

**FIȘĂ COLECTIVĂ DE INSTRUCȚAJ**

Întocmită la data de: .....

Subsemnata **Dr. bioing. Cătălina A. Peptu**, funcția *Sef Lucrari dr. Bioing.*, am procedat astăzi ..... la instruirea unui număr de ..... **studenți** din grupa..... specificați în tabelul anexat pe probleme de protecția muncii în vederea desfășurării lucrărilor practice la disciplina Tehnologia Polimerilor.

Prezentul instructaj este valabil pe o perioadă de 4 luni.

de la ..... până la .....

Materialul predat: **Norme de protecția muncii în laboratorul de  
Tehnologia Polimerilor**

Prezenta fișă colectivă de instructaj se va păstra în **DEPARTAMENT**.

*SEMNĂTURI*

Instructor

Sef Lucrari Dr. bioing. Cătălina A. Peptu

**TABEL NOMINAL**

Anexă la fișa colectivă de instructaj din ..... pentru grupa .....

Am luat la cunoștință de cele consemnate în fișa colectivă de instructaj.

Nr.crt.	NUMELE ȘI PRENUMELE	SEMNĂTURA
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

## Norme de protecția muncii în laboratorul de chimie

Pentru a preveni accidentele în laboratorul de chimie, se vor respecta următoarele reguli generale de tehnica securității muncii:

- Persoanele cu părul lung și-l vor strânge la spate în timpul efectuării experimentelor chimice.
- Nu se consumă băutură sau mâncare în laborator.
- Având rol de protecție a pielii și îmbrăcămintei, purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Halatul trebuie să fie alb, curat, confecționat din pânză de bumbac.
- La efectuarea unor experiențe explozive este necesară purtarea ochelarilor de protecție.
- Se va păstra ordinea și curățenia pe mesele de lucru.
- Pentru evitarea unor reacții secundare vesela și aparatura de laborator se utilizează doar în stare perfectă de curățenie..
- Lucrările de laborator se vor efectua cu cantitățile de substanțe indicate în instrucțiuni, cu vase și aparatură adecvate lucrărilor, după verificarea prealabilă a aparaturii respective.
- Este strict interzisă folosirea reactivilor din ambalaje fără etichetă.
- Se interzice categoric contactul cu pielea a substanțelor chimice.
- Mirosirea substanțelor se va face cu grijă, prin ținerea vasului la distanță și apropierea vaporilor care se degajă prin mișcarea mâinii deasupra acestuia.
- Manipularea reactivilor solizi se face cu linguri sau spatule curate.
- Soluțiile de reactivi pentru analiză nu se vor scoate cu pipeta direct din flacon ci mai întâi se toarnă cantitatea necesară într-un pahar curat, din care apoi se face pipetarea. Se va avea în vedere ca la transvazarea lichidelor să se țină borcanul cu eticheta spre palmă pentru a evita deteriorarea acesteia.
- Substanțele foarte volatile se manipulează în nișe și deasupra unei chiuvete.
- În cazul în care se lucrează cu substanțe inflamabile, este necesară stingerea surselor de căldură din laborator. Orice început de incendiu provocat de substanțe volatile inflamabile se oprește imediat, după caz, cu nisip, o pătură sau cu extingtorul.
- Nu este permisă impurificarea reactivilor în timpul manipulării. Nu este permisă folosirea aceleiași ustensile pentru mai mulți reactivi decât după spălare și uscare.
- Reactivii nu vor fi cântăriți direct pe talerele balanței, ci pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire, iar cei urât mirositori sau toxici numai în flacoane închise.
- Acizii concentrați ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  etc.) se toarnă cu mare atenție, ștergându-se picăturile prelinse cu azbest și apoi cu cârpă sau hârtie.
- Rămășițele de substanțe periculoase (metale alcaline, fosfor, acizi concentrați, baze etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece pot provoca explozii puternice și acțiuni corozive și, de aceea, vor fi introduse în vase speciale și neutralizate. De asemenea, lichidele nemiscibile cu apa și inflamabile (benzina, benzenul etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece în spațiul subteran al canalizării se vor evapora,

formând amestecuri explozive cu aerul ce pot exploda la aruncarea în canal a chibriturilor sau țigărilor aprinse.

- Se interzice îndreptarea eprubetei cu orificiul către colegi în cazul încălzirii la flacără.
- Manipularea reactivilor explozivi (nitroderivați, clorați, perclorați, peroxizi, acic percloric etc.) trebuie făcută cu foarte mare atenție.
- Nu este permisă lovirea substanțelor care explodează sau încălzirea lor la o temperatură apropiată de cea de descompunere.

Folosirea sticlăriei de laborator se va face cu respectarea următoarelor măsuri de prevenire a accidentelor:

- prinderea baloanelor de distilare, a biuretelor sau recipientelor în stative se va efectua cu ajutorul clemelor prevăzute cu apărători de plută sau cauciuc;
  - paharele, baloanele și celelalte lichide de laborator ce conțin lichide fierbinți nu se pun direct pe masă, ci pe o placă de azbest sau alte materiale termoizolante;
  - încălzirea vaselor cu pereți subțiri nu se face direct în flacără, ci pe o sită de azbest, sub agitare continuă.
- o După terminarea lucrărilor de laborator, mesele de lucru se vor elibera complet, așezându-se la locul lor întreaga aparatură, ustensilele și reactivii necesari lucrării de laborator.
  - o La plecarea din laboratorul de chimie se va avea în vedere verificarea instalațiilor electrice, de gaz și de apă.

Tehnica experimentului chimic este extrem de diversă și adeseori foarte complicată. Există o serie de reguli generale a căror însușire permite adaptarea la orice condiții.

Se vor urma în continuare și următoarele reguli:

1. În laboratorul de chimie se lucrează curat, fără grabă;
2. În laboratorul de chimie hainele se protejează prin folosirea halatului, iar pentru întreținerea locului de muncă sunt necesare două cârpe: una pentru ștergerea mesei, cealaltă pentru ștergerea exterioară a vaselor din truse;
3. Pe masa de lucru, în afara trusei și a caietului nu se admite prezența niciunui alt obiect;
4. Înainte de începerea experimentului este necesară studierea atentă a descrierii acestuia;
5. Efectuarea corectă a unui experiment presupune nu numai utilizarea reactivilor corespunzători în cantități potrivite și adăugate la momentul oportun ci și urmărirea continuă și atentă a desfășurării procesului pe tot parcursul său, notarea în caiet a particularităților tuturor experiențelor (depunere sau dizolvare de precipitat, degajare de gaze, schimbare de culoare, modificări de temperatură, etc);
6. Un experiment trebuie să fie econom deoarece un reactiv scos din vasul de păstrare în cantitate mai mare decât cea necesă nu se mai reintroduce în recipientul original pentru a evita impurificarea și, ca urmare, reprezintă o pierdere;

7. Tot pentru evitarea impurificării nu se pot schimba dopurile sau pipetele vaselor de păstrare a reactivilor. Spatulele se spală și se usucă înainte de folosire.
8. Reactivii și instalațiile de folosință comună nu se mută la locul individual de lucru;
9. Vasele de laborator nu se folosesc niciodată pentru alimente sau băuturi destinate consumului personal
10. Nu se gustă nici o substanță chimică;
11. Un începător nu efectuează într-un laborator nici o experiență fără consultarea prealabilă a conducătorului de luicrări practice;

**În laboratorul de chimie pot să apară mai multe tipuri de accidente de muncă:**

- rănirea cu vase de sticlă;
- arsurile
- intoxicații
- accidente electrice

În funcție de tipul accidentului de muncă există metode de intervenție bine stabilite

**Rănirea cu vase de sticlă**

- se verifică dacă în rană nu au rămas cioburi;
- rana se dezinfectează cu alcool etilic, soluție de permanganat sau soluție de iod și se aplică bandajul;

**Arsurile pot fi de două feluri:**

- termice
- chimice

**Arsurile termice**

Pot să apară prin manipularea neatență a vaselor fierbinți sau prin aprinderea lichidelor volatile. În cazul acestor arsuri de procedează astfel:

- i. se aplică un pansament ce conține soluție de permanganat de potasiu cu concentrație cu atât mai mare cu cât arsura este mai adâncă;
- ii. se presară bicarbonat de sodiu și de tamponează cu vată;
- iii. în cazul arsurilor superficiale se poate folosi tamponarea cu alcool etilic apăsând tamponul pe rană timp de 2-3 minute.

**Arsurile chimice**

În cazul arsurilor chimice anularea efectului trebuie să țină cont de natura chimică a agresorului:

- a. arsurile cu acizi (sulfuric, azotic, clorhidric, fosforic) cer ștergerea uscată a arsurii cu vată, hârtie de filtru, spălarea cu cantitate mare de apă și apoi cu o soluție de 2-3% bicarbonat de sodiu sau cu o soluție circa 1% amoniac;
- b. arsurile cu acid fluorhidric cer spălarea directă cu apă frecând intens locul agresat până la apariția culorii roșii; apoi se aplică un pansament înmuiat în suspensie de oxid de magneziu în glicerina de concentrație 20%;

c. arsurile cu baze se tratează prin spălarea cu apă până nu se mai simte senzația de „unsuros”, apoi se clătește cu soluție de acid acetic sau citric 2%;

d. arsura cu fosfor se tratează cu jet de apă sau cu soluție de permanganat de potasiu, dar este necesară prezentarea la medic deoarece poate surveni intoxicarea cu fosfor prin rană.

**Intoxicațiile pot fi de două feluri:**

- intoxicații cu gaze;

- intoxicații produse pe cale bucală.

**□ Intoxicațiile produse pe cale bucală impun:**

o În cazul acizilor, administrare de hidroxid de magneziu;

o În cazul bazelor, administrare de soluție de acid acetic sau citric;

## **HIDROGELURI DE TIP REȚEA INTERPENETRATĂ**

De la primul hidrogel sintetic realizat de Wichterle și Lim în 1954, tehnicile de obținere a hidrogelurilor au cunoscut o amploare deosebită, datorită utilizării lor în diferite aplicații ce variază de la aditivi alimentari la produse farmaceutice și biomateriale. În plus, lărgirea gamei de monomeri funcționali și de macromeri capabili de a genera noi hidrogeluri a determinat o mare versatilitate pentru această clasă de materiale care a contribuit la diversificarea valorificării lor. Printre aplicațiile performante ale hidrogelurilor se pot enumera: domeniul ingineriei tisulare, al biosenzorilor și dispozitivelor biomimetice, dar mai ales cel al sistemelor de eliberare controlată a principiilor biologice active, existând în prezent numeroase produse deja comercializate.

*Hidrogelurile* reprezintă rețele polimere insolubile, capabile să absoarbă mari cantități de apă, datorită reticulărilor fizice și/sau chimice între lanțurile polimere individuale.

Principial, obținerea lor se bazează pe reticularea fizică (legături de hidrogen puternice, forțe Van der Waals, cristalizare) sau chimică (legături ionice, legături covalente, legături coordinative) a unor polimeri liniari, puternic hidrofilii, de preferat solubili în apă. Comportare de hidrogel pot prezenta și unii copolimeri dibloc cu o secvență hidrofilă și una hidrofobă, sau copolimeri grefați al căror lanț de bază are caracter hidrofil iar ramificațiile au caracter hidrofob (sau invers).

Spre deosebire de rețelele polimere hidrofobe [cum sunt cele din poli (acid lactic), poli (acid lactic-co-acid glicolic)] ce au capacități limitate de absorbție a apei, hidrogelurile prezintă o serie de proprietăți unice care constituie avantaje pentru utilizarea lor în domeniul biomedical. Astfel, se apreciază că hidrogelurile:

- sunt capabile de a încapsula biomacromolecule (incluzând diferite proteine și ADN-ul) datorită absenței interacțiilor hidrofobe ce ar putea denatura aceste specii fragile;
- condițiile de preparare sunt relativ accesibile, majoritatea aplicațiilor necesitând temperatura ambientală, iar utilizarea solvenților organici este rareori necesară;
- prezintă capacitate de gelificare *in situ* precum și capacitate de încapsulare a principiilor active;
- pot fi concepute să fie sensibile la diferiți factori de mediu (pH, temperatură);
- pot fi proiectate să fie bioadezive pentru a ușura eliberarea principiului activ, în special prin membrane de mucus;

- oferă caracteristici de „mascare *in vivo*” a principiului activ datorită hidrofilicității lor care prelungește timpul de circulație a sistemului de eliberare prin „evitarea” răspunsului imun și descreșterea activității fagocitare;
- sunt capabile de a îngloba celule și factori de creștere.

Cea mai importantă proprietate a hidrogelurilor este capacitatea lor de umflare în medii apoase, apreciată prin gradul de umflare. Determinarea greutateii hidrogelului umflat este calea cea mai simplă de a evalua gradul de umflare precum și de a studia cinetica procesului. Gradul de umflare ( $q$ ) se exprimă prin relația:

$$q = (m - m_0) / m_0,$$

unde  $m$ ,  $m_0$  masa hidrogelului umflat respectiv uscat.

Proprietățile de umflare sunt determinate de o serie de factori, care includ natura chimică a polimerului, densitatea de reticulare, precum și factori de mediu ca temperatura, pH-ul și tăria ionică. Forțele de umflare sunt contrabalansate de forțele elastice induse prin reticularea rețelei polimere. Atunci când aceste forțe contrare devin echivalente, umflarea hidrogelului atinge starea de echilibru.

Proprietățile mecanice ale hidrogelurilor depind de compoziția și structura acestora. Datorită conținutului foarte ridicat de apă dintr-un hidrogel umflat până la gradul maxim de umflare, în general, din punct de vedere mecanic rezistența este scăzută. Îmbunătățirea acestei caracteristici se poate realiza prin creșterea densității de reticulare sau prin copolimerizarea cu monomeri care prezintă caracter hidrofob.

Clasificarea hidrogelurilor are la bază mai multe criterii. Cele mai importante sunt redate în tabelul 1.

Tabelul 1. Clasificarea hidrogelurilor

Criterii de clasificare a hidrogelurilor	
Originea polimerilor constituenți	<ul style="list-style-type: none"> <li>● naturali</li> <li>● sintetici</li> <li>● combinații</li> </ul>
Capacitatea de umflare	<ul style="list-style-type: none"> <li>● grad de umflare scăzut</li> <li>● grad de umflare mediu</li> <li>● grad de umflare ridicat</li> <li>● superabsorbant</li> </ul>
Porozitatea	<ul style="list-style-type: none"> <li>● microporos</li> <li>● macroporos</li> <li>● superporos</li> </ul>
Tipul de reticulare	<ul style="list-style-type: none"> <li>● chimică</li> </ul>



	● fizică
Biodegradabilitatea	● biodegradabile ● nebiodegradabile

Caracterul de hidrogel este evident pentru mai multe tipuri de materiale polimerice, și anume:

- copolimeri dibloc sau grefați, cu secvențe (ramificații) hidrofile și hidrofobe;
- structuri reticulate ale unor homo- sau copolimeri care au un caracter puternic hidrofil;
- complecși interpolimerici, constituiți prin formarea de legături ionice între un polication și un polianion;
- rețele interpenetrante, respectiv interconectate, construite prin co-reticularea a doi polimeri liniari hidrofilii, diferiți.

În ultimii ani, s-a constatat un interes mărit pentru rețelele de tip interpenetrat, datorită potențialului lor de combinare a proprietăților a două tipuri de polimeri.

*Rețelele interpenetrante* (IPN-urile), prin definiție, sunt combinații de doi sau mai mulți polimeri reticulați, ale căror lanțuri se întrepătrund ca o țesătură.

Pentru o mai bună înțelegere a acestui tip de materiale, se impune o scurtă trecere în revistă a modalităților de asociere a doi polimeri. Aceasta depinde de structura polimerilor, natura legăturilor ce se realizează între ei și de modul în care se realizează. Există mai multe posibilități de asociere a două sau mai multor tipuri de macromolecule, conform reprezentării din figura 1.

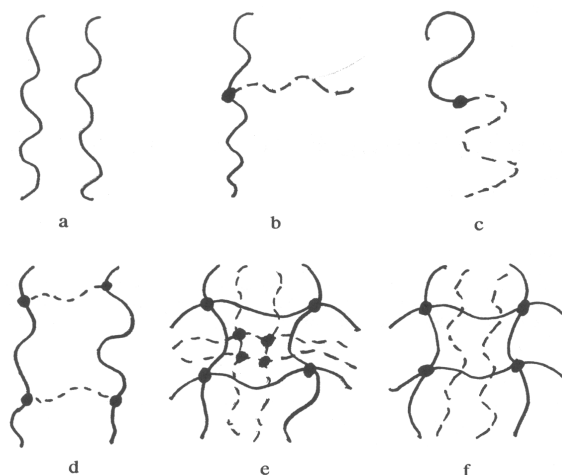


Figura 1. Modalități de "asociere" a moleculelor a doi polimeri

- Simpla amestecare într-un malaxor sau coprecipitarea din soluție, conduce la un amestec de polimeri, a;
- Dacă amestecarea se realizează cu intense eforturi de forfecare capabile să genereze macroradicali prin reacții mecanochimice, vor rezulta copolimeri grefați și bloc (b,c).

- Al treilea tip de copolimer, d, este cel în care lanțurile liniare ale unuia dintre polimerii liniari sunt legate între ele prin punți (reticulări) constituite din fragmente ale macromoleculor celui de-al doilea polimer.
- Modelele structurale e și f corespund *rețelelor polimerice interpenetrante*.

Dacă un polimer formează prin reticulare o rețea ale cărei ochiuri sunt străbătute de macromoleculele liniare ale celui de al doilea polimer, rezultă o structură de tip „rețea polimerică semiinterpenetrată” – semi-IPN (f).

Dacă ambii parteneri pot forma rețele tridimensionale întrepătrunse, atunci rezultă așa numitele „rețele polimerice total interpenetrante” – (full – IPN) sau, simplu, IPN (e).

Un caz particular al rețelelor IPN îl constituie rețelele interconectate. În acest caz între lanțurile liniare a doi polimeri diferiți se stabilesc legături transversale sub acțiunea unui agent de reticulare. Întrucât lanțurile componentelor participante la rețea nu sunt doar interconectate, ci se și întrepătrund, denumirea cea mai potrivită pentru acest tip de rețea este cea de “rețea interpenetrata-interconectată”. Astfel, rezultă o structură tridimensională foarte complexă.

Dacă se ia în considerare și metoda de obținere, tipurile de IPN cunoscute sunt :

a) IPN-uri secvențiale

Realizarea lor presupune într-o primă etapă obținerea unei rețele polimerice. Aceasta se umflă ulterior într-o soluție alcătuită din cel de-al doilea monomer, agentul de reticulare și inițiatorul reacției de reticulare. Apoi se inițiază reacția de polimerizare-reticulare *in situ*. Se pot obține astfel numeroase materiale de tip IPN secvențial, la care sinteza primei rețele tridimensionale este urmată de obținerea celei de a doua (figura 2).

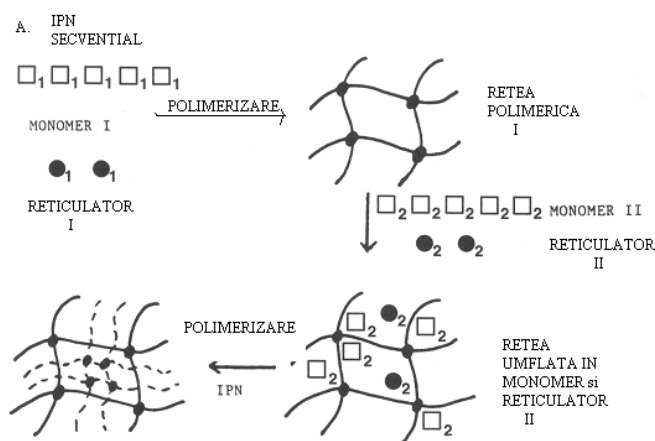


Figura 2. Reprezentarea formării IPN-urilor secvențiale

b) IPN-uri simultane (SIN)

Monomerii sau prepolimerii acestora se amestecă cu agentul de reticulare și activatorul. Se amorsează polimerizarea-reticularea simultană a celor doi monomeri prin reacții care să nu interfere. Se obțin astfel două rețele întrepătrunse, simultane, reprezentate în figura 3.

## B. REȚEA INTERPENETRATĂ SIMULTAN

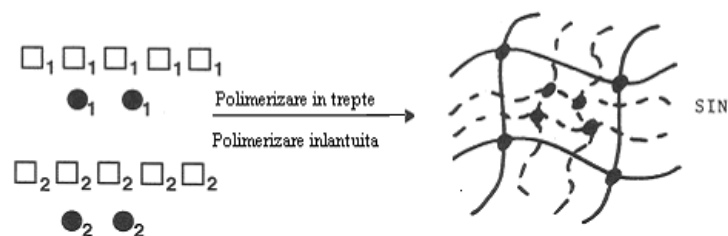


Figura 3. Reprezentarea formării IPN-urilor simultane

Pentru ca reacțiile să nu interfereze și să conducă la structuri reticulate de tip copolimer bloc sau grefat, mecanismele de polimerizare a celor doi monomeri trebuie să difere; de exemplu, un monomer poate polimeriza în trepte iar cel de-al doilea prin mecanism înlanțuit.

### c) IPN-latex

În urma sintezei se obțin IPN-uri sub formă de latex, cel mai adesea de tip „core-shell” (“miezmanta”). Ele rezultă fie pornind de la latexul unui polimer cu care se „însamânțează” emulsia unui monomer, ce va polimeriza pe suprafața primelor particule de latex, efectuându-se simultan reticularea, fie prin amestecare a două latexuri diferite uscate apoi sub formă de film, dar în prezența unui agent de reticulare ce provoacă obținerea rețelei tridimensionale.

### d) IPN gradient

Acest tip de rețele este reprezentat de materiale în care compoziția sau densitatea de reticulare variază, la nivel macroscopic, de la o regiune la alta. De ex., se pot obține filme care pe una din fețe sunt alcătuite dintr-o rețea polimeră predominantă, iar pe cealaltă se găsește preponderent rețeaua celui de al doilea polimer. Între cele două suprafețe, pe grosimea filmului, va exista un gradient în ceea ce privește compoziția sa.

### e) IPN-uri termoplastice

Aceste rețele pot fi considerate materiale hibride situate între amestecurile polimerice și IPN-uri; ele implică o reticulare mai mult fizică decât chimică a celor două sau mai multe componente. Astfel, la temperaturi ridicate, aceste materiale curg, similar elastomerilor termoplastici, în timp ce la temperaturi moderate sau la cea normală, între componente se manifestă puternice interacțiuni fizice ce pot fi considerate ca slabe reticulări, astfel încât materialul se comportă ca un IPN.

Evident, dacă cei doi componenți ai unei viitoare IPN prezintă caracter hidrofîl, materialul obținut va fi de tip hidrogel. Hidrofilia diferită a celor două componente va permite, prin reglarea raportului lor, obținerea de hidrogeluri cu proprietăți impuse și bine controlate, de umflare în apă sau medii fiziologice.

Un exemplu de rețea care implică participarea unei polizaharide (gelan - Gel) și a unui polimer sintetic [poli(alcoolul vinilic) - PAV], utilizând ca agent de reticulare epiclорhidrina, în mediu bazic, este prezentat în schema de mai jos:

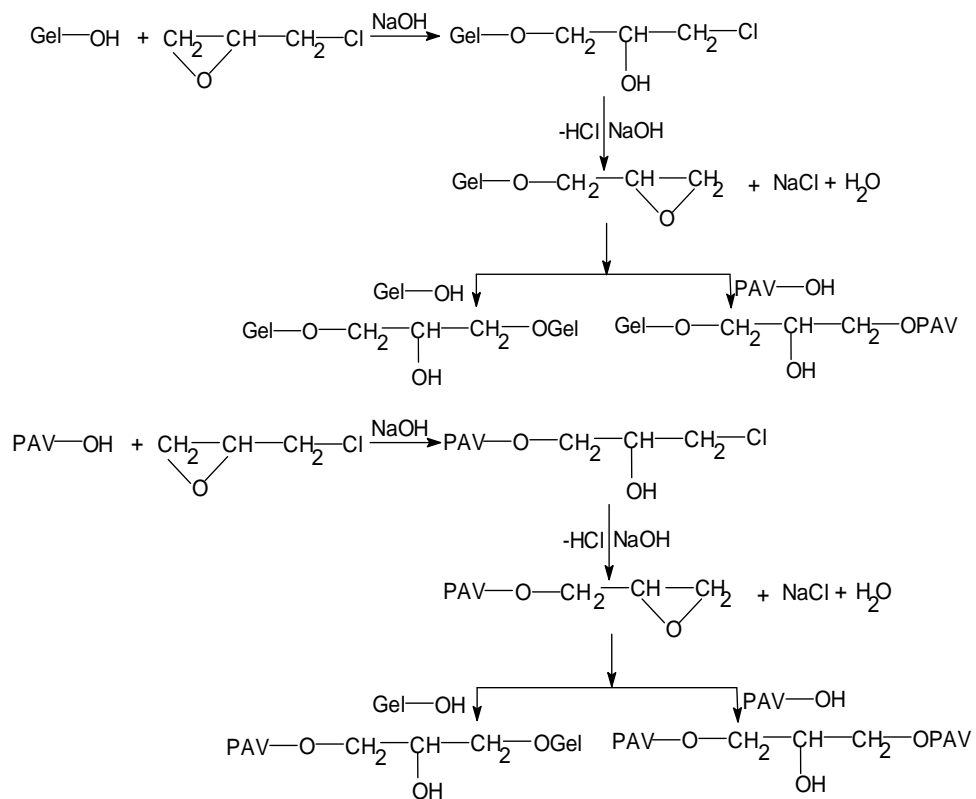
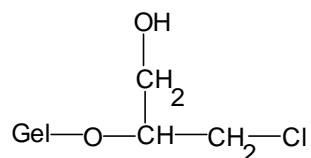


Figura 4. Schema reacțiilor de reticulare a Gel și PAV-ului cu EPCL

Principial, reacția poate decurge și în mediu acid. În acest caz, deschiderea ciclului epoxidic se realizează cu formarea grupei hidroxilice primare, iar produsul intermediar dominant este:



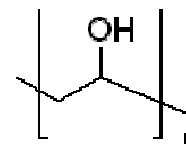
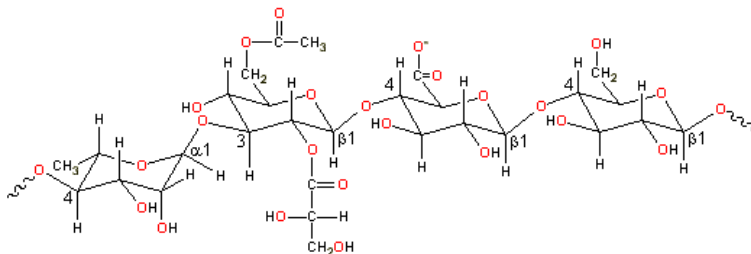
În consecință, nu ar mai fi posibilă refacerea ciclului epoxidic și deci legarea ulterioară a unei noi macromolecule. Ca urmare, nu se mai obține o structură reticulată, iar atomul de Cl, nedorit, rămâne în compoziția produsului rezultat.

În mediu bazic se obține o rețea triplu interpenetrată de tip simultan.

## Lucrare experimentală 1 - Obținerea unui hidrogel de tip rețea interpenetrată-interconectată pe bază de gelan și poli(alcool vinilic).

### Procedeu experimental

**Precauții.** Sunt necesare măsuri de protecția muncii pentru folosirea reactivilor și aparaturii.



Structura chimică a gelanului

Structura chimică a PAV

0,5 g amestec de poli(alcool vinilic) (PAV) și gelan (Gel), a căror proporție masică se alege în domeniul 1/9 - 9/1 (g PAV/g Gel) se introduce într-un pahar Berzelius, la care se adaugă 2,5 ml apă distilată. Amestecul se omogenizează cu ajutorul unei baghete de sticlă, timp de 15 minute. Peste gelul fizic astfel obținut se introduc 0,25 ml soluție NaOH 10 N, și cantitatea de epiclorhidrină dorită (calculată în funcție de raportul amestec de polimeri/agent de reticulare dorit; spre exemplificare, se poate lucra la un raport amestec polimeri/epiclorhidrină = 1,5 g/g). Soluțiile de NaOH și epiclorhidrină se adaugă treptat, în picături, sub agitare continuă cu o baghetă de sticlă, timp de aproximativ 5 minute.

Amestecul rezultat sub formă de pastă consistentă se etalează apoi într-o matriță de sticlă (două plăci de sticlă cu un distanțier care reglează grosimea filmului) și se introduce în etuvă, la o temperatură de reacție dorită (variind între 40-75<sup>0</sup>C).

După terminarea reacției, filmul rezultat se scoate cu atenție din matriță și se imersează timp de 2 ore în apă distilată, pentru extracția reactanților neconsumați, a NaCl format în urma reticulării, precum și a polimerului rămas neprins în rețeaua formată. Operația de extracție se repetă încă de 2 ori, câte 30 minute, după care hidrogelul se imersează timp de 30 minute în alcool etilic (sau acetonă). În final, filmul se usucă în etuvă la temperatura de 60<sup>0</sup>C.

	PAV (g)	Gel (g)	Apa bidistilata (ml)	ml NaOH 10N	EpCl (ml)
<b>A1</b>	0,05	0,45	2	0,25	0,33
<b>A2</b>	0,1	0,4	2	0,25	0,33
<b>A3</b>	0,2	0,3	2	0,25	0,33

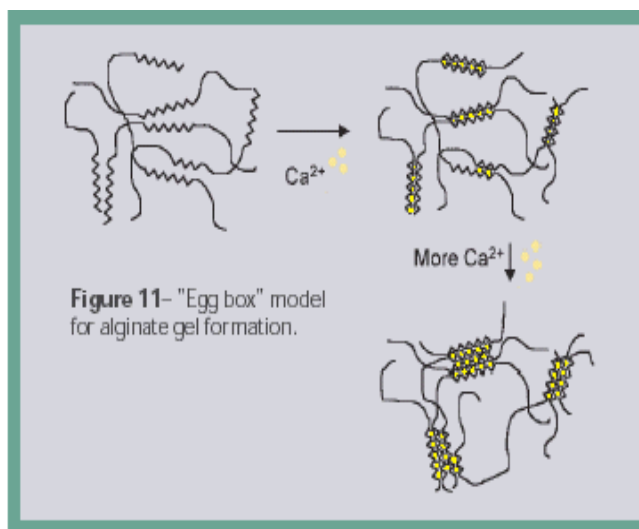
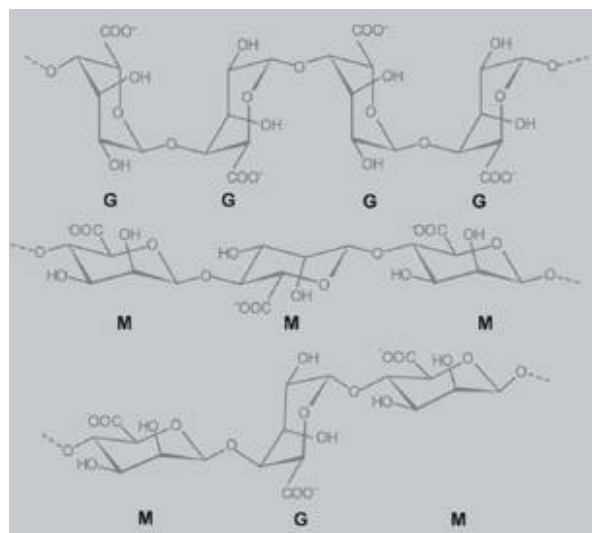
<b>A4</b>	0,3	0,2	2	0,25	0,33
<b>A5</b>	0,4	0,1	2	0,25	0,33
<b>A6</b>	0,45	0,05	2	0,25	0,33

## Lucrare experimentală 2 - Obținerea unui hidrogel de tip rețea - pe bază de alginat de sodiu

Un alt exemplu de rețea implică participarea unei polizaharide (alginat de sodiu) și utilizarea unor diferiți agenți de reticulare ionici (Clorura de calciu, clorura de bariu, sulfat de aluminiu, etc.). Reticularea ionică, în contrast cu cea covalentă, nu utilizează molecule suplimentare ca și catalizatori, ceea ce reprezintă un avantaj foarte important pentru aplicațiile din domeniul medical. Densitatea de reticulare este principalul parametru ce influențează proprietăți ale hidrogelului ionice cum sunt: proprietăți mecanice, capacitate de umflare și de eliberare a medicamentelor. De aceea, este foarte importantă determinarea exactă a condițiilor de reacție ce pot influența densitatea de reticulare pentru a fi posibilă modularea proprietăților rețelei polimere formate.

### Procedeu experimental

Precauții. Sunt necesare măsuri de protecția muncii pentru folosirea reactivilor și aparaturii.



G- acid guluronic (guluronat)

M- acid manuronic (manuronat)

- Se pregătesc soluții de alginat de sodiu (1% și 2%) în apă bidistilată – câte 24 ml + 1 ml Blue 19 (colorant);
- Se pregătesc soluțiile agenților de reticulare ( $\text{CaCl}_2$  și  $\text{BaCl}_2$ ) în apă bidistilată în concentrație de 2% și respectiv 3% - câte 200 de ml pentru fiecare probă.

- Solutia de alginat se picura cu o seringa in solutia de agent de reticulare sub agitare lenta
- Se mentine agitarea timp de 1 h;
- Se spala de 3 ori cu apa distilata si se usuca la temperatura camerei

	<b>Solutie alginat de sodiu</b> C(%)	<b>Solutie CaCl<sub>2</sub></b> (C%)	<b>Solutie BaCl<sub>2</sub></b> (C%)
<b>B1</b>	1	2	-
<b>B2</b>	1	3	-
<b>B3</b>	2	2	-
<b>B4</b>	2	3	-
<b>B5</b>	1	-	2
<b>B6</b>	1	-	3
<b>B7</b>	2	-	2
<b>B8</b>	2	-	3

\* - In solutia de polimer (25 ml solutie) se adauga 0,025g Blue 19

### **FENOMENUL DE UMFLARE A POLIMERILOR**

Dizolvarea polimerilor este precedată de un fenomen neîntâlnit la substanțele mic moleculare, cunoscut sub denumirea de umflare. Aceasta se realizează pe seama înglobării în polimer a unor cantități mari de lichid. Umflarea poate fi limitată sau nelimitată. Ultima coincide cu procesul spontan de dizolvare a polimerilor. Umflarea limitată definește procesul interacțiunii polimerului cu lichidul mic molecular care se oprește la stadiul absorbției acestuia în masa compusului macromolecular, fără să se producă dizolvarea spontană. În procesul de umflare limitată apar două faze, cea a soluției lichidului mic molecular în polimer și cea a solventului pur sau a soluției diluate de polimer în solventul ales. Cele două faze sunt delimitate printr-o suprafață de separare și se găsesc în echilibru.

Umflarea este consecința diferenței mari între dimensiunile și vitezele de difuzie ale moleculelor celor două componente ce se amestecă. Când polimerul vine în contact cu lichidul mic molecular, moleculele acestuia pătrund în spațiile dintre elementele structurii supramoleculare și determină umflarea intrastructurală. Ca efect se desfac contactele dintre macromolecule, lanțurile se îndepărtează, se despart și se deplasează încet în lichidul mic molecular, iar sistemul se omogenizează.

De multe ori după atingerea unui anumit grad de umflare procesul se oprește. Una din cauzele acestui fenomen este amestecarea limitată a polimerului cu solventul iar o altă cauză este datorată existenței legăturilor chimice transversale în polimer. Acestea împiedică desprinderea macromoleculelor și trecerea lor în soluție. La umflarea unui asemenea polimer fragmentele flexibile ale macromoleculei care se găsesc între nodurile rețelei se întind și se îndreaptă adică trec în stări mai puțin probabile. Scăderea entropiei în aceste condiții poate egala creșterea entropiei ca rezultat al amestecării. În acest moment umflarea se întrerupe și sistemul trece în stare de echilibru.

Pe existența echilibrului de umflare se bazează teoria calculului parametrilor structurali ai rețelei unui polimer spațial (Teoria Flory-Rener).

Umflarea polimerilor liniari se poate transforma din limitată în nelimitată prin schimbarea condițiilor de lucru (ridicarea temperaturii, schimbarea solventului).

Limitarea umflării își găsește numeroase aplicații practice. Spre exemplu, se menționează: vulcanizarea cauciucului, întrebuițarea gelurilor macromoleculare, reticularea lacurilor, peliculogenelor, sinteza rășinilor schimbătoare de ioni. Din punct de vedere practic este foarte importantă cunoașterea capacității polimerilor reticulați de a se umfla în mediile lichide sau de vapori. Starea de umflare se



caracterizează prin gradul de umflare  $q$  care se determina prin cantitatea de lichid absorbit de polimer raportată la unitatea de masă sau volum a polimerului:

$$q = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{sau} \quad q = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{sau} \quad q = \frac{V - V_0}{m_0} \quad (68)$$

unde:  $m_0, V_0$  – masa și volumul polimerului inițial;  $m, V$  – masa și volumul polimerului umflat;

**Gradul de umflare maxim (de echilibru)** depinde de natura polimerului și solventului (de interacțiunea lor) și de gradul de reticulare a polimerului.

Viteza procesului de umflare este limitată de difuzia reciprocă a componentelor sistemului. În general, pentru polimerii care se găsesc în stare inițială vâscoelastică, viteza de umflare este descrisă satisfăcător cu o ecuație cinetică de ordinul I:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_{\max} - q) \quad (69)$$

unde:  $k$  – constanta vitezei de umflare;  $q_{\max}$  – gradul de umflare maxim;  $q$  – gradul de umflare la momentul  $t$ ;

După integrarea acestei ecuații se obține:

$$\ln(q_{\max} - q) = \ln q_{\max} - kt \quad (70)$$

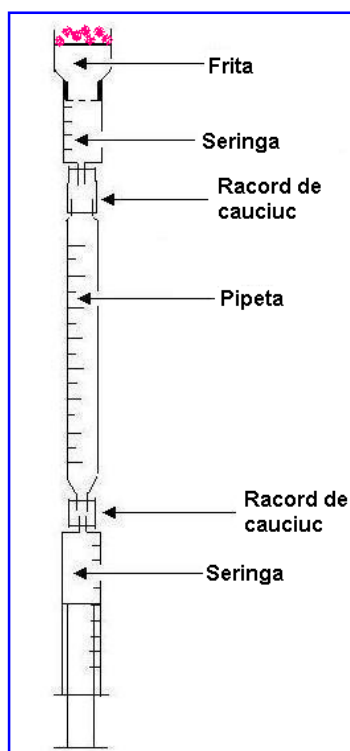
Din panta dreptei ce exprimă dependența  $\ln(q_{\max} - q)$  de timp se poate determina constanta vitezei de umflare,  $k$ .

### **Lucrare experimentală 1 – Cinetica umflării limitate a hidrogelurilor pe baza de gelan și PAV**

*Scopul lucrării.* Se va studia procesul de umflare limitată a hidrogelurilor pe baza de gelan și PAV. Se vor determina gradul de umflare și constanta vitezei de umflare.

#### *Modul de lucru*

Pentru evaluarea cinetică a umflării limitate a polimerului se folosește un aparat de tip Dogatkin (figura 1):



**Figura 1. Aparatul Dogatkin**

La intervale de timp prestabilite (mai dese la început și apoi din ce în ce mai rare, de la 5-10 min până la 30-40 min, funcție de natura probei) se fac citiri ale nivelului lichidului în pipeta. Citirile se efectuează până când gradul de umflare atinge valoarea maximă  $q_{max}$ .

*Prelucrarea și interpretarea rezultatelor*

Datele experimentale se trec în Tabelul de mai jos :

Tabelul 1. Rezultate experimentale

Nr. crt.	Durata umflării, (min)	Cantitate de solvent absorbit, (g)	Gradul de umflare, $q$ (%)	$q_{max}-q$ (%)	$\frac{q_{max}}{q_{max}-q}$	$\ln \frac{q_{max}}{q_{max}-q}$
1.	0.5					
2.	1					
3.	2					
4.	3					
5.	4					
6.	5					
7.	10					
8.	20					

9.	30					
10.	40					
11.	50					
12.	60					
13.	90					
14.	120					
15.	150					
16.	180					
17.	240					
18.	300					
19.	360					
20.	720					
21.	1080					
22.	1440					

Obs. Durata umflării se consideră timpul de contact efectiv dintre probă și solvent.

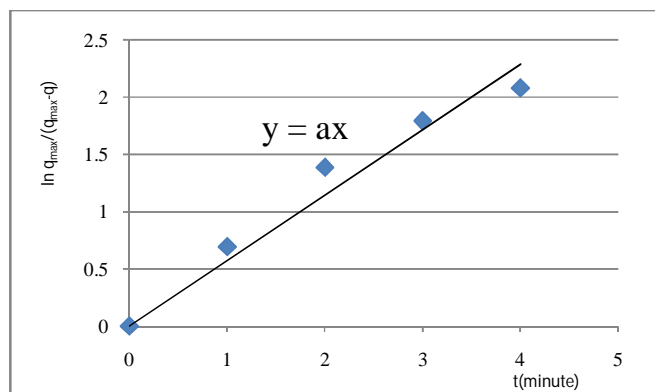
Din datele experimentale obținute se trasează graficele:

1)  $q = f(t)$  și

2)  $\ln \frac{q_{\max}}{q_{\max} - q} = f(t)$

$$\ln \frac{q_{\max}}{q_{\max} - q} = kt$$

$$tg \alpha = k = \frac{AB}{OA} = \frac{\ln A_1}{t A_1}$$



Din primul grafic se determină  $q_{\max}$  iar din al doilea se stabilește constanta vitezei de umflare  $k$  prin determinarea pantei dreptei rezultate.

**Lucrare experimentală 2 – Cinetica eliberării de principii active din particulele pe baza de alginat de sodiu**

**1. Realizarea curbei de calibrare a Calceinei**

$$y=f(x)$$

**2. Realizarea cineticii de eliberare a Calceinei**

-se cântărește o cantitate exactă de probă

-se determină absorbantele probelor prelevate la timpuri prestabilite

-se calculează pe baza ecuației curbelor de calibrare cantitățile de calceină eliberate raportate la cantitatea de probă

- se reprezintă grafic **m calceină / m particule = f(t)**

Tabelul 2. Rezultate experimentale

Nr.crt.	T (minute)	Absorbanta	Concentratia (%)	m Blue 19/ m particule
1.	0.5			
2.	1			
3.	2			
4.	3			
5.	4			
6.	5			
7.	10			
8.	20			
9.	30			
10.	40			
11.	50			
12.	60			
13.	90			
14.	120			
15.	150			
16.	180			
17.	240			
18.	300			
19.	360			
20.	720			
21.	1080			
22.	1440			