

ACADEMIA ROMÂNĂ

INSTITUTUL DE CHIMIE – FIZICĂ „ILIE MURGULESCU”

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT:

**Cercetări asupra sistemelor cu surfactanți
și/sau polimeri grefați cu fluorofori**

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Dr. Dan-Florin Anghel

DOCTORAND:

Elena Livia Vasilescu (Simion)

BUCUREȘTI

- 2017 -

CUPRINS

Listă de abrevieri

7

PARTEA I

ASPECTE ȘI NOȚIUNI TEORETICE

INTRODUCERE

9

1. **Generalități. Scurtă introducere în chimia surfactanților și polimerilor** 12
 - 1.1. Surfactanți – definiție, clasificare 12
 - 1.2. Agregarea surfactanților 14
 - 1.3. Polimeri – definiție, clasificare 15
2. **Interacții polimeri asociativi – surfactanți** 17
 - 2.1. Starea actuală a cercetării 19
3. **Scopul și obiectivele tezei** 22

PARTEA a II-a

REZULTATE EXPERIMENTALE

4. **Materiale și metode** 24
 - 4.1. Materiale 24
 - 4.2. Sinteza acizilor poliacrilici grefați cu fluorofori 26
 - 4.2.1. Sinteza acidului poliacrilic grefat cu 1-naftilmetilamină 26
 - 4.2.2. Sintezele acizilor poliacrilici grefați cu 1-pirenilmetilamină 27
 - 4.3. Prepararea soluțiilor 28
 - 4.3.1. Prepararea soluțiilor pentru determinarea CMC a dodecilsulfatului de sodiu (SDS) 28
 - 4.3.2. Prepararea soluțiilor pentru sistemele PAA25-SDS și PAA25Np3-SDS 29
 - 4.3.3. Prepararea soluțiilor pentru sistemele PAA25-C₁₂TAC și PAA25Np3-C₁₂TAC 29
 - 4.3.4. Construcția micelilor inverse folosind acizi poliacrilici marcați cu piren 30
 - 4.4. Metode de caracterizare a compoziției chimice 30
 - 4.4.1. Spectroscopia FT-IR 30
 - 4.4.2. Spectroscopia RMN 32
 - 4.4.3. Spectrometria de absorbție UV-Vis 34
 - 4.5. Metode de investigare a soluțiilor 35
 - 4.5.1. pH-metria 35
 - 4.5.2. Conductivitatea electrică 35
 - 4.5.3. Tensiunea superficială 36
 - 4.5.4. Difuzia dinamică a luminii (DLS) 36
 - 4.5.5. Mobilitatea electroforetică și potențialul zeta (ζ) 37
 - 4.5.6. Cromatografia electrocinetică micelară (MEKC) 38
 - 4.5.7. Spectrometria de absorbție UV-Vis 39
 - 4.5.8. Spectrofotometria de fluorescență 40
 - 4.5.8.1. Fluorescența statică 40
 - 4.5.8.2. Fluorescența dinamică 41
5. **Determinarea concentrației critice micelare a dodecil sulfatului de sodiu prin metoda solubilizării micelare** 43
 - 5.1. Determinarea concentrației critice micelare prin MEKC 44
 - 5.2. Determinarea concentrației critice micelare cu ajutorul tensiunii superficiale 45
 - 5.3. Determinarea concentrației critice micelare utilizând spectrometria UV-Vis 47
 - 5.4. Concluzii parțiale 49

6. Evaluarea efectului boraxului asupra complexilor dodecil sulfat de sodiu - acid poliacrilic grefat sau negrefat	51
6.1. Evaluarea efectului electrolitului prin metoda tensiunii superficiale	51
6.2. Evaluarea efectului electrolitului prin metoda conductivității electrice	53
6.3. Evaluarea efectului electrolitului folosind fluorescența statică a sondei de piren	55
6.4. Evaluarea comportamentului conformațional al polimerului grefat	58
6.5. Fluorescența dinamică a sistemelor polimer grefat-SDS-săruri anorganice	63
6.6. Concluzii parțiale	68
7. Îmbătrânirea complexului surfactant-polimer fluorescent	69
7.1. Adsorbția la interfața apă/aer a PAA25Np3-C ₁₂ TAC	70
7.2. Auto-ajustarea pH-ului	73
7.3. Turbiditatea și mobilitatea electroforetică a PAA25Np3-C ₁₂ TAC	74
7.4. Evoluția intensității de emisie a PAA25Np3-C ₁₂ TAC	77
7.5. Stabilitatea cinetică a agregatelor PAA25Np3-C ₁₂ TAC	81
7.6. Concluzii parțiale	84
8. Auto-agregarea acidului poliacrilic grefat cu 1-pirenilmetilamină în medii nanoscopice aglomerate	85
8.1. Interacțiile π - π ale PAA150Py3 încapsulat în micle inverse (MI)	86
8.2. Emisia excimerilor PAA150Py3 și PAA150Py0,4 în MI	92
8.3. Micro-polaritatea mediilor micelare	95
8.4. Măsurători de fluorescență dinamică	99
8.5. Concluzii parțiale	103
9. Concluzii finale, contribuții originale, perspective, diseminarea rezultatelor	104
9.1. Concluzii finale	104
9.2. Contribuții originale	107
9.3. Perspective	108
9.4. Diseminarea rezultatelor	108
9.4.1. Lista lucrărilor ISI publicate pe tema tezei de doctorat	108
9.4.2. Lista comunicărilor susținute pe tema tezei de doctorat	109
9.4.3. Lista lucrărilor ISI publicate în afara tezei de doctorat	110
9.4.4. Lista comunicărilor susținute în afara tezei de doctorat	111
Bibliografie	114

CUVINTE CHEIE: surfactant, polimer grefat cu fluorofor, polimer asociativ, interacție polimer-surfactant, agregat intramolecular, solubilizare micelară, fluorescență, cromatografie electrocinetică micelară, borax, micelă inversă, mediu nanoscopic restricționat.

N.B. În acest rezumat s-au păstrat numerotările figurilor, tabelor și capitolelor din teză.

INTRODUCERE

Surfactanții sunt compuși a căror moleculă este formată dintr-o parte hidrofilă și una hidrofobă. Existența acestor grupe antagoniste le conferă proprietăți speciale. Astfel, surfactanții se adsorb pe suprafețe și la interfețe, micșorând tensiunea superficială și respectiv interfacială. În plus, aceștia se agregă atunci când concentrația lor în soluție depășește concentrația critică micelară (CMC). Micelizarea surfactanților este influențată de numeroși factori printre care se numără natura grupărilor polare și nepolare, adăugarea de electroliți anorganici și organici, de compuși organici polari [1] etc.

Polimerii asociativi (PA) sunt o clasă relativ nouă de compuși macromoleculari modificați hidrofob, dar solubili în apă. Ei sunt capabili să se asocieze formând agregate intra- și intermoleculare [2]. Marea varietate a acestei clase de polimeri este datorată atât diversității polimerilor precursori cât și multitudinii de compuși cu care se poate realiza grefarea hidrofobă [3].

Interacțiile în mediile apoase dintre PA și surfactanți, reprezintă un subiect de actualitate și totodată un capitol important al chimiei polimerilor. Aceste amestecuri sunt folosite pentru modificarea viscozității și controlul reologiei [4-6], pentru stabilizarea sistemelor coloidale [7], pentru emulsionare sau floculare [8] etc. În plus, sistemele PA-surfactant sunt folosite în produse cosmetice [9], medicamente [10], vopsele [11], detergenți, pesticide [1] etc.

Ceea ce se întâmplă în sistemele cu polimeri asociativi, în absența sau în prezența aditivilor, este ușor de urmărit la nivel macroscopic prin intermediul metodelor bazate pe proprietăți coligative. Dificilă este însă obținerea de informații asupra fenomenelor care au loc la nivel nanometric și a felului în care sunt ele influențate de stimulii externi. În plus, există situații când cantitatea de probă este foarte mică, ceea ce face imposibilă aplicarea metodelor care folosesc cantități mari de substanță, precum viscozimetria, reometria, RMN etc.

O metodă foarte bună în această situație este fluorescența. Totuși, datorită faptului că polimerii modificați hidrofob cu radical alchil nu sunt fluorescenți, aplicarea ei se rezumă la sondele fluorescente. Acestea dau informații despre polaritatea și microviscozitatea agregatelor formate și evidențiază începutul interacției polimer-surfactant. Ele nu furnizează însă date privind conformația adoptată de polimer în soluție, precum și felul cum reacționează acesta sub influența stimulilor externi (pH, tărie ionică, compuși organici polari etc.). Pentru a obține astfel de informații se apelează la polimerii grefați cu fluorofori, cum este cazul acidului poliactic grefat cu fluoroforii 1-naftilmetilamină și 1-pirenilmetilamină folosiți în cazul tezei de față.

Prezenta lucrare de doctorat își propune să obțină noi informații despre fenomenele care au loc în sistemele ce conțin surfactanți și/sau polimeri grefați cu fluorofori, în mediu apos, în timp, și la adăugarea de săruri anorganice, precum și în apa încapsulată în micle inverse. Acest scop a fost realizat prin îndeplinirea următoarelor obiective:

O₁. Evaluarea efectului boraxului asupra capacității de agregare a dodecil sulfatului de sodiu (SDS), folosind o hidrocarbură aromatică policiclică (PAH), naftalina, drept sondă a solubilizării micelare.

O₂. Evaluarea efectului boraxului asupra complexului format între dodecil sulfatul de sodiu și acidul poliactic negrefat sau grefat cu 1-naftilmetilamină.

O₃. Evoluția temporală a procesului de asociere dintre PAA25Np3 și clorura de dodeciltrimetilamoniu (C₁₂TAC).

O₄. Evaluarea comportamentului acidului poliacrilic grefat cu 1-pirenilmetilamină în micelle inverse de bis(2-etilhexil)sulfosuccinat de sodiu (AOT), la grade diferite de hidratare.

Teza de doctorat cuprinde 9 capitole. **Primul Capitol** conține aspecte teoretice generale legate de surfactanți și polimeri.

Capitolul 2 este structurat în două părți. Prima, este o introducere în ceea ce înseamnă polimerii asociativi și cei grefați cu fluorofori și interacțiile acestora cu surfactanții, iar a doua, tratează direcțiile de cercetare actuală din acest domeniu.

În **Capitolul 3** sunt precizate scopul și obiectivele tezei de doctorat.

Capitolul 4 descrie pe scurt materialele și metodele de investigație folosite.

Capitolele 5, 6, 7 și 8 constituie partea originală a tezei. **Capitolul 5** evaluează efectul boraxului asupra capacității de agregare a dodecilsulfatului de sodiu, cu consecințe asupra solubilizării micelare a naftalinei. **Capitolul 6** prezintă un studiu detaliat asupra interacției în mediu apos dintre un acid poliacrilic grefat cu naftalină și surfactantul anionic cu cele mai multe aplicații - dodecilsulfatului de sodiu. **Capitolul 7** abordează într-o manieră riguroasă interacția dintre același polimer grefat cu naftalină și surfactantul cationic - clorura de dodeciltrimetilamoniu. Deoarece polielectrolitul și surfactantul utilizat au sarcini contrare, se produce o separare a fazelor în regiunea pre-micelară a surfactantului. Capitolul conține și date privind influența protocolului de preparare a probelor asupra sistemelor polimer-surfactant studiate. **Capitolul 8** descrie comportamentul unui acid poliacrilic grefat cu cantități diferite de piren în micellele inverse de dioctil sulfosuccinat de sodiu, la grade diferite de hidratare. Datele obținute indică noi perspective privind interacțiile și dinamica polimerului marcat fluorescent în medii apoase nanoscopice. **Capitolul 9** conține concluziile generale ale studiilor efectuate, contribuțiile originale, perspectivele de continuare a cercetării în acest domeniu și diseminarea rezultatelor obținute. Lucrarea se încheie cu bibliografia folosită în teză.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

4.2. Sinteza acizilor poliacrilici grefați cu fluorofori

Grefarea polimerilor a fost realizată prin amidarea aleatorie a grupărilor carboxil ale celor doi acizi poliacrilici mai sus menționați cu 1-naftilmetilamină și 1-pirenilmetilamină. Solventul folosit a fost N-metilpirolidona (NMP) anhidră, iar pentru îndepărtarea urmelor de apă s-a folosit N,N'-diciclohexilcarboimidă (DCC). În final, s-au obținut următorii polimeri:

- acid poliacrilic cu masă moleculară 25000 Da grefat cu 3% mol. 1-naftilmetilamină (PAA25Np3),
- acid poliacrilic cu masă moleculară 150000 Da grefat cu 3% mol. 1-pirenilmetilamină (PAA150Py3), și
- acid poliacrilic cu masă moleculară 150000 Da grefat cu 0,4% mol. 1-pirenilmetilamină (PAA150Py0,4).

Structura lor moleculară este prezentată în **Figura 4.2**.

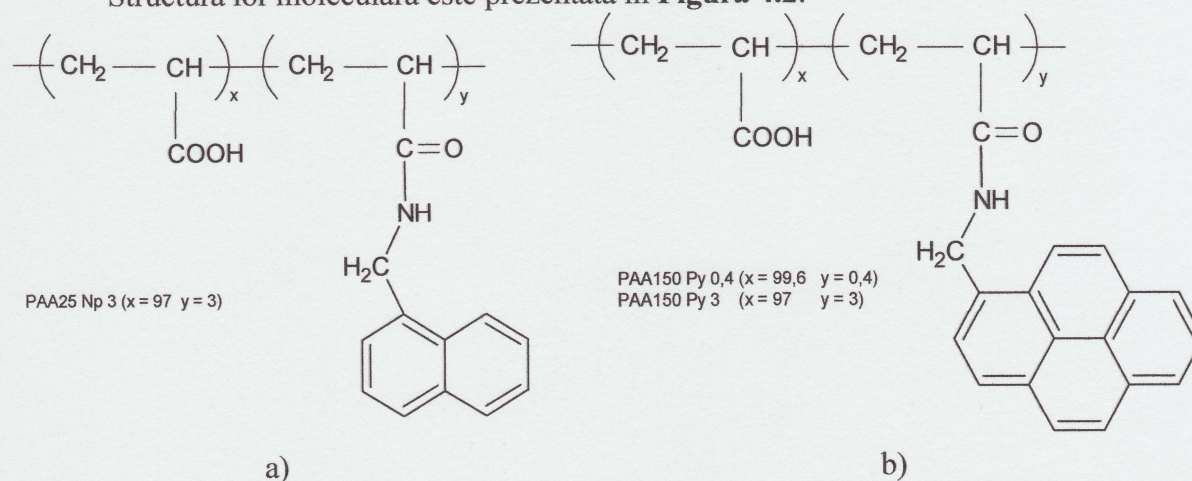


Figura 4.2. Structurile chimice ale polimerilor sintetizați a) PAA25Np3, b) PAA150Py0,4 și PAA150Py3

5. Determinarea concentrației critice micelare a dodecil sulfatului de sodiu prin metoda solubilizării micelare

Rezultatele prezentate în acest capitol sunt acceptate spre publicare în *Environmental Engineering and Management Journal* (FI = 1,096).

O metodă promițătoare și eficientă pentru îndepărtarea PAH din mediul înconjurător este solubilizarea acestora în miclele substanțelor tensioactive [12,13]. Totuși, nu toți surfactanții sunt prietenoși cu mediul, mulți dintre ei fiind deosebit de agresivi. Foarte importantă este și concentrația critică micelară a surfactantului. Cu cât aceasta este mai mică cu atât cantitatea de surfactant utilizată pentru solubilizarea micelară va fi mai mică. SDS este un surfactant prietenos cu mediul înconjurător, a cărui CMC poate fi scăzută în prezența sărurilor. Dintre sărurile anorganice, boraxul scade mai eficient CMC decât electroliții uni-univalenți sau uni-bivalenți. În plus, el este folosit pe scară largă în produse cosmetice, biomedicale, farmaceutice, agricole sau industriale [14-16]. Aceste premize au generat ideea studierii amestecul SDS-borax în scopul îndepărtării din apă a hidrocarburilor aromatice policiclice condensate, considerând naftalina drept PAH model.

În urma măsurătorilor de cromatografie electrocinetică micelară (MEKC), s-a calculat mobilitatea electroforetică efectivă (μ_{eff}) a naftalinei (Np). Prin reprezentarea grafică a μ_{eff} în funcție de concentrația de SDS (vezi **Figura 5.1**) se obține CMC a surfactantului.

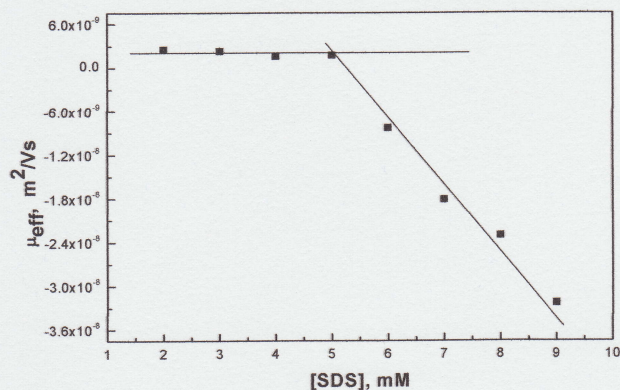


Figura 5.1. Mobilitatea electroforetică a naftalinei în funcție de concentrația de SDS în tampon borat 5 mM

Valoarea CMC obținută prin MEKC a fost confirmată de măsurătorile de tensiune superficială și absorbție UV-Vis. Rezultatele au indicat o creștere a solubilizării sondei în sistemul micelar cu borax.

Capacitatea de solubilizare a surfactantului și partiția Np între mediul micelar și apă, s-a determinat spectrofotometric în absența și în prezența boraxului. Folosind solubilitatea naftalinei la o concentrație peste CMC (S_t), solubilitatea la CMC (S_0) și concentrația surfactantului peste CMC (C_t), s-a calculat raportul molar de solubilizare (MSR). Acest raport reprezintă măsura eficienței micelilor de SDS de a solubiliza compuși aromatici policiclici, precum naftalina, și este exprimat în moli/moli.

Figura 5.4 prezintă curbele $S_t - S_0$ versus $C_t - CMC$ pentru solubilizarea Np în sistemele micelare. Ele arată faptul că, peste CMC, cantitatea de solut crește liniar cu concentrația de surfactant. Este de asemenea evident faptul că, în prezența boraxului, capacitatea micelilor de SDS de a solubiliza naftalina este mult mai mare.

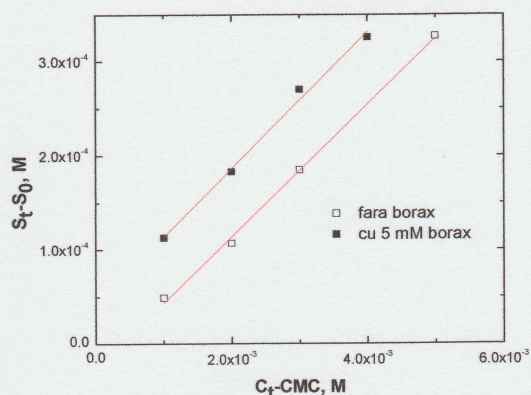


Figura 5.4. Solubilizarea Np în micellele de SDS în absența și în prezența boraxului

Valorile MSR au fost obținute din pantele curbelor de solubilitate, utilizând metoda regresiei liniare a celor mai mici pătrate. În sistemul micelar fără borax, MSR este 0,070, respectiv 0,073, în cel cu borax. Valorile sunt comparabile cu cele găsite în literatura de specialitate.

6. Evaluarea efectului boraxului asupra complexilor dodecil sulfat de sodiu - acid poliacrilic grefat sau negrefat

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Colloid and Polymer Science*, 294 (2016) 927-939 (FI = 1,723).

Acidul poliacrilic este un polielectrolit slab, receptiv la numeroși stimuli prezenți în soluție. Adăugarea de surfactant modifică conformația polimerului și produce asocieri cu acesta. Pe de altă parte, prezența unei sări anorganice în soluție diminuează repulsiile electrostatice dintre grupările cu sarcină electrică ale polielectrolitului și surfactantului.

În acest capitol al tezei de doctorat, am evaluat efectul boraxului asupra complexelor formați între dodecil sulfatul de sodiu și acidul poliacrilic. Într-o primă etapă, s-a sintetizat un acid poliacrilic (PAA) cu masă moleculară 25000 Da modificat cu 2,4% mol 1-naftilmetilamină (PAA25Np3), ce a fost caracterizat prin rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie FT-IR și absorbție UV-Vis. Apoi, s-a investigat interacția sa cu SDS (atât în absența cât și în prezența boraxului sau a clorurii de sodiu). Metodele folosite au fost tensiunea superficială, conductivitatea electrică, spectroscopia UV-Vis, precum și fluorescența statică și dinamică.

În acest rezumat vor fi prezentate doar măsurătorile de fluorescență statică pentru polimerul negrefat, folosind pirenul (Py) drept sondă fluorescentă. Această metodă poate evalua numărul domeniilor hidrofofe formate între polimer și surfactant, precum și impactul pe care îl are boraxul asupra acestora.

Py este un compus aromatic cu o solubilitate foarte mică în apă, de 6×10^{-7} M [17], capabil să indice polaritatea micro-mediului în care se regăsește [18]. Raportând primul vârf al intensității vibronice (I_1) al emisiei Py, la cel de-al treilea vârf (I_3), și reprezentând variația acestui raport în funcție de concentrația de SDS, se pot obține informații despre polaritatea micro-mediului din jurul sondei de Py. Acest raport poartă numele de indice de polaritate (IP).

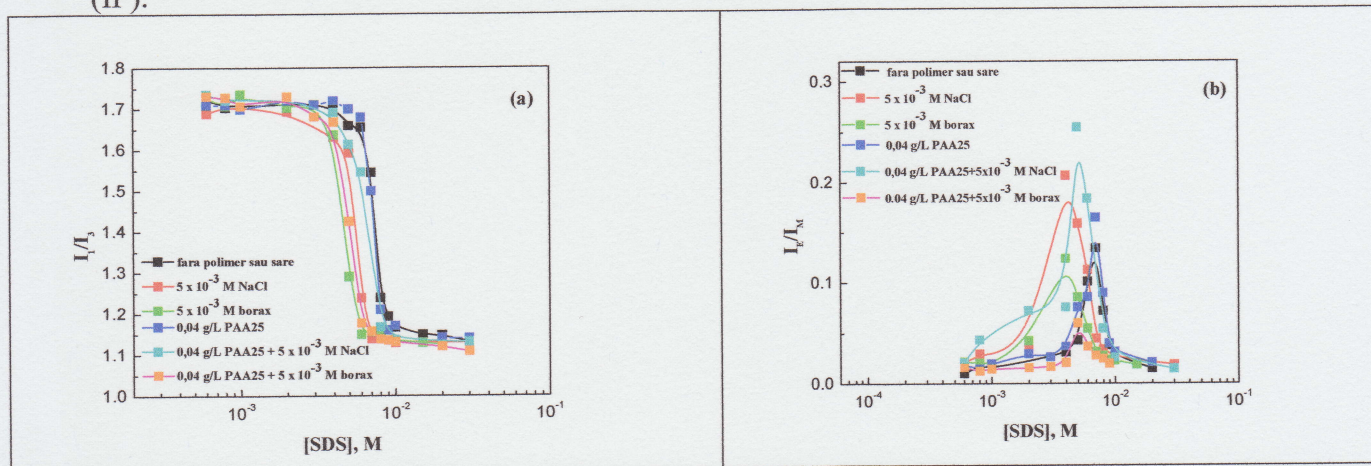


Figura. 6.4. Variația I_1/I_3 (a) și I_E/I_M (b) în funcție de concentrația de SDS în absența și în prezența de 0,04 g/L PAA25, precum și de electroliți anorganici

Figura 6.4a prezintă variația raportului I_1/I_3 în funcție de concentrația de SDS în absența și în prezența polimerului și/sau a sării. Toate curbele au o alură tipic sigmoidală a IP în funcție de concentrația de surfactant. O scădere a acestui raport denotă o polaritate mai scăzută și o localizare a Py într-un micro-domeniu mai hidrofof. Se știe că IP are o valoare de circa 1,8 în apă, 1,2 în etanol, și 0,6 în hidrocarburi alifactice [18]. La o concentrație de SDS mică, valorile IP sunt de aproximativ 1,7 indicând faptul că pirenul este localizat în apă. Prin creșterea concentrației de surfactant, valorile I_1/I_3 ajung în domeniul 1,1 - 1,3 sugerând

migrarea sondei în stratul Stern al micelilor de SDS, ce are o polaritate similară cu cea a etanolului. Comparând valorile I_1/I_3 obținute de noi în intervalul de concentrații 4×10^{-3} - 6×10^{-3} M SDS, se poate afirma că Py este localizat în micro-medii cu polarități diferite. Complexarea PAA25 cu SDS este afectată de sare și este însoțită de creșterea hidrofobiei mediului. Acest efect este legat de creșterea numărului de domenii hidrofobe [19]. Secvența polarității este următoarea:

$$IP_{\text{borax}} < IP_{\text{borax/polimer}} < IP_{\text{NaCl}} < IP_{\text{NaCl/polimer}} < IP_{\text{fără polimer/sare}}$$

Raportând maximul intensității de emisie a excimerului (I_E), centrat la 470 nm, la intensitatea monomerului (I_M), am obținut informații despre capacitatea monomerilor liberi de Py de a forma excimeri intermoleculari. Valorile I_E/I_M obținute pentru sistemele studiate sunt prezentate în **Figura 6.4b**. Variația I_E/I_M în funcție de concentrația de SDS reprezintă un model tipic de cataliză micelară pentru formarea excimerului, unde stratul Stern este considerat regiunea în care are loc reacția [20]. La concentrații scăzute de SDS, raportul I_E/I_M este foarte mic. Prin adăugarea de SDS, mai multe molecule de Py sunt solubilizate și concentrate în clusterelor de surfactant, fapt evidențiat de creșterea I_E/I_M . Valoarea maximă a raportului arată că toate moleculele de Py sunt solubilizate în agregatele de SDS. Adăugarea în continuare de SDS face ca Py să fie distribuit în mai multe agregate de SDS, fapt ce implică scăderea raportului I_E/I_M . Rezultatele obținute arată că sistemul care conține atât polimer cât și NaCl creează cele mai eficiente nano-containere capabile să acumuleze o cantitate optimă de Py. În cazul sistemelor de surfactant cu polimer și borax, maximul I_E/I_M este mic. Acest lucru denotă nano-structuri ale surfactantului mai mici decât cele cu NaCl.

7. Îmbătrânirea complexului surfactant-polimer fluorescent

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 527 (2017) 81-88 (FI = 2,714).

Interacțiile electrostatice și hidrofobe controlează, în principal, asocierea care are loc în soluție între un surfactant de sarcină opusă și un polimer, precum și adsorbția complexului polimer-surfactant (PS) la interfața apă/aer.

În acest capitol am studiat comportamentul agregatelor PAA25Np3- C_{12} TAC, stabilitatea coloidală a sistemului și efectul procedurii de preparare a probelor. Pentru aceasta am folosit măsurători de tensiune superficială, pH, turbiditate, mobilitate electroforetică, difuzie dinamică a luminii (DLS) și fluorescență statică.

În literatura de specialitate există dovezi care arată faptul că, în timpul amestecării polielectrolit-surfactant de sarcini opuse, se formează agregate blocate cinetic [21,22]. Aceste entități se stabilizează datorită excesului de polielectrolit sau de surfactant, iar starea de echilibru se atinge după foarte mult timp. Pentru a evidenția aceste agregate formate prin amestecarea PAA25Np3 cu C_{12} TAC, am efectuat măsurători de DLS. Ordonata din stânga a **Figurii 7.6** reprezintă raza hidrodinamică medie, r_h , a complexului PAA25Np3- C_{12} TAC în funcție de concentrația de surfactant și de vârsta probei, iar ordonata din dreapta este mobilitatea electroforetică. Între 3×10^{-5} M și 3×10^{-4} M C_{12} TAC, r_h a complexului PS scade cu concentrația surfactantului. Pentru acest domeniu de concentrații, intensitatea dispersiei luminii și indicele de turbiditate sunt foarte scăzute. Aceasta sugerează formarea unui număr mic de agregate PS stabilizate cinetic de excesul de PAA25Np3. Peste 3×10^{-4} M C_{12} TAC, complexul PS crește, deoarece surfactantul cationic compensează încărcarea negativă a PAA25Np3. În exces de substanță tensioactivă, are loc o inversare a încărcării electrice a agregatelor, dimensiunea lor scade și în cele din urmă devine constantă. Rezultatele DLS demonstrează că surfactanții se adsorb pe suprafața particulelor hidrofobe PAA25Np3- C_{12} TAC, formând o dispersie coloidală de agregate supraîncărcate stabilizate cinetic.

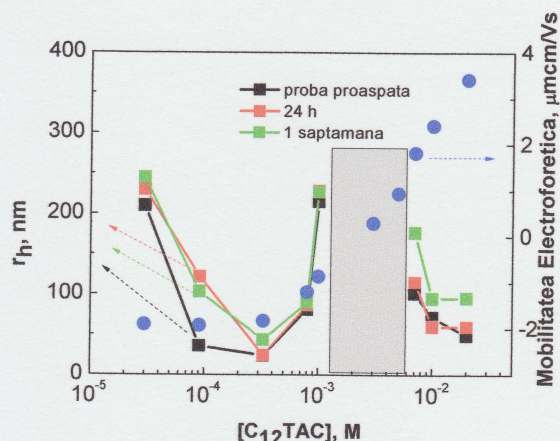


Figura 7.6. Raza hidrodinamică, r_h , (ordonată din stânga) și mobilitatea electroforetică (ordonată din dreapta) a complexelor PAA25Np3-C₁₂TAC versus concentrația de surfactant; zona gri indică domeniul de separare a fazelor

În acest studiu am folosit diferite moduri de a prepara amestecul PAA25Np3 și C₁₂TAC pentru a demonstra faptul că, în exces de surfactant, complexul PAA25Np3-C₁₂TAC formează o entitate captată dinamic.

Probele A, B și C au fost preparate astfel:

- dintr-un stoc de 0,8 g/L PAA25Np3 au fost preluați 350 μL și adăugați peste soluția de C₁₂TAC (proba A);
- dintr-un stoc de 0,4 g/L PAA25Np3 au fost preluați 700 μL și adăugați peste soluția de C₁₂TAC (proba B);
- C₁₂TAC a fost adăugată lent (6,3 mL/50 min) la soluția stoc de 0,04 g/L PAA25Np3, cu agitare continuă (proba C).

Tabelul 7.1 prezintă valorile razei hidrodinamice, indicelui de turbiditate, potențialului zeta și intensităților de emisie ale monomerului (I_M) și excimerului (I_E) naftalinei pentru probele A, B și C supuse procesului natural de îmbătrânire. Concentrațiile finale de surfactant și polimer în aceste probe au fost de 2×10^{-2} M C₁₂TAC și respectiv 0,04 g/L PAA25Np3.

Tabelul 7.1. Raza hidrodinamică (r_h), indicele de turbiditate ($100-T_{400}$), potențialul ζ , I_M și I_E pentru probele A, B și C

Probă / Timp de îmbătrânire	r_h , nm	$100-T_{400}$, %	Potențial ζ , mV	I_M , u.a.	I_E , u.a.
A/proaspătă	33	2	+41	18,6	3,4
A/24 h	43	5	+42	17,5	3,2
A/o săptămână	52	11	+42	15,4	2,9
A/2 săptămâni	65	14	+39	14,9	2,8
B/proaspătă	49	15	+40	18,1	3,3
B/24 h	60	22	+42	16,6	3,0
B/o săptămână	96	21	+43	15,4	2,9
B/2 săptămâni	69	18	+40	15,6	2,9
C/proaspătă	68	20	+38	16,3	3,0
C/24 h	81	30	+44	16,2	2,9
C/o săptămână	89	31	+41	15,7	2,8
C/2 săptămâni	94	32	+40	15,6	2,8

Rezultatele de DLS indică faptul că, în exces de C₁₂TAC, PAA25Np3 formează agregate PS captate cinetic a căror mărime depinde de gradientul de concentrație prezent în timpul amestecării. După o săptămână, a fost evidențiată o creștere a dimensiunii agregatelor

PAA25Np3-C₁₂TAC pentru toate probele, însă agregatele PS sunt mai mari atunci când adăugarea soluției de surfactant în soluția apoasă de polimer este lentă. Faptul că toate potențialele electrocinetice măsurate sunt pozitive dovedește că agregatele sunt stabilizate prin excesul de sarcini pozitive datorate ionilor de surfactant adsorbiți pe acestea. Schimbările în mărimea complexilor PAA25Np3-C₁₂TAC se coroborează cu creșterea indicelui de turbiditate și cu scăderea intensității de emisie a monomerului și excimerului naftalinei. Conform datelor de turbiditate, o scădere a mărimii agregatelor PS apare pentru proba B la două săptămâni, atunci când sistemul devine mai limpede. Aceste rezultate demonstrează că, în timp, proprietățile soluțiilor sunt afectate de modalitatea de preparare și de ordinea de adăugare a componentelor.

8. Auto-agregarea acidului poliacrilic grefat cu 1-pirenilmetilamină în medii nanoscopice aglomerate

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 328 (2016) 33-41 (FI = 2,625).

Pentru îndeplinirea celui de-al patrulea obiectiv al tezei de doctorat, s-au sintetizat două specimene noi de acid poliacrilic cu masă moleculară 150000 Da grefat cu 1-pirenilmetilamină în proporție de 0,4% și 3% mol. Ele au fost caracterizate cu ajutorul RMN, spectroscopiei FT-IR și absorbției UV-Vis. Apoi, s-a urmărit dinamica acestor doi polimeri în mediul apos restricționat oferit de micle inverse (MI) de AOT, la diferite grade de hidratare (w_0). Metodele de investigare folosite au fost spectroscopia UV-Vis, difuzia dinamică a luminii, precum și fluorescența statică și dinamică.

Spectrele de absorbție ale PAA150Py3 în miclele inverse de AOT sunt prezentate în **Figura 8.1a**. Pentru comparație, este prezentat și spectrul de absorbție al PAA150Py3 în apă.

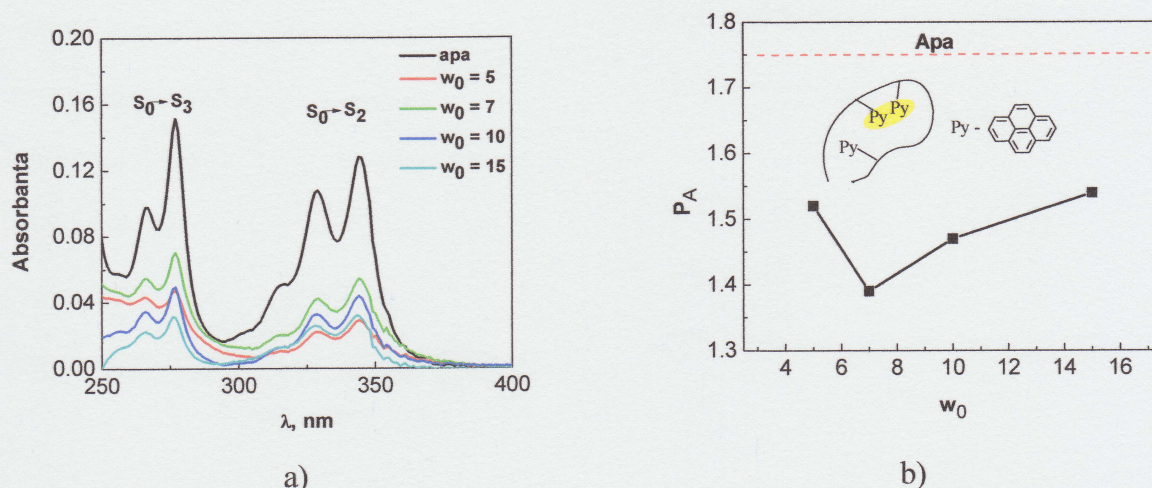


Figura 8.1. Spectrele de absorbție ale PAA150Py3 (a) și dependența parametrului P_A de w_0 (b) în MI și în apă

Se observă că spectrele de absorbție ale PAA150Py3 în MI sunt diferite de cele din apă. Primele prezintă tranziții $S_0 \rightarrow S_2$ și $S_0 \rightarrow S_3$ mai slabe decât în apă. **Figura 8.1a** arată că absorbanta PAA150Py3 la 344 nm depinde de w_0 . Această comportare apare datorită fenomenului de concentrare și de diluție ulterioară a polimerului în interiorul MI. La 344 nm și $w_0 = 5$, absorbanta este mai mică decât în MI cu un conținut mai mare de apă. Acest lucru arată că nu toate moleculele PAA150Py3 sunt încorporate în interiorul MI mici. Când $w_0 = 7$, maximul de absorbție crește și sugerează o solubilizare îmbunătățită a polimerului în

interiorul MI. Adăugarea în continuare de apă diluează cantitatea de PAA150Py3 solubilizată și semnalul de absorbție scade. Tranziția $S_0 \rightarrow S_2$ este folosită pentru a evalua parametrul P_A din raportul de absorbție vârf la vale între 300 și 400 nm. Acest parametru estimează nivelul de asociere al grefelor de Py înainte de excitație. **Figura 8.1b** prezintă variația P_A cu gradul de hidratare al micelilor inverse. Se observă că P_A depinde de gradul de hidratare și are un minim la $w_0 = 7$. În apă, P_A este egal cu 1,74, iar în MI este cuprins între 1,4 și 1,5 în funcție de gradul de hidratare. Comportamentul PAA grefat poate fi evaluat luând în considerare răspunsul foto-fizic al Py la interacțiunile intramoleculare care se stabilesc între segmentele ghemului polimeric. Aceste interacțiuni au loc dacă grefele învecinate nu sunt separate sau sunt separate printr-un număr mic de grupe carboxil. În PAA150Py3 aproximativ 32 de unități monomerice de acid acrilic corespund la un Py și grefele sunt distribuite aleatoriu. Atunci când jumătate din grupările carboxil sunt disociate, exponentul de aciditate al PAA150Py3 este egal cu 4,5. În studiul făcut în cadrul prezentei teze de doctorat, toate experimentele au fost efectuate la $pH = 3,4$ pentru a împiedica repulsiile electrostatice dintre surfactant și polimer. La acest pH, comportarea PAA150Py3 este foarte puțin afectată de repulsiile electrostatice, deoarece el are puține grupări carboxil disociate la carboxilat și adoptă o conformație de ghem statistic compact [23].

Pe de altă parte, un polimer hidrosolubil marcat cu piren are în soluție apoasă un $P_A < 3$, datorită asocierii pirenilor grefați [24,25]. În **Figura 8.1b** toate valorile P_A sunt mai mici decât 3 și satisfac condiția Winnik. Acest lucru sugerează că în nucleul apos al MI, predomină agregatele de Py în stare fundamentală. Valoarea cea mai mică a P_A apare la $w_0 = 7$ și denotă existența unui număr mai mare de pireni grefați suprapuși decât la alte grade de hidratare. La acest grad de hidratare, polimerul este constrâns în apa MI, favorizând mai multe interacții π - π , iar unitățile aromatice sunt mai apropiate una de alta (la $\sim 3 \text{ \AA}$) [24].

Concluzii finale

Cercetările efectuate în cadrul acestei teze de doctorat au demonstrat îndeplinirea integrală a tuturor obiectivelor propuse. Concluziile la care s-a ajuns sunt următoarele:

- Capacitatea dodecil sulfatului de sodiu de a solubiliza PAH crește în prezența boraxului. Aceasta înseamnă cantități mai mici de surfactant pentru îndepărtarea hidrocarburilor aromatice polinucleare din apele poluate.
- Boraxul scade concentrația critică micelară a dodecil sulfatului de sodiu mai eficient decât clorura de sodiu. De asemenea, el scade și concentrația la care un surfactant se agregă pe polimer, denumită concentrație critică de agregare (CAC).
- Adăugarea de borax în sisteme PS produce creșterea pH-ului, desfacerea ghemului statistic al polimerului și rigidizarea segmentelor sale.
- Grefele fluorescente și sărurile anorganice cresc capacitatea de adsorbție a surfactanților la interfața apă/aer și determină scăderea mobilității contraionilor din soluție.
- Datele de fluorescență dovedesc că adăugarea de surfactant scade autoagregarea grefelor fluorescente datorată formării complexului surfactant-grefă, fenomen ce conduce la desfacerea ghemului static al polimerului.
- În cazul sistemelor polimer-surfactant de sarcină contrară, măsurătorile efectuate au demonstrat prezența unor agregate PS stabilizate cinetic, cu sarcini pozitive sau negative - în funcție de componenta în exces (polimer sau surfactant). Formarea acestor agregate și evoluția lor temporală depinde de maniera de preparare a probelor. Agregatele PS cele mai mari se obțin atunci când soluția de surfactant se adaugă treptat în soluția de polimer.
- Grefele fluorescente se auto-asamblează diferit în apa încapsulată în MI față de modul în care o fac într-o soluție apoasă obișnuită.

- În apa din interiorul MI de dimensiuni mari, au fost puse în evidență legături de hidrogen similare cu cele prezente în apa obișnuită.

Contribuții originale

Cercetările desfășurate în cadrul prezentei teze de doctorat sunt în conformitate cu obiectivele propuse. Ele sunt originale și au valoare științifică confirmată prin publicarea în jurnale și reviste de specialitate din domeniul coloizilor. Elementele de originalitate sunt următoarele:

- S-au obținut două specimene noi de polimeri asociativi, marcați cu fluorofori ce prezintă proprietăți fizico-chimice diferite față de cele ale polimerilor precursori.
- A fost făcută o comparație a capacității de solubilizare a unui compus aromatic în micellele directe de dodecilsulfat de sodiu în prezența a două săruri anorganice: borax și clorură de sodiu.
- Cromatografia electroforetică micelară a fost corelată cu tehnici uzuale de determinare a concentrației critice micelare precum: tensiunea superficială, absorbția UV-Vis și fluorescența statică.
- A fost studiat pentru întâia oară efectul boraxului asupra sistemelor polimer grefat cu fluorofor-surfactant și s-a demonstrat capacitatea lui superioară clorurii de sodiu de a stabili complexii polimer-surfactant.
- Tot pentru prima dată, a fost analizat într-o manieră sistematică efectul timpului asupra sistemului polimer grefat cu fluorofor-surfactant de sarcină contrară.
- Au fost puse în evidență aspecte necunoscute privind încapsularea acizilor poliacrilici grefați cu piren în micelle inverse de surfactant.
- Cercetările efectuate au evidențiat forța și tipul interacțiilor ce au loc în sistemele polimer asociativ-surfactant cu și fără electrolit anorganic.
- Prin controlul concentrației și arhitecturii polimerilor asociativi, tăriei ionice, aditivului adăugat și protocolului de preparare al probelor se pot obține nano-materiale utile în diverse aplicații.

Diseminarea rezultatelor

Diseminarea rezultatelor tezei de doctorat a fost făcută într-un număr de patru articole cotate ISI, trei prezentări orale și trei postere susținute la conferințe internaționale și naționale.

Lista lucrărilor ISI publicate pe tema tezei de doctorat:

1. Ageing of fluorescent and smart naphthalene labeled poly(acrylic acid)/cationic surfactant complex, **E.L. Simion**, G. Stîngă, A. Iovescu, A. Băran, D.F. Anghel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 527(2017), 81-88 (F.I. = 2,714);
2. Self aggregation of pyrene labeled poly(acrylic acid) in nanoscopically crowded environments, G. Stîngă, A. Băran, A. Iovescu, **E.L. Simion**, L. Aricov, D.F. Anghel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 328 (2016), 33-41 (F.I. = 2,625);
3. Smart borax complexes starting from anionic surfactant in association with unlabeled or fluorescently labeled poly(acrylic acid)s, **E.L. Simion**, G. Stîngă, A. Băran, L. Aricov, I.C. Gîfu, D.F. Anghel, *Colloid and Polymer Science*, 294 (2016), 927-939 (F.I. = 1,723);
4. A micellar decontamination strategy for of polycyclic aromatic hydrocarbons from environment, **E.L. Vasilescu**, M. Balcan, G. Stîngă, A. Băran, I.C. Văcăreșteanu, L. Aricov,

D.F. Anghel, mauscris acceptat spre publicare în *Environmental Engineering and Management Journal* (F.I. = 1,096).

Bibliografie selectivă

- [1] K. Holmberg et al., *Surfactants And Polymers In Aqueous Solution*, ediția a doua, John Wiley & Sons Inc., 2002.
- [2] M.A Winnik, A. Yekta, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2 (1997) 424-436.
- [3] M. Rubinstein, A.V. Dobrynin, *TRIP Reviews* 5 (1997) 181-186.
- [4] W.P. Seng et al., *Colloids Surf., A* 154 (1999) 365-382.
- [5] K.R. Olsen et al., *Prog. Org. Coat.* 35 (1999) 161-170.
- [6] R.J. English et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6425-6435.
- [7] J. Philip et al., *Phys. Rev. E* 66 (2002) 011406-1-011406-8.
- [8] E. Kostansek, *J. Coat. Technol.* 75 (2003) 1-8.
- [9] M.F. D'Arras, E. Mathonneau, *Cosmetic Composition Containing Non-Ionic Associative Polymers And Non-Ionic Surfactants, And Method For Cosmetic Treatment*, United States Patent Application Publication 2016/0120789.
- [10] R. Barreiro-Iglesias et al., *J. Controlled Release* 97 (2004) 537-549.
- [11] A. Maestro et al., *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 597-605.
- [12] A. Srivastava, K. Ismail, *J. Mol. Liq.* 195 (2014) 105-109.
- [13] R. Masrat et al., *J. Hazard. Mater.* 244-245 (2013) 662-670.
- [14] X. Lihua, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 342-348.
- [15] H. Turkez et al., *Exp. Toxicol. Pathol.* 64 (2012) 93-101.
- [16] S. Spoljaric et al., *Eur. Polym. J.* 56 (2014) 105-117.
- [17] J.C. Jacquier, P.L. Desbène, *J. Chromatogr. A* 718 (1995) 167-175.
- [18] D.C. Dong, M.A. Winnik, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2560-2565.
- [19] Y. Fang et al., *Polym. Bull.* 43 (1999) 387-394.
- [20] G. Stîngă et al., *Rev. Roum. Chim.* 50 (2005) 767-775.
- [21] A. Mezei et al., *Langmuir* 23 (2007) 4237-4247.
- [22] M.Y. Arteta et al., *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 11835-11848.
- [23] D.F. Anghel et al., *Polymer* 39 (1998) 3035-3044.
- [24] F.M. Winnik, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587-614.
- [25] F.M. Winnik et al., Chapter 17 în *Water Associative Polymers In Aqueous Solutions*, J.E. Glass (ed.), ACS Symposium Series, Nr 765, 2000.