



Universitatea Politehnica din București
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor



TEZĂ DE DOCTORAT

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de
poli(acid metacrilic)

- rezumat -

Autor: ing. Claudia-Mihaela NINCIULEANU

Conducător științific: prof. dr. ing. Mircea TEODORESCU

București

-2022-

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

CUPRINS

OBIECTIVE GENERALE	3
CAPITOLUL 1. REFERAT DE LITERATURĂ.....	5
CONTRIBUȚII ORIGINALE	6
CAPITOLUL 2. STUDIUL COMPARATIV AL INFLUENȚEI CONCENTRAȚIEI DE MONOMER, AGENT DE RETICULARE ȘI AGENT DE ARMARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR VISCOELASTICE ȘI DE UMFLARE ALE HIDROGELURILOR PE BAZĂ DE POLI(ACID METACRILIC)	6
2.3.1 <i>Influența concentrației de monomer</i>	7
2.3.2 <i>Influența concentrației de agent de reticulare.....</i>	9
2.3.3 <i>Influența concentrației de agent de ranforsare</i>	11
CAPITOLUL 3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NOI HIDROGELURI (NANO)COMPOZITE CU REȚEA DE POLI(ACID METACRILIC)	14
3.1 HIDROGELURI PE BAZĂ DE POLI(ACID METACRILIC) ȘI MONTMORILONIT MODIFICAT	14
3.2 HIDROGELURI NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE POLI(ACID METACRILIC) ȘI LAPONIT XLG	17
CAPITOLUL 4. STUDIUL COMPARATIV AL EFECTULUI CATORVA AGENTI DE RANFORSARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR HIDROGELURILOR (NANO)COMPOZITE PE BAZA DE POLI(ACID METACRILIC)	20
CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	25
CONCLUZII GENERALE	25
CONTRIBUȚII ORIGINALE	28
DISEMINAREA REZULTATELOR	29
PUBLICAȚII 30	
COMUNICĂRI 30	

Cuvinte cheie: *hidrogeluri, poli(acid metacrilic), hidrogeluri nano(compozite), montmorilonit, laponit, nanoparticule de silice, proprietăți viscoelastice, proprietăți de absorbție, albastru de metilen, cristal violet, proprietăți depoluante*

OBIECTIVE GENERALE

Hidrogelurile sunt rețele polimerice hidrofile formate din polimeri naturali sau/și sintetici capabile să absoarbă și să rețină o cantitate mare de apă sau fluide apoase fără a se dizolva datorită structurii reticulate. Primul hidrogel a fost realizat de către Wichterle și Lim în 1960, dar din anul 2010 aceste materiale sunt din ce în ce mai studiate datorită potențialelor aplicații într-o gamă variată de domenii precum: medicină și farmacie (eliberare de medicament, inginerie tisulară, vindecarea rănilor), agricultură (eliberare controlată de îngrășăminte, reținerea apei în sol), industria echipamentelor electronice, industria cosmeticelor, etc. Cele mai importante proprietăți ale hidrogelurilor, de care trebuie ținut cont în orice aplicație, sunt conținutul de apă și proprietățile mecanice/viscoelastice, la care, funcție de utilizare, se mai adaugă și altele, cum ar fi de exemplu biocompatibilitatea în cazul celor medicale. O categorie aparte de hidrogeluri este reprezentată de hidrogelurile sensibile la diverși stimuli fizici sau chimici. Un astfel de stimul este pH-ul mediului apos cu care vine în contact hidrogelul și, în funcție de aplicația dorită, hidrogelurile pot fi proiectate să fie sensibile la pH. Sensibilitatea hidrogelurilor la pH are legătură cu grupările ionizabile din rețeaua hidrogelului, acestea putând accepta sau dona protoni în funcție de pH-ul mediului în care se află. Un tip de astfel de hidrogeluri studiate sunt hidrogelurile pe bază de acizi acrilici ce conțin grupări acide în structura lor. Hidrogelurile pe bază de acizi acrilici sunt utilizate în numeroase domenii ale medicinei, exemplele incluzând eliberare de medicamente, lentile intraoculare, lentile de contact, cimenturi osoase pentru ortopedie, pansamente și implanturi pentru medicina regenerativă. O altă posibilă aplicație pentru aceste tipuri de materiale este utilizarea lor pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate prin posibilele interacțiuni între grupările funcționale ale polimerilor și poluantului. Între hidrogelurile pe bază de acizi acrilici, cele pe bază de acid metacrilic au o pondere importantă datorită proprietăților caracteristice monomerului utilizat la sinteza acestora și anume: hidrofilia, reactivitatea ridicată, solubilitatea în apă, reactivitate ridicată în procesele de polimerizare, dar și datorită proprietăților caracteristice hidrogelului obținut precum caracterul pH-sensibil, capacitatea de a dona sau accepta protoni la schimbări de pH, caracteristici mucoadezive, proprietăți bune de absorbție, lipsa de toxicitate, etc. Ca urmare, hidrogelurile pe bază de poli(acid metacrilic) și-au găsit aplicații în domenii precum medicină și farmacie (eliberare controlată de medicamente), dar și pentru tratarea apelor poluate cu diferiți contaminanți (metale grele, coloranți).

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

Un mare dezavantaj al hidrogelurilor îl reprezintă proprietățile mecanice în general scăzute. Cele mai simple metode de îmbunătățire a proprietăților mecanice la hidrogelurile uzuale au la bază ajustarea gradului de reticulare prin modificarea concentrației de monomer introdus în procesul de sinteză, a raportului agent de reticulare-monomer sau prin introducerea unui agent de ranforsare. Acestea sunt, însă, metode care afectează simultan și absorbția de apă a hidrogelurilor.

În acest context lucrarea de față a avut ca obiectiv general studiul hidrogelurilor (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic) urmărind trei direcții de cercetare:

1. Studiul comparativ al parametrilor ce influențează absorbția de apă și proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic);
2. Sinteza și caracterizarea unor noi hidrogeluri (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic);
3. Studiul influenței naturii agentului de armare asupra proprietăților hidrogelurilor (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic).

În cadrul primei direcții de cercetare obiectivele urmărite au fost:

- Studiarea influenței concentrației de monomer asupra proprietăților viscoelastice și de umflare în medii apoase ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic).
- Studiarea influenței concentrației de agent de reticulare asupra proprietăților viscoelastice și de umflare în medii apoase ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic).
- Studiarea influenței concentrației unui agent de ranforsare din categoria argilelor naturale (montmorilonit-MMT) asupra proprietăților viscoelastice și de umflare în medii apoase ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic).

Cea de a doua direcție de cercetare a avut următoarele obiective:

- Obținerea și caracterizarea unor noi hidrogeluri compozite pe bază de poli(acid metacrilic) și Cloisite 93A (montmorilonit organomodificat cu sulfat acid de metil-di(seu hidrogenat) amoniu, produs comercial) folosit atât ca atare, cât și modificat hidrofob.
- Obținerea și caracterizarea unor noi hidrogeluri nanocompozite pe bază de poli(acid metacrilic) și Laponit XLG (argilă comercială și sintetică din

clasa hectoritului).

Ultima direcție de cercetare a avut ca obiective principale:

- Investigarea influenței naturii agentului de armare asupra structurii hidrogelurilor de poli(acid metacrilic).
- Studierea influenței naturii agentului de armare asupra proprietăților de umflare în medii apoase ale hidrogelurilor (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic).
- Investigarea influenței naturii agentului de armare asupra proprietăților viscoelastice ale hidrogelurilor (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic).
- Analizarea influenței naturii agentului de armare asupra proprietăților depoluante ale hidrogelurilor (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic).

CAPITOLUL 1. Referat de literatură

Hidrogelurile reprezintă o clasă de materiale foarte studiate de-a lungul timpului. Acestea au fost raportate încă din anul 1960 de către Wichterle și Lim care au realizat un hidrogel pe bază de 2-hidroxietilmetacrilat (HEMA), iar din anul 2010 hidrogelurile au început să devină una dintre cele mai importante categorii de materiale studiate. Astăzi hidrogelurile încă fascinează oamenii de știință și cercetătorii din toate domeniile, făcându-se pași mari în ceea ce privește tipurile de sisteme folosite pentru realizarea acestora și aplicațiile lor. O categorie importantă de hidrogeluri o reprezintă hidrogelurile compozite. Pentru a dovedi importanța acestor materiale a fost realizată o interogare a articolelor din platforma PubMed utilizând cuvintele cheie: „hidrogeluri” și „hidrogeluri compozite ”. Din Figura 1.1 se poate observa tendința clară de creștere a numărului de articole în ceea ce privește aceste materiale.

O clasă aparte de astfel de materiale compozite o reprezintă hidrogelurile compozite, care pot fi definite în general ca rețele polimerice hidrofile capabile să rețină o cantitate de soluții apoase în prezență de particule de mici dimensiuni, cu rol de agenți de ranforsare. Hidrogelurile compozite reprezintă o alternativă îmbunătățită a hidrogelurilor convenționale deoarece, prin introducerea unui agent de ranforsare în structura lor, pot fi îmbunătățite proprietăți precum cele termo-mecanice, optice, electrice și de frecare.

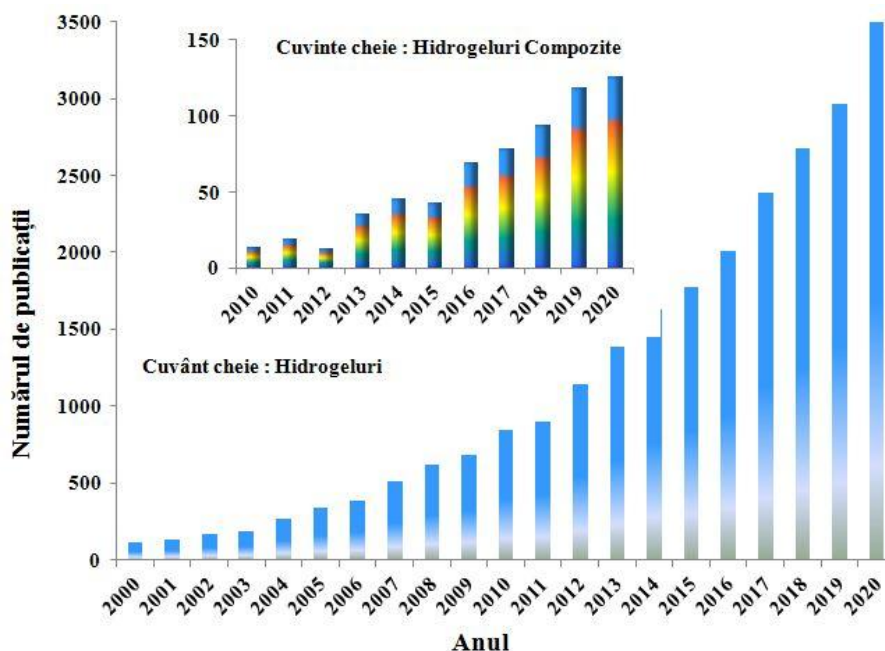


Figura 1.1 Histograme realizate pe baza numărului de articole publicate în ultimi 20 de ani

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 2. Studiul comparativ al influenței concentrației de monomer, agent de reticulare și agent de armare asupra proprietăților viscoelastice și de umflare ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic)

În capitolul de față este descris comparativ efectul concentrației de monomer (MAA), a raportului agent de reticulare (N,N'-metilenbisacrilamidă - BIS)/monomer și respectiv, concentrației de agent de ranforsare (MMT) asupra proprietăților viscoelastice și absorbției de apă la diverse pH-uri ale hidrogelurilor reticulate de poli(acid metacrilic). Investigarea literaturii de specialitate ne îndreptățește afirmația că aceasta este prima raportare a unui astfel de studiu. Pentru o mai bună comparare a efectului diverșilor componenți, proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor de poli(acid metacrilic) au fost investigate imediat după sinteză, când compoziția hidrogelului a fost aceeași cu cea dorită, în timp ce absorbția de apă/gradul de umflare s-a calculat în raport doar cu cantitatea de polimer din hidrogel.

Hidrogelurile studiate au fost obținute prin copolimerizarea radicalică a MAA cu BIS în soluție apoasă, în prezență de persulfat de amoniu (APS) ca inițiator, utilizând concentrații diferite de monomer, agent de reticulare și MMT, toate situate în domeniul uzual de concentrații întrebuintate la sinteza hidrogelurilor.

2.3.1 Influența concentrației de monomer

Efectul concentrației de monomer a fost studiat utilizând 3 concentrații diferite și anume 10%, 20%, 30% masic față de masa întreagă de hidrogel, păstrând constante concentrațiile agentului de reticulare (2% molar față de MAA) și inițiatorului (1% molar față de MAA).

Proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor depind de gradul de umflare al acestora și din această cauză, pentru a studia efectul intrinsec al concentrației de monomer, măsurătorile au fost realizate imediat după sinteza hidrogelurilor, când gradul de umflare a fost practic același în toate cazurile, dictat de compoziția inițială a hidrogelului. Măsurătorile de baleiaj de amplitudine (Figura 2.1a) au arătat că regiunea de viscoelasticitate liniară (LVER) a fost mai largă la concentrații mai mici de monomer indicând faptul că elasticitatea hidrogelului a fost mai mare la aceste concentrații. Baleiajul de frecvență (Figura 2.1b) a demonstrat caracterul reticulat al hidrogelurilor, după cum a indicat modulul de pierdere (G'') mai mic decât modulul de stocare (G') pe întreg intervalul de frecvență investigat. Odată cu creșterea concentrației de monomer au fost obținute hidrogeluri din ce în ce mai rigide ce au prezentat o rețea mai densă, observându-se că atunci când concentrația de monomer utilizată a fost dublă, valoarea lui G' a crescut de aproximativ zece ori, în timp ce la triplarea concentrației G' a crescut de aproximativ 30 de ori (Tabelul 2.2).

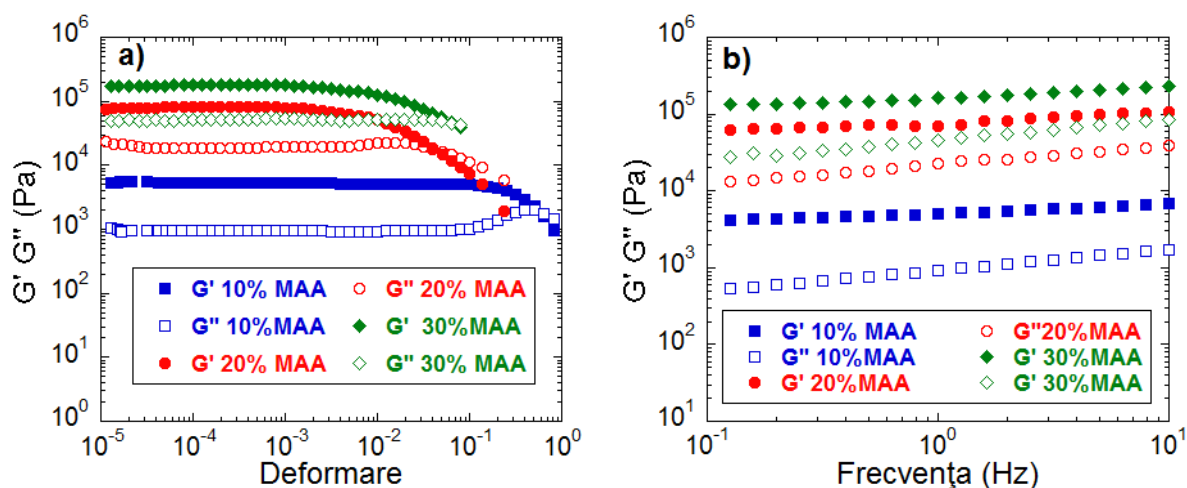


Figura 2.1 Influența concentrației de monomer asupra proprietăților viscoelastice ale hidrogelurilor PMAA a) măsurători de baleiaj de amplitudine ; b) măsurători de baleiaj de frecvență. Compoziție hidrogel: MAA; BIS 2% molar față de MAA, 0%MMT

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

Tabelul 2.2. Dependența modulelor de viscoelasticitate (măsurători de baleiaj de frecvență) și a câtorva parametri structurali ai rețelei de concentrația monomerului^a

Proba	$G' \times 10^3$ (Pa) ^b	$G'' \times 10^3$ (Pa) ^b	$\bar{M}_c$ (Da) ^c	$\rho_c \times 10^{-4}$ (mol/cm ³) ^d
SH ^e	5,05	0,92	874,9	14,7
H20% MAA	53,8	13,3	368,7	35,0
H30% MAA	160	46	193,8	66,6

^a Compoziția hidrogelului: MAA, 2 mol% BIS față de MAA, 0% MMT;

^b G' și G'' la 1 Hz obținute din măsurătorile de baleiaj de frecvență;

^c Masa moleculară medie între punctele de reticulare la pH 1,2;

^d Densitatea de reticulare la pH 1.2;

^e SH: 10% MAA, 2 mol% BIS față de MAA, 0% MMT.

Gradul de umflare la echilibru (GGe) în diverse condiții de pH (1,2; 5,4; 7,4) al hidrogelurilor cu conținut diferit de PMAA a fost determinat prin măsurători de grad de umflare funcție de timp la 37 °C.

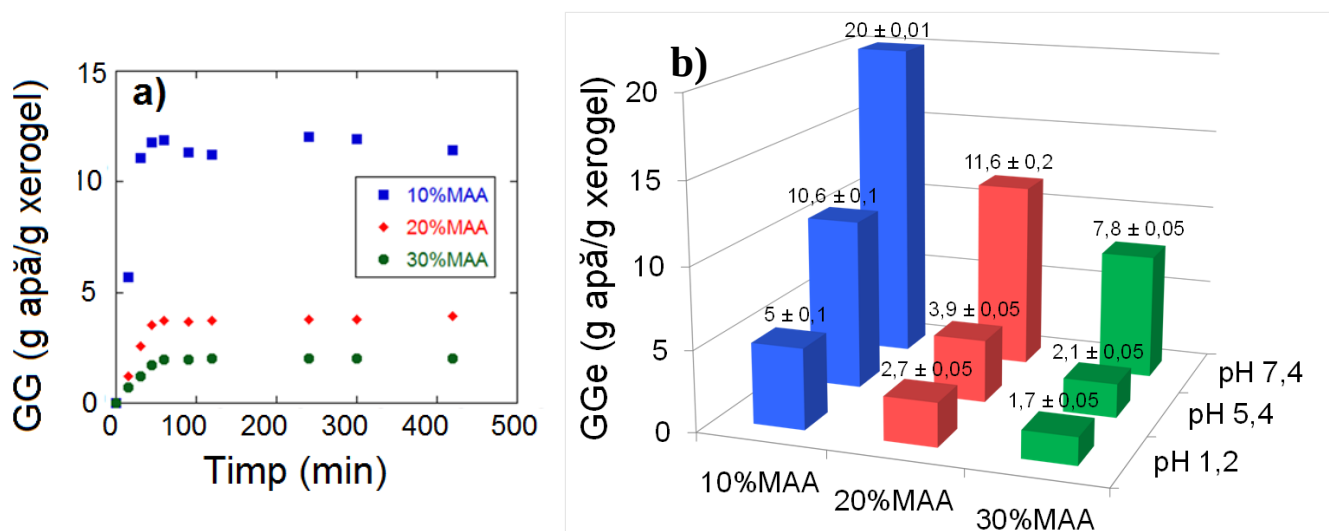


Figura 2.3 Influența concentrației de monomer asupra proprietăților de umflare ale hidrogelurilor: a) Curbe de umflare la pH 5,4; b) Efectul concentrației de monomer asupra gradului de umflare (72h) la diferite pH-uri (1,2; 5,4; 7,4).

Așa cum era de așteptat pe baza caracterului pH-sensibil al hidrogelurilor, indiferent de concentrația monomerului utilizată în etapa de sinteză, GGe a crescut cu creșterea pH-ului, gradul de umflare cel mai mare fiind obținut la valoarea pH-ului de 7,4 (Figura 2.3b). Indiferent de pH-ul mediului, gradul de umflare a crescut odată cu scăderea concentrației de monomer (Figura 2.3b), fapt explicabil prin micșorarea atât a gradului de reticulare cât și a proporției de încălciri a lanțurilor la concentrații mai mici de monomer, în acord cu lucrări anterioare. Scăderea gradului de reticulare la diminuarea concentrației de monomer se poate explica prin faptul că, la concentrații mai mici de monomer o parte din punctele de reticulare

sunt înlocuite de bucle, formate datorită ciclizării intramoleculare.

2.3.2 Influența concentrației de agent de reticulare

Concentrația agentului de reticulare din rețeaua hidrogelului este un parametru important de studiat deoarece afectează în mod direct gradul de umflare, deci și proprietățile viscoelastice ale hidrogelului. În cadrul acestui studiu a fost investigat efectul a 3 concentrații diferite de agent de reticulare și anume 1%, 2% și 3% raport molar față de monomer, concentrația monomerului fiind de 10% față de masa întreagă de hidrogel.

Folosirea unei concentrații mai mari de agent de reticulare în procesul de sinteză determină obținerea unor hidrogeluri cu densitate mai mare de punți de reticulare, și prin urmare se obțin structuri mai reticulate ce prezintă proprietăți mecanice mai ridicate. Într-adevăr, măsurătorile reologice de baleiaj de amplitudine și baleiaj de frecvență (Figura 2.4) au arătat că hidrogelurile sintetizate la o concentrație mai mare de BIS au fost mai rigide, prezentând valori mai mari ale modulului de elasticitate G' . De asemenea, măsurătorile de baleiaj de frecvență (Figura 2.4b) au evidențiat $G' > G''$ pe tot intervalul de frecvență studiat, confirmând astfel caracterul reticulat al hidrogelurilor. Diferența dintre G' și G'' a crescut cu scăderea frecvenței indicând prezența unei rețele cu ochiuri largi, în concordanță cu concentrația de BIS întrebuințată.

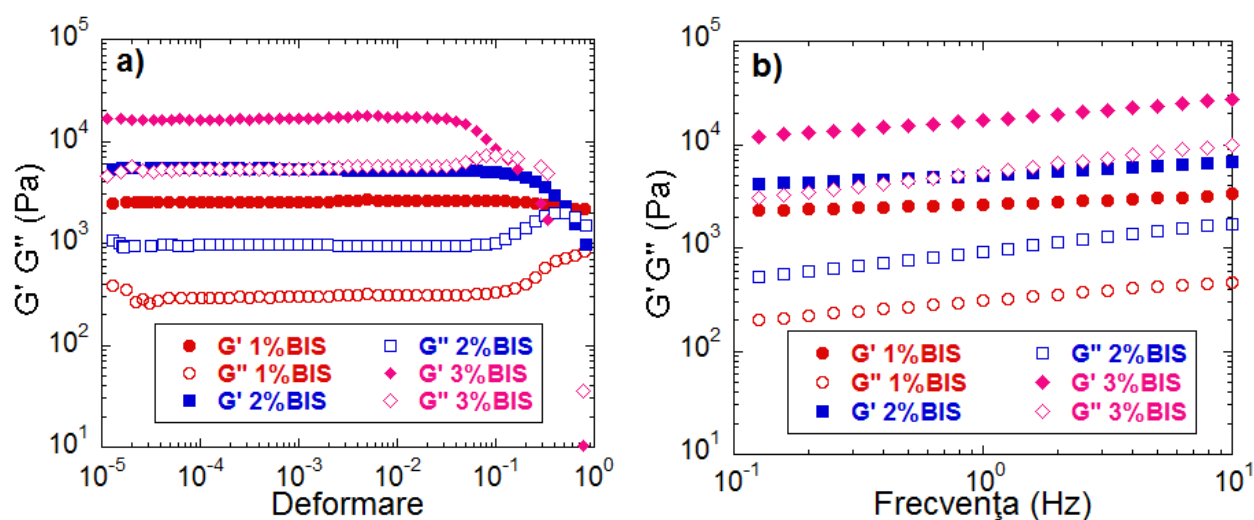


Figura 2.4 Influența concentrației de agent de reticulare asupra proprietăților viscoelastice ale hidrogelurilor PMAA: a) măsurători de baleiaj de amplitudine ; b) măsurători de baleiaj de frecvență. Compoziție hidrogel: BIS; 10% MAA față de masa întreagă de reacție; 0% MMT

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

Concentrația agentului de reticulare este una dintre cele mai importante metode de a controla densitatea de reticulare a unui hidrogel și ulterior abilitatea de se gonfla în apă. Într-adevăr, experimentele noastre au arătat că prin mărirea concentrației de BIS, gradul de umflare al hidrogelurilor a scăzut, indiferent de pH-ul mediului, urmare a unei densități de reticulare mai mari (Figura 2.5). Triplarea concentrației de BIS a determinat o reducere a GGe de doar 1,2 ori la pH 1,2 față de aproximativ 3,3 ori și 2,5 ori la pH 5,4 și respectiv 7,4. Comparativ cu hidrogelurile sintetizate la diverse concentrații de monomer, creșterea concentrației de BIS asupra GGe a avut o amploare relativ similară la pH 5,4 și 7,4, însă comportamentul a fost foarte diferit la pH acid, când triplarea concentrației de BIS a dus la o scădere nesemnificativă a GGe, comparativ cu o scădere de aproape 3 ori în cazul precedent. Această diferență la pH 1,2 este consecința diferenței mari dintre influența celor doi parametri asupra densității de reticulare: o creștere de 3 ori a concentrației monomerului a condus la o creștere de 4,5 a ρ_c comparativ cu doar o creștere de 1,5 ori pentru aceeași creștere a concentrației agentului de reticulare. Referitor la efectul pH-ului mediului, și în acest caz, așa cum era de așteptat, creșterea pH-ului a dus la o creștere a valorii GGe. De remarcat însă că, și din acest punct de vedere, cele două serii de hidrogeluri s-au comportat diferit. Și anume, în timp ce în cazul hidrogelurilor obținute la concentrații diferite de monomer raportul $R = (GGe \text{ la pH } 7,4) / (GGe \text{ la pH } 1,2)$ practic nu a depins de concentrația de monomer la sinteză ($R \approx 4$), în cazul modificării concentrației de agent de reticulare R , acest raport a scăzut cu creșterea cantității acestuia de la aproximativ 6 în cazul hidrogelului cu 1% BIS, la 4 și respectiv aproximativ 3 în cazul hidrogelurilor cu 2% BIS și 3% BIS.

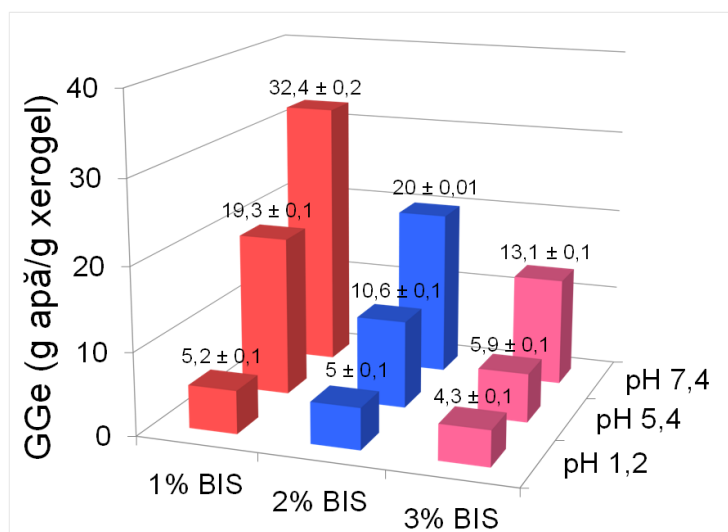


Figura 2.5 Efectul concentrației de agent de reticulare asupra gradului de umflare (72h) la diferite pH-uri (1,2; 5,4; 7,4). Rezultatele exprimă media valorilor $\pm$ erorile standard. Compoziția hidrogelului: BIS, 10% MAA față de masa întreagă, 0% MMT

2.3.3 Influența concentrației de agent de ranforsare

În cadrul acestui subcapitol a fost studiată influența concentrației agentului de ranforsare, care poate afecta comportamentul viscoelastic și de umflare al hidrogelului alături de concentrația de monomer și agent de reticulare. Au fost analizate hidrogeluri cu 10% monomer, concentrația de agent de reticulare fiind 2% raport molar față de monomer. Concentrațiile agentului de ranforsare investigate au fost 1%, 2%, 3% față de masa întreagă de hidrogel, respectiv 9,65%, 19,3%, 28,95% față de cantitatea de monomeri. Hidrogelurile compozite obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural prin analize FT-IR, TGA și XRD, pentru a pune în evidență prezența agentului de ranforsare și au fost determinate proprietățile reologice și absorbția de apă în soluții cu diverse valori ale pH-ului. De asemenea, a fost realizată analiza SEM pentru o probă reprezentativă.

Spectrele FT-IR ale xerogelurilor nanocompozite au conținut peakurile caracteristice vibrațiilor de întindere ale grupărilor Si-O-Si și Si-O-Al din MMT, confirmând astfel prezența acestuia în material (Figura 2.6). A fost observată de asemenea, creșterea intensității peakului caracteristic MMT-ului în concordanță cu cantitatea de agent de ranforsare introdusă la sinteză.

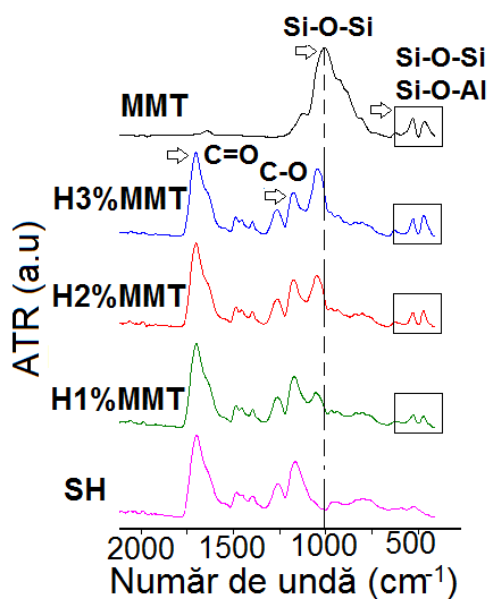


Figura 2.6 Spectrele FT-IR ale xerogelurilor compozite investigate și MMT.
SH: 10% MAA, 2% BIS față de MAA, 0% MMT

Difractogramele de raze X (XRD) obținute pentru compozitele studiate și MMT-ul pur sunt reprezentate în Figura 2.7. Analiza XRD a demonstrat obținerea de hidrogeluri (nano)compozite intercalate.

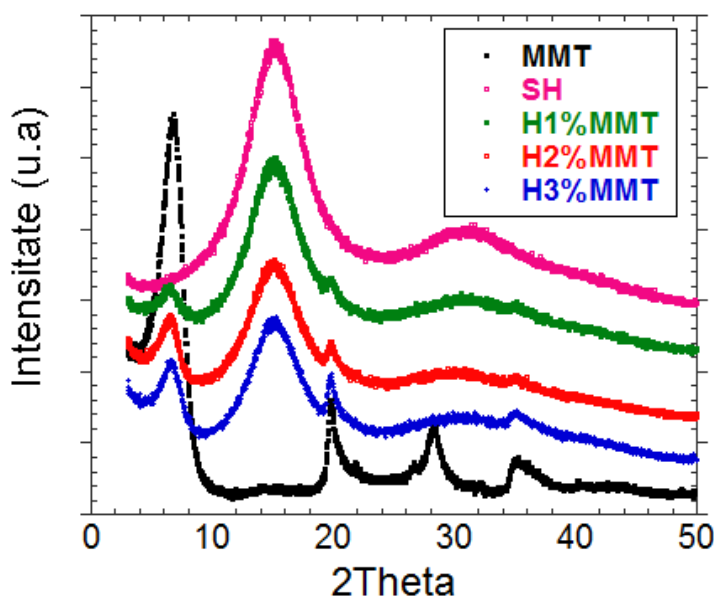


Figura 2.7 Difractogramele MMT-ului și ale xerogelurilor investigate. SH: 10% MAA, 2% BIS față de MAA, 0% MMT

Ca și în cazul hidrogelurilor neranforsate proprietățile viscoelastice au fost investigate imediat după sinteză. Măsurătorile de baleiaj de amplitudine (Figura 2.9a) au arătat faptul că și în cazul hidrogelurilor compozite proprietățile viscoelastice s-au păstrat constante pe un domeniu larg de deformare (10^{-5} - 10^{-1}), fără însă a se observa o diminuare apreciabilă a elasticității (îngustare LVER) odată cu creșterea cantității de MMT. Măsurătorile de baleiaj de frecvență (Figura 2.9b) au arătat că G' a fost mai mare decât G'' pe tot intervalul de frecvențe investigat, demonstrând astfel caracterul reticulat al hidrogelurilor.

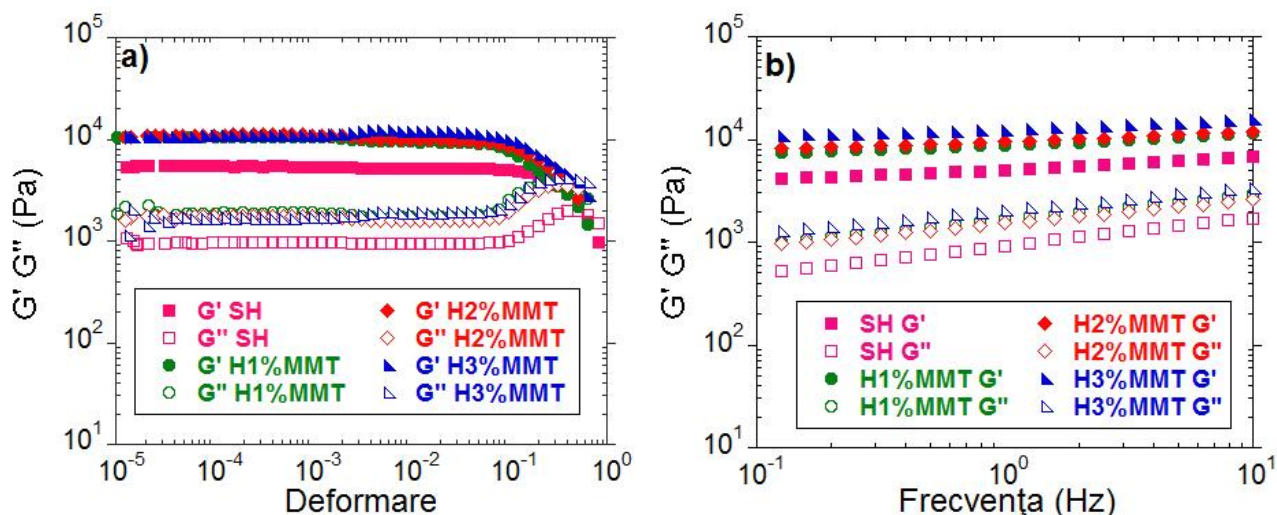


Figura 2.9 Influența agentului de ranforsare asupra proprietăților viscoelastice: a) măsurători de baleiaj de amplitudine ; b) măsurători de baleiaj de frecvență. SH: 10% MAA, 2% BIS față de MAA, 0% MMT

Introducerea de MMT în hidrogeluri a dus la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

acestora, fapt demonstrat de creșterea valorilor modulelor viscoelastice cu creșterea concentrației de argilă. Pentru o concentrație de 10% monomer, G' a fost de aproximativ 2 ori mai mare când s-a utilizat 3% MMT comparând cu hidrogelul neranforsat (Figura 2.9).

Totuși, triplarea cantității de agent de ranforsare în hidrogel (de la 1% la 3%) a dus la o creștere relativ modestă a G' , de aproximativ 1,5 ori (de la $8,8 \cdot 10^3$ până la $12,4 \cdot 10^3$ Pa), mult mai redusă comparativ creșterea G' la triplarea concentrației de monomer (≈ 30 ori) sau de agent de reticulare (≈ 6 ori), ceea ce pare să indice o interacție slabă între argilă și rețea în prezența apei deionizate.

Influența cantității de MMT asupra gradului de umflare al hidrogelurilor compozite a fost studiată în 3 medii de pH diferit la 1,2; 5,4; 7,4 (Figura 2.10). Rezultatele au arătat că și în cazul hidrogelurilor compozite gradul de umflare a crescut cu creșterea valorii pH-ului.

Creșterea concentrației de MMT la pH 5,4 și 7,4 a condus la creșterea absorbției de apă. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că gradul de reticulare al hidrogelului a fost influențat foarte puțin de prezența MMT-ului, în schimb, acesta, prin caracterul său bazic (soluția apoasă 2% MMT a avut pH=8,9) a condus la formarea în etapa de sinteză de grupări carboxilat în hidrogel, a căror proporție a fost mai mare la o concentrație mai mare de MMT. Rezultatele au arătat că, la pH puternic acid, creșterea concentrației de MMT a dus la o scădere ușoară a GGe (de 1,1 ori la triplarea concentrației de MMT), ca o consecință a creșterii densității de reticulare.

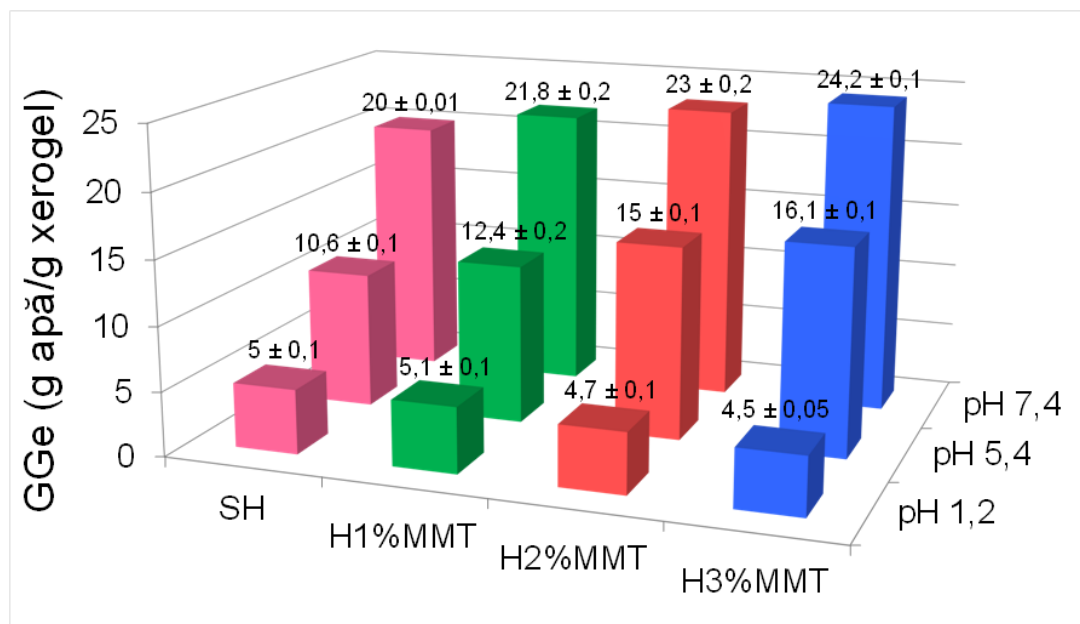


Figura 2.10 Efectul concentrației de agent de ranforsare asupra gradului de umflare (72h) la diferite pH-uri (1,2; 5,4; 7,4). Rezultatele exprimă media valorilor $\pm$ erorile standard.

SH: 10% MAA , 2% BIS față de MAA, 0% MMT.

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

Rezultatele au arătat că, dintre cei trei factori analizați, cel mai important efect asupra proprietăților viscoelastice l-a avut concentrația de monomer, a cărei triplare a dus la o creștere a G' de aproximativ 30 de ori, comparativ cu o creștere de doar 5 ori în cazul concentrației de BIS și de 1,5 ori la creșterea concentrației de MMT de la 1% la 3% (Figura 2.13).

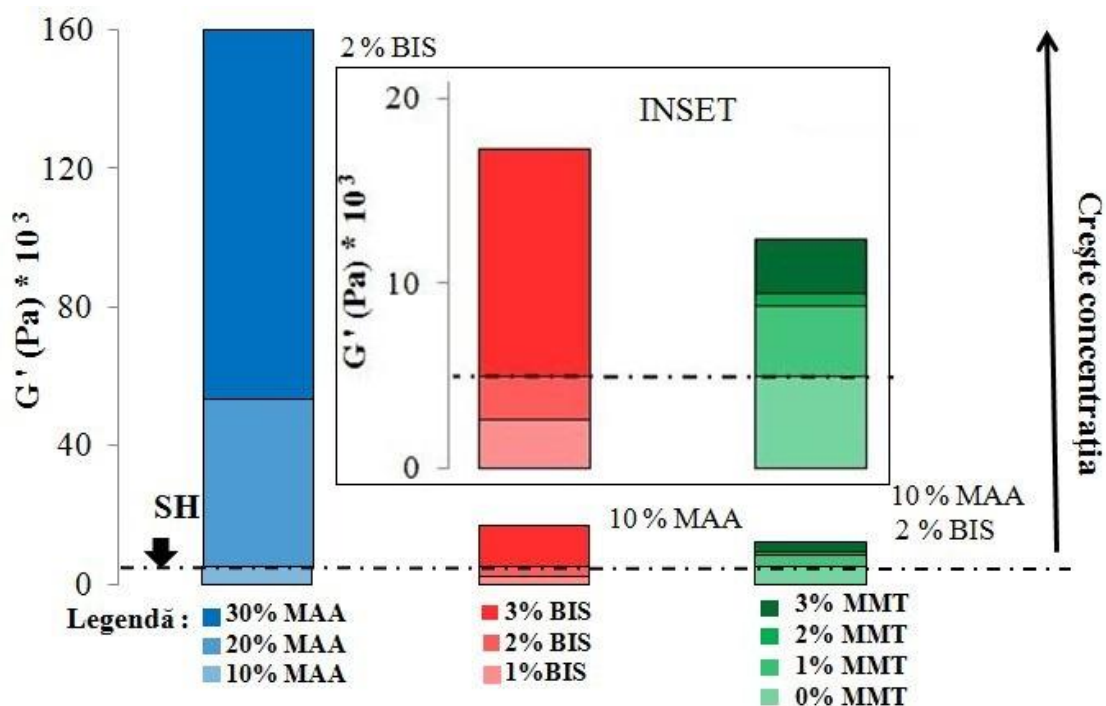


Figura 2.13 Influența comparativă a concentrațiilor de monomer, agent de reticulare, agent de ranforsare asupra proprietăților viscoelastice ale hidrogelurilor de PMAA

CAPITOLUL 3. Sinteza și caracterizarea unor noi hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

3.1 Hidrogeluri pe bază de poli(acid metacrilic) și montmorilonit modificat

Scopul acestui studiu a fost sintetizarea unor noi materiale pe bază de poli(acid metacrilic) și argila comercială Cloisite 93A hidrofobizată și evaluarea influenței argilei modificate asupra proprietăților fizico-chimice ale noilor hidrogeluri. A fost de asemenea investigată în vitro biocompatibilitatea acestor noi nanocompozite.

Materialele obținute au potențial de utilizare ca noi bioagenți, cu proprietăți mecanice sporite. Mai mult, introducerea argilelor cu grad înalt de hidrofobizare crează premisele obținerii de noi structuri de hidrogeluri nanocompozite cu comportament combinat hidrofil-hidrofob, necesar pentru eliberarea susținută a substanțelor polare/nepolare înglobate

simultan.

Profilele de umflare dependente de timp ale hidrogelurilor din apă deionizată sunt prezentate în Figura 3.1 unde a fost observat faptul că hidrogelurile ranforsate au prezentat un grad de umflare mai mare comparativ cu martorul.

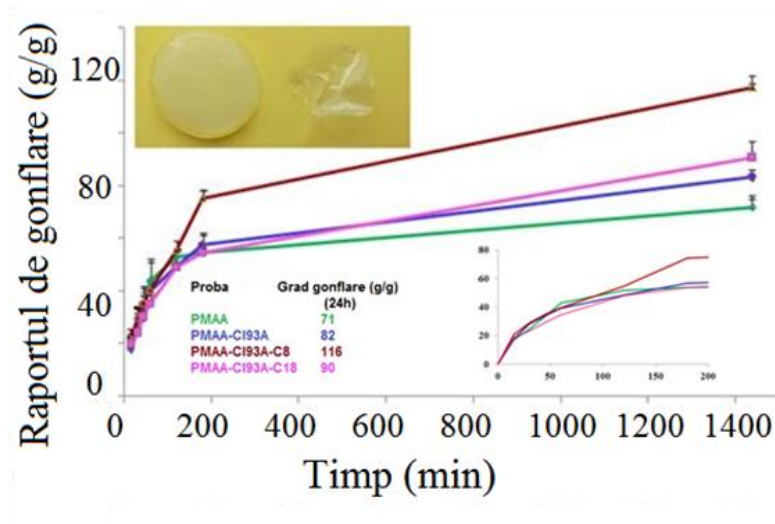


Figura 3.1 Profilele de umflare dependente de timp ale hidrogelurilor și aspectul hidrogelurilor, uscate și în stare gonflată

Comportamentul de dezumflare al probelor de hidrogel gonflate la echilibru a fost investigat prin analize TGA/DTG. Datele obținute indică o capacitate de restricționare a apei datorită prezenței straturilor de argilă care funcționează ca o barieră pentru fluxul de apă din rețelele de hidrogel (Figura 3.2).

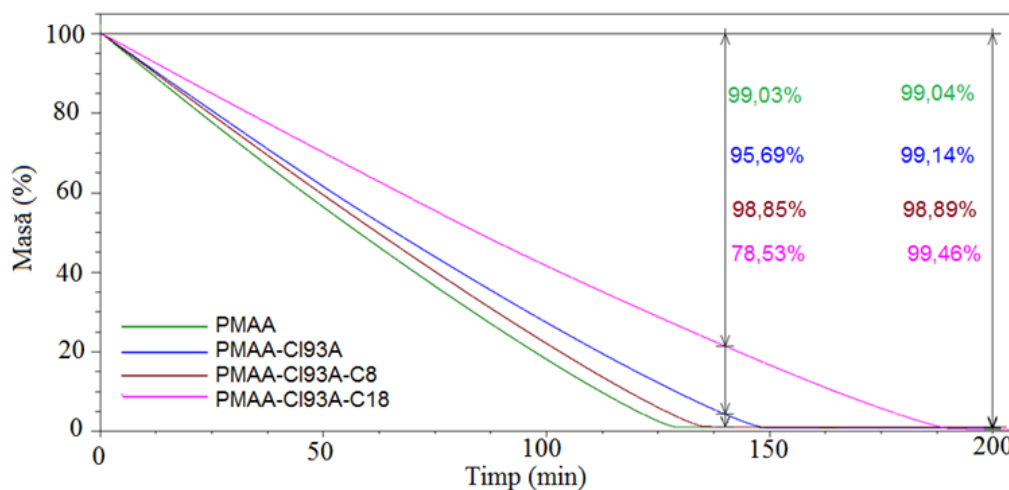


Figura 3.2 Pierdere masică a hidrogelurilor umflate la echilibru în funcție de timp măsurată la temperatura constantă (37°C)

Analiza FTIR ale hidrogelurilor nanocompozite investigate a demonstrat includerea argilelor în rețeau de hidrogel prin identificarea peakurilor caracteristice agenților de ranforsare, dar și că straturile de argilă au interacționat cu rețeaua PMAA.

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

Modulele de stocare G' și de pierdere G'' ale hidrogelurilor reticulate au fost reprezentate în funcție de frecvență în Figura 3.6. S-a putut observa faptul că adăugarea de umplutură anorganică a condus la creșterea modulului de stocare al hidrogelurilor compozite cu PMAA-Cl 93A-C8 și PMAA-Cl 93A-C18. Valorile modulului de stocare obținute au arătat că dintre hidrogelurile nanocompozite investigate, proba PMAA-Cl 93A-C18 a avut cea mai mare valoare.

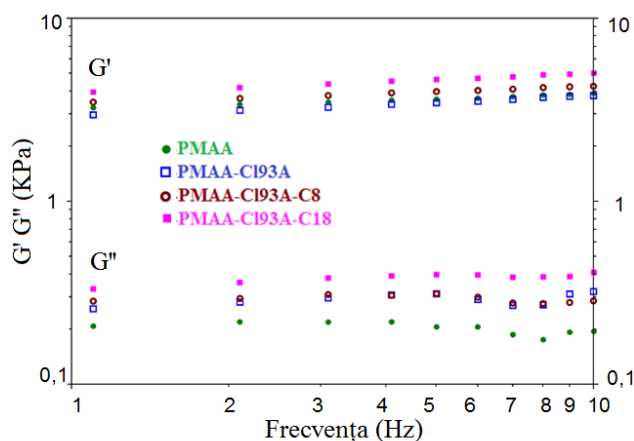


Figura 3.6 Rezultatele DMA obținute pentru hidrogelurile investigate

Analiza XRD a demonstrat obținerea de hidrogeluri compozite preponderent intercalate. Acest lucru a fost confirmat și prin analiza TEM unde argila Cl93A-C18 a putut fi vizualizată în imaginile TEM sub formă de straturi de argilă intercalate în interiorul polimerului. Mai mult, chiar dacă starea intercalată a predominat, au putut fi observate și unele straturi de argilă exfoliate în matricea polimerică (Figura 3.7).

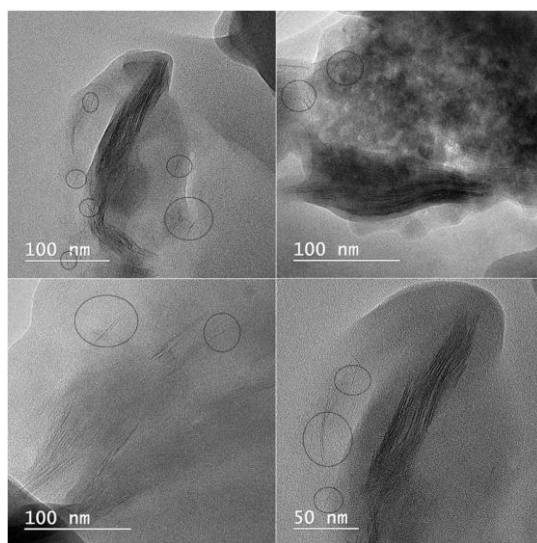


Figura 3.7 Imagini TEM pentru proba PMAA-Cloisite 93A-C18.

A fost analizat și efectul citotoxic al hidrogelurilor asupra viabilității celulelor normale

MDBK și tumorale HT-29. Activitatea metabolică a celulelor normale și tumorale nu a fost afectată de tratamentul direct cu hidrogelurile nanocompozite, proliferarea celulelor MDBK fiind intensificată față de control în special pentru hidrogelurile ranforsate cu argila Cl93A-C18. Investigația prin tehnica microscopică a confirmat rezultatele obținute prin metoda MTS și anume că sistemele PMAA-argilă testate nu au afectat viabilitatea și proliferarea celor două linii celulare după 24 și 48 de ore de tratament direct și că hidrogelurile obținute prezintă biocompatibilitate.

3.2 Hidrogeluri nanocompozite pe bază de poli(acid metacrilic) și Laponit XLG

Caracterul de noutate al capitolului de față constă în investigarea pentru prima dată a unor noi hidrogeluri pe bază de poli(acid metacrilic) și diferite concentrații de Laponit XLG.

Spectroscopia FT-IR a fost folosită pentru a demonstra prezența argilei în matricea hidrogelului și pentru a observa dacă există interacțiuni între componente. Spectrele tuturor hidrogelurilor au prezentat peakurile caracteristice grupării carboxilice (C=O 1692 cm^{-1} , C-O 1160 cm^{-1} , Figura 3.11a) din matricea de poli(acid metacrilic). În cazul hidrogelurilor compozite au fost identificate în plus peakurile caracteristice Laponitului la 970 cm^{-1} - caracteristic vibrației de întindere a legăturilor Si-O și Si-O-Si și 442 cm^{-1} - caracteristic vibrației de întindere pentru Mg-O , intensitatea acestora a crescut odată cu creșterea cantității de Laponit din hidrogel.

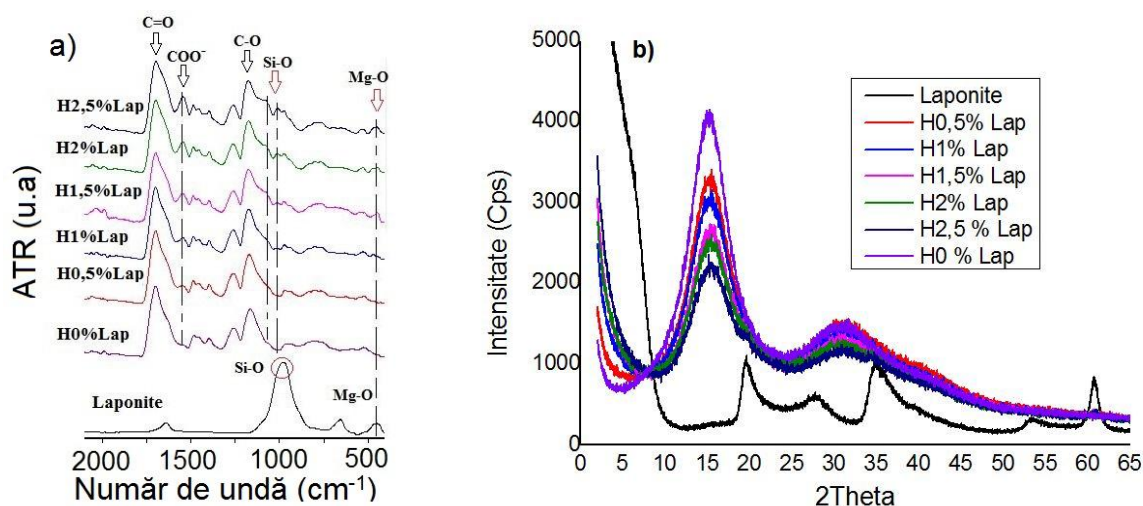


Figura 3.11 Spectrele FT-IR (a) și XRD (b) ale hidrogelurilor ranforsate cu diferite concentrații de Laponit XLG

Figura 3.11b, care prezintă spectrele obținute prin analiza XRD sugerează că au fost obținute hidrogeluri nanocompozite predominant exfoliate. Această supoziție este susținută de analiza TEM care a demonstrat că Laponitul a fost substanțial exfoliat și dispersat uniform în matricea polimerului (Figura 3.12).

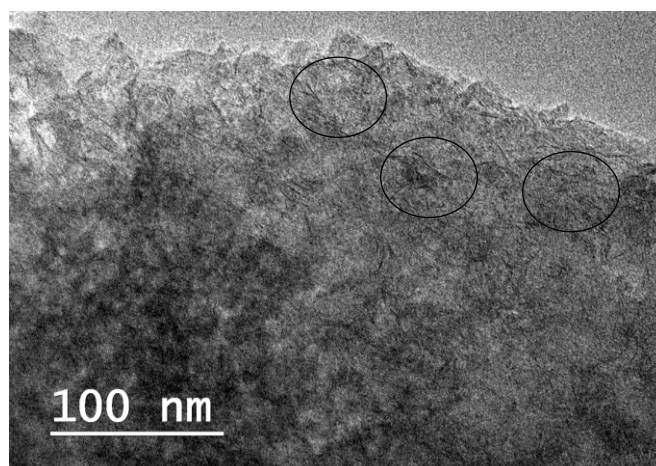


Figura 3.12 Imagine TEM pentru xerogelul ranforsat cu 2 % Laponit

Proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor au fost investigate imediat după sinteză, când gradul de umflare al hidrogelurilor a fost practic același în toate cazurile, putându-se astfel face o evaluare mai corectă a influenței cantității de Laponit. Astfel a fost observat faptul că G' a crescut odată cu creșterea concentrației de Laponit (Figura 3.15a), în timp ce, deși G'' a crescut, unghiul de pierderi a scăzut (Figura 3.15b), indicând că agentul de ranforsare a determinat o îmbunătățire în ceea ce privește caracterul elastic al hidrogelului. De asemenea, creșterea G^* (Figura 3.15b) și simultan a G' (Figura 3.15a) de circa 4 ori cu creșterea concentrației agentului de armare față de polimer de la cca 5% la 24% a indicat un efect clar de rigidizare/îmbunătățire a proprietăților mecanice ale hidrogelului sub acțiunea argilei.

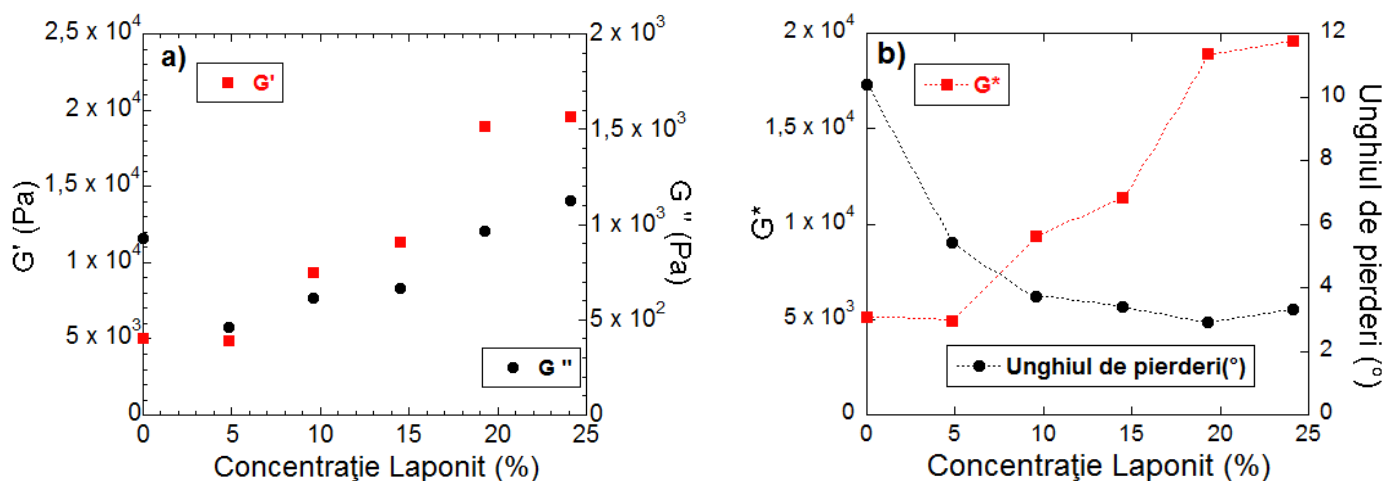


Figura 3.15 Dependența G' și G'' (a) și G^* (modul de forfecare complex) și unghiului de pierdere (b) la 1 Hz de concentrația de Laponit (măsurători de baleiaj de frecvență)

Abilitatea hidrogelurilor de a absorbi apă este decisivă pentru folosirea acestora ca

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

biomateriale, inclusiv drept suporturi pentru eliberare controlată de medicamente. În cadrul acestui studiu a fost investigată influența concentrației de Laponit asupra gradului de umflare al hidrogelurilor la trei valori diferite de pH (1,2; 5,4; 7,4). Gradul de umflare pentru toate hidrogelurile obținute a variat în funcție de pH în acord cu caracterul sensibil la pH al hidrogelurilor pe bază de PMAA, dar și în funcție de concentrația agentului de ranforsare utilizat. Gradul de umflare a crescut cu creșterea pH-ului mediului deoarece la un pH mai mare decât 5 grupările acide din hidrogel se ionizează, iar lanțurile polimerice se încarcă negativ (Figura 3.16). La pH=1,2, creșterea concentrației de Laponit a afectat foarte puțin gradul de umflare. La pH 5,4 și 7,4 gradul de umflare a crescut cu concentrația de Laponit din hidrogel, creșterea fiind mai abruptă la pH 5,4. Fenomenul se explică prin prezența în structura Laponitului a grupărilor bazice care în reacție cu grupările acide din polimer a dus la formarea de grupări anionice carboxilat suplimentare, ceea ce a determinat creșterea gradului de gonflare.

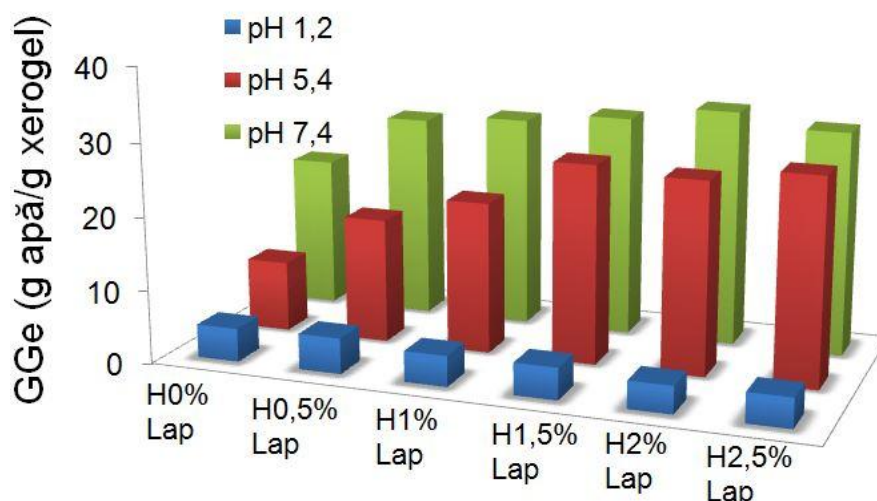


Figura 3.16 Variația gradului de umflare în funcție de concentrația de Laponit și pH-ul mediului de umflare

Proprietățile de eliberare ale hidrogelurilor au fost testate folosind un medicament model și anume cafeina. Prezența cafeinei în xerogeluri a fost demonstrată prin analize FTIR și EDAX.

Figura 3.20 prezintă cantitatea cumulată de medicament eliberată în timp. A fost observat faptul, că eliberarea de cafeină a avut loc rapid în ambele medii.

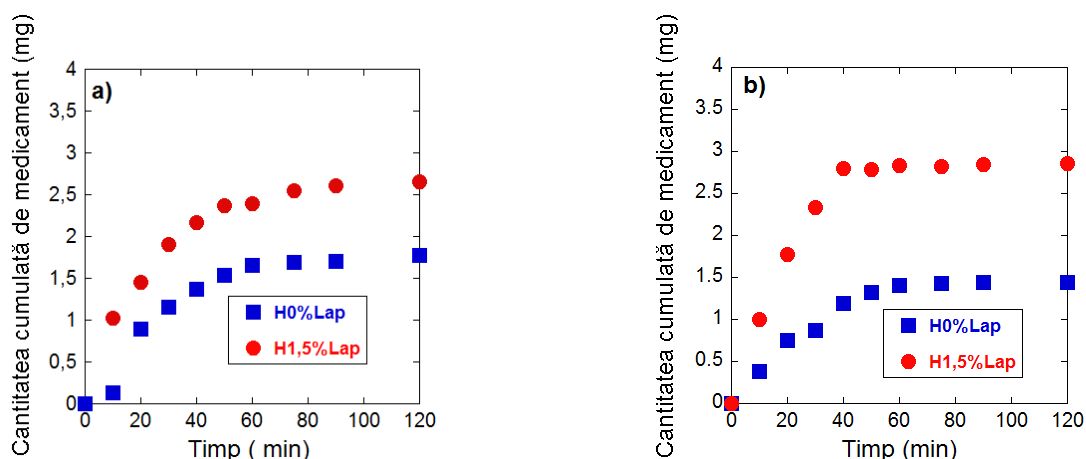


Figura 3.20 Eliberare cafeină a) pH 1,2 b) pH 7,4

Prin urmare, rezultatele au arătat că Laponitul nu a avut influență semnificativă asupra proprietăților de eliberare ale hidrogelurilor nanocompozite, în condițiile experimentale utilizate. În schimb, introducerea de Laponit a influențat considerabil cantitatea de medicament absorbită de către hidrogel, înglobând o cantitate mai mare de medicament comparativ cu martorul.

CAPITOLUL 4. Studiul comparativ al efectului câtorva agenți de ranforsare asupra proprietăților hidrogelurilor (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic)

Lucrarea de față a avut ca scop studiul comparativ al efectului mai multor agenți de ranforsare pe bază de siliciu (Laponit XLS, Laponit XLG, MMT și două mărci comerciale de nanoparticule de silice pirogenică ce diferă între ele în principal prin dimensiunea particulelor și potențialul zeta al dispersiei apoase de concentrație 1,5%), în corelație cu caracteristicile diferite ale acestora, asupra structurii și proprietăților de umflare, viscoelastice și depoluante ale unor hidrogeluri (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic). Din cele cunoscute de către noi, aceasta este prima raportare a unui astfel de studiu comparativ al influenței a diverși nanoagenți de armare, în particular de tip argilă și silice pirogenică, în corelație cu caracteristicile acestora, asupra proprietăților unor hidrogeluri, specific hidrogeluri reticulate pH-sensibile pe bază de poli(acid metacrilic). De asemenea, acest capitol prezintă pentru prima oară o comparație a proprietăților de absorbție față de coloranți cationici (albastru de metilen și cristal violet, întâlniți frecvent în apele reziduale provenite din industria plasticelor, industria textilă, industria alimentară, etc.) a unei matrici polimerice în funcție de agentul de ranforsare utilizat. Este de menționat că, deși hidrogelurile nanocompozite de poli(acid

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

metacrilic) armate cu silice pirogenă au fost deja raportate într-o lucrare anterioară, care însă analizează doar interacțiunile fizice ce apar în hidrogelul nanocompozit, capitoul de față prezintă în premieră caracterizarea extinsă a acestor hidrogeluri atât din punct de vedere structural, cât și al proprietăților reologice și de umflare. Rezultatele prezentate în această lucrare sunt utile la selectarea agentului de armare adecvat pentru un hidrogel (nano)compozit de poli(acid metacrilic) funcție de aplicația avută în vedere.

Hidrogelurile studiate au fost obținute prin polimerizare reticulantă a MAA cu BIS în soluție apoasă, în prezență de APS ca inițiator, utilizând diferiți agenți de ranforsare (argilele Laponit XLG, Laponit XLS și MMT și două tipuri de nanoparticule de silice pirogenica HDK și FS).

Datorită caracterului pH-sensibil al hidrogelurilor de PMAA, contactul acestora cu soluții apoase cu pH-uri diferite determină modificări ale grupărilor funcționale conținute care duc la un comportament de umflare diferit. Pentru a observa aceste modificări ale grupelor funcționale, hidrogelul martor și cele nanocompozite au fost supuse analizei FTIR după umflare în 3 medii de pH diferit (1,2; 5,4; 7,4), uscare și măcinare (Figura 4.2).

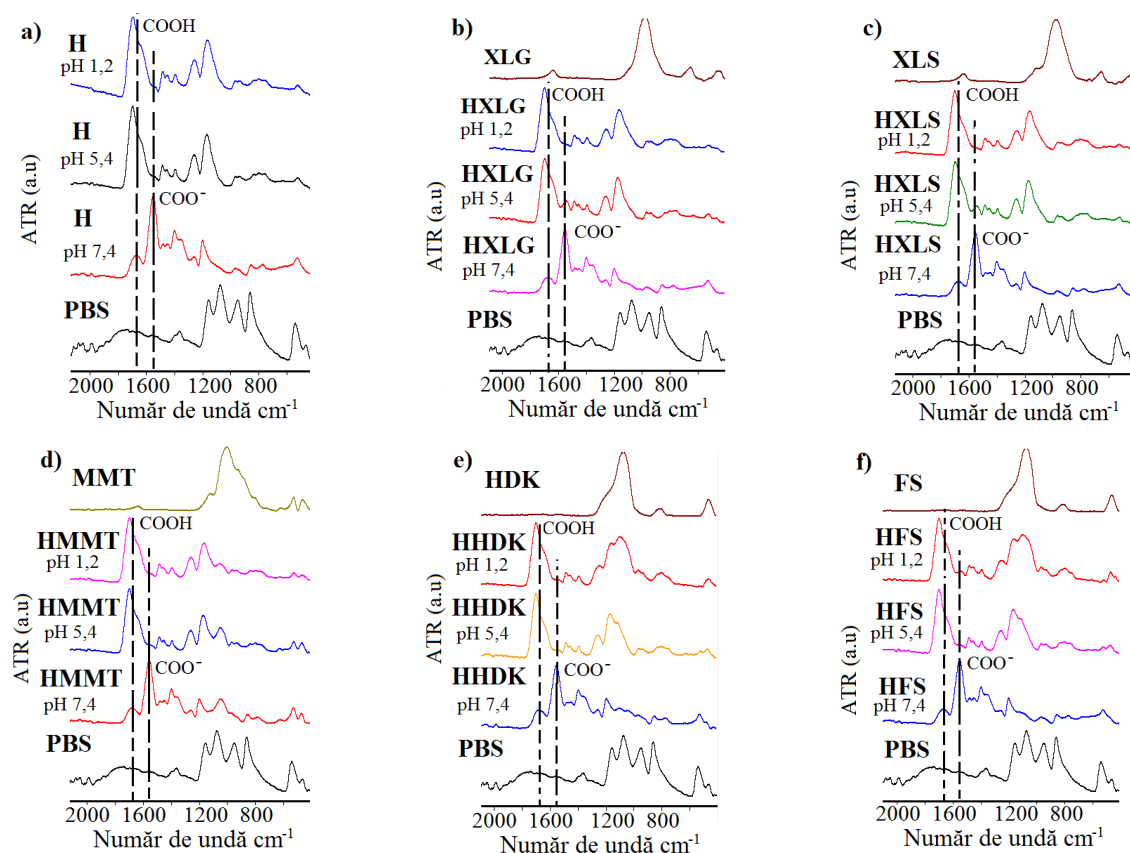


Figura 4.2 Spectrele hidrogelurilor (nano)compozite gonflăte în diferite medii de pH

Analizele au arătat prezența în cazul hidrogelurilor gonflăte la pH 7,4 a unui peak

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

caracteristic grupării carboxilat la 1537 cm^{-1} , simultan cu scăderea maximului --COOH de la 1650 cm^{-1} , explicabil prin caracterul bazic al mediului în care a fost realizată umflarea. Scăderea pH-ului mediului la valoarea 1,2, caracteristică unui mediu puternic acid, a condus la transformarea tuturor grupărilor --COO^- din hidrogel în grupări --COOH , fapt consemnat prin absența peakului grupării carboxilat din toate spectrele. La pH 5,4 doar spectrele corespunzătoare hidrogelurilor ranforsate cu cele două tipuri de Laponit au prezentat peakul caracteristic grupării COO^- , acest lucru datorându-se grupările bazice conținute de Laponit în structura acestuia. De asemenea a fost evidențiată în toate cazurile prezența agentului de ranforsare în matricea polimerică prin peakurile caracteristice legăturilor Si-O din componența acestuia.

Analiza XRD a demonstrat obținerea de hidrogeluri nanocompozite exfoliate în cazul hidrogelurilor ranforsate cu cele două tipuri de argilă Laponit (Figura 4.3a și b), hidrogeluri compozite intercalate în cazul celor ranforsate cu MMT (Figura 4.3c).

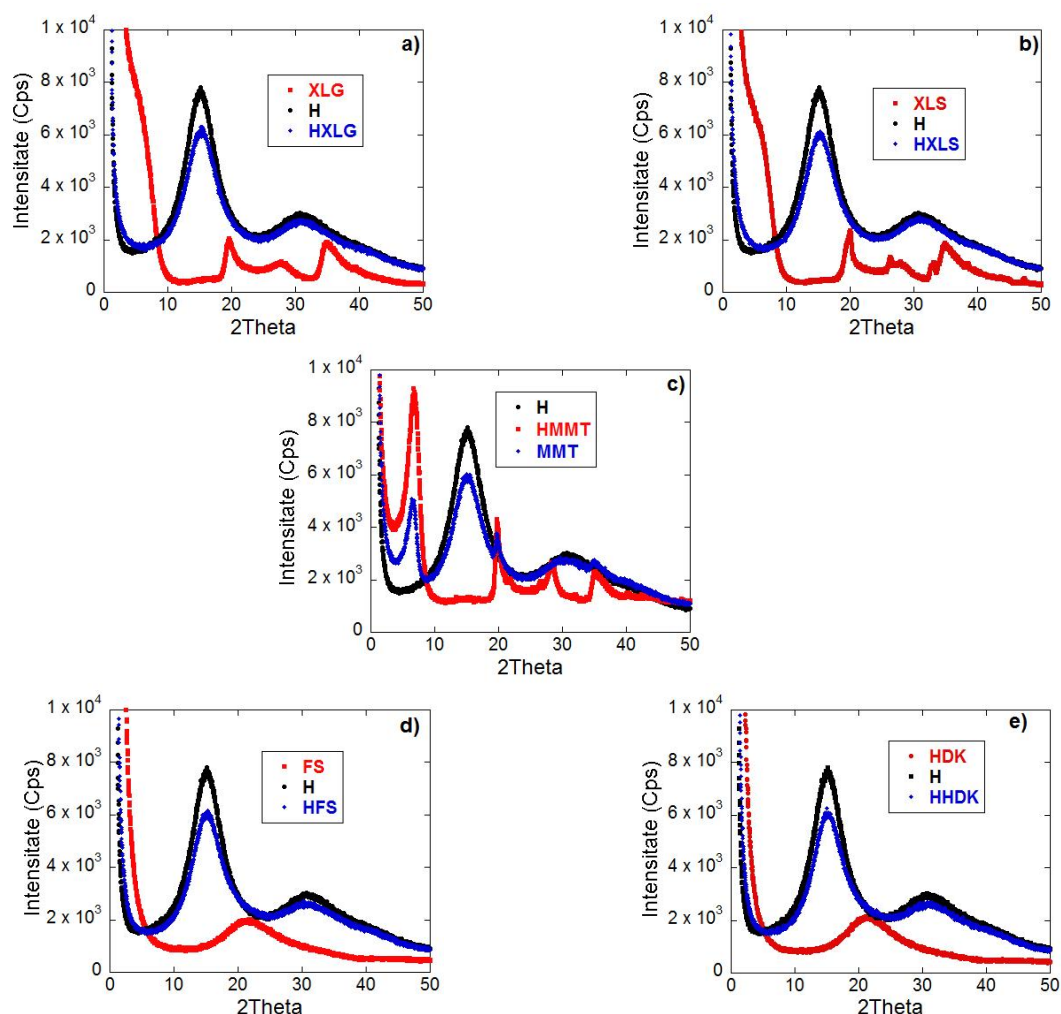


Figura 4.3 Spectrele XRD ale hidrogelurilor investigate și ale agenților de armare utilizați

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

În cazul hidrogelurilor ranforsate cu nanoparticule de silice a fost pus în evidență faptul că a existat o interacțiune puternică între componenta polimerică și componenta anorganică (Figura 4.3d și e). Analiza XRD a fost confirmată de analiza TEM.

Studiile de umflare au evidențiat faptul că la pH acid echilibrul de umflare a fost atins în mai puțin de 200 de minute, iar la pH slab bazic în circa 500-1000 min. De asemenea odată cu creșterea pH-ului mediului de umflare, gradul de umflare la echilibru a crescut datorită formării unui număr sporit de grupări ionizate în hidrogel. În ceea ce privește efectul agenților de armare asupra GGe, acesta a depins atât de natura agentului de armare, cât și de pH-ul mediului de umflare. Astfel, la pH puternic acid (pH 1,2), hidrogelurile ranforsate au prezentat un GGe mai mic comparativ cu martorul datorită efectului ușor reticulant al agenților de ranforsare asupra matricii polimerice. La pH 5,4 GGe a înregistrat o creștere semnificativă pentru toate probele creșterea cea mai accentuată s-a produs în cazul hidrogelurilor sintetizate în prezență de Laponit XLS și XLG. La acest pH, gradul de umflare al hidrogelurilor compozite cu conținut de silice pirogenă a fost mai mic decât cel al hidrogelului martor ca urmare a efectului reticulant al particulelor. La pH 7,4, în mod surprinzător, GGe al hidrogelurilor armate cu silice pirogenă au depășit gradele de umflare la echilibru datorită grupelor funcționale Si-OH din structura acestora care la acest pH s-au ionizat (Figura 4.9).

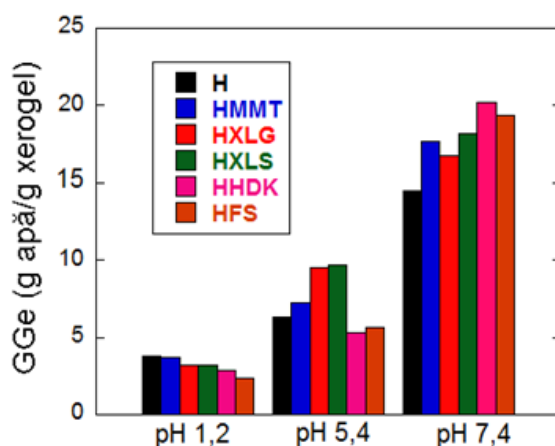


Figura 4.9 Grad de umflare la echilibru în cele 3 medii de pH diferit

Măsurătorile de baleiaj de frecvență au confirmat în toate cazurile caracterul reticulat al hidrogelurilor prin evidențierea lui G' mai mare ca G'' pe tot intervalul investigat. De asemenea măsurătorile reologice au demonstrat că introducerea agenților de ranforsare a determinat o îmbunătățire a proprietăților mecanice (creștere G') comparativ cu hidrogelul martor, la un grad de umflare aproximativ constant (hidrogeluri inițiale). Măsurătorile reologice asupra hidrogelurilor gonflate la echilibru în apă deionizată (pH 5,4) au arătat, așa

cum era de așteptat, o scădere a lui G' din cauza creșterii gradului de umflare. O altă concluzie a fost aceea că în stare umflată hidrogelurile ranforsate cu silice pirogenică au prezentat cele mai bune proprietăți mecanice (Figura 4.14).

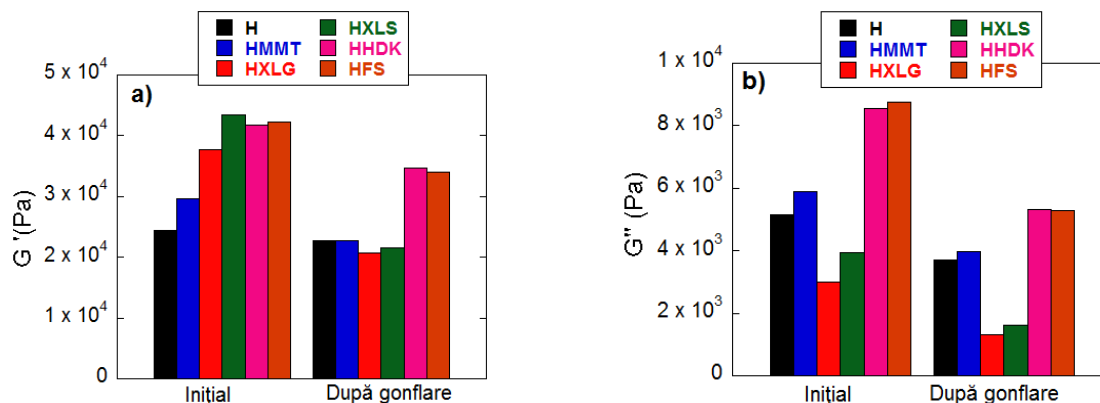


Figura 4.14 Valorile lui G' (a) și G'' (b) la frecvența de 1 Hz în funcție de natura agentului de armare în cazul hidrogelurilor în stare inițială și respectiv gonflate la echilibru. Măsurători de reologie de baleiaj de frecvență.

Hidrogeluri tari au fost obținute doar în cazul XLG și XLS ca agenți de armare, când valorile $\tan \delta$ au fost mai mici ca 0,1 atât în stare inițială cât și în stare gonflată (Figura 4.15).

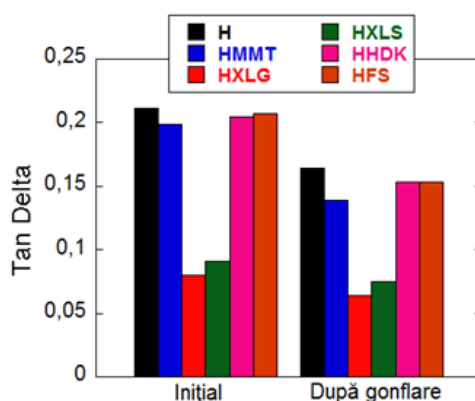


Figura 4.15 Valorile factorului de pierdere la 1 Hz al hidrogelurilor investigate, atât în stare inițială cât și gonflate la pH 5,4

Au fost investigate de asemenea proprietățile de absorbție ale hidrogelurilor compozite sintetizate pentru albastru de metilen și cristal violet, utilizați ca modele de coloranți bazici (cationici). Studiul absorbției coloranților de către hidrogelurile (nano)compozite a arătat rezultate similare în cazul ambilor coloranți, însă comportamentul hidrogelurilor a fost diferit. Astfel, HXLS a arătat cea mai mare viteză de absorbție a coloranților dintre toate hidrogelurile, acesta absorbind practic întreaga cantitate de colorant din soluție în mai puțin de 30 minute (Figura 4.17), performanță ce nu a fost atinsă de celelalte hidrogeluri nici după 30 de ore. Cea mai scăzută viteză de absorbție în ambele cazuri a prezentat-o hidrogelul

martor, ceea ce a demonstrat contribuția agentului de armare, directă și indirectă la fenomenul de absorbție.

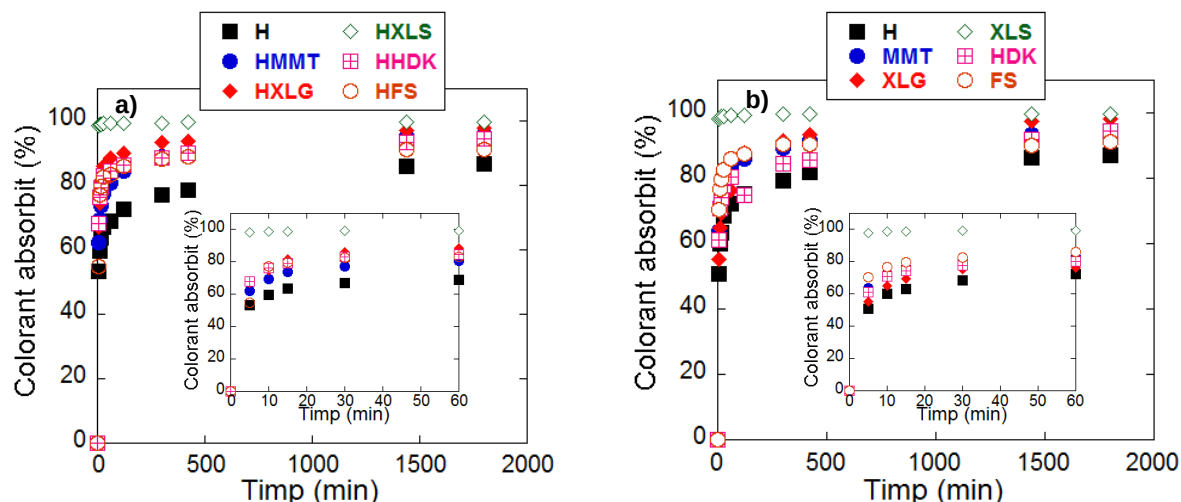


Figura 4.17 Variația în timp a procentului de colorant absorbit de către hidrogelurile (nano)compozite : a) albastru de metilen; b) cristal violet

Concluzii generale și contribuții originale

Concluzii generale

Teza de doctorat și-a propus atât investigarea comparativă a unor parametri (concentrație de monomer/agent de reticulare/agent de armare, natură agent de armare) asupra proprietăților hidrogelurilor de poli(acid metacrilic), cât și dezvoltarea și caracterizarea unor noi hidrogeluri (nano)compozite de acest tip sensibile la pH, ce prezintă proprietăți fizico-chimice și mecanice îmbunătățite cu potențiale aplicații în medicină (eliberare controlată de medicament) și tratarea apelor poluate cu coloranți. În acest scop au fost urmărite trei mari direcții de cercetare:

1. Studiul comparativ al parametrilor ce influențează absorbția de apă și proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic).

Studiile realizate în cadrul acestei direcții de cercetare au condus la următoarele concluzii:

- ✓ Creșterea concentrației de monomer/agent de reticulare/agent de ranforsare a îmbunătățit proprietățile viscoelastice;
- ✓ Cel mai important efect asupra proprietăților viscoelastice l-a avut concentrația de monomer, triplarea acesteia ducând la o creștere a G' de aproximativ 30 de ori, comparativ cu o creștere de doar 5 ori obținută în cazul concentrației de BIS și de 1,5 ori la creșterea concentrației de MMT;
- ✓ Creșterea concentrației de monomer de la 10% la 30% față de masa totală sau a

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

agentului de reticulare de la 1% la 3% molar față de monomer a condus la scăderea absorbției de apă a hidrogelurilor datorită creșterii gradului de reticulare;

- ✓ Prezența MMT-ului în matricea de hidrogel a condus la un comportament diferit de umflare în funcție de pH ul mediului, astfel încât la pH 1,2 hidrogelurile ranforsate cu MMT au prezent un grad de umflare puțin mai mic față de martor, în timp ce la pH 5,4 și 7,4 gradul de umflare al hidrogelurilor ranforsate cu MMT a crescut odată cu creșterea concentrației de MMT;
- ✓ Sinteza hidrogelului în prezență de MMT a condus la obținerea de hidrogeluri compozite intercalate.

2. *Sinteza și caracterizarea unor noi hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)*

În cadrul acestei direcții de cercetare au fost studiate hidrogeluri compozite pe bază de poli(acid metacrilic) ranforsate cu argila comercială Cl93A (montmorilonit organomodificat cu sulfat acid de metil-di(seu hidrogenat) amoniu) ca atare, și modificată cu octil dimetilmtoxisilan (Cl93A-C8) sau octadecil dimetilmtoxisilan (Cl93A-C18) (subcapitolul 3.1) și respectiv hidrogeluri compozite pe bază de poli(acid metacrilic) ranforsate cu concentrații diferite de argila sintetică Laponit XLG (subcapitolul 3.2).

Studiile realizate în cadrul acestei direcții de cercetare au condus la următoarele concluzii:

- ✓ Argila comercială Cl93A hidrofobizată a încetinit procesul de eliberare a apei din rețeaua de hidrogel;
- ✓ Proprietățile mecanice au fost îmbunătățite prin introducerea argilelor în matricea polimerică;
- ✓ Hidrogelurile nanocompozite obținute pe bază de PMAA și Cl93A au prezentat o bună biocompatibilitate;
- ✓ Au fost obținute hidrogeluri nanocompozite exfoliate sau intercalate în funcție de tipul de argilă folosită în sinteză, Laponit XLG generând obținerea unor structuri exfoliate, iar argila comercială Cl93A a condus la obținerea de structuri intercalate;
- ✓ Proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor pe bază de PMAA cu adaos de Laponit XLG au crescut proporțional cu creșterea concentrației de agent de ranforsare;
- ✓ La pH 1,2 creșterea concentrației de Laponit a afectat foarte puțin gradul de

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

umflare, în timp ce la pH 5,4 și 7,4 gradul de umflare a crescut cu concentrația de Laponit din hidrogel datorită grupărilor bazice prezente în structura Laponitului ce au condus la formarea de grupări carboxilat în matricea hidrogelului;

- ✓ Introducerea Laponitului în matricea de PMAA a condus la reținerea unei cantități mai mari de medicament comparativ cu hidrogelul martor datorită gradului de umflare mai mare al hidrogelului nanocompozit, fără a avea totuși un efect de încetinire a procesului de eliberare.

3. *Studiul influenței naturii agentului de armare asupra proprietăților hidrogelurilor (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)*

În cadrul acestei direcții de cercetare au fost studiate hidrogeluri (nano)compozite pe bază de poli(acid metacrilic) și diferiți agenți de ranforsare pe bază de siliciu (Laponit XLG/XLS, montmorilonit, silice pirogenică HDK/FS) și a fost studiat comparativ efectul acestora asupra proprietăților hidrogelurilor sintetizate.

Studiile realizate au condus la următoarele concluzii:

- ✓ Structura hidrogelurilor sintetizate a fost influențată de pH-ul dispersiilor apoase ale agenților de ranforsare utilizați și de pH-ul mediului de umflare folosit;
- ✓ Au fost obținute hidrogeluri nanocompozite exfoliate sau intercalate în funcție de tipul de argilă folosită în sinteză: argilele Laponit XLS și XLG au generat obținerea unor structuri exfoliate, iar argila MMT a condus la obținerea unor structuri intercalate;
- ✓ Gradul de umflare a fost influențat de pH-ul dispersiei apoase a agentului de armare utilizat și de exfolierea accentuată sau mai puțin accentuată a agentului de armare în apă;
- ✓ La un pH puternic acid hidrogelurile sintetizate au prezentat un grad de umflare mai mic în comparație cu martorul datorită interacțiunii agenților de ranforsare cu matricea polimerică;
- ✓ La pH 5,4 gradul de umflare a crescut în ordinea $\text{HHDK} \approx \text{HFS} < \text{H} < \text{HMMT} < \text{HXLS} \approx \text{HXLG}$ fiind influențat de pH-ul bazic al dispersiilor apoase de Laponit XLG, Laponit XLS și MMT și de dispersarea mai bună în apă a XLG și XLS comparativ cu MMT;
- ✓ La pH 7,4 gradul de umflare a crescut masiv pentru toate hidrogelurile sintetizate datorită formării unui număr sporit de grupări ionizate în

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

hidrogel indiferent de agentul de ranforsare utilizat;

- ✓ La pH 7.4 gradul de umflare a crescut în ordinea $H < HXLG < HMMT \approx HXLS < HFS < HHDK$, cel mai mare grad de umflare obținându-se în cazul hidrogelurilor ranforsate cu silice pirogenică datorită ionizării grupelor funcționale Si-OH din structura silicei;
- ✓ Echilibrul de umflare a fost atins mult mai rapid în mediu puternic acid și slab acid (>200 min) în comparație cu mediul slab bazic (500-1000 min);
- ✓ Proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor pe bază de PMAA și diferiți agenți de ranforsare au crescut în stare inițială comparativ cu matorul indiferent de agentul de armare utilizat astfel: $G'(H) < G'(HMMT) < G'(HXLG) < G'(HXLS) \approx G'(HHDK) \approx G'(HFS)$, iar în stare gonflată ordinea a fost: $G'(HXLG) \approx G'(HXLS) < G'(H) \approx G'(HMMT) < G'(HFS) \approx G'(HHDK)$;
- ✓ În cazul hidrogelurilor ranforsate cu Laponit XLS și XLG au fost obținute hidrogeluri nanocompozite tari;
- ✓ Activitatea depoluantă a hidrogelurilor studiate s-a exercitat printr-un proces de absorbție a coloranților investigați și nu prin unul de adsorbție;
- ✓ Toate hidrogelurile (nano)compozite sintetizate au prezentat o capacitate de absorbție mai ridicată în comparație cu matorul;
- ✓ Hidrogelul ranforsat cu Laponit XLS a prezentat cea mai mare viteză de absorbție a coloranților, cel mai probabil datorită faptului că Laponit XLS este modificat cu pirofosfat tetrasodic;
- ✓ Acest studiu a demonstrat importanța alegerii agentului de ranforsare pentru obținerea unor hidrogeluri cu proprietăți adecvate (umflare, absorbante/depoluante, viscoelastice) în funcție de aplicația urmărită.

Contribuții originale

Obiectivul general al acestei teze de doctorat a fost studiul hidrogelurilor (nano) compozite cu rețea de poli(acid metacrilic) în prezență de diferiți agenți de ranforsare, cu potențial de utilizare pentru eliberarea controlată de medicamente sau pentru absorbție de coloranți. În continuare sunt prezentate o serie de elemente de originalitate din cadrul acestei teze de doctorat:

Hidrogeluri (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic)

1. Investigarea comparativă a efectului concentrației de monomer, agent de reticulare și agent de ranforsare asupra absorbției de apă și a proprietăților viscoelastice ale hidrogelurilor pe bază de poli(acid metacrilic);
2. Evidențierea faptului că, dintre parametri studiați, cel ce influențează cel mai mult proprietățile viscoelastice ale hidrogelurilor este concentrația de monomer;
3. Obținerea și caracterizarea unor noi hidrogeluri pe bază de PMAA și argila Cl93A/Cl93A modificată hidrofob;
4. Demonstrarea capacității argilei Cl93A modificate hidrofob de a încetini procesul de eliberare a apei din rețeaua de hidrogel;
5. Evidențierea caracterului biocompatibil ale hidrogelurilor pe bază de PMAA și Cl93A;
6. Studiul structurii și proprietăților viscoelastice și de umflare ale unor noi hidrogeluri nanocompozite PMAA - Laponit XLG;
7. Demonstrarea obținerii de hidrogeluri nanocompozite exfoliate pe bază de Laponit XLG cu proprietăți viscoelastice îmbunătățite;
8. Studiul comparativ al efectului a diverși nanoagenți de armare pe bază de siliciu asupra proprietăților hidrogelurilor (nano)compozite cu rețea de poli(acid metacrilic);
9. Demonstrarea faptului că atât proprietățile viscoelastice și gradul de umflare al hidrogelurilor, cât și absorbția coloranților, au fost influențate de tipul de agent de ranforsare utilizat prin caracteristicile acestuia;
10. Prezentarea în premieră a proprietăților structurale, reologice și de umflare ale hidrogelurilor pe bază de PMAA și nanoparticule de silice pirogenică;
11. Evidențierea faptului că cel mai pronunțat efect asupra proprietăților viscoelastice și a densității de reticulare a hidrogelurilor dintre toți agenții de ranforsare utilizați, au avut-o nanoparticulele de silice pirogenică;
12. Compararea proprietăților de absorbție față de coloranți cationici a unei matrici polimerice în funcție de agentul de ranforsare utilizat;
13. Demonstrarea faptului că natura agentului de armare influențează semnificativ proprietățile de absorbție ale hidrogelurilor cu rețea de PMAA.

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele tezei de doctorat au fost diseminate prin prezentarea la 7 conferințe și

simpozioane internaționale și prin publicarea/trimiterea spre publicare a 4 articole în reviste cotate ISI. Lista publicațiilor și participărilor la conferințe este prezentată în Anexa 1.

Publicații

1. R. Ianchis; **C.M. Ninciuleanu***; C. Gifu; E. Alexandrescu; R. Somoghi; A. Gabor; S. Preda; C.L. Nistor; S. Nitu; C. Petcu; M. Icriverzi; P. Florian; A. Roseanu. Novel Hydrogel-Advanced Modified Clay Nanocomposites as Possible Vehicles for Drug Delivery and Controlled Release. *Nanomaterials* **2017**, 7, 443.(FI₂₀₂₁= 5,076)
2. **C.M. Ninciuleanu**; R. Ianchis; E. Alexandrescu.; C. Mihaescu; B. Trica; C. Scamoroscenco; C.L. Nistor; C. Petcu; S. Preda; M. Teodorescu. Nanocomposite hydrogels based on poly(methacrylic acid) and Laponit XLG, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, **2021**, 83 (1), 43-57 (FI₂₀₂₁=0)
3. **C.M. Ninciuleanu**; R. Ianchiș; E. Alexandrescu; C. Mihăescu; C. Scamoroscenco; C.L. Nistor; S. Preda; C. Petcu; M. Teodorescu. The Effects of Monomer, Crosslinking Agent, and Filler Concentrations on the Viscoelastic and Swelling Properties of Poly(Methacrylic Acid) Hydrogels: A Comparison. *Materials* **2021**, 18 (FI₂₀₂₁=3,623)
4. **C. M. Ninciuleanu**; R. Ianchiș; E. Alexandrescu; C. I. Mihăescu; S. Burlacu; B. Trică; C. L. Nistor; S. Preda; C. Scamoroscenco; C. Gîfu; C. Petcu; M. Teodorescu. Adjusting the properties of poly(methacrylic acid) (nano)composite hydrogels by means of the filler. –în curs de evaluare pentru publicare

Comunicări

1. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, C. Gifu, E. Alexandrescu, R. Gabor, C. Nistor, S. Nitu, C. Petcu., B. Trica, S. Preda, „A new nanocomposite hydrogel vehicle for the treatment of gastrointestinal cancer”, Priorities of Chemistry for a Sustainable Development - PRIOCHEM XIV ed., Bucharest, Romania, 10-12 October (2018)
2. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, C. Gifu, E. Alexandrescu, S. Preda, C. Scamoroscenco, C.L. Nistor, C. Mihaescu, C. Petcu, M. Teodorescu, "Poly(methacrylic acid) nanocomposite hydrogels", 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Târgoviște, Romania, 8-11 May (2019)
3. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, E. Alexandrescu, B. Trica, S. Preda, C. Scamoroscenco, C. Mihaescu, C.L. Nistor, C. Petcu, M. Teodorescu, "Composite Hydrogels Based on Poly(methacrylic Acid) Reinforced with Laponite Inorganic Filler", Priorities of Chemistry for a Sustainable Development - PRIOCHEM XV ed., Bucharest, Romania, 30 October - 1 November (2019)
4. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, C.L. Nistor, C. Scamoroscenco, C. Mihaescu, E. Alexandrescu, C. Petcu, M. Teodorescu, Preliminary Studies for Obtaining a New Nanocomposite Hydrogel Platform as an Anti-Exercise Induced Fatigue Dietary Supplement, Early Career Scientists - NATO's STO Bucharest (2019)
5. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, C.L. Nistor, C. Scamoroscenco, C. Mihaescu, E. Alexandrescu, B. Trica, C. Petcu, S. Preda, M. Teodorescu, "Composite Materials Based on Poly(methacrylic) Acid and Three Different Fillers", 3rd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMAT, Bucharest, Romania, 29-30 October (2020).
6. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, E. Alexandrescu, C. Mihaescu, S. Preda, C.

Scomorosenco, S. Burlacu, C.L. Nistor, C. Petcu, M. Teodorescu, „Poly(methacrylic acid) Composite Hydrogels With Potential Uses as Devices in Medical and Environmental Protection Fields” Nanotechnology and Nanoscience, Malvern, USA 25-26 January 2021.

7. **C.M. Ninciuleanu**, R. Ianchis, E. Alexandrescu, C. Mihaescu, B. Trica, C. Scomorosenco, C. Nistor, S. Burlacu, C. Gîfu, C. Petcu, Silviu Preda, M. Teodorescu, „Composite hydrogels with potential use in dyes removal”, Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering – NanoBioMat, Bucharest, Romania 25-27 November (2021)-**best paper award**