



ACADEMIA ROMÂNĂ
ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
DEPARTAMENTUL DE ȘTIINȚE EXACTE

INSTITUTUL DE CHIMIE – FIZICĂ “ILIE MURGULESCU”

REZUMATUL TEZEI de DOCTORAT:

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR
FIZICO – CHIMICE ALE POLIMERILOR MODIFICAȚI
HIDROFOB ÎN MEDIU APOS

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC,

Dr. Dan-Florin ANGHEL

DOCTORAND,

Ludmila ARICOV

București

2017

Cuprins

Listă de abrevieri	8
PARTEA I	
CONSIDERAȚII TEORETICE	
1. Introducere	10
1.1. Polimeri asociativi solubili în apă	12
1.1.1. Tipuri de polimeri asociativi	12
1.1.2. Metode de sinteză	13
1.2. Poliacriilați modificați hidrofob	14
1.2.1. Comportarea în soluție apoasă	14
1.2.2. Caracteristici structurale	16
1.2.3. Aplicații	17
1.3. Efectul surfactanților asupra soluțiilor apoase de polimer	18
1.3.1. Efectul surfactanților asupra acidului poliacrilic	18
1.3.2. Efectul surfactanților asupra poliacriilaților modificați hidrofob	19
1.4. Scopul și obiectivele tezei	20
2. Materiale și metode	23
2.1. Materiale	23
2.2. Metode de caracterizare a compoziției chimice	26
2.2.1. Cromatografia de excluziune dimensională	26
2.2.2. Spectroscopia FT-IR	27
2.2.3. Spectroscopia RMN	27
2.3. Metode de investigare a soluțiilor apoase de polimer	28
2.3.1. Viscosimetria	28
2.3.2. Reometria	29
2.3.3. Spectrofotometria de fluorescență	31
2.3.3.1. Fluorescența statică	31
2.3.3.2. Fluorescența dinamică	31
2.3.4. Refractometria	32
2.4. Metode de investigare a stratului interfacial soluție/aer a polimerilor	33
2.4.1. Analiza tensiometrică pe conturul unei bule de aer din interiorul soluției de polimer	33
2.4.2. Analiza filmelor lichide subțiri	33
2.5. Metode de investigare a sistemelor polimer-surfactant	35
2.5.1. Tensiunea superficială	35
2.5.2. Difuzia dinamică a luminii	36
2.6. Alte metode	38
2.7. Prepararea soluțiilor apoase	38
2.7.1. Neutralizarea acidului poliacrilic	38
2.7.2. Prepararea soluțiilor de piren și MBA	39
2.7.3. Prepararea soluțiilor de polimer, surfactant și polimer-surfactant	39
PARTEA a II-a	
REZULTATE ORIGINALE	
3. Sinteza poliacriilaților modificați hidrofob	40
3.1. Analiza acidului poliacrilic prin cromatografie de excluziune dimensională	40
3.2. Grefarea acidului poliacrilic	41

4.	Evaluarea compoziției chimice a poliacriilaților modificați hidrofob	43
4.1.	Evaluarea calitativă (FT-IR)	43
4.2.	Evaluarea cantitativă (¹ H-RMN)	44
4.3.	Analiza ¹³ C-RMN	46
5.	Investigarea soluțiilor apoase de NaPA și NaPAC_n	49
5.1.	Viscozitatea	49
5.2.	Fluorescența statică	51
5.3.	Fluorescența dinamică	55
5.4.	Refractometria	62
5.5.	Viscoelasticitatea	66
5.6.	Concluzii parțiale	70
6.	Comportarea poliacriilaților modificați hidrofob în masa soluției și la interfața soluție/aer	72
6.1.	Detectarea domeniului de asociere	72
6.2.	Viscoelasticitatea în masa soluției	74
6.3.	Viscoelasticitatea la interfața soluție/aer	76
6.3.1.	<i>Adsorbția PAAC₁₀ la interfața soluție/aer</i>	76
6.3.2.	<i>Adsorbția PAAC₁₂ la interfața soluție/aer</i>	80
6.4.	Filme lichide subțiri	83
6.4.1.	<i>Filme lichide subțiri de PAAC₁₀</i>	84
6.4.2.	<i>Filme lichide subțiri de PAAC₁₂</i>	86
6.4.3.	<i>Izoterma presiunii de rupere a filmului polimeric</i>	88
6.5.	Concluzii parțiale	90
7.	Efectul surfactanților asupra PAA, NaPA și NaPAC_n	92
7.1.	Investigarea agregării sistemelor de tip polimer-surfactant	92
7.1.1.	<i>Tensiunea superficială</i>	92
7.1.2.	<i>Viscozitatea</i>	97
7.1.3.	<i>pH</i>	100
7.1.4.	<i>Dimensiunea agregatelor</i>	101
7.2.	Solubilizarea sondelor fluorescente în sistemele polimer-surfactant	104
7.2.1.	<i>Fluorescența statică</i>	105
7.2.1.1.	<i>Comportarea pirenului în sistemele polimer-surfactant</i>	105
7.2.1.2.	<i>Comportarea MBA în sistemele polimer-surfactant</i>	110
7.2.2.	<i>Fluorescență dinamică</i>	118
7.2.2.1.	<i>Comportarea pirenului în sistemele polimer-surfactant</i>	118
7.2.2.2.	<i>Comportarea MBA în sistemele polimer-surfactant</i>	127
7.3.	Concluzii parțiale	138
8.	Concluzii finale	139
	Contribuții originale	141
	Directii viitoare de cercetare	142
	Diseminarea rezultatelor de cercetare	143
	Bibliografie	148

Cuvinte cheie: poliacriilați modificați hidrofob; agregate intramoleculare; agregate intermoleculare; spectroscopie de fluorescență; reologie dinamică; adsorbție la interfața soluție/aer; filme lichide subțiri de polimer; sisteme polimer-surfactant; solubilizare sonde fluorescente.

1. Introducere

O clasă importantă de polimeri ce a trezit un mare interes în ultimile decenii este cea a polimerilor asociativi solubili în apă (PA) denumiți și polimeri modificați hidrofob (PMH). Structura acestor compuși macromoleculari amfifili este formată dintr-o catenă principală hidrofilă pe care sunt grefate lateral câteva grupări hidrofobe. Acest fapt duce la obținerea unor materiale unice și utile într-o multitudine de aplicații. Structura și stabilitatea PMH este dată de balanța dintre forțele de respingere și cele de atracție, unde interacția hidrofobă joacă un rol foarte important, deoarece grupările nepolare resping moleculele de apă și tind să se adune în stratul exterior al soluției apoase, în timp ce catena hidrofilă interacționează cu apa [1, 2]. Prin creșterea concentrației de PMH, catenele laterale se asociază prin atracții hidrofobe intermoleculare formând agregate hidrofobe specifice. Studiul intens al acestor materiale este justificat de domeniile largi în care sunt utilizate. PMH au proprietăți deosebite, precum: creșterea spectaculoasă a viscozității [3], gelifierea [4], creșterea elasticității [5] etc. Prin urmare, PMH sunt foarte des utilizați în produsele de îngrijire personală, în produsele cosmetice [6], transportorii de proteine, ADN și medicamente [7-12], vopselele pe bază de apă [13, 14], purificarea apelor reziduale [15], recuperarea țiteiului [16-19] etc.

În cadrul acestei teze de doctorat ne-am propus să investigăm proprietățile fizico-chimice ale poliacrilaților modificați hidrofob (NaPAC_n) în soluție apoasă, abordând următoarele obiective:

- **Sintetiza NaPAC_n** prin metoda grefării acidului poliacrilic (PAA) cu amine grase liniare, care au catena alchil compusă din 10 până la 18 atomi de carbon;
- **Caracterizarea** polimerilor sintetizați prin spectroscopie FT-IR și RMN;
- **Studierea proprietăților fizico-chimice** ale NaPAC_n utilizând viscozimetria, reologia dinamică, fluorescența statică și dinamică și refractometria;
- **Determinarea comportamentului viscoelastic** al poliacrilaților asociativi la diferite concentrații, în absența sau în prezența unui electrolit (NaCl) și la diferite valori ale pH-ului;
- **Caracterizarea straturilor de adsorbție de la interfața soluție/aer** pentru PAAC_n , prin analiza tensiometrică pe conturul unei bule de aer din interiorul soluției de polimer. Rezultatele măsurătorilor ne vor ajuta să determinăm atât tensiunile superficiale de echilibru (σ_{ech}) cât și comportamentul reologic superficial (elasticitatea și viscozitatea superficială);
- **Analiza filmelor lichide subțiri de polimer** prin microinterferometrie utilizând metoda

Scheludko-Exerowa. Datele obținute vor conține informații cu privire la curgerea, omogenitatea, grosimea și stabilitatea filmului polimeric;

- **Investigarea efectul surfactanților** asupra NaPAC_n. Surfactanții aleși fac parte din clase diferite (neionic, anionic și cationic), dar au aceeași lungime a lanțului hidrofob. Studiul se va efectua prin metode caracteristice materialelor amfifile (tensiunea superficială, viscozitatea) și prin metode complementare (pH, difuzia dinamică a luminii). Rezultatele ne vor ajuta să depistăm concentrația critică micelară (CMC) și concentrația critică de agregare (CAC) și să scoatem în evidență tipul și forța interacțiilor care au loc între componentele sistemului;
- **Evaluarea capacității de solubilizare** a unor sonde fluorescente în sistemele surfactant-polimer cu ajutorul fluorescenței statice și dinamice. Vom folosi două sonde, una hidrofobă (pirenul) și una mai puțin hidrofobă (3-metoxibenzantrona – MBA). Comportamentul pirenului în sisteme de tip polimer-surfactant este oarecum cunoscut – însă nu pe deplin elucidat, date cu privire la solubilizarea MBA-ului în astfel de sisteme sunt inexistente. Rezultatele pe care le vom obține ne vor ajuta să stabilim dacă polimerul îmbunătățește capacitatea de solubilizare a surfactantului.

Prezenta teză de doctorat are **două părți** și însumează **opt capitole**. Prima parte este constituită din două capitole. În **capitolul 1** sunt prezentate considerațiile teoretice cu privire la polimerii asociativi solubili în apă, caracteristicile generale referitoare la poliacrilații modificați hidrofob, dar și influența surfactanților asupra soluțiilor apoase de poliacrilații nemodificați și modificați hidrofob. Tot în primul capitol sunt menționate scopul și obiectivele tezei. În **capitolul 2** sunt descrise materialele folosite și proveniența lor, modul de pregătire a probelor și metodele experimentale utilizate.

Partea a doua conține contribuțiile originale ale tezei și are șase capitole. Astfel, **capitolul 3** cuprinde analiza acidului poliacrilic (precursor) prin cromatografie de excluziune dimensională (SEC) și metoda prin care au fost sintetizați poliacrilații modificați hidrofob.

Structura moleculară a poliacrilaților sintetizați, dar și gradul de grefare și de asociere al acestora au fost determinate utilizând metode spectroscopice (FT-IR și RMN), iar rezultatele obținute sunt redate în **capitolul 4**.

Capitolul 5 cuprinde un studiu amplu cu privire la agregarea poliacrilaților în soluție apoasă folosind viscozimetria, reologia dinamică, fluorescența statică și dinamică și refractometria, metode specifice polimerilor asociativi.

Capitolul 6 prezintă datele referitoare la comportarea poliacrilaților modificați hidrofob în soluție și la interfața soluție/aer. Studiul investighează comportamentul

viscoelastic al polimerilor modificați hidrofob cu lanț alchil scurt (C₁₀ și C₁₂) în cele două medii. De asemenea, sunt investigate caracteristicile filmelor lichide subțiri pe care le formează acești poliacriilați.

Capitolul 7 cuprinde un studiu complex cu privire la impactul surfactanților asupra poliacriilaților modificați hidrofob [NaPAC_n (n = 10 și 18)], a PAA și NaPA, folosind metode tipice de caracterizare a acestor sisteme (tensiunea superficială și viscozitatea), dar și metode complementare (pH, difuzia dinamică a luminii). Sunt folosiți surfactanți din clase diferite (anionic, cationic, neionic), care au partea hidrofobă compusă din 12 atomi de carbon. Informații cu privire la capacitatea de solubilizare a unor sonde fluorescente în sistemele investigate sunt obținute prin măsurători de fluorescență statică și dinamică folosind pirenul și 3-metoxibenzantrona (MBA) drept sonde fluorescente.

Concluziile finale ale tezei de doctorat sunt prezentate în **capitolul 8**.

Rezultate experimentale și discuții

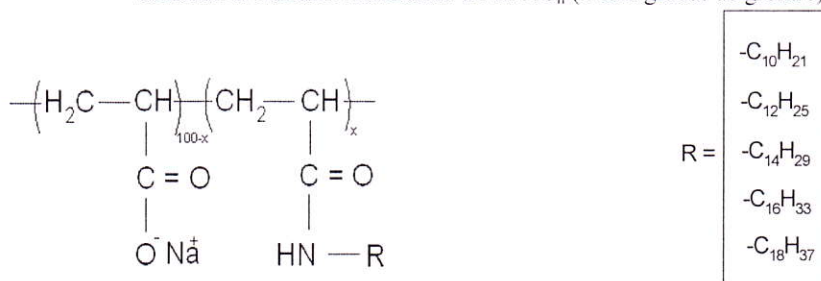
3. Sinteza poliacriilaților modificați hidrofob

Rezultatele sunt publicate în **Colloid and Polymer Science (2016) 294:667–679**.

Au fost sintetizați poliacriilați modificați hidrofob solubili în apă (NaPAC_n) prin metoda grefării acidului poliacrilic (PAA) cu amine grase liniare (n = 10, 12, 14, 16 și 18).

Modificarea acidului poliacrilic a fost făcută prin reacția alchilamnei cu gruparea carboxil a PAA, la 60 °C, în prezență de N,N'-diciclohexilcarboiimidă (DCC), utilizând 1-metil 2-pirolidona (MPD) ca solvent [20]. PAA modificat a fost neutralizat și precipitat în NaOH (40 %). Polimerii sintetizați au fost purificați prin dializă și recuperați prin liofilizare.

Schema 1. Structura moleculară a NaPAC_n (x este gradul de grefare).



În final, au fost obținuți cinci polimeri modificați hidrofob care au un procent de grefare teoretic de 3 % (mol). Structura moleculară a NaPAC_n este ilustrată în **Schema 1**.

4. Evaluarea compoziției chimice a poliacrilaților modificați hidrofob

Rezultatele sunt publicate în *Colloid and Polymer Science* (2016) 294:667–679.

Compoziția chimică a NaPAC_n a fost evaluată prin spectroscopie FT-IR și ¹H-RMN. Rezultatele obținute au demonstrat că amidarea PAA a avut loc cu succes. În plus, spectroscopia ¹H-RMN ne oferă informații cu privire la gradul de modificare a PAA. După cum se poate observa din **Tabelul 1**, gradele de grefare calculate din spectrele ¹H-RMN au fost mai mici de 3 % (mol). Aceasta comportarea se poate pune pe seama reactivității mai scăzute a aminelor grase [21].

Tabel 1. Gradul de grefare (x) al NaPAC_n calculat din spectrele ¹H-RMN.

Polimer	x, [%, mol]
NaPAC ₁₀	2,90
NaPAC ₁₂	2,80
NaPAC ₁₄	1,60
NaPAC ₁₆	2,60
NaPAC ₁₈	2,30

5. Investigarea soluțiilor apoase de NaPA și NaPAC_n

Cu toate că poliacrilații modificați hidrofob au fost amplu studiați în jurul anilor '90 ai secolului trecut, comportamentul lor în soluție apoasă nu este încă pe deplin înțeles. Astfel, există multe lacune cu privire la modul în care aceștia se asociază în soluție, iar cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt axate pe elucidarea lor.

Comportarea NaPAC_n în soluție apoasă a fost investigată utilizând viscozimetria, reologia dinamică, fluorescența statică și dinamică (folosind piren drept sondă) și refractometria.

Rezultatele obținute au arătat că, în regim diluat, soluțiile apoase de NaPAC_n au viscozități mici, însă la concentrații mari peste concentrația la care apar agregate intermoleculare (c*), viscozitatea crește brusc (vezi **Figura 1**). Parametrul c* (determinat cu metoda lui Newton) scade cu creșterea lungimii lanțului hidrofob după o atesta valorile prezentate în **Tabelul 2**.

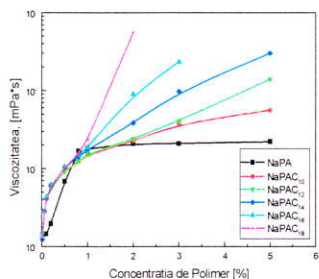


Fig. 1. Modificarea viscozității cu concentrația de polimer la 23°C.

Tabel 2. Valorile lui c^* pentru NaPAC_n

Polymer	c^* , [%]
NaPAC ₁₀	1,43
NaPAC ₁₂	1,32
NaPAC ₁₄	0,89
NaPAC ₁₆	0,71
NaPAC ₁₈	0,67

Măsurătorile de fluorescență statică au arătat că, spre deosebire de soluții apoase de NaPA, cele de NaPAC_n formează microdomenii hidrofobe intramoleculare, fenomen marcat de scăderea indicelui de polaritate (I_1/I_3) al pirenului. Microdomeniile intramoleculare apar la o concentrație ce depinde de lungimea lanțului alchil și de gradul de grefare al polimerului.

Demn de menționat este că indicii de refracție au permis depistarea atât a asocierii intramoleculare (**Figura 2**) cât și a celei intermoleculare (**Figura 3**).

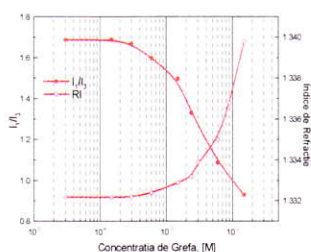


Fig. 2. Comparație între variația indicelui de polaritate și a indicelui de refracție cu concentrația de grefă pentru NaPAC₁₀.

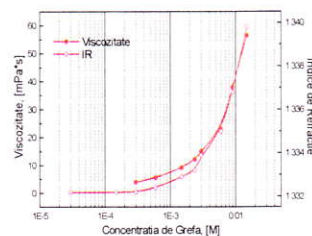


Fig. 3. Comparație între variația viscozității și a indicelui de refracție cu concentrația de grefă pentru NaPAC₁₀.

Poliacriilații modificaliți hidrofob obținuți în această teză de doctorat au fost caracterizați și din punctul de vedere al comportării viscoelastice. Măsurătorile au fost făcute la o concentrație de 3 % (g) polimer. Răspunsurile viscoelastice obținute au fost următoarele: În cazul NaPAC₁₀, NaPAC₁₂ și NaPAC₁₄, componenta elastică (G') este mai mică decât cea viscoasă (G'') – $G' < G''$, ceea ce înseamnă că soluțiile apoase au un caracter fluid pronunțat. Comportamentul NaPAC₁₆ și NaPAC₁₈ este exact invers și anume $G' > G''$, evidențiind un caracter solid. Comportare viscoelastică a NaPAC_n este susținută atât de valorile randamentului de curgere cât și de timpii de relaxare ai polimerilor.

6. Comportarea poliacriilaților modificali hidrofob în masa soluției și la interfața soluție/aer

Rezultatele sunt publicate în **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2016) 505:138–149**.

Studiul prezentat în acest capitol cuprinde investigații sistematice asupra proprietăților PAAC₁₀ și PAAC₁₂ în soluție apoasă și la interfața soluție/aer. Accentul este pus pe echilibrul dintre interacțiile hidrofobe (intra- și inter-moleculare) și cele electrostatice, precum și pe modul în care acest echilibru este afectat de stimulii externi (pH și tăria ionică).

Proprietățile și caracteristicile poliacriilaților modificali hidrofob în soluție și la interfața soluție/aer indică faptul că, performanțele lor depind de pH, dar și într-o măsură mai mică de prezența unui electrolit anorganic și de lungimea lanțului alchil hidrofob.

Efectul pH-ului modificali semnificali proprietățile viscoelastice ale polimerilor studiați. Prin creșterea pH-ului conformația lanțului polimeric se modificali de la ghem static compact (pH acid) la lanț rigid, desfășurat (pH bazic). Astfel, răspunsul viscoelastic al soluțiilor de PAAC₁₀ la pH acid și bazic în absența sau prezența electrolitului, este cel al unui lichid viscos. Interesant este faptul că, la pH neutru (indiferent de prezența NaCl) răspunsul viscoelastic este cel al unui solid elastic, comportament dat de echilibrul dintre interacțiile hidrofobe și cele electrostatice care avantajează formarea rețelelor intermoleculare. Soluțiile apoase de PAAC₁₂ cu sau fără electrolit, la aceeași valoare a pH-ului, prezintă un răspuns viscoelastic identic cu cel găsit în cazul polimerului cu catenă hidrofobă mai scurtă. Deosebirea constă în valoarea modulilor reologici, care sunt mai mici în cazul polimerului grefat cu lanț alchil mai lung. Acest fapt dovedește că, PAAC₁₂ formează agregate intramoleculare mai ușor și mai compacte decât PAAC₁₀.

Rezultatele tensiometrice dinamice confirmă faptul că modificaliarea pH-ului are un efect major asupra proprietăților polimerilor în soluție apoasă și prezența electrolitului anorganic afectează competiția dintre interacțiile electrostatice și hidrofobe, fapt ce duce la modificaliarea conformației catenei polimerice. Astfel, tensiunea superficială de echilibru (σ_{ech}) scade cu scăderea pH-ului. La pH acid s-a înregistrat cea mai scăzută valoare, iar polimerul acid poate fi considerat un polimer surfactant. Diferențele care apar datorită creșterii lungimii lanțului alchil hidrofob sunt următoarele: (a) PAAC₁₂ atinge mai greu σ_{ech} decât PAAC₁₀; (b) la pH acid, σ_{ech} are valori mai mari pentru PAAC₁₂, iar adăugarea NaCl crește hidrofobia soluției spre deosebire de PAAC₁₀ unde prezența electrolitului are un efect opus; (c) la pH

alcalin, polimerul cu lanț alchil mai lung este mai hidrofob (σ_{ech} mai mici), iar prezența sării crește hidrofobia polimerilor studiați.

O altă metodă folosită pentru investigarea straturilor de adsorbție la interfața soluție/aer formate de polimerii modificați hidrofob a fost reologia superficială. Rezultatele obținute demonstrează efectul pe care îl au pH-ul și electrolitul anorganic asupra proprietăților superficiale ale soluțiilor de PAAC_n. Astfel, prezența electrolitului este benefică la pH alcalin deoarece duce la creșterea hidrofobiei, elasticității și viscozității superficiale a sistemului. Toate acestea sunt datorate efectului de ecrane a repulsiilor electrostatice de către electrolit. În schimb, la pH acid, adăugarea de NaCl duce la scăderea elasticității superficiale, dar nu modifică semnificativ hidrofobia sistemului. Comparând datele obținute pentru soluțiile apoase de PAAC₁₀ și PAAC₁₂ fără sare, s-a remarcat că PAAC₁₂ are elasticitatea și viscozitatea superficială mai mare, fapt ce duce la aceeași concluzie: grefele hidrofobe mai lungi tind să se asocieze intramolecular mai ușor. Cu toate acestea impactul sării asupra proprietăților dilataționale de suprafață a polimerilor studiați este destul de complicat și nu depinde de concentrația polimerului sau de lungimea grefei hidrofobe.

Studiul microscopic efectuat pe filmele lichide subțiri de PAAC_n, validează rezultatele obținute anterior cu privire la competițiile dintre forțele hidrofobe și repulsive.

7. Efectul surfactanților asupra PAA, NaPA și NaPAC_n

Rezultatele sunt publicate în **Colloid and Polymer Science (2017)**

DOI:10.1007/s00396-017-4102-0

În literatura de specialitate există multe studii cu privire la interacția dintre surfactanți și polimeri, dar foarte puține cu privire la efectul surfactanților asupra poliacriilaților modificați hidrofob. De asemenea, nu există nici un studiu sistematic privind interacția diferitelor tipuri de surfactanți și NaPAC_n în regim diluat. Acestea sunt motivele pentru care, în studiul de față, am investigat în primul rând interacțiile surfactanților cu NaPAC_n ($n = 10$ și 18), comparându-le cu cele dintre aceiași surfactanți și PAA sau NaPA. Surfactanții folosiți au fost hexaetilenglicol mono-dodecil eterul (C₁₂E₆), dodecil sulfatul de sodiu (SDS) și clorura de dodeciltrimetilamoniu (DoTAC). Studiul a fost făcut utilizând următoarele metode: tensiune superficială, viscozitate, pH, DLS, fluorescență statică și dinamică. Pentru Pirenul (hidrofob) și 3-metoxibenzantrona (MBA, mai puțin hidrofob) au fost folosite ca sonde fluorescente. Concentrația de polimer a fost menținută constantă la 0,1% (g).

Rezultatele au arătat că, la concentrații mici de surfactant (indiferent de natura acestuia) comportamentul sistemelor este dat de polimer și la concentrații mari, comportarea este dictată de apariția micelilor libere. Iar CAC este caracteristică fiecărui sistem surfactant-polimer studiat, deoarece la formarea complexului participă atât forțele hidrofobe cât și cele electrostatice.

În sistemele $C_{12}E_6$ -polimer, formarea agregatelor este dictată de legăturile de hidrogen și mai puțin, de interacțiile hidrofobe. De aceea, sistemele $C_{12}E_6$ -PAA și $C_{12}E_6$ -NaPAC_n, au avut CAC cea mai mică (vezi **Figura 4A**). Impactul SDS asupra polimerilor este cel mai evident în prezența NaPAC₁₈ (chiar dacă componentele sistemului au aceeași sarcină electrică), datorită capacității acestuia de a se auto-asocia (vezi **Figura 4B**). DoTAC interacționează electrostatic – în principal – cu toți polimerii anionici, însă cel mai puternic cu NaPA (vezi **Figura 4C**).

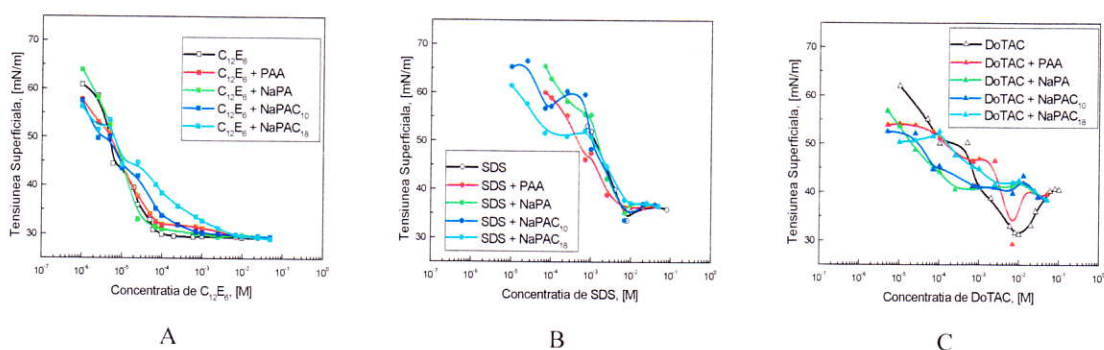


Fig. 4. Izotelele tensiunii superficiale pentru sistemele investigate.

Studiul asupra solubilizării pirenului și MBA în sistemele surfactant-polimer, au arătat că, sondele fluorescente se solubilizează în trei tipuri de micromedii hidrofobe: în micelile surfactantului, în microdomeniile intramoleculare ale NaPAC_n și în complexul surfactant-polimer. Datele de fluorescență au arătat că ambele sonde se solubilizează în stratul micelar palisadic, timpii de viață și intensitățile lor de fluorescență în sistemele investigate sunt mai mari în aceste medii protejate. În general, în sistemele studiate, timpii de viață ai sondelor cresc datorită solubilizării acestora în medii mai adecvate care le protejează de oxigenul extingtor.

În complexii polimer- $C_{12}E_6$, MBA are cele mai mici intensități de emisie și timpii de viață datorită competiției dintre sondă și surfactantul neionic pentru formarea legăturilor de H cu polimerii, în special cu PAA. În schimb, în amestecurile cu NaPAC₁₈, MBA prezintă cei mai mari timpii de viață și cele mai mari intensități de emisie deoarece este situat în domeniile intramoleculare ale polimerului și în micelile legate de polimer.

Important de menționat este faptul că, impuritățile din surfactanții ionici interacționează cu speciile chimice prezente în sistem.

Concluzii generale

- Au fost obținuți cinci poliacrilați modificați hidrofob prin grefarea PAA cu *n*-alchil amine. Amidarea PAA a fost demonstrată prin spectroscopie FT-IR și ¹H-NMR, iar gradele de grefare ale NaPAC_{*n*} au fost sub 3% (mol);
- NaPAC_{*n*} formează în apă microdomenii hidrofobe intra- și inter-moleculare. În general, formarea micromeniilor intramoleculare depinde de gradul de grefare, iar a celor intermoleculare – de lungimea lanțului hidrofob;
- Comportamentul viscoelastic al NaPAC₁₀, NaPAC₁₂ și NaPAC₁₄ a fost asemănător unui lichid ($G' < G''$); Spre deosebire de NaPAC₁₆ și NaPAC₁₈ care au un caracter viscoelastic puternic solid ($G' > G''$);
- Proprietățile și caracteristicile PAAC_{*n*}, în soluție și la interfața soluție/aer, indică faptul că performanța acestor polimeri depinde atât de pH, cât și de cantitatea de electrolit anorganic și se schimbă într-un mod sistematic cu creșterea lungimii grefei alchil;
- Studiile efectuate pe filmele lichide de polimer validează cooperativitățile dintre interacțiile hidrofobe și cele electrostatice;
- Apariția CAC depinde de fiecare surfactant în parte datorită acțiunii reciproce a forțelor hidrofobe și electrostatice. Astfel, C₁₂E₆ interacționează cel mai puternic cu PAA; Efectul SDS a fost mai evident în prezența NaPAC₁₈; în cazul DoTAC, sistemul cu NaPA a prezentat cea mai semnificativă interacție;
- Studiul asupra proprietăților de găzduire ale complexilor poliacrilat-surfactant au arătat că sondele fluorescente se solubilizează în trei tipuri de micromedii hidrofobe: în miclele surfactantului, în microdomeniile intramoleculare ale NaPAC_{*n*} și în complexul surfactant-polimer;
- Datele de fluorescență au demonstrat că pirenul și MBA se localizează în stratul micelar palisadic.

În concluzie, scopul tezei de doctorat a fost atins prin îndeplinirea tuturor obiectivelor propuse.

Contribuții originale

Cercetările efectuate în cadrul acestei teze de doctorat sunt originale și în conformitate cu obiectivele științifice propuse. Contribuțiile originale aduse de teză au numeroase elemente de noutate cu valoarea științifică certă în domeniul polimerilor asociativi solubili în apă. Ele sunt următoarele:

- S-a obținut o clasă nouă de compuși, **poliacriilații modificați hidrofob**, cu proprietăți total diferite de cele ale precursorului (acidul poliacrilic);
- Studiul comportării poliacriilaților modificați hidrofob în soluție apoasă, realizat printr-o varietate de metode, a arătat că este posibil să **modelezi materiale cu caracteristici adecvate pentru aplicații țintă**;
- **Metoda refractometrică** a fost folosită **pentru prima dată** în literatura de specialitate la caracterizarea poliacriilaților modificați hidrofob. Această metodă simplă, precisă, rapidă folosește cantități mici de probă. Ea este capabilă să depisteze cele **două tipuri de auto-asocieri polimerice (intra- și intermoleculare)**;
- **Comportarea** poliacriilaților modificați hidrofob în soluție și la interfața soluție/aer **depinde de natura polimerului, pH și de prezența unui electrolit mic molecular**;
- **Filmele lichide subțiri** de poliacriilați modificați hidrofob **studiate pentru prima dată furnizează** informații privind **curgerea, omogenitatea, grosimea și stabilitatea filmului polimeric**;
- Cercetările privind **agregarea sistemelor poliacrilat-surfactant** au scos în evidență **tipul și forța interacțiilor** care au loc între speciile chimice prezente în complex;
- Capacitatea sistemelor poliacrilat-surfactant de a găzdui diverși compuși a fost demonstrată prin solubilizarea pirenului și, pentru prima dată, a 3-metoxibenzantronei. Cercetările efectuate ar putea fi utile la solubilizarea altor compuși hidrofobi în astfel de sisteme unde sunt prezente **trei tipuri de microdomeni hidrofobi (micelele surfactantului, microdomeniile intramoleculare ale poliacriilaților hidrofobi și complexul surfactant-polimer)**.

Diseminarea rezultatelor de cercetare

Rezultatele prezentate în cadrul acestei teze de doctorat au fost materializate în trei lucrări publicate în reviste internaționale. O mare parte din datele acumulate în decursul

anilor de studiu doctoral au fost prezentate la manifestări științifice internaționale și naționale, însumând în total patru comunicări orale și șaptesprezece prezentări poster.

Lista de lucrări publicate pe tema tezei de doctorat:

(1).Formation and hosting properties of polyacrylate–surfactant complexes, L. Aricov, A. Băran, E.L. Simion, I.C. Gifu, D.F. Anghel, V. Rădițoiu, *Colloid and Polymer Science* (2017) DOI:10.1007/s00396-017-4102-0 (autor principal). Factor de Impact – 1,890;

(2).Aqueous solutions of associative poly(acrylates): Bulk and interfacial properties. L. Aricov, H. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, E. Mileva, K. Khristov, G. Stîngă, C.F. Mihăilescu, D.F. Anghel, R. Todorov. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2016) 505:138–149 (autor principal). Factor de Impact – 2,760;

(3).New insights into the self-assembling of some hydrophobically modified polyacrylates in aqueous solution. L. Aricov, A. Băran, E.L. Simion, I.C. Gifu, D.F. Anghel, V. Jerca, M. Vuluga, *Colloid and Polymer Science* (2016) 294:667–679 (autor principal). Factor de Impact – 1,890;

Bibliografie selectivă

- [1] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, R. Zana, Hydrophobically modified sodium polyacrylates in aqueous solutions: Association mechanism and characterization of the aggregates by fluorescence probing, *Langmuir* 16 (2000) 9921-9927.
- [2] Yu.A. Shashkina, Yu.D. Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, N.A. Churochkina, Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration, *Polymer* 44 (2003) 2289-2293.
- [3] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, Associating behavior of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide, *Polymer* 39 (1998) 1025-1033.
- [4] S. Wu, R.A. Shanks, G. Bryant, Properties of hydrophobically modified polyacrylamide with low molecular weight and interaction with surfactant in aqueous solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 4348-4360.
- [5] Q. Yang, C. Song, Q. Chen, P. Zhang, P. Wang, Synthesis and aqueous solution properties of hydrophobically modified anionic acrylamide copolymers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 46 (2008) 2465-2474.
- [6] P. Somasundaram, S. Chakraborty, Q. Qiang, P. Deo, J. Wang, R. Zhang, Surfactants, polymers and their nanoparticles for personal care applications, *J. Cosmet. Sci.* 55 (2004) S1-S17.
- [7] M. Leonard, M.R. De Boisseson, P. Hubert, F. Dalençon, E. Dellacherie, Hydrophobically modified alginate hydrogels as protein carriers with specific controlled release properties, *J. Controlled Release* 98 (2004) 395-405.

- [8] L. Bromberg, Polymeric micelles in oral chemotherapy, *J. Controlled Release* 128 (2008) 99-112.
- [9] S.D. Xiong, L. Li, J. Jiang, L.P. Tong, S. Wu, Z.S. Xu, P.K. Chu, Cationic fluorine-containing amphiphilic graft copolymers as DNA carriers, *Biomaterials* 31 (2010) 2673-2685.
- [10] L. Li, Q. Pan, S.D. Xiong, Z.S. Xu, G.W. Song, Study on the interaction between a fluorine-containing amphiphilic cationic copolymer and nucleic acid by resonance light scattering technique, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 35-40.
- [11] B. Jeong, S.W. Kim, Y.H. Bae, Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels, *Adv. Drug Delivery Rev.* 64 (2012) 154-162.
- [12] L.Y. Peddada, O.B. Garbuzenko, D.I. Devore, T. Minko, C.M. Roth, Delivery of antisense oligonucleotides using poly(alkylene oxide)-poly(propylacrylic acid) graft copolymers in conjunction with cationic liposomes, *J. Controlled Release* 194 (2014) 103-112.
- [13] A.J. Reuvers, Control of rheology of water-borne paints using associative thickeners, *Prog. Org. Coat.* 35 (1999) 171-181.
- [14] U. Kastner, The impact of rheological modifiers on water-borne coatings, *Colloids Surf., A* 183-185 (2001) 805-821.
- [15] T. Saitoh, N. Ono, M. Hiraide, Effective collection of hydrophobic organic pollutants in water with aluminum hydroxide and hydrophobically modified polyacrylic acid, *Chemosphere* 89 (2012) 759-763.
- [16] K.C. Taylor, H.A. Nasr-El-Din, Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review, *J. Pet. Sci. Eng.* 19 (1998) 265-280.
- [17] M. Smeets, M. Golombok, Application of shear induced structure materials for brine flooding in sandstone oil reservoirs, *J. Pet. Sci. Eng.* 72 (2010) 270-276.
- [18] D.A.Z. Wever, F. Picchioni, A.A. Broekhuis, Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1558-1628.
- [19] D.C. Standnes, I. Skjeverak, Literature review of implemented polymer field projects, *J. Pet. Sci. Eng.* 122 (2014) 761-775.
- [20] B. Magny, Polyelectrolytes associatifs: Methodes de synthese, comportement en milieu dilue et semi-dilue, These de Doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie (1992) Paris, France.
- [21] D.F. Anghel, V. Alderson, F.M. Winnik, M. Mizusaki, Y. Morishima, Fluorescent dyes as model "hydrophobic modifiers" of polyelectrolytes: a study of poly(acrylic acid)s labelled with pyrenyl and naphthyl groups, *Polymer* 39 (1998) 3035-3044.