

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

FACULTATEA DE FIZICĂ

Udrescu Luciana-Gabriela

Proprietăți fizice ale unor materiale polimerice și macromoleculare de interes biomedical

Rezumatul Tezei de Doctorat

Conducător științific **Prof. dr. Todica Mihai**

Cluj-Napoca 2012

Cuprins

Introducere	2
1. Membrane polimerice	4
2. Metode de studiu și aparatura folosită	
2.1 Spectroscopia UV-VIS	12
2.2 Spectroscopia Raman	16
2.3 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	20
2.4 Difracția de raze X	23
3. Sisteme studiate și rezultate experimentale	
3.1 Tacrolimus	29
3.1.1 Efectul acțiunii aerului	30
3.1.2 Efectul expunerii UV	32
3.1.3 Efectul dopării cu TiO ₂	34
3.2 Membrane pe bază de PVA	39
3.2.1 Membrane de PVA nedopate	43
3.2.2 Membrane de PVA dopate cu TiO_2	58
3.2.3 Membrane de PVA dopate cu AgNPs	69
3.2.4 Efectul solventului asupra membranelor de PVA	77
3.2.5 Măsurători electrice pe membranele de PVA	85
4. Concluzii	94
Bibliografie	96

<u>Cuvinte cheie</u>: membrane polimerice, tacrolimus, alcool polivinilic, spectroscopie Raman, spectroscopie UV-VIS, iradiere gamma, iradiere UV.

INTRODUCERE

În cursul evoluției civilizației umane, oamenii au folosit diferite tipuri de materiale pentru diverse scopuri. Oamenii au utilizat polimerii naturali fără a realiza "natura" polimerică a acestora; una dintre aceste substanțe polimerice fiind cauciucul natural care provine de la arborele de cauciuc cunoscut sub numele de hevea brasiliensis.

La mijlocul secolului al XIX-lea, chimiștii au sintetizat substanțele polimerice, dar lipsea o exactă înțelegere a structurii moleculare. În 1920, Staudinger a arătat că polimerii sunt molecule care conțin unități elementare denumite "monomeri", bazate pe legături covalente. Ulterior, a reușit sinteza pentru o largă varietate de substanțe polimerice. În scurt timp s-a dezvoltat rapid sinteza polimerilor, în special în perioada aniilor 1930-1960. Kuhn, Flory, Huggins, Stockmayer și alții au dezvoltat teorii care descriu dimensiunile macromoleculare, efecte de volum, soluții polimerice, etc. Rouse și Zimm au dezvoltat teorii ale dinamicii moleculare.

Edwards, De Gennes, Cloizeaux și alții au dezvoltat principii moderne ale fizicii polimerice – modelul lanțului polimeric și teoria semidiluției soluțiilor. Astăzi, fizica polimerilor cuprinde o vastă arie de cunoștințe cu probleme teoretice și experimentale încă nerezolvate.

La ora actuală multe substanțe farmaceutice au în componența lor materiale polimerice (geli, membrane) folosiți drept suport pentru substanțe active, avantajul folosirii acestora fiind posibilitatea controlării procesului de cedare a substanței active, aplicarea și îndepărtarea ușoară de pe țesuturi, compatibilitatea cu țesuturile pe care sunt aplicate.

În acest stadiu am fost interesați de eventualele modificări ale proprietăților fizice la scară macroscopică și microscopică ale unor membrane polimerice, sub acțiunea unor factori agresivi ce pot interveni în aplicațiile medicale, respectiv contactul îndelungat cu aerul sau expunerea la radiații ultraviolete și gamma. Acțiunea acestor agenți se poate manifesta prin modificarea unor proprietăți fizice observabile la scară macroscopică (coeficient de absorbție, culoare, consistență fizică) sau modificări la scară moleculară prin afectarea unor legături chimice sau favorizarea unor reacții chimice (reacții de oxidare).

S-au efectuat studii preliminare pentru a stabili categoria celor mai importanți agenți degradanți cu posibile efecte asupra proprietățiilor acestor materiale și pentru stabilirea metodelor de investigare adecvate.

În prima parte a lucrării, sunt prezentate aspecte teoretice generale legate de membranele polimerice.

În capitolul al doilea se vor descrie metodele de studiu folosite în lucrarea de față.

În capitolul al treilea sunt descrise sistemele studiate și rezultatele obținute. Sistemele studiate sunt: tacrolimusul și membranele de alcool polivinilic. Acestea au fost iradiate UV și gamma și apoi investigate prin metodele: Raman, UV-VIS, difracția de raze X, SEM.

Lucrarea de față se încheie cu concluziile ce reies în urma acestui studiu și bibliografia utilizată.

MEMBRANE POLIMERICE

Membranele sunt elemente filtrante cu dimensiuni submicronice ale porilor, care permit separarea componentelor din amestecuri complexe. În funcție de dimensiunea porilor, membranele pot reține la suprafața lor atât particule aflate în suspensie (prin microfiltrare), cât și compuși dizolvați (prin ultrafiltrare, nanofiltrare, osmoză inversă).

Membranele cunoscute în prezent sunt diferențiate prin natura și tipul materialului, structura și domeniul de aplicare. Pe baza acestor criterii de clasificare, membranele sunt:

a) după natura materialului – naturale și sintetice;

b) după tipul materialului – polimerice și anorganice;

c) după structură - poroase și dense (neporoase);

d) *după domeniul de aplicare* – de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), nanofiltrare (NF), osmoză inversă (OI), dializă (D), electrodializă (ED), distilare membranară (DM), pervaporație (PV) și electroosmoză (EO).

a) Membranele neporoase

Membranele neporoase sau filmele polimerice au fost primele structure realizate în scopul separării unor amestecuri lichide. Structura acestora este asimilată, datorită absenței porilor microscopici, cu un ansamblu de pori de dimensiune moleculară, caracterizat de o porozitate structurală.

b) Membranele poroase

Membranele poroase sunt formate din pori interconectați, de mărimi superioare dimensiunilor molecular, detectabili prin tehnici microscopice.

c) Membranele asimetrice

Membranele asimetrice au constituit o etapă revoluționară în promovarea proceselor de membrană, datorită proprietăților lor stucturale, combinând caracteristicile de separare și permeabilitate ale membranelor neporoase și poroase. Aceste membrane se disting de cele poroase printr-un strat superficial extrem de compact, care se formează la interfața în contact cu aerul.

d) Membrane compozite

Membrana compozită este formată dintr-un suport poros obținut prin inversie de fază și un strat ultrafin depus ulterior. Acest tip de membrane se utilizează în principal în osmoza inversă, pervaporație și separarea gazelor.

SISTEME STUDIATE ȘI REZULTATE EXPERIMENTALE

Ca și studii preliminare atenția noastră a fost focalizată asupra unor sisteme farmaceutice comerciale pe care s-au efectuat studii privind comportamentul la radiații UV și la acțiunea aerului. Sistemele studiate conțin substanța activă tacrolimus plus alți ingredienți, și se găsesc sub forma comercială de protopic. Rezultatele obținute în studiul acestui sistem au constituit punct de referință pentru sisteme neinvestigate din acest punct de vedere, bazate pe alcoolul polivinilic.

1. TACROLIMUS

Tacrolimus (numit, FK-506 sau Fujimycin) este un medicament imunosupresor a cărui utilizare principală este, după transplant de organe alogene, de a reduce activitatea sistemului imunitar al pacientului, scăzând riscul de respingere al organelor. Tacrolimusul se folosește de asemenea pentru tratamentul dermatitei atopice, prin aplicarea direct pe suprafața pielii [1, 2]. Formula chimică este prezentată în figura 1.



Fig. 1 Formula chimică a tacrolimusului

Forma comercială în care se găsește tacrolimusul este protopicul care este disponibil în două concentrații ale substanței active 0,1%, respectiv 0,03%. Acesta mai conține și alți ingredienți: parafină albă moale, parafină lichidă, propilen carbonat, ceară albă, parafină tare. Produsul se prezintă sub forma unui gel cu vâscozitate relativ redusă care permite o etalare ușoară pe tegumente, iar apoi îndepărtarea acestuia după terapie.

Studii preliminare au avut drept scop investigarea produsul Protopic cu concentrația 0,1% tacrolimus. Am fost interesați de observarea comportamentului substanței active, în urma contactului îndelungat cu aerul, a iradierii intense UV și

posibilitatea îmbunătățirii absorbției UV prin adăugarea de TiO₂. Aceste probe au fost analizate din punct de vedere al eventualelor modificări survenite în urma iradierii UV.

1. 1 <u>Efectul acțiunii aerului</u>

Apariția unor noi compuși cum ar fi oxizi, se manifestă prin apariția în spectru a unor noi benzi de vibrație. Aceste noi benzi pot fi ușor de observat făcând comparație între spectrul probei în stare inițială și cel al probei care a fost expusă la aer. Două astfel de spectre pentru probele în stare inițială și după 3 ore de expunere la aer, sunt prezentate în figura 2. Cele două spectre sunt foarte asemănătoare și conțin benzile principale de vibrație la aceeași lungime de undă. Câteva dintre aceste benzi sunt: 300-400 cm⁻¹ asociate grupului C-C îndoire alifatic (aliphatic chain bend), 804-889 cm⁻¹ asociat legăturii C-O-C legănat (rock), 1082-1300 cm⁻¹ asociat grupului C-O întindere



(stretch), 1381-1440 cm⁻¹ asociat grupului C-H îndoire (bend) [4, 5]. Totuși spectrul probei neexpuse este mai zgomotos și benzile de vibrație au amplitudinea mai mică în domeniul 200-400 cm⁻¹. Acest lucru este determinat de dispersia apei din proba neexpusă la aer. Pentru proba care a fost expusă la aer timp îndelungat, este posibilă evaporarea unei mici cantități de apă. Efectul de dispersie este redus și structura spectrului apare mai clară în comparație cu proba neexpusă. Similitudinea dintre cele două spectre nu indică nici o modificare a structurii moleculare a tacrolimusului după câteva ore de expunere la aer [6].

1. 2 Efectul expunerii UV

În următoarea parte a studiului am testat stabilitatea chimică a tacrolimusului după expunerea la UV. În aplicațiile medicale, intervalul de timp dintre două aplicații succesive a produsului farmaceutic pe piele este de 3-4 ore [3, 7].

a) Absorbția UV VIS

Diminuarea numărului de molecule absorbante rezultă din reducerea ariei UV a



Fig. 3 Spectrul de made und abbie UV VIS pentru tacrolimus în stare inițială și după diferite intervale de timp de iradiere UV: în stare inițială (curba A); după 2 ore de iradiere UV (curba B); după 4 ore de iradiere UV (curba C)

spectrului de absorbție; acest efect poate fi observat în figura 3. În stare inițială (neiradiată), proba prezintă un spectru larg, cu un important coeficient de absorbție în domeniul 264 – 370 nm. Un maxim de absorbție intens apare la 293 nm. Lățimea spectrului ne indică o largă distribuție a nivelelor de energie ale moleculelor absorbante, determinate de rotație și vibrație. După câteva ore de expunere la UV, amplitudinea maximului scade, la fel și aria de sub grafic. Acest comportament poate fi corelat cu reducerea numărului de molecule absorbante. Presupunem că un număr mare de molecule sunt supuse degradării chimice (posibil oxidare). Acest efect este mai evident când timpul de expunere crește [8].

b) Investigarea Raman

Ca să observăm eventualele modificări care apar după iradiere la scară moleculară, comparăm spectrul Raman a probei neiradiate cu spectrul Raman a probei



neiradiat (curba A) și după 4 ore de iradiere UV (curba B)

iradiate. Spectrul probei neiradiate și spectrul probei iradiate 4 ore UV sunt similare (figura 4). Banda de la 1440 cm⁻¹ care corespunde grupului C-H îndoire (bend) este mai intensă, dar în domeniul 300-1000 cm⁻¹ benzile sunt mai puțin evidențiate. Acest fapt demonstrează că nu se produce nici o modificare a structurii chimice a tacrolimusului [6].

1. 2 *Efectul introducerii TiO*₂ în probele investigate

Dioxidul de titan (TiO₂) este utilizat pe scară largă pentru a oferi opacitate față de anumite radiații din domeniul UV VIS, unor produse cum ar fi vopsele, materiale plastice, documente, cerneluri, produse alimentare și paste de dinți. De asemenea, este utilizat în cosmetice și produse de îngrijire a pielii și este prezent în aproape orice cremă solară, destinate protejării pielii de lumina ultravioletă. Are capacitate foarte mare de absorbție a luminii în domeniul UV și este cunoscut pentu compatibilitatea ridicată cu țesuturile biologice la concentrații mici [7, 9, 10].

a) Absorbția UV VIS

După adăugarea TiO_2 în tacrolimus, observăm o creștere a absorbanței în domeniul 250-350 nm, odată cu creșterea concentrației de TiO_2 (figura 5). Dacă pentru



Fig. 5 Spectrul ^{Lunginea de unda (mi)} probele: tacrolimus în stare inițială (curba A), tacrolimus cu 3% TiO₂ (curba B), tacrolimus cu 10% TiO₂ (curba D)

tacrolimusul în stare inițială, maximul de absorbție este mic, pentru tacrolimusul în care am introdus 3%, 5% și 10% TiO₂ spectrul se lărgește puțin și maximul apare la 300 nm. Această observație este în concordanță cu alte rezultate din literatură [11]. Din acest studiu rezultă clar creșterea absorbției UV pentru probele dopate cu TiO₂, dar proprietățile chimice ale tacrolimusului rămân neschimbate [6].

b) Investigarea Raman

Eventualele interacțiuni la nivel molecular pot fi evidențiate prin compararea spectrelor Raman ale probelor în stare inițială și după adăugarea TiO_2 . Aceste spectre



Fig. 6 Spectrul Raman pentru probele: tacrolimus în stare inițială (curba A), tacrolimus cu 3% TiO₂ (curba B), tacrolimus cu 5% TiO₂ (curba C), tacrolimus cu 10% TiO₂ (curba D)

sunt redate în figura 6. Benzile de vibrație caracteristice ale tacrolimusului apar clar în toate spectrele. În domeniul $800-1500 \text{ cm}^{-1}$ diferențele dintre spectrele cu diferite

concentrații de TiO₂ sunt mici, aici apărând doar liniile caracteristice tacrolimusului. Aspectul și amplitudinea spectrului sunt foarte puțin modificate și benzile de vibrație apar la aceleași numere de undă, ca și pentru proba care nu conține TiO₂. Modificările apar în domeniul 200-800 cm⁻¹. Aici semnalăm benzi suplimentare care apar la 399 cm⁻¹, 519 cm⁻¹ și 637 cm⁻¹ pentru probele care conțin TiO₂. Din literatură, se știe că în domeniul 200-800 cm⁻¹, TiO₂ prezintă trei benzi de vibrație la 399, 519 și 637 cm⁻¹[12].

Aceste observații demonstrează faptul că TiO_2 nu interacționează cu tacrolimusul și structura chimică a ambilor componenți nu este modificată. Sistemul tacrolimus - TiO_2 apare ca și o dispersie a TiO_2 în matricea tacrolimusului.

<u>Concluzii</u>

Contactul direct dintre aer și tacrolimus, la temperatura camerei, pentru intervale de timp mai mari de 3 ore, nu afectează structura chimică a substanței active. Acest comportament rezultă și din spectroscopia Raman. Comportament similar este observat și după expunerea moderată la radiației UV. Structura chimică nu este modificată. Proprietățile de absorbție sunt îmbunătățite prin adăugarea TiO₂. Nu se observă nici o interacțiune între tacrolimus și TiO₂. Absorbția UV VIS crește odată cu concentrația de TiO₂. Proprietățile de absorbție a tacrolimusului fără TiO₂ se diminuează după expunerea la UV. Acest efect indică o reducere a concentrației moleculelor absorbante.

2. <u>MEMBRANE PE BAZĂ DE PVA</u>

Alcoolul polivinilic este un polimer obținut printr-o transformare polimeranaloagă, plecând de la poliacetat sau poliformiat de vinil. Transformarea poliacetatului de vinil în alcool polivinilic s-a realizat prima oară de W. O. Herrmann și W. Haechel în anul 1924 prin introducerea pulberii de poliacetat într-o soluție alcoolică de KOH, devenind unul dintre cei mai populari polimeri cu aplicații în diferite domenii de activitate începând cu industria și terminând cu medicina [13, 14]. Putem cita mai multe aplicații ale alcoolului polivinilic, cum ar fi: în optică și fotografie este utilizat ca și filtru de polarizare [15]. În medicină este utilizat ca și matrice pentru substanțe active, obținerea vaselor de sânge artificiale sau a lentilelor de contact [16, 17]. Nanoparticulele dopate în matricea de polimeri au o mai bună

stabilitate, precum și noi proprietăți optice și electrice [18, 19]. În combinație cu alți polimeri și cu diferite materiale dopante, alcoolul polivinilic a fost folosit pentru a realiza celule de conversie directe de combustibil [20]. Alte aplicații se bazează pe efectele proprietăților optice – acustice ale sistemului de alcool polivinilic [21].

<u>Prepararea membranelor de PVA</u>

Alcoolul polivinilic utilizat pentru prepararea membranelor are masa moleculară de 20.000 - 30.000 și este 88% hidrolizat. S-au preparat mai multe tipuri de probe: membrane nedopate, dopate cu TiO₂, dopate cu nanoparticule de argint și membrane supuse acțiunii solventului (propanol). Membranele nedopate, dopate cu TiO₂ și cele dopate cu nanoparticule de argint au fost analizate în stare inițială și după iradiere UV și gamma.

Membranele nedopate au fost preparate în felul următor: se amestecă pulberea de alcool polivinilic în apă distilată la 55^{0} C timp de 3 ore, obținându-se un gel. Gelul format este întins pe plăcuțe de sticlă. Membranele au fost lăsate la temperatura camerei timp de 24 de ore, pentru evaporarea apei. Concentrațiile de polimer din probe sunt de 15%, 20% și 30%.

Membranele dopate cu TiO₂ au fost preparate la fel ca și cele nedopate, numai că se adaugă diferite concentrații de TiO₂ (1%, 10%, 20%), prin amestecare timp de mai multe ore, apoi se lasă la uscat la temperatura camerei timp de 24 de ore.

Membranele dopate cu nanoparticule de argint au fost preparate ca și cele nedopate, numai că se adaugă 0.04 ml nanoparticule de argint și se amestecă timp de o oră, apoi se lasă la uscat la temperatura camerei timp de 24 de ore.

Membranele imersate în solvent (propanol) au fost preparate ca și cele nedopate numai că după ce s-a format gelul, aceasta se întinde pe plăcuțe de sticlă care apoi sunt imersate în propanol diferiți timpi: 30 minute, 60 minute, 90 minute și 120 minute. Se lasă să se usuce la temperatura camerei timp de 24 de ore, apoi se desprind de pe plăcuțele de sticlă.

Probele nedopate și dopate cu TiO_2 , respectiv cu nanoparticule de argint au fost investigate în stare pură, după iradiere UV și gamma și expunerea la diferiți solvenți.

2.1. Membrane de PVA nedopate

Efectul expunerii UV a membranelor de alcool polivinilic

a) Absorbanța UV VIS

Pentru studiile noastre am utilizat membrane de alcool polivinilic cu diferite concentrații polimerice: 15%, 20% și 30%. În stare inițială, alcoolul polivinilic se prezintă sub formă de pudră cu o foarte bună afinitate pentru apă. Membranele au fost analizate în stare pură și după iradiere UV la diferite intervale de timp (1-4 ore).

Figura 7 prezintă spectrul absorbției pentru proba de concentrație 15%, pentru diferiți timpi de expunere, de la 1 la 4 ore. În stare inițială (neiradiată), proba este caracterizată de un spectru larg cu maxim de absorbției mai evidențiat în domeniul 250-350 nm. Lărgimea spectrului sugerează o largă distribuție a energiei de tranziție



Fig. 7 Spectrul absorbției UV-VIS pentru proba de concentrație 15% în stare inițială și după diferite intervale de timp de iradiere UV: A proba în stare inițială; B după 1 oră de iradiere; C după 2 ore de iradiere; D după 3 ore de iradiere; E după 4 ore de iradiere

moleculară, determinată de mișcările moleculare de rotație și vibrație. Pentru această probă, maximul de absorbție este observat la 282 nm. După o oră de expunere UV, amplitudinea maximului de absorbție descrește și maximul se observă la 288 nm. De



Fig. 8 Procesul de relaxare a probei cu concentrația de 15%. A proba în stare inițială; B proba după 4 ore de iradiere UV și 4 săptămâni de relaxare; C proba după 4 ore de iradiere UV și 3 săptămîni de relaxare; D proba după 4 ore de iradiere UV

asemenea aria de sub grafic descrește corespunzător.

În etapa următoare a studiului am investigat comportamentul proprietăților de absorbție a acestor sisteme în timpul relaxării. În acest scop, probele iradiate cel mai mult cu UV (4 ore), au fost ținute diferite intervale de timp, până la 4 săptămâni, în întuneric și la temperatura camerei, iar spectrul de absorbție UV VIS a fost înregistrat la diferite intervale de timp. În timpul procesului de relaxare, maximul de absorbție se observă la aceeași lungime de undă, dar amplitudinea crește monoton cu timpul de relaxare (figura 8).

b) Investigarea Raman

Spectrul Raman ne conduce la noi informații despre structura materialulul studiat. Am făcut această analiză deoarece am vrut să vedem eventualele modificări induse de UV. Am comparat spectrul Raman al membranei de alcool polivinilic de concentrație 20%, în stare inițială și după 4 ore de iradiere UV (figura 9). Se observă că spectrul



Fig. 9 Spectrul Raman al membranelor de PVA, de concentrație 20% în stare inițială și dupa 4 ore de iradiere UV. A membrana după 4 ore de iradiere UV; B membrana în stare inițială

membranei în stare inițială conține benzi bine definite în domeniul $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Cele mai intense benzi sunt atribuite după cum urmează: $1287 \text{ cm}^{-1} - \text{CH}$ clătinare (wagging), $1362 \text{ cm}^{-1} - \text{CH}$ încovoiere (bending) și OH – încovoiere (bending), $1415 \text{ cm}^{-1} - \text{CH}_2$ încovoiere (bending) [22, 23]. Aceste benzi apar și în spectrul membranei iradiate 4 ore UV, la aceleași numere de undă. Se observă că odată cu creșterea timpului de iradiere, scade amplitudinea benzilor. Acest lucru se datorează fotodegradării membranei de alcool polivinilic [24]. Spectre similare se obțin și pentru concentrațiile de 15%, respectiv 30% la iradierea UV.

c) Difracția de raze X

În figura 10, am comparat difractograma de raze X a PVA-ului în stare inițială și după 4 ore de iradiere UV. Se observă ca apare un maxim de difracție la 29^0 care



Fig. 10 Difractograma de raze X al PVAului de concentrație 15%. A în stare inițială; B după 4 ore de iradiere UV

corespunde planului (101) a fazei cristaline [20, 25, 26, 27, 28]. După 4 ore de iradiere UV, intensitatea scade, dar faza cristalină se menține. Apare o tendință de cristalizare și coexistență a stării amorfe cu faza cristalină. Aceleași caracteristici se observă și pentru concentrațiile polimerice de 20%, respectiv 30% PVA.

Aceste observații confirmă ipoteza apariției unui fenomen de ordonare locală, chiar cristalizare, la expunerea UV.

Efectul iradierii gamma a membranelor de alcool polivinilic

a) Absorbanța UV VIS

Creșterea coeficientului de absorbție de la 280 nm în domeniul UV ne arată că se formează cromofori. Acest lucru poate apărea din cauza scindării grupării hidroxil și formarea legăturii duble de carbonil [29]. Maximul de absorbție de la 280 nm (figura 11), corespunde probei neiradiate și este atribuit tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ [30, 31]. Pentru proba de concentrație 20% atât în stare pură cât și după expunerea la dozele de 739 Gy, 1478 Gy și 2217 Gy, se observă că odată cu creșterea timpului de expunere crește coeficientul de absorbție. Nu apar modificări însemnate în modurile vibraționale ale benzilor, spectrele au aproximativ aceeași formă [32].



Fig. 11 Spectrul de absorbție UV VIS pentru proba de concentrație 20%. A în stare inițială; B expusă la doza 739 Gy; C expusă la doza 1478 Gy; D expusă la doza 2217 Gy

b) Investigarea Raman

În câteva cazuri, modificarea ordinii locale ale lanțurilor polimerice sau apariția unor noi domenii cristaline, pot induc schimbări în vecinătatea monomerului, conducând la modificarea unor frecvențe de vibrație ale legăturilor chimice. Aceste modificări structurale pot fi determinate de variația concentrației gelului polimeric sau de iradiere.



Fig. 12 Spectrul **Kannah** membranelor de alcool polivinilic, de concentrație 20% neiradiată și iradiată după diferite doze de iradiere. A neiradiată; B 739 Gy; C 1478 Gy; D 2217 Gy

Gradul de dezordine poate cauza mici deplasări ale benzilor Raman dintre probe cu diferite concentrații; noi neobservând aceste deplasări. Ca și explicație, am considerat că pentru concentrațile noastre, ordinea împachetării lanțurilor în domenile cristaline sunt prea scăzute ca să afecteze modurile de vibrație ale monomerului. Situația se schimbă după iradiere. Benzile de vibrație apar la aceeași numere de undă pentru probele neiradiate, dar amplitudinea crește cu doza de radiație (figura 12).

Creșterea intensității benzilor de vibrație este determinată de creșterea numărului de legături chimice implicate în astfel de vibrații. Mai multe legături chimice pot vibra când moleculele sunt libere ca să se miște. Un posibil efect al radiației γ este scindarea lanțurilor, având ca și efect creșterea dinamicii locale a lanțului polimeric. Fracțiunea lanțurilor scurte și a monomerilor liberi, cresc după iradiere. Benzile cele mai intense sunt următoarele: 1288 cm⁻¹ – δ (CH+OH) bending (îndoire), 1355 cm⁻¹ – CH₂ wagging and OH bending; 1412 cm⁻¹ – CH and OH bending; 1600 cm⁻¹ – C=C stretching [21, 22].

c) Difracția de raze X

O consecință directă a scindării lanțurilor, de radiația γ , este modificarea ordinii locale ale lanțurilor, odată cu modificarea cristalinității probei. Astfel am comparat difractogramele membranelor neiradiate și iradiate γ .



Fig. 13 Difractograma de raze X a membranei de PVA cu concentrația polimerică de: A 15% ; B 20%; C 30% înainte de iradierea γ și D 30% după iradierea γ la 2217 Gy

De obicei membranele polimerice obținute din geluri apoase sunt caracterizate de structura amorfă, în special la concentrații polimerice scăzute. Totuși la concentrații mari de polimer în geluri apoase, pot să apară domenii locale ale lanțurilor, asociate cu faza cristalină [33]. Ca să verificăm aceste supoziții am înregistrat difractogramele membranelor de PVA de diferite concentrații înainte de iradiere. Proba neiradiată de concentrație 15% prezintă un maxim la $2\theta=29^{0}$. Acest maxim de difracție apare in difractograme tuturor probelor și amplitudinea crește lent cu concentrația polimerică (Figura 13).

2. 2. <u>Membranele de PVA dopate cu dioxid de titan</u>

Efectul expunerii UV a membranelor de alcool polivinilic dopate cu TiO₂

a) Absorbanța UV VIS

În membrana de alcool polivinilic am adăugat diferite concentrații de TiO₂ (1%, 10% și 20%). Am observat proprietățile de absorbție a membranelor în stare inițială și după



diferite intervale de timp de expunere UV. La concentrația de 1%, proprietățiile de absorbție sunt foarte puțin modificate. Cu cât concentrația de TiO_2 crește, maximul de absorbție apare la aceeași lungime de undă (285 nm), dar amplitudinea crește continuu, fiind chiar mai mare decât a membranei nedopate (figura 14) [34, 35]. Acest comportament indică clar efectul TiO_2 asupra proprietățiilor de absorbție.

b) Investigarea Raman

Am fost interesați să observăm eventualele interacțiuni dintre matricea polimerică și TiO₂ și eventualele modificări care apar în structura moleculară a membranelor dopate și nedopate după expunerea la UV. Pentru aceasta am comparat spectrele Raman ale membranelor în stare inițială și după dopare (figura 15). Spectrul membranei în stare inițială conține benzi vibraționale bine definite în domeniul 1200-1600 cm⁻¹. Cele mai intense benzi sunt următoarele: 1290 cm⁻¹ – CH wagging, 1365 cm⁻¹ – CH bending și OH bending; 1414 cm⁻¹ CH₂ bending. Aceste benzi apar și în spectrul membranei dopate, la aceleași numere de undă. Benzi suplimentare apar la 400 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ si 638 cm⁻¹, pentru probele care conțin TiO₂. După cum este relatat în literatură, în domeniul 200-800 cm⁻¹, TiO₂ are trei benzi de vibrație la 400, 514 și 638 cm⁻¹ [35]. Aceste trei benzi apar și în spectrele noastre, la aceleași numere de

undă, dar amplitudinea lor crește cu concentrația de TiO₂ [34]. Acest efect indică clar



dopate și nedopate înainte de iradiere. A membrana nedopată; B membrana cu 20% TiO₂ înainte de iradierea UV

contribuția dioxidului de titan în spectrele noastre. Faptul că benzile de vibrație ale alcoolului polivinilic și ale dioxidului de titan apar la aceleași numere de undă înainte și după dopare, sugerează că nu există nici o interacțiune între matricea polimerică și TiO₂. Structura chimică a ambilor componenți rămâne neschimbată după dopare.

c) Difracția de raze X

Difracția de raze X a fost efectuată ca să examinăm structura cristalină a membranei de PVA dopată cu TiO₂. Figura 16 ne arată difractogramele de raze X ale compozitului PVA-TiO₂ la diferite concentrații de TiO₂. Membrana de PVA nedopată



Fig. 16 Difractograma de raze X a membranei de PVA nedopată și dopată cu TiO_2 în stare inițială: A nedopată ; B cu 1% TiO_2 ; C cu 10% TiO_2 D cu 20% TiO_2

prezintă o proprietate cristalină cu un maxim de difracție $2\theta=29^{0}$. După cum se poate observa în figura 16, TiO₂ se prezintă sub forma anatase. Maximele de difracție ale

formei anatas din membrane de PVA sunt: $38,2^{0}$, $56,4^{0}$, $74,5^{0}$ și $86,4^{0}$ [20, 34, 36]. Se observă ca odată cu creșterea concentrației de TiO₂, maximele de difracție se evidențiază mai bine, iar maximul de la $2\theta=29^{0}$ specific PVA-ului scade in intensitate. Efect similar se observă și pentru membranele iradiate UV. Acest lucru ne indică că nici după doparea cu TiO₂ și iradierea UV, structura membranei de PVA nu se modifică.

*Efectul iradierii gamma a membranelor de alcool polivinilic dopate cu TiO*₂ *a) Absorbanța UV VIS*

În figura 17 ne este prezentat spectrul de absorbție UV VIS pentru proba de concentrație 20% în care am adăugat diferite concentrații de TiO_2 (1%, 10%, 20%) după iradiere la 739 Gy. Se observă că odată cu scăderea concentrației de TiO_2 , crește



Fig. 17 Spectrul de absorbție UV-VIS pentru membranele dopate cu diferite concentrații de TiO₂ după iradierea la 739 Gy. A cu 1% TiO₂; B cu 10% TiO₂; C cu 20% TiO₂

amplitudinea spectrului. Se evidențiează un maxim de absorbție la 280 nm. Dacă în cazul iradierii UV, amplitudinea crește odată cu creșterea concentrației de TiO₂, în cazul iradierii gamma, amplitudinea crește odată cu scăderea concentrației de TiO₂.

b) Investigarea Raman

În figura 18 ne este prezentat spectrul Raman al membranelor de alcool polivinilic de concentrație 20% dopate cu 1%, 10% și 20% TiO₂ și iradiate gamma la doza de 2217 Gy. Se observă că, odată cu creșterea concentrației de TiO₂, crește amplitudinea spectrului. Benzile ale alcoolului polivinilic (1288 cm⁻¹, 1357 cm⁻¹ și



Fig. 18 Spectrul Raman al membranelor de alcool polivinilic dopate cu diferite concentrații de TiO₂ după iradierea cu doza de 2217 Gy. A cu 1% TiO₂; B cu 10% TiO₂; C cu 20% TiO₂

1414 cm⁻¹) și cele ale TiO₂ (398 cm⁻¹, 514 cm⁻¹ și 639 cm⁻¹) apar la aceeși numere de undă ca și în cazul membranei în stare inițială sau iradiată UV. Cele trei benzi ale TiO₂ și creșterea amplitudinii odată cu creșterea concentrației, ne indică clar contribuția TiO₂ în spectrele noastre.

c) Difracția de raze X

În figura 19 ne este prezentat difractograma de raze X ale membranei de PVA dopată



Fig. 19 Difractograma $\overset{2\theta,Grade)}{de}$ raze X a membranei de PVA nedopată și dopată cu TiO₂ în stare inițială și iradiată gamma: A nedopată și neiradiată ; B nedopată și iradiată gamma; C cu 20% TiO₂ neiradiată; D cu 20% TiO₂ iradiată gamma

și nedopată în stare inițială și iradiată gamma la 4400 Gy precum și difractograma de raze X ale membranei de PVA dopată cu 20% TiO₂ în stare inițială și iradiată gamma la 4400 Gy. Se observă maximele de difracție corespunzătoare PVA-ului $2\theta=29^{0}$ precum și cele corespunzătoare TiO₂-ului care sunt: $38,2^{0}$, $56,4^{0}$, $74,5^{0}$ și $86,4^{0}$ [20, 34, 36]. Dacă la membrana de PVA iradiată cu radiație gamma, intensitatea crește, dar membrana dopată cu TiO₂ intensitatea practic rămâne aceeași.

2. 3 Membrane de PVA dopate cu nanoparticule de argint

Efectul expunerii UV a membranelor de alcool polivinilic dopate cu nanoparticule de argint

a) Absorbanța UV VIS

În figura 20 este prezentat spectrul UV VIS al membranei de PVA, după 4 ore de iradiere UV, în stare inițială și după doparea cu 0.04 ml nanoparticule de argint. Spectrul probei dopate are un maxim de absorbție la 432 nm, în schimb proba



Fig. 20 Spectrul de absorbție UV VIS al probei dopate cu nanoparticule de argint în stare inițială și după diferite intervale de timp de iradiere UV. A în stare inițială; B după o oră; C după două ore; D după trei ore; E după 4 ore

nedopată nu prezintă maxim de absorbție la 432 nm nici după o lungă perioadă de iradiere. Același comportament este observat și pentru proba care este iradiată UV. Membrana de alcool polivinilic dopată cu nanoparticule de argint, prezintă două maxime de absorbție, acestea corespunzând matricei de polimer (275 nm) și nanoparticulelor de argint (432 nm) [37]. Iradierea UV facilitează rearanjarea lanțurilor locale și migrarea ionilor izolați de Ag^+ existenți în sistem. Prin mecanismul de autoasamblare acești ioni pot da naștere unor noi nanoparticule de diferite dimensiuni decăt cele existente în sistem. Alt mecanism este sciziunea

conglomeratelor de nanoparticule, efect indus și de rearanjarea lanțurilor polimerice locale sub acțiunea expunerii la UV [38].

b) Investigarea Raman

Alcoolul polivinilic conține unități structurale de forma: $-[-CH_2-CH(OH)-]_n$ care se repetă. În plus legăturile de hidrogen se pot forma din grupările hidroxilice și atomii de hidrogen ai aceluiaș lanț sau ai unui lanț paralel conducând la un grad scăzut



Fig. 21 Spectrul Raman al alcoolului polivinilic dopat cu 0.04 ml AgNPs neiradiat și iradiat 4 ore UV. A neiradiat; B iradiat UV 1 oră; C iradiat UV 2 ore; D iradiat UV 3 ore; E iradiat UV 4 ore

al structurii de alcool polivinilic. Spectrul Raman al membranei de PVA dopat cu nanoparticule de argint și iradiat UV 4 ore, este prezentat în figura 21. Banda de îndoire (bending) CH și OH ale PVA-ului de la 1412 cm⁻¹ a suferit o schimbare, a crescut odată cu creșterea timpului de iradiere UV. Benzile CH₂ wagging și OH bending la 1361 cm⁻¹ și CH wagging la 1288 cm⁻¹ au comportament similar. Benzile de la 1077 cm⁻¹ și 995 cm⁻¹, corespund legăturilor C-C și C-O vibrație streching, respectiv C-O streching și OH bending. Aceste benzi sunt puțin deplasate, odată cu creșterea timpului de iradiere UV.

c) Difracția de raze X

În figura 22 am comparat difractogramele de raze X ale membranei de PVA nedopată și dopată cu AgNPs iradite 4 ore UV. Se observă că membrana dopată cu AgNPs a crescut în intensitatea și au apărut noi maxime de difractie caracterizate nanoparticulelor de argint.

Se constată că după 4 ore de iradiere intensitate scade ușor. Maximul de difracție



specific PVA-ului la $2\theta = 29^{\circ}$ rămâne neschimbat, la fel și maximele specifice AgNPs: 57,4°, 66,3°, 95,6° corespunzătoare planelor (111), (200) și (220) [39, 40, 41].

Efectul iradierii gamma asupra membranelor de alcool polivinilic dopate cu nanoparticule de argint

a) Absorbanța UV VIS

Figura 23 ne prezintă spectrul de absorbție UV VIS al membranei de PVA dopat și iradiat cu diferite doze (739 Gy, 1478 Gy și 2217 Gy). Se observă că



Fig. 23 Spectrul de absorbție UV - VIS al membranei de alcool polivinilic dopată cu 0.04 ml nanoparticule de argint la diferite doze de iradiere. A în stare inițială; B iradiată cu 739 Gy; C iradiată cu 1478 Gy; D iradiată cu 2217 Gy

absorbția în intervalul lungimii de undă cuprins între 300-800 nm este apropiat de zero, urmată de o creștere continuă în domeniul 200-300 nm, cu apariția unui maxim de absorbție la 275 nm. Pe măsură ce doza de radiație crește, intensitatea maximelor

de absorbție crește de la 1.5 unități arbitrare pentru doza de 739 Gy, la 3.3 unități arbitrare pentru doza 1478 Gy, respectiv 4.6 unități arbitrare pentru doza de 2217 Gy.

b) Investigarea Raman

Se observă că odată cu creșterea dozei de iradiere, crește amplitudinea spectrului, benzile rămânând la aceleași numere de undă (figura 24).



Fig. 24 Spectrul Raman al membranei de alcool polivinilic dopată cu 0.04 ml nanoparticule de argint și iradiată la diferite doze. A 739 Gy; B 1478 Gy; C 2217 Gy

Endrino și colaboratorii au observat două benzi situate în jurul 1350 cm⁻¹ și 1530 cm⁻¹ datorate interacțiunii dintre argint și polimeri [43]. Williams și colaboratorii au demonstrat că banda de la 1040-1150 cm⁻¹ se datorează legăturii C-O stretching și benzile de la 1260-1410 cm⁻¹se datorează legăturii O-H bending din RCOH [44]. Legătura C-O stretching corespunde numărului de undă de la 1290 cm⁻¹, iar O-H bending corespunde numărului de undă de la 1143 cm⁻¹.

c) Difracția de raze X

Am utilizat difracția de raze X pentru a a demonstra formarea nanoparticulelor



Fig. 25 Difractograma de raze X a membranei de PVA dopată cu AgNPs: A iradiată gamma la 4400 Gy; B neiradiată

de argint și pentru a identifica prezența fazelor cristaline. Figura 25 ne prezintă difractograma de raze X a membranei de PVA cu AgNPs în stare pură și dupa iradierea cu 4400 Gy. Apare maximul de difracție corespunzător PVA-ului la $2\theta = 29^{0}$ precum și maximele de difracție corespunzătoare nanoparticulele de argint la: 57,4⁰, 66,3⁰, 95,6⁰ corespunzătoare planelor (111), (200) și (220) [39, 40, 41, 42].

2.4 <u>Efectul solventului asupra membranelor de alcool polivinilic</u>

De când membranele asimetrice au fost preparate pentru prima dată de către Loeb și Sourirajan [45], au fost făcute progrese importante în studierea acestora, în special în ceea ce privește proprietățile de separare [46]. O membrană asimetrică este caracterizată de un strat subțire și dens, sub care se află o matrice poroasă solidă. Capacitatea unei membrane asimetrice de a respinge sau a accepta o anumită soluție este determinată de morfologia, de dimensiunea și de densitatea porilor membranei.

Fiind un material cu o bună stabilitate chimică, termică și o ridicată permeabilitate, alcoolul polivinilic este un bun material pentru obținerea membranelor [47].



Fig. 26 Comparație alcool polivinilic de diferite concentrații, timp de imersie 90 min propanol



Fig. 27 Imaginiile SEM ale membranelor de alcoolului polivinilic de concentrație 15% imersate în propanol diferiți timpi. 1. 30 minute; 2. 60 minute; 3. 90 minute; 4. 120 minute

<u>Concluzii</u>

Amplitudinea maximului de absorbție în domeniul UV-VIS al membranei de alcool polivinilic scade continuu cu timpul de expunere la UV. Acest efect indică o modificare a ordinii locale ale lanțurilor polimerice, eventual un efect de cristalizare indus de radiație. Absorbția UV este determinată de apa reziduală conținută de membrane. Efecte similare se observă pentru probele cu o concentrație ridicată de polimer, dar variația amplitudinii maximului de absorbție (după iradiere) este mai puțin importantă în comparație cu probele care conțin o mică concentrație de polimer. Acest comportament poate fi corelat cu dinamica lanțurilor polimerice, care este redusă la o concentrație mai mare. După ce expunerea la radiații UV încetează, se observă un efect de relaxare pentru toate probele. Amplitudinea maximului de absorbție crește cu durata relaxării, iar sistemele evoluează spre starea inițială de dinainte de iradiere. Acest efect este determinat de distrugerea ordinii locale după ce iradierea a fost oprită.

Pentru o concentrație dată, absorbția UV crește monoton cu creșterea dozei de radiație. Aceste efect este explicat prin desprinderea ionilor de H^+ și OH^- din monomer și prin formarea moleculelor de apă. Aceste mecanism este însoțit de ruperea lanțurilor.

Difractogramele de raze X pentru probele neiradiate ne indică un grad de organizare locală slab ale lanțurilor în funcție de concentrația de polimer. Maximele caracteristice PVA-ului cresc după iradierea gamma. Asociem acest comportament cu creșterea ordinii locale ale probelor.

Spectrele Raman ale membranelor de PVA sunt asemănătoare pentu toate concentrațiile înainte de iradierea UV și gamma. Amplitudinea celor mai intense benzi din domeniul 1200-1600 cm⁻¹ cresc monoton cu doza de radiație. Asociem acest comportament cu ruperea lanțurilor, produs de razele gamma și cu creșterea ponderii stăriilor de vibrație.

Proprietățile de absorbție ale membranelor de PVA sunt influențate de doparea cu TiO_2 . Coeficientul de absorbție crește odată cu creșterea concentrației de dopant. Proprietățile de absorbție al membranelor dopante sunt foarte puțin afectate de iradierea cu UV. Acest lucru ne demonstrează efectul stabilizant al TiO_2 asupra proprietăților de absorbție.

Absorbanța UV-VIS a membranelor de PVA-TiO₂ înainte de iradiere crește continuu cu concentrația de TiO₂. Pentru concentrația de 1% TiO₂, observăm că absorbanța UV-VIS descrește după iradierea gamma, dar pentru concentrațiile de 10%, respectiv 20% TiO₂, absorbanța după iradierea gamma descrește. Două mecanisme ne explică acest comportament: puternica absorbție a radiației gamma de către TiO₂ cu efect de reducere a interacțiunii radiației gamma cu lanțurile polimerice, iar al doilea mecanism este evaporarea apei reziduale "prinse" în matricea polimerică sub acțiunea radiației gamma.

În comparație cu spectrul probei de PVA pur, în spectrul probei de PVA dopat cu nanoparticule de argint, apare un maxim suplimentar la 450 nm, acest maxim fiind atribuit nanoparticulelor de argint. Amplitudinea maximului de absorbție de la 450 nm atribuit cu nanoparticulelor de argint, crește continuu cu timpul de expunere la radiația UV. Efect similar se observă și după iradierea gamma, dar efectul de absorbție este mai pronunțat. Acest comportament este asociat cu formarea spontană a nanoparticulelor de argint sau cu sciziunea conglomeratelor din aceste sisteme.

Efectul radiației gamma este același ca și efectul radiației UV. La doze mari de radiații, razele gamma conduc la scindări ale lanțurilor polimerice.

Morfologia membranelor se schimbă odată cu creșterea timpului de imersare în propanol, de la o structură uniformă la o structură asimetrică, cu straturi dense și

neporoase. Membranele prezintă structuri mai poroase deoarece în timpul procesului

de coagulare, fluxurile de intrare și ieșire a propanolului sunt diferite.

Bibliografie selectivă:

1. J. J. Russell, *Topical Tacrolimus: A new therapy for atopic dermatitis*, American Family Physician 15, 1899 (2002)

2. C. Pascual, A. B. Fleischer, *Tacrolimus ointment (protopic) for atopic dermatitis*, Skin Therapy Letter 9, 9, 1 (2004)

3. D. W. Clegg, A. A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*, Springer, New York (1991)

4. A. Kelen, S. Balint, A. Bodis, L. Toth, HU P0600097, 1 March 2007, World Intellectual Property Organization (WIPO) Geneva, Switzerland

5. J. Y. Horiba, Raman Data and Analysis, Raman Application Note

6. M. Todica, L. Udrescu, *Preliminary spectroscopic investigation of tacrolimus TiO*₂ *system*, Cent. Eur. J. Phys, Vol. 9, No. 6, pg. 1536-1539 (2011) DOI: 10.2478/s11534-011-0075-7

7. G. Thilo, S. T. Nordwig, M. Georg, H. Julia, D. Heinrich, A. Peter, K. Alexander, *Topical tacrolimus neither prevents nor abolishes ultraviolet - induced erythema*, Journal of the American of Dermatology 55, 5, 882 (2006)

8. L. Udrescu, M. Pop, V. Balc, M. Todica, *Observation of the effects of UV exposure of some samples containing tacrolimus*, Studia UBB Physica, LV, 2 (2010)

9. H. Ruixia, W. Leigang, W. Jin, H. Nan, *Investigation on biological properties of tacrolimus – loaded poly(1,3-trimethylene carbonate) in vitro*, Applied Surface Science 256, 5000 (2010)

10. R. Yanagisawa, H. Takano, K. Inoue, E. Koike, T. Kamachi, K. Sadakane, T. Ichinose, *Titanium dioxide nanoparticles aggravate atopic dermatitis – like skin lesions in NC/NGA mice*, Experimental Biology and Medicine 234, 314 (2009)

11. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, UV Raman spectroscopic study on TiO2. I. Phase transformation at the surface in the bulk, J. Phys. Chem. B 110, 927 (2006)

12. H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles, Vibrational Spectroscopy 37, 33 (2005)

13. D. Lopez, I. Cendoya, F. Torres, J. Tejada, C. Mijanagos, *Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-based magnetic nanocomposites. 1. Thermal and mechanical properties*, Appl. Polym., 82, 3215 (2001)

14. Y. Badr, K. M. Abd El-Kader, R. M. Khafagy, *Raman spectroscopic study of CdS*, *PVA composite films*, J. Appli. Poly, 92, 1984 (2004)

15. C. A. Finch, *Polivinyl alcohol properties and applications*, Wiley, New York, 508 (1973)

16. S. Horike, S. Matsuzawa, K. Yamaura, *Preparation of chemically crosslinked gels with maleate-denatured poly(vinylalcohol) and its applications to drug release*, J. Appl. Polymer, 84, 1178 (2002)

17. I. Kaetsu, Drug Delivery system, CMC, Tokyo (1986)

18. D. Y. Godovsky, *Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites*, Adv. Polymer, 119, 79 (1995)

19. L. L. Beecroft, C. K. Ober, Advanced Nanocomposite Materials for Optical Applications, Chem. Mater, 9, 1302 (1997)

20. C. C. Yang, Synthesis and characterization of the cross – linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, Journal of Membrane Science, 288, 51 (2007)

21. Y. Badr, M. A. Mahmoud, *Manifestation of the silver nanoparticles incorporated into the poly vinyl alcohol matrices*, J Mater. Sci 41, 3947 (2006)

22. I. Omkaram, R. P. Sreekanth, J. Lakshmana Rao, *EPR*, optical, infrared and Raman studies of VO^{2+} ions in polyvinylalcohol films, Physica B, 388, 318 (2007)

23. P. S. Thomas, B. H Stuart, A Fourier transform Raman spectroscopy study of water sorption by poly(vinyl alcohol), Spectrochimica Acta Part A, 53, 2275 (1997)

24. H. Kaczmarek, A. Podgorski, *The effect of UV - irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 191, 209 (2007)

25. G. Gnana Kumar, P. Uthirakumar, K. S. Nahm, R. Nimma Elizabeth, *Fabrication and electro chemical properties of poly vinyl alcohol/para toluene sulfonic acid membranes for the applications of DMFC*, Solid State Ionics, 180, 282 (2009)

26. S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, M. Nirmala, *Characterization of PVA– PVdF based solid polymer blend electrolytes*, Physica B, 348, 73 (2004)

27. G. Nasar, M. Saleem Khan, U. Khalil, *Structural study of PVA composites with inorganic salts*, J Pak Mater Soc, 3, 67 (2009)

28. Y. Wang, Y. L. Hsieh, *Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) Fibrous Membranes with Glutaraldehyde and PEG Diacylchloride*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 3249 (2010)

29. N. V. Bhat, M. M. Nate, M. B. Kurup, V. A. Bambole, S. Sabharwal, *Effect of* γ *-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 237, 585 (2005)

30. R. F. Bhajantri, V. Ravindrachary, A. Harisha, V. Crasta, P. Nayak, B. Poojary, *Microstructural studies on BaCl₂ doped poly(vinyl alcohol)*, Polymer, 47, 3591 (2006) 31. V. Svorcik, K. Proskova, V. Rybka, J. Vacik, V. Hnatowicz, Y. Kobayashi, *Changes of PEEK surface chemistry by ion irradiation*, Mater. Lett, 36, 128 (1998)

32. S. G. Abd Alla, H. M. Said, A. W. El-Naggar, *Structural properties of γ-irradiated poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) polymer blends*, Journal of Applied Polymer Science, 94, 167 (2004)

33. J. P. Cohen Addad, *Physical properties of polymeric gels*, John Wiley & Sons, Chichester (1996)

34. S. Mallakpour, A. Barati, *Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings* based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles, Progress in Organic Coatings, 71, 391 (2011)

35. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface in the bulk, J. Phys. Chem. B 110, 927 (2006)

36. N. T. B. Linh, K. H. Lee, B. T. Lee, Fabrication of photocatalytic PVA - TiO_2 nano-fibrous hybrid membrane using the electro-spinning method, J. Mater. Sci, 46, 5615 (2011)

37. Y. Badr, M. A. Mahmoud, *Enhancement of the optical properties of poly vinyl alcohol by doping with silver nanoparticles*, Journal of Applied Polymer Science, 99, 3608 (2006)

38. L. Udrescu, B. Marta, M. Pop, C. V. Pop, T. Stefan, M. Todica, *Observation of UV-VIS absorption properties of some PVA membranes with silver nanoparticles*, Studia UBB Chemia, 56 (LVI), 179 (2011)

39. A. Krkljes, M. Marinovic-Cincovic, Z. Kacarevic-Popovic, J. Nedeljkovic, *Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites*, European Polymer Journal, 43, 2171 (2007)

40. S. Mandal, S. Arumugam, R. Pasricha, M. Sastry, *Silver nanoparticles of variable morphology synthesized in aqueous forms as novel templates*, Bull. Mater. Sci, 28, 503 (2005)

41. B. Raneesh, A. Pragatheeswaran, P. Dhanasekaran, P. Chandrasekaran, N. Kalarikkal, *Synthesis and characterization of silver-polyvinyl alcohol and plasma effect*, Journal of Ovonic Research, 6, 187 (2010)

42. W. H. Eisa, Y. K. Abdel-Moneam, Y. Shaaban, A. A. Abdel-Fattah, A. M. Abou Zeid, *Gamma – irradiation assisted seeded growth of Ag nanoparticles within PVA matrix*, Materials Chemistry and Physics, 128, 109 (2011)

42. J. L. Endrino, R. Escobar Galindo, H. S. Zhang, M. Allen, R. Gago, A. Espinosa, A. Anders, *Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation*, Surface and Coatings Technology, 202, 3675 (2008)

44. D. H. Williams, I. Fleming, Spectroscopic methods in organic chemicals, McGraw-Hill (1995)

45. S. Loeb, S. Sourirajan, Sea water demineralization be means of an osmotic membrane, Adv. Chem, Ser, 38, 117 (1963)

46. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1991)

47. I. Sakurada, *Polyvinyl alcohol fibers*, New York, Marcel Dekker (1985)

Mulţumiri:

Mulţumesc în primul rând îndrumătorului ştiinţific Prof. Dr. Mihai Todica pentru încrederea acordată și atenta îndrumare manifestată pe parcursul stagiului de doctorat, precum și pentru sugestiile valoroase ce au contribuit la conturarea tezei în forma sa actuală.

De asemenea mulțumesc referenților: Prof. Dr. Onuc Cozar, Prof. Dr. Dana Ortansa Dorohoi, Prof. Dr. Sanda Filip, Prof. Dr. Simion Aștilean pentru obiectivitatea cu care au tratat această teză, pentru valoroasele sugestii și observații ce au dus la realizarea formei finale a tezei de doctorat.

Doresc să mulțumesc tuturor colegilor pentru amabilitatea și ajutorul acordat pentru realizarea măsurătorilor experimentale cuprinse în această lucrare, în special lui Dr. Sanda Boca, Dr. Daniel Marconi și Drd. Monica Potara. Țin să mulțumesc și colegilor de birou Dr. Viorel Cornel Pop, Drd. Mihaela Pop și Drd. Ștefan Traian pentru suportul moral și pentru ajutorul acordat.

Mulțumesc prietenilor, în special lui Oana Tudoran, Ana Maria Filipaș, Laura Filipaș și Julien Jacquet pentru că m-au încurajat și susținut în tot acest timp.

O parte din măsurătorile acestei teze au fost efectuate în cadrul stagiului doctoral efectuat la "Laboratoire des materiaux polymeres et des biomateriaux" din Lyon. Pe acestă cale țin să mulțumesc personalului din acest laborator.

În cele din urmă aș dori să îmi exprim recunoștiința și mulțumirea cele mai importante persoane din viața mea, mama, pentru susținerea și înțelegerea care mi-a acordat-o pe parcursul acestor ani de studiu. Surorii mele Corina, îi mulțumesc pentru suportul, încurajarea și pentru exemplu pe care mi l-a oferit permanent. Fratelui meu Lucian, îi mulțumesc pentru suportul moral și înțelegerea acordată în toți acești ani.

Udrescu Luciana Gabriela Cluj-Napoca, ianuarie 2012