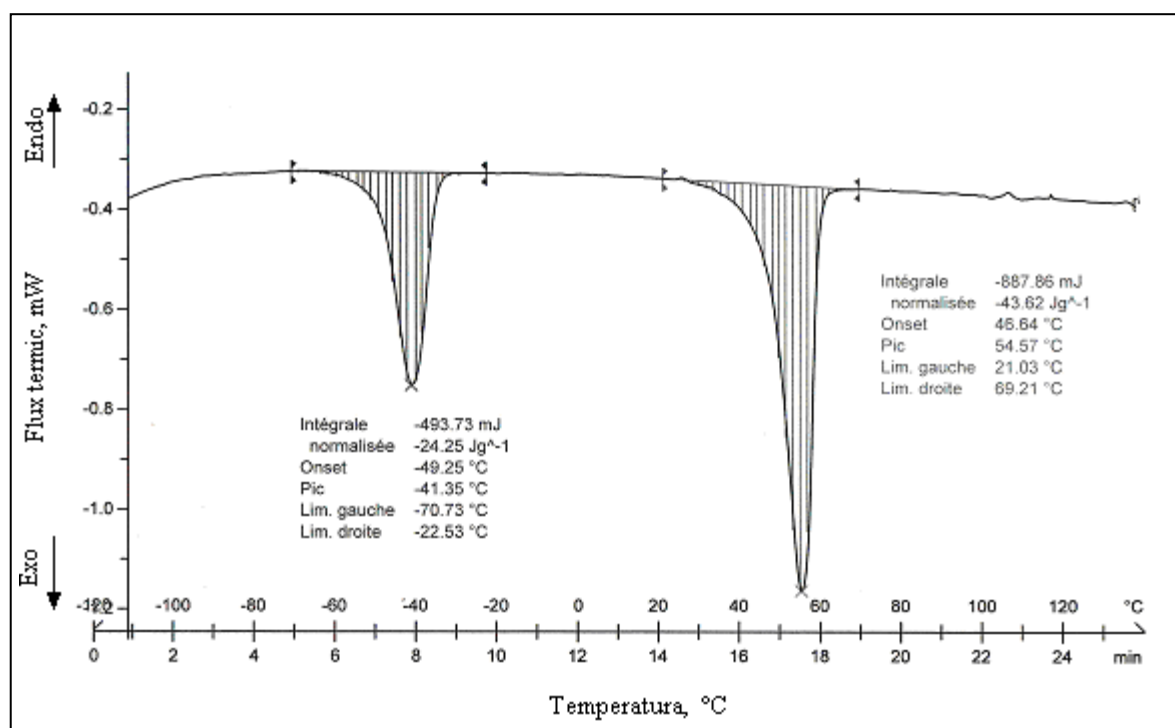


Fig. II.20. Diagrama DSC pentru dibloccopolimerul  $D_4$  corespunzătoare celui de-al doilea ciclu de încălzire, la o viteză de răcire de 5 °C/min

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

	%PCL	<b>T<sub>t</sub> (°C)</b> <b>I ciclu de încălzire</b>	<b>T<sub>t</sub> (°C)</b> <b>al II lea ciclu de încălzire</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	10,20	47,9	32,2
<b>D<sub>2</sub></b>	12,50	49,9	39,6
<b>D<sub>3</sub></b>	31,34	55,1	51,5
<b>D<sub>4</sub></b>	38,75	62,5	54,9
<b>D<sub>5</sub></b>	51,48	65,6	57,3
<b>D<sub>6</sub></b>	59,83	66,9	58,4
<b>D<sub>7</sub></b>	68,18	65,9	62,8

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

	%PCL	<b>T<sub>t</sub> (°C)</b> <b>I ciclu de încălzire</b>	<b>T<sub>t</sub> (°C)</b> <b>al II lea ciclu de încălzire</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	10,20	47,8	-
<b>D<sub>2</sub></b>	12,50	48,9	39,2
<b>D<sub>3</sub></b>	31,34	55,7	-
<b>D<sub>4</sub></b>	38,75	61,7	54,6
<b>D<sub>5</sub></b>	51,48	66,7	56,8
<b>D<sub>6</sub></b>	59,83	68,7	61,2
<b>D<sub>7</sub></b>	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 obținute din diagramele DSC înregistrate la primul ciclu de încălzire. Se apreciază că valorile mai mici ale temperaturilor de topire constatate în cazul celui de-al doilea ciclu de încălzire se datorează faptului că încălzirea din primul ciclu determină o îmbunătățire a gradului de amestecare a fazelor, fapt constatat și în cazul altor tipuri de bloccopolimeri <sup>[213]</sup>. Viteza de răcire nu are o influență sensibilă asupra temperaturilor de topire a blocurilor de PCL, fapt confirmat de valorile acestei caracteristici prezentate în tabelele II.8 și II.9.

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

	%PCL	T <sub>t</sub> (°C) 10 °C/min	T <sub>t</sub> (°C) 5°C/min
<b>D<sub>1</sub></b>	10,20	47,9	47,8
<b>D<sub>2</sub></b>	12,50	49,9	48,9
<b>D<sub>3</sub></b>	31,34	55,1	55,7
<b>D<sub>4</sub></b>	38,75	62,5	61,7
<b>D<sub>5</sub></b>	51,48	65,6	66,7
<b>D<sub>6</sub></b>	59,83	66,9	68,7
<b>D<sub>7</sub></b>	68,18	65,9	656

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

	%PCL	T <sub>t</sub> (°C) 10°C/min	T <sub>t</sub> (°C) 5°C/min
<b>D<sub>1</sub></b>	10,20	32,2	-
<b>D<sub>2</sub></b>	12,50	39,6	39,2
<b>D<sub>3</sub></b>	31,34	51,5	-
<b>D<sub>4</sub></b>	38,75	54,9	54,6
<b>D<sub>5</sub></b>	51,48	57,3	56,8
<b>D<sub>6</sub></b>	59,83	58,4	61,2
<b>D<sub>7</sub></b>	68,18	62,8	58,0

În cazul blocurilor de PDMS valorile temperaturilor de topire prezentate în tabelele II.10-II.13 evidențiază o influență mai complexă datorată atât celor două cicluri de încălzire cât și 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 obținute din diagramele DSC înregistrate după viteza de răcire de 10°C/min*

	% PDMS	T <sub>t</sub> (°C) I ciclu de încălzire	T <sub>t</sub> (°C) al II lea ciclu de încălzire
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	-38,4	-44,0
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	-36,0	-44,4
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	-37,4	-37,8
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	-37,8	-40,5
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	-40,7	-42,8
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	-45,8	-42,3
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	-	-48,7

Scăderea vitezei de răcire de la 10°C/min la 5°C/min face ca pentru toți blocopolimerii analizați temperaturile de topire corespunzătoare blocului PDMS obținute 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 obținute din diagramele DSC înregistrate după viteza de răcire de 5°C/min*

	% PDMS	T <sub>t</sub> (°C) I ciclu de încălzire	T <sub>t</sub> (°C) al II lea ciclu de încălzire
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	-47,8	-
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	-48,9	-17,8
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	-55,7	-
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	-61,7	-43,6
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	-66,7	-55,1
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	-68,7	-48,0
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	-65,6	-67,8

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

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



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

	% PDMS	T <sub>t</sub> (°C) 10 °C/min	T <sub>t</sub> (°C) 5°C/min
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	-38,4	-47,8
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	-36,0	-48,9
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	-37,4	-55,7
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	-37,8	-61,7
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	-40,7	-66,7
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	-45,8	-68,7
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	-47,2	-65,6

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

	%PDMS	T <sub>t</sub> (°C) 10°C/min	T <sub>t</sub> (°C) 5°C/min
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	-44,0	-
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	-44,4	-17,8
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	-37,8	-
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	-40,5	-43,6
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	-42,8	-55,1
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	-42,3	-48,0
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	-48,7	-67,8

Pe baza rezultatelor prezentate s-a considerat că pentru evidențierea mai corectă a influenței compoziției blocopolimerilor 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 lanțuri macromoleculare, favorizând astfel reorganizarea și formarea de cristale, de unde și apariția unei stări ordonate <sup>[214-216]</sup>.

În tabelul II.14 sunt prezentate temperaturile de topire, entalpiile de topire și gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS, respectiv PCL din blocopolimerii analizați.

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

Proba analizată	Conținutul, %		Temperatura de topire, °C		Entalpia de topire, Jg <sup>-1</sup>		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
<b>D<sub>1</sub></b>	89,80	10,20	-44,03	32,19	-41,18	-14,38	64,95	10,13
<b>D<sub>2</sub></b>	87,50	12,50	-44,37	39,56	-29,16	-17,61	45,99	12,40
<b>D<sub>3</sub></b>	68,65	31,34	-37,80	51,51	-27,94	-37,49	44,07	26,40
<b>D<sub>4</sub></b>	61,25	38,75	-40,46	54,94	-23,69	-43,66	37,36	30,75
<b>D<sub>5</sub></b>	48,51	51,48	-42,81	57,28	-17,92	-47,06	28,26	33,14
<b>D<sub>6</sub></b>	40,16	59,83	-42,30	58,40	-14,35	-53,09	22,63	37,39
<b>D<sub>7</sub></b>	31,81	68,18	-48,70	62,78	-10,73	-64,75	16,92	45,59
<b>T<sub>1</sub></b>	58,30	41,70	- 43,5	64,6	-14,9	-130,8	18,37	62,70
<b>T<sub>2</sub></b>	54,10	45,90	- 46,6	63,7	-5,8	-121,1	15,56	56,07
<b>T<sub>3</sub></b>	78,20	21,80	- 40,1	59,0	-24,3	-113,9	10,77	52,11
<b>T<sub>4</sub></b>	67,10	32,90	- 40,7	64,3	-30,0	-118,6	8,26	49,87
<b>S<sub>1</sub></b>	36,79	63,21	-49,54	61,75	-4,21	-76,43	6,60	53,82
<b>S<sub>2</sub></b>	26,23	73,77	-44,25	47,26	-9,12	-72,73	8,42	54,21
<b>S<sub>3</sub></b>	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 și că doar în mică măsură sunt influențate de tipul de bloccopolimer și de masa moleculară a blocurilor de PCL din acesta.

Valorile înregistrate pentru temperatura de topire corespunzătoare blocurilor de PCL evidențiază o influență destul de complexă. Din aceste valori se observă că, în cazul dibloccopolimerilor, temperatura de topire a blocurilor de PCL crește odată cu creșterea masei moleculare a acestor blocuri. În cazul tribloccopolimerilor și bloccopolimerilor stea, temperatura de topire a blocurilor de PCL este mai mare decât cea a homopolimerului și nu este influențată sensibil de masa moleculară a blocurilor de PCL.

Gradul de cristalinitate a structurilor ordonate având la bază blocurile de PCL și PDMS s-a calculat făcând raportul dintre entalpia de topire a fiecărui tip de bloc din copolimerii analizați și entalpia de topire a polimerului 100% cristalin (pentru PCL<sup>[217]</sup> și pentru PDMS<sup>[218]</sup>) (ecuația II.1).

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

Datele prezentate în tabelul II.14 evidențiază că, în cazul blocopolimerilor liniari gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS crește odată cu creșterea conținutului de PDMS din blocopolimerii analizați. În cazul blocopolimerilor liniari, în marea majoritate a cazurilor, pentru conținuturi egale de PDMS, gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS din diblocopolimeri este mai mare decât gradul de cristalinitate a acelorași blocuri din triblocopolimeri. Pentru blocopolimerii stea gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PDMS înregistrează o scădere odată cu creșterea conținutului de PDMS din blocopolimerii de acest tip (Figura II.17).

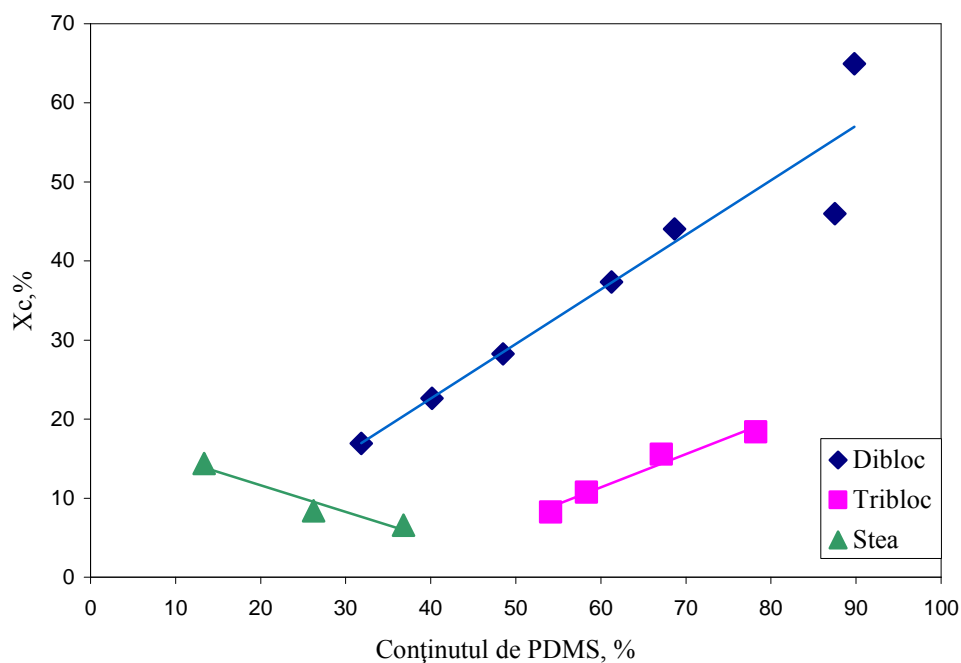


Fig. II.17. Gradul de cristalinitate al blocului de PDMS în funcție de conținutul în PDMS pentru diblocopolimeri (◆), triblocopolimeri (■) și copolimeri stea (▲)

Pentru diblocopolimeri și blocopolimerii stea gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PCL crește odată cu creșterea masei moleculare a blocurilor (respectiv a conținutului de PCL) din aceste tipuri de blocopolimeri. În cazul triblocopolimerilor gradul de cristalinitate corespunzător blocurilor de PCL înregistrează o scădere odată cu creșterea masei

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

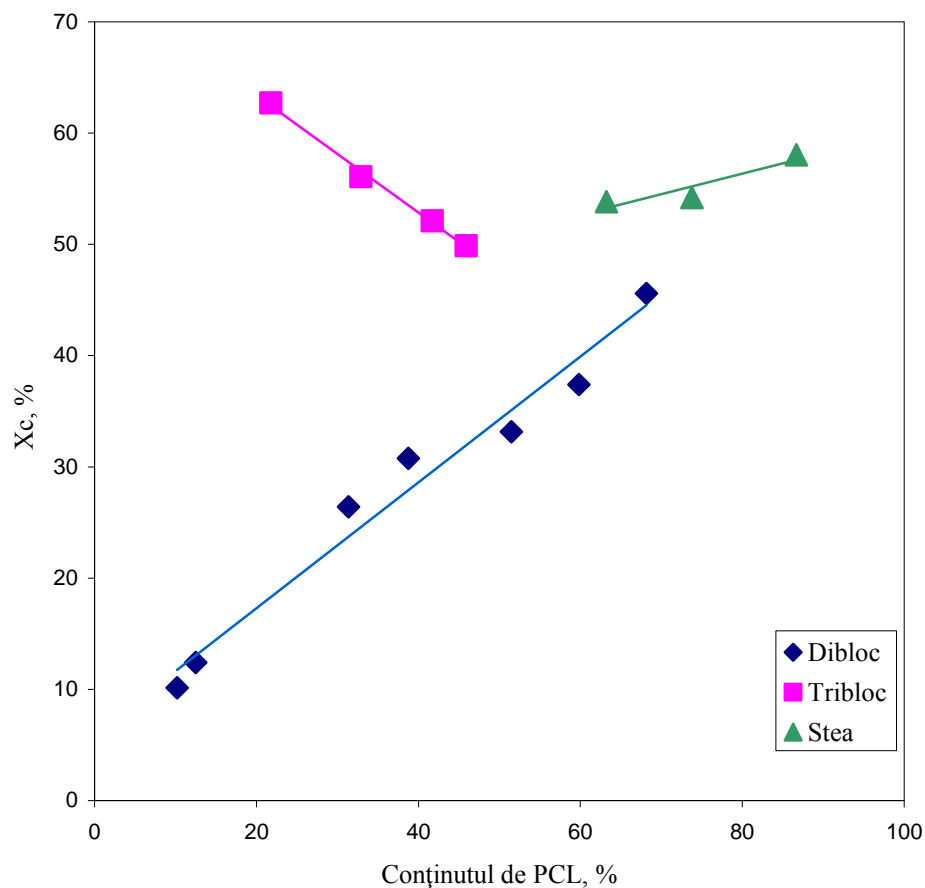


Fig. II.18. Gradul de cristalinitate al blocului de PCL în funcție de conținutul în PCL pentru dibloccopolimeri (◆), tribloccopolimeri (■) și copolimeri stea (▲)

Din rezultatele prezentate în tabelul II.14 rezultă clar că gradul de cristalinitate corespunzător celor două tipuri de blocuri din bloccopolimerii analizați depinde atât de tipul bloccopolimerului cât și de masa moleculară a blocurilor de PCL din aceștia <sup>[214-216]</sup>.

## II.1.2.4. CARACTERIZAREA PRIN SPECTROSCOPIE ÎN INFRAROȘU (IR)

[208,209,214-216]

Spectroscopia în infraroșu a fost folosită pentru confirmarea structurii (prin identificarea anumitor tipuri de legături și grupări funcționale) și determinarea caracteristicilor morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale blocopolimerilor sintetizați.

Pentru a corela semnalele obținute cu structura probelor analizate, în figura II.19 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR obținute pentru homopolimeri (PCL și PDMS-OH) și pentru diblocopolimerul D<sub>5</sub>.

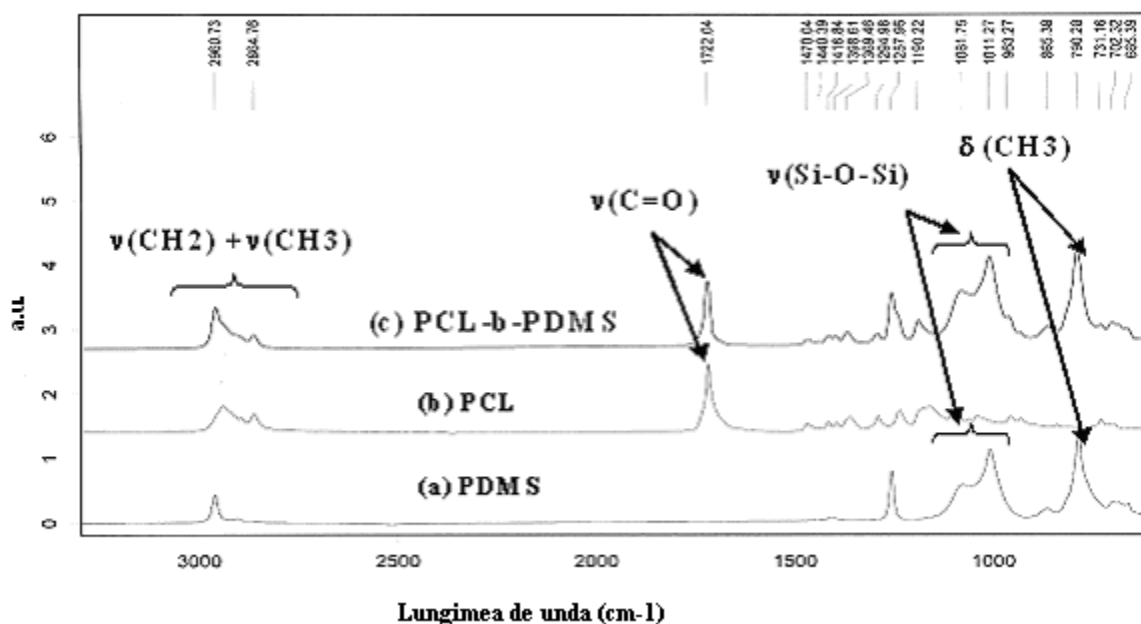


Fig. II.19. Spectre FTIR în transmisie pentru a) PDMS, b) PCL și c) PCL-b-PDMS (D<sub>5</sub>).

Analizând spectrele FTIR din această figură se constată că pentru homopolimerul PCL pot fi identificate benzile de absorbție caracteristice pentru gruparea carbonil ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ), gruparea  $\text{CH}_2$  ( $2949$  și  $2865\text{ cm}^{-1}$ ), precum și pentru legăturile C-O și C-C (în faza cristalină la  $1293\text{ cm}^{-1}$  și respectiv în faza amorfă la  $1157\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[219-226]</sup>. Trebuie subliniat faptul că intensitatea crescută a benzii corespunzătoare fazei cristaline la  $1293\text{ cm}^{-1}$  este în bună corelație cu gradul de cristalinitate (77%) al homopolimerului PCL calculat pe baza diagramelor DSC.

Poli(dimetilsiloxanul) prezintă toate benzile caracteristice siloxanilor și anume pentru grupările  $\text{CH}_3$  la  $2906$ ,  $2962$  și respectiv  $786\text{ cm}^{-1}$ . Cele două benzi adiacente localizate la  $1009$  și  $1079\text{ cm}^{-1}$  corespund legăturii Si-O-Si<sup>[227]</sup>.

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

Pentru toți dibloccopolimerii sintetizați s-au obținut spectre FTIR cu aceeași alură dar cu intensități diferite ale benzilor ca urmare a compozițiilor diferite dar și a gradelor de cristalinitate diferite (Figura II.20).

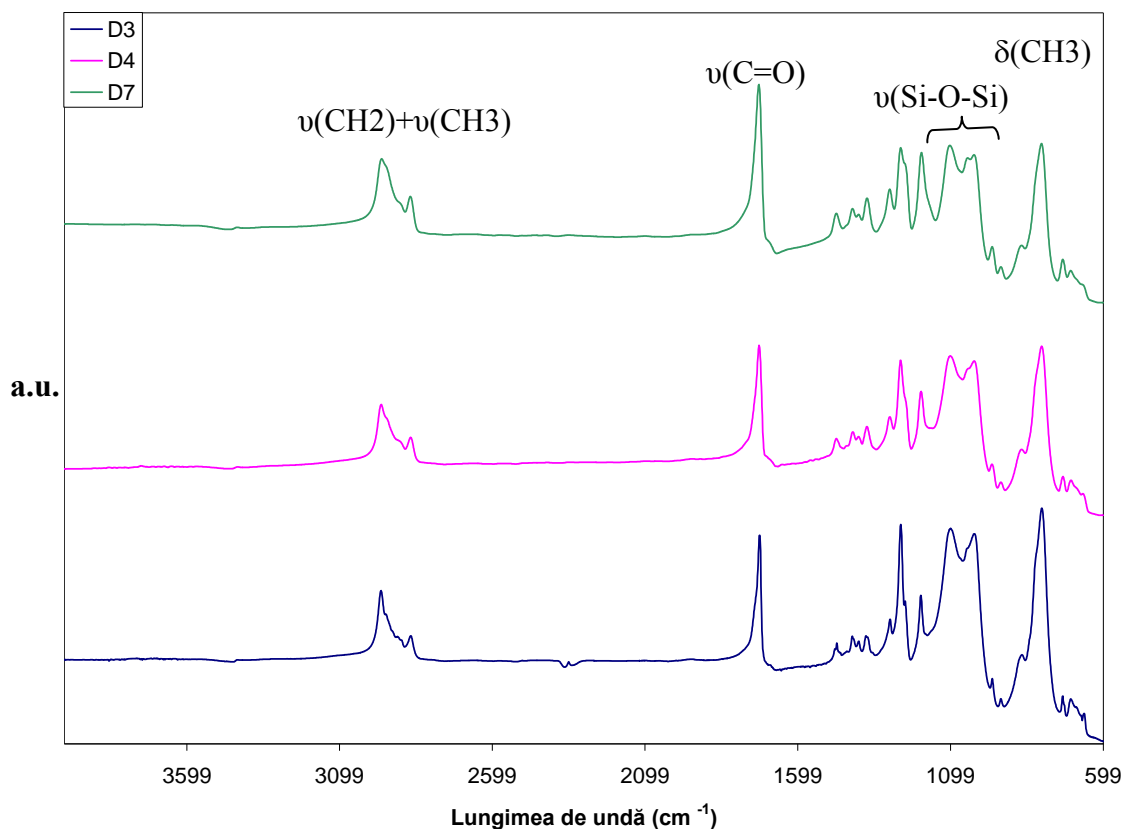


Fig. II.20. Spectre FTIR în transmisie ale dibloccopolimerilor  $D_3$ ,  $D_4$  și  $D_7$

Spectrele FTIR pentru cele trei tipuri de bloccopolimeri analizați evidențiază aceleași benzi de absorbție (gruparea C=O de la  $1727\text{ cm}^{-1}$  pentru blocul de PCL și respectiv gruparea  $\text{CH}_3$  de la  $786\text{ cm}^{-1}$  pentru blocul de PDMS), diferită fiind doar intensitatea acestora (intensitatea benzii  $\nu(\text{C}=\text{O})$  crește cu creșterea conținutului de PCL din copolimer), fapt datorat diferenței dintre compoziția lor (Figura II.21).

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

poziției benzii de absorbție caracteristică grupării carbonil din structura dibloccopolimerilor poate fi pusă pe seama unor interacțiuni dintre aceasta și alte grupe funcționale din acești polimeri.

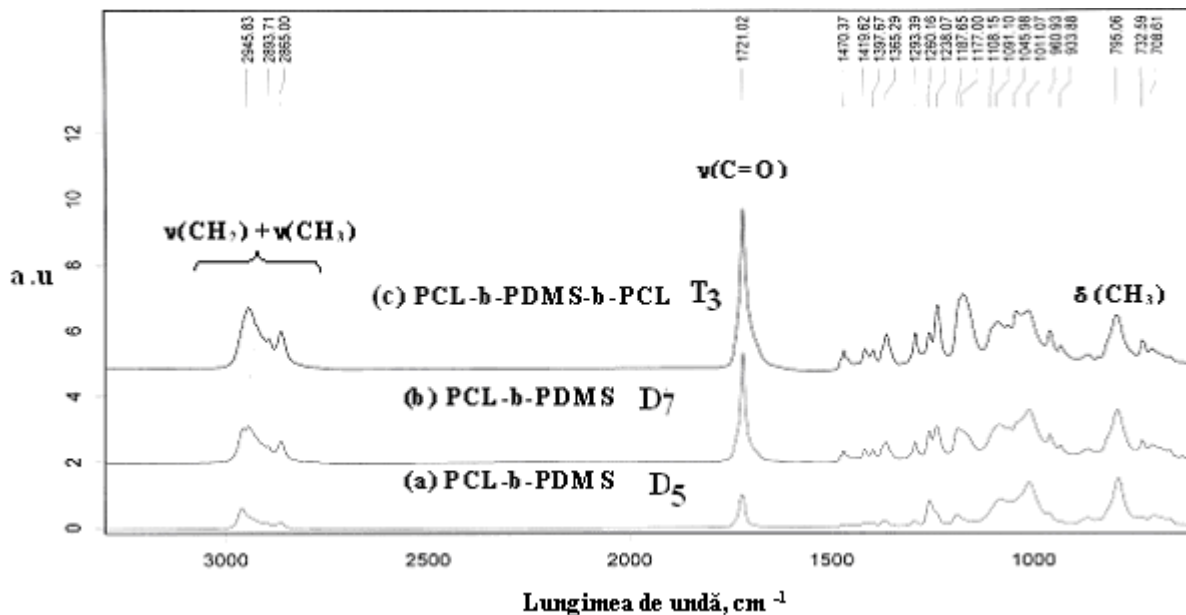


Figura II.21. Spectre FTIR in transmisie ale dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS D<sub>5</sub> (a), D<sub>7</sub> (b) și tribloccopolimerului PCL-b-PDMS-b-PCL T<sub>3</sub> (c)

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

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

în care: A este absorbanța;  $\varepsilon$ - coeficientul de absorbție ; l - grosimea probei; C- concentrația fazei respective;

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

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

cât și pentru faza amorfă (ec.II.4):

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

Gradul de cristalinitate este definit prin ecuația II.5:

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

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

$$\chi_c = \frac{A_{\text{crist}}}{A_{\text{crist}} + \left( \frac{\epsilon_{\text{crist}}}{\epsilon_{\text{am}}} \right) \times A_{\text{am}}} \quad (\text{II.6})$$

Pentru obținerea gradului de cristalinitate a blocului PCL s-a urmărit aria peak-urilor caracteristice fazei cristaline ( $1295\text{cm}^{-1}$ ) și fazei amorfe ( $1157\text{cm}^{-1}$ ). Deoarece aceste peak-uri nu sunt clar vizibile în mod obișnuit pe spectrele FTIR ca urmare a intensității reduse a acestora, s-a trecut la deconvoluționarea spectrelor, un exemplu tipic de spectru FTIR deconvoluționat fiind prezentat în figura II.22. Studiul gradului de cristalinitate nu a fost posibil decât pentru tribloccopolimerii liniari T<sub>1</sub>-T<sub>4</sub> datorită faptului că pentru toți ceilalți bloccopolimeri sintetizați peak-ul aflat la  $1157\text{cm}^{-1}$  nu este izolabil.

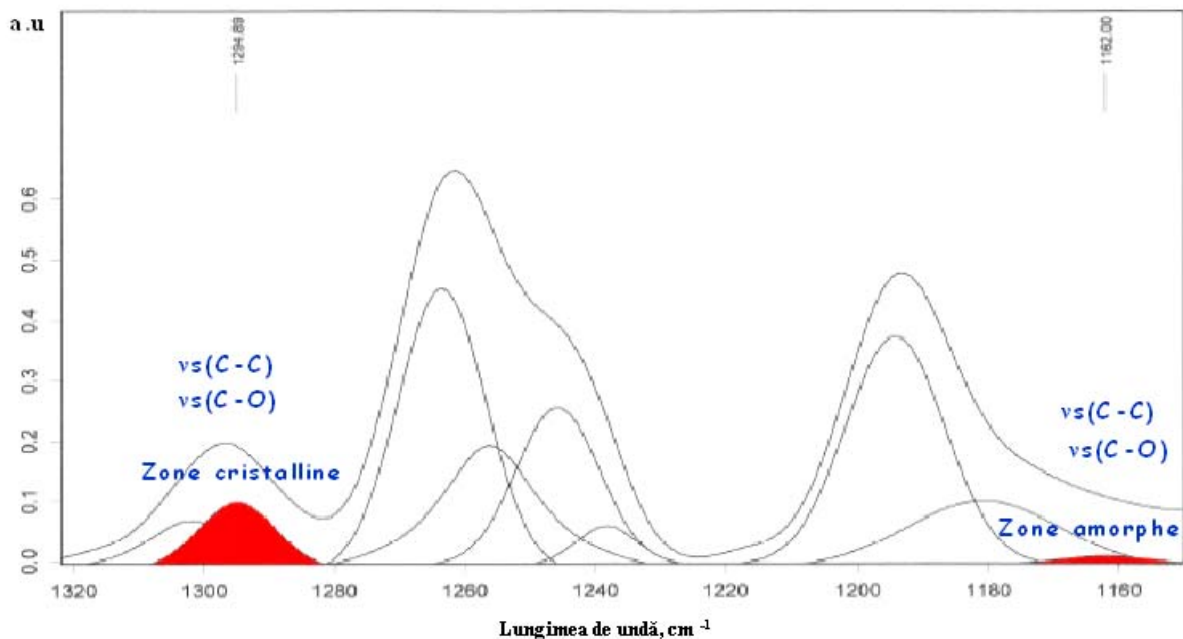


Fig. II.22. Deconvoluția zonei  $1150\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$  pentru tribloccopolimerul T<sub>2</sub>



Rezultatele obținute ca urmare a deconvoluționării spectrelor tribloccopolimerilor T<sub>1</sub>-T<sub>4</sub> sunt prezentate în tabelul II.7.

*Tabelul II.7. Rezultatele deconvoluționării spectrelor copolimerilor tribloc T<sub>1</sub>-T<sub>4</sub>*

<b>Bloc copolimeri</b>	<b>Arie peak 1295 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Arie peak 1157 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Conținutul de PCL, %</b>	<b>χ<sub>c</sub>, PCL FTIR (%)</b>	<b>χ<sub>c</sub>, PCL DSC (%)</b>
<b>T<sub>1</sub></b>	2,034828	0,359458	41,70	85,60	62,70
<b>T<sub>2</sub></b>	1,597032	0,094329	45,90	94,70	56,07
<b>T<sub>3</sub></b>	4,490961	1,295606	21,80	78,50	52,11
<b>T<sub>4</sub></b>	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 corelație cu rezultatele obținute din analiza diagramelor DSC.

#### **II.1.2.5. CARACTERIZAREA PRIN MICROSCOPIE DE FORȚĂ ATOMICĂ**

**(AFM)** <sup>[228, 229]</sup>

Microscopia de forță atomică, tehnică analitică având o rezoluție ce atinge nivelul atomic a fost folosită pentru obținerea de informații asupra structurii suprafețelor bloccopolimerilor analizați.

Pentru a obține imagini AFM s-au realizat filme prin turnare centrifugală pe plăcuțe 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 obținut imagini AFM atât pentru homopolimerul PCL cât și pentru bloccopolimerii sintetizați, aceste imagini fiind prezentate în figurile II.23 - II.25.

Analiza imaginilor prezentate în aceste figuri evidențiază 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 superpoziție 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 influență reciprocă.

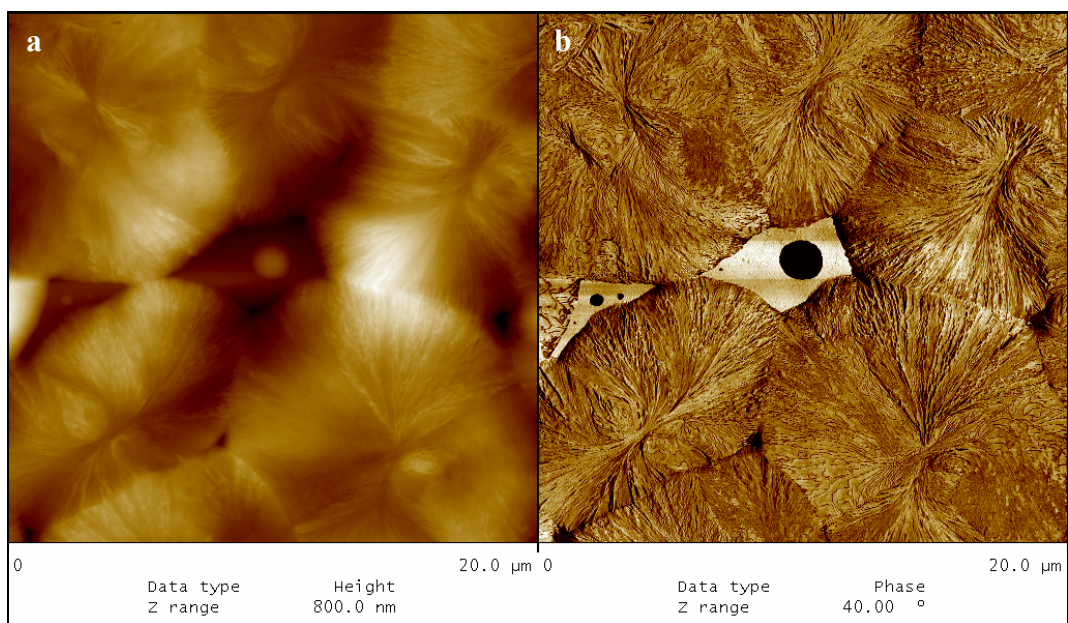


Fig. II.23. Imagine AFM a filmului de PCL de suprafață (a) și de profunzime (b)

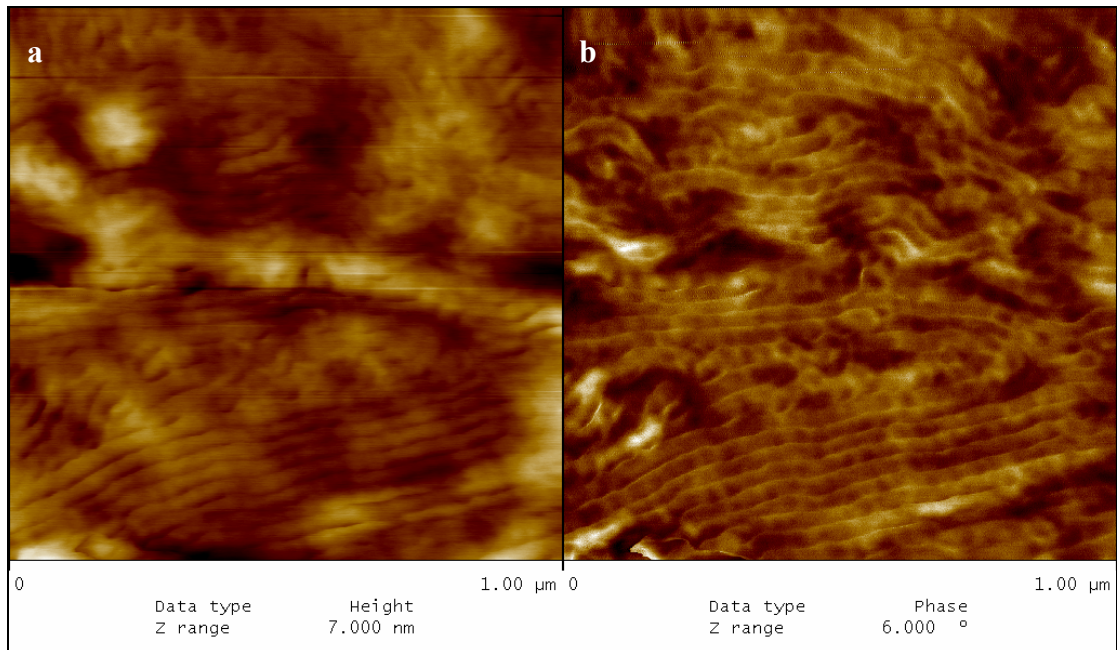


Fig. II.24. Imagine AFM a filmului de dibloccopolimer  $D_4$  de suprafață (a) și de profunzime (b)

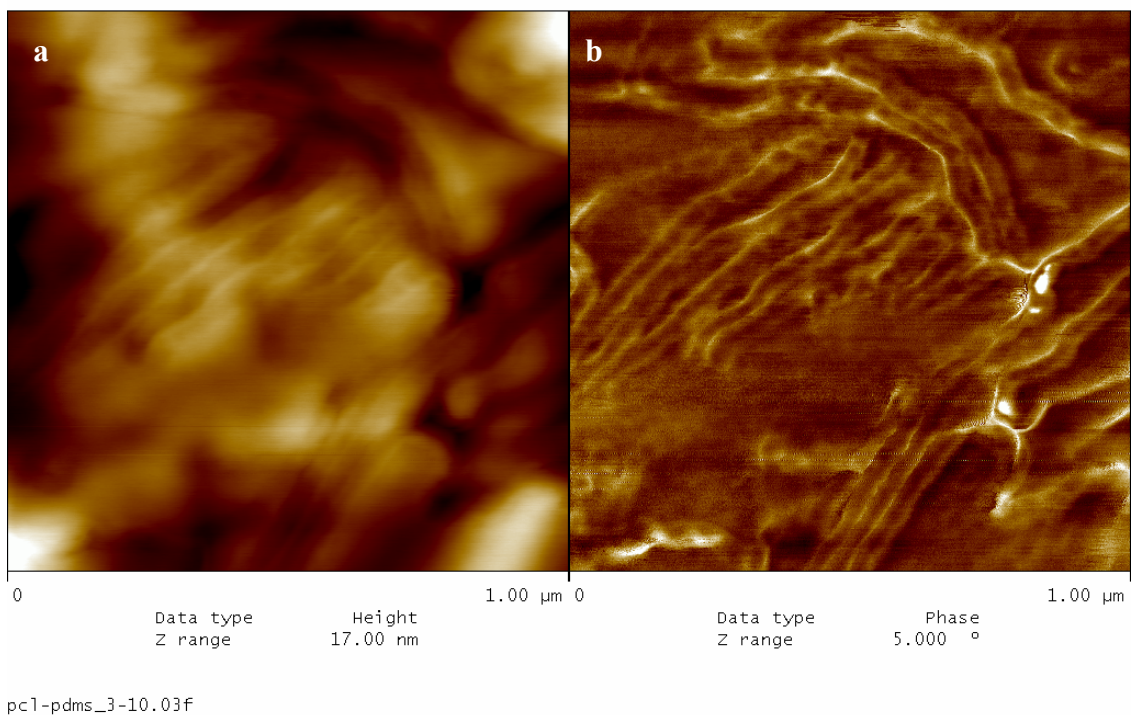


Fig. II.25. Imagine AFM a filmului de tribloccopolimer  $T_3$  de suprafață (a) și de profunzime (b)

### II.1.2.6. CARACTERIZAREA PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEAJ (SEM) <sup>[228, 229]</sup>

Microscopia electronică de baleaj ne oferă informații privind morfologia suprafețelor polimerice, permițând o vizualizare clară a structurii generale a probei.

Pentru a verifica rezultatele obținute prin AFM s-au realizat și imagini SEM ale suprafeței a două tipuri din bloccopolimerii analizați. În figura II.26 sunt prezentate imaginile SEM obținute pentru câte un dibloc și un tribloccopolimer din cei sintetizați.

După cum se poate observa din aceste imagini, s-au obținut structuri lamelare, cu o distanță între lamele de aproximativ 250 nm. Ca și în cazul dibloccopolimerilor pentru tribloccopolimeri se observă o superpoziție lamelară dar spre deosebire de aceștia tribloccopolimerii prezintă un aspect topit.

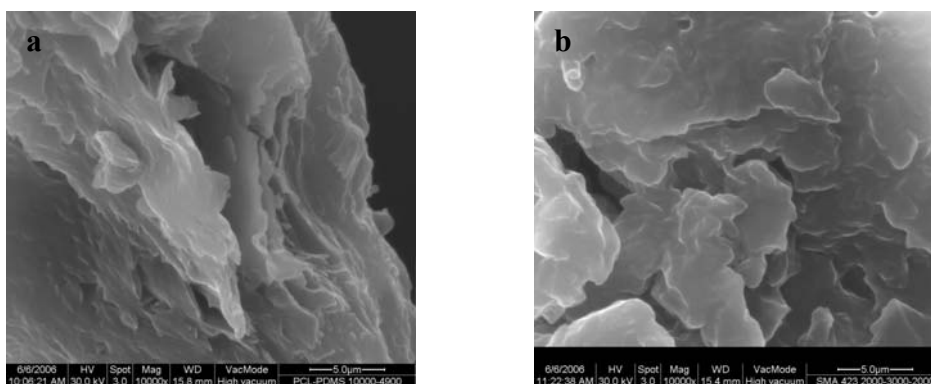


Fig. II.26. Imaginile SEM pentru dibloccopolimerul  $D_7$  (a) și tribloccopolimerul  $T_3$  (b)

\*  
\*   \*   \*

S-a realizat sinteza a 13 copolimeri conținând blocuri de PCL și PDMS (7 dibloccopolimeri, 3 tribloccopolimeri și 3 copolimeri stea), caracterizați prin aceea că s-a menținut constantă masa moleculară a blocului de PDMS și s-a variat masa moleculară a blocului/blocurilor de PCL. Bloccopolimerii sintetizați, la care, pentru a avea termeni de comparație s-au adăugat încă 4 tribloccopolimeri liniari (care ne-au fost oferii de Prof. I. Yilgor Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, Koc University, Istanbul, Turkey) au fost caracterizați prin rezonanță magnetică nucleară ( $^1\text{H-RMN}$ ), cromatografie prin excluziune sterică, calorimetrie diferențială, spectroscopie în infraroșu, microscopie de forță atomică și microscopie electronică de baleaj, urmărind influența tipului de bloccopolimer și a masei moleculare a blocurilor de PCL asupra masei moleculare și a indicelui de polidispersitate, a bloccopolimerilor, temperaturii de topire și gradului de cristalinitate a blocurilor de PDMS și PCL.

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

Cromatogramele monodale și indicii de polidispersitate reduși obținuți în urma caracterizării prin cromatografie prin excluziune sterică au dovedit că participarea PDMS la reacția de inițiere este totală.

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

Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu, microscopie de forță atomică și microscopie electronică de baleaj confirmă rezultatele obținute prin  $^1\text{H}$ -RMN și DSC.

### **II.1.3. POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE A DIBLCCOPOLIMERILOR POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONĂ)-b-POLI(DIMETILSILOXAN)**

Pentru blocopolimerii sintetizați s-a urmărit posibilitatea utilizării lor ca:

- agenți modificatori de suprafață ai amestecurilor PVC/PCL, conferind acestor amestecuri proprietăți hemocompatibile fără o modificare importantă a proprietăților mecanice ale PVC;
- stabilizatori ai unor emulsii de tip ulei-ulei, aceste emulsii putând avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilității blocurilor PCL și PDMS.

#### **II.1.3.1. UTILIZAREA DIBLOCCOPOLIMERILOR CA AGENȚI MODIFICATORI DE SUPRAFAȚĂ A AMESTECURILOR DE POLIMERI**

Realizarea amestecurilor de polimeri are o lungă istorie comercială în domeniul prelucrării cauciucului, acoperirilor și 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 aplicații.

Amestecarea a doi sau mai mulți polimeri este o metodă atractivă de obținere de materiale noi, cu proprietăți îmbunătățite. Din punct de vedere preparativ, amestecarea a doi sau mai mulți polimeri constituie o metodă directă, economică, simplă și în același timp foarte răspândită de obținere a materialelor polimerice hibride. Proprietățile și utilizarea amestecurilor de polimeri depind, în principal, de compatibilitatea componentelor<sup>[230]</sup>.

Sunt destul de greu de găsit perechi de polimeri caracterizate prin solubilitate reciprocă a componentelor. Dintre puținele exemple cunoscute, se pot menționa amestecurile pe bază de polistiren și poli (2, 6-dimetil-1, 4-feniloxid), PCL și poli(clorura de vinil) (PVC), poli(butadienă-co-acrilonitril) și PVC. Morfologic, amestecurile compatibile sunt unifazice și au proprietăți fizice intermediare celor specifice componentelor individuale<sup>[230]</sup>.

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

- proprietăți mecanice adecvate pentru aplicații medicale (flexibilitate modulabilă, bună rezistență mecanică);
- transparență foarte bună (posibilitate de monitorizare a fluidelor);

- bună prelucrabilitate (posibilitate de a obține produse cu geometrii foarte complicate);
- este ușor sterilizabil atât prin autoclavare cât și prin radiații gamma sau cu etilenoxid;
- raport preț/performanță extrem de favorabil;
- utilizare îndelungată pentru diferite aplicații medicale (peste 50 ani).

Pentru a fi utilizat în domeniul biomedical PVC necesită a fi plastifiat. Când este plastifiat PVC prezintă proprietăți interesante ce permit utilizarea lui la obținerea de dispozitive medicale flexibile (pungi pentru sânge, urină, dializă, tuburi pentru hemodializă, tuburi endotraheale, catetere, lentile de contact, mănuși precum și pentru împachetarea și păstrarea medicamentelor)<sup>[232,233]</sup>.

Din numărul mare de plastifianți ce pot fi utilizați 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 prețului de cost redus și adaptabilității<sup>[234]</sup>. Acești plastifianți sunt substanțe mic moleculare ce nu se leagă covalent de lanțurile polimerice și ca urmare pot migra din matrice. Un alt risc îl reprezintă interacțiunile ce pot apare între DEHP și unele din substanțele aflate în fluidele ce vin în contact cu PVC plastifiat<sup>[235]</sup>. Migrarea medicamentelor în materialele plastice poate determina scăderea concentrației acestor medicamente sub nivelul terapeutic. Pentru eliminarea acestui inconvenient se poate trece la modificarea suprafeței prin heparinizare, adăugarea de polimeri siliconici în compozițiile de PVC medical sau la înlocuirea plastifiantului mic molecular cu plastifianți polimerici<sup>[236]</sup>.

Dintre plastifianții polimerici cel mai des utilizați pentru PVC de uz medical sunt poliesterii alifatici, în special PCL<sup>[237]</sup>. Având în vedere că atât PVC cât și PCL sunt polimeri biocompatibili, se apreciază că și amestecurile constituite din acești doi polimeri vor avea aceeași 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 menționate, acest lucru poate fi realizat și prin acoperirea dispozitivelor medicale cu fosfoclorină, heparină, substanțe similare heparinei<sup>[238]</sup>, sau prin înglobarea în amestecurile PVC/PCL a unor agenți de biocompatibilizare/hemocompatibilizare. Pentru ultima soluție, datele din literatură menționează posibilitatea folosirii polimerilor siliconici sau de blocopolimeri conținând blocuri siloxanice<sup>[239-241]</sup>.

Poli(dimetilsiloxanul) este un polimer extrem de interesant ca urmare a proprietăților unice pe care le posedă și care nu sunt prezente la alte materiale polimerice. Aceste proprietăți includ temperatura de vitrifiere extrem de scăzută ( $-120^{\circ}\text{C}$ ), flexibilitate crescută a lanțurilor, o buna stabilitate termică, oxidativă și la radiații UV, hidrofobicitate, biocompatibilitate, permeabilitate crescută la gaze, energie de suprafață joasă, capacitate mare de lubrifiere și excelentă rezistență la oxigenul plasmatic<sup>[27]</sup>.

În pofida acestor proprietăți PDMS pur posedă proprietăți mecanice prea slabe pentru a fi utilizat ca atare, acesta prezentând fenomenul de curgere chiar și la mase moleculare mari ( $M_n = 500000 \text{ g/mol}$ ). Ca urmare a volumului molar mare, energiei de coeziune scăzute și flexibilității crescute a lanțului, PDMS prezintă tensiune de suprafață extrem de joasă, parametri de solubilitate mici fiind astfel nemiscibili cu majoritatea polimerilor organici. Ca rezultat al incompatibilității și activității de suprafață, la amestecarea siloxanilor cu diferiți polimeri organici, suprafața aer-polimer a sistemelor obținute va fi dominată de energia de suprafață joasă a polimerilor siloxanici<sup>[150]</sup>. Chiar la conținuturi scăzute în siloxan (0,5-5,0% pg) amestecurile rezultate prezintă proprietăți de suprafață asemănătoare siliconilor („silicon-like surface”)<sup>[27]</sup>.

PDMS puri au foarte puține utilizări în aceste aplicații ca urmare a incompatibilității 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 suprafeței amestecurilor. O cale eficientă de obținere a modificărilor permanente ale suprafeței amestecurilor este utilizarea de copolimeri bloc, multifazici, segmentați sau grefați, pe bază de PDMS<sup>[27]</sup>. Ca urmare a morfologiei multifazice, acești copolimeri prezintă pe lângă proprietățile interesante ale siloxanilor și proprietățile mecanice necesare, conferite de polimerul organic din structura lor<sup>[240]</sup>. În aceste sisteme componenta organică a copolimerilor siloxanici conferă miscibilitate cu polimerul de bază în timp ce segmentele siloxanice migrează la suprafața polimer-aer. Ca urmare, aceste segmente organice acționează ca „grupe de ancorare” pentru blocurile siloxanice, conferind astfel o modificare permanentă a suprafeței. Ca urmare a mării varietăți de blocuri organice, numeroase tipuri de copolimeri siloxanici pot fi sintetizați pentru a se obține o compatibilitate optimă cu polimerul de bază utilizat<sup>[27]</sup>.

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



compenți ai amestecului, blocul PDMS asigurând hemocompatibilitatea prin modificarea permanentă a suprafeței.

### II.1.3.1.1. Obținerea amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS

Amestecurile realizate au fost obținute sub formă de pelicule prin turnare din soluție. În acest scop, din toți compenții folosiți la obținerea amestecurilor s-au realizat soluții 5% în tetrahidrofuran. Volume determinate, calculate astfel încât să se obțină 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 compozițiilor dorite s-a plecat de la un amestec format din 60% pg PVC și 40% p.g. PCL în care o parte din PCL a fost înlocuită (în proporții de 4, 6, 12, 16 și 20%) cu copolimeri PCL-b-PDMS (Tabelul II.8).

*Tabelul II.8. Raportul compenților din amestecurile studiate*

	<b>PVC (%)</b>	<b>PCL (%)</b>	<b>PCL-b-PDMS (%)</b>
<b>D<sub>0</sub>-0</b>	60	40	-
<b>D<sub>i</sub>-1</b>	60	36	4
<b>D<sub>i</sub>-2</b>	60	32	8
<b>D<sub>i</sub>-3</b>	60	28	12
<b>D<sub>i</sub>-4</b>	60	24	16
<b>D<sub>i</sub>-5</b>	60	20	20

Di- codul blocopolimerilor conform tabelului II.4

Soluțiile 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 suprafață plană (pentru a asigura grosimea uniformă a peliculelor) unde au fost menținute timp de 7 zile pentru evaporarea lentă a solventului. Peliculele rezultate au fost scoase din cristalizoare și introduse într-o etuvă de vid unde au fost ținute timp de 48 ore pentru a asigura îndepărtarea completă a solventului. Din peliculele astfel obținute s-au luat probe care au fost supuse metodelor de caracterizare.

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

Tabelul II.9. Participarea componentelor la compoziția amestecurilor

<b>Proba</b>	<b>PVC, %</b>	<b>PCL, %</b>	<b>PDMS, %</b>
<b>D<sub>0</sub>-0</b>	60	40	-
<b>D<sub>1</sub>-1</b>	60	36,37	3,63
<b>D<sub>1</sub>-2</b>	60	32,74	7,26
<b>D<sub>1</sub>-3</b>	60	29,11	10,89
<b>D<sub>1</sub>-4</b>	60	25,48	14,52
<b>D<sub>1</sub>-5</b>	60	21,85	18,15
<b>D<sub>2</sub>-1</b>	60	36,67	3,32
<b>D<sub>2</sub>-2</b>	60	33,35	6,64
<b>D<sub>2</sub>-3</b>	60	30,03	9,96
<b>D<sub>2</sub>-4</b>	60	26,71	13,28
<b>D<sub>2</sub>-5</b>	60	23,38	16,61
<b>D<sub>3</sub>-1</b>	60	37,15	2,84
<b>D<sub>3</sub>-2</b>	60	34,31	5,68
<b>D<sub>3</sub>-3</b>	60	31,47	8,52
<b>D<sub>3</sub>-4</b>	60	28,63	11,36
<b>D<sub>3</sub>-5</b>	60	25,79	14,2
<b>D<sub>4</sub>-1</b>	60	37,51	2,48
<b>D<sub>4</sub>-2</b>	60	35,037	4,96
<b>D<sub>4</sub>-3</b>	60	32,56	7,44
<b>D<sub>4</sub>-4</b>	60	3,078	9,92
<b>D<sub>4</sub>-5</b>	60	27,59	12,4
<b>D<sub>5</sub>-1</b>	60	38,00	2,00
<b>D<sub>5</sub>-2</b>	60	36,00	4,00
<b>D<sub>5</sub>-3</b>	60	34,00	6,00
<b>D<sub>5</sub>-4</b>	60	32,00	8,00
<b>D<sub>5</sub>-5</b>	60	30,00	10,00
<b>D<sub>6</sub>-1</b>	60	38,35	1,64
<b>D<sub>6</sub>-2</b>	60	36,7	3,29
<b>D<sub>6</sub>-3</b>	60	35,05	4,94
<b>D<sub>6</sub>-4</b>	60	33,41	6,58
<b>D<sub>6</sub>-5</b>	60	31,76	8,23
<b>D<sub>7</sub>-1</b>	60	38,78	1,31
<b>D<sub>7</sub>-2</b>	60	37,36	2,63
<b>D<sub>7</sub>-3</b>	60	36,05	3,94
<b>D<sub>7</sub>-4</b>	60	34,75	5,26
<b>D<sub>7</sub>-5</b>	60	33,42	6,57

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

Filmele obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost caracterizate folosind următoarele tehnici: spectroscopia de infraroșu, măsurarea unghiului de contact, calorimetria diferențială, microscopie de forță atomică și încercări mecanice.

#### II.1.3.1.2.1. Caracterizarea prin spectroscopie de infraroșu<sup>[243,244]</sup>

Spectroscopia în infraroșu a fost folosită pentru confirmarea existenței unor interacțiuni specifice în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS și pentru a evidenția migrarea blocurilor de PDMS din PCL-b-PDMS către suprafața filmelor realizate din aceste amestecuri. În acest scop, au fost înregistrate spectre FTIR-ATR pentru ambele fețe ale filmelor analizate.

În figura II.27 sunt prezentate spectrele FTIR –ATR înregistrate pe ambele fețe ale filmului realizat cu unul din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (proba D<sub>4</sub>-1). Spectre FTIR-ATR asemănătoare au fost obținute și pentru filmele obținute din toate amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS realizate. Din analiza acestor spectrelor se constată că în acestea apar toate benzile de absorbție caracteristice polimerilor care intră în compoziția amestecului analizat (Tabelul II.10).

Tabelul II.10. Benzile de absorbție și poziția acestora conform spectrelor FTIR-ATR

Gruparea funcțională/ Legătura chimică	Lungimea de undă, cm <sup>-1</sup>
(CH) asimetric	2943
(CH)simetric	2864
(C=O)	1720
(CH <sub>2</sub> )	1470
(CH <sub>3</sub> )asimetric	1418
(CH <sub>3</sub> )simetric	1397
C-O și 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

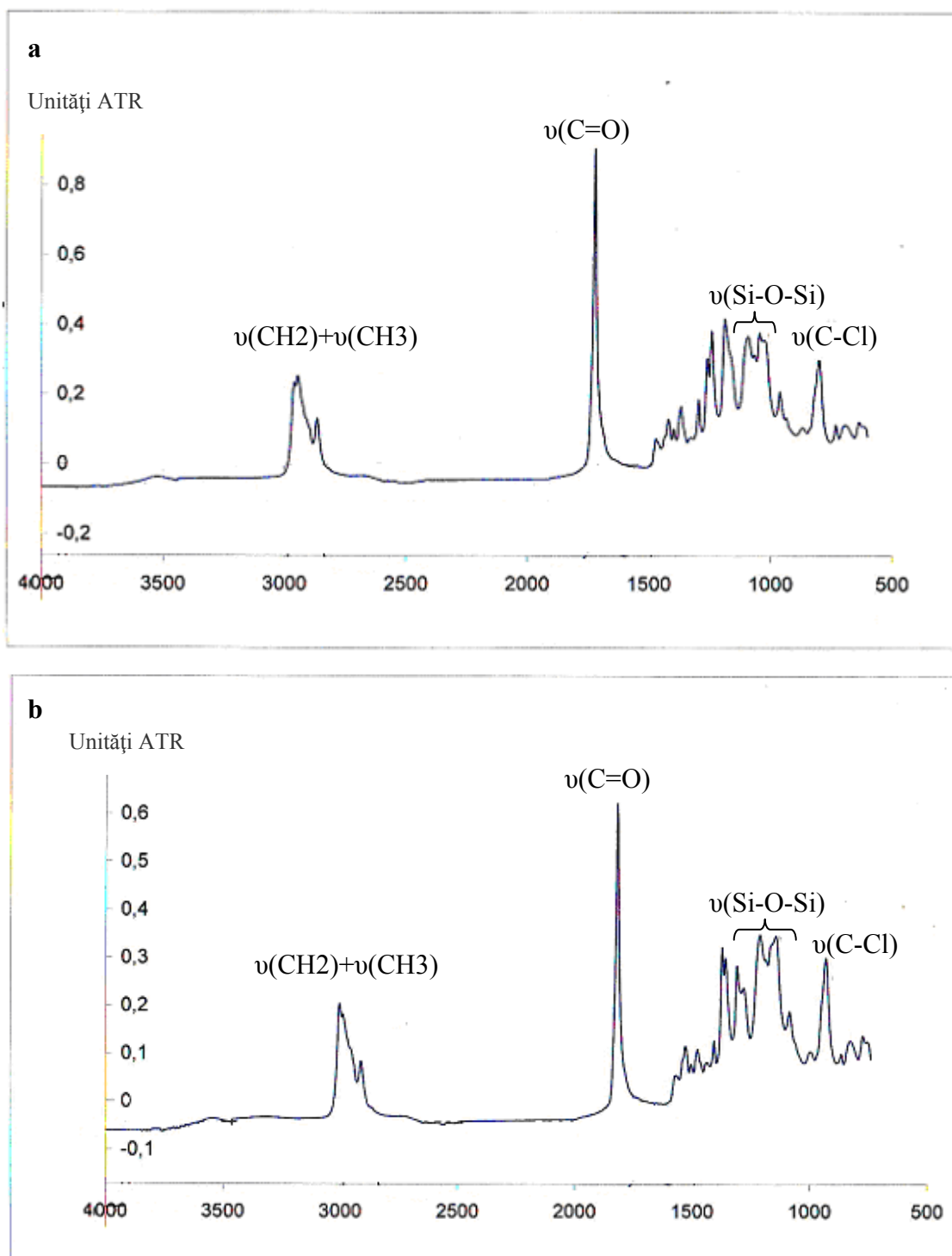


Figura 27. Spectrele FTIR-ATR ale probei D<sub>4</sub>-1 pentru fața a (a) și pentru fața b (b)

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

Este cunoscut faptul că atunci când polimerii cu atomi de clor în moleculă prezintă  $\alpha$ -hidrogeni (e.g. PVC), aceștia vor forma legături de hidrogen cu grupările carbonilice ale poliesterilor. Este sugerat astfel faptul că miscibilitatea amestecurilor PVC/PCL s-ar putea datora interacțiunilor C=O...H-C, dintre atomii de hidrogen din poziția  $\alpha$  a PVC ( $\alpha$ -hidrogenii din gruparea CHCl) și grupările carbonilice ale PCL din homopolimer și 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 tendința de a migra la suprafața filmului, fapt raportat și de alți cercetători care au studiat amestecuri constituite din PVC și bloccopolimeri conținând blocuri polisiloxanice [27,242].

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

Pentru a înțelege modul de calcul al intensităților relative ale peak-urilor, în cele ce urmează este prezentat calculul realizat pentru amestecul D<sub>4</sub>-1, fața *a* (în contact cu cristalizorul) pentru PCL. Din spectrul FTIR-ATR înregistrat pentru acest amestec s-au luat în calcul următoarele valori ale intensităților peak-urilor avute în vedere: frecvența  $2943\text{ cm}^{-1}$  – 0,28908 unități ATR, frecvența  $1717,5\text{ cm}^{-1}$  – 1,11057 unități ATR. În aceste condiții  $\frac{1,11057}{0,28908} = 3,84$ .

Raportând valoarea obținută la fracția gravimetrică de PCL din amestec ( 37,51% ) rezultă:

$\frac{3,84}{0,3751} = 10,23$ . această valoare reprezintă intensitatea relativă luată în considerare. Rezultatele

obținute sunt prezentate în tabelul II.11.

Analiza acestor rezultate evidențiază că valorile calculate pentru intensitățile 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 obținute se pot afirma următoarele:

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

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

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

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

➤ valorile intensităților relative calculate pentru peak-urile corespunzătoare PVC și PCL au valori apropiate pentru ambele fețe ale filmelor analizate;

Pentru peak-ul de absorbție caracteristic PDMS, valorile intensităților relative calculate pentru fața *b* (în contact cu aerul) sunt, în marea majoritate a cazurilor mai mari decât cele calculate pentru fața *a* (în contact cu cristalizorul din Teflon). Drept urmare, se poate considera că tendința de migrare a blocurilor de PDMS este mai mare către suprafața în contact cu aerul (Fața *b*).

#### II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin măsurarea unghiului de contact<sup>[243,244]</sup>

Proprietățile de suprafață ale unora din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost studiate prin măsurarea unghiului de contact pentru ambele fețe ale filmelor realizate din aceste amestecuri. Unghiurile de contact au fost măsurate la temperatura camerei (23 °C) pentru picături de apă bidistilată (lichid polar) și  $\alpha$ -bromonaftalen (lichid nepolar). Pentru a avea termeni de comparație s-au făcut măsurători ale unghiului de contact și pentru filme realizate în aceleași condiții, din PVC și amestec PVC/PCL (60/40). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.11.

Tabelul II.11. Valorile unghiului de contact pentru probele analizate

	Apă distilată		$\alpha$ -bromonaftalen	
	Fața a	Fața b	Fața a	Fața b
<b>PVC</b>	-	88,4	-	34,1
<b>D<sub>0-0</sub></b>	-	100,0	-	35,6
<b>D<sub>2-1</sub></b>	100,3	100,5	37,2	27,8
<b>D<sub>2-3</sub></b>	102,6	103,3	31,7	27,4
<b>D<sub>2-5</sub></b>	106,0	107,3	33,0	24,0
<b>D<sub>5-1</sub></b>	97,3	99,9	28,0	32,2
<b>D<sub>5-3</sub></b>	101,7	102,2	23,8	27,5
<b>D<sub>5-5</sub></b>	104,6	105,6	20,0	22,2
<b>D<sub>7-1</sub></b>	94,6	97,6	24,3	27,1
<b>D<sub>7-3</sub></b>	94,0	102,6	25,4	25,4
<b>D<sub>7-5</sub></b>	94,5	104,8	22,2	21,5

Faptul că valorile unghiului de contact prezentate în acest tabel, măsurate pentru picăturile de  $\alpha$ -bromonaftalen sunt cu mult mai mici decât în cazul picăturilor de apă dovedește că suprafața 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 fețe ale filmelor realizate din acestea, unghiul de contact al picăturilor de apă are valori apropiate de cele menționate în literatură pentru PDMS (105°C [245]). Aceasta dovedește faptul că ambele suprafețe 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 fața *b* este cu puțin mai mare decât cel măsurat pe fața *a* a filmelor. Aceasta dovedește preferința blocurilor de PDMS de a migra către suprafața în contact cu aerul.

Pentru ambele fețe ale filmelor luate în lucru unghiul de contact al picăturilor de apă crește odată cu mărirea cantității de dibloccopolimeri din amestecuri, fapt datorat creșterii proporției de PDMS din acestea. Creșterea masei moleculare a blocurilor de PCL din bloccopolimer, ceea ce are ca rezultat scăderea proporției de PDMS din aceștia, determină o scădere a unghiului de contact cu picăturile de apă.

Valorile unghiului de contact măsurat cu picăturile de  $\alpha$ -bromonaftalen, pentru fața *a* a filmelor este mai mare decât cel măsurat pe fața *b*. Aceasta indică faptul că fața *b* este mai bogată în blocuri PDMS decât fața *a*, ceea ce dovedește preferința blocurilor de PDMS de a migra către suprafața în contact cu aerul. Pentru picăturile de  $\alpha$ -bromonaftalen, unghiul de contact măsurat pentru ambele fețe ale filmelor scade odată cu creșterea proporției blocurilor de PDMS din compoziția amestecurilor.

Pe baza măsurărilor unghiului de contact se poate afirma că blocurile de PDMS au tendința de a migra la suprafața filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Procesul de migrare are loc preferențial către suprafața de contact cu aerul în procesul de formare a filmelor. Indiferent de natura lichidului folosit pentru măsurători, valorile obținute pentru unghiul de contact arată că liofilia suprafeței filmelor analizate crește odată cu creșterea proporției de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.

Rezultatele obținute din măsurarea unghiului de contact sunt în concordanță cu cele rezultate din analiza spectrelor FTIR-ATR.



### II.1.3.1.2.2. Caracterizarea prin calorimetrie diferențială<sup>[243,244]</sup>

Calorimetria diferențială a fost folosită pentru a stabili influența cantității de bloccopolimeri și a lungimii blocurilor de PCL din bloccopolimeri asupra caracteristicilor termice (temperatura de vitrifiere, temperatura și entalpia de topire) și morfologice (gradul de cristalinitate) ale filmelor obținute. Diagramele DSC au fost înregistrate folosind probe de aproximativ 10 mg, în intervalul de temperatură  $-120 \div 140^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Gradul de cristalinitate a fost obținut făcând calcule similare cu cele prezentate în capitolul II.1.2.3.

În 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) și un amestec PVC/PCL/PCL-b-PDMS ( $D_{2-3}$ , Tabelul II.9). Săgețile din figură indică poziția temperaturilor de vitrifiere ( $T_g$ ), iar peak-urile endoterme, topirea segmentelor ordonate din structura bloccopolimerilor.

Analiza termogramelor din figura II.28 evidențiază pentru început că PVC, fiind un polimer preponderent amorf, prezintă doar temperatură de vitrifiere la  $86,7^{\circ}\text{C}$  și că, în cazul PCL apare atât temperatura de vitrifiere (la  $-61,9^{\circ}\text{C}$ ) cât și un peak endoterm căruia îi corespunde o temperatură de topire ( $T_t$ ) de  $56,4^{\circ}\text{C}$ .

Pe diagrama corespunzătoare amestecului PVC/PCL apare doar o singură temperatură de vitrifiere la  $1,8^{\circ}\text{C}$  și un peak endoterm care indică o temperatură de topire de  $60,8^{\circ}\text{C}$ . 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, evidențiază că PCL, polimer compatibil cu PVC, acționează ca plastifiant al acestui polimer. Temperatura de vitrifiere observată pentru amestecul PVC/PCL ( $1,8^{\circ}\text{C}$ ) este mai mare decât cea menționată în literatură ( $-33,1^{\circ}\text{C}$ ) pentru o compoziție PVC/(di(2-etilhexil)ftalat (DEHP), conținând 40% plastifiant mic molecular<sup>[235]</sup>.

Prezența peak-ului endoterm, căruia îi corespunde o temperatură de topire apropiată de cea caracteristică PCL, indică faptul că numai o parte din PCL acționează ca plastifiant pentru PVC. Temperatura de topire a structurilor cristaline corespunzătoare PCL din amestecul PVC/PCL ( $60,8^{\circ}\text{C}$ ) este cu  $4,4^{\circ}\text{C}$  mai mare decât cea observată în cazul PCL analizat separat ( $56,4^{\circ}\text{C}$ ). Această diferență poate fi pusă pe seama faptului că și structurile cristaline ale PCL din amestec suferă o modificare atunci când PCL este amestecată cu PVC.

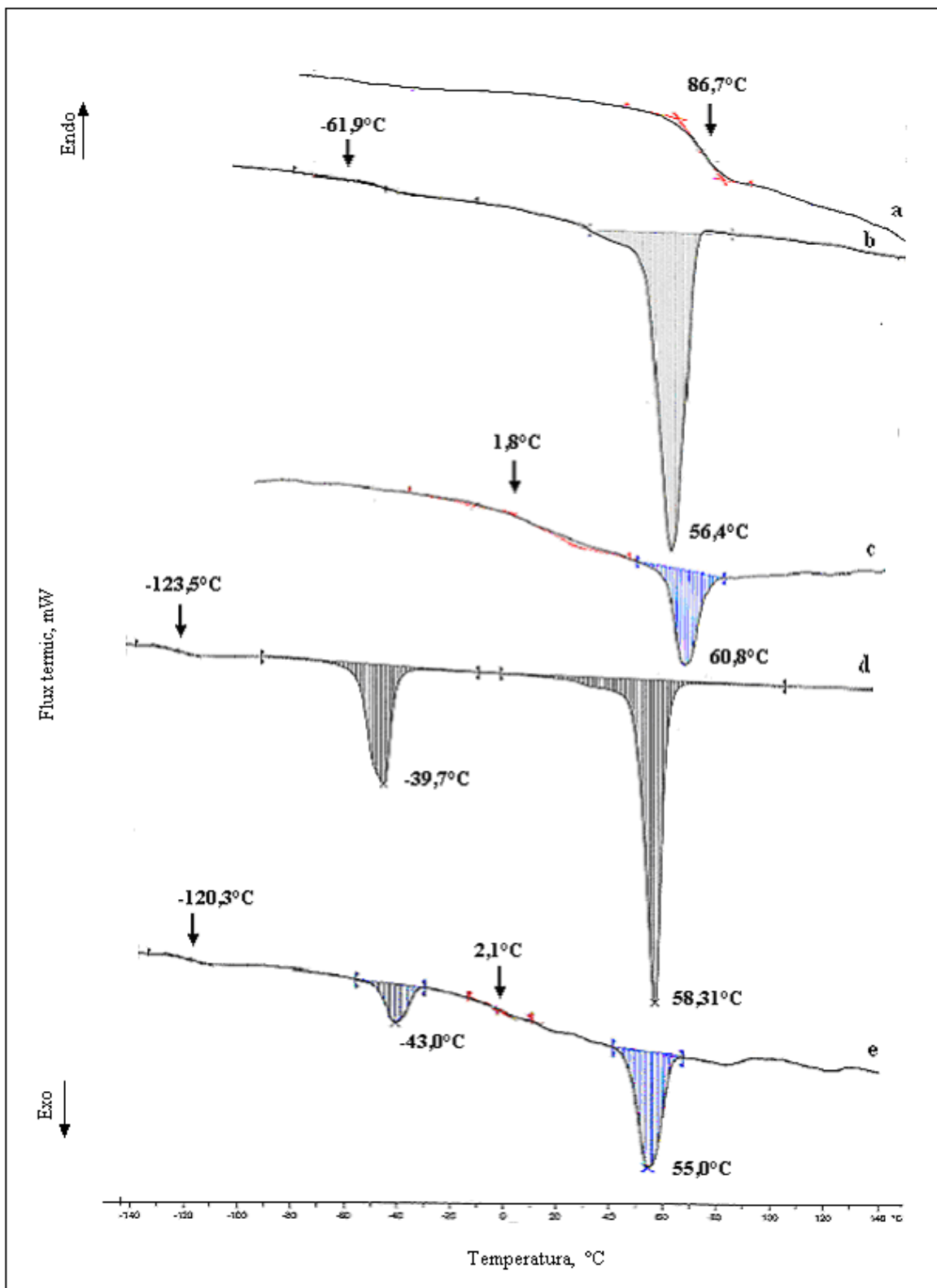


Figura II.28. Diagramele DSC înregistrate pentru PVC (a), PCL(b), amestecul PVC/PCL (60/40) (c), PCL-b-PDMS ( $D_4$ , Tabelul 1) (d) și amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS (proba  $D_2-3$ , Tabelul 3) (e).

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 și amorfe de PCL. Rezultate asemănătoare au evidențiat și alte studii referitoare la astfel de amestecuri<sup>[246-249]</sup>.

Diagrama DSC înregistrată pentru PCL-b-PDMS prezintă o temperatură de vitrifiere la  $-123,53^{\circ}\text{C}$ , apropiată de cea corespunzătoare PDMS ( $-124,4^{\circ}\text{C}$ ) și două peak-uri endoterme poziționate la  $-48,7^{\circ}\text{C}$  și respectiv la  $54,47^{\circ}\text{C}$ . Primul dintre aceste două peak-uri, deși poziționat la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a PDMS ( $-41,25^{\circ}\text{C}$ ) poate fi atribuit topirii structurilor cristaline constituite preponderent din blocurile de PDMS. Peak-ul endoterm de la  $54,47^{\circ}\text{C}$  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 și structuri cristaline corespunzătoare celor două tipuri de blocuri. Această morfologie se datorează, în principal, incompatibilității dintre cele două tipuri de blocuri care intră în compoziția unor astfel de blocopolimeri. La o concluzie asemănătoare au ajuns și alți cercetători care au sintetizat astfel de blocopolimeri<sup>[173]</sup>.

Pe diagrama înregistrată pentru amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS se observă două temperaturi de vitrifiere și două peak-uri endoterme. Temperatura de vitrifiere de la  $-120,3^{\circ}\text{C}$  corespunde PDMS iar cea de la  $-1,71^{\circ}\text{C}$  este atribuită fazei omogene de PVC plastifiat cu PCL. Faptul că  $T_g$  corespunzătoare fazei de amestec PVC/PCL ( $-1,71^{\circ}\text{C}$ ) din amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS este mai mică decât cea observată pentru amestecul PVC/PCL analizat separat ( $1,8^{\circ}\text{C}$ ) se consideră a fi rezultatul participării la acțiunea de plastifiere și a blocurilor de PCL neparticipante la structurile cristaline ale blocopolimerului.

Peak-ul endoterm poziționat la temperatura de  $-39,4^{\circ}\text{C}$  corespunde topirii structurilor cristaline bogate în blocuri de PDMS. Cel de-al doilea peak endoterm, poziționat la  $54,5^{\circ}\text{C}$  este pus pe seama topirii structurilor cristaline bogate în blocuri PCL.

Caracteristicile termice evidențiate 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 blocopolimer PCL-b-PDMS în a cărei compoziție intră domenii amorfe și domenii cristaline având la bază blocuri de PDMS și PCL și o fază de PCL preponderent cristalină<sup>[250-252]</sup>. Fiecare din aceste faze are o influență proprie asupra caracteristicilor amestecului.

Pentru a evidenția influența proporției de blocopolimer și a lungimii blocurilor de PCL din aceștia, au fost înregistrate diagrame DSC pentru toate amestecurile prezentate în tabelul II.9. Aceste diagrame au fost înregistrate în domeniul  $-120^{\circ}\text{C} \dots +120^{\circ}\text{C}$ , urmărind doar evidențierea temperaturii de vitrifiere a fazei omogene constituită din PVC plastifiat cu PCL și a temperaturilor de topire a zonelor cristaline bogate în fiecare din blocurile blocopolimerilor din amestec. Toate aceste termograme evidențiază aceleași caracteristici termice (Figura II.29) ca și în cazul amestecului analizat (D<sub>2</sub>-3). Valorile corespunzătoare caracteristicilor termice evidențiate de diagramele DSC sunt prezentate în tabelul II.12.

În acest tabel sunt prezentate, de asemenea, și valorile temperaturilor de vitrifiere calculate teoretic ( $T_{gt}$ ) pe baza relației Fox (ecuația II.7<sup>[253]</sup>).

$$T_{gt} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} + \frac{\omega_3}{T_{g3}} \quad (\text{II.7})$$

în care:  $T_{gt}$  este temperatura de vitrifiere a amestecului;

$\omega_1$ ,  $\omega_2$  și  $\omega_3$  – fracțiile gravimetrice ale PVC, PCL și PDMS;

$T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  și  $T_{g3}$  – temperaturile de vitrifiere ale PVC, PCL și PDMS.

La calcularea temperaturii de vitrifiere teoretice a amestecurilor nu s-a ținut seama de fracția 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 crește odată cu creșterea proporției de blocopolimer (D<sub>i</sub>-1, 4% la D<sub>i</sub>-5, 20%), fapt datorat scăderii conținutului total de PCL (homopolimer și blocuri PCL din diblocopolimeri) din amestecuri. Aceleași rezultate evidențiază și că temperatura de vitrifiere calculată teoretic scade odată cu creșterea lungimii blocurilor de PCL (D<sub>1</sub>-i,  $M_{nPCL}=500$  la D<sub>7</sub>-i,  $M_{nPCL}=10500$ ), ca urmare a creșterii conținutului total de PCL din amestecuri (Figura II.30).

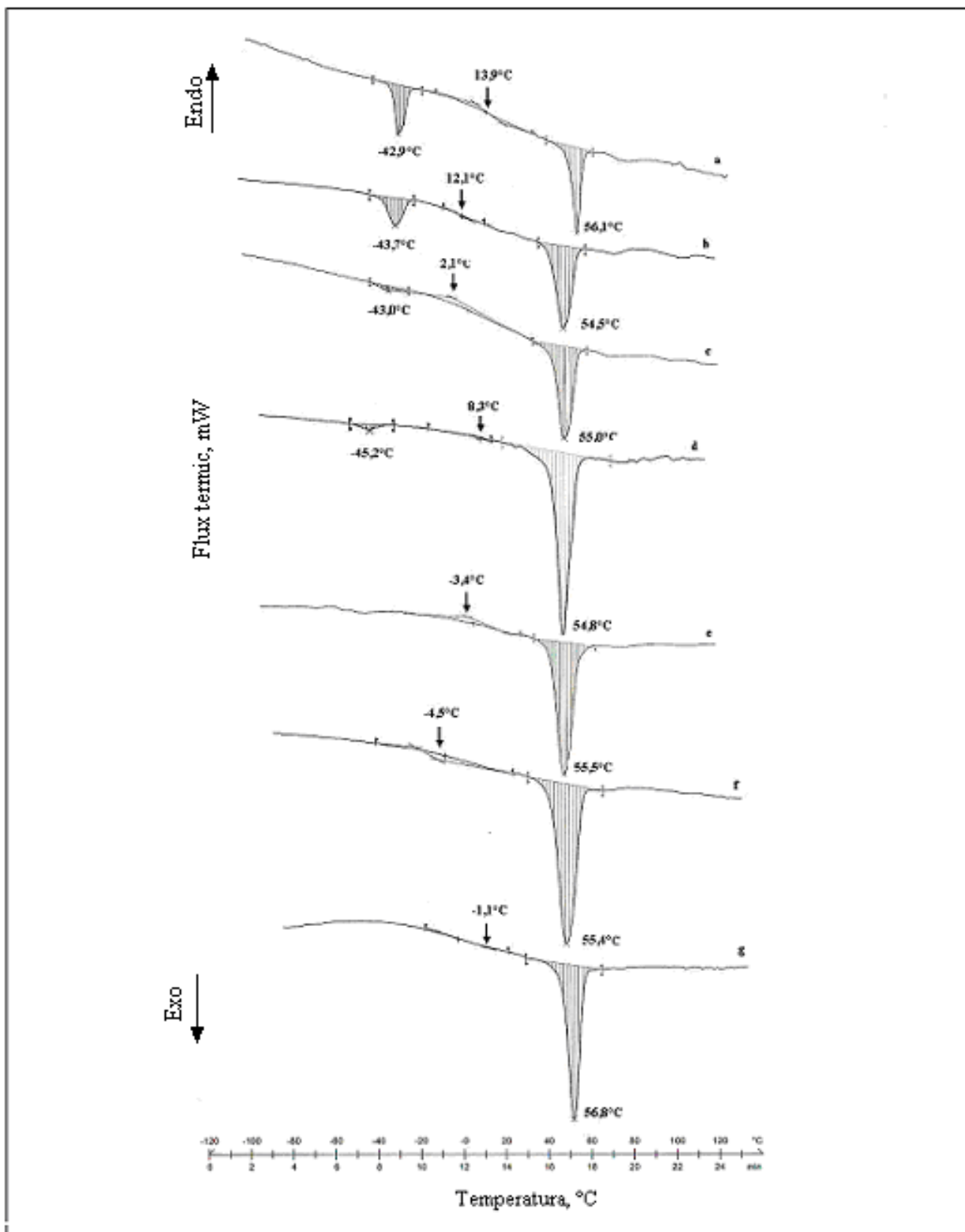


Figura II.29. Diagramele DSC înregistrate pentru amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS cu același conținut de blocopolimer cu lungimi diferite ale blocurilor de PCL:  $D_1-3$  (a),  $D_2-3$  (b),  $D_3-3$  (c),  $D_4-3$  (d),  $D_5-3$  (e),  $D_6-3$  (f),  $D_7-3$  (g).

Tabelul II.12. Tg obținute prin DSC și calculate teoretic pentru amestecuri  
PVC/PCL/PCL-b-PDMS

	Conținutul de PCL, %	Tg, °C	
		obținut prin DSC	teoretic
<b>D<sub>0</sub>-0</b>	40	1,8	7,65
<b>D<sub>1</sub>-1</b>	36,37	8,2	11,18
<b>D<sub>1</sub>-2</b>	32,74	9,4	15,07
<b>D<sub>1</sub>-3</b>	29,11	13,9	19,43
<b>D<sub>1</sub>-4</b>	25,48	19,3	24,29
<b>D<sub>1</sub>-5</b>	21,85	24,1	29,77
<b>D<sub>2</sub>-1</b>	36,67	4,9	10,86
<b>D<sub>2</sub>-2</b>	33,35	7,9	14,39
<b>D<sub>2</sub>-3</b>	30,03	12,1	18,28
<b>D<sub>2</sub>-4</b>	26,71	22,4	22,59
<b>D<sub>2</sub>-5</b>	23,38	20,5	27,41
<b>D<sub>3</sub>-1</b>	37,15	3,0	10,39
<b>D<sub>3</sub>-2</b>	34,31	4,8	13,33
<b>D<sub>3</sub>-3</b>	31,47	2,1	16,56
<b>D<sub>3</sub>-4</b>	28,63	6,3	20,05
<b>D<sub>3</sub>-5</b>	25,79	8,7	23,85
<b>D<sub>4</sub>-1</b>	37,51	-0,1	10,03
<b>D<sub>4</sub>-2</b>	35,037	0,2	12,56
<b>D<sub>4</sub>-3</b>	32,56	8,3	15,29
<b>D<sub>4</sub>-4</b>	3,078	7,2	17,38
<b>D<sub>4</sub>-5</b>	27,59	5,2	21,40
<b>D<sub>5</sub>-1</b>	38,00	-10,1	9,55
<b>D<sub>5</sub>-2</b>	36,00	-4,7	11,56
<b>D<sub>5</sub>-3</b>	34,00	-3,4	13,67
<b>D<sub>5</sub>-4</b>	32,00	-0,6	15,92
<b>D<sub>5</sub>-5</b>	30,00	3,42	18,31
<b>D<sub>6</sub>-1</b>	38,35	-10,4	9,20
<b>D<sub>6</sub>-2</b>	36,70	-4,7	10,83
<b>D<sub>6</sub>-3</b>	35,05	-4,5	12,55
<b>D<sub>6</sub>-4</b>	33,41	-6,0	14,33
<b>D<sub>6</sub>-5</b>	31,76	4,0	16,20
<b>D<sub>7</sub>-1</b>	38,78	-6,3	8,80
<b>D<sub>7</sub>-2</b>	37,36	-4,1	10,17
<b>D<sub>7</sub>-3</b>	36,05	-1,1	11,50
<b>D<sub>7</sub>-4</b>	34,75	-2,0	12,87
<b>D<sub>7</sub>-5</b>	33,42	2,4	14,31

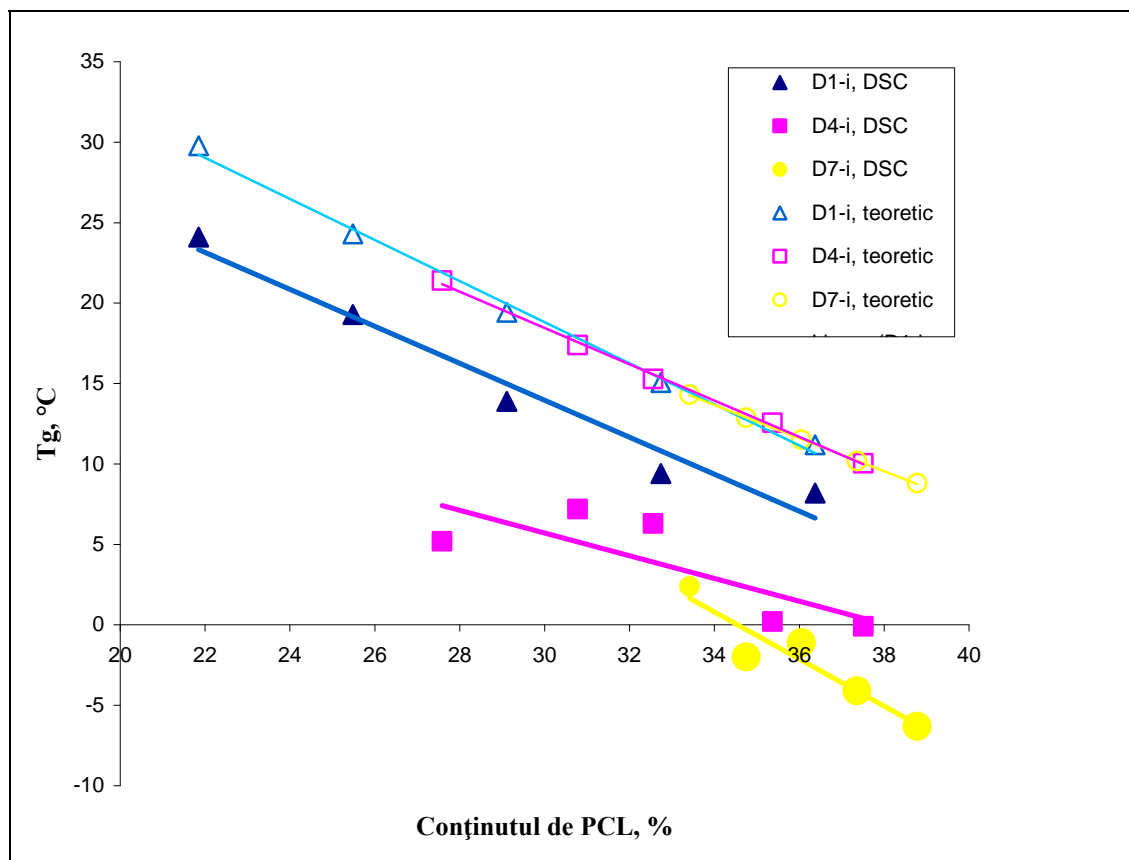


Figura II.30. Influența masei moleculare a blocurilor de PCL și a proporției de dibloccopolimeri asupra temperaturii de vitrifiere

Valorile temperaturii de vitrifiere obținute din diagramele DSC sunt, pentru toate amestecurile analizate mai mici decât cele calculate teoretic (Tabelul II.12). Diferența este cuprinsă între 3°C și 12°C și, în general, crește odată cu creșterea lungimii blocurilor de PCL din bloccopolimerii PCL-b-PDMS. Aceasta dovedește că prezența blocurilor de PDMS din bloccopolimeri are influență asupra modului în care blocurile de PCL interacționează cu PVC contribuind la procesul de plastifiere a acestui polimer. Deși caracterizate printr-o destul de mare dispersitate, valorile temperaturilor de vitrifiere determinate experimental evidențiază aceeași tendință de scădere odată cu creșterea lungimii blocurilor de PCL din dibloccopolimeri și de creștere odată cu mărirea proporției acestora în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (Figura II.30).

Poziția peak-urilor endoterme din diagramele DSC a fost folosită pentru stabilirea temperaturilor de topire ( $T_t$ ) ale structurilor cristaline corespunzătoare blocurilor de PDMS și PCL. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.13.

Tabelul II.13. Temperaturile de topire și gradele de cristalinitate ale blocurilor de PDMS și PCL

	Conținutul de PCL, %	Temperatura de topire, °C		Gradul de cristalinitate, %	
		PDMS	PCL	PDMS	PCL
D <sub>1</sub> -1	36,37	-41,5	55,7	48,23	15,64
D <sub>1</sub> -2	32,74	-41,5	55,7	55,61	15,78
D <sub>1</sub> -3	29,11	-42,9	56,1	56,34	13,35
D <sub>1</sub> -4	25,48	-43,1	56,5	57,24	11,00
D <sub>1</sub> -5	21,85	-42,4	52,9	55,18	8,41
D <sub>2</sub> -1	36,67	-44,2	55,6	49,88	25,17
D <sub>2</sub> -2	33,35	-43,7	55,5	45,37	21,75
D <sub>2</sub> -3	30,03	-43,7	54,5	46,71	19,90
D <sub>2</sub> -4	26,71	-44,5	53,7	44,77	15,92
D <sub>2</sub> -5	23,38	-44,9	50,2	47,48	12,56
D <sub>3</sub> -1	37,15	-45,9	56,0	24,99	19,86
D <sub>3</sub> -2	34,31	-45,5	56,1	29,15	22,35
D <sub>3</sub> -3	31,47	-43,0	55,0	13,51	24,27
D <sub>3</sub> -4	28,63	-42,3	54,4	25,54	16,20
D <sub>3</sub> -5	25,79	-44,0	-	35,65	-
D <sub>4</sub> -1	37,51	-42,2	56,6	52,15	17,92
D <sub>4</sub> -2	35,04	-42,4	56,4	41,65	29,00
D <sub>4</sub> -3	32,56	-45,2	54,8	51,72	-
D <sub>4</sub> -4	30,78	-46,0	55,0	36,41	28,55
D <sub>4</sub> -5	27,59	-46,4	53,7	38,79	30,51
D <sub>5</sub> -1	38,00	-	54,4	-	34,80
D <sub>5</sub> -2	36,00	-	55,7	-	30,88
D <sub>5</sub> -3	34,00	-	55,5	-	30,78
D <sub>5</sub> -4	32,00	-	54,8	-	22,64
D <sub>5</sub> -5	30,00	-	56,2	-	15,35
D <sub>6</sub> -1	38,35	-	55,9	-	52,01
D <sub>6</sub> -2	36,70	-	56,2	-	55,93
D <sub>6</sub> -3	35,05	-	55,4	-	41,75
D <sub>6</sub> -4	33,41	-	-	-	-
D <sub>6</sub> -5	31,76	-	58,4	-	20,26
D <sub>7</sub> -1	38,78	-	55,1	-	22,17
D <sub>7</sub> -2	37,36	-	55,3	-	19,82
D <sub>7</sub> -3	36,05	-	56,8	-	27,83
D <sub>7</sub> -4	34,75	-	54,5	-	35,72
D <sub>7</sub> -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 depășește 3100 g/mol (37,51% conținut total de PCL în amestec). Aceasta dovedește că, în cazul blocopolimerilor cu conținuturi 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 blocopolimeri sunt înglobați 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 poziția acestor peak-uri sunt apropiate de cele ale PCL homopolimer (56,4°C). Acest lucru dovedește 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 blocopolimerilor incluși în aceste amestecuri. Gradul de cristalinitate al blocurilor PDMS și PCL s-a calculat făcând raportul dintre entalpia de topire atribuită fiecărui tip de bloc din blocopolimeri și entalpia de topire a homopolimerului 100% cristalin (142 J/g pentru PCL<sup>[254]</sup> și 63,4 J/g pentru PDMS<sup>[255]</sup>). La realizarea calculelor s-a avut în vedere că entalpiile de topire corespund conținutului real din fiecare tip de polimer din amestec (blocuri PDMS și PCL total) (Tabelul II.13).

Din rezultatele prezentate în tabelul II.13 se constată că gradul de cristalinitate al blocurilor de PDMS corespunzătoare blocopolimerilor incluși în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS depinde de compoziția blocopolimerilor și de proporția 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 creștere odată cu creșterea proporției de blocopolimeri din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS. Acest mod de variație a temperaturii de topire a structurilor cristaline având la bază blocurile de PDMS poate fi explicat prin aceea că, odată cu creșterea proporției de blocopolimeri din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS crește proporția de blocuri PDMS, fapt

ce permite o mai bună ordonare a acestora. Creșterea 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.

Data 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 influenței asupra acestei caracteristici a compoziției bloccopolimerilor și proporției acestora din amestecuri. În principiu se poate totuși afirma că gradul de cristalinitate al PCL din amestecurile analizate crește odată cu creșterea masei moleculare a blocurilor de PCL din bloccopolimerii introduși în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS (Tabelul II.13).

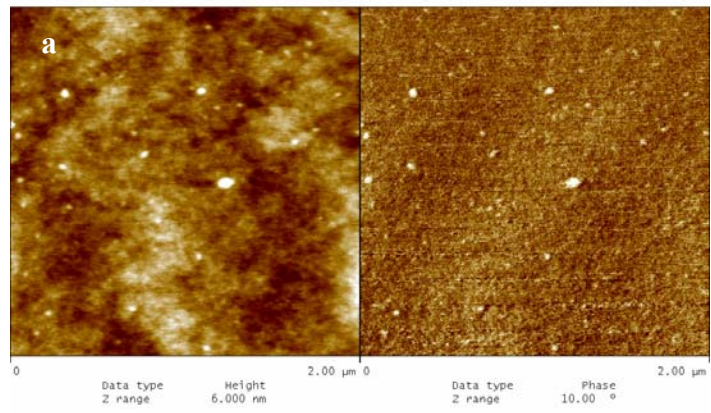
#### **II.1.3.1.2.4. Caracterizarea prin microscopie de forță atomică<sup>[242,244]</sup>**

Microscopia de forță atomică a fost utilizată pentru a determina morfologia filmelor obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

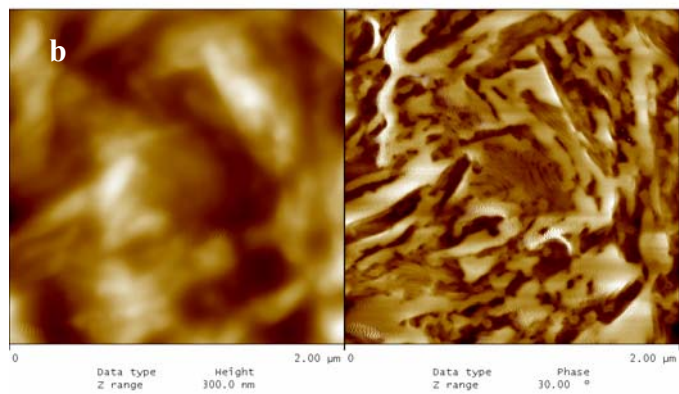
Cu scopul de a evidenția migrarea blocurilor de PDMS la suprafața filmelor și morfologia acestora, au fost realizate imagini AFM de suprafață și de profunzime pentru câteva din filmele obținute din amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS studiate. Imaginile au fost realizate numai pentru fața *b* pentru care din rezultatele FTIR-ATR și măsurătorile unghiului de contact a rezultat ca fiind cea mai bogată în PDMS. Imaginile obținute sunt prezentate în figura II.31 și 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 și faptul că PCL acționează ca plastifiant al PVC (Figura II.31a). Pentru acest amestec nu există o diferență sensibilă între morfologia suprafeței și cea de profunzime.

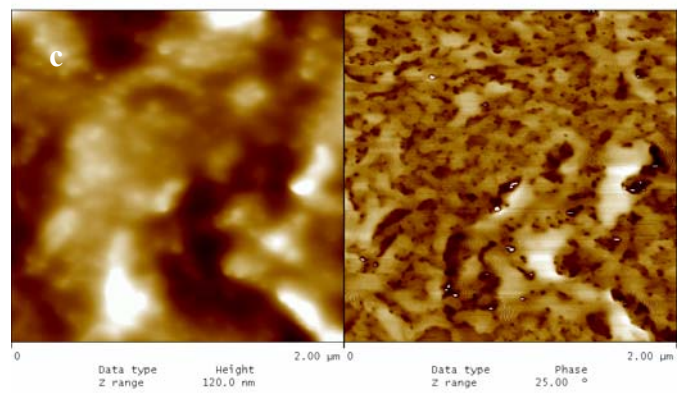
Introducerea bloccopolimerilor în compoziția amestecurilor face ca acestea să devină heterogene, fapt datorat incompatibilității PVC și PCL cu PDMS. Pentru aceeași masă moleculară a blocului PCL, creșterea conținutului de bloccopolimeri are ca rezultat o creștere a gradului de heterogenitate a amestecurilor (Figura II.31b și c). Pentru amestecurile cu același conținut de bloccopolimeri, gradul de heterogenitate se reduce odată cu creșterea masei moleculare a blocurilor de PCL (Figurile II.32a și b).



film\_pc1-pvc\_teflon.02f

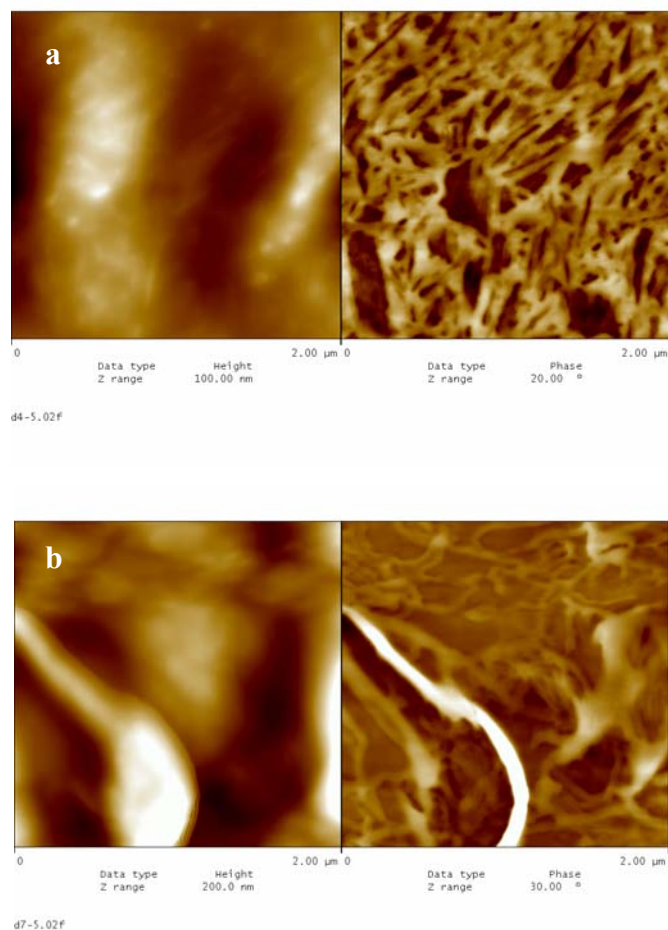


film\_d5-2.02f



film\_d5-4.02f

Figura II.31. Imaginile AFM de suprafață (stânga) și de profunzime (dreapta) realizate pentru probele  $D_0-0$  (a),  $D_5-2$  (b) și  $D_5-4$  (c)



*Figura II.32. Imaginile AFM de suprafață (stânga) și de profunzime (dreapta) realizate pentru probele D<sub>4</sub>-5 (a) și D<sub>7</sub>-5 (b)*

La toate amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS analizate prin AFM, imaginile obținute arată faptul că morfologia de profunzime a filmelor este total diferită de cea a suprafeței acestora, fapt ce confirmă tendința de migrare a blocurilor PDMS către suprafața filmelor.

### II.1.3.1.2.5. Încercări mecanice<sup>[243,244]</sup>

Pentru a obține informații asupra proprietăților mecanice o parte din filmele obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au fost analizate din punct de vedere al comportării la tracțiune. Pentru a avea termen de comparație, testului de comportare la tracțiune i-au fost supuse și filme obținute, numai din PVC și din amestecul PVC/PCL (60/40). Pentru toate probele analizate s-au înregistrat diagrame sarcină-alungire și s-au calculat modulul de elasticitate la tracțiune (modulul lui Young), rezistența și alungirea la rupere. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile II.33 și II.34 și în tabelul II.14.

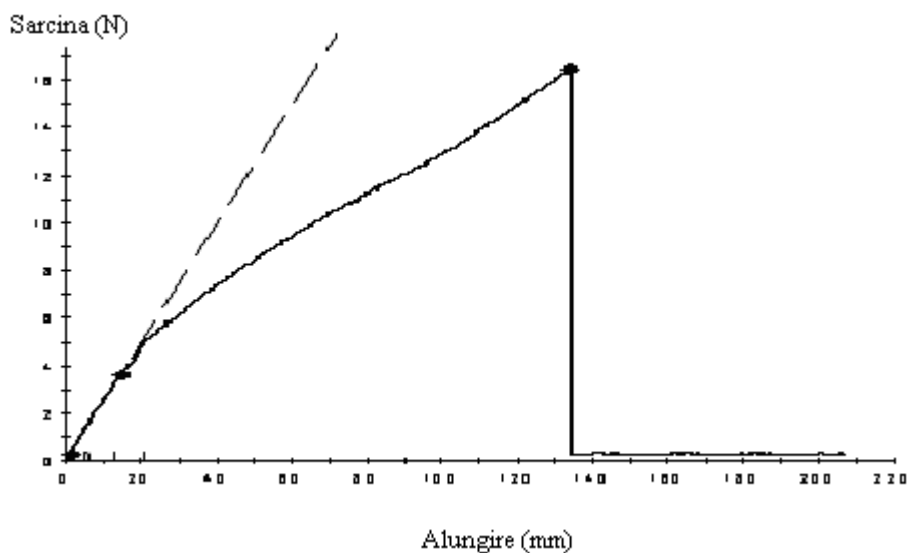


Figura II.33. Diagrama sarcină-alungire pentru amestecul PVC/PCL

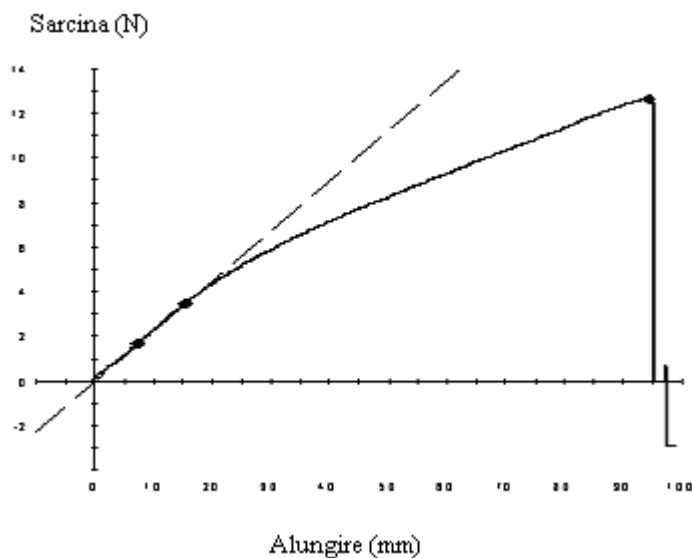


Figura II.34. Diagrama sarcină-alungire pentru amestecul D5-1

Analiza diagramelor sarcină-alungire prezentate în figurile II.33 și II.34 evidențiază că, atât pentru amestecul PVC/PCL cât și pentru amestecul PVC/PCL/PCL-b-PDMS, comportarea la tracțiune corespunde amestecurilor plastificate pe bază de PVC.

*Tabel II.14. Caracteristicile mecanice ale probelor analizate*

	<b>PCL, %</b>	<b>Modulul lui Young (MPa)</b>	<b>Rezistența la rupere (MPa)</b>	<b>Alungirea la rupere (%)</b>
<b>PVC</b>	-	800	17	30
<b>D<sub>0-0</sub></b>	40	25	20	447
<b>D<sub>2-1</sub></b>	36,67	17	13	324
<b>D<sub>2-3</sub></b>	30,03	24	15	425
<b>D<sub>2-5</sub></b>	29,38	44	15	485
<b>D<sub>5-1</sub></b>	38,00	14	13	400
<b>D<sub>5-3</sub></b>	34,00	18	13	477
<b>D<sub>5-5</sub></b>	30,00	44	18	488
<b>D<sub>7-1</sub></b>	37,78	5	17	443
<b>D<sub>7-3</sub></b>	36,05	6	12	450
<b>D<sub>7-5</sub></b>	33,42	7	11	544

Rezultatele prezentate în tabelul II.14 confirmă faptul că toate amestecurile analizate au o comportare la tracțiune caracteristică amestecurilor plastificate pe bază de PVC. Această afirmație 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 aceluiași caracteristici corespunzătoare probei martor (PVC). Creșterea proporției de PCL total are ca rezultat atât creșterea modulului de elasticitate cât și a alungirii la rupere a amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS analizate. Rezistența la rupere a amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS are valori apropiate de ale PVC neplastificat și nu este influențată sensibil de conținutul total de PCL din amestecuri.

\*  
\*   \*   \*

S-au analizat posibilitățile de utilizare ale dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca agenți modificatori de suprafață ale amestecurilor de polimeri.

Pentru a evidenția posibilitatea utilizării ca modificatori de suprafață 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 și 20%) a fost înlocuită cu dibloccopolimerii sintetizați. Amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sub formă de filme, obținute prin turnare din soluție au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu, măsurarea unghiului de contact, calorimetrie diferențială, microscopie de forță atomică și încercări mecanice.

Spetrele în infraroșu (FTIR-ATR) înregistrate pentru ambele fețe ale filmelor realizate au evidențiat tendința blocurilor de PDMS de a migra la suprafața în contact cu aerul în timpul formării filmelor. La această compoziție s-a ajuns ca rezultat al comparării intensităților relative ale peak-urilor caracteristice fiecărui tip de polimer prezent în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

Tendința de migrare la suprafața filmelor a blocurilor de PDMS a fost confirmată de măsurătorile unghiului de contact făcute cu picături de apă și  $\alpha$ -bromonaftalen. Aceste măsurători au dovedit că suprafețele filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au caracteristici apropiate de cele specifice PDMS și că indiferent de lichidul folosit, valorile unghiului de contact că liofilia suprafeței filmelor analizate crește odată cu creșterea proporției de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.

Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere, temperatura de topire, entalpia de topire) și morfologice (gradul de cristalinitate) stabilite folosind calorimetria diferențială 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 amorfă și cristaline constituite din blocuri de PDMS și PCL și o fază de PCL preponderent cristalină. Modul în care variază caracteristicile termice și morfologice ale amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS este complex și depinde de proporția de bloccopolimeri și de masa moleculară a blocurilor de PCL.

Imaginile AFM evidențiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt heterogene și că gradul de heterogenitate crește odată cu creșterea proporției de PDMS din aceste amestecuri.

Caracteristicile de tracțiune evidențiază 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 și proprietăților unice asociative pe care aceștia le prezintă în soluție, ca o consecință a structurii lor moleculare. Micelizarea bloccopolimerilor într-un solvent selectiv pentru unul dintre blocuri este un aspect tipic al proprietăților lor coloidale. Când un bloccopolimer este dizolvat într-un lichid, care este un solvent bun din punct de vedere termodinamic pentru unul din blocuri și precipitant pentru celălalt, lanțurile 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 condiții determinate își pot schimba forma <sup>[32]</sup>.

Fenomenul de micelizare apare în soluții diluate ale copolimerilor bloc într-un solvent selectiv la o anumită temperatură, peste o anumită concentrație numită concentrație critică micelară (CMC) care este, de asemenea, numită și concentrație critică de asociere a micelilor polimerice <sup>[32,256]</sup>.

Sistemele micelare bloccopolimerice pot fi obținute de regulă prin două procedee. Prima metodă constă în dizolvarea bloccopolimerului într-un solvent comun pentru ambele blocuri urmată de modificarea unor condiții cum ar fi temperatura sau compoziția 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 într-un solvent selectiv, soluția micelară fiind obținută ca urmare a tratamentului termic, eventual sub agitare ultrasonica <sup>[256,257]</sup>.

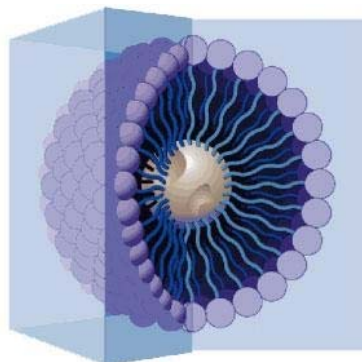
Obținerea micelilor prin dizolvarea directă a copolimerului în solventul selectiv, în general nu este o tehnică cu foarte mare aplicabilitate. Formarea micelilor va depinde de morfologia bifazică a probei de copolimer ca și de capacitatea de interacțiune a solventului respectiv cu copolimerul utilizat. Pentru a se atinge starea de echilibru într-un timp rezonabil, este necesar ca solventul selectiv să determine și o umflare puternică a blocurilor insolubile.

Obținerea micelilor prin tehnica dializei, utilizată pentru prima dată de Tuzar și Kratochvil <sup>[258]</sup>, 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 „înghețării” unui anumit echilibru unimer-micelă, mai ales dacă se formează micele cu miez



vitros, în anumite condiții de temperatură și/sau la o anumită compoziție solvent/ non-solvent. Astfel, la micelizarea prin tehnica dializei a unui blocopolimer care prezintă o polidispersitate din punct de vedere al compoziției sau al masei moleculare, vor rezulta sisteme micelare care de asemenea prezintă o anumită polidispersitate din punct de vedere al dimensiunii micelilor, numărului de agregate sau compoziției acestora.

Un exemplu tipic de micelă obținută dintr-un blocopolimer este redat în figura II.34.



*Fig. II.34. Autoasamblarea unui diblocopolimer în micelă*

Dimensiunea și masa micelilor formate de blocopolimeri se pot determina prin tehnici de difracție și tehnici de caracterizare hidrodinamică. În practică se determină raza hidrodinamică ( $R_h$ ) prin tehnici de difracție dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering – DLS). Dacă se consideră micelile ca având formă echivalentă sferelor din punct de vedere hidrodinamic, utilizând relația Stokes-Einstein<sup>[32]</sup> (Ecuția II.8) se poate calcula  $R_h$  din relația coeficientului de difuzie translațional, extrapolat pentru diluție infinită:

$$R_h = \frac{kT}{6\eta\pi D_0} \quad (\text{II.8})$$

în care:  $k$  este constanta lui Boltzman,  $T$  – temperatura (K),  $\eta$  - vâscozitatea și  $D_0$  – diluția.

Valoarea  $R_h$  se mai poate determina prin SEC, utilizând așa numita tehnică a calibrării universale. În cazul general, după cum au demonstrat Tuzar și Kratochvil<sup>[258]</sup>, tehnica difracției statice a luminii (Static Light Scattering – SLS), ar conduce, (dacă micelile și unimerii sunt simultan prezenți) la determinarea unei mase moleculare gravimetrice aparente, definită prin ecuația II.9:

$$M_w^{app} = M_w^{(u)} + M_w^{(m)}(1 - x) \quad (\text{II.9})$$

în care  $u$  și  $m$  corespund unimerilor, respectiv micelilor, iar  $x$  reprezintă fracția de monomer.

Din moment ce masa moleculară a monomerului este cunoscută, fracția acestuia se poate determina prin tehnici de ultracentrifugare sau SEC, se poate chiar considera concentrația unimerilor neglijabilă.

Pentru copolimerii care au o compoziție heterogenă și ale căror blocuri prezintă diferențe semnificative ale indicilor de refracție, SLS oferă numai o masă aparentă. Valorile tipice ale maselor molare ale unimerilor se situează în intervalul  $10^3$ - $10^5$ , iar cele ale micelilor se situează în intervalul  $10^6$ - $10^8$  g/mol.

O mare varietate de bloccopolimeri sunt acum disponibili fiind utilizați în numeroase aplicații industriale sau chimice bazate pe activitatea de suprafață sau cea micelară ca urmare a combinațiilor unice de proprietăți pe care le oferă. Astfel numeroși bloccopolimeri pot fi utilizați ca emulgatori, stabilizatori în tehnologia latexului, stabilizarea emulsiilor de tip apă/ulei sau ulei/ulei precum și pentru stabilizarea dispersiilor solide într-un lichid [32,257,259].

Micelizarea copolimerilor bloc și eficacitatea acestora pentru stabilizarea emulsiilor sunt larg tratate în literatură<sup>[32]</sup>. Copolimerii bloc nu sunt stabilizanți doar a emulsiilor de tip apă/ulei și ulei/apă ci și a emulsiilor non-apoase de tip ulei/ulei, ce au la baza doi solvenți organici nemiscibili, pentru care copolimerii joacă un rol de stabilizant steric. Conceptul emulsiilor de tip ulei/ulei s-a extins în ultimul timp și asupra sistemelor care conțin una din faze (faza continuă sau faza dispersată) sau chiar două faze polimerizabile. Stabilitatea unor astfel de tipuri de emulsii poate fi asigurată de formarea in situ a copolimerilor bloc sau greșați sau prin introducerea în sistem a unor copolimeri bloc ce conțin o secvență de PDMS și o altă secvență, miscibilă selectiv cu faza dispersă, cum ar fi de exemplu PCL

Plecând de la cele menționate în cadrul studiului având ca obiect evidențierea posibilității de utilizare a bloccopolimerilor sintetizați ne-am propus și testarea copolimerilor acestora ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei/ulei (vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan) nefuncționalizat), aceste emulsii putând avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilității blocurilor PCL și PDMS.

#### **II.1.3.2.1. Obținerea emulsiilor** <sup>[260-261]</sup>

Pentru realizarea studiului a fost luat în considerare amestecul bifazic de tip vinilpirolidonă/ PDMS nefuncționalizat (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 acești doi constituenți și compararea caracteristicilor în absența și în prezența stabilizantului (copolimeri PCL-PDMS).

Pentru studiul miscibilității 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 termostatare la trei temperaturi diferite (20, 40 și 60°C). Se baza rezultatelor obținute s-a trasat diagrama de fază prezentată în figura II.35<sup>[262]</sup>.

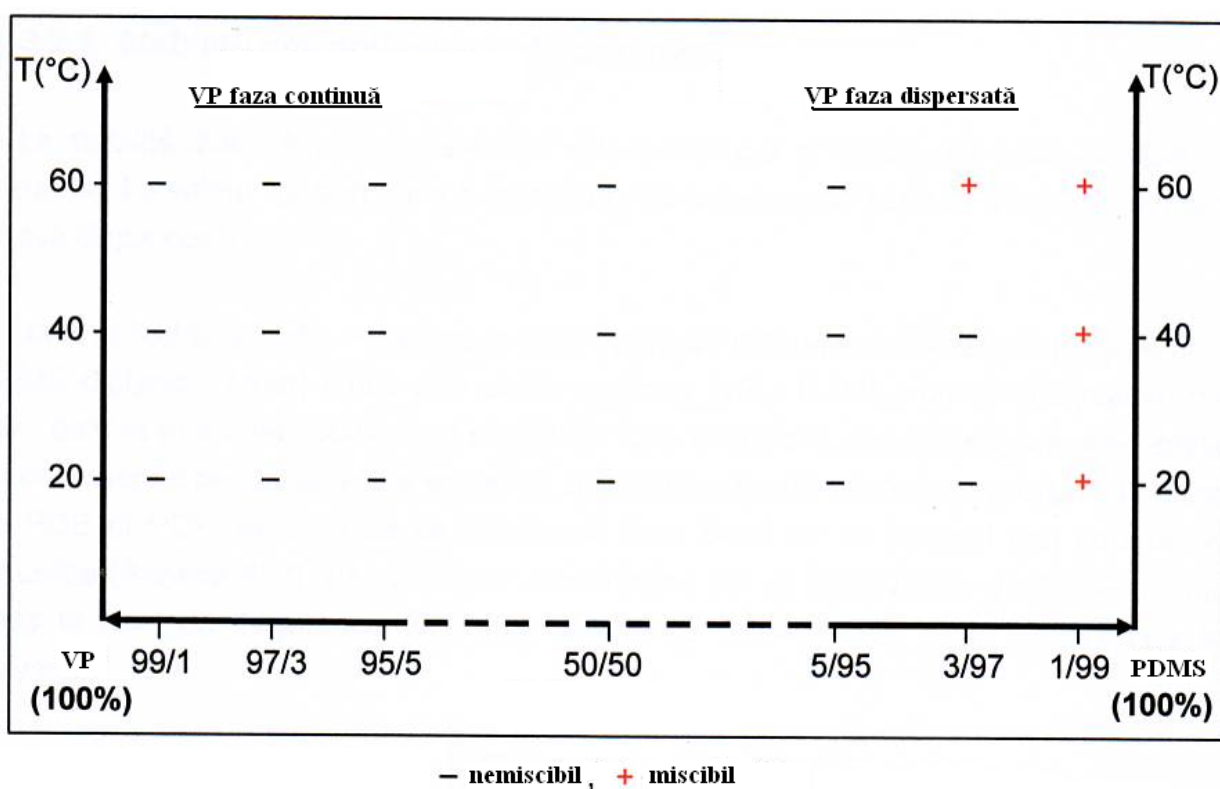


Fig. II.35 Diagrama de fază a sistemului binar VP/PDMS

Din analiza acestei diagrame se observă că la temperaturi de 20°C și 40°C amestecul este omogen numai în cazul în care raportul VP/PDMS este de 1/99. Creșterea temperaturii la 60°C asigură creșterea la 3% a limitei de solubilitate a VP în PDMS.

Pentru a testa posibilitatea folosirii blocopolimerilor PCL-PDMS ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei/ulei s-au realizat emulsiile plecând de la un amestec VP/PDMS (20/80 v/v) în care s-au introdus cantități diferite (0, 1, 2, 3, 5% g) din dibloc și triblocopolimeri (Tabelul II.4).

Amestecurile au fost realizate prin agitare timp de 10 minute, cu o viteză de 2000 turații/min, folosind un agitator de tip ultraturax (Tabelul II.15).

*Tabelul II.15. Compoziția emulsiilor*

<b>Proba</b>	<b>Conținutul de bloccopolimer, %</b>
<b>D(T)i-0</b>	0
<b>D(T)i-1</b>	1
<b>D(T)i-2</b>	2
<b>D(T)i-3</b>	3
<b>D(T)i-5</b>	5

D-dibloccopolimeri; T-tribloccopolimeri

### **II.1.3.2.2. Caracterizarea emulsiilor** <sup>[260-261]</sup>

Emulsiile realizate au fost caracterizate prin urmărirea stabilității în timp a acestora și prin determinarea diametrului particulelor prin difracție 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 așezate în poziție 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 absența stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore și că, chiar pentru un conținut de 1% din bloccopolimerii testați ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile și 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 difracție în lumină polarizată, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul II.16.

Din datele prezentate în acest tabel se poate observa că pentru emulsiile preparate în absența stabilizatorilor s-au obținut valori ale diametrului particulelor de 12,1  $\mu$ . Pentru emulsiile preparate în prezența 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.

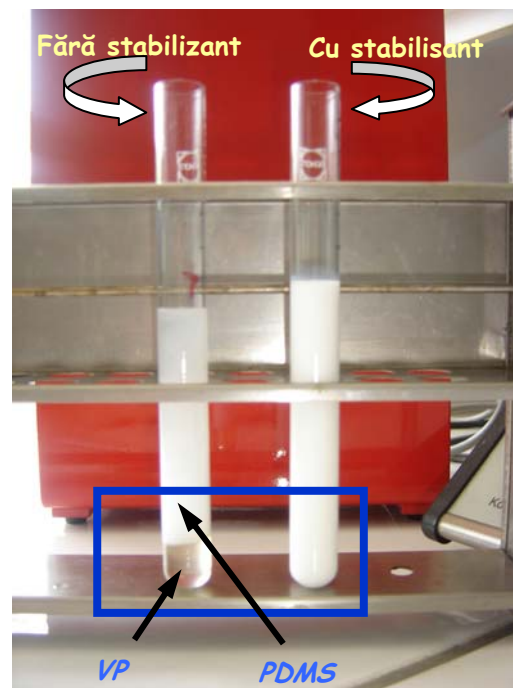


Fig. II.36. Stabilitatea emulsiilor determinată prin  $t_{25}$

A fost studiată și influența masei moleculare a blocului de PCL din structura blocopolimerilor precum și a proporției de blocopolimer asupra diametrului particulelor. Din analiza datelor prezentate în tabelul II.16 se constată că pentru același conținut de stabilizator în amestecuri, diblocopolimerii asigură obținerea de particule de dimensiuni mai mici decât cele obținute prin adaos de triblocopolimeri. Creșterea gradului mediu de polimerizare a blocurilor de PCL determină o creștere a diametrului particulelor din emulsiile realizate (Figura II.37).

Deși valorile obținute pentru diametrul mediu al particulelor sunt destul de disperse, se poate afirma totuși că mărirea conținutului de blocopolimeri din amestecuri determină o scădere a diametrului particulelor și creșterea suprafeței particulelor din emulsiile studiate (Figura II.38).

Tabelul II.16. Diametrul particulelor pentru emulsiile VP/PDMS obținute în absența și prezența stabilizatorilor

Proba	% PDMS	% PCL	Diametrul particulelor (nm)	PDI
D(T)i-0			1219,04	1,000
<b>D<sub>2</sub> 1</b>	61,25	38,75	132,00	0,312
<b>D<sub>2</sub> 3</b>	61,25	38,75	198,00	0,669
<b>D<sub>2</sub> 5</b>	61,25	38,75	160,00	0,550
<b>D<sub>3</sub> 1</b>	61,25	38,75	191,00	0,305
<b>D<sub>3</sub> 3</b>	61,25	38,75	111,00	0,647
<b>D<sub>3</sub> 5</b>	61,25	38,75	256,00	0,022
<b>D<sub>4</sub> 1</b>	61,25	38,75	285,20	0,301
<b>D<sub>4</sub> 2</b>	61,25	38,75	354,87	0,264
<b>D<sub>4</sub> 3</b>	61,25	38,75	316,27	0,249
<b>D<sub>4</sub> 5</b>	61,25	38,75	251,85	0,249
<b>D<sub>5</sub> 1</b>	48,51	51,48	373,20	0,243
<b>D<sub>5</sub> 2</b>	48,51	51,48	476,32	0,271
<b>D<sub>5</sub> 3</b>	48,51	51,48	420,00	0,301
<b>D<sub>5</sub> 5</b>	48,51	51,48	618,56	0,195
<b>D<sub>7</sub> 1</b>	31,81	68,18	533,02	0,211
<b>D<sub>7</sub> 2</b>	31,81	68,18	633,06	0,165
<b>D<sub>7</sub> 3</b>	31,81	68,18	575,90	1,000
<b>D<sub>7</sub> 5</b>	31,81	68,18	1117,80	1,000
<b>T<sub>1</sub> 1</b>	58,30	41,70	1142,00	1,000
<b>T<sub>1</sub> 2</b>	58,30	41,70	915,45	1,000
<b>T<sub>1</sub> 3</b>	58,30	41,70	637,53	0,372
<b>T<sub>1</sub> 5</b>	58,30	41,70	485,64	0,568
<b>T<sub>2</sub> 1</b>	54,10	45,90	753,87	1,000
<b>T<sub>2</sub> 2</b>	54,10	45,90	614,5	0,442
<b>T<sub>2</sub> 3</b>	54,10	45,90	852,9	1,000
<b>T<sub>2</sub> 5</b>	54,10	45,90	658,47	0,833
<b>T<sub>3</sub> 1</b>	78,20	21,80	489,25	0,832
<b>T<sub>3</sub> 2</b>	78,20	21,80	1044,00	0,351
<b>T<sub>3</sub> 3</b>	78,20	21,80	1160,00	1,000
<b>T<sub>3</sub> 5</b>	78,20	21,80	810,75	0,095
<b>T<sub>4</sub> 1</b>	67,10	32,90	828,30	0,158
<b>T<sub>4</sub> 2</b>	67,10	32,90	728,20	0,470
<b>T<sub>4</sub> 3</b>	67,10	32,90	631,33	0,230

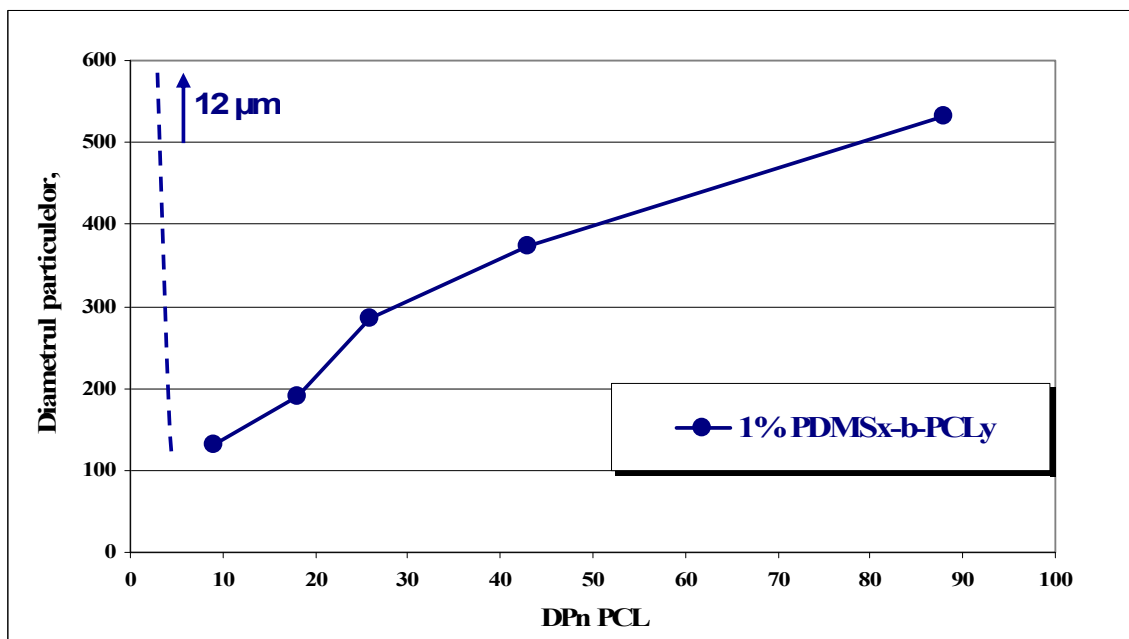


Fig. II.37. Influența masei moleculare a blocului PCL din diblocopolimeri asupra diametrului particulelor

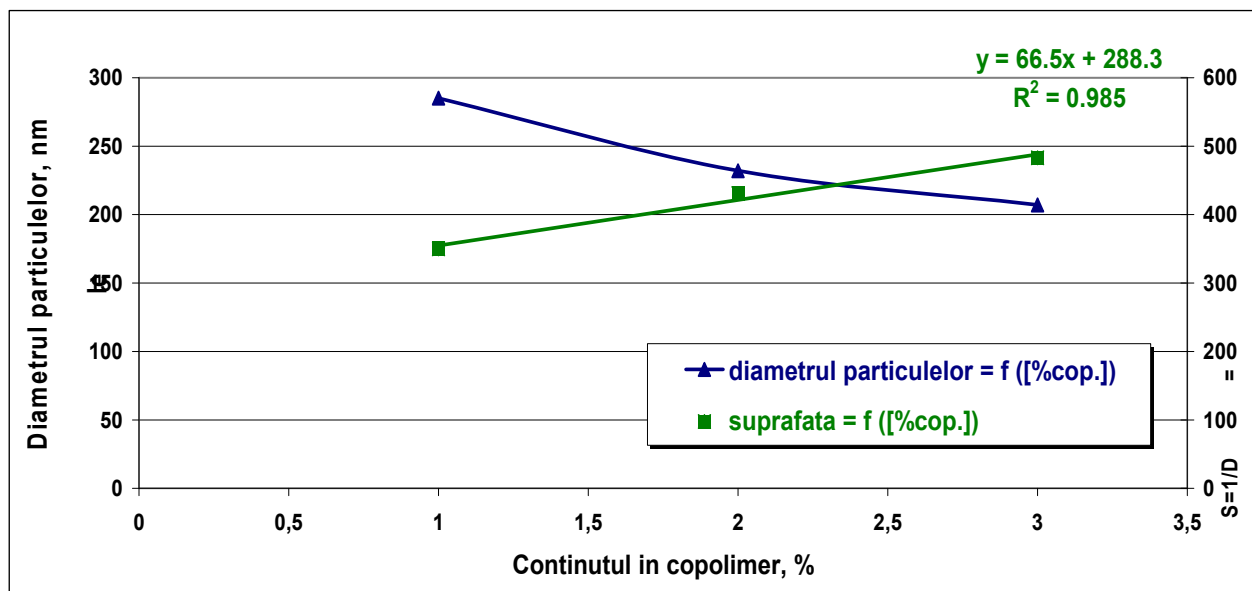


Fig. II.38. Influența conținutului în copolimer asupra diametrului particulelor și a suprafeței acestora

\*  
\*   \*  
\*

S-au analizat posibilitățile de utilizare ale bloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca stabilizatori ai unor emulsii de tip ulei-ulei, vinilpirolidonă/ PDMS nefuncționalizat, aceste emulsii putând avea utilizări în cosmetică ca urmare a biocompatibilității blocurilor PCL și PDMS.

S-a constatat faptul că în absența stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore și că, chiar pentru un conținut de 1% din bloccopolimerii testați ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile și 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 difracție în lumină polarizată și s-a observat că pentru emulsiile preparate în absența stabilizatorilor s-au obținut valori ale diametrului particulelor de 12,1 μ. Pentru emulsiile preparate în prezența 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 și influența masei moleculare a blocului de PCL din structura bloccopolimerilor precum și a proporției de bloccopolimer asupra diametrului particulelor. Creșterea gradului mediu de polimerizare a blocurilor de PCL determină o creștere a diametrului particulelor din emulsiile realizate iar mărirea conținutului de bloccopolimeri din amestecuri determină o scădere a diametrului particulelor și creșterea suprafeței particulelor din emulsiile studiate.



## II.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE COPOLIMERI CU ARHITECTURĂ COMPLEXĂ FOLOSIND UN INIȚIATOR HETEROMULTIFUNCȚIONAL

Bloccopolimerii reprezintă o clasă importantă a materialelor polimerice, interesul crescut acordat acestora datorându-se proprietăților unice pe care le au comparativ cu homopolimerii, proprietăți determinate de structura lor moleculară. Cercetarea în domeniul acestor materiale necesită o dezvoltare continuă a noi tipuri de polimeri cu structură bine definită și a noi tehnici de sinteză a acestora. Este bine cunoscut faptul că cumularea combinațiilor dorite de proprietăți fizice, chimice, mecanice și reologice, ce nu poate fi asigurată de homopolimeri, pot fi obținute prin sinteza de bloccopolimeri, copolimeri grefați sau alte tipuri de copolimeri, cum ar fi cei arhitectură complexă<sup>[1]</sup>.

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 și polimerizarea anionică, fapt care a permis sinteza de copolimeri cu structuri sub forma de pană, palmier, halteră, dendrimeri legați de blocuri liniare, copolimeri ciclici etc. Cuplarea a trei sau patru polimeri în aceeași moleculă oferă avantajul combinării diferitelor proprietăți într-un singur compus macromolecular. Arhitectura complexă a acestor copolimeri asigură proprietăți interesante ce nu pot fi întâlnite la copolimeri liniari având compoziții și mase moleculare similare<sup>[1-3]</sup>.

Într-un copolimer bloc cu arhitectură complexă se pot combina secvențe rigide cu secvențe flexibile, blocuri hidrofobe cu blocuri hidrofile, cele din urmă fiind de natură ionică sau neionică. În ceea ce privește proprietățile stării solide, se poate menționa că este posibilă combinarea secvențelor amorfe cu cele cristaline, a celor anizotropice cu cele omogene<sup>[39-42]</sup>.

Sinteza bloccopolimerilor cu arhitectură complexă a fost realizată prin diferite tehnici de polimerizare, utilizând metode diferite. Cele mai utilizate metode sunt reacțiile de cuplare ale polimerilor vii cu clorosilani, divinilbenzen, derivați de difeniletilenă și utilizarea inițiatorilor multifuncționali. Gama largă de metode de sinteză a copolimerilor stea au contribuit la obținerea de structuri cu arhitecturi și compoziții diferite dar nu sunt adaptate tuturor monomerilor ce au naturi chimice diferite și polimerizează prin diferite mecanisme<sup>[5]</sup>.

Pentru a înlătura aceste inconveniente s-a trecut la utilizarea inițiatorilor heteromultifuncționali (de asemenea cunoscuți sub numele de inițiator dual sau «double-headed initiator» în cazul inițiatorilor heterobifuncționali) <sup>[1-5]</sup>. Copolimerii stea de tip “miktoarm” prezintă proprietăți interesante atât în stare solidă cât și soluție ca urmare a arhitecturilor unice pe care le posedă. Sinteza copolimerilor plecând de la monomeri ce polimerizează prin mecanisme diferite întâmpină și acum numeroase dificultăți și constrângeri. Sinteza de copolimeri stea prin metoda inițiatorului heteromultifuncțional constituie o cale potrivită de a înlătura o parte din aceste dificultăți.

Un inițiator heteromultifuncțional este o substanța mic moleculara capabilă să inițieze polimerizarea a doi sau mai mulți monomeri ca urmare a grupelor funcționale diferite pe care le posedă. Aceste grupe funcționale pot iniția independent și selectiv doua tipuri de polimerizare diferite (anionică, cationică, radicalică controlată etc.) în etape succesive sau in aceeași etapă, fără a fi necesare etape intermediare de funcționalizare <sup>[99-112]</sup>.

Acest procedeu de sinteză a permis obținerea de copolimeri bloc sau stea prin diferite mecanisme de polimerizare într-o maniera simplă și eficace. Natura și numărul centrelor active sau grupelor funcționale determina numărul și natura brațelor acestor copolimeri stea <sup>[126-138]</sup>.

Data fiind noutatea acestui domeniu s-a realizat sinteza de copolimeri stea de tip “miktoarm” PCL-PS-PLLA, plecând de la un nou inițiator heteromultifuncțional.

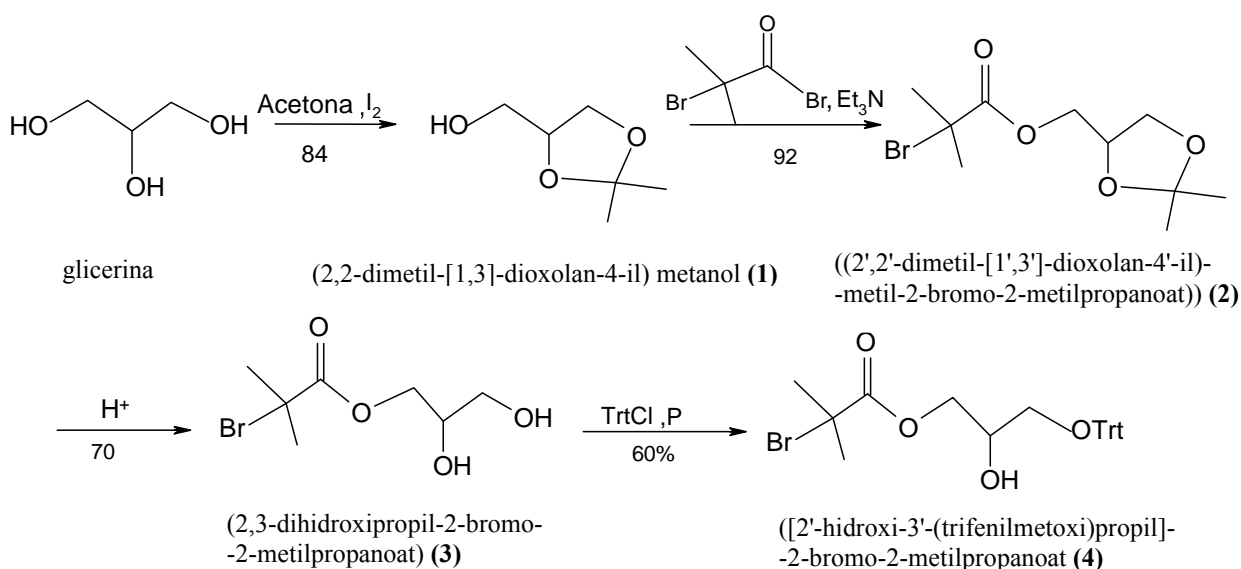
### **II.2.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA INIȚIATORULUI HETEROMULTIFUNCȚIONAL** <sup>[263]</sup>

S-a realizat sinteza unui nou inițiator heterotrifuncțional, ce conține un atom de brom pentru a iniția polimerizarea stirenului prin ATRP și două grupări hidroxilice, una din ele fiind la început protejată, capabile sa inițieze polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -caprolactonei și L-lactidei.

Substanța de plecare aleasă pentru sinteza acestui inițiator 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 obținerea inițiatorului heteromultifuncțional 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 inițiator heterotrifuncțional prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniția polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -CL în prezența octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniția polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum și un atom de brom legat de un atom de carbon terțiar capabil să inițieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.



*Schema II.2. Schema reacției de sinteză a inițiatorului heterotrifuncțional*

Inițiatorul heterotrifuncțional sintetizat precum și produșii intermediari de sinteză au fost caracterizați din punct de vedere al structurii chimice folosind ca metodă de caracterizare rezonanța magnetică nucleară ( $^1H$ -RMN).

### II.2.1.1. PROTEJAREA A DOUĂ GRUPĂRI HIDROXILICE ALE GLICERINEI SUB FORMĂ DE ACETAL

Prima etapă a sintezei inițiatorului heteromultifuncțional și anume protejarea a două grupări hidroxilice ale glicerinei a fost realizată prin reacția acestora cu acetona, utilizându-se ca și catalizator iodul. Atât glicerina cât și acetona folosite în reacție au fost anhidre, fiind păstrate pe site moleculare. Prezența apei este de nedorit pentru ca ar deplasa echilibrul reacției în sensul deprotejării acetalului format. S-a utilizat un raport masic glicerină/iod de 10/1<sup>[264,265]</sup>.

Compusul **1** a fost sintetizat conform următoarei proceduri: 7.5 g (81.44 mmol) de glicerină au fost dizolvate în 300 ml de acetonă într-un balon cu fund rotund de 500 ml. În această soluție a fost adăugată o cantitate catalitică de iod (0.75 g, 2.95 mmol) și amestecul a fost lăsat sub agitare la temperatura camerei timp de cinci zile. Amestecul de reacție a fost concentrat prin distilarea acetonei la presiune redusă și dizolvat în acetat de etil. A fost realizată apoi o extracție cu o soluție 10% de tiosulfat de sodiu (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și soluție saturată de clorură de sodiu (NaCl). Faza organică a fost uscată pe sulfat de magneziu (MgSO<sub>4</sub>) și concentrată la presiune redusă până la obținerea unui ulei incolor (9 g, 68.1 mmol, randament 84%).

Sinteza compusului **1** a fost confirmată prin spectroscopia <sup>1</sup>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, așa cum reiese din figura II.32, este următoarea (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1. 3,80 (*t*, 1H, <sup>3</sup>J=7, H<sub>a</sub>-C(5)) și 4,04 (*t*, 1H, <sup>3</sup>J=7, H<sub>b</sub>-C(5)), 2. 4,24 (*m*, 1H, H-C(4)) 3. 3,60 (*dd*, 1H, <sup>2</sup>J=11.6; <sup>3</sup>J=5.2, H<sub>a</sub>-C(H<sub>b</sub>-OH)) și 3,74 (*dd*, 1H, <sup>2</sup>J=11.6; <sup>3</sup>J=3.6, H<sub>b</sub>-C(H<sub>a</sub>-OH)), 4. 1,44 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>), 5. 1,37 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>).

Spectrul <sup>1</sup>H-RMN prezintă peak-urile caracteristice tuturor protonilor din moleculă, dintre care evidențiem singletele corespunzătoare protonilor grupării protectoare (2×CH<sub>3</sub>) situate la 1,37 și 1,44 ppm.

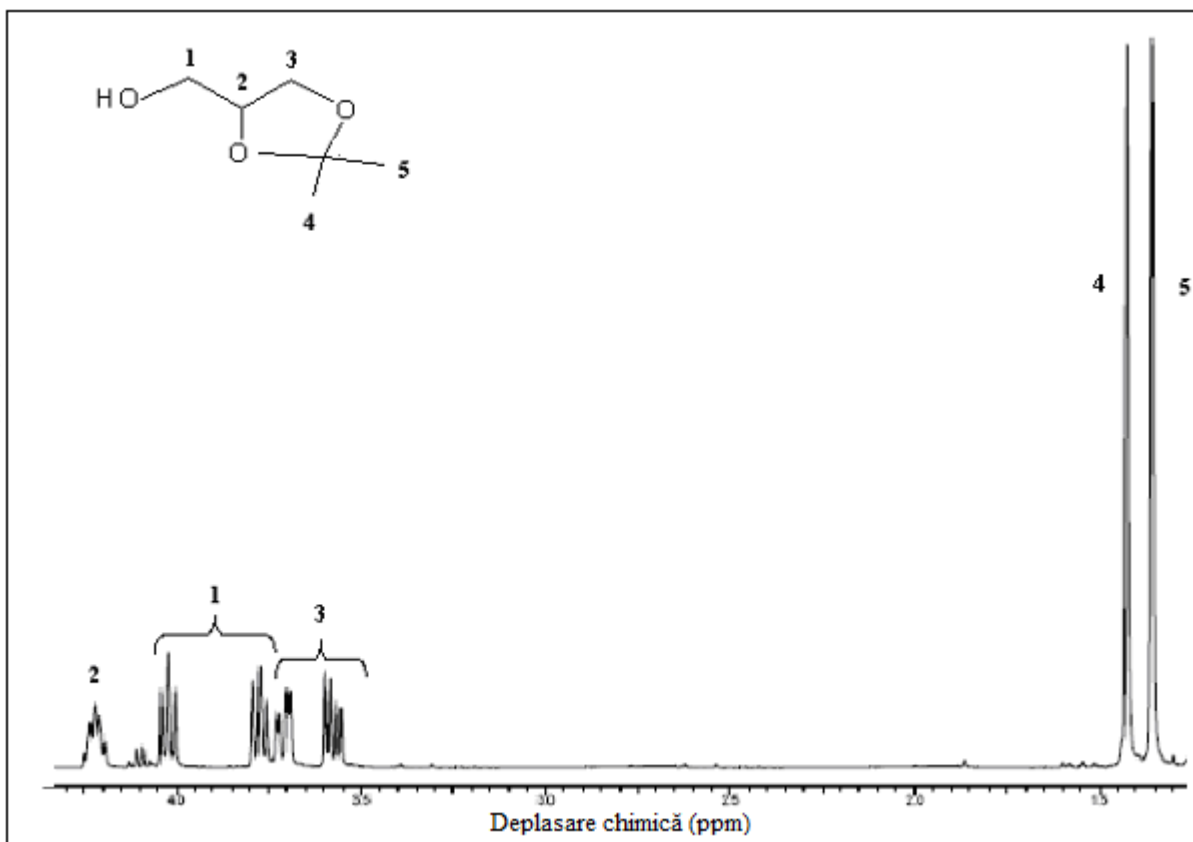


Fig. II.39. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN pentru (2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-il) metanol

### II.2.1.2. ESTERIFICAREA GRUPĂRII HIDROXILICE CU BROMURA DE 2-BROMO-2-METILPROPIONIL

Esterificarea grupării hidroxilice a fost realizată în prezența 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 reacției 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,<sup>[264,266]</sup>

Sinteza compusului **2:[(2', 2'-dimetil-[1', 3']-dioxolan-4'-il)-metil-2-bromo-2-metilpropanoat]** a fost realizată după cum urmează: o soluție de compus **1** (9g, 68.1 mmol) și trietilamină (10.41 ml, 74.9 mmol) în 150 ml de diclorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a fost răcită la  $0^\circ\text{C}$  folosind o baie de gheață. În această soluție a fost adăugată picătură cu picătură bromura de 2-bromo-2-metilpropionil (8.41 ml, 68.1 mmol) după care amestecul de reacție 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 extracție cu o soluție saturată de

carbonat acid de sodiu ( $\text{NaHCO}_3$ ) și o soluție saturată de  $\text{NaCl}$ . Faza organică a fost uscată pe  $\text{MgSO}_4$  și concentrată prin distilarea diclorometanului la presiune redusă iar produsul obținut a fost purificat prin cromatografie pe coloană cu silice, folosind drept eluent un amestec de acetat de etil / eter de petrol ( $\text{AcOEt/EP}$ ) în raport volumetric de 1/9, obținându-se în final un ulei gălbui (17.66 g, 62.84 mmol, randament 92 %). Produsul obținut a fost caracterizat prin  $^1\text{H-RMN}$  (figura II.40).

Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al acestui compus evidențiază apariția peak-ului corespunzător protonilor grupărilor metilice ale bromurii de izopropil ( $\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ) la 1,94 ppm, ceea ce confirmă faptul că reacția de esterificare a avut loc.

Atribuirea peak-urilor pentru (2',2'-dimetil-[1',3'] dioxolan-4'-il)-metil-2-bromoisobutirat, așa cum reiese din figura II.33, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,83 (*dd*, 1H,  $^2J=10$ ;  $^3J=7$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(5')$ ) și 4,09 (*dd*, 1H,  $^2J=10$ ;  $^3J=7$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(5')$ ), 2. 4,34 (*m*, 1H,  $\text{H-C}(4')$ ), 3. 4,22 (*m*, 2H,  $\text{H}_a$  și  $\text{H}_b\text{-C}(\text{OCO})$ ), 4. 1,44 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5. 1,37 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6. 1,94 (*s*, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{-C}(2)$ ).

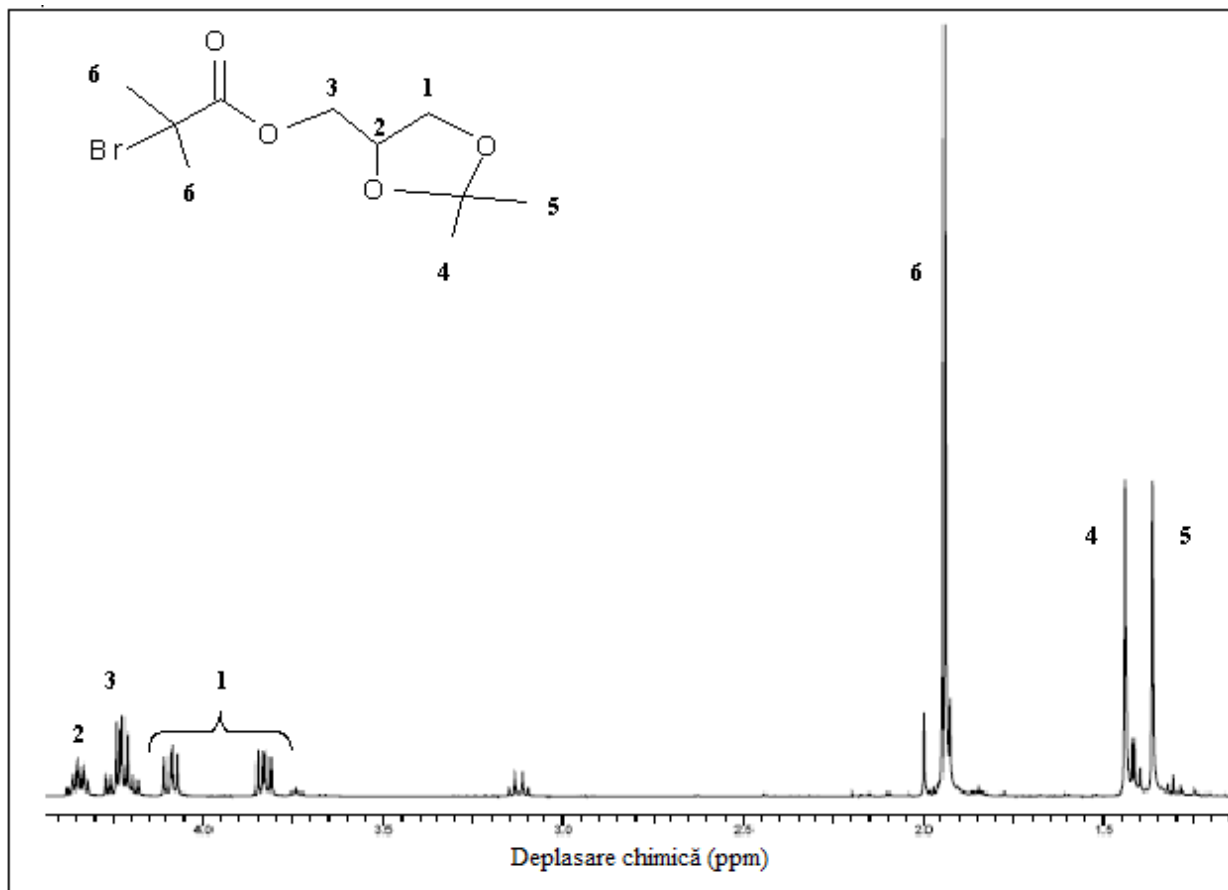


Fig. II.40. Spectru  $^1\text{H-RMN}$  pentru (2',2'-dimetil-[1',3'] dioxolan-4'-il)-metil-2-bromoisobutirat

### II.2.1.3. DEPROTEJAREA ACETALULUI

Posibilitățile de deprotejare a acetalului sunt limitate datorită prezenței legăturii eterice precum și a atomului de brom labil din poziția  $\alpha$  a grupării carbonil. Sunt necesare condiții de reacție blânde și ca urmare s-a ales deprotejarea în prezența unei rășini schimbătoare de ioni  $H^+$ , Dowex 50Wx8-200. S-a utilizat un raport masic acetal/rășină 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 reacție al unui donor de protoni<sup>[207,264,267]</sup>.

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 adugate 17.66 g de rășină acidă și amestecul de reacție a fost lăsat sub agitare la temperatura de 50°C timp de 48 h. După filtrarea și spălarea rășinii cu metanol, filtratul a fost concentrat prin distilare la presiune redusă și dizolvat în acetat de etil. A fost realizată apoi o extracție cu o soluție saturată de  $NaHCO_3$  și cu o soluție saturată de  $NaCl$ . Faza organică a fost uscată pe  $MgSO_4$  și concentrată prin distilarea acetatului de etil la presiune redusă pentru a se obține un ulei incolor (10.68 g, 44.3 mmol, randament 70%).

Sinteza compusului **3** a fost confirmată prin spectroscopia  $^1H$ -RMN, spectrul caracteristic gliceril-2-bromoisobutiratului fiind prezentat în figura II.41. Atribuirea peak-urilor pentru gliceril-2-bromoisobutirat, așa cum reiese din figura II.41, este următoarea ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,62 (*dd*, 1H,  $^2J=12$ ;  $^3J=5$ ,  $H_a-C(H_bOCO)$ ) și 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,  $^3J=5$ ,  $H_a$  și  $H_b-C(CHOH)$ ), 4. 1,92 (*s*, 6H,  $2 \times CH_3$ ), 5. 3,42 (*br. s*, 2H,  $2 \times OH$ ).

Din spectrul  $^1H$ -RMN al acestui compus se poate observa dispariția peak-urilor corespunzătoare protonilor grupării protectoare ( $2 \times CH_3$ ) situate la 1,37 și 1,44 ppm ceea ce dovedește faptul că deprotejarea acetalului a avut loc.

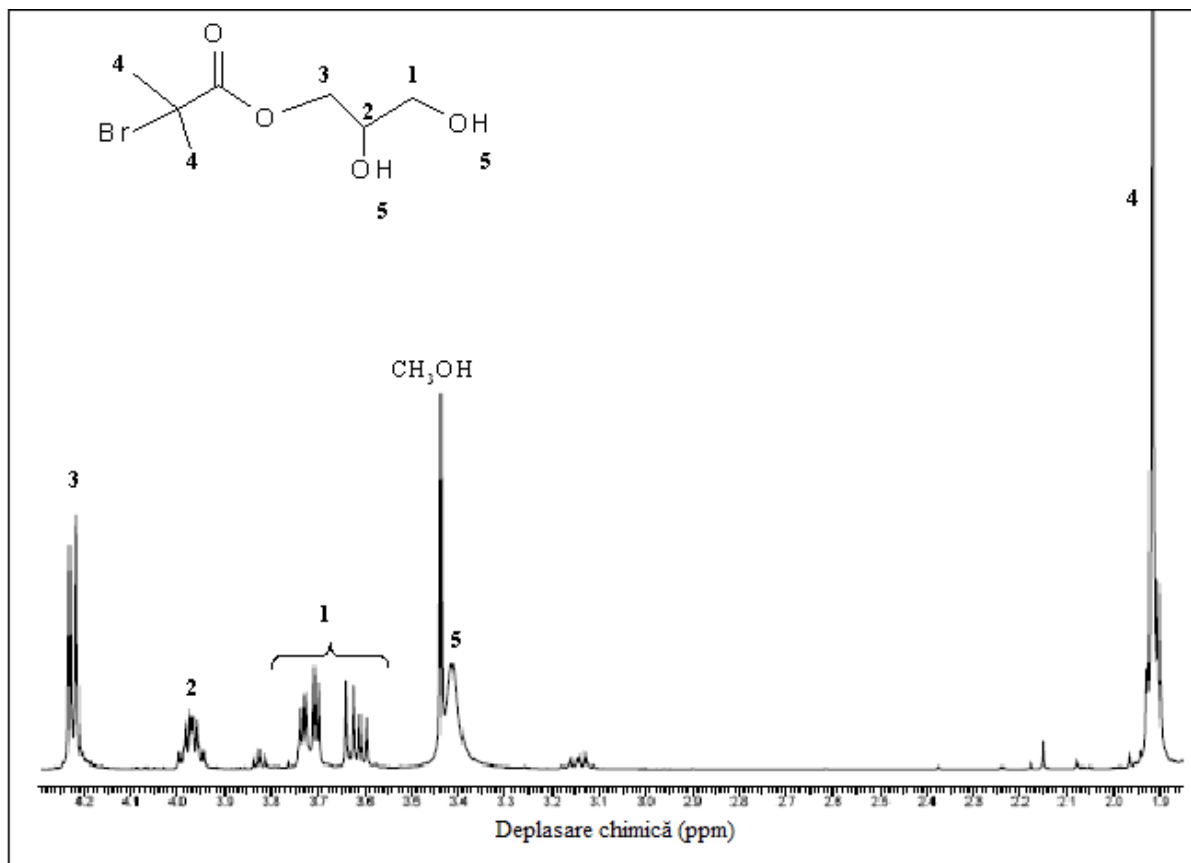


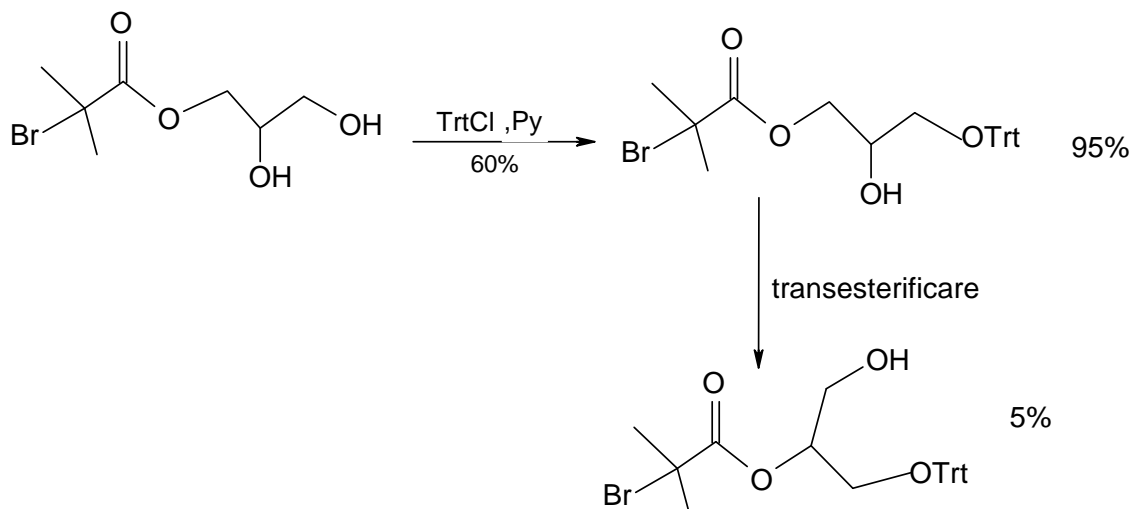
Fig. II.41. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN pentru gliceril-2-bromoisobutirat

#### II.2.1.4. PROTEJAREA SELECTIVĂ A GRUPĂRII HIDROXILICE PRIMARE CU CLORURĂ DE TRIFENILMETIL

Gliceril-2-bromoisobutiratul conține două grupări hidroxilice în moleculă : una primară și una secundară. Pentru protejarea selectivă a uneia din cele două grupări este necesară alegerea unui reactiv ce reacționează preferențial fie cu un alcool primar fie cu un alcool secundar. Pentru această etapă de protejare s-a ales trifenilclorometanul (clorura de tritol,  $\text{TrtCl}$ ) acesta fiind cunoscut pentru reacția selectivă cu alcoolii primari. Se adaugă piridină (Py) pentru a crea un mediu bazic necesar neutralizării acidului clorhidric ce se formează în urma reacției de protejare, evitându-se astfel ruperea legăturii esterice. În urma acestei reacții se obține majoritar inițiatorul heterotrifuncțional vizat dar s-a observat și formarea unui produs secundar ca urmare a unei



reacții de transesterificare (Schema II.3). Acești produși au putut fi izolați prin cromatografie pe coloană. S-a utilizat un raport molar gliceril-2-bromoisobutirat/ TrtCl /Py de 1/2/2,2<sup>[264,268,269]</sup>.



Schema II.3. Schema reacției 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, într-un balon cu fund rotund. Peste acestea au fost adăugate piridină (7.85 ml, 97.46 mmol) și TrtCl (24.7 g, 88.6 mmol) și amestecul de reacție a fost lăsat sub agitare la temperatura camerei timp de 48 h. După filtrare, a fost realizată apoi o extracție cu o soluție de NaHCO<sub>3</sub> și NaCl. Faza organică a fost uscată pe MgSO<sub>4</sub> iar produsul obținut a fost concentrat prin distilarea diclorometanului la presiune redusă și 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, obținându-se în final un produs solid de culoare albă (12.85 g, 26.61 mmol, randament 60%).

Produsul obținut a fost caracterizat prin <sup>1</sup>H-RMN (Figura II.42). Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al acestui compus relevă apariția peak-urilor corespunzătoare protonilor grupărilor fenil ale trimetilfenilului ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C) între 7,18 -7,40 ppm, ceea ce confirmă faptul că reacția de protejare a grupării hidroxilice primare a avut loc.

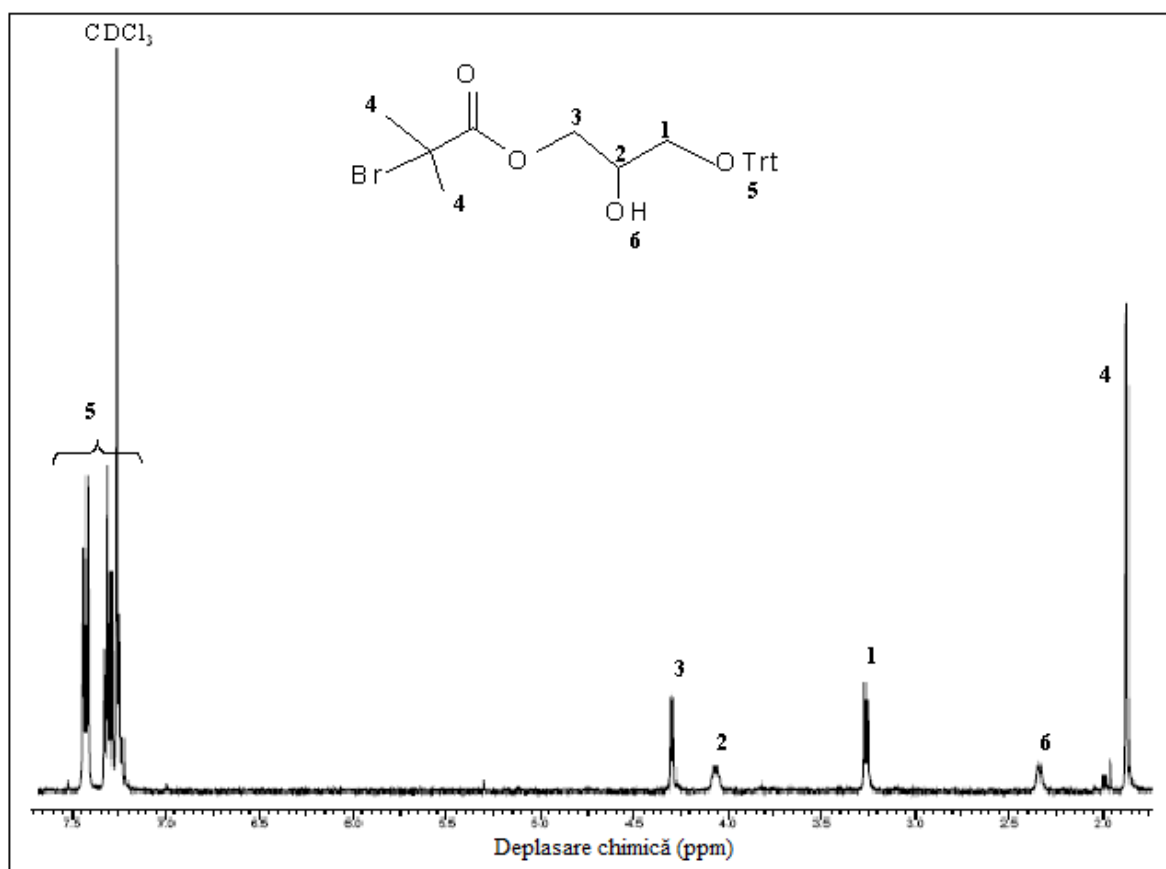


Fig. II.42. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN pentru [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat

Atribuirea peak-urilor pentru [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat, așa cum reiese din figura II.35, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,21 (*d*, 2H,  $^3J=5$ ,  $\text{H}_a$  și  $\text{H}_b\text{-C}(3')$ ), 2. 4,05(*m*, 1H,  $\text{H-C}(2')$ ), 3. 4,25 (*d*, 2H,  $^3J=5$ ,  $\text{H}_a$  și  $\text{H}_b\text{-C}(1')$ ), 4. 1,82 (*s*, 6H,  $2\times\text{CH}_3$ ), 5. 7,18-7,21 (*m*, 3H, H arom), 7,24-7,28 (*m*, 6H, H arom) și 7,38-7,40 (*m*, 6H, H arom), 6. 2,40 (br. *s*, 1H, OH), fapt ce dovedește că structura produsului obținut este cea dorită. Randamentul total al reacției a fost de 33%.

## II.2.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE COPOLIMERI STEA FOLOSIND INIȚIATORUL HETEROMULTIFUNCȚIONAL SINTETIZAT<sup>[270]</sup>

Sinteza copolimerilor stea plecând de la inițiatorul heterotrifuncțional a fost realizată urmând următoarele etape:

- sinteza blocului PCL;
- protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL;
- deprotejarea grupării hidroxilice a inițiatorului heterofuncțional protejată cu gruparea tritol;
- sinteza blocului PS;
- sinteza blocului PLLA.

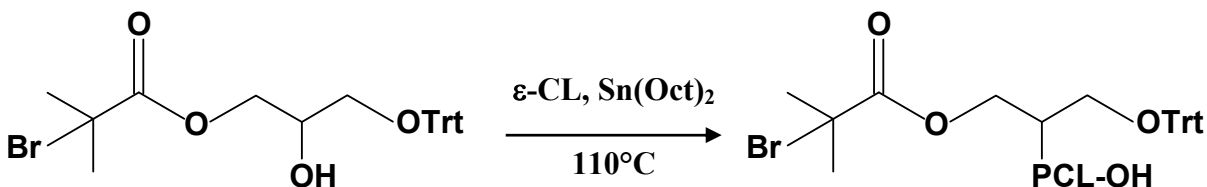
Copolimerii stea sintetizați precum și cei obținuți în etapele intermediare de sinteză au fost caracterizați din punct de vedere al structurii chimice și masei moleculare folosind ca metode de caracterizare rezonanța magnetică nucleară (<sup>1</sup>H-NMR) și cromatografia prin excluziune sterică (SEC).

Mecanismele polimerizării anionice coordinative și al polimerizării radicalice cu transfer de atom sunt aceiași cu cele descrise în capitolele II.2.2 și I.2.1.

### II.2.2.1. SINTEZA COPOLIMERILOR STEA<sup>[264]</sup>

#### II.2.2.1.1. Sinteza blocului PCL

Blocul PCL al copolimerului stea a fost sintetizat prin polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -CL, inițiată de alcoxizii de staniu formați in situ prin reacția  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  cu gruparea OH a inițiatorului heterotrifuncțional (Schema II.4).



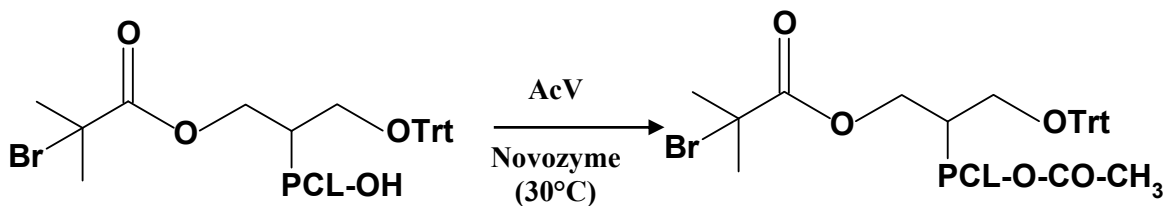
Schema II.4. Schema reacției de sinteză a blocului PCL

Polimerizarea s-a realizat într-un tub Schlenk, condiționat în prealabil, prevăzut cu agitator magnetic, sub atmosfera inertă și anhidră. Condiționarea tubului, condițiile generale de sinteză și calculele pentru determinarea cantităților de reactivi necesare sunt similare cu cele prezentate în capitolul I.1.1.1. Au fost sintetizați 4 astfel de polimeri (M<sub>1</sub>-M<sub>4</sub>, Tabel II.17).

Spre exemplificare produsul M1 (Tabelul II.17) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiționat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,2 g (0,414 mmol) de inițiator heterotrifuncțional, uscat în prealabil la etuva de vid la temperatura camerei, 15 ml toluen anhidru și 0,0134 ml (0,0414 mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub>. Amestecul a fost menținut 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 reacția a continuat timp de 15 h, la temperatura de 110°C, sub atmosferă de azot static. După aceasta etapa au fost adăugați 2 ml de etanol pentru stoparea reacției. 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 lanțului de PCL a fost realizată printr-o reacție de transfer în prezența 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 funcțională, blocul PLLA urmând a fi sintetizat plecându-se doar de la gruparea hidroxilică obținută în urma deprotejării tritolului<sup>[271]</sup>.

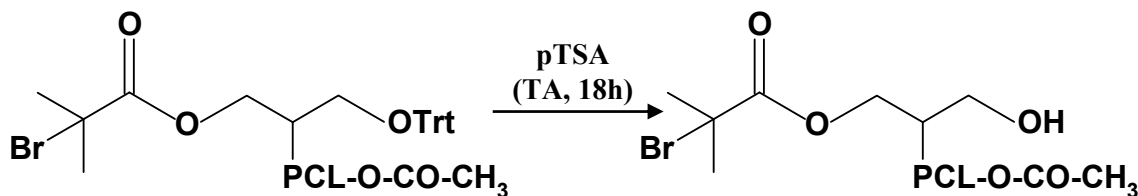


Schema II.6. Schema reacției de protejare a grupării hidroxilice terminale a PCL

De exemplu polimerul M1 (Tabelul II.22) a fost protejat după cum urmează: într-un tub Schlenck, condiționat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,6458 g (0,0677 mmol) copolimer M11 (uscat la etuva de vid) și 15 ml de toluen anhidru. Au fost adăugați 0,187 ml (2,03 mmol) acetat de vinil și 0,065 g de Novozyme 435 (uscate în prealabil la etuva de vid, la temperatura camerei). Amestecul de reacție 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 hidroxilice a inițiatorului protejate cu gruparea tritil

Gruparea tritil a fost eliminată în condiții acide, utilizând acidul p-toluensulfonic (p-TSA) în raport masic de 20% față de blocul PCL (schema II.7).



Schema II.7. Schema reacției de deprotejare a grupării tritil

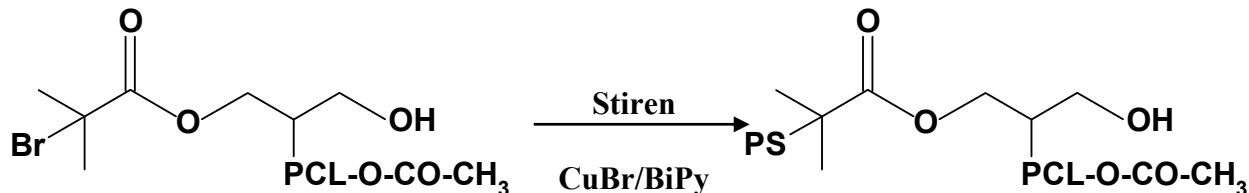
Un studiu cinetic al deprotejării a fost realizat prin <sup>1</sup>H RMN, pentru optimizarea condițiilor de reacție și pentru evitarea ruperii legăturii esterice a PCL precum și cea a bromurii de izopropil. În urma acestui studiu, timpul optim de reacție a fost stabilit la 20 min<sup>[264]</sup>.

De exemplu produsul M1, protejat în etapa anterioară (Tabelul II.17), a fost supus deprotejării grupării hidroxilice a inițiatorului 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 și 10 ml de amestec THF/MeOH (V/V : 70/30), THF fiind necesar pentru dizolvarea polimerului iar metanolul pentru introducerea în mediul de reacție al unui donor de protoni. Amestecul de reacție 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  după care se realizează o spălare cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu ( $\text{pH}=8$ ). Faza organică a fost uscată pe  $\text{MgSO}_4$  și concentrată prin distilarea diclorometanului 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 sintetizați prin polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului, inițiată de atomul de brom legat de un atom de carbon terțiar aflat în molecula macroinițiatorilor PCL sintetizați plecând de la inițiatorul heterotrifuncțional (Schema II.5).



Schema II.5. Schema reacției de sinteza a copolimerilor PCL-PS

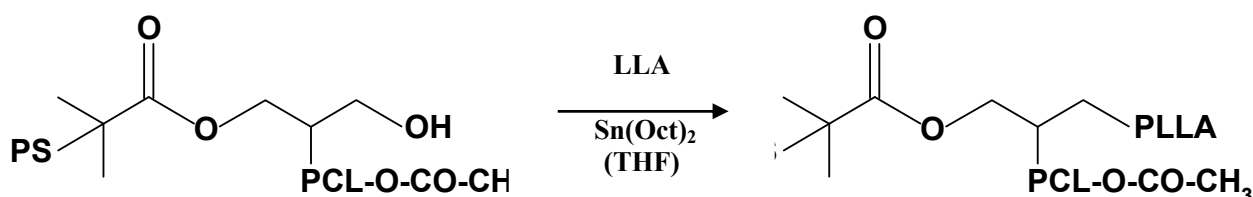
Polimerizarea s-a realizat într-un tub Schlenk, condiționat în prealabil, prevăzut cu agitator magnetic, sub atmosfera inertă și anhidră. Condiționarea tubului consta în uscarea în etuva și degazarea acestuia de trei ori prin cicluri repetate vacuum/azot, pentru îndepărtarea urmelor de apă, calculele pentru determinarea cantităților de reactivi necesare fiind făcute în mod similar cu cele prezentate în capitolul I.1.1.1. Raportul molar  $\text{CuBr/BiPy}/\text{inițiator}$  luat în lucru a fost de 1/2/1. Au fost sintetizați 4 blocopolimeri de acest tip folosind toți cei 4 polimeri PCL sintetizați anterior (Tabelul II.18).

Copolimerul M11 (Tabelul II.18) a fost sintetizat după cum urmează : într-un tub Schlenk, condiționat în prealabil, sub curent de azot, s-au introdus 0,0151 g (0,105 mmol) de  $\text{CuBr}$ , 0,58 ml (5,05 mmol) stiren și 0,0328 g (0,21 mmol) de 2,2' bipiridină și amestecul a fost supus agitării timp de aproximativ 30 min, la temperatura camerei, până la apariția culorii brune - semn al formării complexului  $\text{CuBr}(\text{BiPy})_2$ . Au fost adăugați apoi 0,25 ml de THF și 0,4g (0,105 mmol) de macroinițiator (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 reacție este dizolvat în THF fierbinte și apoi filtrat pe alumină pentru eliminarea complexului metallic 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 sintetizați anterior și supuși etapelor intermediare de protejare/deprotejare au fost utilizați ca macroinițiatori pentru inițierea polimerizării anionice coordinative a L-lactidei (Schema II.8).



Schema II.8. Schema reacției de sinteză a copolimerilor stea PCL-PS-PLLA

Mecanismul polimerizării L-lactidei este similar cu cel al  $\epsilon$ -CL, modul de lucru și condițiile 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 blocopolimerii 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, condiționat 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 și 15 ml toluen anhidru și 1,24  $\mu$ l (0,0038 mmol) Sn(Oct)<sub>2</sub>. 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 reacția a continuat timp de 20 h, la temperatura de 110°C, sub atmosferă de azot static. După aceasta etapă au fost adăugați 2 ml de etanol pentru stoparea reacției. 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 <sup>[270]</sup>

Pentru caracterizarea polimerilor intermediari și a copolimerilor stea sintetizați s-au folosit următoarele metode: rezonanța magnetică nucleară (<sup>1</sup>H-RMN) și cromatografia prin excluziune sterică (SEC).

#### II.2.2.2.1. Caracterizarea prin rezonanță magnetică nucleară <sup>[270]</sup>

Spectroscopia <sup>1</sup>H-RMN a fost folosită în vederea confirmării structurii chimice a compușilor sintetizați în fiecare etapă în parte precum și 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 <sup>1</sup>H-RMN, spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.43.

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1, așa cum reiese din figura II.42, este următoarea (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1. 3,65 (-CH<sub>2</sub>-OH), 2. 4,06 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 3. 1,63 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 4. 1,38 (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5. 1,63 (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6. 2,31 (-CO-CH<sub>2</sub>-), 7. 3,85 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 8. 4,30 (-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-), 9. 1,95 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C-Br), 10. 3,28 (-CH<sub>2</sub>-OTrt), 11. 7,42 (-CH<sub>2</sub>-OC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

Din analiza spectrului <sup>1</sup>H-RMN al acestui compus se poate observa prezența peak-urile caracteristice protonilor corespunzători inițiatorului de plecare cât și peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători caprolactonei, ceea ce dovedește formarea structurilor dorite.

Au fost sintetizați 4 polimeri PCL cu mase moleculare diferite. În spectrele <sup>1</sup>H-RMN ale tuturor polimerilor sintetizați se observă aceleași peak-uri caracteristice, ceea ce le deosebește este intensitatea peak-urilor corespunzătoare protonilor blocului de PCL, aceasta fiind în corelație cu masa moleculară vizată. Pentru stabilirea gradului de polimerizare a fost utilizată



aceeași metodă de calcul ca cea prezentată în capitolul II.1.2, rezultatele obținute 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 ( $^1H$ -RMN)	$M_n$ PCL ( $^1H$ -RMN)
M1	44	5000	36	4100
M2	44	5000	27	3000
M3	61	7000	54	6200
M4	88	10000	82	9400

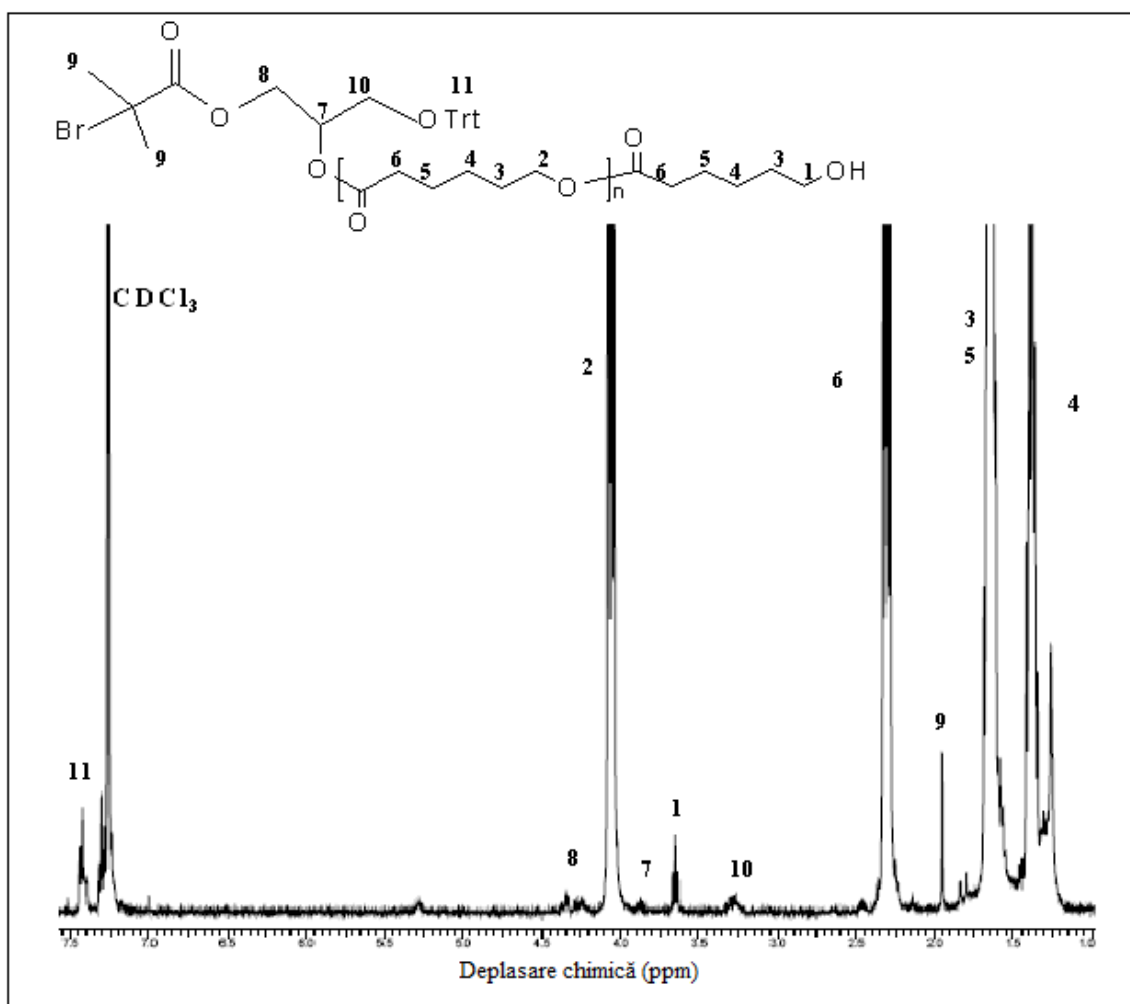


Fig. II.43. Spectru  $^1H$ -RMN caracteristic pentru polimerul M1

### II.2.2.2.1.2. Protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL

Protejarea grupării hidroxilice terminale a blocului PCL a fost confirmată prin spectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN, spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.44. Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1, așa cum reiese din figura II.44, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 2,05 ( $\text{CH}_3\text{-CO-}$ ), 2. 4,06 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 3. 1,63 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4. 1,38 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 5. 1,63 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 6. 2,31 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-}$ ), 7. 3,85 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-O-}$ ), 8. 4,30 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ ), 9. 1,95 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$ ), 10. 3,28 ( $-\text{CH}_2\text{-OTrt}$ ), 11. 7,42 ( $-\text{CH}_2\text{-OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

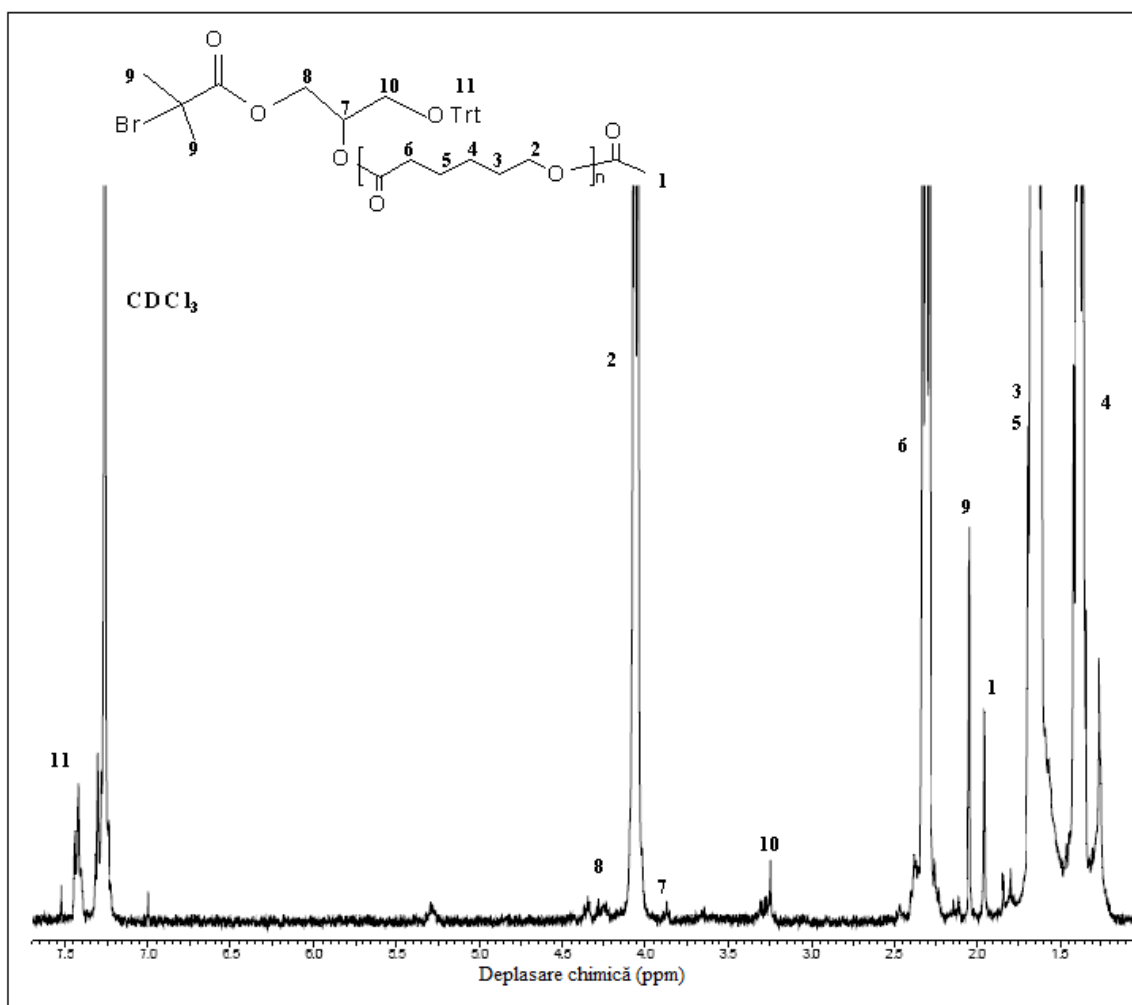


Fig. II.44. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN caracteristic pentru copolimerul M1 protejat

Din analiza spectrului  $^1\text{H}$ -RMN al acestui compus se poate observa dispariția totală a peak-ului corespunzător protonilor grupării  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  terminale a PCL ( $\delta = 3,65$  ppm) și apariția

peak-ului corespunzător protonilor grupării acetat ( $\delta = 2,2$  ppm), ceea ce dovedește faptul că reacția de protejare este totală.

### II.2.2.2.1.3. Deprotejarea grupării hidroxilice a inițiatorului protejate cu gruparea tritil

Deprotejarea grupării hidroxilice a inițiatorului protejate cu gruparea tritil a fost confirmată prin spectroscopia  $^1\text{H-RMN}$ , spectrul caracteristic unui astfel de polimer fiind prezentat în figura II.45. Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M1 deprotejat, așa cum reiese din figura II.45, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,65 ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 2. 4,06 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 3. 1,63 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 4. 1,38 ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 5. 1,63 ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 6. 2,31 ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ), 7. 3,85 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ ), 8. 4,30 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 9. 1,95 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{Br}$ ), 10. 3,64 ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ).

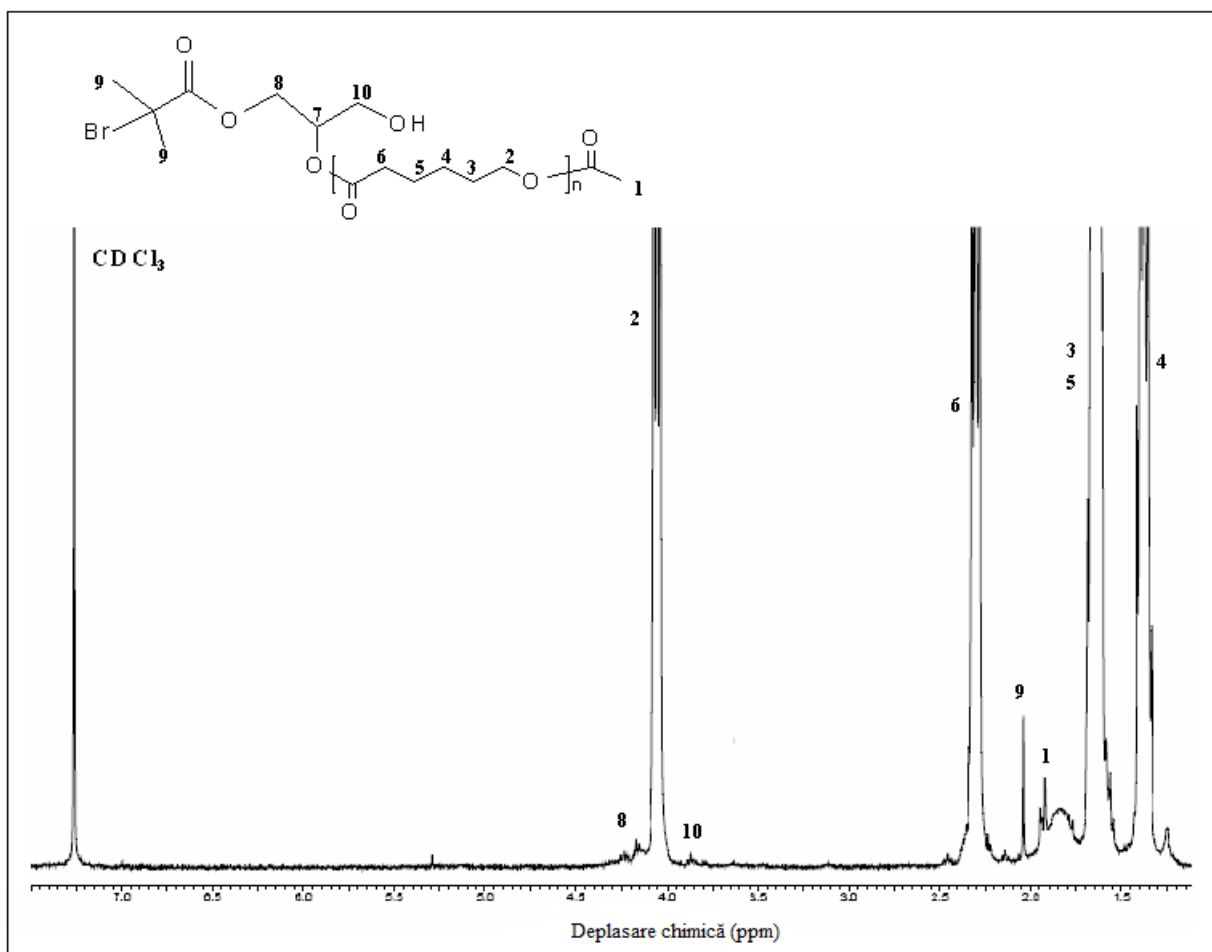


Fig. II.45. Spectru  $^1\text{H-RMN}$  caracteristic pentru copolimerul M1 deprotejat

Din analiza spectrului  $^1\text{H-RMN}$  al acestui compus se poate observa dispariția totală a peak-urilor corespunzătoare protonilor grupării tritol ( $\delta = 7,18-7,40$  ppm), ceea ce dovedește faptul că reacția de deprotejare este totală.

#### II.2.2.1.4. Sinteza blocopolimerilor PCL-PS

Au fost sintetizați 4 blocopolimeri PCL-PS, utilizând ca macroinițiatori PCL de mase moleculare diferite, sintetizate anterior (Tabelul II.17). Pentru toți blocopolimerii sintetizați, spectrele  $^1\text{H-RMN}$  au evidențiat atât prezența peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PCL cât și a peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PS, ceea ce dovedește formarea structurilor dorite. Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  caracteristic pentru copolimerul M11 este redat în figura II.46. Pentru toți copolimerii sintetizați s-au observat aceleași aluri ale spectrelor  $^1\text{H-RMN}$ .

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M11, așa cum reiese din figura II.46, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 3,65 ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2. 4,06 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 3. 1,63 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 4. 1,38 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 5. 1,63 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 6. 2,31 ( $-\text{CO-CH}_2\text{-}$ ), 7. 3,85 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-O-}$ ), 8. 4,30 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ ), 9. 1,95 ( $(\text{CH}_3)_2\text{-C-Br}$ ), 10. 3,64 ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 11. 7,05 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5$ ), 12. 1,88 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5$ ), 13. 1,63 ( $-\text{CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5$ ).

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 și un peak caracteristic blocului de PS, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul II.18.

Tabel II.18. Caracteristicile blocopolimerilor PCL-PS

Copolimer	$\overline{GP}$ PS teoretic	$M_n$ PS teoretic	$\overline{GP}$ PS ( $^1\text{H-RMN}$ )	$M_n$ PS ( $^1\text{H-RMN}$ )	$M_n$ PCL ( $^1\text{H-RMN}$ )	$M_n$ copolimer ( $^1\text{H-RMN}$ )
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

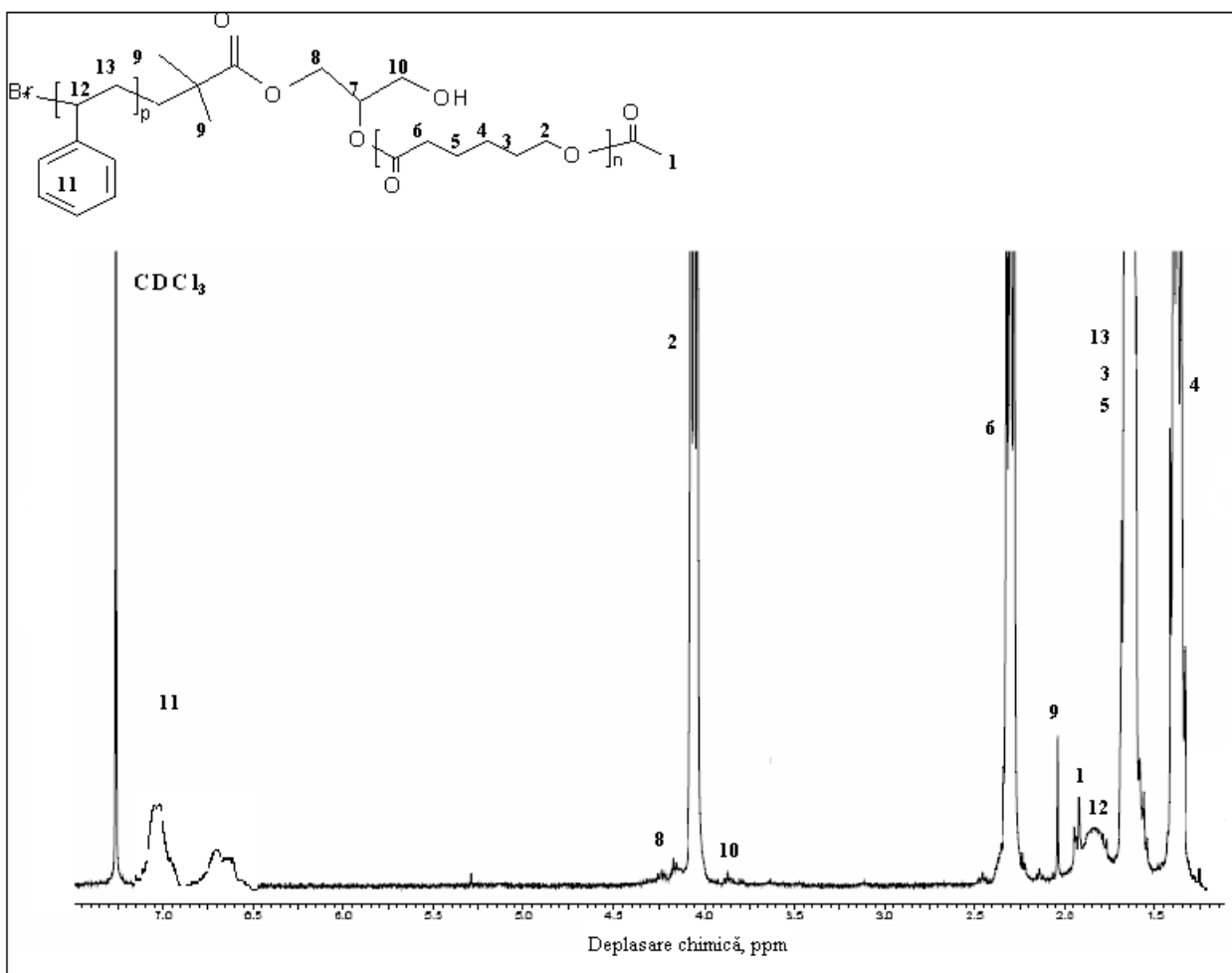


Fig. II.46. Spectru  $^1\text{H}$ -RMN caracteristic pentru copolimerul M11

#### II.2.2.2.1.5. Sinteza copolimerilor stea PCL-PS-PLLA

Au fost sintetizați 4 copolimeri stea PCL-PS-PLLA, utilizând ca macroinițiatori doi din blocopolimerii PCL-PS, sintetizați anterior (Tabelul II.19). Pentru toți copolimerii sintetizați, spectrele  $^1\text{H}$ -RMN au evidențiat atât prezența peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PCL și PS cât și a peak-urilor caracteristice protonilor corespunzători PLLA, ceea ce dovedește formarea structurilor dorite. Un spectru  $^1\text{H}$ -RMN caracteristic pentru copolimerul M111 este redat în figura II.47. Pentru toți copolimerii sintetizați s-au observat aceleași aluri ale spectrelor  $^1\text{H}$ -RMN.

Atribuirea peak-urilor pentru polimerul M111, așa cum reiese din figura II.47, este următoarea ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1. 2,18 ( $\text{CH}_3\text{-CO-}$ ), 2. 4,06 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 3. 1,57 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

CH<sub>2</sub>-O-), 4. 1,40 (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5. 1,57 (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6. 2,31 (-CO-CH<sub>2</sub>-), 7. 5,18 (-CO-CH-O-), 8. 1,57 (-CO-CH-CH<sub>3</sub>), 9. 1,40 (-CH<sub>2</sub>-CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 10. 1,88 (-CH<sub>2</sub>-CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11. 7,05 (-CH<sub>2</sub>-CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

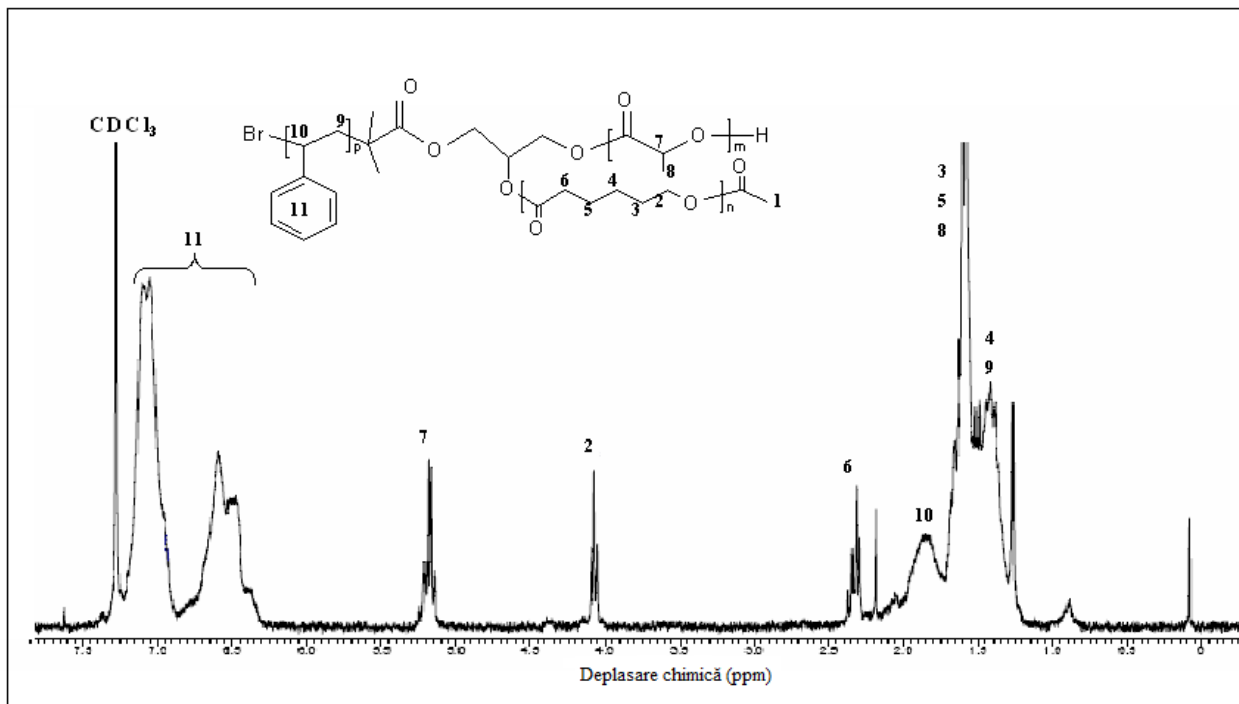


Fig. II.47. Spectru <sup>1</sup>H- RMN caracteristic pentru copolimerul stea M111

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 și un peak caracteristic blocului de PLLA, rezultatele obținute 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 ( <sup>1</sup> H-RMN)	$M_n$ PLLA ( <sup>1</sup> H-RMN)	$M_n$ PCL ( <sup>1</sup> H-RMN)	$M_n$ PS ( <sup>1</sup> H-RMN)	$M_n$ copolimer ( <sup>1</sup> 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) <sup>[264]</sup>

Cromatografia prin excluziune sterică a fost folosită pentru determinarea masei moleculare și distribuției maselor moleculare ale polimerilor (polidispersitatea).

Sinteza copolimerilor cu structură bine definită a fost confirmată de cromatogramele monomodale obținute în urma analizelor SEC precum și de valorile scăzute ale indicelui de polidispersitate ( $I_p$ ), în figurile II.48- II.50 fiind prezentate cromatograme SEC pentru câte unul din fiecare tipurile de polimeri sintetizați.

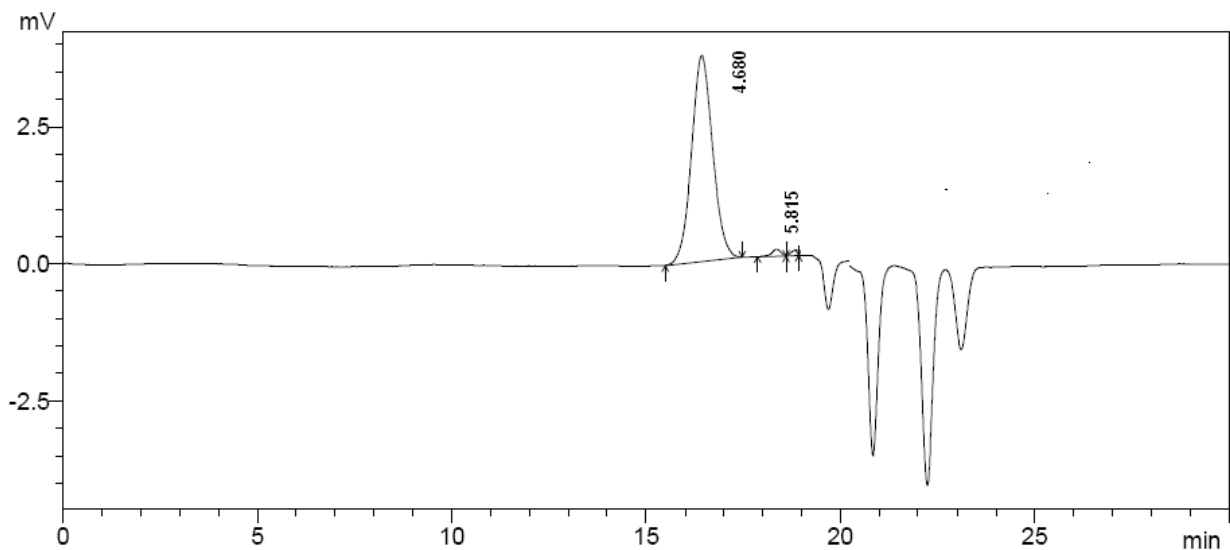


Fig. II.48. Cromatogramă SEC caracteristică polimerului PCL (M1)

Pentru homopolimeri există posibilitatea de corectare a masei moleculare medii numerice obținute prin SEC, utilizându-se relația Mark-Houwink (Ecuția II.10):

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (\text{II.10})$$

în care :  $\eta$  este vâscozitatea intrinsecă a polimerului;  $M$  – masa moleculară a polimerului;  $K$  și  $a$  – coeficienții Mark-Houwink, caracteristici polimerilor (coeficienți determinați experimental la o anumită temperatură )

Ca urmare a egalității volumelor hidrodinamice ale polimerilor etalon (PS) și cel de analizat (PCL) se obțin relațiile (Ecuatiile II.11 și II.12):

$$\eta_{PS} M_{PS} = \eta_{PCL} M_{PCL} \quad (II.11)$$

$$K_{PS} \cdot M_{PS}^{a_{PS}+1} = K_{PCL} \cdot M_{PCL}^{a_{PCL}+1} \quad (II.12)$$

Este astfel posibilă calcularea masei moleculare a PCL, cunoscând coeficienții Mark-Houwink, care pentru PCL sunt :  $a = 0,786$  ;  $K = 14 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , utilizând THF ca solvent, la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  și ca standard PS :  $a = 0,70$  ;  $K = 14 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  (Ecuția II.13):

$$M_{PCL} = \sqrt[a_{PCL}+1]{\frac{K_{PS}}{K_{PCL}} \cdot M_{PS}^{a_{PS}+1}} \quad (II.13)$$

S-a obținut o bună concordanță între valorile maselor moleculare calculate prin  $^1\text{H-RMN}$  și cele obținute prin SEC, în urma aplicării corecției Mark-Houwink (Tabelul II.20). Cromatogramele monomodale obținute pentru toți polimerii PCL sintetizați indică faptul că inițiatorul trifuncțional a determinat inițierea în totalitate a polimerizării  $\epsilon\text{-CL}$ . Polimerii sintetizați sunt bine definiți, cu indici de polidispersitate  $I_p < 1,3$

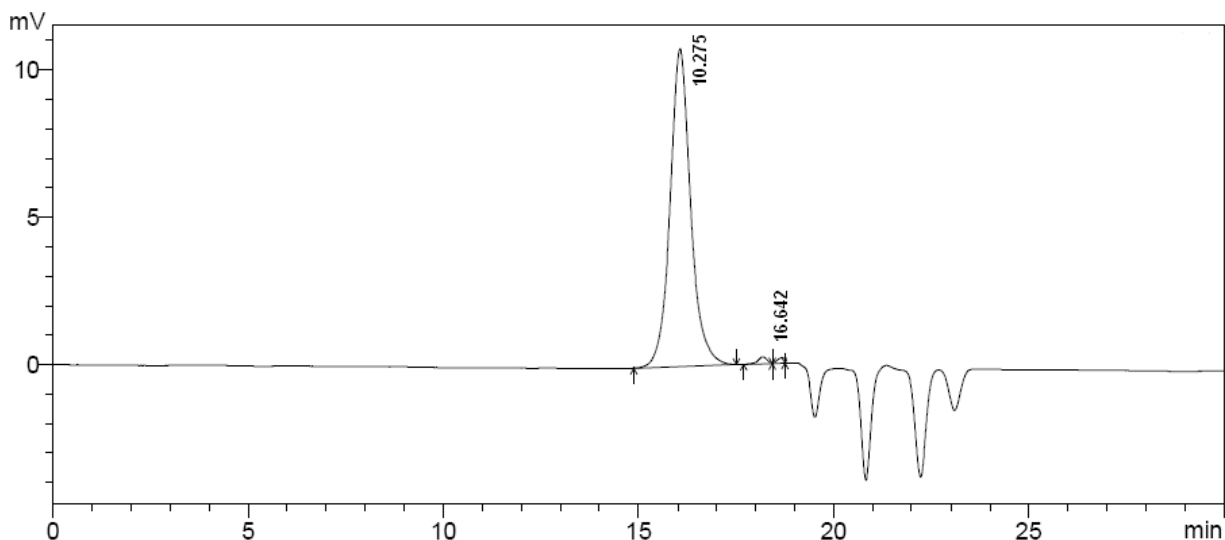
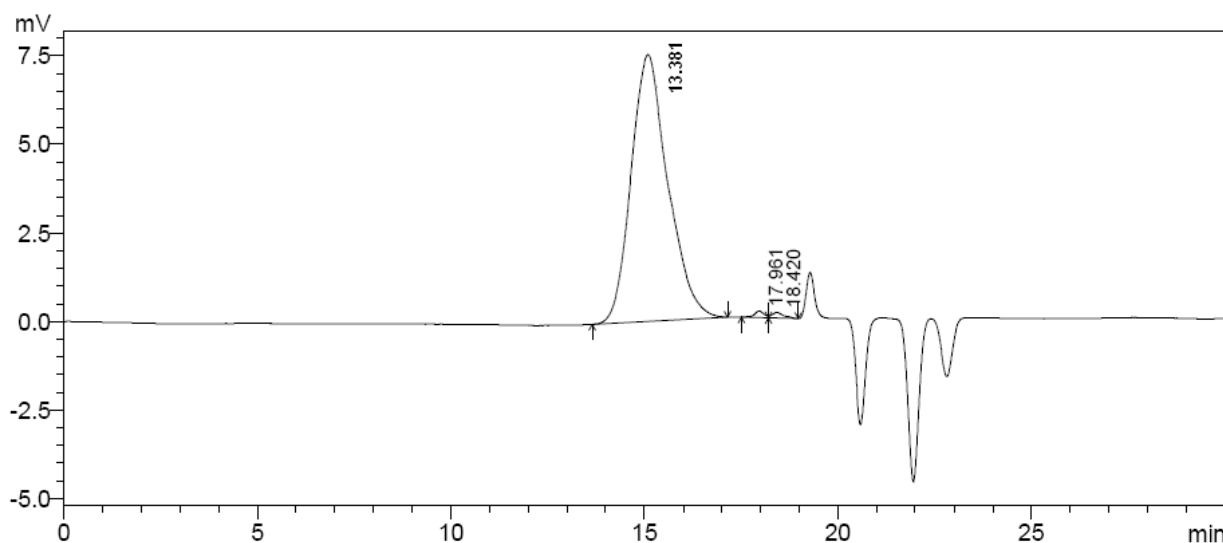


Fig. II.49. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului PCL-PS (M11)



Pentru toți blocopolimerii PCL-PS sintetizați nu s-a observat prezența homopolimerului PCL rezidual (cromatogramele obținute fiind monomodale), ceea ce demonstrează că participarea PCL la reacția de inițiere este totală.

Au fost analizați prin SEC copolimerii PCL-PS și 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  $M_n$  și  $I_p$  rămân neschimbate și ca urmare polimerii nu au fost degradați pe parcursul acestor etape.



*Fig. II.50. Cromatogramă SEC caracteristică copolimerului stea PCL-PS-PLLA (M111)*

Cromatogramele SEC obținute pentru copolimerii stea PCL-PS-PLLA prezintă un singur peak, fapt ce confirmă absența copolimerilor PCL-PS reziduali, aceștia participând în totalitate la reacția de inițiere a polimerizării LLA. Polimerii sintetizați sunt bine definiți, cu indici de polidispersitate  $I_p < 1,2$ . Absența contracției de volum caracteristică copolimerilor stea poate fi explicată de supraestimarea maselor moleculare SEC (a se vedea masa moleculară a PCL).

Valorile obținute pentru masele moleculare medii numerice cât și pentru indicii de polidispersitate pentru polimerii sintetizați în fiecare etapă în parte sunt redate în tabelul II.20.

Tabel II.20. Rezultate SEC referitoare la bloccopolimerii stea sintetizați

Polimer	$M_n$ copolimer ( $^1\text{H-RMN}$ )	$M_n$ copolimer (SEC)	$I_p$
<b>PCL</b>			
<b>M1</b>	4100	3800	1,26
<b>M2</b>	3000	3000	1,27
<b>M3</b>	6200	6000	1,26
<b>M4</b>	9400	9100	1,25
<b>PCL-PS</b>			
<b>M11</b>	9800	10300	1,23
<b>M21</b>	8200	9970	1,19
<b>M31</b>	11100	12300	1,19
<b>M41</b>	17900	18100	1,16
<b>PCL-PS-PLLA</b>			
<b>M111</b>	11300	13400	1,24
<b>M112</b>	16500	17000	1,15
<b>M211</b>	9600	10500	1,14
<b>M212</b>	12900	13900	1,14

Un nou inițiator heterotrifuncțional a fost sintetizat și utilizat cu succes la sinteza copolimerilor stea de tip ABC prin combinarea tehnicilor de polimerizare ROP și ATRP. Au fost sintetizați copolimeri stea bine definiți cu indici de polidispersitate  $I_p < 1,2$ .

S-a verificat, de asemenea, și ordinea sintezei celor trei blocuri și s-a ajuns la concluzia că nu are nici o influență asupra obținerii copolimerilor stea.

\*  
\*   \*

Plecând de la glicerină s-a realizat sinteza unui nou inițiator heterotrifuncțional, [(3'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat, care prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniția polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon$ -CL în prezența octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniția polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum și un atom de brom terțiar capabil să inițieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.

Sinteza inițiatorului heterotrifuncțional a implicat 4 etape și anume: protejarea a două grupări hidroxilice ale glicerinei sub formă de acetal folosind reacția cu acetonă catalizată de iod, esterificarea grupării hidroxilice rămasă liberă cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil în prezența trietilaminei, deprotejarea acetalului folosind o rășină schimbătoare de ioni în prezență de metanol ca donator de protoni și protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil în prezența piridinei ca agent de neutralizare a acidului clorhidric format în reacție.

După fiecare etapă de sinteză produsul de reacție a fost purificat și caracterizat prin  $^1\text{H}$ -RMN, metodă prin care au fost confirmate structurile nou realizate. Randamentul total al etapelor de sinteză a inițiatorului heterotrifuncțional 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 sintetizați 4 astfel de polimeri cu mase moleculare diferite); protejarea grupării hidroxilice a blocului PCL prin reacția cu acetatul de vinil; deprotejarea grupării hidroxilice a inițiatorului heterofuncțional protejată cu gruparea tritol; 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 sintetizați 4 blocopolimeri PCL-PS; sinteza blocopolimerilor stea PCL-PS- PLLA.

După fiecare etapă de sinteză polimerii respectiv copolimerii au fost caracterizați prin  $^1\text{H}$ -RMN și cromatografia prin excluziune sterică. Spectrele  $^1\text{H}$ -RMN înregistrate pentru toți polimerii/copolimerii sintetizați au fost folosite pentru confirmarea structurii acestora și calcularea maselor moleculare medii numerice ale diferitelor blocuri, respectiv ale copolimerilor. Cromatogramele SEC au fost folosite pentru determinarea masei moleculare și a gradului de polidispersitate a copolimerilor stea sintetizați.

S-a verificat și ordinea de sinteză a celor trei tipuri de blocuri și s-a dovedit că aceasta nu are influență asupra sintezei copolimerilor stea de tipul PCL-PS-PLLA.

## **PARTEA A III-A**

### **MATERIALE ȘI METODE**

### III.1. MATERIALE

Pentru realizarea studiilor prezentate în teză s-au folosit următoarele materiale:

*Acetat de etil* ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $M_w = 88,11$ ;  $\rho = 0,902$  g/ml;  $T_f = 76,5-77,5^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -84^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,372$ ; puritate 99,8%; Aldrich);

*Acetat de vinil* ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $M_w = 86,09$ ;  $\rho = 0,934$  g/ml;  $T_f = 72-73^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -93^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,395$ ; puritate  $\geq 99\%$ ; Aldrich);

*Acetonă* ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ;  $M_w = 58,08$ ;  $\rho = 0,791$  g/ml;  $T_f = 56^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -94^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,359$ ; puritate  $\geq 99,5\%$ ; Aldrich);

*Acid p-toluen sulfonic* ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_w = 190,21$ ;  $T_f = 103-106^\circ\text{C}$ ;  $T_t = 180^\circ\text{C}$ ; puritate  $\geq 99,5\%$ ; Aldrich);

*2,2'-bipiridină* ( $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ ,  $M_w = 156,19$ ;  $T_f = 273^\circ\text{C}$ ;  $T_t = 70-73^\circ\text{C}$ ; puritate  $>98\%$ ; 14453, Fluka);

*Bloccopolimeri PCL-PDMS-PCL* (oferiți de Prof. I. Yilgor, Department of Chemistry, College of Arts and Science, Koc University, Istanbul, Turkey);

*$\alpha$ -bromonaftalen* ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ ,  $M_w = 207,07$ ;  $\rho = 1,48$  g/ml;  $T_f = 133-134^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -2^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,657$ ; puritate  $>95\%$ ; 17640, Fluka);

*Bromura de 2-bromo-2-metilpropionil* ( $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOBr}$ ;  $M_w = 229,9$ ;  $\rho = 1,86$  g/ml;  $T_f = 162-164^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,507$ ; 98%, Aldrich);

*Bromura de cupru(I)* ( $\text{CuBr}$ ,  $M_w = 143,45$ ;  $T_t = 504^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 4,71$  g/ml; 98%, 21,286, Aldrich);

*$\epsilon$ -caprolactonă* ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $M_w = 114,14$ ;  $\rho = 1,03$  g/ml;  $T_f = 96-97,5^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,03$ ; puritate 99%, Aldrich);

*Clorură de trifenilmetil* ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ ;  $M_w = 278,78$ ;  $T_f = 230-235^\circ\text{C}$ ;  $T_t = 109-112^\circ\text{C}$ ; 98% Aldrich);

*Diclorometan* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $M_w = 84,93$ ;  $\rho = 1,325$  g/ml;  $T_f = 39,8-40^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -97^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,424$ ; puritate  $\geq 99,9\%$ ; Aldrich);

*Etanol* ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $M_w = 46,04$ ;  $\rho = 0,789$  g/ml;  $T_f = 78^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -114^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,360$ ; 96%, Aldrich);

*Eter de petrol* ( $\rho = 0,64$  g/ml;  $T_f = 30-60^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,363$ ; Aldrich);

*2-etilhexanoate de staniu* ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Sn}$ ;  $M_w = 405,12$ ;  $\rho = 1,251$  g/ml;  $n_{20/D} = 1,493$ ; puritate 96%, Alfa Aesar);

*Glicerină* ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $M_w = 92,09$ ;  $\rho = 1,25$  g/ml;  $T_f = 182^\circ\text{C}$ ;  $T_t = 20^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,474$ ; puritate 99% puriss; Riedel-de Haën);

*Heptan* ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ;  $M_w = 100,20$ ;  $\rho = 0,684 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 98^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -91^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,387$ ; puritate 99%; Riedel-de Haën);

*Iod* ( $\text{I}_2$ ;  $M_w = 253,81$ ;  $T_f = 184^\circ\text{C}$ ;  $T_t = 113^\circ\text{C}$ ; puritate >99.5%, Fluka);

*Novozym 435* (Lipază B din *Candida Antarctica* – CALB, imobilizată fizic pe suport solid de rășină macroporoasă acrilică) a fost obținută 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* ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $M_w = 32,04$ ;  $\rho = 0,791 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 64,7^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -98^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,329$ ; puritate 99%, Chromasolv Sigma Aldrich);

*Pyridină* ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;  $M_w = 79,10$ ;  $\rho = 0,978 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 115-116^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -42^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,5085-1,5105$ ; 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;  $K_w = 69,7$ ; absorbție de plastifiant = 98 %; Olchim S.A., Râmnicu Vâlcea, România);

*Poli(dimetilsiloxan) dihidroxialchilfunctionalizat* (PDMS-(OH)<sub>2</sub>,  $M_n = 3200$ ;  $\rho = 0,98 \text{ g/ml}$ ;  $n_{20/D} = 1,409$ ; ShinEtsu-Japan);

*Poli(dimetilsiloxan) dihidroxialchilfunctionalizat* (HO-PDMS-OH,  $M_n = 5600$ ,  $\rho = 0,98 \text{ g/ml}$ ;  $n_{20/D} = 1,409$ ; Aldrich);

*Poli(dimetilsiloxan) monohidroxialchilfunctionalizat* (PDMS-OH,  $M_n = 4900$ ;  $\rho = 0,97 \text{ g/ml}$ ;  $n_{20/D} = 1,409$ ; ShinEtsu-Japan);

*Rășină schimbătoare de ioni  $H^+$  Dowex 50Wx8-200* (Janssen Chimica);

*Stiren* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $M_w = 104,15$ ;  $\rho = 0,909 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 145-146^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -31^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,546$ ; puritate 99.5%; Fluka);

*Site moleculare* (3 Å, Aldrich);

*Tetrahidrofuran* ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ;  $M_w = 72,10$ ;  $\rho = 0,88 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 66^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -108,4^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,407$ ; puritate 95%; Acros Organics);

*Toluen* ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ;  $M_w = 92,14$ ;  $\rho = 0,866 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 111^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -95^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,4968$ ; puritate 99,5%; Fluka);

*Trietilaluminu* ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; 1 mol.L<sup>-1</sup> in hexan,  $M_w = 114,16$ ;  $\rho = 0,692 \text{ g/ml}$ ; puritate 99,5%; Fluka);

*Trietilamină* ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ;  $M_w = 101,19$ ;  $\rho = 0,726 \text{ g/ml}$ ;  $T_f = 88,8^\circ\text{C}$ ;  $T_t = -115^\circ\text{C}$ ;  $n_{20/D} = 1,401$ ; puritate 99,5% Aldrich).

## III.2. METODE DE CARACTERIZARE

Pentru caracterizarea produselor sintetizate s-au folosit următoarele metode:

- spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară;
- cromatografia prin excluziune sterică;
- calorimetria diferențială;
- spectroscopia în infraroșu;
- microscopia de forță atomică;
- microscopia electronică de baleaj;
- proprietățile mecanice;
- măsurarea unghiului de contact;
- cromatografia pe coloană;
- difracția în lumină polarizată.

### III.2.1. SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) este o metodă de analiză complexă din punct de vedere teoretic și importantă pentru determinarea structurii compușilor organici.

Spectroscopia RMN are la bază spectroscopia de absorbție. Astfel, o moleculă introdusă într-un câmp magnetic poate absorbi radiații electromagnetice din domeniul frecvențelor radio, curba ce descrie frecvențele de absorbție ale picurilor funcție de intensitatea picurilor reprezentând spectrul RMN<sup>[272]</sup>.

Parametrii cei mai importanți utilizați în atribuirea structurală organică sunt: i) valorile  $\delta$  ale deplasării chimice – oferă informații asupra tipului de protoni (<sup>1</sup>H-RMN) sau de atomi de carbon (<sup>13</sup>C-RMN); ii) intensitatea relativă a semnalelor – indică numărul protonilor echivalenți (<sup>1</sup>H-RMN); iii) existența multipleților – indică vecinătatea grupurilor de protoni echivalenți (<sup>1</sup>H-RMN) sau tipul atomilor de carbon (<sup>13</sup>C-RMN).

În spectrele <sup>1</sup>H-RMN se disting trei regiuni importante în intervalul 0 – 8 ppm în care apar semnalele protonilor: i) regiunea alifatică ( $\delta = 0 - 2$  ppm); ii) regiunea olefinică ( $\delta = 5 - 6$  ppm) și iii) regiunea aromatică ( $\delta = 7 - 8$  ppm). Electronegativitatea, hibridizarea și anizotropia influențează deplasarea chimică a protonilor.

Mărimea caracteristică pentru intensitatea semnalului  $^1\text{H}$ -RMN este aria semnalului respectiv. De asemenea,  $^1\text{H}$ -RMN oferă informații asupra numărului de protoni vecini sau a grupelor de protoni echivalenți.

Standardul de referință pentru protoni  $^1\text{H}$  este rezonanța protonilor din tetrametilsilan [TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ]. Motivul acestei alegeri este că TMS se dizolvă fără reacție în multe lichide. Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referință. Pentru  $^{13}\text{C}$  se folosește ca standard frecvența de rezonanță a  $^{13}\text{C}$  din TMS, iar pentru  $^{31}\text{P}$  frecvența de rezonanță a  $^{31}\text{P}$  din  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% soluție apoasă.

Din perspectivă experimentală este important de știut la ce deplasare relativă față de referință va rezona un nucleu cu o deplasare chimică  $\delta$  cunoscută. Cum frecvența de rezonanță 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 reconstrucție grupare cu grupare a ansamblului molecular<sup>[272]</sup>.

Spectrometria RMN a fost folosită pentru confirmarea structurii inițiatorilor și polimerilor analizați precum și pentru calcularea gradului de polimerizare și implicit a maselor moleculare a fiecărui bloc polimeric sintetizat. Spectrele  $^1\text{H}$  RMN s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrometru de tip Bruker Advance 400 ce a operat la 400 MHz pentru  $^1\text{H}$  RMN. Drept solvent s-a folosit clorofom deuterat ( $\text{CDCl}_3$ ), ce prezintă valori ale deplasărilor chimice la 7,26 ppm în spectrele  $^1\text{H}$  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 și distribuției maselor moleculare ale polimerilor. SEC este o metodă fizică de separare a moleculelor în soluție, pe baza dimensiunilor acestora. Printr-o calibrare corespunzătoare a coloanelor, dimensiunea și, în cele mai multe cazuri, masa moleculară pot fi deduse din volumul de eluție (Figura III.1)<sup>[273,274]</sup>.

Este o tehnică ce constă în fracționarea, în funcție de volumul lor hidrodinamic, a moleculelor prezente în proba analizată. Această separare are loc într-o coloană ce conține un gel polimeric puternic reticulat, de porozitate controlată.



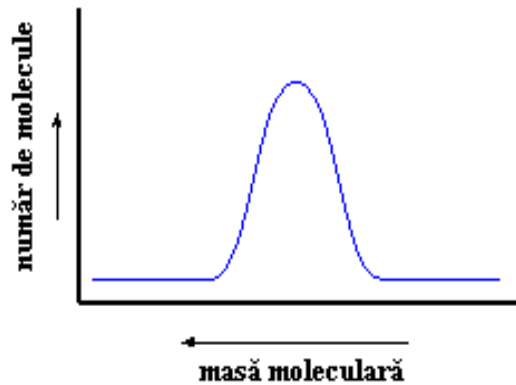


Fig. III.1. Diagrama obținută în urma determinărilor prin metoda SEC

Masa moleculară medie numerică,  $\overline{M}_n$  și masa moleculară medie gravimetrică,  $\overline{M}_w$ , sunt determinate utilizând următoarele ecuații:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad (\text{III.1})$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i x M_i}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad (\text{III.2})$$

unde:  $H_i$  este nivelul semnalului detectorului de la linia de bază, pentru volumul de retenție,  $V_i$ ;  
 $M_i$  – masa moleculară a fracției de polimer corespunzătoare volumului de retenție  $V_i$ ;  
 $n$  – numărul de puncte experimentale.

Distribuția masei moleculare, care este o măsură a dispersității sistemului, este dată de raportul  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ .

Deoarece SEC este o metodă relativă, trebuie utilizată o substanță de calibrare. În mod obișnuit se utilizează standarde liniare de polistiren ce prezintă distribuție îngustă, cu  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  și distribuția de mase moleculare cunoscute. Masele moleculare determinate în acest mod reprezintă valori relative și sunt descrise ca fiind „mase moleculare echivalente polistirenului”.

Aceasta înseamnă că, în funcție de diferențele structurale și chimice dintre probă și standarde, masele moleculare pot devia de la valorile absolute, la un grad mai mic sau mai mare<sup>[273]</sup>.

Cromatografia prin excluziune sterică s-a realizat pe un cromatograf Waters 2690 echipat cu trei coloane, Waters Styragel 5  $\mu\text{m}$ , de  $10^4$ , 500 și 100 Å; temperatura refractometrului și cea de injecție a fost de 30°C; volumul de injecție 100  $\mu\text{l}$ ; 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 și a indicilor de polidispersitate a polimerilor sintetizați.

### III.2.3. CALORIMETRIA DIFERENȚIALĂ

Calorimetria diferențială (Differential Scanning Chromatography - DSC) oferă informații calitative și cantitative asupra modificărilor chimice și fizice ce implică procese endoterme sau exoterme sau schimbări în capacitatea termică, utilizând cantități minime de probă. Metoda mai aduce în plus și calitatea de a se putea determina căldura specifică a materialelor.

Calorimetria diferențială măsoară independent debitele de flux termic spre o probă și spre un etalon, care se află ambele la aceeași temperatură. Se determină apoi diferența dintre cele două fluxuri termice și se reprezintă grafic diferența dintre fluxurile termice, în funcție de temperatură.

DSC asigură determinarea proprietăților termice (temperatura de vitrifiere –  $T_g$ , căldura specifică -  $C_p$ , temperatura de topire –  $T_t$ , entalpia de topire -  $\Delta H_m$ , temperatura de cristalizare –  $T_c$ , entalpia de cristalizare -  $\Delta H_c$ ) ale polimerilor și ale amestecurilor de polimeri<sup>[275]</sup>.

În figura III.2 sunt prezentate tranzițiile specifice unui polimer ce pot fi prezente într-o diagramă DSC. Într-o curbă DSC este reprezentat fluxul de căldură în funcție de temperatură iar valoarea temperaturii de pe abscisă este dependentă de timp și de viteza de încălzire a probei de polimer. O curbă DSC prezintă trei zone de interes: zona situată sub valoarea  $T_g$ , zona cuprinsă între  $T_g$  și  $T_t$  și zona aflată peste valoarea  $T_t$ <sup>[274]</sup>.

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 creștere a căldurii specifice, care este datorată faptului că polimerii au o capacitate termică mai ridicată după temperatura de vitrifiere față de cea pe care o au înainte de  $T_g$ . Temperatura de topire se poate observa la polimerii cristalini și 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 ascuțit în sensul exotermic.

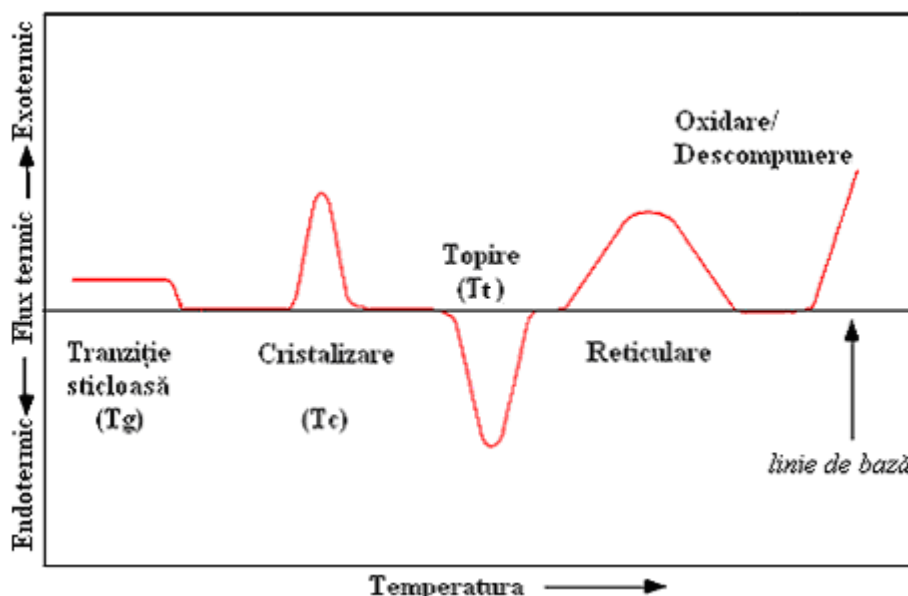


Fig. III.2. Curba DSC a unei probe de polimer cu tranzițiile tipice

Cu ajutorul DSC se poate studia și compatibilitatea/miscibilitatea amestecurilor de polimeri și, de asemenea, este posibilă evidențierea influenței adăugării de plastifiant într-un sistem de polimeri. Studiul gradului de omogenitate al amestecului format din doi polimeri are la bază valorile Tg și Tt obținute prin analiză<sup>[276]</sup>.

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 funcție de proporția 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 și pentru amestecuri formate din polimeri parțial miscibili, doar că valorile acestora sunt diferite de cele ale unui amestec ideal. Aceleași considerații sunt valabile și în cazul analizei compatibilității prin intermediul analizei valorilor obținute pentru Tt<sup>[276]</sup>.

Calorimetria diferențială a fost folosită pentru determinarea caracteristicilor termice (temperatura și entalpia de topire) și morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale polimerilor sintetizați și a filmelor obținute 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 și 140°C, iar viteza de încălzire a fost de 1°C/min, 5°C/min sau 10 °C/min.

### III.2.4. SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROȘU (IR)

Spectroscopia în infraroșu are la baza principiul măsurării intensității absorbite de probă (gaz, lichid, solid) pentru o anumite lungime de undă, specifică substanței de interes. Energia radiației infraroșii este suficientă pentru a excita vibrațiile moleculare pe nivele superioare. O moleculă poate suferi, prin absorbția unui foton și în funcție de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variații ale energiei ei: o variație a energiei de rotație, o variație a energiei de vibrație și o variație a energiei electronice.

Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotație, de vibrație și electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziție între două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariția unei linii, în spectrul de absorbție al moleculei. Liniile spectrale se contopesc apărând în spectru benzi de absorbție.

O tranziție de vibrație nu poate fi realizată niciodată singură, ci este totdeauna însoțită de tranziții de rotație, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului lor mare și apropierii lor în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroșu, aceste spectre fiind spectre de vibrație-rotație.

Lungimile de undă corespunzătoare benzilor de absorbție în infraroșu sunt specifice tipului de legătura chimică, cele mai importante aplicații ale acestei metode fiind legate de identificarea și măsurarea cantitativă a concentrațiilor de compuși organici și organometalici. Domeniul de aplicare a spectrometriei de infraroșu este foarte larg, gama de compuși analizați incluzând gaze: CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, compuși organici volatili (toluen, propanol, metoxibenzen), lichide și solide.

Domeniul infraroșu (IR) al spectrului undelor electromagnetice conține radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0.8 și 1000  $\mu\text{m}$ . Se cunosc și se aplică un grup de metode de analiză chimică care valorifică semnalele obținute prin absorbția radiațiilor din acest domeniu. Domeniul poate fi divizat la rândul său în trei subdomenii: *IR apropiat* (între 0.8 și 2.5  $\mu\text{m}$ ), *IR mediu* (între 2.5-25  $\mu\text{m}$ ) și *IR îndepărtat* (peste 25  $\mu\text{m}$ ). Domeniul mediu se mai numește și *IR fundamental*. Acesta este cel mai bogat în informații și cel mai accesibil experimental.

În ultima perioadă spectroscopiei de absorbție în IR i s-a acordat o atenție deosebită datorită dezvoltării și 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 concepției 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 aplicații pentru analiza și caracterizarea compușilor organici.

Interpretarea spectrelor IR se face în funcție de scopul urmărit de analiza materialului. Dacă structura compusului de analizat este cunoscută, atunci interpretarea spectrului constă în identificarea picurilor caracteristice unor grupări funcționale.

În cazul în care structura nu este cunoscută, spectrul înregistrat trebuie analizat cu mare atenție în scopul obținerii unui maxim de informații. În general spectrul IR nu permite determinarea completă a structurii ci doar identificarea anumitor tipuri de legături și grupări funcționale. Aceste informații, corelate cu cele obținute de la alte tehnici spectrale, pot duce în final la determinarea structurii compusului analizat<sup>[272]</sup>.

Spectroscopia IR a fost folosită în vederea confirmării structurii și determinarea caracteristicilor morfologice (gradul de cristalinitate al blocurilor) ale copolimerilor sintetizați. Spectrele IR s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrometru de tip Brücker IFS 66. Spectrele au fost realizate cu un număr de scanări fixate la 100, între 500 și 4000  $\text{cm}^{-1}$ , cu o rezoluție spectrală de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru tratarea spectrelor s-a utilizat programul OPUS.

### III.2.5. MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ

Microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy - AFM) este o tehnică analitică ce permite vizualizarea directă a morfologiei suprafețelor polimerice, având o rezoluție ce atinge nivelul atomic. Astfel, mărimi ca: dimensiunile particulelor, concentrația particulelor, distribuția mărimilor particulelor, pot fi determinate utilizând AFM<sup>[277]</sup>.

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 și 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 tranzițiile termice, precum și pentru vizualizarea transformărilor structurale determinate de umflare sau alte efecte<sup>[277]</sup>.

Microscopia de forță atomică a fost realizată pe un microscop de forță atomică D3000 și un controlor Nano Scope IIIa Digital Instruments. Această tehnică a fost utilizată pentru a determina

morfologia copolimerilor sintetizați precum și a filmelor obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS.

### **III.2.6. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ DE BALEAJ**

Microscopia electronică de baleaj oferă informații privind morfologia suprafețelor. Microscopul electronic cu baleiaj generează un flux de electroni care bombardează proba supusă analizei. Ca rezultat al acestei interacții microscopia electronică cu baleiaj permite o vizualizare clară a structurii generale a probei; pot fi observate suprafața superioară, secțiunea transversală și suprafața inferioară. Din asimetria structurii și din micrografia se poate estima în plus porozitatea și distribuția mărimii porilor. Limita de rezoluție a unui microscop electronic simplu se află în intervalul 0,01  $\mu\text{m}$  -10 nm pe când diametrul porilor suportului se află în intervalul 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Rezoluții de 5 nm se pot atinge cu alte tehnici microscopice cum ar fi microscopia cu efect de câmp, nanoscopia<sup>[278]</sup>.

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 sintetizați.

### **III.2.7. PROPRIETĂȚILE MECANICE**

Proprietățile mecanice ale unui material pot fi determinate prin măsurarea răspunsului materialului în urma aplicării unui efort. Rezistența unui material este apreciată în funcție de abilitatea acestuia de a rezista la efortul la care este supus. Efortul este o mărime care descrie intensitatea forței interne ce acționează pe unitatea de arie a unui plan specific și care trece printr-un anumit punct. Cele mai des întâlnite la aplicații sunt forțele de tracțiune și de compresiune. În cazul unei forțe de tracțiune, proba este alungită gradual, sub acțiunea unei tensiuni ce crește progresiv până la ruperea probei. La începutul testului are loc o deformație elastică a probei. Deformația este direct proporțională cu forța ce acționează asupra probei, iar aceasta revine la forma inițială în momentul îndepărtării forței. Înainte de limita elastică, forța aplicată poate cauza deformații plastice, caz în care deformația este permanentă.

În studierea proprietăților mecanice ale polimerilor se folosesc parametri ca: deformația, tensiunea, modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și la șoc, rezistența la rupere etc.

Comportamentul mecanic al diferitelor tipuri de polimeri este ilustrat prin diagrama ce reprezintă dependența deformației de tensiunea deformatoare (Figura III.4).

Curba A este specifică polimerilor casași care suferă o deformație totală la aplicarea unei sarcini de deformație. Curba B caracterizează acei polimeri care prezintă inițial un comportament elastic, evidențiat printr-o relativă proporționalitate între sarcină și deformație; după ce tensiunea depășește o anumită valoare, materialul pierde din rezistență, se înmoaie și intră în zona deformațiilor plastice. Acest tip de polimer nu mai revine la forma inițială după încetarea aplicării tensiunii de deformație. Deformația plastică mai este denumită și curgere iar punctul de inflexiune ( $\sigma_Y$ ) între zona elastică și cea plastică este denumit „limită de curgere”.  $\sigma_F$  reprezintă tensiunea aplicată pentru producerea ruperii polimerului. În funcție de structura polimerului,  $\sigma_F$  poate fi situată peste sau sub limita de curgere.

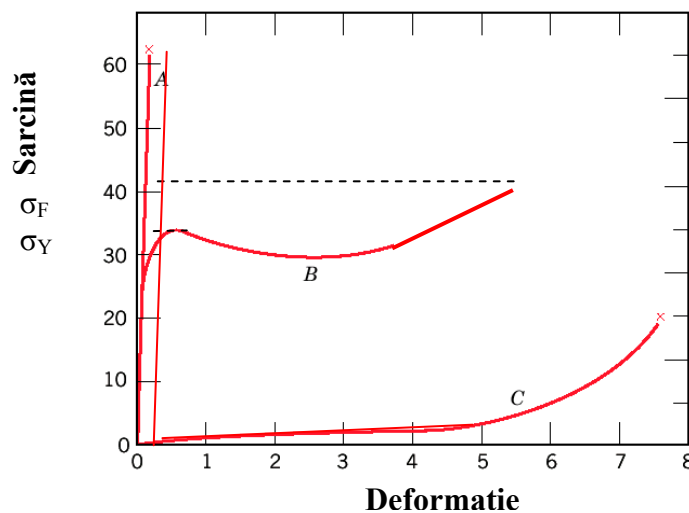


Fig. III.4. Curbele sarcină-deformație pentru polimeri casași (A), plastici (B) și înalt-elastici (C)

Curba C reprezintă comportamentul polimerilor înalt-elastici supuși unei tensiuni de deformație. După punctul de inflexiune panta curbei crește, indicând valori mai mici ale deformației, la creșteri din ce în ce mai mari ale tensiunii de deformație (Figura II.4).

Zona în care există proporționalitate între tensiunea deformatoare și deformație se supune legii lui Hooke și este caracterizată de modulul de elasticitate. În cazul unei deformații la tracțiune, legea lui Hooke are următoarea formă<sup>[279]</sup>:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{III.4})$$

unde: E – modulul lui Young, egal cu tensiunea ce produce o deformație de 1 %;

$\sigma$  - tensiunea aplicată;

$\varepsilon$  – deformația;  $\varepsilon = \Delta l/l_0$ ;

$\Delta l$  – creșterea lungimii epruvetei.

O caracteristică importantă a materialelor polimere este dependența deformației de temperatură și de viteza de acțiune a tensiunii de deformație, respectiv de timpul de acțiune a acesteia. O influență majoră asupra comportamentului mecanic al materialelor polimere o are și viteza de deformație. Scăderea vitezei de deformație are aceeași influență asupra raportului tensiune-deformație ca și creșterea temperaturii: materialul se înmoaie și devine mai ductil<sup>[279]</sup>.

Aceste analize au fost realizate utilizând un dinamometru INSTRON 4605 G2 cu o viteză de tracțiune de 10 mm/min. Încercările de tracțiune efectuate au oferit informații privind influența compoziției filmelor obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS asupra rezistenței lor mecanice.

### III.2.8. MĂSURAREA UNGHIULUI DE CONTACT

Unghiul de contact este unghiul sub care interfața lichid/gaz întâlnește suprafața de contact cu suprafața unui solid. Unghiul de contact este specific fiecărui sistem dat (lichid – solid – gaz) și se determină în urma interacțiunii celor trei interfețe.

Unghiul de contact se poate determina prin depunerea unei picături de lichid pe suprafața unui solid. Ecuația lui Young (Ecuația III.5) se utilizează pentru a descrie interacțiunile dintre forțele de coeziune și adezivitate și pentru a determina energia superficială.

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cdot \cos \theta \quad (III.5)$$

unde:  $\theta$  - unghiul de contact;

$\gamma^{SV}$  - energie liberă a interfeței solid/lichid;

$\gamma^{SL}$  - energie liberă a suprafeței solidului;

$\gamma^{LV}$  - energie liberă a suprafeței lichidului.

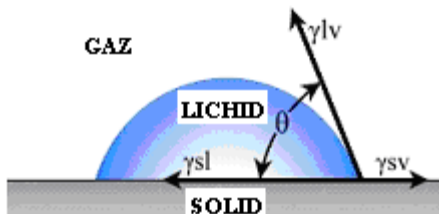


Fig.III.5. Schema determinării unghiului de contact



Principiul metodei constă în depunerea unei picături de lichid pe suprafața plană a unui solid. Această picătură formează un unghi de contact la interfața lichid-substrat. În funcție de sistemele analizate se pot întâlni mai multe situații. Când o picătură depusă pe suprafața unui solid prezintă un unghi de contact mai mare de  $90^\circ$  (Figura III.6.a) se poate spune că acel solid este liofob pentru lichidul analizat. Acest caz se caracterizează printr-o slabă udare și adhezivitate, iar energia liberă la suprafața solidului este mică. În caz contrar, atunci când o picătură depusă pe suprafața unui solid prezintă un unghi de contact mai mic de  $90^\circ$  (Figura III.6.b) se poate spune că acel solid este liofil pentru lichidul folosit la analiză. În această situație se poate observa o bună udare și adhezivitate, iar energia liberă la suprafața solidului este mare.

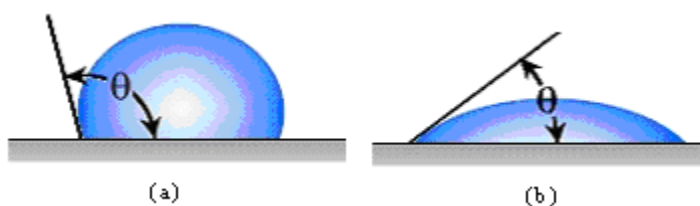


Fig.III.6. Exemple de sisteme la care se determină unghiul de contact

Unghiul de contact este o caracteristică utilizată pentru descrierea proprietăților suprafeței materialelor (adezivitatea, udarea și energia liberă a suprafeței solidului, determinarea purității, efectelor tratamentelor la suprafață)<sup>[280]</sup>.

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 obținute din amestecuri de polimeri PVC/PCL/PCL-b-PDMS, utilizând apa și 2-bromonaftalen. Valorile unghiurilor de contact obținute au fost folosite pentru calcularea energiei de suprafață.

### III.2.9. CROMATOGRAFIA PE COLOANĂ

Cromatografia este o metodă de separare a substanțelor ce se bazează pe distribuția diferită, a componentelor unui amestec, între două faze, dintre care una staționară (solid absorbant) și cealaltă mobilă (lichid), străbătând faza staționară. La cromatografia pe coloană, faza staționară se află într-o coloană, străbătută, de sus în jos, de faza mobilă, care curge sub influența gravitației. Solidul, care formează faza staționară, separă componentele unei soluții prin absorbție selectivă pe suprafața 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 alcătuiește faza staționară;
- adăugarea, pe la partea de sus a coloanei, a unei soluții concentrate, ce urmează a fi separată pe componente; pe măsură ce soluția pătrunde în coloană, componentele dizolvate sunt adsorbite în faza staționară;
- când soluția concentrată a pătruns complet în coloană se începe adăugarea de solvent (eluent) proaspăt. Acesta se scurge de-a lungul coloanei, eluând substanțele în cantități dictate de legile adsorbției și le transportă către zone curate, spre partea inferioară a coloanei, unde sunt readsorbite în cantități determinate tot de aceleași legi. Pe măsură ce eluentul străbate coloana, ciclul de adsorbție-desorbție se repetă și substanțele eluate se deplasează lent spre partea inferioară a coloanei. Dacă coeficienții de adsorbție ai componentelor amestecului de separat sunt suficient de diferiți 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 fracții succesive, a componentelor separate prin această tehnică.

Compușii puternic adsorbiți necesită o cantitate foarte mare de eluent pentru dezvoltare, în timp ce componentele slab reținute 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 staționară solidă) și a eluentului (faza mobilă lichidă), compatibili cu componentele amestecului ce urmează a fi separat. Ca adsorbanti se folosesc oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicagelul, cărbunele, carbonatul de calciu, amidonul, zaharoza etc. Cei mai indicați dizolvanți sunt cei cu punct de fierbere scăzut și cei care, solvind toate componentele amestecului, pot da soluții relativ concentrate. Punctul de fierbere al dizolventului nu trebuie să fie mai mic de 30 °C, deoarece apar dificultăți la temperatura normală de lucru (temperatura camerei).

Aparatura necesară în cromatografia pe coloană este simplă. Piesa principală o constituie coloana cromatografică, confecționată dintr-un tub de sticlă, prevăzut, la partea inferioară, cu un robinet și umplutură de adsorbant. De obicei, tubul se alege astfel încât raportul dintre diametrul coloanei și 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 granulație mare, pe o înălțime de 1 cm. Pentru eficiența separării, adsorbantul va trebui să formeze o coloană

cromatografică cu densitate uniformă. Existența unor zone neregulate (spații goale) poate compromite separarea.

Proba de separat se adaugă sub forma unei soluții cât mai concentrate. După adăugarea probei și înainte ca solventul să scadă sub nivelul umpluturii, se spală pereții interiori ai tubului cu puțin eluent, pentru îndepărtarea substanței aderente pe pereții 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 mulți componenți sunt incolori, se recurge la colectarea unor volume fixe de eluent în flacoane. Un număr mare de fracțiuni oferă o siguranță mai mare a unei bune separări a componentelor din probă.

Substanțele, separate prin evaporarea fracțiunilor eluate, sunt identificate prin spectroscopie  $^1\text{H-RMN}^{[281]}$ .

Cromatografia pe coloană a fost folosită pentru purificarea inițiatorului heterotrifuncțional sintetizat cât și pentru purificarea produșilor obținuți în etapele intermediare ale sintezei acestui inițiator.

### **III.2.10. DIFRACTIA ÎN LUMINĂ POLARIZATĂ**

Difracția în lumină polarizată (Dynamic Light Scattering - DLS) este o tehnică ce permite măsurarea diametrului particulelor de la câțiva nanometri la câțiva microni. Acest concept folosește ideea că particulele mici aflate în suspensie se mișcă aleatoriu (se află în mișcare Browniană). Această mișcare poate fi observată cu ușurință 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 mișcă cu o viteză mai mică comparativ cu cele mici la aceeași temperatură. Atunci când o sursă de lumină (cum ar fi laserul), careia îi este cunoscută frecvența, este direcționată spre particulele aflate în mișcare, lumina este disipată, dar cu o frecvență diferită. Modificarea acestei frecvențe este în strânsă legătură cu diametrul particulelor, cele mici determinând o modificare mai mare a frecvenței luminii decât cele mari. Această diferență a frecvenței luminii disipate de particule de diferite dimensiuni este utilizată în prezent pentru determinarea dimensiunii particulelor<sup>[282]</sup>.

Analizele au fost realizate utilizând ca aparat de tipul Malvern Zeta Sizer. Această tehnică a fost utilizată pentru măsurarea diametrului particulelor obținute pentru emulsiile de tip vinilpirolidonă/poli(dimetilsiloxan) stabilizate cu bloccopolimeri PCL-b-PDMS.

## CONCLUZII GENERALE

Rezultatele obținute în urma studiilor realizate pot fi sintetizate după cum urmează:

- S-a realizat sinteza a 13 copolimeri conținând blocuri de PCL și PDMS (7 dibloccopolimeri, 3 tribloccopolimeri și 3 copolimeri stea), caracterizați prin aceea că s-a menținut constantă masa moleculară a blocurilor de PDMS și s-a variat masa moleculară a blocului/blocurilor de PCL. Bloccopolimerii sintetizați, la care, pentru a avea termeni de comparație s-au adăugat încă 4 tribloccopolimeri liniari (care ne-au fost oferți de Prof. I. Yilgor, Turkey) au fost caracterizați prin  $^1\text{H-RMN}$ , SEC, DSC, FTIR, AFM și SEM, urmărind influența tipului de bloccopolimer și masei moleculare a blocurilor de PCL asupra masei moleculare și a indicelui de polidispersitate a bloccopolimerilor, temperaturii de topire și gradului de cristalinitate a blocurilor de PDMS și PCL din aceștia.
- Prin spectroscopie  $^1\text{H-RMN}$  s-a confirmat că structura bloccopolimerilor analizați este cea preconizată și s-a dovedit că masele moleculare a blocurilor de PCL au valori apropiate de cele teoretice, fapt ce confirmă conversia totală a  $\epsilon\text{-CL}$  și caracterul controlat al procesului de polimerizare anionică coordinativă cu deschidere de ciclu a acestui monomer.
- Cromatogramele monodale și indicii de polidispersitate reduși obținuți în urma caracterizării prin cromatografie prin excluziune sterică au dovedit că participarea PDMS la reacția de inițiere este totală.
- Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere și temperaturile de topire a blocurilor) determinate din diagramele DSC indică faptul că toate tipurile de bloccopolimeri analizați prezintă o structură bifazică segmentată, cu o fază amorfă bogată în PDMS și două faze rigide, corespunzătoare structurilor cristaline formate din blocuri de PDMS, respectiv PCL. Modul în care masa moleculară a blocurilor de PCL influențează caracteristicile termice și morfologice (evidențiată prin gradul de cristalinitate al blocurilor) depinde de tipul de bloccopolimer.
- Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu, microscopie de forță atomică și microscopie electronică de baleaj confirmă rezultatele obținute prin  $^1\text{H-RMN}$  și DSC.
- S-au analizat posibilitățile de utilizare a dibloccopolimerilor PCL-b-PDMS ca agenți modificali de suprafață a amestecurilor de polimeri și ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei-ulei.

- Pentru a evidenția posibilitatea utilizării ca modificatori de suprafață 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 și 20%) a fost înlocuită cu dibloccopolimerii sintetizați. Amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sub formă de filme, obținute prin turnare din soluție au fost caracterizate prin FTIR-ATR, măsurarea unghiului de contact, DSC, AFM și încercări mecanice.
- Spectrele FTIR-ATR înregistrate pentru ambele fețe ale filmelor realizate au evidențiat tendința blocurilor de PDMS de a migra la suprafața în contact cu aerul în timpul formării filmelor. La această compoziție s-a ajuns ca rezultat al comparării intensităților relative ale peak-urilor caracteristice fiecărui tip de polimer prezent în amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS.
- Tendința de migrare la suprafața filmelor a blocurilor de PDMS a fost confirmată de măsurătorile unghiului de contact făcute cu picături de apă și  $\alpha$ -bromonaftalen. Aceste măsurători au dovedit că suprafețele filmelor realizate din amestecuri PVC/PCL/PCL-b-PDMS au caracteristici apropiate de cele specifice PDMS și că indiferent de lichidul folosit, valorile unghiului de contact arată că liofilia suprafeței filmelor analizate crește odată cu creșterea proporției de blocuri PDMS din structura bloccopolimerilor.
- Caracteristicile termice (temperatura de vitrifiere, temperatura de topire, entalpia de topire) și morfologice (gradul de cristalinitate) stabilite folosind calorimetria diferențială 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 și cristaline constituite din blocuri de PDMS și PCL și o fază de PCL preponderent cristalină. Modul în care variază caracteristicile termice și morfologice ale amestecurilor PVC/PCL/PCL-b-PDMS este complex și depinde de proporția de bloccopolimeri și de masa moleculară a blocurilor de PCL.
- Imaginile AFM evidențiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS sunt heterogene și că gradul de heterogenitate crește odată cu creșterea proporției de PDMS din aceste amestecuri.
- Caracteristicile de tracțiune evidențiază că amestecurile PVC/PCL/PCL-b-PDMS au o comportare apropiată de cea a PVC plastifiat cu PCL.
- S-a testat posibilitatea utilizării bloccopolimerilor sintetizați ca stabilizatori ai emulsiilor de tip ulei-ulei. S-a constatat că în absența stabilizatorilor stabilitatea emulsiei este de 3 ore, în

timp ce chiar și pentru un conținut de 1% din bloccopolimerii testați ca stabilizatori, emulsiile au rămas stabile și după 3 luni de zile.

- Plecând de la glicerină s-a realizat sinteza unui nou inițiator heterotrifuncțional,  $\{[(3\text{'-trifenilmetil)-gliceril]-2-bromoisobutirat}\}$ , care prezintă o grupare hidroxilică secundară ce va iniția polimerizarea anionică coordinativă a  $\epsilon\text{-CL}$  în prezența octanoatului de staniu, o grupare hidroxilică primară protejată, care după deprotejare va iniția polimerizarea anionică coordinativă a L-lactidei precum și un atom de brom legat de un atom de carbon terțiar capabil să inițieze polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului.
- Sinteza inițiatorului heterotrifuncțional a implicat 4 etape și anume: protejarea a două grupări hidroxilice a glicerinei sub formă de acetal folosind reacția cu acetonă catalizată de iod, esterificarea grupării hidroxilice rămasă liberă prin reacția cu bromura de 2-bromo-2-metilpropionil în prezența trietilaminei, deprotejarea acetalului folosind o rășină schimbătoare de ioni în prezență de metanol ca donor de protoni și protejarea selectivă a grupării hidroxilice primare cu clorură de trifenilmetil în prezența piridinei ca agent de neutralizare a acidului clorhidric format în reacție. După fiecare etapă de sinteză produsul de reacție a fost purificat și caracterizat prin  $^1\text{H-RMN}$ , metodă prin care au fost confirmate structurile nou realizate. Randamentul total al etapelor de sinteză a inițiatorului heterotrifuncțional 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 reacția cu acetatul de vinil, deprotejarea grupării hidroxilice a inițiatorului heterofuncțional protejată cu gruparea tritol, sinteza copolimerilor PCL-PS prin polimerizarea radicalică cu transfer de atom a stirenului și sinteza bloccopolimerilor stea PCL-PS- PLLA.
- După fiecare etapă de sinteză polimerii/copolimerii au fost caracterizați prin  $^1\text{H-RMN}$  și SEC. Spectrele  $^1\text{H-RMN}$  înregistrate pentru toți polimerii/copolimerii sintetizați au fost folosite pentru confirmarea structurii acestora și calcularea maselor moleculare medii numerice a diferitelor blocuri, respectiv a copolimerilor. Cromatogramele SEC au fost folosite pentru determinarea masei moleculare și a gradului de polidispersitate a copolimerilor stea sintetizați.

## 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, București, 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. Melville, *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. Mulhaupt, *Macromol. Rapid. Commun.*, 1998, 19, 381
16. X.S. Wang, S.P. Armes, *Macromolecules*, 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. Jérôme, *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'l 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 (Suppl 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. Jérôme, *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. Mileshekevich, Y.A. Yuzhelevskii, *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 Prentice 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. Reghundan-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 și caracterizarea copolimerilor dibloc PCL-PDMS și tribloc PCL-PDMS-PCL*, Zilele Universitatii “Al. I. Cuza”, 27-28 Octombrie 2006, Iași, 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 Științifice ale Universității „Al. I. Cuza” din Iași, Secția Chimie, Tomul XV, Nr.1, 2007, 67
205. **C. Gordin**, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Caracterizarea și potențialele utilizări ale copolimerilor bloc pe bază de poli(caprolactona) și poli(dimetilsiloxan)*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a III-a, 18-19 ianuarie 2007, Iași, România
206. S. Salhi, **C. Gordin**, K. Hariri, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess T. Elzein, M. Brogly, *Syntheses et caracterisations de nouveaux copolymères diblocs PCL-PDMS, triblocs et en étoile (PCL)<sub>2</sub>-PDMS. Etude de la morphologie et de la cristallinité*, 34<sup>ème</sup> Journées d’Études des Polymères, 24-29 Septembre 2006, Lorient, Franța
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( $\epsilon$ -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( $\epsilon$ -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*, 2<sup>nd</sup> 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*, 7<sup>th</sup> 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 Appliquée, 25-29 Iunie, 2008, Bacău, România
  230. Cl. Vasiliu Oprea, V. Bulacovschi, *Polimeri. Teoria proceselor de sinteză*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 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( $\epsilon$ -caprolactone)/ poli( $\epsilon$ -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)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ poly( $\epsilon$ -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, 3/4, 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, Franța
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, Franța

263. **C. Gordin**, M. Rusu, H. Medlej, D. Josien-Lefebvre, C. Delaite, *Sinteza și caracterizarea unui nou inițiator heteromultifuncțional precursor al blocopolimerilor cu arhitectură complexă*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a V-a, Materiale și Procese Inovative, 17-19 Noiembrie 2008, Iași, România
264. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, 2<sup>nd</sup> 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, *Tetrahedron 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” Iași, 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 diferențială*, Univ. Tehnică „Gh. Asachi” Iași, 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. Cerami, Iași, 1999
280. [http://en.wikipedia.org/wiki/Contact\\_angle](http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle)
281. L. Tătaru, M. Vîță, *Metode de separare și purificare pentru substanțele chimice*, Editura Cerami, Iași, 1999, 67
282. [http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics\\_173\\_273/dynamic\\_light\\_scattering\\_03.pdf](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 polydimethylsiloxane*, Analele Științifice ale Universității „Al. I. Cuza” din Iași, Secția 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( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Știința și 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 și caracterizarea unui nou inițiator heteromultifuncțional precursor al blocopolimerilor cu arhitectură complexă*, Volumul de lucrări Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a V-a, Materiale și 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, *Crystallinity behavior in poly( $\epsilon$ -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( $\epsilon$ -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)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ poly( $\epsilon$ -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)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ poly( $\epsilon$ -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

#### CONFERINȚE

**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 ȘI POSTERE

**1. S. Salhi, C. Gordin**, K. Hariri, M. Rusu, C. Delaite, G. Riess T. Elzein, M. Brogly, *Syntheses et caracterisations de nouveaux copolymères diblocs PCL-PDMS, triblocs et en étoile (PCL)<sub>2</sub>-PDMS. Etude de la morphologie et de la cristallinité*, 34<sup>ème</sup> Journées d'Études des Polymères, 24-29 Septembre 2006, Lorient, Franța

**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 Septembre, Strasbourg, Franța

- 3. C. Gordin**, I. Mihai, M. Rusu, C. Delaite, S. Salhi, *Sinteza și caracterizarea copolimerilor dibloc PCL-PDMS și tribloc PCL-PDMS-PCL*, Zilele Universității “Al. I. Cuza”, 27-28 Octombrie 2006, Iași, 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 și potențialele utilizări ale copolimerilor bloc pe bază de poli(caprolactonă) și poli(dimetilsiloxan)*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a III-a 18-19 Ianuarie 2007, Iași, 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( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(dimethylsiloxane)*, The Sixth International Congress in Materials Science and Engineering, 24—27 Mai 2007, Iași, 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 Ieșene, 26-29 Septembrie 2007, Iași, 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 și caracterizarea unui nou inițiator heteromultifuncțional precursor al bloccopolimerilor cu arhitectură complexă*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, Ediția a V-a, Materiale și Procese Inovative, 17-19 Noiembrie 2008, Iași, România

