



HAL
open science

Polyelectrolytes based on maleic anhydride copolymers

Gabriela Aldea

► **To cite this version:**

Gabriela Aldea. Polyelectrolytes based on maleic anhydride copolymers. Material chemistry. Université Technique Gh. Asachi, Iasi, 2005. Romanian. NNT: . tel-00159742

HAL Id: tel-00159742

<https://theses.hal.science/tel-00159742>

Submitted on 4 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Universitatea Tehnica “Gh. Asachi”, IASI
Facultatea de Chimie Industrială**

**TEZA DE DOCTORAT
Ing. Gabriela Aldea**

**POLIELECTROLITI PE BAZA DE
COPOLIMERI MALEICI**

**Conducator stiintific,
Prof. dr. ing. Bogdan C. Simionescu
Membru corespondent al Academiei Romane**

IASI, octombrie 2005

Domnului dr. Florin Popescu

*Un omagiu aceluia care nu mai este printre noi si sub
indrumarea caruia am inceput aceasta lucrare*

Domnului prof. dr. Bogdan C. Simionescu

*Alese multumiri pentru sprijinul moral si stiintific, pentru
increderea acordata, bunavointa si intelegere*

Doamnei dr. Gabrielle Charlotte Chitanu

*Sincere multumiri si distinse sentimente de recunostinta
pentru pretioasele indrumari acordate elaborarii tezei de
doctorat, pentru bunavointa, rabdare si intelegere, precum si
pentru intreaga contributie la formarea mea ca cercetator*

Domnului prof. fiz. Jean-Michel Nunzi

(Univ. Angers, Franta)

*Sincere multumiri pentru increderea si sprijinul moral,
profesional si financiar acordat pe parcursul celor trei ani de
stagiu in laboratorul pe care il conduce*

Domnului prof. chim. Jack Cousseau

(Univ. Angers, Franta)

*Calde multumiri si recunostinta pentru indrumare profesionala
si interesanta colaborare in domeniul fulerenei C₆₀*

Domnului prof. Adrian Carpov

*Deosebite multumiri pentru sprijinul stiintific acordat pe
parcursul realizarii acestei lucrari*

Colegilor Dana Suflet si Irina Popescu

Calde multumiri pentru ajutorul si sprijinul moral acordat

Colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculara «Petru Poni» pentru prietenie si incurajare in finalizarea acestei teze

Colegilor din laboratoarele POMA si CIMMA ale Universitatii din Angers, Franta pentru colaborare si prietenie

Familiei mele

Toata dragostea, recunostinta si afectiunea mea

Cuprins

| | |
|---|----|
| CAPITOLUL 1. INTRODUCERE | 6 |
| CAPITOLUL 2. DATE DE LITERATURA | 8 |
| 2.1. Copolimeri ai anhidridei maleice | 8 |
| 2.1.1. Sinteza copolimerilor alternanti | 8 |
| 2.1.2. Analiza si caracterizarea copolimerilor maleici | 12 |
| 2.1.2.1. Determinarea compozitiei copolimerilor maleici | 13 |
| 2.1.2.2. Determinarea masei moleculare si a distributiei masei moleculare | 13 |
| 2.1.2.3. Comportarea in solutie apoasa a copolimerilor acidului maleic | 14 |
| 2.1.3. Reactii chimice pe copolimeri maleici | 17 |
| 2.1.4. Aplicatii ale copolimerilor maleici | 22 |
| 2.2. Depunerea strat cu strat (LBL deposition) | 26 |
| 2.3. Proprietati si aplicatii electro-optice ale materialelor polimere | 28 |
| 2.4. Fulerene – derivatizare si legare pe suporturi polimere | 32 |
| 2.4.1. Stadiul actual al cercetarii in domeniul fulerenelor | 32 |
| 2.4.2. Caracteristici si proprietati fizice | 33 |
| CAPITOLUL 3. MATERIALE, METODE SI TEHNICI DE LUCRU UTILIZATE | 38 |
| 3.1. Materiale si metode de purificare | 38 |
| 3.1.1. Monomeri | 38 |
| 3.1.2. Solventi | 38 |
| 3.1.3. Initiatori | 39 |
| 3.1.4. Reactanti | 39 |
| 3.2. Metode si tehnici de lucru utilizate | 40 |
| 3.2.1. Copolimerizarea anhidridei maleice | 40 |
| 3.2.2. Obtinerea compusilor organici cu masa moleculara mica | 40 |
| 3.2.3. Reactii chimice pe copolimeri ai anhidridei maleice | 41 |
| 3.2.4. Titrare conductometrica | 41 |
| 3.2.5. Determinari vascozimetrice | 42 |
| 3.2.6. Analiza spectrala H-RMN si C-RMN | 43 |
| 3.2.7. Analiza termogravimetrica | 43 |
| 3.2.8. Analiza elementala | 43 |
| 3.2.9. Analize spectrometrice FT-IR si UV | 44 |
| 3.2.10. Microscopie de forta atomica - AFM | 44 |
| 3.2.11. Depunerea strat cu strat (LbL) | 45 |
| CAPITOLUL 4. REZULTATE ORIGINALE | 47 |
| 4.1. Obtinerea si caracterizarea polimerilor suport | 47 |
| 4.2. Reactii chimice pe copolimeri ai anhidridei maleice | 49 |
| 4.2.1. Notiuni introductive privind colorantii si alti compusi ce contin grupe cromofore | 50 |
| 4.2.2. Reactii cu coloranti | 52 |
| 4.2.3. Reactii cu compusi ce contin grupe cromofore | 55 |
| 4.2.3.1. Functionalizarea copolimerilor S si P cu 3-amino-etil-carbazol (3AC), 9-etanol-9-carbazol (9EC) si 1-amino piren (1AP) | 55 |
| 4.2.3.2. Derivatizarea copolimerului S cu oxadiazol | 62 |
| 4.2.4. Reactii cu derivati cu fulerene | 68 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.4.1. Obținerea compusilor cu masă moleculară mică | 69 |
| 4.2.4.2. Funcționalizarea copolimerului anhidrida maleică- acetat de vinil cu derivatul de fulerenă [60] | 73 |
| 4.3. Obținerea de nano-structuri auto-asamblate | 81 |
| 4.3.1. Introducere în nanotehnologie | 81 |
| 4.3.2. Tehnica de depunere strat cu strat | 84 |
| 4.3.2.1. Obținerea de multistraturi utilizând polielectroliti pe baza de acid maleic și diverși parteneri cationici | 85 |
| 4.3.2.1.1. Utilizarea de coloranți ca partener cationic | 85 |
| 4.3.2.1.2. Utilizarea de derivați de fulerenă drept partener cationic | 92 |
| 4.3.2.2. Obținerea de multistraturi utilizând polielectroliti maleici funcționalizați | 99 |
| 4.3.2.2.1. Utilizarea de polielectroliti maleici funcționalizați cu cromofori | 99 |
| 4.3.2.2.2. Utilizarea de polielectroliti maleici funcționalizați cu derivați de fulerene | 106 |
| CAPITOLUL 5. PROPRIETĂȚI ELECTRO-OPTICE ȘI APLICĂȚII | 110 |
| 5.1. Aplicații optice | 110 |
| 5.2. Proprietăți optice neliniare | 115 |
| 5.3. Aplicații electronice: LED-uri | 120 |
| 5.4. Aplicații în celule solare fotovoltaice | 125 |
| CAPITOLUL 6. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE | 132 |
| BIBLIOGRAFIE | 138 |

1. INTRODUCERE

Polielectrolitii constituie o clasa importanta de polimeri care au fost studiatii de peste trei decenii. Ei continua sa ramana o arie de cercetare activa in diverse domenii ale stiintei, cum ar fi: chimie, biologie, medicina, fizica, stiinta materialelor si nanotehnologii. Acizii nucleici si proteinele, care constituie elementele principale ale organismelor vii, fac parte din categoria polielectrolitilor. Aceste macromolecule joaca un rol important in mentinerea si propagarea vietii. Cercetarile in aceasta directie sunt de asemenea de un interes major in obtinerea de informatii detaliate si precise cu privire la mecanismele ce au loc in sistemele biologice si impactul asupra vietii si sanatatii. Interesul deosebit acordat polielectrolitilor se datoreaza atat necesitatii intelegerii comportarii acestora cat si potentialelor aplicatii comerciale.

Cea mai importanta proprietate a polielectrolitilor este solubilitatea in apa, care permite obtinerea de variate formulari cu toxicitate redusa, favorabile pentru mediul inconjurator si la preturi relativ reduse. Initial utilizarea lor a fost performanta in domeniul flocularii si coagularii impuritatilor din apele industriale sau reziduale. Una dintre aplicatiile cele mai noi si promitatoare ale polielectrolitilor este auto-asamblarea sau auto-organizarea acestora in filme subtiri, cu formarea de structuri cu dimensiuni de ordinul nanometrilor sau mai putin, care pot fi incluse in domeniul de varf al nanotehnologiilor. Printre cateva strategii utilizate pentru obtinerea de structuri controlate la nivel supramolecular se numara si tehnica depunerii strat cu strat (*Layer-by-Layer Deposition - LbL*).

Copolimerii anhidridei maleice cu diferiti monomeri vinilici sau acrilici prezinta interes atat din punct de vedere teoretic, cat si practic. Dupa o perioada de dezvoltare a acestui domeniu in anii 1960-1970 si apoi o relativa stagnare, in ultimii ani s-a constatat o revigorare a interesului pentru aceasta clasa de compusi. In prezent se observa o orientare spre studiul polielectrolitilor maleici si a interactiilor acestora cu diverse clase de substante cu molecula mica sau macromoleculare.

Unitatile de anhidrida maleica hidrolizeaza in prezenta apei, copolimerii anhidridei maleice transformindu-se in copolimeri ai acidului maleic. Grupele carboxilice astfel formate pot disocia, dind nastere la sarcini electrice pe lantul macromolecular, deci copolimerii se vor comporta in mediu apos ca polielectroliti anionici. Prezenta a doua grupe carboxilice adiacente in unitatile de acid maleic confera polielectrolitilor maleici proprietati deosebite: disocierea in doua trepte, o variatie caracteristica a viscozitatii cu gradul de neutralizare,

tranzitii conformationale induse de pH, interactia specifica cu diferiti ioni anorganici sau organici.

Ciclul anhidridic ofera posibilitatea de obtinere a numerosi derivati prin reactii chimice efectuate in conditii blinde (temperaturi joase, fara catalizatori), evitindu-se astfel o impurificare nedorita. Aceste reactii prezinta interes deoarece concomitent cu deschiderea ciclului anhidridic apare si o grupare carboxilica care genereaza hidrosolubilitatea sau hidrofilia produselor finale. Astfel, copolimerii de acid maleic pot fi folositi ca parteneri anionici in LbL datorita prezentei celor doua grupe carboxilice din fiecare unitate maleica.

Scopul acestei lucrari a fost sinteza, caracterizarea si utilizarea copolimerilor maleici ca atare sau modificati ca partener in sisteme multistrat destinate unor aplicatii in opto-electronica. Alegerea subiectului este justificata si de existenta unei experiente anterioare concretizate in teze, lucrari publicate, contributi la manifestari stiintifice sau proiecte de cercetare cu finantare interna sau internationala.

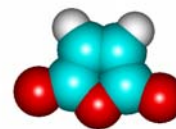
Domeniul abordat este relativ nou, in care multi termeni nu au inca un corespondent romanesc incetatenit. In astfel de situatii am preferat sa folosim alternativ echivalentul romanesc si termenul in limba engleza, mai ales in cazul in care echivalentul romanesc din dictionar nu reda in totalitate sensul termenului din limba engleza.

2. DATE DE LITERATURA

2.1 Copolimeri ai anhidridei maleice

2.1.1. Sinteza copolimerilor alternanti. Copolimerizarea anhidridei maleice

Anhidrida maleica (AM) (2,5 – furandiona sau anhidrida cis-butendioica) este o substanta mult utilizata pentru sinteza organica in laborator si in industria chimica.

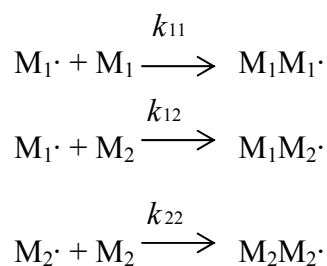


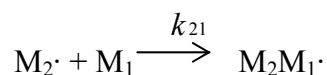
Prezenta dublei legaturi si a grupei anhidridice confera acestui monomer posibilitatea de a participa la reactii de polimerizare aditiva si condensativa, ceea ce permite obtinerea unei game largi de polimeri cu proprietati variate. AM este unul dintre cei mai studiatii comonomeri in reactia de obtinere a copolimerilor alternanti. Legatura dubla din anhidrida maleica este saraca in electroni, motiv pentru care homopolimerii ai anhidridei maleice sunt foarte greu de obtinut [1]. In afara de aceasta, AM este o etilena 1,2-disubstituita care nu homopolimerizeaza datorita impiedicarilor sterice, efectelor polare, labilitatii atomilor de hidrogen. Din acelasi motiv, reactioneaza cu usurinta cu o serie de monomeri olefinici bogati in electroni, pentru a forma copolimeri alternanti.

AM copolimerizeaza fara dificultate cu o gama larga de monomeri vinilici [2-5]. Ecuatia clasica a copolimerizarii, din care se calculeaza compozitia copolimerului si se poate estima distributia secventelor pe lantul polimer este:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{M_1(r_1M_1 + M_2)}{M_2(r_2M_2 + M_1)}$$

in care M_1 si M_2 reprezinta concentratiile molare ale monomerilor 1 si 2 in amestecul de alimentare; m_1 si m_2 reprezinta concentratiile molare ale comonomerilor 1 si 2 in copolimer; r_1 si r_2 sunt rapoartele de reactivitate ale monomerilor 1 si 2. Reactiile care au loc in etapa de propagare a lantului sunt:





unde M_1 si $M_2\cdot$ sunt, respectiv, capetele lantului polimer terminate cu monomerii 1 si 2. Rapoartele de reactivitate se definesc astfel:

$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Rapoartele r_1 si r_2 depind de sistemul utilizat pentru determinarea lor si trebuie sa fie determinate pentru fiecare pereche de monomeri. In tabelul 1 sunt prezentate valorile r_1 si r_2 pentru copolimeri ai AM cu monomeri ca: acetat de vinil, metacrilat de metil, N-vinilpirolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilftalimida, stiren.

Tabelul 1. Rapoartele de reactivitate la copolimerizarea AM (M_1) cu comonomeri vinilici si vinilheterociclici (cf. ind. [2], pp. 238-240).

| M_2 | r_1 | r_2 | $t, ^\circ\text{C}$ |
|---------------------------|--------|--------|---------------------|
| Acetat de vinil (AV) | 0.072 | 0.01 | |
| | 0.055 | 0.003 | 75 |
| Metacrilat de metil (MAM) | 0.01 | 3.40 | 60 |
| | 0.02 | 0.90 | 60 |
| | 0.03 | 3.50 | 60 |
| | 0.50 | 1.0 | 30 |
| | -0.18 | 4.63 | 30 |
| | 0 | 2.4 | |
| | 0.074 | -0.027 | 30 |
| N-vinilpirolidona (NVP) | 0.074 | -0.027 | 30 |
| Stiren (St) | 0.84 | 0.20 | |
| | 0.014 | 0.20 | 25 |
| | 0.0015 | 0.0459 | 60 |
| | 0 | 0.02 | 60 |
| | 0 | 0.02 | 50 |
| | 0.018 | 0.074 | 70 |
| | 0.005 | 0.13 | 60 |
| | 0.01 | 0.04 | 50 |
| | 0.015 | 0.04 | 40 |
| | 0.035 | 0.012 | |

Se observa ca, in afara de cazul MAM, $r_1 = r_2 \approx 0$, ceea ce, conform teoriei clasice a copolimerizarii, constituie o prima conditie pentru obtinerea copolimerilor alternanti.

Pentru a obtine parametri care sa permita o caracterizare mai generala a fost elaborata schema $Q-e$ (Alfrey si Price, [6]) care, desi empirica, s-a dovedit a fi in concordanta cu multe

date experimentale. Conceptul de baza in schema $Q-e$ este ca rapoartele de reactivitate depind de parametrii Q si e , unde Q reprezinta stabilitatea prin rezonanta a unui monomer si a radicalului corespunzator in procesul de copolimerizare, iar e reprezinta polaritatea monomerului si a radicalului la copolimerizare. r_1 si r_2 se definesc astfel:

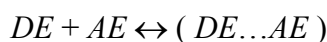
$$r_1 = k_{11}/k_{12} = (Q_1/Q_2)\exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = (Q_1/Q_2)\exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Valorile Q si e pentru AM sunt:

| Q | e | Ref. |
|------|------|------|
| 0.18 | 2.65 | [7] |
| 0.86 | 3.69 | [8] |

Studii aprofundate ale mecanismului de copolimerizare au evidentiat ca, caracterul alternant al celor mai multi copolimeri ai AM se datoreaza contributiei complexului cu transfer de sarcina (CTS) care se formeaza intre AM, acceptoare de electroni (AE) si cel de-al doilea comonomer care este donator de electroni (DE), conform unui echilibru de forma:



Constanta de echilibru sau constanta de formare a CTS este:

$$K = \frac{[CTS]}{[DE][AE]}$$

in care [CTS], [DE], [AE] sunt concentratiile speciilor respective. Constanta de echilibru este influentata de proprietatile donoare sau acceptoare ale monomerilor, de stabilizarea prin rezonanta, de efecte sterice, de temperatura, de natura solventului. Constanta K si concentratia CTS pot fi determinate cu ajutorul spectroscopiei RMN 1H sau UV. In general, concentratia CTS scade cu temperatura, ceea ce conduce la obtinerea unor copolimeri nealternanti atunci cind copolimerizarea se efectueaza la temperaturi ridicate. In tabelul 2 sunt prezentate valorile CTS pentru comonomerii prezentati mai sus.

Tabelul 2. Constanta de echilibru pentru CTS AM-comonomer

| Comonomer | K (L/mol) | t (°C) | Solvent | Ref. |
|---------------------|-------------|----------|--------------------------------|--------|
| Acetat de vinil | 0.060 | 25 | CHCl ₃ | 9, 10 |
| | 0.56 | 25 | C ₆ H ₁₂ | |
| | 0.25 | 60 | C ₆ H ₁₂ | |
| | 0.030 | 27 | CH ₃ CN | |
| Metacrilat de metil | 0.43 | 60 | C ₆ H ₁₂ | 11 |
| N-vinilpirolidona | 0.097 | 25 | acetona | 12 |
| | 0.060 | 25 | acetat de etil | |
| | 0.178 | 25 | CHCl ₃ | |
| | 0.119 | 25 | dicloretilena | |
| | 0.336 | 25 | benzen | |
| N-vinilcaprolactama | 0.20 | 20 | CHCl ₃ | 13 |
| N-vinilftalimida | 0.05 | 25 | DMF | 14, 15 |
| Stiren | 0.33 | 30 | C ₆ H ₁₄ | 16 |
| | 0.30 | 45 | C ₆ H ₁₄ | 16, 17 |
| | 0.26 | 60 | C ₆ H ₁₄ | |
| | 0.34 | 28 | C ₆ H ₁₄ | 18 |
| | 0.24 | 20 | CHCl ₃ | 9 |
| | 0.21 | 25 | acetona | |
| | 0.25 | 60 | C ₆ H ₁₄ | 19 |
| | 0.27 | 25 | CCl ₄ | 20 |

Mecanismul prin care se obtin copolimeri ai AM cu compozitie 1:1 si distributie alternanta a comonomerilor a fost investigat recent pentru diferite perechi AM-comonomer. Caracterul predominant alternant al copolimerului poate fi datorat: 1) unei propagari incrucisate predominante in cursul copolimerizarii, datorita reactivitatii monomerilor si radicalilor corespunzatori; 2) unei homopolimerizari a CTS; 3) unei participari simultane a monomerilor liberi si a CTS in diferite etape ale copolimerizarii.

Participarea CTS a fost investigata de mai multi cercetatori, neconcordantele cu teoria clasica a copolimerizarii fiind atribuite mai curind unui efect penultim decit participarii CTS. Un argument important in favoarea teoriei CTS il constituie faptul ca, la copolimerizarea AM cu stiren sau acetat de vinil la 90°C, cind concentratia CTS tinde la zero, se obtin copolimeri statistici cu proprietati diferite de cele ale copolimerilor alternanti [21]. Modelul cel mai recent privind mecanismul copolimerizarii radicalice alternante a fost elaborat pe baza modelului cu participarea CTS, incluzind efectul unitatilor penultime asupra propagarii. Acest model, numit Comppen, stabileste ecuatii cu ajutorul carora se calculeaza compozitia copolimerului si distributia secventelor [22]. Copolimerizarea AM cu diferiti comonomeri ca acetat de vinil, stire, N-vinilpirolidona, izopren, sub actiunea radiatiilor luminoase furnizeaza

argumente privind participarea CTS in procesul de copolimerizare. Teoria propagarii incrucisate poate explica formarea unui copolimer alternant prin aditia alternanta a monomerilor la radicalul in crestere, dar copolimerizarea spontana a unei perechi monomer DE - monomer AE poate fi explicata numai prin formarea unui CTS care homopolimerizeaza, formind copolimeri alternanti [23, 24].

Prin copolimerizarea in masa a AM cu comonomeri N-vinilici la 65°C in prezenta de azo-bis-izobutironitril (AIBN) ca initiator, se obtin copolimeri strict alternanti [15]. Copolimeri ai AM cu compozitia 1:1 au fost obtinuti de asemenea cu comonomeri vinilheterociclici, cum ar fi: N-vinilpirolidona [12-14, 25-28], N-etil-2-vinilcarbazol [29], N-vinilcarbazol [30, 31], N-vinilftalimida [27, 32-35], N-vinilsuccinimida [27, 33, 34, 35], N-vinilcaprolactama [38], 3-viniloxietil-5,5-dimetilhidantoina [39] si carbonatul de viniliden [40].

Alti monomeri heterociclici, cum sunt: indoli [41], piridine substituie cu grupe vinil si izopropenil [42, 43], tiazoli, benzoxazoli, chinoline [42], 1-vinilindol, 2-metil-1-vinilindol, 3-metil-1-vinilindol, 2,3-dimetil-1-vinilimidazol [44], 2-metil-1-vinilimidazol si 1-vinilimidazol [45, 46] au fost copolimerizati cu AM; numai 2,3-dimetil-1-vinilindolul formeaza cu AM copolimeri cu compozitie 1:1.

Un alt copolimer alternant al anhidridei maleice, cu puternice proprietati electrono-acceptoare, a fost obtinut prin copolimerizare cu 1,3-diclorbutena-2 (DCB) [47].

Norbornena este o olefina care contine o punte alilica care nu participa la formarea unui complex cu transfer de sarcina datorita formarii unui radical instabil. Cind aceasta reactioneaza cu anhidrida maleica, deficitara in electroni, in prezenta unui initiator radicalic, copolimerizarea are loc intr-o maniera alternanta. Mai mult, anhidrida maleica poate servi la incorporarea unor functionalitati polare in copolimer, ceea ce face ca produsul final sa aiba proprietati deosebite de adeziune si solubilitate, pentru anumite aplicatii [48]. Desi exista numeroase publicatii stiintifice ce descriu copolimerizarea anhidridei maleice cu olefine bogate in electroni [49-52], nu este pe deplin clarificata copolimerizarea cu norbornena; aceasta decurge printr-un mecanism complicat, cu formare de oligomeri.

2.1.2. Analiza si caracterizarea copolimerilor anhidridei maleice

Caracterizarea copolimerilor AM [53] include: determinarea compozitiei si distributiei compozitiei (in cazul copolimerilor nealternanti); determinarea distributiei secventelor de monomeri; determinarea masei moleculare (M) si a distributiei masei moleculare (DM); studiul comportarii termice. Comportarea in solutie apoasa a polielectrolitilor pe baza de

copolimeri maleici (disociere, tranzitii conformationale, interactii cu ioni, molecule, macromolecule) este de asemenea un aspect important, deoarece majoritatea aplicatiilor acestora se fac in mediu apos.

2.1.2.1. Determinarea compozitiei copolimerilor maleici

Compozitia copolimerilor AM se poate determina prin analiza chimica elementara, metode electrochimice sau spectroscopice, ultimele doua fiind mult mai frecvent utilizate.

Metodele instrumentale bazate pe masurarea unor proprietati electrochimice, cum ar fi conductometria sau potentiometria, sunt sensibile si asigura o buna reproductibilitate a rezultatelor. Compozitia unor copolimeri ai AM a fost stabilita de asemenea prin titrarea grupelor functionale. De exemplu, pentru copolimerul AM-acetat de vinil, determinarea compozitiei a inclus: determinarea grupelor anhidridice prin titrarea acido-bazica a grupelor carboxilice formate dupa reactia cu anilina; determinarea cantitatii totale de grupe carboxilice prin titrare acido-bazica in prezenta de piridina; determinarea grupelor acetil prin deacetilare si titrare cu o solutie apoasa de NaOH a acidului acetic format.

Metodele spectroscopice utilizate pentru caracterizarea copolimerilor AM includ: RMN ^1H si RMN ^{13}C , spectroscopie IR, UV-VIS si de fluorescenta. Aceste metode permit identificarea sau confirmarea structurii copolimerilor maleici, determinarea compozitiei, obtinerea de informatii legate de microstructura copolimerilor (distributia unitatilor monomere de-a lungul lantului). Odata cu dezvoltarea spectroscopiei RMN ^{13}C a fost posibila identificarea, chiar in copolimerii AM considerati strict alternanti, a unor "defecte" de alternanta, de exemplu, prezenta a circa 10% triade nealternante intr-un copolimer AM-St [54].

2.1.2.2. Determinarea masei moleculare si a distributiei maselor moleculare

Metodele clasice utilizate pentru determinarea masei moleculare a polimerilor se aplica fara restrictii si in cazul copolimerilor AM si ai acidului maleic. Acestea sunt: osmometria, difuzia luminii sau viscozimetria. Pe langa aceste tehnici, cromatografia de excludere sterica (SEC) a devenit o tehnica frecvent utilizata pentru determinarea rapida a masei moleculare si a distributiei masei moleculare la copolimeri maleici.

Osmometria sau **ebulioscopia** a fost utilizata pentru determinarea masei moleculare a copolimerilor maleici cu stiren [55], etilvinileter [56]. Aceasta metoda a fost utilizata ca o metoda absoluta pentru stabilirea ecuatiei Mark-Houwink-Sakurada, cu ajutorul careia masa moleculara se obtine din masuratori de viscozitate.

Difuzia luminii permite de asemenea determinarea masei moleculare si stabilirea ecuatiei Mark-Houwink-Sakurada, obtinerea de informatii asupra tranzitiilor conformationale, interactiunilor intermoleculare si fenomenului de agregare [57, 58].

Viscozimetria este o metoda frecvent utilizata pentru determinarea masei moleculare datorita accesibilitatii, simplitatii si rapiditatii pe care o prezinta, cu conditia determinarii anterioare a constantelor K si a din formula Mark-Houwink-Sakurada printr-o metoda absoluta. Aceasta metoda se bazeaza pe masurarea viscozitatii intrinseci a solutiilor diluate de polimer. Caracteristic polielectrolitilor este faptul ca viscozitatea solutiilor diluate este mai mare decat cea a solventului pur sau a solutiilor diluate a unor compusi cu masa moleculara mica. Masuratorile de viscozitate ale solutiilor diluate de polimeri pot furniza informatii cu privire la lungimea catenei, forma moleculei, masa moleculara si interactiile polimer-solvent.

Cromatografia de permeatie pe gel (GPC) sau cromatografia de excludere dupa dimensiuni (SEC) este utilizata pentru determinarea masei moleculare si a distributiei masei moleculare. In 1976 a fost pusa la punct o metoda de calibrare GPC pentru determinarea M si DM a copolimerilor AM-stiren [59]. In ultimii ani aceasta metoda se utilizeaza aproape exclusiv pentru determinarea masei moleculare si a distributiei masei moleculare pentru copolimeri ai AM cu diferiti comonomeri [60-68]. In majoritatea cazurilor se utilizeaza tetrahidrofurantul ca solvent, iar cromatogramele se interpreteaza folosind o curba de calibrare pentru polistiren liniar cu distributie ingusta. Ca standarde au mai fost utilizate poli(metacrilatul de metil) [69] sau un copolimer AM-stiren [70].

SEC este o metoda relativa, rezultatele fiind evaluate cu ajutorul unor curbe de calibrare. Cand SEC este combinata cu LALLS (difuzia luminii la unghiuri mici), se obtin valori absolute ale masei moleculare. Pentru utilizarea SEC este necesara stabilirea unor conditii experimentale in care adsorbtia polimerului pe coloana sa fie eliminata/minimizata. Cromatografia SEC a unor copolimeri AM cu eter metilvinilic a fost realizata in solutie apoasa de tri(hidroxi metil)aminoetan 0,1M cu adaos de $LiNO_3$ 0,2 M [71, 72], iar pentru copolimeri ai AM-stiren a fost utilizat ca solvent tetrahidrofurantul cu adaos de acid acetic glacial [73].

2.1.2.3. Comportarea in solutie apoasa a copolimerilor acidului maleic (polielectroliti maleici)

Unitatile de anhidrida maleica hidrolizeaza in prezenta apei, copolimerii anhidridei maleice transformindu-se in copolimeri ai acidului maleic. Grupele carboxilice astfel formate pot disocia, dind nastere la sarcini electrice pe lantul macromolecular, deci copolimerii se vor comporta in mediu apos ca polielectroliti.

Polielectrolitii (PE) sunt macromolecule – polimeri flexibili, ce posedă grupe ionice sau ionizabile, pozitive sau negative. PE sunt intens studiați nu numai datorită multitudinilor de aplicații posibile ci și pentru interesul ca domeniu științific [74-77]. O mare varietate de macromolecule biologice fac parte din categoria polielectrolitilor, printre cele mai importante fiind moleculele de acid deoxiribonucleic (ADN) și acid ribonucleic (ARN). Solubilitatea în apă este o proprietate importantă a PE, care contribuie la obținerea unei game largi de produse și formulări netoxice, ieftine și nedăunătoare pentru mediul înconjurător (environmentally friendly). Din punct de vedere teoretic, polielectrolitii se situează la intersecția domeniului mecanicii statice a sistemelor de purtători de sarcini electrice (electroliti) cu știința polimerilor, oferind numeroase probleme, dificultăți și surprize.

În soluție apoasă polielectrolitii disociază în macroioni (poliioni) și ioni de semn opus – contraioni, așa cum se arată în figura 1. În funcție de natura grupelor ionice, polielectrolitii pot fi: anionici, cationici și amfoteri. Prin analogie cu electrolitii cu molecula mică, se numesc polielectroliti tari aceia la care sarcina maximă apare spontan, iar în caz contrar este vorba de polielectroliti slabi [78].

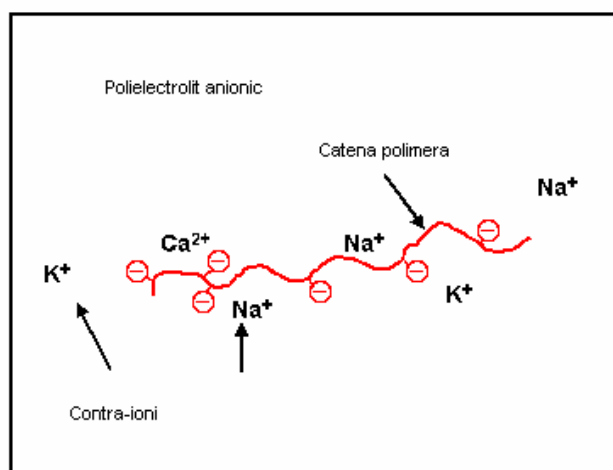


Figura 1. Soluția apoasă a unui polielectrolit anionic.

Deși disocierea are ca rezultat încărcarea completă a macromoleculelor cu sarcini ionice, contraionii fac ca soluția de polielectrolit să fie neutră, la nivel macroscopic. Contraionii sunt atrași de macromoleculele încărcate ionic prin interacții coulombiene. În aceste condiții, polielectrolitii manifestă proprietăți care nu pot fi explicate doar prin simpla asociere a proprietăților polimerului cu cele ale electrolitului. Proprietățile soluțiilor de polielectroliti sunt foarte complexe și nu sunt pe deplin înțelese.

Pentru a descrie comportarea PE în soluție au fost elaborate modele care descriu distribuția contraionilor în jurul poliionilor și proprietățile în soluție legate de aceasta. Acest

subiect a fost tratat in monografiile si capitole din lucrari de sinteza [78, 79-81] dar concluziile diferite nu au permis elaborarea unei teorii unice legate de structura si comportarea dinamica a polielectrolitilor. Prima teorie a fost teoria clasica Debye-Hückel, la care este adaptat modelul poliionului bagheta (cilindric), cu distributie de sarcina uniforma, elaborat de Lifson si Katchalsky pe baza ecuatiei Poisson-Boltzmann. Ulterior Manning a definit fenomenul de condensare a contraionilor care are loc cind distanta dintre doua sarcini apartind catenei polimere este foarte mica in comparatie cu lungimea permisa de interactiile electrostatice (asa numita lungime Bjerrum).

Teoria modului de cuplare (Coupled Mode Theory) (Stephen, 1971; Bern and Pecora, 1976; Lin, Lee, Schurr, 1978; Tivant et al., 1983; Schmitz, 1994) a permis estimarea coeficientului de difuzie translationala, in functie de interactiile electrostatice care au loc in solutie.

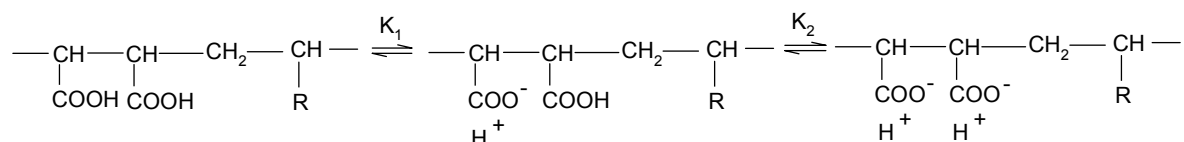
Studiile privind comportarea in solutie apoasa a copolimerilor maleici, adica, comportarea de polielectrolit, au evidentiat disocierea in doua trepte, ale caror constante de disociere, pK_1 si pK_2 se afla in domeniul acid si bazic, respectiv [2]. Metodele de studiu folosite in astfel de studii sunt: potentiometria, conductometria, viscozimetria, spectrele de fluorescenta sau UV, densitometria, dilatometria.

Disocierea copolimerilor acidului maleic este factorul determinant pentru comportarea in solutie apoasa. Constanta de disociere K a unui poli(acid carboxilic) este definita de relatia cunoscuta:

$$K = a_H[COO^-]/[COOH]$$

care pune in legatura K , pH , gradul de neutralizare α si concentratia polielectrolitului.

Copolimerii 1 : 1 ai acidului maleic prezinta curbe de titrare potentiometrica caracteristice [78, 82-83, 84-89], corespunzatoare disocierii grupelor carboxilice in doua trepte:



Diferenta intre cele doua valori, pK_1 si pK_2 este de 3 pana la 5 unitati. Prima grupa carboxilica este mai acida, ca urmare a efectului inductiv al grupei carboxilice adiacente. Prezenta grupelor polare invecinate favorizeaza ionizarea grupelor carboxilice. De exemplu, intr-un compus de tipul $R - CH_2 - COOH$, $pK_a = 4,87$ cand $R = CH_3$ si $pK_a = 1,7$ cand $R =$

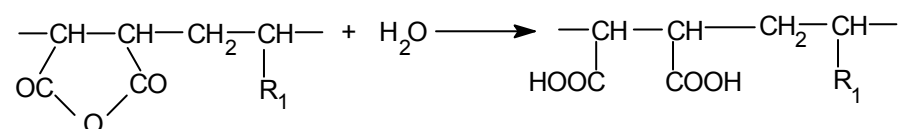
COOH [82]. Ce-a de a doua grupa carboxilica este mult mai putin acida datorita efectului repulsiv al grupeii adiacente si a stabilizarii monoanionului printr-o legatura de hidrogen intramoleculara.

2.1.3. Reactii chimice pe copolimeri ai anhidridei maleice

Copolimerii anhidridei maleice contin unitati reactive de anhidrida care ofera multe posibilitati de transformare chimica. Astfel, copolimerii pe baza de anhidrida maleica pot participa la reactii de hidroliza, amidare, esterificare, reactii Friedel-Crafts. In continuare vor fi prezentate pe scurt citeva aspecte legate de reactiile de hidroliza, amidare si esterificare.

2.1.3.1. Hidroliza

Reactia de hidroliza decurge conform schemei:



Studiile efectuate privind hidroliza unor copolimeri ai AM [81] au urmarit cinetica de hidroliza in dimetilformamida (DMF), fara catalizator, si in apa, cu trietilamina drept catalizator. In DMF constanta de viteza scade cu cresterea continutului de apa, probabil datorita ponderii importante a reactiei inverse. In cataliza bazica hidroliza are loc prin atacul aminei la atomul de carbon al uneia din grupele carbonilice. Treapta determinanta de viteza este reactia cu apa, astfel ca scaderea constantei de viteza pentru polimer in comparatie cu un compus model este probabil datorata concentratiei reduse a apei la centrele de reactie.

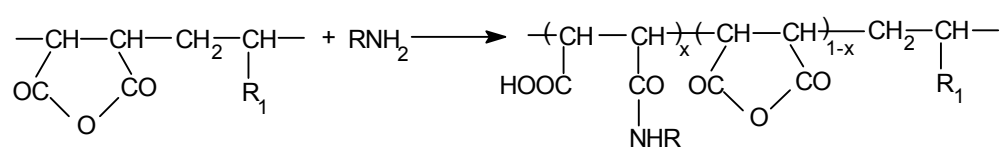
Viteza reactiei de hidroliza este influentata de natura comonomerului. Astfel, in cazul copolimerului anhidrida maleica-N-vinil pirolidona hidroliza grupelor de anhidrida, in prezenta de hidroxid de sodiu, are loc mai repede decit in cazul copolimerului anhidrida maleica-metilvinileter [90]. N-vinil pirolidona, avand un caracter hidrofil, faciliteaza accesul moleculelor de apa la grupele de anhidrida din copolimerul MA-NVP, fapt ce explica viteza crescuta a reactiei de hidroliza pentru acest copolimer.

Hidroliza copolimerului anhidridei maleice cu 1-olefina a fost realizata prin tratarea acestui copolimer cu o solutie apoasa de KOH prin incalzire la 85°C [91]. Dupa ce tot solidul a fost dizolvat, sarea de potasiu a copolimerului a fost precipitata in metanol, apoi resolvita in apa. Excesul de KOH a fost eliminat prin ultrafiltrare, cind macromoleculele cu o masa mai mare de 5000 au fost retinute. In final, gradul de hidroliza a fost determinat prin FTIR, prin care s-a urmarit disparitia benzii de absorptie de la 1779 cm⁻¹ care corespunde grupei carbonilice din anhidrida maleica.

Copolimerul anhidridei maleice cu norbornena a fost hidrolizat prin tratare cu o solutie de HCl [49]. Astfel, o solutie continind 2 echivalenti gram de HCl pe unitatea de anhidrida maleica a fost adaugata sub agitare intr-o solutie a copolimerului in amestec THF/apa. Dupa terminarea adaugarii acidului, amestecul a fost incalzit la 50°C si pastrat sub agitare in 24h. Produsul final a fost precipitat in hexan, uscat si caracterizat prin GPC, FTIR si spectroscopie NMR. Un caz interesant de hidroliza este studiat de catre Ferbetz, care a incercat hidroliza grupei trimetilsilil din copolimerul anhidrida maleica-metacrilat de trimetilsilil [92]. Astfel el a reusit, prin utilizarea alcoolului izopropilic, sa hidrolizeze grupa trimetilsilil la acid metacrilic fara a deschide ciclul de anhidrida maleica, asa cum se intimpla la utilizarea apei sau metanolului.

2.1.3.2. Amidarea

Reactia de amidare a copolimerilor AM cu amine primare are loc conform schemei:



Aceasta reactie a fost studiată sistematic, in prezenta sau in absenta catalizatorilor [78,79]. Ca si in cazul esterificarii, si in acest caz se obtin mai usor monoamidele, iar prezenta unei grupari -COOH, confera polimerului obtinut si caracter de polielectrolit. Studii detaliate privind reactiile copolimerilor AM cu monoamine aromatice au fost facute de Rätzsch si Phien [80]. Reactia cu amine aromatice a unor copolimeri ai AM cu diferite olefine decurge dupa un mecanism bimolecular pina la conversii de 65%. In cazul reactiei copolimerului AM-stiren cu m-cloranilina, p-cloranilina si o-toluidina s-a observat ca reactivitatea aminei depinde de bazicitatea sa (valoarea pK_b) si de impiedicarile sterice. Influenta sterica a copolimerului a fost observata de asemenea in cazul amidarii mai multor copolimeri maleici, iar diferenta de reactivitate este determinata de ecranarea sterica si de natura comonomerului.

Influenta considerabila a solventului a fost explicata prin efectul solvatarii specifice, care influenteaza reactivitatea grupelor anhidridice [81,93]. La temperaturi ridicate s-a constatat de asemenea o reversibilitate a reactiei de amidare, dar reactia inversa nu a putut fi pusa in evidenta la temperaturi de pina la 40°C [94]. Loucheux si Banderet [79] au observat un efect autocatalitic al gruparii carboxilice in cazul reactiei echimolare dintre ciclurile anhidridice si anilina in DMF.

Studiile efectuate de Rätzsch si Schicht [18] au pus in evidenta o dependenta liniara a conversiei functie de timp pina la valori de 60%, punind in evidenta influenta impiedicarilor

sterice. Acesta este un argument ca efectul autocatalitic al grupelor carboxilice nu influenteaza constanta de viteza a reactiei. S-a observat o diferenta de reactivitate intre cele doua configuratii ale copolimerilor. In acest sens a fost utilizata ca molecula model anhidrida 2,3-dietilsuccinica *cis* si *trans*, si respectiv copolimerul AM-propena. S-a observat o reactivitate mai mare a configuratiei *cis* fata de configuratia *trans*. Efectul catalitic al grupelor carboxilice se suprapune cu efectul de intirziere specific polimerilor, care creste odata cu conversia, dupa care devine predominant in sistem. Aceasta intirziere specifica polimerilor, determina o limitare a conversiei in cazul reactiei echimoleculare a copolimerului AM-propena cu amine alifatic secundare.

Pentru a studia reactia de amidare in cataliza acida, reactiile au fost efectuate in prezenta acidului acetic glacial cind este eliminat efectul autocatalitic al grupelor carboxilice care se formeaza in timpul reactiei. In cazul reactiei copolimerilor AM-etena si AM-propena cu anilina, nu s-a constatat o cinetica de ordinul 2 a reactiei.

Hue si colaboratorii [95] au studiat reactia de amidare in cataliza bazica. S-a observat ca trietanolamina (TEA) nu catalizeaza reactia aminelor alifatic cu copolimerii AM. Rätzsch si Phien [80] au studiat influenta diferilor solventi asupra reactiei echimolare a copolimerului AM-stiren cu *m*-cloranilina. S-a observat o crestere a constantei de viteza k cu puterea donoare a solventului. Hu si Lindt [96], au studiat cinetica reactiei copolimerului AM-stiren cu: 1-octilamina, 1-metilhexilamina, 1,1-dimetilpropilamina si dibutilamina in solutie de tetrahidrofuran la 0-40°C. Reactia este reversibila la temperaturi ridicate, insa reactia inversa nu a fost observata intre 0 si 40°C. Bortel si Styslo [94] au studiat modificarea chimica a copolimerului AM-izobutena prin reactia de amidare cu: dimetilamina, trimetilamina si dietilamina. Studiile RMN ^{13}C au indicat o influenta directa a grupelor metil din unitatile de izobutena.

Modificarea chimica a copolimerului AM-etilvinileter cu amine *n*-alchilice ($n = 8, 12$), a fost studiata de catre Chang si McCormick [97]. Prin aceste studii s-au obtinut informatii utile pentru elucidarea naturii legaturilor hidrofobe care se formeaza intre moleculele de polisapunuri.

Cu scopul de a obtine filme Langmuir-Blodgett (LB), utilizate cu succes in electronica moleculara si in optoelectronica, s-au utilizat polimeri care poseda grupari hidrofile cum ar fi grupari -COOH si -CONH₂. Prin reactia ciclului anhidridic din copolimerii maleici cu amine, se obtin produse cu continut prestabilit de grupe hidrofile. In acest sens, Winter si colaboratorii [98] au studiat derivati ai copolimerilor maleici cu α -olefine cu lant lung. Daca, copolimerii AM cu olefine de tipul $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$, avind masa moleculara $M_n = 2500 -$

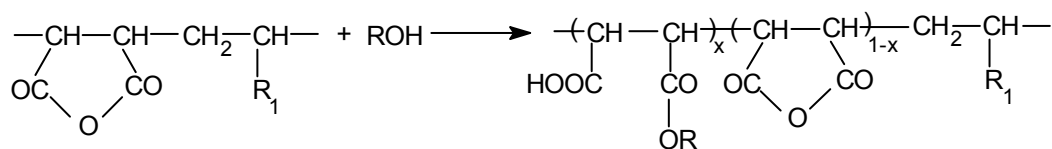
37.000, reactioneaza cu dimetilamina, se obtin derivati cu proprietati excelente pentru obtinerea multistraturilor LB.

Reactii de amidare au fost efectuate si in stare solida la suprafata filmelor de copolimeri ai anhidridei maleice [99]. Astfel, prin tratarea unor placute de siliciu (wafer) cu γ -aminopropiltrietoxisilan se realizeaza functionalizarea suprafetelor de SiO_2 cu grupe de amina primara. Prin depunerea unui film de copolimer pe suprafata cu grupe de aminosiloxan, grupele de anhidrida maleica pot reactiona cu grupele de amina primara, cu obtinerea de legaturi amidice intre cele doua interfete. S-a constatat ca reactiile la interfata sunt mai mult influentate de efectele de impiedicare sterica, temperatura si compozitia chimica a copolimerului decat reactiile in masa.

De asemenea U. Schmidt si colaboratorii [100] au modificat filmele de poli(anhidrida maleica- octadecena) (POMA), depuse pe suport de sticla sau siliciu prin reactia cu diferite amine. Prin alegerea adecvata a conditiilor de reactie, functionalizarea poate fi realizata selectiv, incit numai o parte din grupele de anhidrida maleica sa reactioneze. Grupele de anhidrida nereactionate au fost folosite pentru imobilizarea covalenta a proteinelor. O conditie privind impactul proprietatilor suprafetelor asupra imobilizarii covalente a proteinelor si adsorptiei proteinelor este stabilitatea filmelor de copolimer, care nu trebuie sa fie solubile in apa. Din acest motiv a fost ales copolimerul hidrofobic POMA precum si urmatoarele amine: 1,4-butandiamina (BDA), d-glucosamina (GLA), metoxipolietilenoxid-propil-2-amina (PEOA), metoxietoxpropil amina (EOPA), 2-aminoetil hidrogen sulfat (2-AEHS) si 3-dimetilaminopropil amina (DMAPA). Aceste amine au fost alese pentru variatia sistematica a unor proprietati ale suprafetelor: hidrofilicitate/hidrofobicitate, sarcina electrica, dinamica interfaciala si mobilitatea structurala a suprafetelor.

2.1.3.3. Esterificarea

Reactia de esterificare la grupa anhidridica are loc conform schemei:



Reactiile de esterificare s-au efectuat in general cu alcoolii primari, dar si cu cicluri aromatice ce contin grupari -OH. Reactia de esterificare se realizeaza la temperaturi relativ scazute, fara catalizator si de cele mai multe ori folosind alcool in exces drept mediu de reactie. In cazul compusilor aromatici reactiile sunt mai lente si necesita temperaturi mai ridicate. In reactia de esterificare, ciclul anhidridic este deschis, obtinandu-se monoesteri si o

grupa carboxilica libera care confera acestor monoesteri un caracter de polielectrolit cu o concentratie a sarcinilor pe jumătate mai mica, fata de cei obtinuti prin hidroliza. Pentru realizarea esterificarii complete conditiile de reactie trebuie sa fie mai energice si se impune folosirea catalizatorilor. Bineinteles, reactiile pot fi realizate cu molecule care, pe langa grupa –OH, mai contin si alte grupe functionale, ceea ce permite o larga diversificare a derivatilor obtinuti. Studiile efectuate in acest domeniu au urmarit viteza de reactie si efectele polimere privind esterificarea in absenta sau in prezenta de catalizator, acid sau bazic.

Un studiu detaliat al reactiei de monoesterificare al copolimerului AM-stiren cu alcooli alifatici in cataliza bazica a pus in evidenta, pe langa aspectele legate de mecanismul reactiei, de reactiile secundare posibile, un fenomen important pentru aspectele practice privind sinteza monoesterilor copolimerilor maleici. Anume, reactia de esterificare este reversibila si constanta de echilibru descreste semnificativ cu cresterea temperaturii, reactia directa fiind de ordinul 2, cea inversa de ordinul 1 [89].

Reactia de esterificare al copolimerului AM–stiren a fost de asemenea intens studiata atat in solutie cit si in topitura. Astfel, M. Bruch si colaboratorii [101] au aratat ca reactia de esterificare a acestui copolimer cu diversi alcooli alifatici are loc cu un grad de transformare mai mare in prezenta 1,3-oxazolinei. In solutie de etilbenzen reactia are loc la 138°C, cu cresterea conversiei de pina la 15% in cazul sistemului de reactie SAM si alcool si 70% pentru sistemul de reactie SAM/alcool+oxazolina, prin adaugarea de 1,3-oxazolina. In absenta oxazolinei, pentru a obtine un grad ridicat de transformare, este necesar un timp de reactie mai indelungat si un exces mare de alcool. Reactia in topitura a SAM cu alcooli, in raport stoichiometric, a condus la o conversie mica a grupelor de anhidrida de pina la 10%. Acest fapt se datoreaza temperaturii de topire ridicata care produce o deplasare a echilibrului chimic spre formarea aductului (educt). Ca si in cazul reactiei in solutie, adaugarea 1,3-oxazolinei ca agent de blocare a acidului carboxilic generat *in situ*, duce la cresterea conversiei grupelor anhidridice. Autorii au atribuit aceasta comportare reactivitatii ridicate dintre grupele de anhidrida si oxazolina in combinatie cu formarea ireversibila a unei grupari ester-imida.

Un alt studiu al reactiei de esterificare a copolimerilor anhidridei maleice a fost efectuat in vederea obtinerii de auxiliari pentru vopsirea materialelor textile prin functionalizarea acestor copolimeri cu compusi azo (2-hidroxi-1-(3-metil-4-(3-metil-fenilazo)fenilazo)naftalina si 2-hidroxi-1-(2,5-dimetil-4-(2,5-dimetilfenilazo)fenilazo)naftalina). Reactiile de functionalizare au fost efectuate in prezenta sau in absenta catalizatorilor. Datorita impiedicarii sterice indusa de volumul relativ mare al compusilor azo, in ambele cazuri, conversia grupelor de anhidrida maleica a fost mica

(5mol%). In ambele situatii, reactiile au fost efectuate in dioxan, sub reflux, timp de 48h [102].

In concluzie, reactiile efectuate pina acum pe copolimeri ai AM sunt reactii caracteristice grupei anhidridice, la care au fost observate efecte caracteristice reactiilor pe polimeri: efecte ale solventului, efecte sterice, autocataliza produsa de grupele introduse pe lant, efecte de conformatie si configuratie.

Reactiile de amidare si esterificare ale copolimerilor maleici se pot efectua insa si cu molecule care poseda proprietati electro-optice. Reactiile au fost luate in considerare pentru obtinerea de derivati ai copolimerilor anhidridei maleice cu diferiti compusi cu molecula mica: cromofori, coloranti sau derivati de fulerene.

2.1.4. Aplicatii ale copolimerilor maleici

Copolimerii AM si derivatii lor prezinta numeroase posibilitati de aplicare, in functie de proprietatile lor foarte variate [2]: adezivi, agenti pentru acoperiri, aditivi pentru cosmetice, dispersanti/emulgatori, agenti de tratare pentru piei, aditivi pentru mase plastice, rasini schimbatoare de ioni, componentii pentru membrane, aditivi pentru detergenti, agenti pentru ameliorarea structurii solurilor. Dintre aceste utilizari se remarca in ultimii ani si cele din domeniile electro-optic, farmaceutic si biomedical.

Utilizarea copolimerilor AM in diverse domenii prezinta avantaje legate de structura, activitatea si proprietatile lor. Copolimerii AM au, in general, o structura alternanta relativ bine caracterizata si reproductibila. Caracterul lor hidrofil sau hidrofob si densitatea de sarcina pot fi variate prin alegerea corespunzatoare a comonomerului. Ciclul anhidridic ofera posibilitatea de realizare a diferite produse polimere prin reactii chimice efectuate in conditii blinde (temperaturi joase, fara catalizatori), evitindu-se astfel o impurificare nedorita. Copolimerii AM sunt practic netoxici, cu conditia unei purificari avansate care sa inlature urmele de monomeri si auxiliari de polimerizare.

Inca din anii '70 copolimeri pe baza de anhidrida maleica s-au dovedit a fi buni candidati pentru inhibarea unor sisteme biologice cum ar fi: enzime, tumori, bacterii si virusi.

Astfel activitatea biologica a copolimerilor cu etilena a sugerat posibilitatea manifestarii unor efecte inhibitorii a virusurilor animale [103]. Pentru testele efectuate *in vitro* copolimerul a fost supus hidrolizei sau modificarii cu amoniac, apoi filtrarii si inghetarii la -4°C. De asemenea copolimerii au fost dizolvati in solutii saline iar pH ajustat la valoarea 7 cu solutie de NaOH. Concentratiile solutiilor de copolimeri modificati au fost mai mici decat acele concentratii la care apar efecte de toxicitate asupra sistemelor de tesuturi celulare, asa

cum a fost evidentiat prin absenta modificarilor morfologice si de pH si de capacitatea nealterata a celulelor de proliferare in sub-cultura in prezenta copolimerilor utilizati.

Pentru decontaminarea apei potabile au fost testati o serie de polielectroliti anionici printre care si copolimeri pe baza de anhidrida maleica-stiren [104]. Pentru aceasta s-a studiat legarea virusilor din mediile apoase foarte diluate pe suprafete de copolimeri maleici insolubili. Copolimerul anhidrida maleica –stiren a fost reticulat in procent de 1-2% cu divinil benzen pentru a asigura insolubilizarea sa si apoi a fost modificat cu dimetilaminopropilamina, la 150°C. Grupele nereactionate de anhidrida maleica au fost transformate in sarea cuaternara de amoniu a aminei corespunzatoare. Astfel de filme obtinute din polimeri functionali adecvati reprezinta o cale promitatoare de preparare si comercializare a echipamentelor de filtrare de tip «carpeta» (mat). Copolimerul anhidridei maleice cu stiren, datorita proprietatilor sale cat si a costului redus de obtinere, este mult utilizat in diferite domenii ca: industria de automobile, industria de aparate electrocasnice, etc.

Datorita faptului ca acesti copolimeri pot reactiona cu compusi cu proprietati unice, o mare varietate de noi materiale functionale au fost obtinute. Copolimerii AM au atras atentia cercetatorilor pentru obtinerea de materiale polimerice luminescente, in special datorita solubilitatii ridicate si a capacitatii lor de a forma filme uniforme de buna calitate, proprietati ce contribuie la o procesare mai usoara a acestora in comparatie cu alte materiale organice sau anorganice. Cu scopul de a diminua densitatea cristalina si energia retelei cristaline si de a creste randamentul cunturnului de fluorescanta exista multe incercari de a introduce grupe pendante luminescente in acesti copolimeri. Bisimida acidului 3,4,9,10-tetracarboxilic (PTCAs) este un colorant pe baza de perilen care a suscit un real interes in utilizare ca sensibilizator in celule solare nanocristaline semiconductive (tip Greatzel). Acest colorant absoarbe puternic lumina in domeniul NIR si emite fluorescanta cu randament ridicat. Astfel copolimerul SMA a fost modificat cu amina primara a acestui colorant obtinand ca produs final monoimida copolimerului SAM [105].

Copolimerii pe baza de anhidrida maleica si-au gasit aplicatii in sinteza polimerilor cu proprietati optice nonlineare (NLO) [106]. Derivatul ce contine clorura de fumaroil constituie un exemplu de copolimer cu o temperatura de vitrefiere T_g ridicata, cu potentiale aplicatii in optica. Acest poliester nesaturat poate fi procesat in filme subtiri capabile sa reticuleze in aer cu formare de retele dure, in diverse conditii de reticulare incluzand cele termice si de fotoinitiere. Datele experimentale au dovedit ca aceasta metoda este versatila, ieftina si convenabila pentru obtinerea de filme reticulate cu potentiale proprietati optice nonlineare (NLO) sau pentru alte aplicatii in care orientarea moleculelor este obligatorie. Aceste filme

prezinta o orientare asimetrica tradusa prin aparitia celei de a doua armonice (SHG) cu o stabilitate termica ridicata pina la temperaturi de 150°C, mult mai mare in comparatie cu cel al filmelor de polimer nereticulat care scade cu peste 50% la temperaturi sub 100°C.

Compleksii pe baza de polielectroliti (PEC) sunt deosebit de interesanti ca structuri macroscopice. Astfel de structuri au fost utilizate pentru prepararea de microcapsule (0.5-2 mm), pentru incapsulare si imunoizolare, de exemplu a insulinei pancreatice. Mai mult, structuri tridimensionale 3D, generate prin precipitarea dispersiilor de PEC in amestec alcool/apa reprezinta buni candidati pentru aplicatii ca: flocculanti pentru nanoparticole coloidale, nanotransportori pentru scop medical si farmaceutic, sau posibili analogi ai vopselelor latex. Astfel de nanoparticole sub forma de ace sau sfere, au fost obtinute prin amestecarea solutiei de clorura de poli(dialildimetilamonium) (PDAC) sau poli(L-lisina) (PLL) cu solutie de poli(acid maleic-*co*-propilena) sau sarea de sodiu a poli(acid maleic -*co*-R-metilstrene) (figura 2). Autorii au studiat si influenta structurii si concentratiei solutiilor de polielectroliti asupra dimensiunii si formei nanoparticolelor de PEC [107].

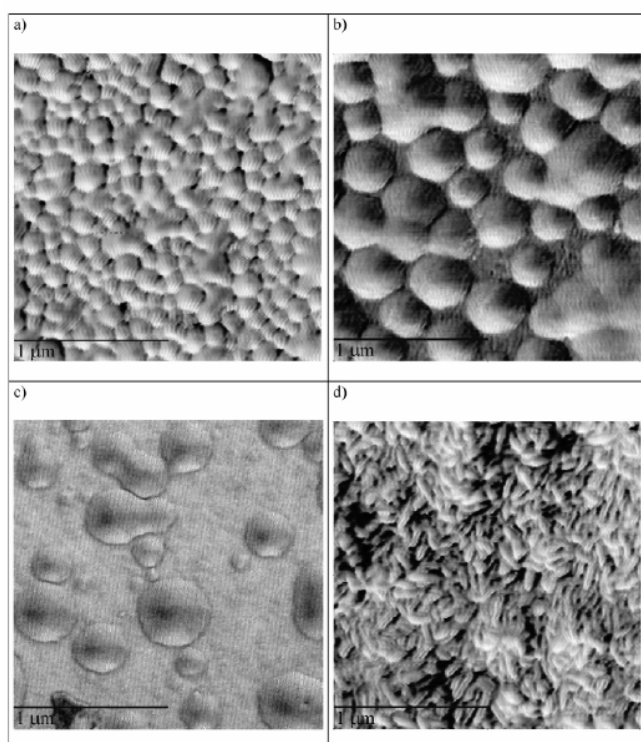


Figura 2. Micrografii AFM ale solutiilor/dispersiilor de nanoparticule de PEC PDADMAC/PMA-MS (a), PEC PLL/PMA-MS (b), PEC PDADMAC/PMA-P (c), si PEC PLL/PMA-P (d) pe suport de siliciu ($c_{PEL} = 0.002 \text{ mol/L}$) (cf. [108])

Filme pe baza de copolimeri ai anhidridei maleice au fost folosite ca un mijloc versatil in prezentarea interfaciala a catorva molecule bioactive [108]. Alternativele oferite de acestea sunt foarte valoroase atat in prepararea substratelor model pentru studiile fundamentale ale unor fenomene interfaciale cat si in modificarea suprafetelor a numeroase substraturi utilizate in produse avansate ca cele de suport cadru (scaffolds) de culturi celulare tridimensionale pentru strategii de inginerie a tesuturilor, catetere sub forma de balon pentru interventii cardiovasculare sau micro-aranjamente (arrays) ca senzori pentru bio-fluide complexe.

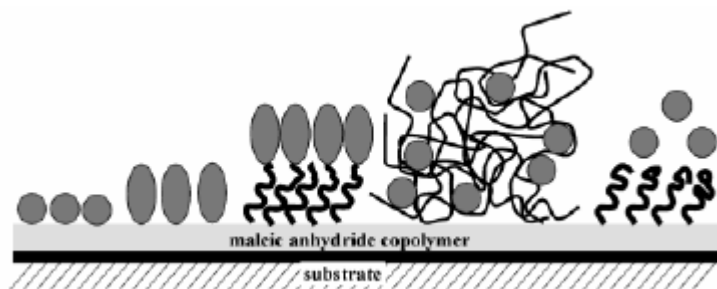


Figura 3. Diferite optiuni de inginerie a suprafetelor pe baza de filme de copolimeri ai anhidridei maleice care fac posibila modularea functionala a elementelor bioactive la interfete. Legarea de biomolecule (de exemplu proteine) poate fi controlata prin (de la stanga spre dreapta) fizisorptie, legare covalenta simpla, legare covalenta *via* o functiune de tip spacer, prin blocare in hidrogeluri si repulsie. (cf. [108])

In medicina si farmacie exista deja rezultate interesante, inclusiv aplicarea in practica curenta a unor medicamente pe baza de copolimeri ai anhidridei maleice [109, 110]. De exemplu, in Japonia este comercializat, din anul 1994, medicamentul SMANCS (neocarcinostatina conjugata cu monoesterul n-butilic al copolimerului AM-stiren [111,112]).

Polielectrolitii carboxilici pe baza de poli(acid maleic), de copolimeri sau terpolimeri ai acidului maleic au fost utilizati si ca agenti anticrusta pentru boilere, circuite secundare de racire, instalatii de desalinizare [113]. Astfel, utilizarea copolimerilor AM pentru variate domenii de aplicatii prezinta avantaje legate de structura, activitatea si proprietatile lor. Prin alegerea corespunzatoare a comonomerului (comonomerilor), caracterul lor hidrofil sau hidrofob poate fi variat. Ciclul anhidridic ofera posibilitatea de obtinere a numerosi derivati prin reactii chimice efectuate in conditii blinde (temperaturi joase, fara catalizatori), evitandu-se astfel o impurificare nedorita. Aceste reactii prezinta interes deoarece concomitent cu deschiderea ciclului anhidridic apare si o grupare carboxilica care genereaza hidrosolubilitatea sau hidrofilia produselor finale.

2.2. Depunerea strat cu strat (LBL deposition)

Multistraturile auto-asamblate electrostatic (Electrostatic Self-assembly) sau tehnica strat-pe-strat (Layer-by-Layer) sau obtinerea de multistraturi pe baza de polielectroliti reprezinta una din cele mai noi tehnici de obtinere a filmelor subtiri de polielectroliti cu dimensiuni de ordinul nanometrilor sau mai putin, motiv pentru care aceasta tehnica si produsele sale pot fi incluse in domeniul de varf a nanotehnologiilor. Tehnica Layer-by-Layer (in cele ce urmeaza va fi denumita, pentru concizie, "tehnica LbL") se dovedeste a fi din ce in ce mai mult utilizata in obtinerea de filme subtiri autoasamblate, cu o larga varietate de proprietati electrice, magnetice si optice. Domeniul multistraturilor subtiri pe baza de polielectroliti a cunoscut si cunoaste o dezvoltare exponentiala incepind cu anii 1990-1991, cand Gero Decher, care este acum profesor la Universitatea Louis Pasteur si director adjunct al Institutului Charles Sadron, Strasbourg, Franta, a aratat in cateva publicatii ca este posibila depunerea de straturi utilizand solutii de polimeri cu sarcini electrice opuse pe anumite suporturi, cu un control la nivel molecular al structurii de multistraturi rezultate [114, 115]. De atunci, numarul lucrarilor publicate in fiecare an a crescut exponential. De exemplu, numai in anul 2000, mai mult de 2000 de lucrari au fost publicate pe aceasta tema.

Tehnica LbL consta in imersarea alternanta a unui substrat care poate fi plastic, sticla, quart, siliciu, ceramica sau multe alte materiale, intr-o solutie apoasa a unui polication (polimerul ce poarta sarcini pozitive in solutie apoasa) si apoi intr-o solutie apoasa a unui polianion (polimerul ce poarta sarcini negative in solutie apoasa). Dupa fiecare treapta de absorptie substratul se clateste de multe ori cu apa pentru a indeparta polielectrolitul in exces si se usuca cu un usor curent de aer sau azot. In timpul fiecarei etape un monostrat de polielectrolit este adsorbit, schimband sarcina substratului, ceea ce duce la repulsia catenelor de polimer din solutie. In treapta urmatoare, substratul va atrage electrostatic un monostrat de polielectrolit de semn contrar si procesul continua in acest fel. In general, filmele de polielectroliti cresc in grosime cu citiva angstromi pentru fiecare ciclu de depunere din solutie apoasa. Pentru a obtine filme de grosimi mai mari se poate adauga saruri in solutia apoasa. Procesul de depunere a multistraturilor este prezentat schematizat in figura 4:

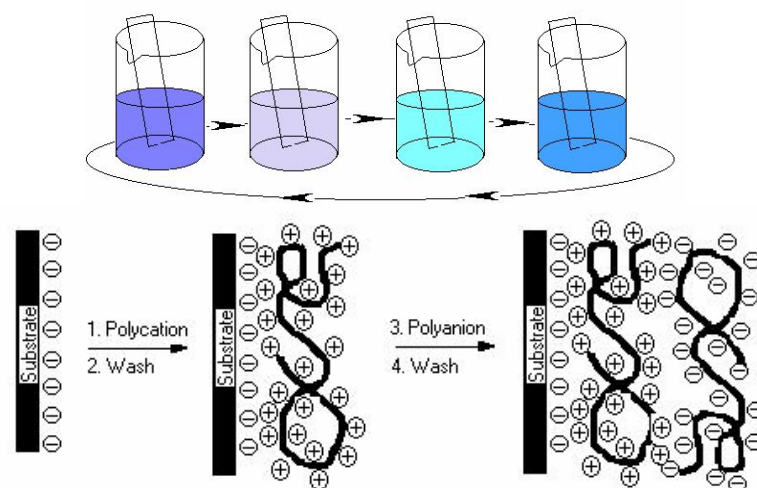


Figura 4. Depunerea de multistraturi prin tehnica LbL

Aceasta metoda, aparent, nu are restrictii in ceea ce priveste alegerea polielectrolitilor. Pina in prezent, o mare varietate de parteneri ionici au fost utilizati: polimeri functionali (polimeri ce contin cromofori, dendrimeri si nanocristale polimerice), coloranti, agregate, coloizi, nanoparticule metalice sau semiconductori [116-119].

Ca o importanta extindere a acestei tehnici, unul dintre poliioni poate fi inlocuit de alte specii ce poseda sarcini electrice, astfel incat compusi cu masa moleculara mica (coloranti, pigmenti) pot fi introdusi intre straturi [120-123]. Aceste filme subtiri auto-asamblate ce contin coloranti sau pigmenti s-au dovedit a fi deosebit de importante datorita aplicatiilor lor in tehnologiile de acoperire a suprafetelor, printare, stocare si afisare (display) a informatiilor.

Copolimerii de acid maleic pot fi folositi ca parteneri anionici in LbL datorita prezentei celor doua grupe carboxilice din fiecare unitate maleica, care pot disocia in doua trepte in functie de conditiile externe [124]. Mai mult, prin alegerea unui anumit comonomer raportul hidrofob/hidrofil poate fi variat, ceea ce constituie un avantaj pentru LbL, stiind ca fortele hidrofobe au o contributie importanta in aceasta tehnica [125]. De asemenea, utilizarea copolimerilor anhidridei/acidului maleic este deosebit de atractiva datorita varietatii de proprietati obtinute prin introducerea de diversi comonomeri. Acesti copolimeri contin unitati de anhidrida maleica foarte reactive, ceea ce ofera posibilitatea unor reactii ulterioare de transformare chimica in vederea obtinerii de polimeri cu anumite proprietati electro-optice. Prin neutralizarea grupelor de acid carboxilic copolimerii capata caracter de polielectrolit si pot fi folositi ca parteneri anionici in LbL. Pina in prezent doar citeva studii au fost efectuate folosind ca parteneri anionici in LbL copolimeri ai anhidridei maleice [126-129].

Construirea de filme subtiri *via* LbL a incitat un real interes pentru utilizarea in practica ale ansamblurilor rezultate. Astfel cercetatorii au investigat conductivitatea sau

luminescenta filmelor, nonlinearitatea optica a colorantilor si multe alte proprietati fizico-chimice. Cateva dintre aplicatiile filmelor astfel obtinute sunt: biosenzori [130], dispozitive optice [131, 132], sisteme transportoare pentru medicamente, microcontainere pentru macromolecule incarcate in interiorul capsulelor de polielectroliti [133, 134]), LED-uri (light emitting diodes)[135-140], aparatura avansata optica si electronica [141, 142], celule solare [143. 144].

2.3. Proprietati si aplicatii electro-optice ale materialelor polimere

Sistemele opto-electronice (OE) se afla intr-o continua dezvoltare, in special in domeniul automatizarii birourilor, automatizarii companiilor si fabricilor, comunicatiilor optice si cel al procesarii semnalelor audio-vizuale. Elementele montate in sistemele optoelectronice trebuie sa fie mici si de asemenea usoare pentru a creste viteza de lucru intr-o maniera corelata cu raportul pret-eficacitate. Acesta este, poate, principalul motiv pentru care numerosi cercetatori si-au concentrat atentia asupra crearii de elemente microoptice pe baza de polimeri organici.

Polimerii sunt folositi in obtinerea de sisteme OE datorita unor proprietati distincte, cum ar fi: au un pret de cost scazut, sunt usori, sunt usor de obtinut, au putere mecanica, sunt disponibili intr-o gama larga. Aceste aspecte au dus la utilizarea polimerilor in comunicatiile optice si in tehnologiile de procesare a semnalelor. Functiile de transmisie si de comutare (*switching*) ale unor polimeri au contribuit la progresul in obtinerea diodelor emitatoare de lumina –*Light emitting diodes*- pe baza de polimeri (145).

Fibrele optice pe baza de polimeri sunt un exemplu de aplicatie pasiva a acestora in comunicatii cu unde optice pe distante scurte. Fibrele optice tind sa ia locul cablurilor electrice deoarece sunt mai mici, mai puternice, mai ieftine, capabile sa transporte o cantitate enorma de informatii si imune la efectele interferentelor electromagnetice. Avantajele aduse de polimeri sunt: flexibilitate, greutate neglijabila, usurinta in conectare (connectivity) si cuplare, si, nu in ultimul rand, costul scazut. Pentru fibrele optice pe baza de polimeri organici viteza cu care se pot transmite informatii este limitata de dispersia modala in fibre. Dispersia modala (modal dispersion) este rezultatul faptului ca modurile diferite se deplaseaza pe lungimi optice diferite de la sursa la receptor. Aceasta problema a fost abordata prin dezvoltarea unor fibre optice polimere cu indice de refractie mare utilizand de exemplu copolimeri pe baza de metacrilat de metil si acetat de fenilvinilen (146). Deoarece deja s-au inregistrat progrese semnificative in obtinerea polimerilor cu proprietati importante in

transmisie [147] și a fibrelor optice polimere cu index de refracție ridicat [146] se prevede ca fibrele optice pe baza de polimeri să aibă numeroase alte utilizări. De asemenea se dorește ca aplicațiile polimerilor organici, care au fost limitate doar la elemente pasive pînă acum, să fie extinse la elemente active.

Un alt domeniu în care polimerii sunt implicați este interconectarea optică a cipurilor semiconductoare [148]. Polimerii care sunt utilizați în acest scop, trebuie să aibă putere electrică ridicată, precum și excelente proprietăți termice și mecanice, dar nu trebuie să aibă o transparență ridicată. În afara de polimeri metacrilici au fost investigate și alte materiale polimere, incluzând o serie de: poliimide [149], epoxizi [150], polialchilsilani [151], precum și alți polimeri electro-optici [152].

Polimerii cu proprietăți optice nonlineare (NLO) (χ^2) au beneficiat de un real interes practic la începutul anilor '80, când slefuirea în câmp electric (*electric field poling*) a sistemelor gazda-oaspete polimer cristal-lichid a fost pentru prima dată demonstrată [153]. Multi dintre polimerii cu proprietăți optice interesante aparțin clasei polimerilor ce conțin grupe NLO polarizabile atașate la catena principală prin intermediul unor punți hidrocarbonate – spacer – care să permită acestor grupe pînă la un grad suficient de rotație liberă. Un exemplu de acest tip de structură polimeră este cel al poli(metacrilatului de metil) cu grupe de 4,4'-oxinitrostilben atașate la catena principală. Comutatoarele optice ultrarapide (ultrafast optical switches) utilizate în computerele optice sau în rețelele de telecomunicație viitoare vor fi obținute, probabil, din materiale optice nonlineare (NLO) cu o susceptibilitate de ordinul doi $\chi^{(2)}$ foarte mare.

Susceptibilitățile $\chi^{(2)}$ și $\chi^{(3)}$ sunt definite prin relația generală dintre componentele densității polarizării induse P (la frecvența unghiulară ω) și cele ale câmpului electric E . În substanțele organice solide, nonlinearitatea optică macroscopică ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ...) se bazează pe prezența nonlinearității corespunzătoare la nivel molecular. Analogii moleculare ai susceptibilităților $\chi^{(2)}$ și $\chi^{(3)}$ macroscopice sunt denumite ca hiperpolarizabilitatea (β) și hiperpolarizabilitatea secundară (γ). Bine cunoscutele molecule hiperpolarizabile ca de exemplu paranitroanilina sau 4-dimetilamino-4'-nitrostilben sunt de tip donor-acceptor. Aceste molecule au un sistem de electroni π conjugați puternic polarizabili, care este foarte extins numai într-o direcție; molecula având numai axa lungă. În consecință, polarizabilitatea liniară este anizotropă. De-a lungul axei, sistemul de electroni- π este substituit asimetric cu o grupare donoare de electroni D la un capăt și o grupare acceptoare de electroni A la celălalt capăt, astfel distrugându-se centrosimetria sistemului π nesubstituit. Natura donor-acceptoare a așa-numitelor molecule $D\pi A$ cauzează un moment dipol permanent diferit de zero μ_0 (prin

definitie in directia z a sistemului molecular de referinta) si o componenta hiperpolarizabila β_{zzz} de-a lungul μ_0 . Prezenta moleculelor hiperpolarizabile $D\pi A$ va conduce la o valoare diferita de zero a $\chi^{(2)}$ numai daca se poate obtine alinierea polara a moleculelor. In multe cazuri asocierea moleculara antiparalela, cauzata de momentele dipol-molar permanente si de miscarea termica, conduce la o distributie orientata centrosimetrica, deci $\chi^{(2)} = 0$. Pentru a obtine o distributie orientata noncentrosimetrica a moleculelor hiperpolarizabile sunt folosite citeva metode, printre care cele mai importante sunt:

1. cresterea unui cristal noncentrosimetric
2. tehnica Langmuir-Blodgett
3. alinierea in cimp electric a moleculelor $D\pi A$ in polimeri
4. tehnica Layer-by-Layer

Prima metoda prezinta citeva avantaje: densitatea mare a moleculelor optic-nonlineare, stabilitate si omogenitate ridicate. Dezavantajele metodei sunt: sunt sanse reduse in a obtine noi materiale care sa cristalizeze intr-o structura noncentrosimetrica, iar marimea cristalelor nu este adecvata intotdeauna, facand procesarea dificila a acestora pentru aplicatia urmarita.

Cea de a doua metoda, a atras din nou atentia datorita posibilitatii de a obtine un riguros aranjament polar a moleculelor dintr-un strat, straturi ce pot fi asezate unul deasupra celuilalt. Totusi aceasta metoda necesita un progres in vederea impiedicarii pierderii orientarii moleculelor dupa depunerea (stacking) mai multor straturi si a inlaturarii prafului a carui prezenta duce la o pierdere importanta a unor proprietati optice (waveguides).

In ce-a de a treia metoda, moleculele hiperpolarizabile $D\pi A$ sunt introduse in polimer fie ca un dopant (pina la citeva zeci de procente in greutate) sau prin modificare chimica. Momentele dipol permanente ale moleculelor donor-acceptoare sunt orientate prin aplicarea unui puternic cimp electric in timp ce polimerul este incalzit pina la temperatura sa de tranzitie sticloasa. Ordinea indusa de cimp (field-induced order) este prin urmare "inghetata" prin racire sub temperatura de tranzitie sticloasa.

Slefuirea (poling) polimerilor ce incorporeaza cromofori NLO a deschis o noua cale de obtinere a structurilor de filme noncentrosimetrice, care sunt necesare pentru aplicatiile electro-optice integrale. Principalele aplicatii ale polimerilor optici χ^2 includ modulatori electro-optici, generatori de a doua armonica, modulatori de lumina.

In ultimii ani, directia cercetarii in chimia colorantilor si a pigmentilor s-a schimbat de la chimia traditionala la investigarea acestor specii pentru aplicatii electro-optice. Peste 140 de ani au trecut de cind Perkin a obtinut primul colorant sintetic, mauveina, in anul 1856. In decursul acestor ani, multe cunostinte au fost acumulate si foarte multi coloranti au fost

sintetizati. Colorantii, in mod traditional, au fost utilizati ca materiale colorante pentru substraturi polimere, cum ar fi materiale textile sau materiale plastice, in timp ce in tehnologiile de vîrf colorantii sunt utilizati ca materiale cheie ce absorb in mod eficient lumina. Pentru a produce noi coloranti este foarte important a se cunoaste relatia dintre structura chimica si caracteristicile colorantilor, ca de exemplu spectrul de absorbtie al colorantului.

In principiu, colorantii sunt materiale extrem de versatile, care pot fi utilizate in diverse moduri. Proprietatile exploatabile ale cromoforilor coloranti, trecute in revista de Griffiths [154], sunt: absorbtia luminii, emiterea luminii, polarizarea indusa de lumina, proprietati fotoelectrice, reactivitatea chimica si fotochimica. Acesta a subliniat ca majoritatea acestor proprietati sunt datorate abilitatii cromoforilor de a interactiona puternic cu radiatia electromagnetica din domeniul de unda vizibil, generand fenomene ca: fluorescenta, colorarea si diferite procese fotochimice si fotoelectrice. Cromoforii pot avea diverse aplicatii in: sisteme de inregistrare optica pe baza de laser, sisteme de printare pe baza de laser, afisare termica a scrisului pe baza de laser, fotografiere in infrarosu, medicina si biologie.

Un domeniu mai nou in care materialele polimere si-au gasit utilizare este cel al celulelor solare. O alternativa a celulelor solare pe baza de siliciu sunt celulele solare fotovoltaice ce utilizeaza mono-cristale organice, multistraturi de filme subtiri si retele interpenetrabile de materiale plastice. Intr-adevar, in ultimii ani s-a inregistrat un salt puternic in obtinerea de conversii satisfacatoare ale celulelor solare organice fotovoltaice (PV) de la 1% (randament obtinut in urma cu 20 de ani) [155] la 5% (acum citiva ani) [156]. Eficacitatea reprezinta un parametru pentru celulele solare, notiune legata de productia de energie si de cost. Obiectivul general pe termen lung al acestor cercetari este reducerea costului modulelor PV. Pentru aceasta se doreste nu inlocuirea siliciului, ce reprezinta o tehnologie foarte dezvoltata si productiva, nici de inlocuirea tehnologiilor viitoare pe baza de filme subtiri ci dezvoltarea unei tehnologii pe termen lung bazata pe materiale nedaunatoare mediului inconjurator. Asemenea tehnologii cu pret redus pot fi folosite la realizarea de acoperisuri utilizand module cu suprafete largi conectate la retelele de distributie a energiei electrice. Materialele plastice/polimerii pot satisface aceasta cerinta la un cost redus.

Materialele polimere prezinta cateva avantaje pentru utilizarea lor in celule PV:

- procesarea usoara fie prin spin coating – depunere prin acoperirea unui substrat sub actiunea fortei centrifuge, tehnica dr. Blade (procesare umeda) sau prin evaporare cu ajutorul unei masti (procesare uscata).

- pot fi alese astfel incat sa prezinte proprietati specifice, ca de exemplu: banda de goluri, benzi energetice de valenta si de conductie, transport de sarcina cat si solubilitate si alte proprietati structurale.
- vasta varietate de structuri chimice ale materialelor polimere favorizeaza activitatea de cercetare pentru obtinerea de noi materiale competitive cu proprietatile fotovoltaice dorite.

Utilizarea unor polimeri conjugati in celule solare a constituit si constituie obiectul a numeroase cercetari, ale caror rezultate au fost prezentate in diverse publicatii [157-159]. Un polimer semiconductor foarte utilizat este poli(2-metoxi-5(2'-etilhexoxy)-p-fenilen)vinilen (MEH-PPV). Puterea de conversie a celulelor solare pe baza de retele interpenetrabile MEH-PPV/metano-fulerene a crescut in ultimul timp considerabil [160]. Poli(octatofenul) (P3OT) este alt polimer conjugat care, in amestec cu un compus acceptor de electroni (derivati de fulerene), functioneaza cu randamente ridicate de conversie a puterii solare. [161]

2.4. Fulerele – derivatizare si legare pe suporturi polimere

2.4.1. Stadiul actual al cercetarii in domeniul fulerenelor

Experimentul care a fost initial realizat in spatiul interstelar pentru cunoasterea chimiei atomului de carbon (in cadrul Universitatii Sussex, impreuna cu cercetatorii Universitatii Rice din Texas, in 1985) [162] a adus paradoxal pe Pamant noi informatii, dand nastere la *Fulerene*, o familie de molecule in forma de minge de fotbal si constituita din carbon pur. Ele sunt dotate cu propriul lor “Tabel Periodic” care guverneaza proprietatile acestor fascinanti noi “superatomi” si par sa devina “elementele” unei noi chimii in care fiecare fulerena prezinta propriile caracteristici de pseudo-valenta si reactivitate asociata, promitand excitante noi descoperiri in Stiinta si Tehnologia Materialelor din secolul 21.

Datorita proprietatilor ei deosebite, cum ar fi: forma geometrica unica, proprietati excelente de acceptare a 6 electroni, proprietati optice excelente, stabilitate foarte buna, proprietati semiconductoare excelente, eficienta pentru aplicatii fotovoltaice si de fotoconductivitate, remarcabila reactivitate chimica, Buckminster fullerena a atras atentia a numerosi cercetatori in incercarea de a optimiza sinteza, purificarea si extractia, si apoi functionalizarea sa, in vederea imbunatatirii solubilitatii.

Exista mai multe metode de obtinere a fulerenelor. Metoda lui Kraschmer si Huffmann de obtinere a fulerenelor a fost studiata, ameliorata si optimizata in vederea obtinerii compozitiei dorite in fulerene. Negrul de fum rezultat in urma evaporarii grafitului

nu contine numai C₆₀ ci si C₇₀, C_{2n}, structuri sub forma de ceapa constituite din mai multe straturi de carbon si nanotuburi de carbon. Sunt cunoscute si alte metode de sinteza precum: combustia sau piroliza, evaporarea prin ablatie cu laser (initial utilizata de Kroto si Smalley) sau prin incalzirea datorata unor frecvente inalte, evaporare in cuptor solar. In definitiv, toate metodele care produc carbon in stare gazoasa si la temperatura inalta pot duce la obtinerea de fulerene.

Toate aceste metode au ca produs final un amestec care contine procente variabile de fulerene si mai ales C₆₀, procent care poate fi ajustat variind parametrii de productie. Deoarece in urma procesului de fabricatie se obtine un amestec urmeaza ca C₆₀ si celelate fulerene sa fie extrase. Extractia se face in practica cu ajutorul solventilor si mai putin prin sublimarea C₆₀. Prin folosirea solventilor se obtine o proportie mai mica sau mai mare de omologi superiori. Extractia C₆₀ se poate face cu toluen sau benzen cu ajutorul unui soxhlet cu recirculare de solvent, randamentul fiind de aproape 26%. Extractia si purificarea fulerenelor sunt operatii care contribuie la stabilirea pretului fulerenelor. De exemplu, firma MER Corp. a efectuat un studiu de cost/cantitate de C₆₀ produsa estimand ca pretul de extractie poate atinge mai putin de 500 \$/kg, speculand asupra posibilitatii de a scadea la 250\$/kg.

2.4.2. Caracteristici si proprietati fizice

Fulerenele constituie a treia forma alotropa a atomului de carbon, alaturi de diamant si grafit. Structura lor originara este in forma de cusca goala si inchisa. Foarte cunoscut este faptul ca se aseamana foarte bine cu o minge de fotbal. Geometria moleculei de C₆₀ este cea a unui icosaedru: 20 de fete hexagonale si 12 fete pentagonale. Aceasta structura este inalt simetrica. Fazele sale cristaline sunt: o faza cubica cu fata centrata (a=14,17 Å) la 300°K si o faza cubica simpla, la o temperatura mai joasa. O alta caracteristica importanta este lungimea legaturilor care variaza in functie de pozitia lor. Legaturile care apartin atat unui pentagon cat si unui hexagon sunt de 1,448 Å iar cele care apartin la doua hexagoane sunt de 1,404 Å. Aceste legaturi au lungimi intermediare intre legatura simpla si legatura dubla. Pentru simplificarea structurii chimice a C₆₀ se poate utiliza diagrama Schlegel care este o reprezentare grafica plana a acestuia (figura 5).

Denumirea fulerenelor conform nomenclaturii IUPAC este foarte complicata pentru uzul general, asa cum se vede mai jos:

Hentriacontaciclo[29.29.0.0.^{2,14}.0^{3,12}.0^{4,59}.0^{5,10}.0^{6,58}.0^{7,55}.0^{8,53}.0^{9,21}.0^{11,20}.0^{13,18}.0^{15,30}.0^{16,28}.0^{17,25}.0^{19,24}.0^{22,52}.0^{23,50}.0^{26,49}.0^{27,47}.0^{29,45}.0^{32,44}.0^{33,60}.0^{34,57}.0^{35,43}.0^{36,56}.0^{37,41}.0^{38,54}.0^{39,51}.0^{40,48}.0^{42,46}]hex

aconta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),
30,32,(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triacontaene.

Mai mult, numarul enorm de mare de derivati incluzand o multitudine de stereoizomeri posibili obtinuti prin modificare chimica necesita o nomenclatura simpla. Deja, prin denumirea C_{60} sub forma de minge ca [5,6]-fulerena-60- I_h , structura sa este suficient descrisa. Astfel, numerele 5 si 6 denota ca C_{60} contine pentagoane si hexagoane iar numarul 60 indica numarul atomilor de carbon. Faptul ca exista numai un singur izomer duce la simplificarea denumirii, si anume fullerena-60.

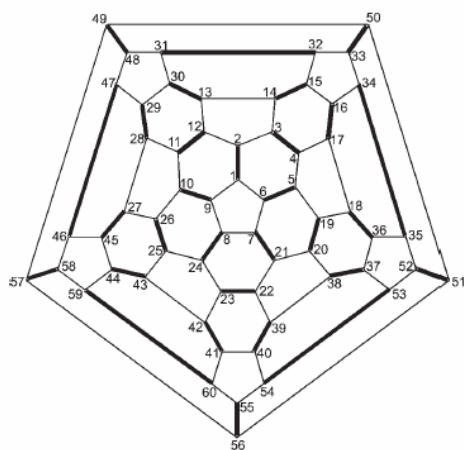


Figura 5. Diagrama Schlegel pentru fullerena C_{60}

Conform lui Andreas Hirsch [163], chimia C_{60} este guvernata de trei proprietati structurale, si anume:

- “Lungimea legaturilor fiind diferita, molecula intrega poate fi considerata ca o sfera compusa din unitati de [5] radialene si de ciclohexatriene”[164];
- “Din cauza piramidizarii impuse carbonului in stare de hibridizare sp^2 , molecula posedea o mare energie de tensiune” [164];
- “Molecula C_{60} este o molecula care poate fi foarte usor redusa dar foarte dificil oxidata”.

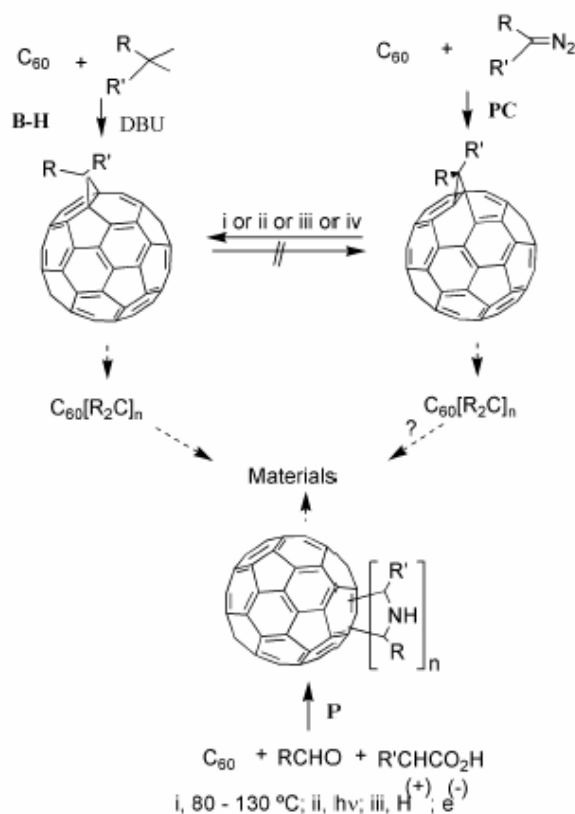
In consecinta, au fost elaborate citeva reguli de reactivitate [164]:

- comportamentul C_{60} este cel al unei poliolefine conjugate deficitare in electroni, electronii legaturilor duble fiind localizati. Principalele reactii la care participa fullerena sunt urmatoarele: aditii la dublele legaturi 6-6 (aditii nucleofile si radicalice, cicloaditii, formarea de complexi cu metalele tranzitionale de tip hidroborati, hidrometalati, hidrogenati, halogenati si formarea de complexi cu acizi de tip Lewis);

- principala forta motrice a aditiilor este eliberarea unei cantitati din tensiunea existenta in molecula. Aceasta inseamna ca, daca grefarea este usoara pentru primii aducti, nu este la fel si pentru urmatoorii. Eventualii aducti devin instabili.

- regiochimia este guvernata de diminuarea numarului de legaturi duble de tip 6-5. Aditiile sunt de tip 1,2 sau 1,4 fara a exista impiedicare sterica. Forma sferica confera moleculei proprietati specifice. In particular, C_{60} este un foarte bun acceptor de electroni. Reactiile de oxido-reducere sunt numeroase. Aceasta reactivitate faciliteaza obtinerea de noi materiale cu o arhitectura originala.

Derivatii de fulerene se pot obtine printr-o mare varietate de reactii chimice. Datorita naturii covalente a legaturilor chimice, aproape toate modificarile chimice ale fulerenelor au loc prin reactii de aditie. Cele mai importante reactii de derivatizare a fulerenelor sunt rezumate mai jos:



Schema 1. Principalele reactii de obtinere a derivatilor de fulerene

In aceasta schema s-au utilizat urmatoarele notatii: B-H pentru reactia Bingel-Hirsch, PC pentru cicloaditia polara si P pentru reactia Prato. Se poate observa ca doua (P and PC) dintre cele trei cai (B-H, PC si P) sunt reactii de cicloaditie dipolara la legaturile duble ale C₆₀. Conditiiile de reactie i-iv corespunzatoare termolizei, fotolizei, catalizei acide sau aditiei

electrofile indica faptul ca in aceste reactii are loc o rearanjare cu obtinerea formei termodinamice celei mai stabile de metanofulerena. Cea mai rapida de functionalizare a C_{60} este aditia unui anion de haloester, urmata de substitutia de halogen (reactia B-H), reactie dezvoltata de Bingel cat si de Hirsch. De asemenea o mare varietate de malonati (sau 2-halogenomalonati) sunt usor de procurat. Pentru reactiile B-H o cale mai convenabila este formarea *in situ* a unui bromomalonat dintr-un malonat, tetraclorura de carbon si DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) [165].

Cea mai utilizata metoda de functionalizare este aditia de azometin-ilide dezvoltata de Prato. Azometin-ilidele, specii cu molecula plana, pot fi generate *in situ* dintr-o mare varietate de materiale accesibile, prin decarboxilarea unui aminoacid in prezenta unei aldehide, in toluen sau diclorura de metilen, sub reflux. Aditia de azometin-ilide la C_{60} este o metoda versatila de derivatizare a fulleranelor, aceste reactii tolerand o mare varietate de grupe functionale. Mai mult, in continuare pot avea loc alte reactii de functionalizare. Aceste procedee, mai putin PC, conduc la obtinerea de grame de fulerene functionalizate, cu aplicatii pentru fotodiode sau sticle cu proprietati optice speciale.

Solubilitatea redusa cat si caracterul cristalin au determinat ca aceste fulerene sa gaseasca putine aplicatii in practica. De aceea, dupa imediata lor descoperire, cercetatorii si inginerii au studiat posibilitatile de introducere a fulleranelor in compusii macromoleculari. Scopul final a fost de a obtine materiale procesabile ce contin fulerene care sa prezinte atat proprietatile usuale ale polimerilor cit si proprietatile speciale ale fulleranelor.

Doua tipuri de polimeri au fost obtinuti pina in prezent, cunoscuti sub denumirea de *pearl necklace* sau *charm bracelet* in functie de pozitia fullerenei, fie ca unitate pendantsa fie ca parte integranta din catena polimera (figura 6) [166,167].

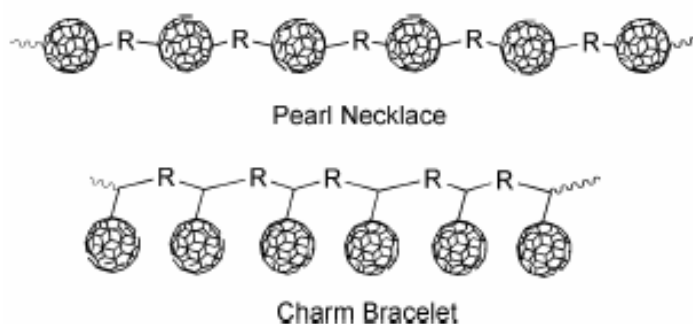


Figura 6. Tipuri de polimeri pe baza de C_{60}

Sinteza polimerilor continind C_{60} se poate realiza prin doua cai principale:

1. Obținerea și polimerizarea sau copolimerizarea unor monomeri ce conțin C_{60} [168-176];

2. Funcționalizarea cu compuși ce conțin C_{60} a unor polimeri preformați care posedă grupe funcționale adecvate pentru modificările chimice scontate [177-183].

De multe ori, obținerea de materiale polimerice ce conțin fulerene decurge prin intermediul a numeroase și laborioase etape, separarea produsului de reacție fiind dificilă, prin metode speciale. O condiție în dezvoltarea și progresul acestei direcții relativ noi - polimeri modificați cu fulerene - este obținerea selectivă în condiții de reacție blinde, cu randamente ridicate de polimeri solubili pe baza de fulerene cu interesante proprietăți specifice.

3. MATERIALE, METODE SI TEHNICI UTILIZATE

3.1. Materiale si metode de purificare

3.1.1. Monomeri

Anhidrida maleica (AM) tehnica, 99,6%, poate fi impurificata in cursul depozitarii cu acid maleic rezultat prin hidroliza AM in prezenta umiditatii din aer. Purificarea AM s-a realizat prin dubla recristalizare din cloroform anhidru. S-a utilizat cloroformul deoarece este cel mai bun solvent pentru acidul maleic.

Acetatul de vinil tehnic a fost distilat la 14 mm Hg in prezenta hidrochinonei ca inhibitor de polimerizare.

N-vinilpirolidona, reactiv p.a. Merck, a fost purificata prin distilare fractionata la 3 mm Hg. S-a utilizat fractiunea cu $n_D = 1,512$ la 25°C .

Stirenul ethnic, ce contine hidrochinona drept inhibitor, a fost distilat la 14 mm Hg.

Metacrilatul de metil tehnic, ce contine hidrochinona drept inhibitor, a fost distilat la 14 mm Hg.

3.1.2. Solventi

Benzenul p.a. a fost anhidrizat prin pastrare pe sodiu metalic timp de 24 ore, refluxare timp de 6 ore si distilare la presiune normala.

Toluenul p.a. a fost anhidrizat in acelasi mod ca si benzenul.

Cloroformul p.a. a fost anhidrizat prin pastrare pe CaCl_2 cel putin doua zile si distilare fractionata.

Metanolul p.a. a fost anhidrizat prin tratare cu magneziu metalic si iod, refluxare timp de 2 ore si distilare la presiune normala.

Acetona p.a. a fost anhidrizata prin pastrare pe carbonat de potasiu timp de 24 ore, refluxare timp de 2 ore si distilare la presiune normala.

Dioxanul a fost anhidrizat prin pastrare pe sulfat feros cel putin doua zile si distilare fractionata.

Tetrahidrofuranul a fost anhidrizat prin pastrare pe sulfat de calciu si sodiu metalic si purificat prin distilare fractionata.

Dimetilsulfoxidul a fost anhidrizat prin pastrare pe hidroxid de sodiu si distilare fractionata imediat inainte de utilizare.

Dimetilformamida a fost anhidrizata prin pastrare doua zile pe pentaoxid de fosfor si distilare fractionata. Fractia cu conductibilitatea de 1,9 μ S a fost redistilata.

1-metil 2-pirolidona purum absolute, Fluka, pastrata pe site moleculare, a fost folosita ca atare.

Diclormetanul a fost anhidrizat prin tratare cu hidrura de calciu, refluxare timp de 2 ore si distilare la presiune normala.

Eterul etilic p. a. a fost anhidrizat prin pastrare pe sodiu metalic.

3.1.3. Initiatori

Peroxidul de benzoil si azobisisobutironitrilul au fost substante tehnice, purificate prin recristalizare din metanol.

3.1.4. Reactanti

Clorura acidului 4-bifenilcarboxilic (Fluka) utilizata ca atare.

Hidrazina in forma de monohidrat (Aldrich, +99%) utilizata ca atare.

Fenilhidrazina si oxitriclorura de forfor (Aldrich) proaspat distilate inainte de utilizare.

Acid 4-nitrobenzoic (Fluka)

Ethanol, p.a.

3-aminocarbazol (Aldrich)

9-etalol-9-carbazol (Aldrich)

1-aminopiren(Aldrich)

Rosu Dispers-1(Aldrich)

C₆₀ MER Corporation, Arizona, USA

N-metil glicina (Acros Organics)

Solutie 30% de trimetilamina in etanol (Acros Organics)

1,1,1- triacetoxi-1,1-dihidro-1,2-benziodoxol-3(1H), (Dess-Martin periodinane) (Aldrich) utilizat ca atare.

2-[2-(2-cloroetoxietoxi)-etalol] (Aldrich) utilizat ca atare

Clorura de etilmalonat (Across Organics)

Piridina (Across Organics)

1,6-hexandiol (Fluka)

1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) (Aldrich)

Iod (Aldrich)

Hidroxid de sodiu p.a.

Apa utilizata pentru analiza si caracterizarea produsilor precum si pentru obtinerea solutiilor de polielectrolit a fost apa ultrapura MilliPore-Q cu o rezistivitate de $18 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$

3.2. Metode si tehnici de lucru

3.2.1. Copolimerizarea anhidridei maleice

Copolimerizarea anhidridei maleice fost efectuată într-un balon cu fund rotund de 250 mL, cu trei gaturi, prevazut cu agitator si refrigerent cu reflux cu trapa de CaCl_2 pentru protectia contra umiditatii atmosferice. In balonul de reactie se introduce solventul, AM si comonomerul. Se agita timp de 30 min., apoi se adaugă initiatorul si se incepe incalzirea amestecului pana la temperatura la care se efectueaza polimerizarea. In cazul cand monomerii sunt solubili in solventul utilizat, dar copolimerul format este insolubil, polimerizarea are loc in solutie-suspensie (polimerizare precipitanta) si, odata cu initierea reactiei de copolimerizare, se observa aparitia unei opalescente. Copolimerul se obtine sub forma unei suspensii in mediul de reactie, din care este separat prin filtrare. Daca in solventul utilizat sunt solubili atat monomerii cat si copolimerul, polimerizarea are loc in solutie si inceputul polimerizarii se observa prin cresterea viscozitatii mediului de reactie. Copolimerul se separa prin precipitare cu un nesolvent (eter etilic) si apoi filtrare.

Copolimerii astfel obtinuti pot fi impurificati cu AM nereactionata. Indepartarea acesteia se realizeaza prin extractie cu benzen anhidrizat sau cu cloroform anhidridizat timp de 24 ore, într-un extractor Soxhlet. In cazul copolimerilor solubili sau partial solubili in benzen sau cloroform purificarea s-a realizat prin dizolvare si precipitare, urmata de spalari repetate cu eter etilic sau eter de petrol.

Dupa purificare, in spectrul ^1H RMN al copolimerilor nu s-au mai observat semnalele de la 7,25 ppm sau 6,30 ppm, corespunzatoare AM sau acidului maleic.

3.2.2. Obtinerea compusilor organici cu masa moleculara mica

In cadrul acestei lucrari au fost sintetizati un numar de 10 compusi organici cu masa moleculara mica, dintre care cinci compusi noi. Toti acesti compusi au fost sintetizati in scopul de a fi utilizati in transformari chimice prin atacul nucleofil la unitatile de anhidrida maleica din copolimerii maleici, fie prin reactii de esterificare, fie prin reactii de amidare. Sinteza acestora a decurs prin reactii clasice din chimia organica sau reactii specifice chimiei fulerenelor. Modul de obtinere al acestor compusi va fi discutat impreuna cu functionalizarea copolimerilor in capitolul urmator.

3.2.3. *Reactii chimice pe copolimeri ai anhidridei maleice*

In scopul obtinerii unor noi derivati ai copolimerilor maleici, au fost sintetizati derivati monoamidici, respectiv monoesterici, prin reactia copolimerilor AM cu amine, respectiv cu alcooli, la diferite temperaturi de reactie, fara catalizatori. Reactia de amidare sau esteficare a fost efectuata intr-un balon cu fund rotund, prevazut cu agitator si refrigerent de reflux, sub azot. In balon se introduc copolimerul AM si solventul. Sistemul se agita la temperatura de reactie, iar dupa dizolvarea copolimerului se adauga si cel de-al doilea reactant, picatura cu picatura, daca este lichid. Reactia se continua dupa caz, intre citeva ore si citeva zile. Derivatul copolimerului AM format este, in general, solubil in mediul de reactie si se separa prin precipitare intr-un nesolvent. Purificarea produsului de reactie s-a realizat prin dizolvare-reprecipitare si spalari repetate cu nensolventul ales.

3.2.4. *Titarea conductometrica*

Titarea conductometrica a fost folosita pentru:

- 1) determinarea compozitiei copolimerilor AM;
- 2) determinarea gradului de transformare al derivatilor lor.

Pentru titrari am utilizat un conductometru Radiometer Copenhagen CDM 210 echipat cu celula CDC 865. Ca mod de lucru 0,1 g copolimer sau derivat al acestuia se dizolva intr-un amestec acetona-apa 1:1 (vol) si se adauga titrantul in portiuni mici de 0,02-0,2 mL. Dupa fiecare adaugare se asteapta 30 sec, iar apoi se citeste conductibilitatea c . Din graficul $c = f(V_{\text{titrant}})$ se determina volumul de solutie de NaOH corespunzator punctului de echivalenta V_e . Indicele de aciditate I_a al copolimerului sau derivatului acestuia, care este o masura a continutului de grupe carboxilice, se calculează conform relatiei:

$$I_a = \frac{V_e \cdot n \cdot 40}{a} \quad \text{g NaOH/g copolimer} \quad (1)$$

in care n este normalitatea solutiei de NaOH.

Cu ajutorul indicelui de aciditate I_a , se calculeaza compozitia copolimerilor sub forma unui raport intre comonomeri $x : y$ (moli). Continutul de AM x al copolimerului analizat se determina cu ajutorul relatiei:

$$x = \frac{V_e \cdot n}{2000 \cdot a} \quad \text{moli AM/g copolimer} \quad (2)$$

Continutul de comonomer se calculează cu relatia:

$$y = \frac{(a - x \cdot M_{AM})}{M_2} \quad \text{moli } M_2/\text{g copolimer} \quad (3)$$

unde $M_{AM} = 98$, iar M_2 este masa moleculară a comonomerului egală cu 86 (acetat de vinil), 111 (N-vinilpirolidona), 104 (stiren), 100 (metacrilat de metil).

În cazul derivatilor copolimerilor AM, I_a permite estimarea gradului de conversie al ciclurilor anhidridice în urma reacției de transformare. În cazul derivatilor amidici gradul de conversie (X_{cond}) estimat prin titrare conductometrică este apoi comparat cu cel obținut din analiza elementală de azot. Conversia s-a determinat utilizând formula:

$$X_{cond} = \frac{(80 - M_{cop} \cdot I_a)}{(40 + M_R \cdot I_a)} \cdot 100(\%) \quad (4)$$

unde: M_{cop} și M_R sunt masele moleculare ale unitatilor structurale ale copolimerilor și respectiv reactantului cu molecula mica.

3.2.5. Determinari vascozimetrice

Masuratorile vascozimetrice au fost utilizate pentru a determina masa moleculară a copolimerilor sintetizati sau pentru a studia comportarea în soluție apoasă a unor polielectroliti maleici obtinuti din acestia. Pentru masuratori de vascozitate s-a utilizat un vascozimetru Ubbelohde cu capilara 0A aflat într-o baie de termostatare la temperatura de $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ în cazul determinarilor de masa moleculară sau la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ în cazul studiilor de comportare în soluție.

Pentru determinarea masei moleculare s-au preparat seturi de cinci solutii, cu concentrația cuprinsa între 0,4 și 2,0 g/dL, în acetona anhidrizata. S-a masurat timpul de scurgere al solventului (t_o) și al solutiilor (t_i , $i = 1 \dots 5$). S-au calculat marimile $\eta_{rel} = t_i/t_o$, $\eta_{sp} = (t_i - t_o)/t_o$ și $\eta_{sp}/c = (t_i - t_o)/t_o c$. Din reprezentarea grafică $\eta_{sp}/c = f(c)$ s-a determinat prin extrapolare vascozitatea intrinsecă $[\eta]$. Masa moleculară s-a calculat cu ajutorul formulei Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = K \times M^a$, în care constantele K și a au fost luate din literatura de specialitate.

Pentru studiul comportării în soluție apoasă s-au preparat seturi de 5-7 solutii cu concentrații între 0.0625 și 0,1 g/dL în apă bidistilata sau în soluție de NaCl 10^{-3} - 1,0 M. S-au masurat timpii de scurgere ca mai sus și s-a reprezentat grafic $\eta_{sp}/c = f(c)$.

3.2.6. Analiza spectrala

Spectrele ^1H RMN au fost inregistrate pe un spectrometru Bruker ADVANCE DRX 500 Instrument (500 MHz for ^1H and 125.5 MHz for ^{13}C) folosind solventi deuterati.

3.2.7. Analiza termogravimetrica

Pentru inregistrarea curbelor TG (pierdere in greutate) s-a utilizat un analizor termogravimetric Perkin Elmer TGA. Domeniul de temperatura in care s-a lucrat a fost intre 10 si 900°C , cu o viteza de incalzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in curent de N_2 .

3.2.8. Analiza elementala

Continutul de azot al probelor s-a determinat cu ajutorul metodei micro-Kjeldahl. Aceasta metoda permite determinarea azotului total. Azotul trece in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ prin dezagregare cu H_2SO_4 concentrat in prezenta unui amestec catalizator. Amoniacul care se degaja prin adaugarea unui exces de NaOH este distilat si captat intr-o solutie absorbanta de acid boric, si se determina prin retitrarea acidului boric nereactionat.

Continutul de azot total raportat la volumul probei analizate se calculeaza cu formula:

$$\%N = \frac{0,0014 \cdot V \cdot f}{m} \cdot 100 \quad (5)$$

unde: 0,0014 reprezinta cantitatea de azot corespunzatoare la 1 mL H_2SO_4 sau HCl 0,1N (grame); V - volumul de H_2SO_4 sau HCl 0,1N utilizat la titrarea amoniacului (mL); m - masa probei luata in lucru (grame); f - factorul solutiei de H_2SO_4 sau HCl 0,1N utilizat la titrare.

Gradul de conversie al derivatilor copolimerilor maleici estimat din analiza de azot se calculeaza cu ajutorul relatiei:

$$X_N = \frac{\%N \cdot M_{cop}}{(1400 \cdot n - M_R \cdot \%N)} \cdot 100(\%) \quad (6)$$

In cazul derivatilor maleici care contin atomi de azot si in molecula comonomerului, pentru estimarea gradului de transformare a ciclurilor anhidridice in timpul reactiei, s-a utilizat relatia:

$$X_N = \frac{(\%N \cdot M_{cop} - 1400)}{(1400 \cdot n - M_R \cdot \%N)} \cdot 100(\%) \quad (7)$$

unde M_{cop} si M_R sunt masele moleculare ale unitatilor structurale ale copolimerului si a reactantului; $\%N$ reprezinta continutul de azot gasit la analiza; n reprezinta numarul atomilor de azot din molecula derivatului maleic.

3.2.9. Spectroscopie FTIR si UV

Spectrele FT-IR au fost inregistrate in pastila de KBr cu un spectrofotometru Perkin Elmer 155 BIO-RAD FTS.

Spectrele UV au fost inregistrate in solutie, in cuve de 1 cm grosime pe un spectrometru Perkin Elmer Lambda 19. Spectroscopia UV-Vis a fost utilizata pentru caracterizarea copolimerilor modificati cu grupe functionale in vederea determinarii continutului de unitati cromofore. De asemenea, cresterea filmelor depuse prin tehnica LbL a fost urmarita cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis.

3.2.10. Microscopie de forta atomica (AFM)

Microscopia de forta atomica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) este o tehnica utilizata pentru a rezolva o serie de probleme intilnite in studiul unor procese si materiale, din



Figura 7. Imaginea unui aparat AFM

numeroase domenii tehnologice, ca de exemplu: electronica, telecomunicatii, biologie, chimie, industria de automobile, aerospaciala si energetica. Materialele care pot fi analizate prin aceasta tehnica pot fi sub forma de filme subtiri sau mai groase, ceramice, compozite, sticle, membrane sintetice si biologice, metale, polimeri si semiconductori. Tehnica AFM este utilizata pentru a studia unele fenomene ca: abraziune, adeziune, curatare, coroziune, frecare, lubrificare, slefuire. Pentru studierea morfologiei suprafetelor filmelor depuse prin LbL s-a folosit un AFM (figura 7) care functioneaza in *contact mode*.

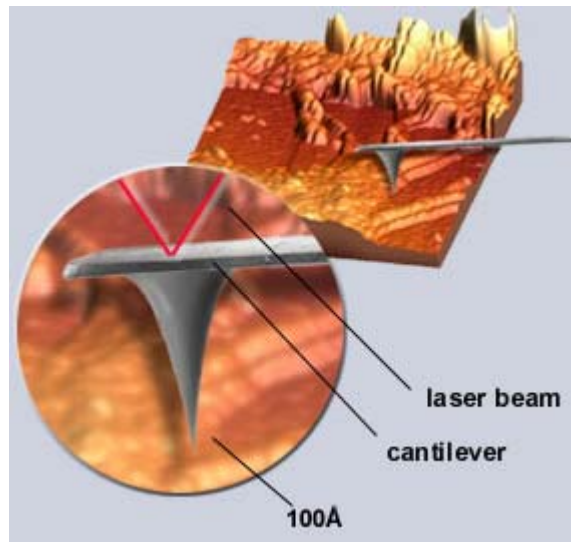


Figura 8. Elementele principale ale unui AFM

In figura 8 sunt redate principalele elemente care alcatuiesc un aparat AFM. In general, un microscop AFM este format dintr-un capat foarte ascutit numit *cantilever* care scaneaza suprafata probei utilizand un scanner piezoelectric. Masuratorile sunt monitorizate utilizand un sistem de detectie de raze optice in care o raza laser este reflectata pe partea din spate a cantilever-ului intr-un foto-senzor. Acest detector masoara indoirea cantilever-ului pe parcursul scanarii probei. Abaterile (devierile) inregistrate de cantilever sunt utilizate pentru a genera o harta topografica a suprafetei analizate.

3.2. 11. Depunerea strat pe strat (LbL)

Datorita aplicatiilor multiple pe care tehnica LbL le cunoaste s-au construit diferite tipuri de aparate de depunere de filme pentru laborator sau chiar roboti industriali. Pentru depunerile efectuate in prezenta lucrare am utilizat un aparat de tip “Programmable Slide Stainer” Carl Zeiss Inc (figura 9) care contine 8 cuve in care pot fi introduse diferite solutii de polielectroliti si apa pentru spalare. De asemenea el este prevazut cu sistem pentru recircularea apei cit si cu un ventilator folosit pentru uscarea filmelor. Timpul de lucru cat si cele 3 operatii consecutive (depunere, spalare, uscare) sunt controlate printr-un microcalculator.



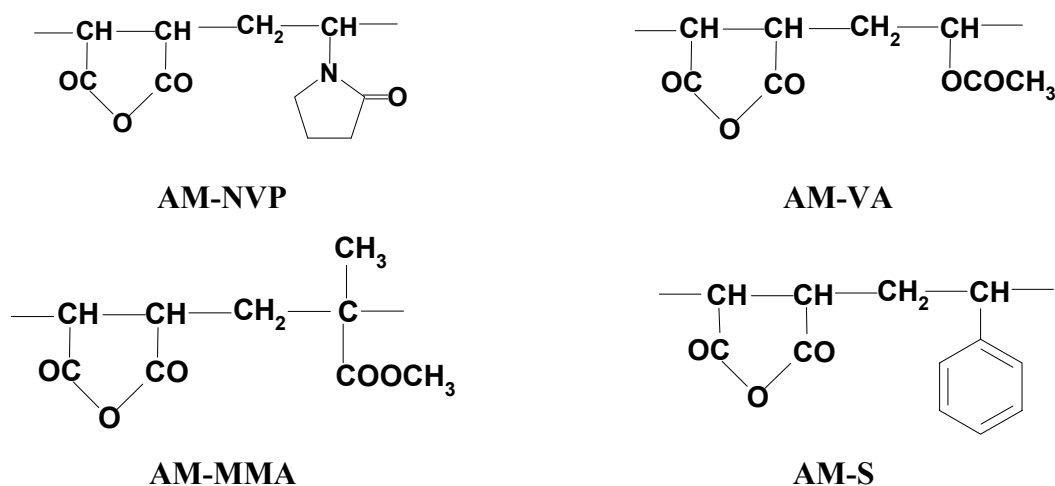
Figura 9. Aparat pentru obtinerea de multistraturi LbL

4. REZULTATE ORIGINALE

4.1. Obținerea și caracterizarea polimerilor suport

Deoarece sinteza copolimerilor pe baza de anhidrida maleică a constituit obiectul de studiu al altor două teze de doctorat [3,4], în cadrul prezentei lucrări nu vom insista asupra detaliilor de sinteză și caracterizare.

Structura chimică a polimerilor suport folosiți este prezentată în schema 2.



Schema 2. Structura chimică a copolimerilor anhidridei maleice utilizați

Așa cum se observă, anhidrida maleică a fost supusă reacției de copolimerizare radicalică utilizând următorii comonomeri: N-vinilpirolidona (NVP), acetat de vinil (VA), metacrilat de metil (M) și stiren (S). Această ordine a comonomerilor corespunde cu ordinea descreșterii caracterului hidrofil/creșterii caracterului hidrofob. În tabelul 3 sunt prezentate condițiile de sinteză ale copolimerilor binari ai AM cu cei patru comonomeri.

Tabelul 3. Condițiile de sinteză ale copolimerilor binari pe baza de anhidrida maleică

| Cod | Raport inițial AM:comonomer (moli) | Initiator; % | Solvent | Raport monomeri:solvent (g:mL) |
|-----|------------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| P | 1:1 | AIBN; 0,5 | benzen | 1:1 |
| V | 1:1 | POB; 0,25 | benzen | 1:3 |
| M | 1:1 | POB; 0,5 | ciclohexanona | 1:1 |
| S | 1:1 | POB; 0,3 | toluen | 1:4 |

Copolimerii binari obtinuti au fost caracterizati prin titrare conductometrica, titrare potentiometrica, masuratori vascozimetrice, spectroscopie ^1H RMN si IR, analiza elementala de azot si analiza termogravimetrica. Caracteristicile copolimerilor AM sunt reunite in tabelul 4.

Tabelul 4.: Copolimerii binari ai AM utilizati pentru obtinerea derivatilor functionalizati

| Copolimer | I_a (g NaOH/ g cop.) | Compozitia copolimerilor (moli) | $[\eta]$ | M_w | Solvent folosit |
|------------|------------------------------|---------------------------------------|----------|---------|-----------------------|
| V (AM-AV) | 0,437 | 1:0.94 | 0,510 | 135.000 | acetona |
| S (AM-St) | 0.356 | 1:0.91 | 0,437 | 101.000 | acetona |
| P (AM-NVP) | 0.416 | 1:1 | 0,560 | 33.000 | sol. apoasa de HCl |
| M(AM-MMA) | 0.281 | 1:1.86 | 0,225 | 48.000 | acetona |

Compozitia copolimerilor maleici a fost estimata prin titrare conductometrica in limita erorilor experimentale. Masa moleculara medie vascozimetrica a copolimerilor (M_v) a fost determinata din masuratori vascozimetrice, in solutie de HCl pH = 2,1 (in cazul copolimerului P) sau acetona (pentru ceilalti copolimeri), folosind formula Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (8)$$

K si a sunt constante legate de conformatia macromoleculei in solutie si depind, pentru un polimer dat, de solvent si de temperatura de lucru. Valorile coeficientilor K si a au fost luate din literatura [184-187].

Se observa ca in primele trei cazuri se obtin copolimeri a caror compozitie este aproximativ 1:1, deci pot fi considerati alternanti. Acest lucru este in concordanta cu datele de literatura potrivit carora copolimerizarea decurge prin participarea CTS care se formeaza intre AM si celalalt comonomer. In ultimul caz, cel al copolimerului M, raportul molar intre AM si MMA este de 1:1.86, deci diferit de cazul strict alternant caracteristic copolimerilor AM, de asemenea in concordanta cu datele din literatura.

Toti copolimerii obtinuti sunt in general solubili in solventi polari ca DMF, DMSO, NMP. Copolimerii V, S si M sunt solubili in acetona si dioxan. Copolimerul P este usor solubil in apa, copolimerul V se solva in apa la temperatura camerei, in timp de 12-16 ore, iar copolimerii M si S necesita incalzire timp de 24 de ore, solubilitatea avand oricum valori mici, sub 1%. Atribuim aceasta comportare prezentei NVP in copolimerul P, comonomer inalt

hidrofil, avand in vedere ca o comportare asemanatoare a fost observata la copolimerul AM-acid acrilic. De asemenea, toti copolimerii sunt solubili in solutii diluate de hidroxizi.

4.2. Reactii chimice pe copolimeri ai anhidridei maleice

Reactiile chimice (transformarile chimice) pe copolimeri ai AM reprezinta o alternativa la procesele de copolimerizare prin care se obtin noi clase de polimeri maleici. Pe aceasta cale se pot obtine materiale functionale cu functiuni si aplicatii multiple (materiale multifunctionale).

In general, consideratiile privind reactiile pe polimeri pornesc de la principiul Flory al egalei reactivitati a grupelor functionale in monomer si in polimer. Acest principiu se refera la o stare ideala, si anume: reactia trebuie sa aiba loc in solutie suficient de diluata, in care sa fie complet solubili toti produsii intermediari si finali, iar pentru partenerul de reactie cu molecula mica trebuie sa fie asigurata o accesibilitate completa la centrul de reactie. In realitate reactiile pe polimeri sunt influentate de asa numitele efecte macromoleculare, si anume [188]:

- efectul accesibilitatii grupei functionale
- efectul grupei vecine
- efectul configuratiei
- efectul conformatiei
- efectul electrostatic
- efectul structurii supramoleculare a polimerului
- efectul cooperativ
- efectul lungimii catenei.

In general, mai multe din aceste efecte apar simultan in cursul reactiilor pe polimeri, astfel incat efectele polimere pot fi intelese numai in ansamblul lor. Accesibilitatea unei grupe reactive de pe polimer fata de reactant are un rol decisiv. Ea depinde in principiu de solubilitatea polimerului in solventul in care se desfasoara reactia.

Asa cum s-a aratat in fig. 1, la gruparea anhidridica se pot efectua reactii de hidroliza, esterificare, reactii cu amine, reactii Friedel-Crafts. In cele ce urmeaza se vor prezenta in detaliu rezultatele obtinute privind transformarea chimica a copolimerilor AM prin reactii de hidroliza si neutralizare, reactii de esterificare, reactii de amidare. Prin modificarea copolimerilor pe baza de anhidrida maleica cu diversi reactanti continand grupe cromofore, coloranti sau derivati de fulerene s-a dorit obtinerea de materiale noi multifunctionale. Aceste

materiale prezinta noi proprietati electro-optice sau semiconductoare caracteristice grupelor noi pendante cu care s-a realizat functionalizarea, pe langa proprietatile conferite de polimeri. Mai mult, aceste materiale polimere pastreaza caracteristicile de polielectrolit ale copolimerilor pe baza de acid maleic.

4.2.1. Notiuni introductive privind colorantii si alti compusi ce contin grupe cromofore

Primul colorant sintetic, mauveina, a fost sintetizat de catre W. H. Perkin in 1856. In anii urmatori, industria colorantilor s-a dezvoltat rapid, manifestandu-se un interes deosebit pentru sinteza de noi coloranti. In acelasi timp, cunostintele teoretice necesare chimistilor pentru sinteza unor coloranti de o anumita culoare erau foarte limitate.

In 1876 O.N. Witt [189] a enuntat teoria empirica a culorii. El a introdus ideea conform careia fiecare colorant contine o culoare produsa de un *cromatogen*. Acest cromatogen contine un cromofor (*chromophore*) (cuvant de origine greaca *chromos* = culoare + *phoros* = a purta) si un auxocrom (*auxochrome*). Cromoforul ("color bearing groups") este definit ca o grupare chimica ce confera culoarea unei molecule. Un cromofor, in general, este o grupa nesaturata, cum ar fi un nucleu aromatic, o grupare carbonil, o grupare nitro, deci o grupa acceptoare de electroni. Auxocromul (*color increasers*) este o grupare chimica care are rolul de a accentua culoarea, prin inducerea unei benzi de absorbtie mult mai intense in domeniul vizibil din spectrul moleculei respective. Acesta din urma este in general o grupa donoare de electroni, care posedea o pereche sau mai multe perechi de electroni neparticipanti (OH sau NH₂). Cele doua grupe fac parte dintr-un sistem conjugat de electroni. Conjugarea de electroni conduce la o deplasare a benzii de absorbtie spre o energie mai mica, motiv pentru care molecula absoarbe la lungimi de unde mai mari. Teoria lui Witt, de producere a culorii, a fost urmata de numeroase alte teorii de producere a culorii, deoarece aceasta nu a putut raspunde la numeroase intrebari. Desi teoria lui Witt a fost modificata, azi inca se foloseste notiunea de cromofor cand se vorbeste despre un aranjament special al atomilor. Aranjamentele speciale ale atomilor dau nastere adesea la molecule ce absorb lumina intr-un anumit domeniu al lungimilor de unda (domeniul vizibil sau domeniul ultraviolet al spectrului electromagnetic).

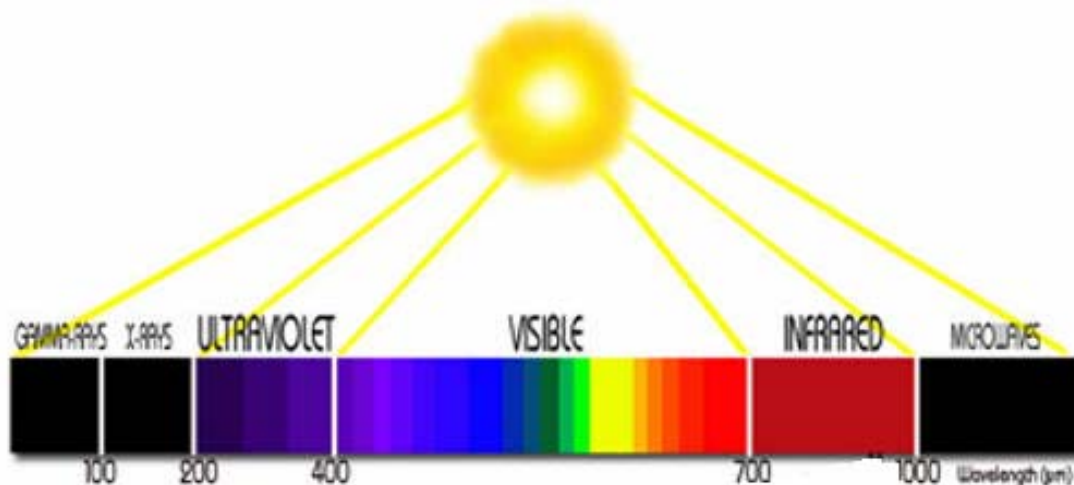


Figura 10. Spectrul electromagnetic de absorbtie a luminii, in nm.

Toti compusii care contin o grupa cromofora sunt caracterizati prin *coeficientul de extinctie molară* ϵ . Acest coeficient indica forta unui colorant la o concentratie mica a acestuia. Coeficientul de extinctie molară poate fi calculat utilizand legea Lambert-Beer conform careia:

$$A = \log I_0/I = \epsilon c l \quad (9)$$

in care: A este absorbanta colorantului la o anumita lungime de unda, ϵ este coeficientul de extinctie molară, c este concentratia colorantului si l este dimensiunea cuvei in care se face determinarea. I_0 si I sunt intensitatile la intrare, respectiv la iesirea din cuva unde se afla proba de masurat (vezi figura 11). Aceasta ecuatie poate fi folosita pentru a determina concentratia (continutul) unui cromofor intr-un polimer, cunoscandu-se concentratia de polimer.

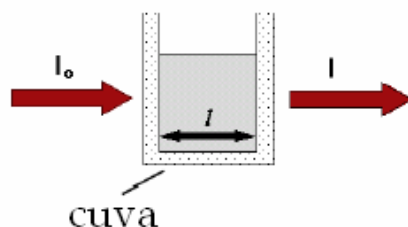
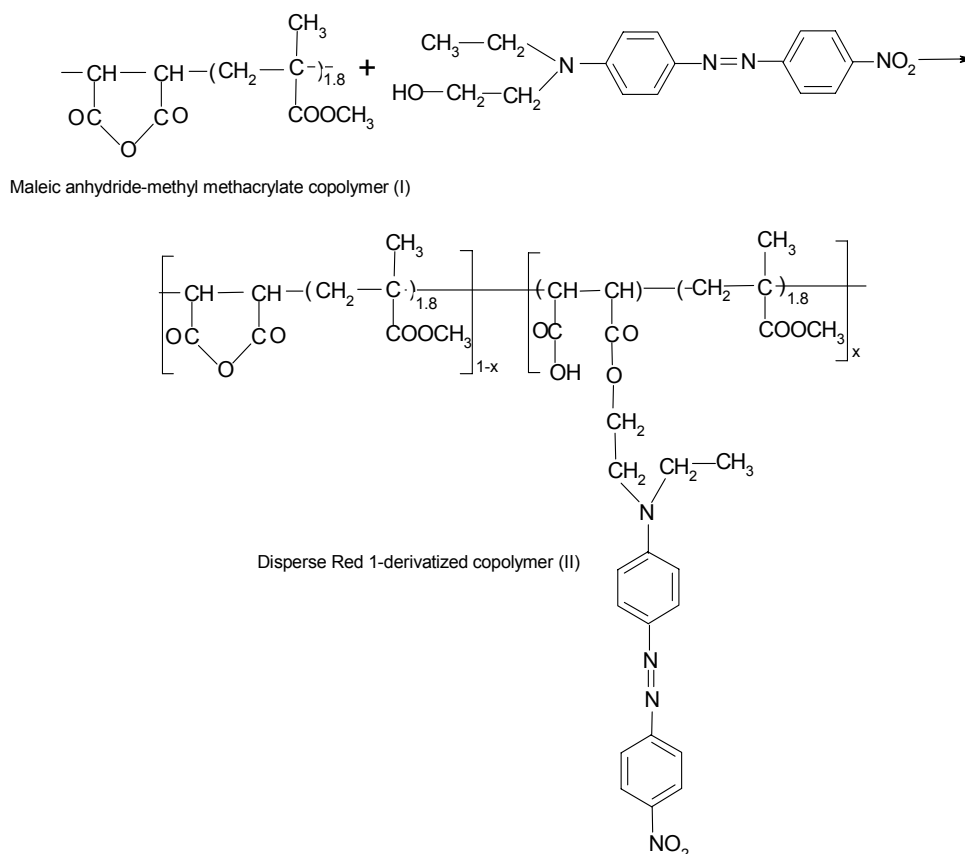


Figura 11. Principiul legii Lambert-Beer de masurare a intensitatii luminoase.

4.2.2. Reactii cu coloranti

In acest subcapitol vom prezenta rezultatele obtinute in urma modificarii chimice ale copolimerilor AM cu Rosu Dispers 1 (Disperse Red 1 - DR₁). Schema reactiei de functionalizare a copolimerului anhidrida maleica-metacrilat de metil (M) cu DR₁ este prezentata mai jos:



Schema 3. Reactia de transformare chimica a copolimerului M cu DR₁.

Sinteza copolimerilor functionalizati cu Rosu Dispers 1 are loc prin atacul nucleofil al grupei hidroxi terminala din colorant la ciclul anhidridic din unitatile maleice ale copolimerului. Modificarea chimica a decurs astfel: o solutie de DR₁ (3,5 mmol) in N-metil pirolidona (10 ml) a fost adaugata sub agitare peste o solutie de copolimer (3,5 mmol) in N-metil pirolidona (10 ml), la temperatura camerei. Amestecul de reactie a fost incalzit sub agitare la 80 °C, timp de 48 ore. Dupa racire, copolimerul modificat a fost precipitat in eter etilic, filtrat si apoi uscat sub vid. Copolimerul derivatizat a fost caracterizat prin spectroscopie UV-Vis si FT-IR si titrare conductometrica. Din spectrul UV-Vis al copolimerului modificat in acetonitril, s-a determinat continutul in DR₁, presupunand ca, coeficientul de extinctie molară al unitatilor

structurale de DR₁ din copolimer este același cu cel al cromoforului DR₁ ($\lambda_{\max}=488$ nm, $\epsilon = 9000$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Astfel s-au determinat 27 mol % de unități structurale de DR₁ în copolimerul modificat.

Din titrarea conductometrică a copolimerului modificat s-a determinat procentul de unități structurale de DR₁ ca fiind 25% (vezi figura 12). Titrarea s-a efectuat în amestec NMP: apă 1:1 (vol), cu soluție de NaOH 0,1N.

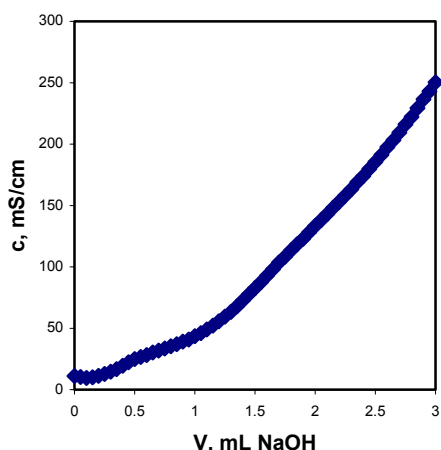


Figura 12. Titrarea conductometrică a derivatului copolimerului M cu DR₁

Gradul de transformare relativ mic poate fi datorat reacției de hidroliză a ciclurilor de anhidridă ce afectează eficiența reacției de esterificare. Oricum, o comparație între spectrele FT-IR ale copolimerului de plecare și copolimerului modificat, respectiv, a pus în evidență faptul că: i) semnalele atribuite grupărilor de anhidridă au scăzut în intensitate (1855 și 1784 cm⁻¹); ii) a apărut un semnal nou atribuit grupării carbonil din acidul carboxilic (1634 cm⁻¹); iii) a crescut în intensitate semnalul atribuit grupării carbonil din ester (1730 cm⁻¹). Aceste date, cât și prezenta câtorva noi picuri atribuite grupelor aromatice au demonstrat că funcționalizarea copolimerului a avut loc cu conversia grupelor de anhidridă la semiester.

După neutralizare cu soluție apoasă de NaOH, timp de 24 ore la 40°C, ciclurile de anhidridă rămase nemodificate au fost deschise cu formare de grupe de acid carboxilic în formă de sare de sodiu. Astfel, copolimerul modificat devine solubil în apă și poate fi folosit ca partener anionic în LbL. Datele privind sinteza, caracterizarea cât și aplicații ale copolimerului M modificat cu DR₁ au constituit subiectul unei lucrări științifice [190].

Tot în scopul studierii proprietăților non-liniare ale materialelor pe baza de polimeri cu grupe active NLO s-a modificat copolimerul anhidridă maleica-acetat de vinil (V) cu Rosu Dispers 1. Funcționalizarea copolimerului V s-a realizat în aceleași condiții de reacție ca și în

cazul copolimerului M. Copolimerul modificat a fost caracterizat prin FT-IR si spectroscopie UV-Vis. Pentru determinarea gradului de transformare s-a folosit spectroscopia UV-Vis. Din spectrul UV-Vis in dimetilformamida s-a determinat continutul in DR₁, presupunand de asemenea ca, coeficientul de extinctie molară al unitatilor structurale de DR₁ din copolimer este acelasi cu cel al cromoforului DR₁ ($\lambda_{\max}=480$ nm, $\epsilon = 25000$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Astfel s-au determinat 89 mol % de unitati structurale de DR₁ in copolimerul modificat.

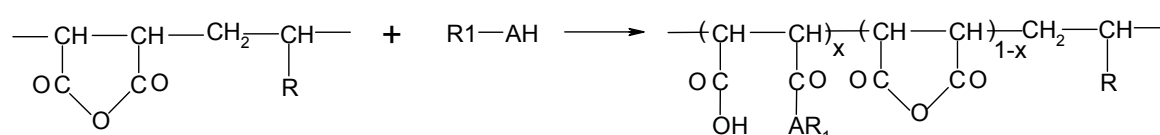
Pentru verificarea gradului de transformare obtinut prin UV s-a folosit titrarea conductometrica in amestec NMP:apa, cu solutie de NaOH 0.1 N. Astfel s-a determinat continutul in grupe pendante de DR₁ ca fiind de aproximativ 85%. Se observa o foarte buna concordanta a celor doua rezultate obtinute prin cele doua metode diferite de determinare. De asemenea, din spectrul FT-IR s-a vazut ca semnalele corespunzatoare grupelor de anhidrida au fost modificate, semnalul de la 1850 cm⁻¹ disparand complet, iar cel de la 1784 cm⁻¹ devenind doar un umar. Gradul de substitutie ridicat obtinut in cazul copolimerului V poate fi datorat prezentei comonomerului de hidrofilie relativ mare, acetatul de vinil. Solutia sarii de sodiu a formei acide a copolimerului modificat a fost utilizata pentru depunerea de filme subtiri prin tehnica LbL, asa cum se va vedea in capitolul 4.3.2.2.1.

4.2.3. Reactii cu compusi ce contin grupe cromofore

4.2.3.1. Functionalizarea copolimerilor S si P cu 3-amino-etil-carbazol (3AC), 9-etanol-9-carbazol (9EC) sau 1-amino piren (1AP)

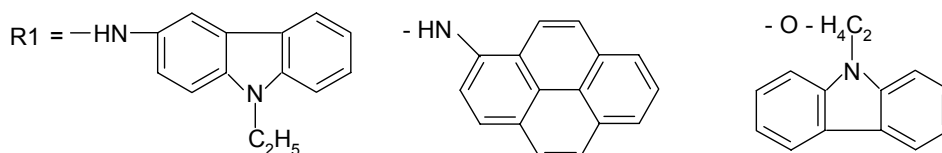
In experimentele de obtinere a copolimerilor maleici cu grupe cromofore au fost aleși doi polimeri de hidrofilie diferită: copolimerul S – hidrofob și copolimerul P- hidrofил. S-a încercat ca, odată cu investigarea reacțiilor de funcționalizare, să se studieze influența hidrofiliei comonomerului asupra reactivității chimice. Reactanții cu care s-a lucrat au fost: 3-amino-etilcarbazol (3AC), 9-etanol-9-carbazol (9EC) și 1-aminopiren (1AP). Toți acești reactanți conțin grupe cromofore (carbazol sau piren) cu proprietăți electrono-donoare sau electrono-acceptoare. Prin introducerea acestor cromofori în catena laterală a copolimerilor se preconizează obținerea de materiale polimerice care să prezinte proprietățile electronice ale reactanților respectivi.

Schema de reacție este redată în schema .4



where R = -C₆H₅ or -N(CO)(CH₂)₃

A = -O or -NH



Schema 4. Schema generală de reacție a funcționării copolimerilor S și P cu 3-amino-etil-carbazol (3AC), 9-etanol-9-carbazol (9EC) și 1-amino piren (1AP).

Derivatizarea copolimerilor a decurs prin reacții de esterificare sau de amidare. Condițiile de reacție pentru modificarea copolimerilor sunt prezentate în tabelul 5. Așa cum se observă din tabel, reacțiile au fost efectuate la temperaturi moderate, cuprinse între 50-80°C pentru a împiedica degradarea catenei principale a copolimerului sau apariția unor reacții secundare. În toate reacțiile de funcționalizare s-a folosit ca solvent N-metilpirolidona, iar durata de reacție este cuprinsă între 24 și 48 de ore. La sfârșitul reacției, după răcirea amestecului de reacție, copolimerul modificat a fost precipitat în eter etilic, filtrat și apoi uscat

sub vid. După izolare și purificare, copolimerul derivatizat a fost caracterizat prin spectroscopie UV-Vis și FT-IR și titrare conductometrică.

Tabelul 5. Condițiile de reacție pentru modificarea copolimerilor AM cu diverși cromofori (3AC, 9EC și 1AP) și conținutul în unități cromofore determinat prin spectrometrie UV-Vis

| Cod | Copolimer | Reactant | Timp h | Temperatura °C | Unități cromofore, mol% |
|------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------|----------------------------|
| S-AC | S-MA | 3-amino-etil-carbazol | 24 | 50 | 56 |
| P-AC | NVP-MA | 3-amino-etil-carbazol | 24 | 50 | 85 |
| S-EC | S-MA | 9-etanol-9-carbazol | 24 | 50 | 6 |
| P-EC | NVP-MA | 9-etanol-9-carbazol | 24 | 80 | 9 |
| S-AP | S-MA | 1-amino piren | 48 | 60 | 2 |
| P-AP | NVP-MA | 1-amino piren | 48 | 80 | 25 |

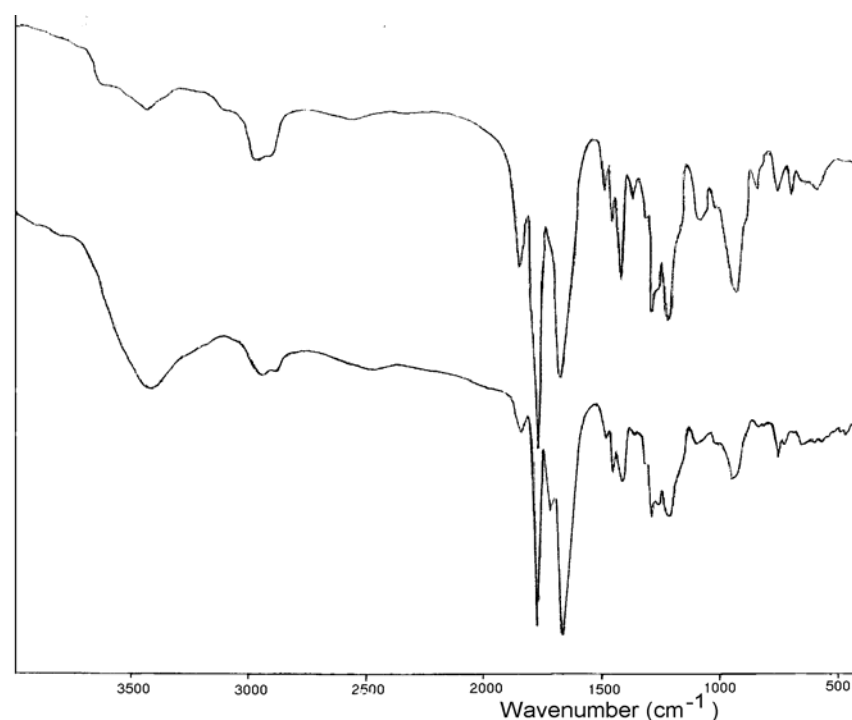


Figura 13. Spectrele FT-IR ale copolimerului P nemodificat (sus) și ale celui modificat cu 9EC (jos)

In figura 13 sunt redate comparativ spectrul FT-IR al copolimerului P de plecare si spectrul FT-IR al copolimerului P transformat in urma reactiei cu 9EC. In cele doua spectre se observa benzile caracteristice copolimerului P cat si aparitia unor noi benzi datorate transformarii chimice. Astfel, se observa benzile caracteristice vibratiilor de valenta ale grupelor C = O din ciclul anhidridic la 1865 si 1780 cm^{-1} [191]. Benzile de la 1235, 1100, 1040 si 940 cm^{-1} sunt caracteristice vibratiei de valenta a grupei C–O–C din ciclul anhidridic. Benzile de la 1460 si 1380 cm^{-1} corespund vibratiei de deformatie atribuite grupelor CH_2 . Tot grupelor metilenice le sunt atribuite si benzile de la 2910 si 2850 cm^{-1} si 720 cm^{-1} . In spectru se observa de asemenea prezenta benzii de la 1666 cm^{-1} corespunzatoare vibratiei C = O din ciclul N-vinilpirolidonei precum si banda de la 1420 cm^{-1} care corespunde grupei $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$ din ciclul NVP [192]. In spectrul copolimerului modificat se observa o diminuare a intensitatii benzilor caracteristice ciclului anhidridic cat si aparitia unor noi picuri la 1730 cm^{-1} atribuite grupelor C=O din ester si la 700 cm^{-1} atribuite grupelor aromatice.

Prin spectroscopie UV-Vis in solutie de THF a copolimerului transformat s-a determinat continutul in grupe de carbazol din copolimer.

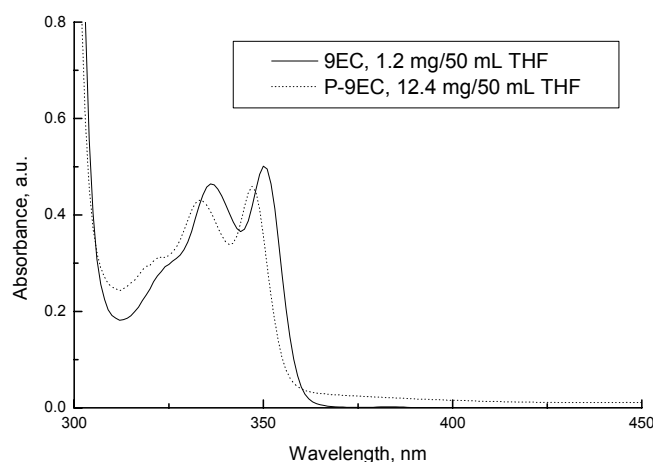


Figura 14. Spectrele UV ale cromoforului 9EC si ale copolimerului P modificat cu 9EC, in THF, in cuve de 1 cm.

Din figura 14 se observa ca spectrul copolimerului P-9EC pastreaza aproximativ alura spectrului cromoforului 9EC, fiind doar putin deplasat spre stanga, ceea ce confirma gradul relativ mic de transformare al copolimerului (9%).

In cazul copolimerului S, modificarea chimica cu 3AC a avut loc in aceleasi conditii de reactie, in mediu de NMP, la temperatura de 50°C, timp de 24h. Reactia a decurs prin atacul nucleofil al grupei de amina primara la grupele de anhidrida cu formarea de semiamide.

In figura 15 sunt prezentate spectrele FT-IR ale copolimerului S si ale copolimerului S transformat in urma reactiei cu 3AC.

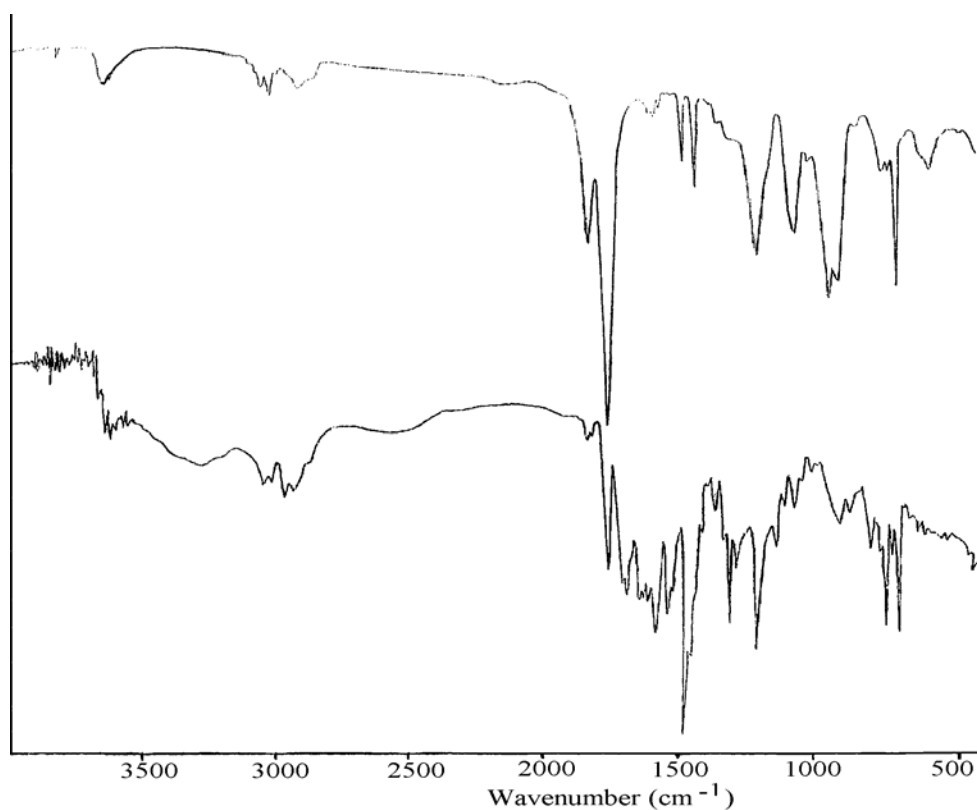


Figura 15. Spectrele FT-IR ale copolimerului S nemodificat (sus) si ale celui modificat cu 3AC (jos)

Asa cum s-a observat si in cazul transformarii chimice a copolimerului P, in figura 19 se remarca faptul ca si dupa modificare benzile caracteristice grupelor de anhidrida sunt prezente dar cu o intensitate mai mica. De asemenea, se observa aparitia unor noi picuri la 1662 cm⁻¹, corespunzatoare grupelor C=O din amida; la 1713 cm⁻¹, corespunzatoare grupelor C=O din acid cat si alte picuri caracteristice reactantului ce contine grupe aromatice. Gradul relativ mare de transformare al unitatilor de anhidrida maleica, asa cum se poate observa din spectrul FT-IR, a fost confirmat de spectroscopia UV-Vis.

In figura 16 sunt prezentate spectrele de absortie UV-Vis ale cromoforului 3AC si ale copolimerului modificat in urma reactiei de transformare cu 3AC. Spectrele UV au fost inregistrate in solutie de tetrahidrofuran la concentratii mici ale compusilor analizati, in cuve de 1 cm. Din spectrele UV continutul in unitati cromofore al copolimerului transformat a fost estimat la 56%.

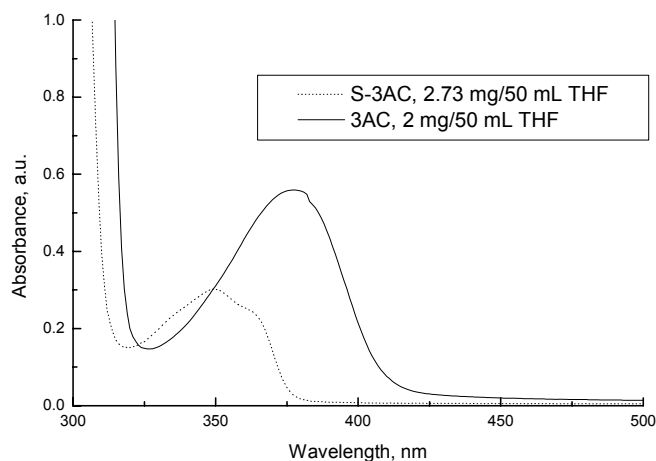


Figura 16. Spectrele UV-Vis ale cromoforului 3AC si ale copolimerului S modificat cu 3AC, in THF, in cuve de 1 cm.

Din datele prezentate in tabelul 5, se poate observa ca reactiile de functionalizare ale copolimerului P decurg cu un grad mai mare de transformare decat cele ale copolimerului S. De exemplu, in urma reactiilor celor doi copolimeri S si P cu cromoforul 3AC se observa ca in aceleasi conditii de reactie, gradul de transformare creste de la 56% pentru S (figura 20) la 85% pentru P (figura 21). Acest grad mare de transformare al copolimerului P se poate explica prin natura hidrofila a comonomerului (NVP) care permite accesul grupelor de amina primara la grupele reactive de anhidrida.

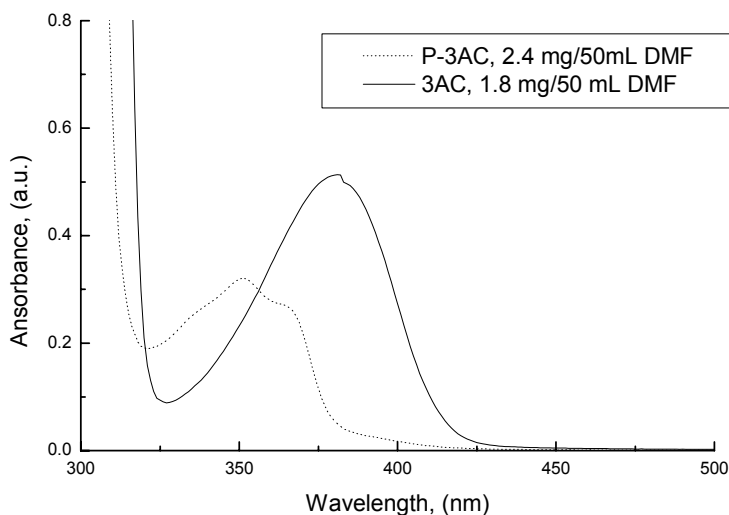


Figura 17. Spectrele UV-Vis ale cromoforului 3AC si ale copolimerului P modificat cu 3AC, in DMF, in cuve de 1 cm.

Faptul ca aceste reactii nu decurg cu grad de transformare de 100% se datoreaza pe de o parte volumului mare al cromoforilor - deci impiedicarii sterice, iar pe de alta parte posibilei reactii de hidroliza partiala a unor grupe de anhidrida maleica.

Pentru copolimerul P functionalizat cu 3AC s-a determinat gradul de transformare si prin titrare conductometrica, in amestec de NMP:H₂O=50:50 (vol). Din datele obtinute la titrare s-a determinat indicele de aciditate si s-a calculat X=89%. Prin urmare se observa o buna corelare a valorilor gradului de transformare obtinute prin doua metode diferite: 85% prin UV-Vis si 89% prin titrare conductometrica.

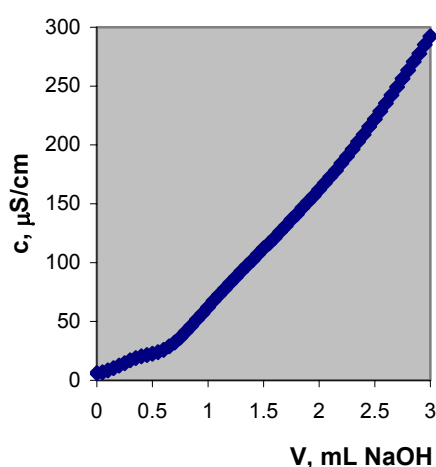


Figura 18. Titrarea conductometrica a copolimerului P modificat cu 3AC, in amestec NMP:H₂O=50:50 (vol)

Reactiile de functionalizare a celor doi copolimeri S si P cu aminopiren au decurs, in ambele cazuri, cu grade mici de transformare, 2 respectiv 25%. O explicatie posibila consta in impiedicarea sterica datorata celor 4 nuclee benzenice condensate din molecula de piren. O alta explicatie poate fi faptul ca molecula de piren are tendinta mare de agregare in solutie, datorita nucleelor benzenice. Aceste agregate se formeaza prin diferite tipuri de interactiuni cum ar fi forte van der Waals sau interactiuni hidrofobe. Aceasta ultima observatie este sustinuta si de spectrele UV-Vis ale cromoforului AP si ale copolimerului P modificat cu acesta. Astfel, in figura 19 se observa ca spectrul cromoforului este extins pe aproape 100 nm, fara a prezenta maxime de absorbtie foarte nete. De asemenea, si spectrul copolimerului este extins si modificat, tot datorita posibilelor agregari ce au loc in solutie intre grupele de piren pendante.

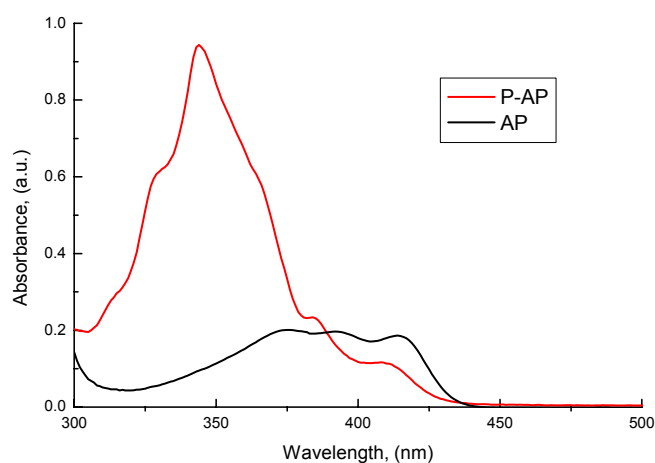


Figura 19. Spectrele UV-Vis ale cromoforului AP si ale copolimerului P modificat cu AP, in DMF, in cuve de 1 cm.

Obtinerea acestor rezultate a condus la urmatoarele concluzii:

- reactiile unitatilor de anhidrida maleica cu amine primare se desfasoara cu un grad de transformare mai mare decat reactiile cu alcooli, in concordanta cu ceea ce se cunoste in chimia organica clasica privind reactivitatea grupelor aminice in comparatie cu grupele hidroxil;
- copolimerul P, cu hidrofilie ridicata, este mai reactiv decat copolimerul S, care este hidrofob;
- evaluarea gradului de conversie se poate face atat cu ajutorul spectroscopiei UV cat si al titrarilor conductometrice, ambele rezultate fiind foarte apropiate ca valori; mentionam ca spectroscopia UV-Vis este o metoda aproximativa de determinare a gradului de transformare facandu-se presupunerea ca, coeficientul de extinctie al cromoforului este acelasi cu cel al copolimerului ce contine unitati cromofoare;
- copolimerii anhidridei maleice sunt usor hidrolizati sub actiunea umiditatii din atmosfera si din solventi, astfel ca o parte din ciclurile de anhidrida se pot deschide cu formare de acid maleic, care este mai putin reactiv in reactiile de amidare si esterificare (necesita prezenta de catalizatori).

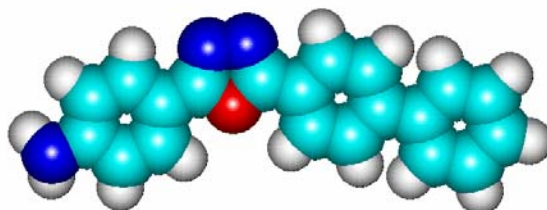
4.2.3.2. Derivatizarea copolimerului S cu oxadiazol

Materialele organice luminescente, în special materialele pe baza de polimeri, constituie un subiect al cărui interes științific crește continuu datorită prelucrabilității bune și stabilității în timp. În comparație cu LED-urile (*light-emitting devices*) clasice semiconductoare, cele pe baza de polimeri prezintă câteva avantaje, ca de exemplu: cost de fabricație relativ scăzut, proprietăți mecanice bune și posibilitatea alegerii culorii de emisie prin utilizarea unui anumit cromofor. Derivații oxadiazolului cu masă moleculară mică ca și cei polimerici reprezintă o clasă de materiale cu proprietăți transportoare de electroni foarte studiate [193-197]. Aceasta se datorează faptului că prezintă unele proprietăți interesante: deficit de electroni, randament ridicat de fotoluminescență (*high photoluminescence quantum yield*) ca și stabilitate termică și chimică ridicată.

În acest context, s-a sintetizat un nou derivat de oxadiazol pentru modificarea ulterioară a copolimerilor pe baza de anhidridă maleică. Proprietățile electronice ale materialului rezultat au fost de asemenea studiate. În acest subcapitol vor fi prezentate rezultatele obținute în urma reacției de funcționalizare a copolimerului S cu 2-(4-aminofenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol (Oxa- NH₂) și 1-aminohexan. Într-o primă fază s-a sintetizat derivatul de oxadiazol printr-o serie de reacții chimice, după care s-a funcționalizat copolimerul pe baza de anhidridă maleică cu derivatul nou obținut.

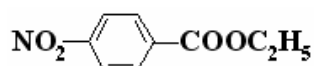
Ca o posibilă funcționalizare a copolimerului cu Oxa- NH₂ s-a studiat și reacția de amidare cu alte amine aromatice, cum ar fi 4-aminoazobenzenul (4-AZO-B) sau 4-nitroanilina (4-NO₂-A).

Obținerea 2-(4-aminofenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazolului



Sinteza derivatului de oxadiazol a decurs în 5 etape, prin diferite reacții din chimia organică. În continuare vor fi prezentate sinteza și caracterizarea intermediarilor de reacție implicați în acest studiu.

1. Esterul etilic al acidului 4-nitrobenzoic (1):

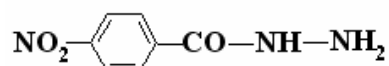


Amestecul format din acid 4-nitrobenzoic (1 mol), etanol si acid sulfuric concentrat se refluxeaza timp de 5 ore. Dupa 24 de ore etanolul a fost indepartat prin distilare la presiune redusa. Produsul solid a fost dizolvat in eter etilic si spalat cu apa, solutie de bicarbonat de sodiu si solutie de NaCl, dupa care a fost uscat pe Na_2SO_4 . Dupa filtrare, solutia a fost evaporata si cristalizata din etanol.

Randament: 75%

p.t.= 55-57°C

2. Hidrazida acidului 4-nitrobenzoic (2):



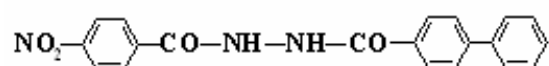
In 235 ml etanol se adauga 0,4 moli de acid 4-nitrobenzoic si 0,6 moli de hidrazina monohidrat, in portiuni mici. Amestecul se refluxeaza 15 h. Produsul cristalin de culoare galbena se filtreaza, se spala cu apa calda, se recrystalizeaza dintr-o mare cantitate de apa si apoi se usuca.

Randament: 86%

p.t.=210-212°C

Analiza elementala: Teoretic $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ (181,16): C, 46,41; H, 3,90; N, 23,19%. Practic: C, 46,65; H, 3,92; N, 22,97%.

3. 1-(4-Nitrobenzoil)-2-(4-bifenil)hidrazina (3):



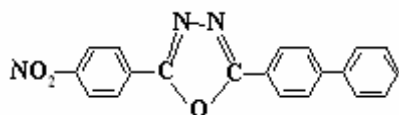
0,04 moli de clorura de 4-bifenilcarbonil se dizolva in 40 ml de piridina anhidra iar 0,04 moli de hidrazida acidului 4-nitrobenzoic dizolvata in 30 ml de piridina uscata se adauga picatura cu picatura sub agitare, in conditii anhidre. Amestecul de reactie de culoare portocalie se refluxeaza timp de o ora, apoi se toarna in apa si se pastreaza peste noapte in frigider. Produsul brut se filtreaza, se usuca si se recrystalizeaza din acid acetic, apoi se spala cu apa si se usuca.

Randament: 75%

p.t.: 270-272°C

Analiza elementala: Teoretic $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (361,36): C, 66,48; H, 4,18; N, 11,63%; Practic: C, 66,6; H, 4,16; N, 11,81%.

4. 2-(4-Nitrofenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol (Oxa-NO₂) (4):



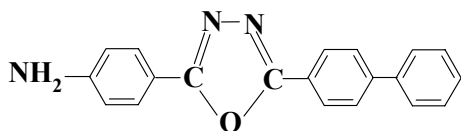
9,03 g (0,025 mol) de 1-(4-nitrobenzoil)-2-(4-bifenil)hidrazina se amesteca cu 170 ml POCl₃ si se refluxeaza timp de 24h, in conditii anhidre. Amestecul de reactie se toarna peste gheata sfaramata (reactie violenta), dupa care precipitatul obtinut se filtreaza, se spala cu apa si se usuca. Produsul brut se recrystalizeaza din acid acetic (950 ml).

Randament: 86%

p.t.: 270-272°C

Analiza elementală: Teoretic C₂₀H₁₃N₃O₃ (343,35): C, 69,96; H, 3,82; N, 12,24%. Practic: C, 69,85; H, 4,02; N, 12,15%.

5. 2-(4-aminofenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol (Oxa-NH₂) (5):



7,27 g (0,021 mol) of Oxa-NO₂ si 40 ml de fenilhidrazina se agita si se incalzesc usor. La temperatura de 135°C amestecul de reactie devine rosu inchis, iar temperatura creste brusca la 175°C. Amestecul de reactie se refluxeaza timp de 2h, dupa care se raceste, se toarna in benzen (200 ml) pentru cristalizare. Cristalele formate in solutia lasata peste noapte in frigider se filtreaza, se spala cu benzen sau eter de petrol si se usuca. Produsul brut se recrystalizeaza din toluen-etanol (2:1 volume).

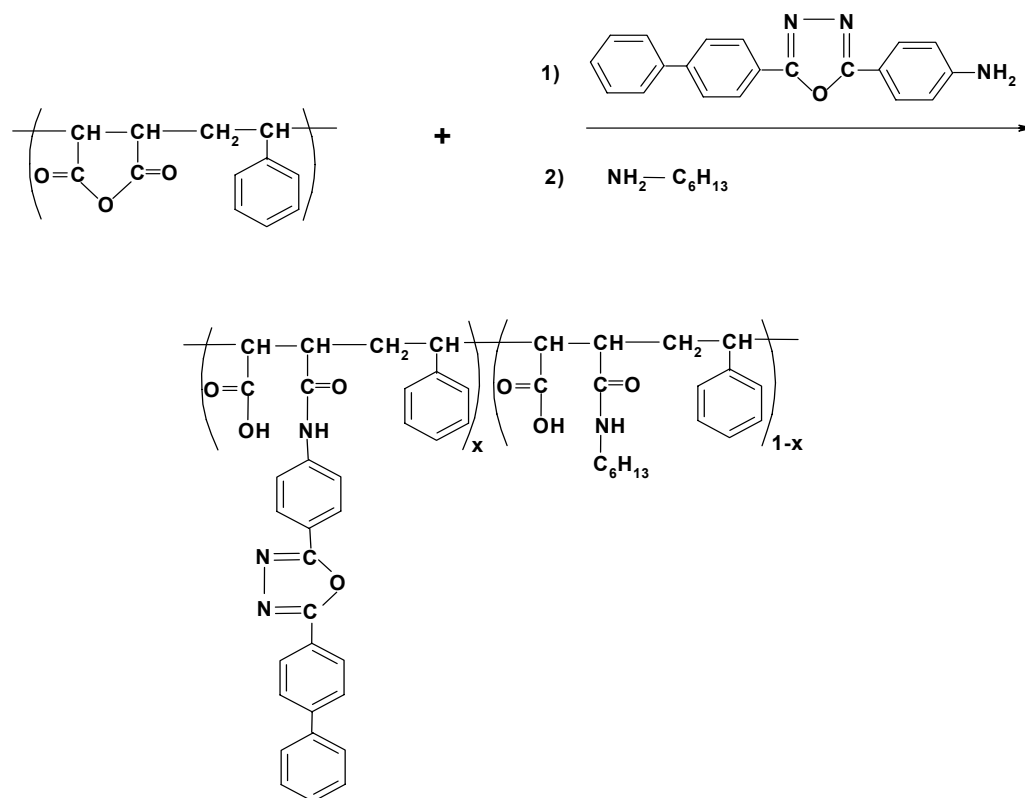
Randament: 69%

p.t. : 227-229°C

Analiza elementală: Teoretic C₂₀H₁₃N₃O (313,36): C, 76,66; H, 4,83; N, 13,41%. Practic: C, 76,71; H, 4,85; N, 13,51%.

¹H-RMN (THF-d₈): 5,27 (s, 2H, NH₂), 6,69 (d, 1H, C₆H₄-N), 7,01 (d, 1H, C₆H₄-N), 7,43 (m, 3H, i.e., 2H, C₆H₄-Ph), 8,16 ppm (m, 2H, C₆H₄-Ph). UV-Vis (THF): λ_{max}=328 nm, ε= 36500 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Procedeeul general de functionalizare a copolimerului S cu Oxa-NH₂



Schema 5. Obținerea copolimerului S cu grupe pendante de oxadiazol

O soluție de 0,31 g (0,001 mol) Oxa-NH₂ în 20 mL NMP a fost adăugată în decurs de 1h, sub agitare, peste o soluție de 4g (0,02 mol) de copolimer S în 40 mL NMP, la temperatura camerei. Amestecul de reacție a fost încălzit sub agitare (vezi condițiile de reacție pentru probele A1, A5, A6, A7 din tabelul 6) și apoi răcit la temperatura camerei (reacția 1 din schema), apoi s-au adăugat sub agitare 2,7 mL (0,02 mol) de hexilamină (H-A). Amestecul de reacție a fost încălzit la 100°C timp de 5h (reacția 2 din schema). După răcire a avut loc precipitarea copolimerului modificat în eter etilic, urmata de filtrare și uscare sub vid, timp de 24h. Produsul de reacție a fost reprecipitat din metanol în acetat de etil. Copolimerul conținând grupe pendante de oxadiazol a fost caracterizat prin FT-IR și UV-Vis.

Datorită conținutului scăzut în unități de oxadiazol a copolimerului modificat (0,1 mol %) (vezi A1 din tabel) s-au utilizat alte amine aromatice simple (4-aminoazobenzen (4-AZO-B) și 4-nitroanilina (4-NO₂-A)) pentru a testa reactivitatea ciclului de anhidridă maleică în reacțiile de amidare. Astfel s-a constatat că, prin creșterea timpului și a temperaturii de reacție s-au obținut copolimeri cu un conținut mai ridicat în unități cromofore (2,4 mol % unități 4-NO₂-A sau 4,5 mol % unități 4-NO₂-A).

Tabelul 6. Condițiile de reacție pentru funcționalizarea copolimerului S cu Oxa-NH₂, 4-AZO-B și 4-NO₂-A

| Cod | Reactant 1 | Reactant 2 | Temp.1 (°C) | Temp.2 (°C) | Timp1 (h) | Time 2 (h) | UV-vis | |
|-----|----------------------|------------|----------------|----------------|--------------|---------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | | | | | | ϵ (L/mol cm) | Unit cromofore (mol %) |
| A1 | Oxa-NH ₂ | H-A | 100 | 100 | 2 | 5 | 36500 | 0.1 |
| A2 | 4-AZO-B | Etanol | 130 | 100 | 5 | 5 | 31500 | 1.7 |
| A3 | 4-AZO-B | Etanol | 135 | 100 | 15 | 5 | 31500 | 2.4 |
| A4 | 4-NO ₂ -A | Etanol | 135 | 100 | 15 | 5 | 17.300 | 4.5 |
| A5 | Oxa-NH ₂ | H-A | 135 | 100 | 24 | 5 | 36500 | 0.84 |
| A6 | Oxa-NH ₂ | H-A | 135 | 100 | 48 | 5 | 36500 | 1.04 |
| A7 | Oxa-NH ₂ | H-A | 135 | 100 | 72 | 5 | 36500 | 1.22 |
| A8 | H-A | - | 100 | - | 10 | - | - | - |

În același sens s-a crescut timpul de reacție (de la 2 la 72 h) și temperatura (de la 100°C la 135°C) pentru prima reacție din schema 5 cu derivatul de oxadiazol. Astfel, am obținut aproximativ 1,2 mol % unități structurale de oxadiazol în copolimerul S (Tabel 6, polimer A7). Asta înseamnă că 25% din cantitatea folosită de Oxa-NH₂ (5 mol%) a reacționat cu grupele de anhidridă maleică. Reacția cu hexilamina a fost cantitativă, toate grupele de anhidridă maleică rămase nereacționate în urma reacției cu oxadiazol au reacționat cu H-A.

Spectrele UV-Vis în metanol ale copolimerilor funcționalizați (A1, A5, A6, A7) sunt prezentate în figura 20. Conținutul în unități structurale de oxadiazol a fost calculat prin spectroscopie UV-Vis în metanol, presupunând din nou că coeficientul de extincție molară a unităților de oxadiazol din copolimer este același cu cel al Oxa-NH₂ ($\epsilon_{330}=36500$ L/mol cm).

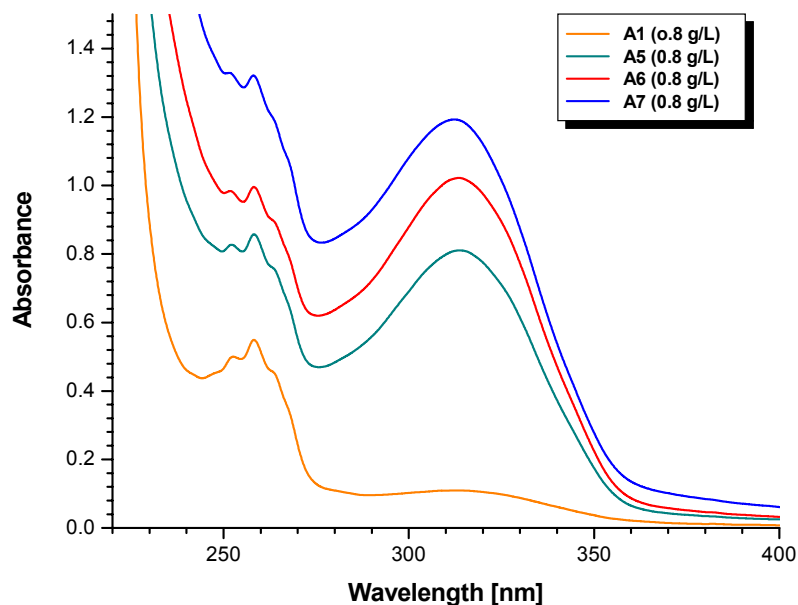


Figura 20. Spectrele UV-Vis in metanol ale copolimerului S functionalizat cu oxadiazol (A1, A5, A6, A7)

Analiza spectrelor FT-IR a confirmat functionalizarea totala a copolimerul S in urma celor 2 reactii. Astfel semnalele benzilor caracteristice grupelor de anhidrida (1858 , $C=O$ asimetric, 1778 , $C=O$ simetric, 1224 , 922 $C-O-C$ cm^{-1}) au disparut complet, formandu-se altele noi caracteristice $C=O$ carboxilic (1700 si 1400 cm^{-1}) si $C=O$ amidic (3061 , 1640 , 1563 cm^{-1}). Copolimerul transformat ce contine un procent ridicat de unitati de oxadiazol a fost folosit pentru obtinerea de dispozitive ale caror proprietati electrice au fost studiate, asa cum va fi prezentat in capitolul 5.3.

4.2.4. Reactii cu derivati de C₆₀

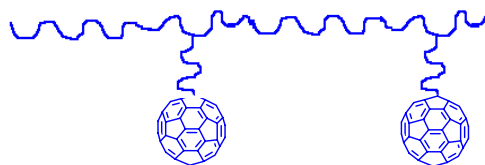
Polimerii pe baza de fullerena [60] constituie o clasa atractiva de compusi care pastreaza proprietatile obisnuite ale materialelor polimere impreuna cu unele proprietati fizice importante ale fulleranelor [60]. Mai mult, polimerii sunt usor de prelucrat datorita solubilitatii ridicate intr-o gama variata de solventi organici, pe cand C₆₀ este greu de prelucrat datorita insolubilitatii sale in marea majoritate a solventilor polari si in apa [198].

Dupa ce primul polimer continand C₆₀ a fost obtinut [199], alte citeva metode de sinteza chimica au fost propuse si utilizate. Astfel au fost introduse doua structuri de derivati macromoleculari [198]:

- structuri tip “colier” (*pearl necklace*) - polimeri care contin C₆₀ incorporata in catena principala



- structuri tip “bratara” (*charm bracelet*) - polimeri care contin C₆₀ ca unitate pendants.



Pentru a obtine polimeri cu unitati C₆₀ pendante se pot folosi doua cai:

-se prepara un monomer ce contine C₆₀ care apoi este supus reactiei de (co)polimerizare



-se prepara un derivat de C₆₀ cu grupe functionale care apoi poate fi folosit la functionalizarea unui polimer prin legarea covalenta la catena polimera:

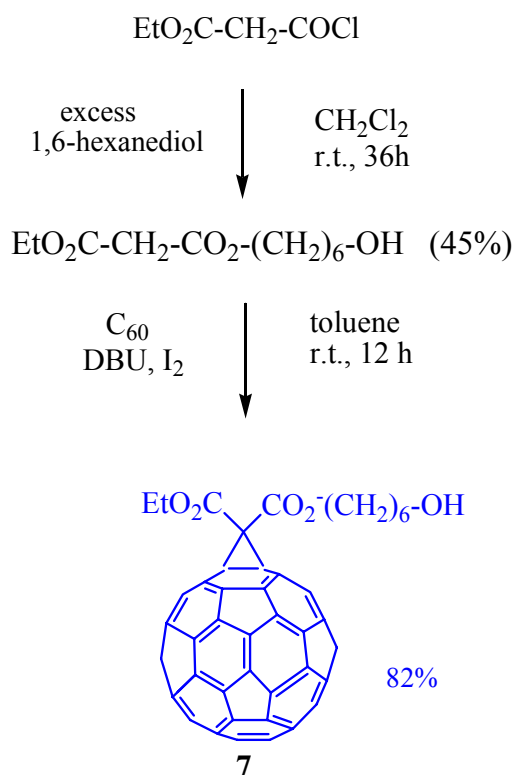


Cea de a doua metoda este mult mai utilizata in practica deoarece permite obtinerea de polimeri cu o structura bine determinata, care nu implica multe etape laborioase de lucru. Astfel se pot obtine polimeri cu grupe pendante de C₆₀ ce poseda interesante proprietati specifice celor doua componente implicate.

In lucrarea de fata vom prezenta rezultatele privind sinteza si caracterizarea unui nou polimer cu unitati pendante de C₆₀, solubil in apa. Acest polimer, cu o structura bine definita, este obtinut prin legarea covalenta a unui nou derivat de fulerena[60] la un copolimer alternant de anhidrida maleica-acetat de vinil. In urma functionalizarii copolimerul contine un procent ridicat de C₆₀ (48% gr).

Derivatul de C₆₀ ce contine o grupa hidroxi finala a fost obtinut printr-o reactie de tip Bingel cu randament de 82%. Atacul nucleofil al grupei alcoolice la grupele de anhidrida maleica a decurs in conditii de reactie blande, fara catalizator, in mediu de NMP. Prin hidroliza grupelor de anhidrida maleica ramase nereactionate urmata de neutralizarea grupelor carboxilice copolimerul transformat devine solubil in apa si capata proprietati de polielectrolit. Dupa stiinta noastra, acesta este primul polimer solubil in apa cu un continut mai mare de 40% gr C₆₀.

In continuare vom prezenta sinteza si caracterizarea compusilor organici cu masa moleculara mica necesari la functionalizarea copolimerului (vezi schema 6)



Schema 6. Schema de reactie pentru obtinerea derivatului de fulerena [60]

4.2.4.1. Obținerea compusilor cu masa moleculara mica

1. Malonatul de 1,6-hidroxihexil-etil (6)

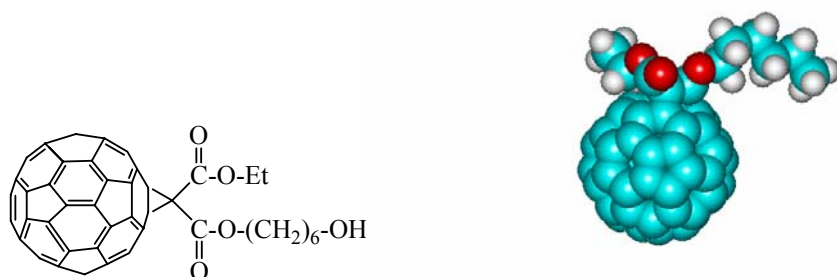


10 mL de solutie de clorura de etilmalonat (3,3 mmol) in CH_2Cl_2 a fost adaugata, timp de 1h, peste o solutie de 1,6-hexandiol (20 mmol) si piridina (4,4 mmol) in CH_2Cl_2 (45 ml), la 0°C . Solutia se lasa sub agitare, la temperatura camerei, timp de 40 h. Solutia rezultata in CH_2Cl_2 se spala cu HCl 1N, de doua ori cu apa, apoi cu solutie saturata de NaCl si se usuca pe MgSO_4 . Dupa filtrare si evaporarea solventului produsul final se separa prin trecere pe coloana cromatografica (SiO_2) folosind ca eluent amestec CH_2Cl_2 / acetat de etil:1/1). Astfel s-au obtinut 0,35 g de compus pur **6** (45% randament) sub forma de ulei incolor.

Caracterizare spectrala: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1,26 (t, 3H, $^3J=7,14$ Hz), 1,37 (m, 4H), 1,55 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,72 (s, 1H, OH), 3,35 (s, 2H), 3,61 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$, $^3J=6,54$ Hz), 4,13 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}$, $^3J=6,65$ Hz), 4,18 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO}$, $^3J=7,14\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125,75 MHz): δ 13,99 (CH_3), 25,24, 25,5, 28,33, 32,45, 41,6 (C_bH_2), 61,49 (C_hH_2), 62,62 (C_aH_2), 65,43 (C_cH_2), 166,62 and 166,68 (C=O).

2. Derivatul Bingel: [6,6]- C_{61} -bismetanoic acid etil ester 6-hidroxihexil ester (**7**)



Intr-un balon ce contine 500 mL toluen se adauga C_{60} (0,4 g, 0,575 mmol), compus **6** (0,145 g, 0,625 mmol) si I_2 (0,181 g, 0,716 mmol) sub agitare continua. Dupa racire la 0°C , se adauga 0,218 g DBU (1,432 mmol). Amestecul de reactie se agita la temperatura camerei timp de 20h. Filtrarea solutiei utilizand o coloana scurta de silice (se spala cu toluen pentru a se indeparta C_{60} nereactionat apoi cu CH_2Cl_2) este urmata de separare pe coloana cromatografica (SiO_2 , CH_2Cl_2). Se obtin 450 mg de compus **7** (randament 82%) sub forma unui solid de culoare rosu inchis.

Caracterizare spectrala: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 1,44-1,54 (m, 8H), 1,6 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 3,66 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$, $^3J=6,5$ Hz), 4,51 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}$, $^3J=6,49$ Hz), 4,56 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO}$, $^3J=7,13\text{Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125,75 MHz): δ 14,26 (CH_3), 25,37, 25,79, 28,54, 32,6, 52,24 (bridgehead), 62,79, 63,44, 67,29, 71,58 (fulerena C_{sp^3}), 138,94, 139,04, 140,93, 141,88,

141,89, 142,19, 142,96, 142,98, 143,00, 143,57, 144,59, 144,65, 144,67, 144,86, 145,14, 145,18, 145,25, 145,32, 163,6 si 163,68 (C=O).

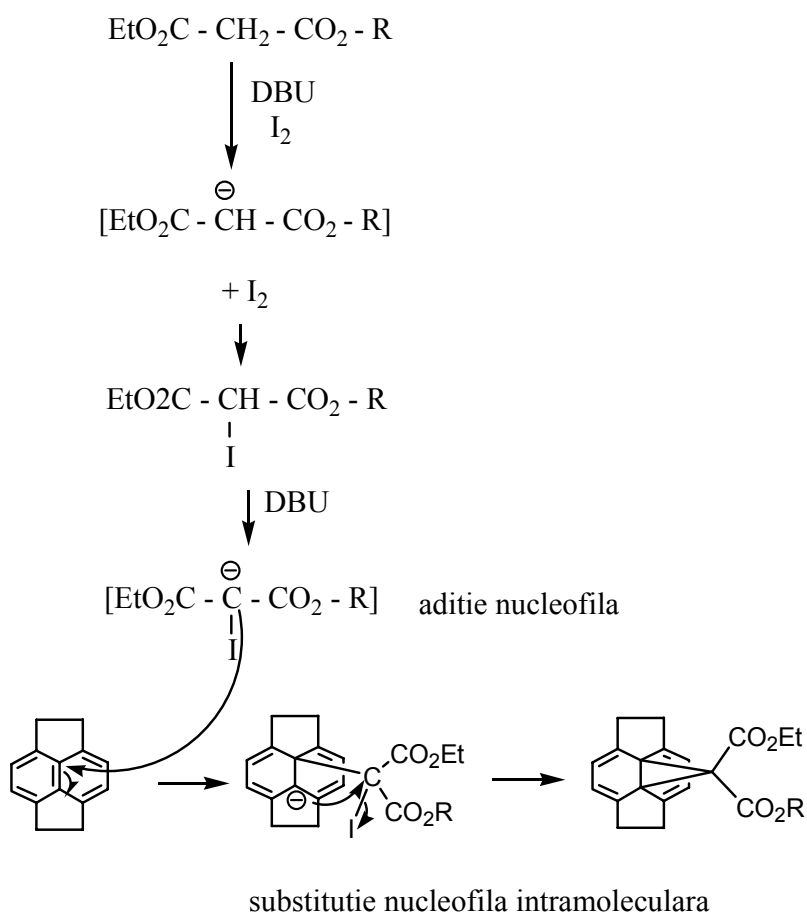
Caracterizare MS (MALDI-TOF): $m/z = 950, 1154 (M+\bullet)$.

Spectre FT-IR (KBr): 3400 (OH), 1744 (vs, C=O), 1234 (s, CH₂), 526 cm⁻¹ (s, C₆₀)

Voltametrie ciclica (o-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹): E_{1/2}(vs Fc⁺/Fc) = -1,13, -1,51 V.

Dupa cum s-a mai afirmat, obtinerea derivatului de C₆₀ cu o grupa finala de alcool a avut loc folosind o metoda descrisa in literatura de Bingel si Hirsch [200, 201]. Aceasta metoda consta in doua etape:

- aditia nucleofila a unui α -halogenocarbanion stabil la C₆₀
- substitutia nucleofila intramoleculara cu obtinerea unui derivat de C₆₀ avand un inel de ciclopropan format intre doi atomi de carbon ce apartin la doua nuclee de 6 atomi vecine (conexiune de tip 6-6) (vezi schema 7). Din acest motiv in denumirea compusilor de acest fel se indica prefixul [6,6] si fulerena C₆₁.



Schema 7. Mecanismul de reactie pentru obtinerea derivatului de tip Bingel

Compusul **6**, derivatul alcoolic, a fost in prealabil preparat prin reactia dintre malonatul de etil si 1,6-hexandiol, in CH₂Cl₂, la temperatura camerei, in prezenta de piridina,

cu un randament de 45%. Derivatul α -halogenomalonat **7** a fost preparat *in situ* in urma reactiei dintre compusul **6** si iod. Printr-o reactie intr-o singura etapa (*one-pot reaction*) intre C_{60} , compusul **6**, iod si DBU, in toluen, la temperatura camerei, se obtine metanofulereana **7**. Dupa filtrarea solutiei finale utilizand o coloana scurta, produsul de reactie se izoleaza si se purifica prin trecerea pe coloana cromatografica, utilizand toluen si apoi CH_2Cl_2 ca eluent (figura 28). Dupa cum se observa din figura 28, prima fractie care se separa este solutia de C_{60} nereactionat de culoare violet (culoare caracteristica solutiei de C_{60} in toluen). Urmatoarea fractie de culoare rosie, o constituie solutia de metanofulereana **7**. Solutia colectata se supune concentrarii intr-un rotaevaporator sub vid, cand se obtine un solid de culoare rosu-brun, cu un randament de 85%.



Figura 21. Separarea pe coloana cromatografica a amestecului de reactie

Compusul **7** prezinta o foarte buna solubilitate in solventi organici obisnuiti (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, NMP, THF, mono- si diclorobenzen), putand fi caracterizat prin metode spectroscopice conventionale (spectroscopie 1H -NMR si ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis) si prin spectrometrie de masa MALDI-TOF. In spectrul de masa MALDI-TOF se observa clar un pic la 950,115 ce corespunde masei moleculare a derivatului de fulerena, cat si un pic de fragmentare la 732,99 ce corespunde C_{61} ca rezultat al pierderii celor 2 grupe de ester din compusul **7**.

Spectrul ^{13}C -NMR este in deplin acord cu simetria C_s a compusului **7**, observandu-se semnalele caracteristice fullerenei[60] (C sp_2 din *cusca* de C_{60}), 2 semnale atribuite grupelor carbonil (163,603 and 163,683), un semnal pentru cei doi C sp_3 din fulerena (71,58), trei semnale pentru OCH_2 (62,79, 63,44, 67,29), un semnal pentru C *punte* din ciclul propanic (52,24), patru semnale pentru grupele metilenice interne (25,37, 25,79, 28,54, 32,6) si un semnal pentru C din grupa metil (14,26). In spectrul FT-IR al derivatului de metanofulerena se observa benzile caracteristice (*fingerprint*) ale grupei ester (1744 cm^{-1}) si miezului de C_{60} (526 cm^{-1}).

4.2.4.2. *Functionalizarea copolimerului anhidrida maleica- acetat de vinil (AM-VA) cu derivatul de fulerena [60]* (figura 22)

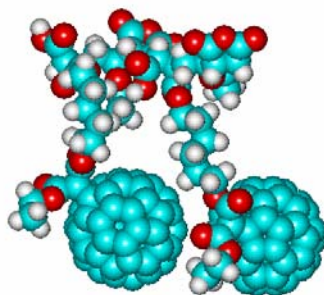
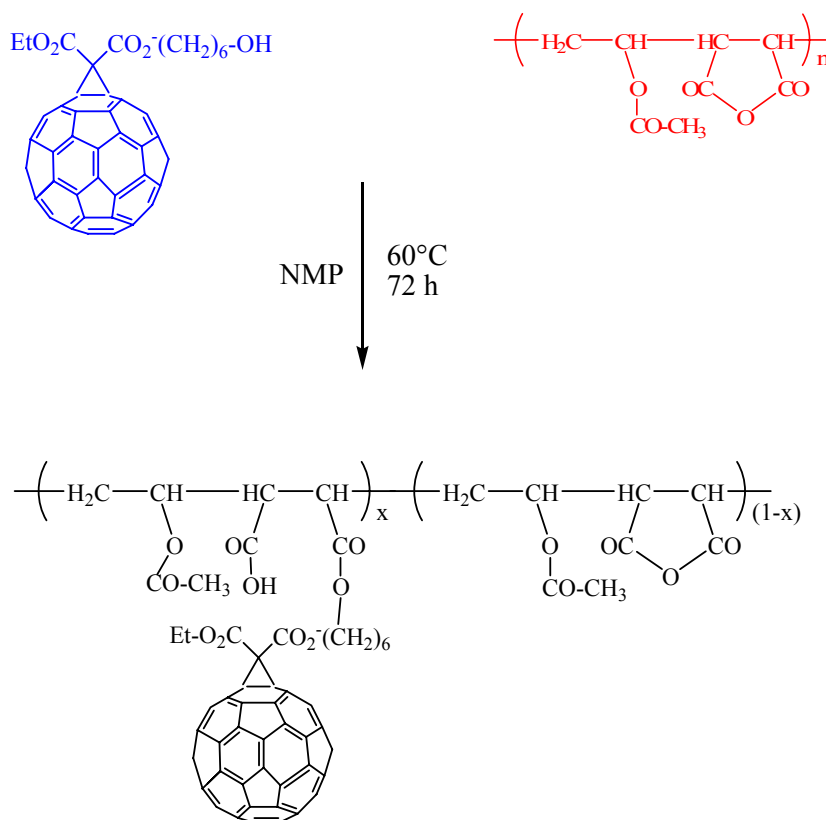


Figura 22. Structura energetica optimizata a doua unitati de copolimer modificat, la nivelul semi-empiric AM1, utilizand HyperChem Software.

Obtinerea copolimerului modificat a decurs astfel: o solutie de 0,35 g compus **2** in NMP (3 ml) a fost adaugata incet, in atmosfera de N_2 , sub agitare, peste o solutie de 0,075 g copolimer AM-VA in NMP (2 ml), la temperatura camerei. Dupa omogenizarea mediului de reactie, acesta a fost incalzit la 60°C timp de 72h, sub agitare. Racirea amestecului de reactie a fost urmata de precipitarea in eter etilic, filtrarea solidului si uscarea sub vid. Copolimerul modificat a fost apoi spalut cu CS_2 pentru a indeparta derivatul de fulerena nereactionat. Dupa uscare s-au obtinut 0,125 g (randament 62%) de copolimer functionalizat de culoare maro.



Schema 8. Schema reactiei de esterificare a copolimerului V

Functionalizarea copolimerului AM-VA cu derivatul de fullerena continand o grupa finala de alcool a avut loc printr-o reactie de esterificare a unitatilor de anhidrida. Conditiiile de reactie (solvent, temperatura, timp) au fost optimizate in vederea imbunatatirii gradului de transformare. Conditiiile optime pentru obtinerea unei conversii maxime au fost: folosirea NMP drept solvent, temperatura de 60°C, timp de 72h. Copolimerul astfel modificat este solubil in solventi polari (NMP, dimetilsulfoxid, *o*-DCB) si putin solubil in diclorometan. Caracterizarea s-a facut prin metode spectrometrice (FT-IR, UV), voltametrie ciclica, titrare conductometrica si analiza termogravimetrica (TGA). O structura posibila a unitatilor de anhidrida maleica modificate a fost optimizata la nivelul semi-empiric AM1, utilizand programul HyperChem Software (figura 22).

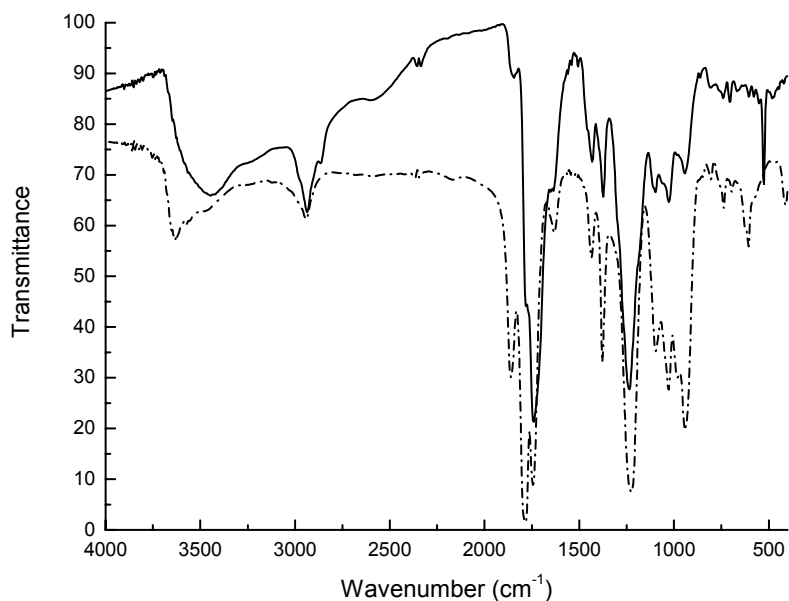


Figura 23. Spectrele FT-IR ale copolimerului AM-VA înainte și după modificare

În figura 23 sunt prezentate spectrele copolimerului AM-VA, înainte și după modificarea cu derivatul de fulerena. Astfel, în spectrul copolimerului transformat se remarcă: (1) s-a diminuat intensitatea benzilor de absorbție caracteristice unităților de anhidridă de la 1855 cm^{-1} (C=O asimetric), 1784 cm^{-1} (C=O simetric), 1092 , 1020 și 942 cm^{-1} , (C-O-C); (2) banda de la 1730 cm^{-1} atribuită grupelor C=O din ester (cele din acetatul de vinil și cele noi formate în urma funcționalizării) a crescut în intensitate indicând derivatizarea copolimerului; (3) au apărut noi semnale corespunzătoare grupelor carboxilice (1710 cm^{-1} , C=O; 1400 cm^{-1} , OH bending; 3100 cm^{-1} , OH stretching); (4) a apărut un nou pic la 525 cm^{-1} , caracteristic C_{60} din copolimerul modificat. Deci, prin compararea celor două spectre se observă că funcționalizarea a avut loc cu un grad bun de conversie a grupelor de anhidridă la semiesterul corespunzător.

Legarea covalentă a compusului **7** de copolimerul AM-VA a fost de asemenea confirmată prin spectroscopie UV-Vis. Așa cum se vede în figura 32, spectrul de absorbție al copolimerului modificat este mult lărgit în comparație cu cel al derivatului **7** dar păstrează câteva benzi caracteristice derivatului de fulerena. Insetul figurii 32 prezintă spectrul de absorbție al derivatului **7**, în care se observă un maxim de absorbție caracteristic la 426 nm , o bandă de absorbție mai largă la 500 nm și un maxim la 700 nm , specific derivatilor de metanofulera de tip Bingel.

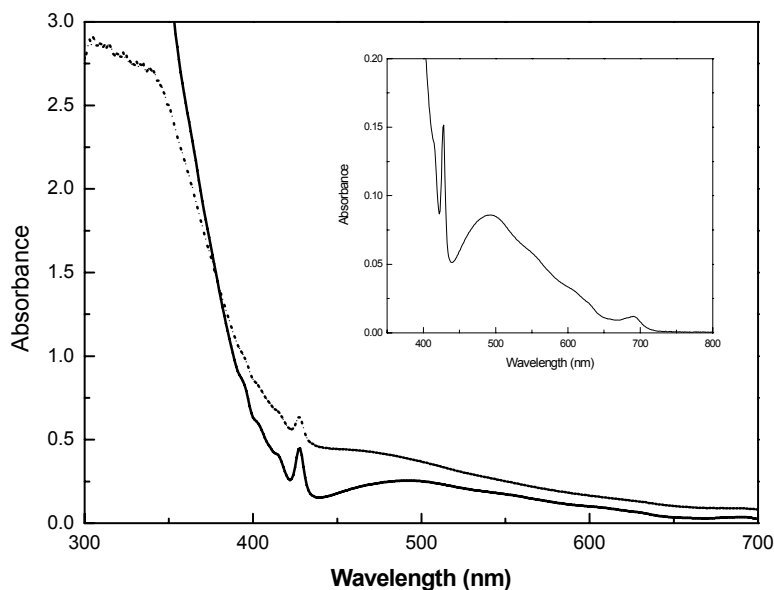


Figura 24. Spectrele de absorbtie ale copolimerului AM-VA modificat (linie intrerupta) si ale derivatului de fulerena 7 (linie continua), in o-DCB (5×10^{-5} M). In inset este prezentat spectrul UV al derivatului 7 in o-DCB la o concentratie mai mica ($1,6 \times 10^{-6}$ M).

In urma analizei celor doua voltamograme ciclice, ale compusului 7 si ale copolimerului transformat, s-a constatat ca in ambele cazuri sunt vizibile doua cicluri de reducere quasi-reversibile, la *cca* $-1,15$ V si $-1,55$ V (Tabelul 7) care corespund primelor doua trepte de reducere a C_{60} . Aceste valori sunt apropiate de cele ale C_{60} pur, fiind doar putin deplasate spre valori negative, fapt datorat saturarii dublei legaturi din C_{60} [202]. Aceste rezultate confirma faptul ca proprietatile electronice ale fulerenei[60] sunt pastrate chiar si dupa functionalizarea copolimerului.

Tabelul 7. Potentialele redox ale C_{60} , compusului 7 si C_{60} -V in o-DCB^a

| Sample | E_{red}^1 (V) | E_{red}^2 (V) |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| C_{60} | -1.11^b | -1.49^b |
| Compusul 7 | -1.13 | -1.51 |
| C_{60} -MA-VA | -1.17 | -1.58 |

^aConcentratia probelor $\sim 0,5$ mM, n -Bu₄NPF₆ (0.05 M), Electrod de Pt, (V vs Fc⁺/Fc), la o viteza de inregistrare de 100mV s^{-1}

$E_{1/2}$ (vs Fc⁺/Fc) = $-1,17$, $-1,58$ V.

^bref. 203

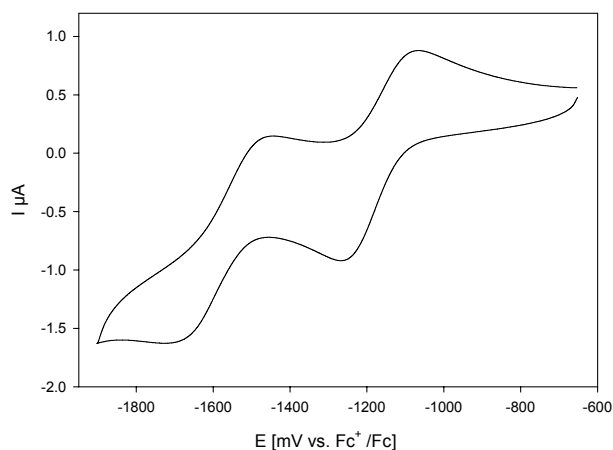


Figura 25. Voltamograma copolimerului modificat cu derivatul de fulerena, inregistrata in o-DCB

Titrarea conductometrica a copolimerului functionalizat dizolvat in amestec de NMP: H₂O s-a efectuat cu solutie de NaOH 0.1 N, cu scopul de a determina gradul de conversie X al grupelor de anhidrida in grupe de ester. In urma titrarii s-a determinat $I_a = 0,127$ g NaOH / g copolimer din care s-a calculat $X=34\%$. Copolimerul modificat contine astfel 48% (procente gravimetrice) de C₆₀.

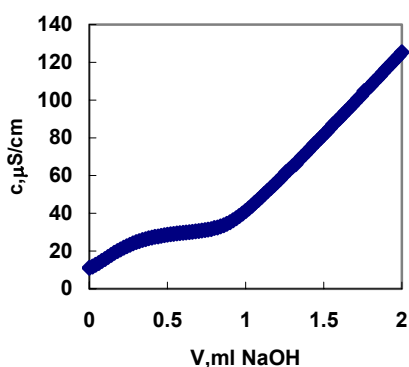


Figura 26. Curba de titrare conductometrica a copolimerului AM-VA modificat cu derivatul de fulerena

Stabilitatea termica a copolimerului transformat cat si a derivatului de fulerena a fost studiata prin analiza termogravimetrica. In figura 35 sunt prezentate curbele TG ale copolimerului nemodificat AM-VA, copolimerului modificat C₆₀-AM-VA si a derivatului de

fulerena. Se observa ca, in cazul copolimerului netransformat descompunerea termica are loc in doua trepte, prima treapta de descompunere avand loc la o temperatura mai mare decat in cazul copolimerului modificat.

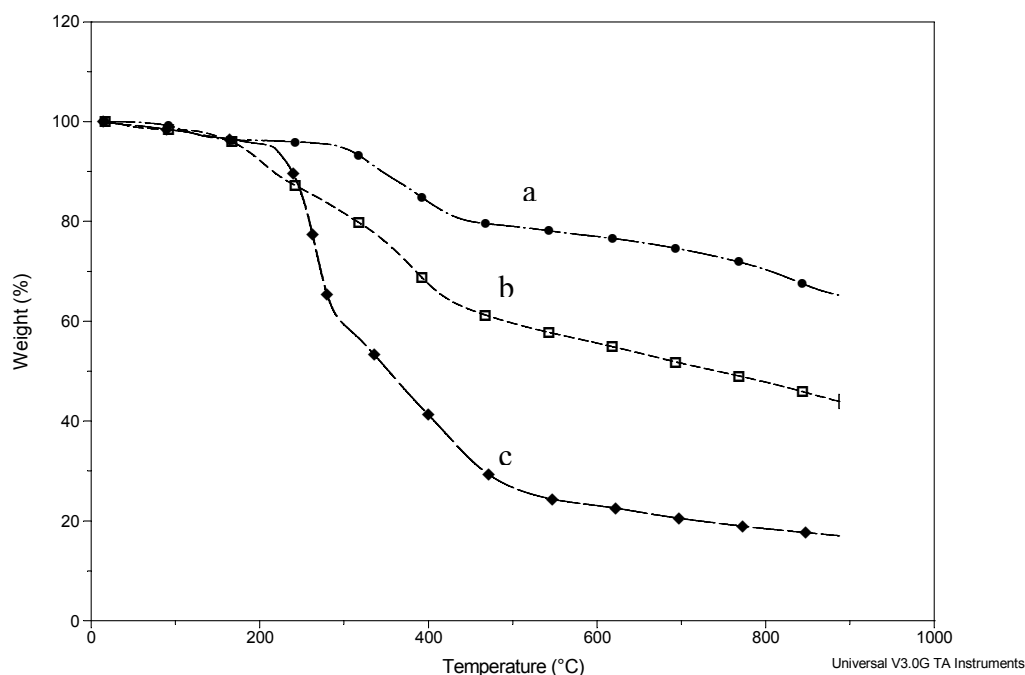


Figura 27. Analiza termogravimetrica a compusului 7 (curba a), a copolimerului nemodificat AM-VA (curba c), si a copolimerului modificat C₆₀-AM-VA (curba b).

Pierderea in greutate care se produce inainte de 200°C poate fi atribuita compusilor volatili - solvent si apa absorbita datorita caracterului hidrofil.

Descompunerea copolimerului modificat are loc la o temperatura mai mica decat cea a copolimerului netransformat si decat a derivatului de fulerena. Treptele de descompunere termica ale copolimerului transformat nu sunt foarte bine separate, dar se observa ca forma curbei TG este aproape similara celei corespunzatoare derivatului 7. Din curbele TG s-a estimat reziduul rezultat in urma descompunerii termice, la 600°C, ca fiind de 55 % (procente de masa). La aceeasi temperatura, reziduul obtinut in urma descompunerii termice a compusului 7 este de aproape 78%. Aceste valori sunt corelate cu continutul in procente de masa in C₆₀ a copolimerului C₆₀-AM-VA si in derivatului 7, respectiv de 48% si 75%. Desi este cunoscut faptul ca degradarea termica a miezului de C₆₀ are loc la temperaturi mai mari de 600°C, este greu de apreciat ca la aceasta temperatura numai C₆₀ este prezent in reziduul

celor doi produși, compusul 7 și copolimerul derivatizat[204]. Totuși, putem spune că valorile experimentale sunt comparabile cu cele teoretice. În urma caracterizarilor efectuate se observă că rezultatele obținute în urma titrației conductometrice și analizei termogravimetrice sunt în acord, confirmând structura propusă a copolimerului derivatizat cu C₆₀.

O etapă ulterioară acestei funcționalizări a constat în solubilizarea în apă a copolimerului derivatizat cu C₆₀. În condițiile în care apa reacționează ca un agent nucleofil, ciclurile de anhidridă rămase nereacționate se deschid, cu formarea a două grupe de acid carboxilic. În acest fel, copolimerul derivatizat capătă proprietăți hidrofile, devenind puțin solubil în apă, în condițiile în care se folosește baia de ultrasonare. După neutralizarea grupelor de acid carboxilic cu soluție de NaOH 0,01 M, se obține sarea de sodiu corespunzătoare copolimerului modificat. În funcție de cantitatea de copolimer derivatizat dizolvată, soluția în apă are diferite culori, variind de la maron-roșcat închis pentru concentrații ridicate, la maron-galbui deschis, pentru concentrații mici. Cantitatea maximă care a putut fi dizolvată a fost de 20 mg copolimer/1 ml soluție



Figura 28. Soluția în apă a copolimerului C₆₀-AM-VA-sare de sodiu, la o concentrație de 20 mg copolimer/1 ml soluție

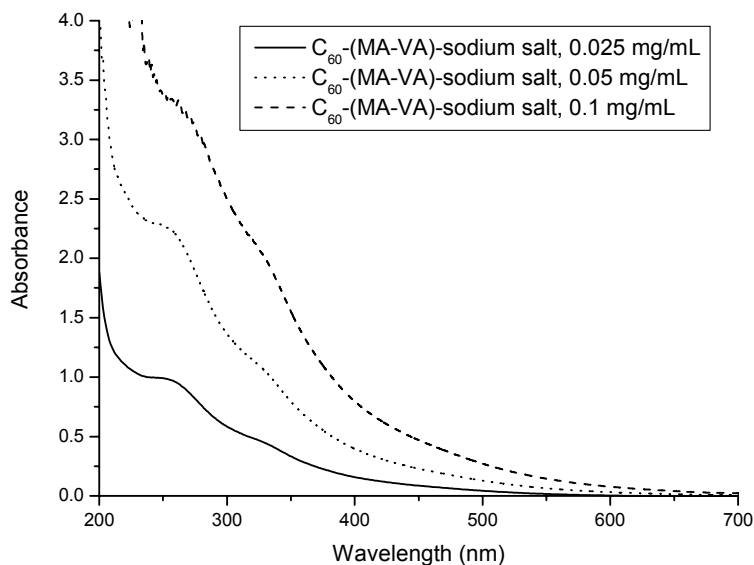


Figura 29. Spectrele de absorbție UV-Vis ale copolimerului derivatizat C_{60} -AM-VA, sub forma de sare de sodiu

Spectrele UV-Vis ale acestor soluții sunt prezentate în figura 29. Se observă că forma curbelor de absorbție este influențată de fenomenul de agregare caracteristic derivatilor de fulerena în apă. Astfel, solubilitatea în apă a copolimerului ce conține C_{60} favorizează interacțiile hidrofobe ce au loc între diferite C_{60} cu formarea de clustere [205]. Astfel, se observă că benzile de absorbție caracteristice fulerenei [60] la 258 și 320 nm cresc în intensitate cu creșterea concentrației soluțiilor, iar între 300 și 500 nm benzile de absorbție sunt mult largite crescând în mod continuu odată cu concentrația. Se cunoaște din literatură că, în funcție de valorile pH-ului, mediul electronic din jurul miezului de C_{60} poate fi influențat de formarea agregatelor intramoleculare [206]. Aceeași comportare s-a observat și în cazul de față, când pH-ul bazic (9-10) a favorizat formarea agregatelor, fapt indicat de spectrele UV.

În concluzie, în acest capitol s-a prezentat sinteza unui nou copolimer ce conține C_{60} , solubil în apă, de tip “bratară”, prin reacția de esterificare a copolimerului pe baza de anhidrida maleică - acetat de vinil [206b]. Acest produs poate fi considerat un material multifuncțional care prezintă trei proprietăți importante: este un polimer, conține un procent ridicat de fulerena [60] și posedă grupe hidrofile (acid carboxilic și anhidrida). Solubilitatea în apă face ca acest material să aibă potențiale aplicații în biotehnologie și medicină, în nanotehnologie, cât și aplicații opto-electronice.

4.3. Obținerea de nano-structuri auto-asamblate

4.3.1. Introducere in nanotehnologie

Inceputul secolului XXI a fost marcat de o serie de noi etape in evolutia si progresul tehnologic. Astfel marimea elementelor electronice s-a diminuat devenind de ordinul a catorva sute de nanometri, complexitatea si marimea structurilor chimice si biologice a crescut in acelasi domeniu de ordinul nanometrilor, comparabil cu lungimile de unda din domeniul vizibil sau ultraviolet. Aceste modificari au deschis noi posibilitati si cai, incepand cu electronica moleculara (utilizand moleculele drept elemente ale circuitelor electronice) si ajungand pina la conectori bioelectronici (comunicare si/sau control al sistemelor biologice prin intermediul materialelor electronice sau optoelectronice).

In 1959 americanul Richard Feynman a prezentat conferinta intitulata “Plenty of Room at the Bottom”, in care a prezentat aspecte privind manipularea controlata a materiei la nivel atomic. Acest eveniment a avut loc cu cativa ani inainte ca un fizician de la Cal Tech sa primeasca premiul Nobel pentru contributia sa in electrodinamica cuantica. Ca si acesta, multi alti oameni de stiinta au considerat conferinta lui Feynman ca fiind fondatoarea sau chiar generatoarea nanotehnologiei [207].

Specia umana a atins un punct in evolutie in care se poate manipula suficient mediul inconjurator si se pot construi aparate – *devices* – electrice, optice sau mecanice destul de complexe, astfel incat acestea sa se poata conecta sau chiar fuziona cu biologia la nivel fundamental. In medicina, aceasta inseamna monitorizarea functiilor corpului omenesc, inlocuirea unor parti sau a unor organe (folosind materiale biologice, nonbiologice sau hibride), medicamente “inteligente” care pot fi controlate din exterior si nu in ultimul rand noi functii psihologice, ca de exemplu accentuarea senzorialor de perceptie sau a abilitatii de a controla unele aparate doar prin gandire, stare de spirit sau nivel de activitate. In computere, aceasta inseamna elemente electronice care sunt ele insele molecule, oferind nu numai o densitate si viteza mare, ci si posibilitati crescute de conectare a computerelor cu sistemele biologice. In mediul inconjurator si agricultura aceasta poate inseamna proiectarea obtinerii de noi plante si animale care sunt direct sau indirect conectate la computere si care transmit informatii sau le proceseaza pentru a modifica mediul inconjurator (sau trimit semnale altor *device-uri* care modifica la randul lor informatiile)

Nanostiinta si nanotehnologia implica contactul si manipularea materiei la o scara ultra-reduca. Un nanometru reprezinta o milionime dintr-un milimetru, firul de par uman

avand grosimea de 80000 nanometri. Nanostiinta si nanotehnologia includ un domeniu variat de tehnici si nu numai o singura disciplina. Ele se intind peste un intreg spectru de stiinte, care includ medicina, fizica, chimia si ingineria. Multi cercetatori considera ca nanotehnologia este o noua descoperire care se va naste din stiinta si inginerie si care va oferi numeroase beneficii. De exemplu, unii dintre acestia incearca sa investigheze daca nanotehnologia poate sa ajute in eliberarea de medicamente anti-cancerigene, daca utilizarea nanotuburilor pe baza de carbon poate imbunatati viteza si puterea de lucru a circuitelor computerelor. Dar, in acelasi timp, alte idei/conceptii conduc la unele riscuri ce pot aparea din dezvoltarea la scara nano a stiintei. Exista factori de decizie ce pot controla si dirija aceste nano-materiale cu un progres rapid? Alte riscuri sunt legate de toxicitatea nanoparticulelor si de potentialele aplicatii militare ale nanotehnologiei.

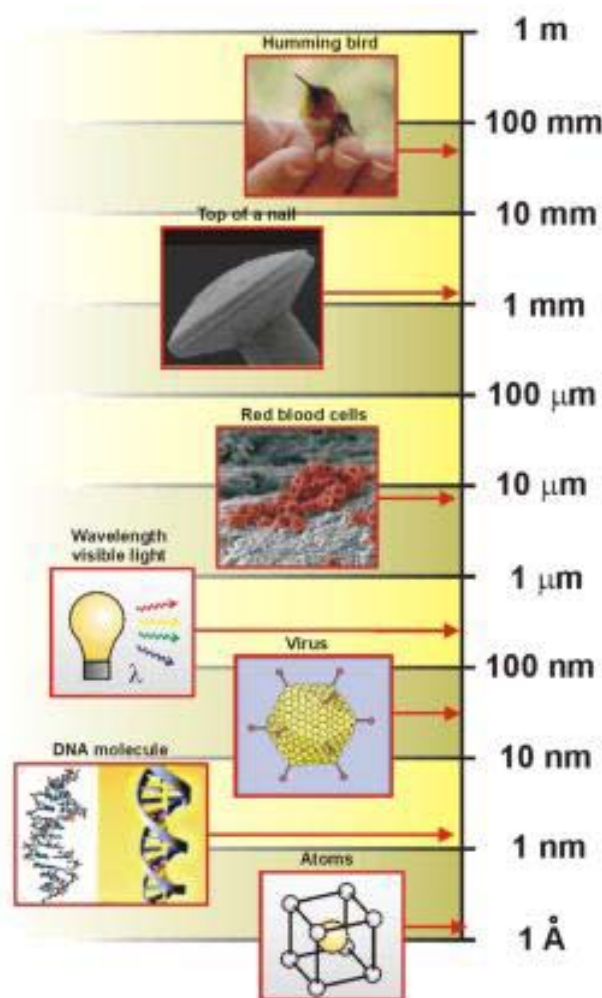


Figura 30. Imagini sugestive privind ordinul de marime a unor obiecte sau entitati cunoscute

Una dintre sarcinile dificile ale chimiei moderne este de a construi aceste structuri supramoleculare care sa poseze precizia si reproductibilitatea necesare obtinerii de astfel de

device-uri functionale moleculare [208]. Asemenea dispozitive necesita controlul orientarii moleculelor si al organizarii acestora la nivel de nanometri. De aceea este de dorit sa se dezvolte metode pentru a controla asamblarea nanostructurilor multicomponente, desi este cert ca structuri la fel de complexe ca acele existente in lumea biologica, de exemplu celulele flagelate, inca nu pot fi fabricate.

Printre cele cateva strategii utilizate pentru obtinerea de structuri controlate la nivel supramolecular se numara tehnica Layer-by-Layer (LbL) [115, 209]. Echivalentul in limba romana al denumirii acestei metode ar fi *tehnica de asamblare strat cu/pe strat*, dar pentru simplificare in teza de fata va fi folosita de preferinta prescurtarea *tehnica LbL*. Aceasta tehnica reprezinta o metoda atractiva pentru obtinerea de nanostructuri auto-asamblate.

4.3.2. Tehnica de depunere strat cu strat

Pentru obtinerea de filme subtiri pe un suport solid exista 3 metode: metoda Langmuir-Blodgett, adsorptia unui singur strat (monostrat) si tehnica LbL. Ultima metoda este cea mai promitatoare in ceea ce priveste controlul grosimii si arhitectura moleculara a filmelor obtinute. Unele avantaje ca simplitatea, usurinta si versatilitatea, au facut ca aceasta tehnica sa cunoasca foarte multe aplicatii in optica si electronica, pentru fabricarea de LED-uri, filme anti-reflectie, senzori de acoperire si nanoreactoare [210-212]. Din aceste motive si nu numai, tehnica LbL s-a dezvoltat intr-un ritm alert, inca din anii '90, cand Gero Decher si colaboratorii au aratat pentru prima data ca se pot obtine filme subtiri prin alternarea unor straturi de polielectroliti de semne opuse [114]. Initial aceasta tehnica a fost propusa pentru polielectroliti, fiind extinsa ulterior pentru compusi biologici (polipeptide) [213-216], polimeri conductori [217], coloranti [218-222], nanoparticole metalice [223-226], alumino-silicati [227-230], oxizi de grafit [231]. In general nu exista restrictii in ceea ce priveste folosirea unui anumit suport, fiind posibila utilizarea unei game variate de materiale (vezi figura 31)

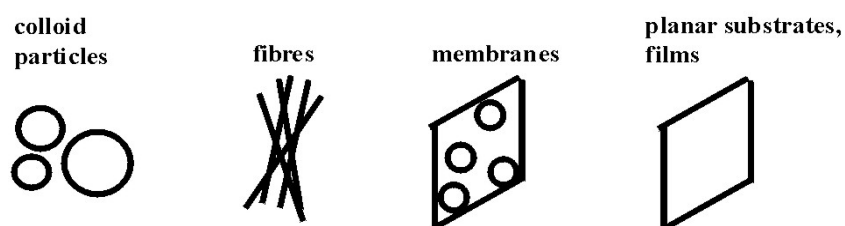


Figura 31. Diferite materiale ce pot fi utilizate ca suport pentru depunerea de multistraturi

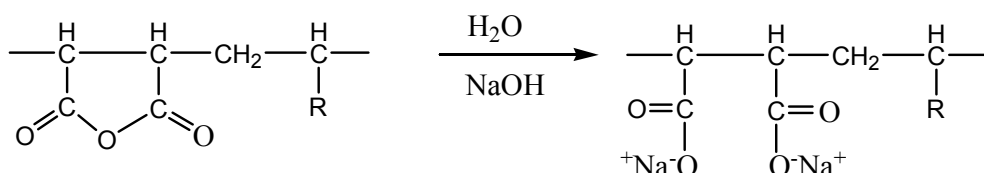
In practica, formarea de multistraturi pe baza de polielectroliti are loc prin saturarea unei suprafete cu solutia unui polimer cu o anumita sarcina (polielectrolit), clatirea cu un solvent adecvat si apoi tratarea suprafetei respective cu solutia unui polimer cu sarcina contrara primului polimer. Acest procedeu se repeta, avand drept rezultat formarea de noi straturi ce cresc liniar pe suprafata a carei sarcina se schimba odata cu utilizarea unei diferite solutii de polielectrolit. Formarea multistraturilor incepe prin interactia cu substratul, apoi se realizeaza prin compensarea sarcinilor celor doi polielectroliti. Doar ultimul strat al ansamblului de multistraturi posedea o sarcina neta [232].

De asemenea, formarea multistraturilor este influentata si de efecte de ne-echilibru. Astfel, s-a demonstrat, atat teoretic cat si practic, ca adsorptia unui polielectrolit pe o suprafata de semn opus are tendinta de a favoriza formarea unei bariere pentru stoparea

urmatoarelor trepte de adsorptie chiar inainte ca suprafata sa atinga o compensare a sarcinilor. Acest fenomen se poate explica printr-o reorganizare in timp a macromoleculelor polielectrolitului pe suprafata substratului [233-234]. Totusi, desi exista numeroase studii privind obtinerea de filme subtiri pe baza de polielectroliti, inca nu a fost formulata o teorie completa care sa descrie formarea multistraturilor si dependenta lor de proprietatile suprafetelor substraturilor, de concentratia electrolitilor cu masa moleculara mica si de proprietatile solutiilor de polielectroliti.

4.3.2.1. Obtinerea de multistraturi utilizand polielectroliti pe baza de acid maleic si diversi parteneri cationici

Tehnica layer-by-layer (LbL) constituie o metoda de obtinere a filmelor, membranelor sau acoperirilor de suprafete, toate la dimensiuni de ordinul nanometrilor. In principiu, un film obtinut prin LbL reprezinta o structura multistrat, stabilizata prin interactii de natura electrostatica sau alte tipuri de forte de atractie. Copolimerii anhidridei maleice sunt candidati potriviti pentru obtinerea de multistraturi prin interactii electrostatice deoarece, prin hidroliza grupelor de anhidrida maleica urmata de neutralizarea grupelor carboxilice se obtin polielectroliti care pot fi folositi ca parteneri anionici.



Schema 9. Hidroliza si neutralizarea copolimerilor anhidridei maleice

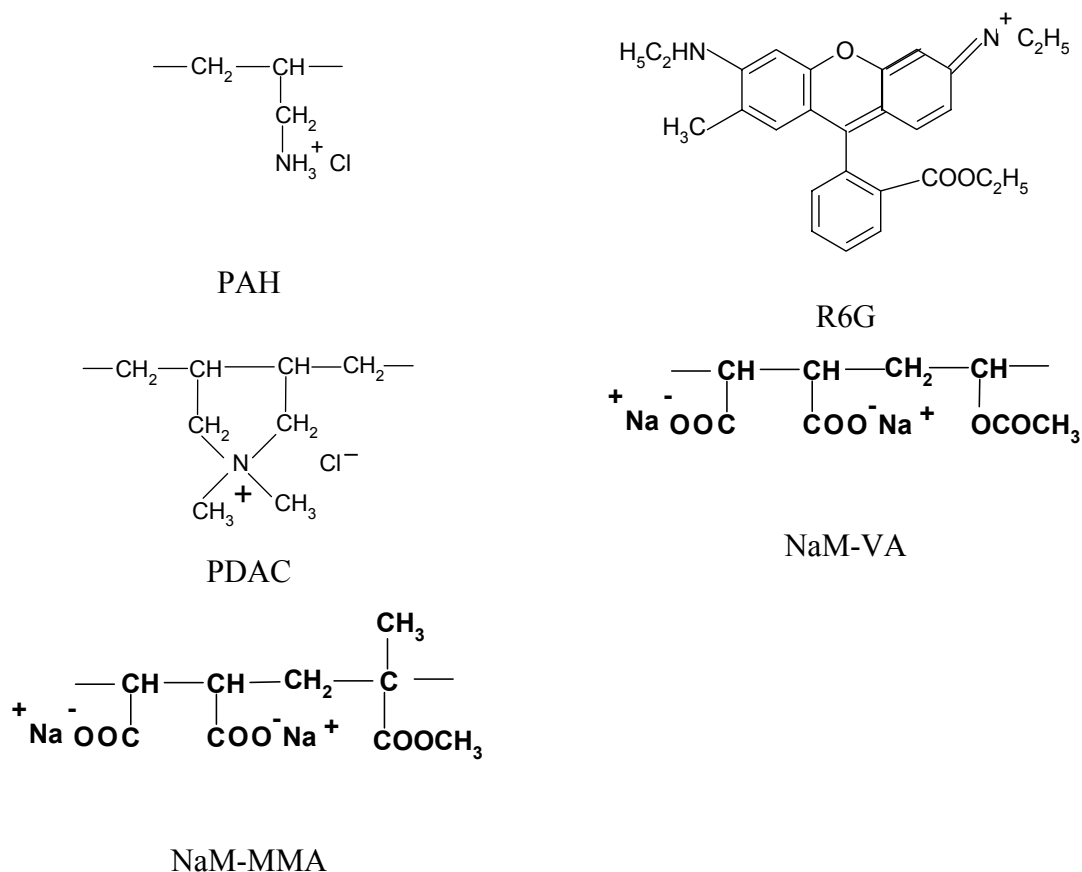
4.3.2.1.1. Utilizarea de coloranti ca partener cationic

O varianta recenta in formarea de multistraturi auto-asamblate o constituie utilizarea unui compus cu masa moleculara mica, care poseda cel putin o sarcina. In lucrarea de fata s-a folosit Rhodamina 6G ca partener cationic si polielectroliti pe baza de copolimeri maleici drept parteneri anionici. Rhodamina 6G este un derivat de xantan, utilizat ca mediu activ pentru o mare diversitate de lasere pe baza de coloranti (*dye lasers*).

Pentru depunerile efectuate s-au folosit:

- substraturi de sticla, siliciu sau cuarț;
- parteneri cationici: Rhodamina 6G (R6G), clorhidrat de poli(alilamina) (PAH), clorura de poli(dialildimetilamoniu) (PDAC) (schema 10);
- parteneri anionici: sarea de sodiu a copolimerilor acidului maleic cu acetat de vinil (NaM-VA) sau cu metacrilat de metil (NaM-MMA) (schema 10);
- apa ultrapura (MilliPore-Q) cu o rezistivitate de $18 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ pentru toate experimentele și etapele de spalare.

Înainte de utilizare substraturile au fost spalate cu cloroform și acetona și apoi tratate cu soluție piranha proaspăt preparată (amestec 1:3 vol apă oxigenată:acid sulfuric concentrat) timp de 2h. În final acestea au fost spalate de multe ori cu apă distilată și ultrapura pentru îndepărtarea urmelor nedorite de soluții folosite la curățare. Acest tratament generează sarcini negative pe suprafața substratului.



Schema 10. Partenerii cationici și anionici folosiți pentru LbL

Depunerea de filme din soluții de polielectroliti a început cu imersarea substratului uscat în soluția apoasă de PAH (2mg/ml) timp de 15 minute, la temperatura camerei. Forțele de atracție electrostatică dintre PAH, ce posedă sarcini pozitive, și substrat, ce posedă sarcini

negative (grupe OH finale) contribuie la adsorptia unui monostrat de PAH. Patru tipuri de filme au fost depuse utilizand urmatoarele solutii: 1) (NaM-VA/R6G)_n, 2) (NaM-VA/RG6+PAH)_n, 3) (NaM-MMA/R6G)_n si 4) (NaM-MMA/RG6+PAH)_n. Substratul astfel tratat a fost imersat in mod alternativ in solutiile apoase de R6G sau R6G + PAH si NaM-VA sau NaM-MMA, timp de 15 minute. Dupa fiecare treapta de adsorptie, suprafata substratului s-a spalat si clatit de multe ori cu apa, iar apoi s-a uscat cu un curent slab de azot. Concentratia solutiei de colorant pur a fost de 0,05 mg/mL. Solutia amestecului ce contine (R6G + PAH) a fost preparata utilizand R6G in concentratie de 0,05 mg/mL si PAH de 1 mg/mL de apa. Concentratia solutiilor de polielectrolit anionic a fost de 2 mg/mL. Cresterea straturilor a fost monitorizata prin spectroscopie UV-Vis iar morfologia suprafetelor a fost studiata prin AFM.

Figura 32 prezinta spectrele UV ale substratului de sticla dupa a cincea imersare in solutia de R6G (a) urmata de imersarea in solutia de NaM-VA (b) si apoi a sasea imersare in solutia de R6G (c).

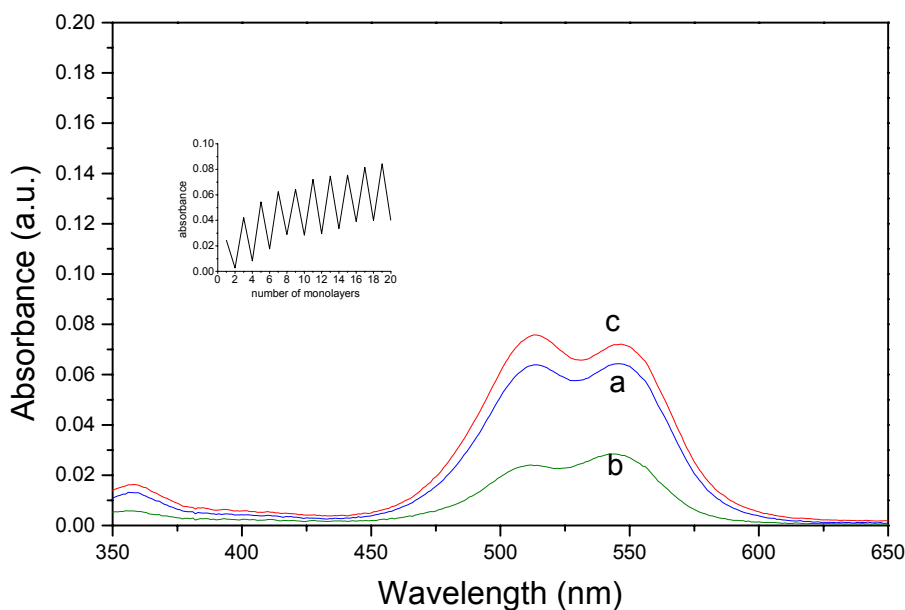


Figura 32. Spectrul UV al substratului de sticla dupa a cincea imersare in solutia de R6G (a) urmata de imersarea in solutia de NaM-VA (b) si apoi a sasea imersare in solutia de R6G(c). Figura din caseta prezinta variatia absorbantei in functie de numarul de straturi depuse, la 540 nm.

Din figura se observa ca, desi o mare parte din colorant a fost adsorbit, in urmatoarea treapta de imersare in solutia de NaM-VA doar o fractiune din acesta a fost retinuta pe

substrat. Curba in forma de zig-zag din caseta arata variatia maximului de absorbtie de la 540 nm corespunzatoare proceselor de adsorptie si desorptie, comportare ce a fost deja semnalata si de alti autori [216, 219, 235, 236]. In vederea cresterii fractiunii de colorant adsorbit pe suprafata substratului, s-a studiat influenta comonomerului din partenerul anionic si efectul utilizarii ca partener cationic a unui amestec de solutii: RG6+PAH. De asemenea, s-a studiat si rolul concentratiei partenerului anionic in procesul de depunere a multistraturilor.

Adsorptia colorantului R6G poate fi influentata si de fortele hidrofobe, daca se tine cont de structura chimica a R6G. Din acest motiv, am folosit si un alt copolimer, NaM-MMA, ce contine acid maleic si un comonomer hidrofob, metacrilatul de metil. Multistraturile au fost obtinute in acelasi mod ca si cele descrise anterior.

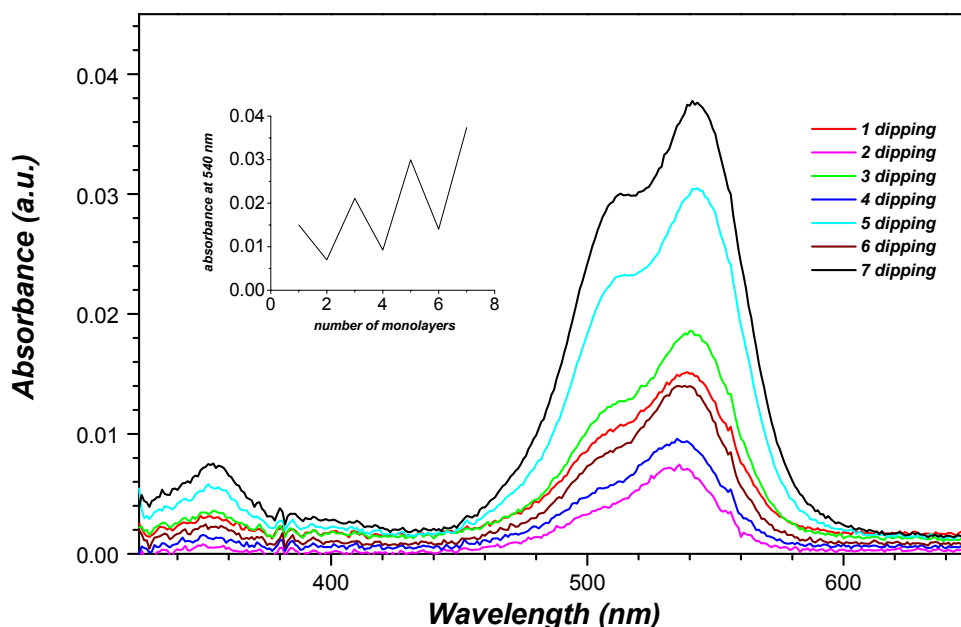


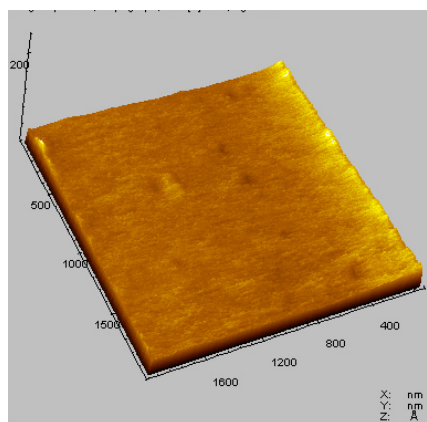
Figura 33. Spectrele de absorptie UV-Vis ale substratului de sticla introdus in solutia de NaM-MMA (15 min) urmata de solutia R6G (15 min). Ciclul de imersare a fost repetat de 7 ori in scopul de a construi filmele auto-asamblate. Figura din caseta arata variatia maximului absorbantei la 540 nm cu numarul de straturi depuse.

Si in acest caz s-a observat aceeasi comportare de adsorptie-desorptie la fiecare imersare in solutiile celor doi parteneri folositi.

Microscopia de forta atomica AFM (*Atomic Force Microscopy*) poate furniza informatii cu privire la morfologia suprafetelor si omogeneitatea filmelor LbL, la dimensiuni de ordinul nanometrilor.

În figurile 34 a) și b) sunt prezentate imaginile AFM ale multistraturilor pe baza de (NaM-VA/R6G)₂ și (NaM-MMA/R6G)₂, depuse pe suport de siliciu.

a)



b)

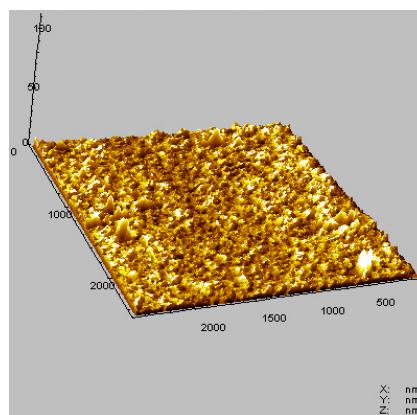


Figura 34. a) Imaginea tridimensională 3D a 2 multistraturi de NaM-VA/R6G și b) imaginea bidimensională 2D a 2 multistraturi de NaM-MMA /R6G, cu concentrația soluției partenerului anionic de 2mg/mL.

În prima imagine se poate vedea că filmele auto-asamblate pe baza de NaM-VA și R6G au o suprafață aproape netedă și uniformă, în timp ce, de fapt, ele conțin o multitudine de microdomenii. Aceste domenii sunt probabil compuse din perechi de ioni sub formă de complex, rezultate din asocierea cationilor de R6G cu catenele de polielectroliti NaM-VA prin interacții electrostatice. Filmele obținute din soluții de NaM-MMA și R6G au o textură granulară, suprafața fiind rugoasă. Rugozitatea suprafețelor a fost estimată prin AFM ca fiind de 10 Å în cazul filmelor pe baza de NaM-VA/R6G și 20 Å în cazul filmelor pe baza NaM-MMA/R6G. De asemenea s-a studiat morfologia suprafețelor după fiecare strat depus pentru a avea o imagine de ansamblu asupra procentului de acoperire și a caracteristicilor topografice ale suprafeței substratului (nu sunt arătate toate imaginile). Oricum, sunt necesare studii detaliate pentru a elucidă morfologia suprafețelor filmelor.

În alte serii de experimente s-a utilizat ca partener cationic un amestec de R6G + PAH și NaM-VA sau NaM-MMA, ca partener anionic. Depunerea de straturi folosind soluții de NaM-VA și R6G+PAH a fost monitorizată de asemenea prin spectroscopie UV-Vis. Și în acest caz s-a observat aceeași comportare în care o fracțiune din cantitatea de R6G adsorbită pe suprafața substratului este desorbită și atrasă, prin forțe electrostatice, de partenerul cu sarcini contrare din soluție. În tabelul 8 sunt comparate valorile maximumului absorbantei din spectrele UV.

| Partener anionic | Partener cationic | Maximul de absorbtie, u.a. | |
|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| | | n=6 | n=7 |
| NaM-VA | R6G | 0,018 | 0,062 |
| NaM-VA | R6G and PAH | 0,003 | 0,004 |
| NaM-MMA | R6G | 0,013 | 0,038 |
| NaM-MMA | R6G and PAH | 0,002 | 0,003 |

Tabelul 8. Valorile maximului absorbantei ale filmelor depuse utilizand diferiti acizi ai copolimerilor maleici, cu sau fara PAH

Din datele prezentate in tabelul 8 se poate vedea ca proportia de colorant R6G adsorbit pe suprafata substratului este mai mare in cazul NaM-VA decat in cazul NaM-MMA. Acest rezultat pare sa fie in contradictie cu structura chimica a copolimerilor, al doilea copolimer avand un caracter mai hidrofob decat primul. Dar acest copolimer prezinta o densitate de sarcina mai mica (raport NaM:MMA=1:1.8), fapt ce poate explica comportarea observata. O alta constatare este aceea ca prezenta PAH duce la descresterea marcanta a cantitatii de colorant adsorbit. Explicatia acestei comportari este competitia dintre colorant si PAH in care polimerul este preferat ca partener cationic. De fapt, tehnica de depunere LbL se bazeaza pe un echilibru complex ce implica cateva procese individuale. Se cunoaste ca este necesar ca in fiecare treapta de adsorptie sa se asigure o inversiune de sarcina a suprafetei substratului [237]. De asemenea, s-a presupus ca ar trebui sa existe un echilibru intre colorantul adsorbit si cel din solutie [235]. Si concentratia polimerului poate avea un rol in acest echilibru. Astfel, s-au preparat filme utilizand o solutie de NaM-VA de concentratie 1 mg/mL. In acest caz, spectrele UV-Vis ale substratului de sticla, ce a fost imersat alternativ in solutiile de NaM-VA/R6G, au fost similare cu cele obtinute folosind solutie de polianion cu o concentratie de 2 mg/mL (fig. 33). Variatia maximului absorbantei cu numarul de filme depuse este prezentata in fig. 35. S-a observat ca, in cazul folosirii solutiilor de polianion cu concentratii mai mari, ambele fenomene de adsorptie si desorptie ale colorantului sunt mai accentuate, in timp ce, la concentratii mai mici, ambele procese sunt diminuate, astfel incat cel putin in prima faza a depunerii efectul global este similar. Aceasta indica o acoperire partiala a substratului pentru cazul in care concentratia solutiei de polianion este de 1 mg/mL.

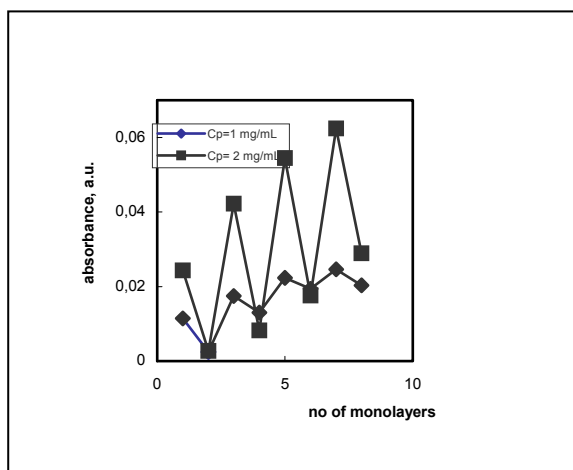
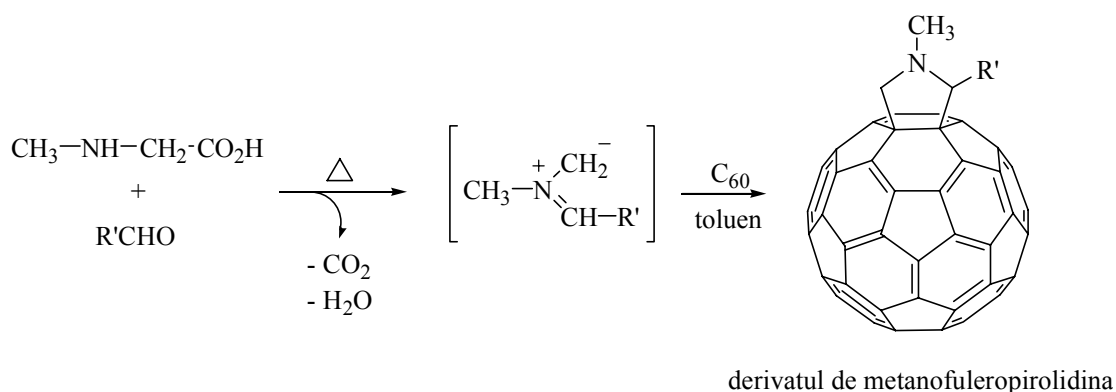


Figura 35. Variatia maximului absorbantei cu numarul de filme ce au fost depuse folosind solutii de NaM-VA de concentratii 1 mg/mL si 2 mg/mL

In continuare pot fi investigati alti factori care influenteaza echilibrul adsorptie-desorptie, ca de exemplu: masa moleculara a copolimerului maleic, natura contraionului, pH-ul sau temperatura, concentratia partenerului polimeric si contributia fortelor hidrofobe asupra retinerii colorantului pe substrat. Aceste informatii vor putea contribui la imbunatatirea controlului procesului de retinere a colorantului pe substrat.

4.3.2.1.2. Utilizarea de derivati de fulerena drept partener cationic

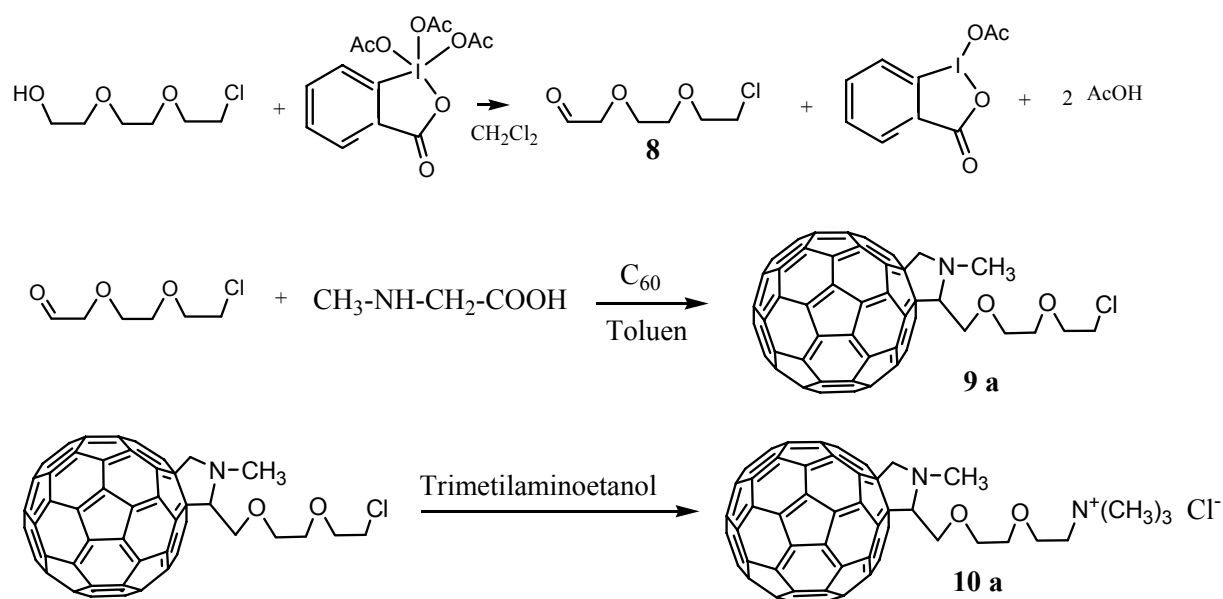
Obtinerea de derivati de fulerena solubili in apa permite utilizarea acestora in realizarea de filme subtiri prin tehnica LbL. Sinteza derivatilor de fulerena cu o structura bine-definita si bine caracterizata, care poseda proprietatile originale ale pristiniei C₆₀, este un domeniu foarte mult abordat de diferite grupuri de cercetatori. Printre cele cateva metode de functionalizare cicloaditia 1,3-dipolara a azometin-ilidelor la C₆₀ reprezinta o cale simpla de obtinere a derivatilor de fulerena pornind de la o mare varietate de aminoacizi si aldehide comerciale. In cea mai simpla varianta, reactia dintre sarcozina (*N*-metilglicina), formaldehida si C₆₀, in toluen, sub reflux, conduce la formarea derivatului de *N*-metilpirolidina. Aceasta reactie a fost pentru prima data efectuata de catre Prato si colab. [238]. Mecanismul de reactie este redat in schema 11.



Schema 11. Mecanismul reactiei de obtinere a derivatului de metano-fuleropirolidina

Dupa cum se observa, azometin-ilida generata *in situ* participa la reactia de cicloaditie, printr-o jonctiune 6,6 la miezul de C₆₀, cu formarea unui amestec de mono- si bis-educti. Prin aceasta metoda au fost obtinuti diversi derivati de fulerena solubili in apa [239-247]. Ca o regula generala, s-a constatat o crestere a solubilitatii in apa cu cresterea numarului de grupe functionale solubilizante.

In cadrul prezentei lucrari ne-a interesat obtinerea de derivati de fulerena solubili in apa pentru utilizare in tehnica LbL. In acest scop, s-a sintetizat o aldehida noua, care a fost utilizata ulterior in reactia de tip Prato. Sintezele noilor compusi sunt prezentate mai jos (schema 12).



Schema 12. Schema reactiilor de obtinere a compusilor implicati in sinteza derivatilor de fulerena.

2-[2-(2-cloroetoxietoxi)-etanal] (8)



La 3,7 mmol de 2-[2-(2-cloroetoxietoxi)-etanol] in 25 ml de diclormetan se adauga 1,2 eq. (4,4 mmol) de Dess-Martin periodinan in 10 ml de diclorometan. Amestecul de reactie se agita la temperatura camerei timp de 20 minute, dupa care se dilueaza cu eter etilic si se toarna intr-o solutie apoasa saturata de NaHCO_3 ce contine de 7 ori exces de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. In continuare se agita pentru dizolvarea solidului. Stratul eteric se extrage cu o solutie saturata de NaHCO_3 , apoi cu apa, si se usuca peste MgSO_4 anhidru. Solutia filtrata se concentreaza cu ajutorul unui evaporator rotativ.

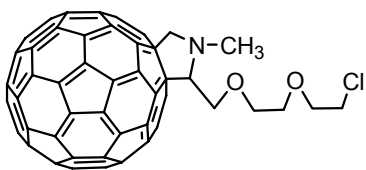
Randament 63%

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) 9,74 (s, 1H, $J=0,7$ Hz), 4,16 (s, 2H, $J=0,7$ Hz), 3,8 (m, 2H), 3,72 (m, 2H), 3,64 (m, 2H), 3,56 (m, 2H).

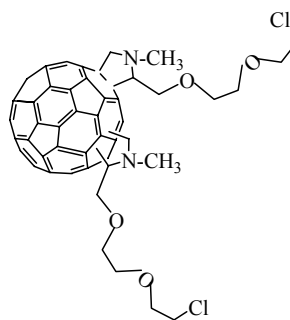
$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125,75 MHz): δ (ppm) 200,6, 76,8, 71,4, 71,1, 70,8, 42,7.

FT-IR: 1740 cm^{-1} C=O carbonilic.

Derivatul Prato (9)



9 a - mono-aduct

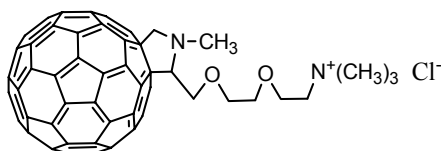


9 b - bis-aduct

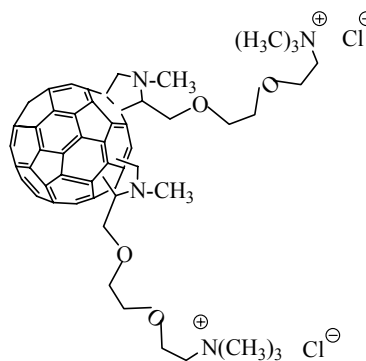
O soluție în toluen ce conține C₆₀ (1 eq.), N-metilglicina (3 eq.) și 7 echivalenți gram de aldehidă a fost încălzită sub reflux timp de 24h. În urma reacției se obține un amestec ce conține mono- și bis - aductii de metanofulerena. Solventul a fost evaporat iar materialul brut obținut a fost supus separării pe coloana cromatografică, folosind ca eluent amestec de diclorometan - acetat de etil=1:3 (figura 36). Fracțiunile pure, de culoare maro deschis, au fost mai departe purificate prin reprecipitare din diclorometan în metanol.

MS (MALDI-TOF): (a) $m/z = 912,01$ (M+•); (b) $m/z = 1105,07$ (M+•)

Sarea cuaternară de amoniu a derivatului Prato (10)



10 a - Sarea cuaternară de amoniu a
mono - aductului



10 b - Sarea cuaternară de amoniu a
bis - aductului

Cuaternizarea derivatilor de fuleropirolidina s-a efectuat cu soluție de trimetilaminoetanol, 30%, la temperatura camerei, sub agitare timp de o săptămână. Produsul final a fost filtrat și spălat cu eter etilic.

MS (MALDI-TOF): 10 a: $m/z = 937,06$ (M+•); 10 b: $m/z = 1154,01$ (M+•)



Figura 36. Separarea pe coloana cromatografica a derivatilor de metano-fulerena.

Oxidarea selectiva a alcoolilor primari la aldehide este uneori dificil de realizat utilizand agenti de oxidare conventionali. Plecand de la alcoolul 2-[2-(2-cloroetoxietoxi)-etanol] s-au utilizat cateva metode pentru prepararea aldehidei corespunzatoare 2-[2-(2-cloroetoxietoxi)-etanal]. Una dintre metodele utilizate a fost oxidarea Swern care s-a dovedit o metoda favorabila pentru oxidarea alcoolilor primari [248]. Totusi, aceasta metoda prezinta dezavantajul folosirii dimetilsulfoxidului ca agent de oxidare si temperaturi foarte scazute (-70°C). Un alt inconvenient este prezenta dimetilsulfurii ca produs secundar. Mai mult, aceasta oxidare nu este chemoselectiva. Un alt procedeu de oxidare a alcoolilor primari la aldehide se bazeaza pe aditia unui echivalent mol de 1,3,5-tricloro-2,4,6-triazintriona (acid tricloroisocianuric), un agent foarte ieftin, la solutia alcoolului respectiv in CH_2Cl_2 , urmata de adaugarea unei cantitati catalitice de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) [249]. Acest sistem reactioneaza rapid, la temperatura camerei, fara adaugare de apa sau de baze, cu oxidarea grupei alcool in aproximativ 20 min. In cazul de fata, datorita efectelor electronice manifestate de catena eterica se obtine un amestec format din aldehida asteptata si un aldol (mediul bazic puternic sau acid favorizeaza formarea unui aldol ca produs secundar). Acest aldol nu a putut fi separat prin spalari standard aplicate. Din cauza acestor dificultati s-a folosit o alta metoda de oxidare a alcoolilor primari la compusi carbonilici. Astfel, s-a reusit sinteza aldehidei pure folosind ca agent de oxidare 1,1,1-triacetoxi-1,1-dihidro-1,2-

benziodoxol-3(1H), așa numitul reactant Dess-Martin periodinan [250]. Utilizarea acestui reactant comercial în exces, la temperatura camerei, a permis obținerea aldehidei, în numai 20 min. După spălare și izolare, noua aldehida a fost caracterizată prin $^1\text{H-NMR}$ și $^{13}\text{C-NMR}$.

Modificarea chimică a C_{60} cu compusi cu grupe polare a fost realizată utilizând o reacție tip Prato. Cicloadiția 1,3 – dipolara a azometin-ilidei generată *in situ* prin reacția dintre aldehida nou sintetizată și sarcozina la C_{60} conduce la formarea unui amestec de mono- și bis-aducti. Acești aducti pot fi separați prin trecere pe coloana cromatografică utilizând un amestec de diclorometan – acetat de etil. Prin reacția de cuaternizare cu o soluție de trimetilamină în etanol derivații de metano-fulerena se transformă în cloruri de trimetil amoniu, solubile în apă. Astfel, acești derivați au putut fi utilizați pentru realizarea de filme subțiri prin tehnica LbL.

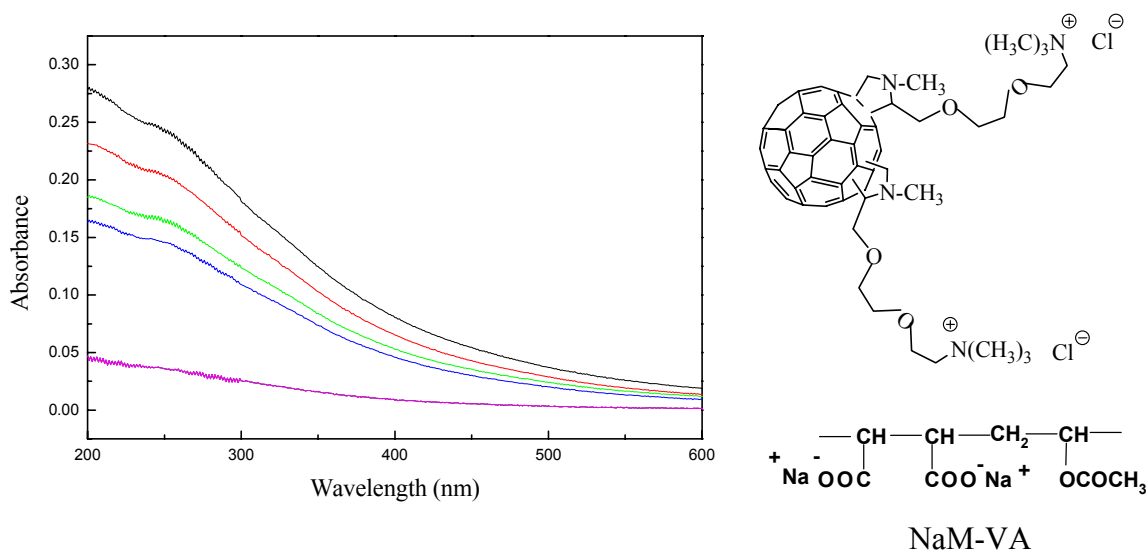


Figura 37. Spectrele de absorbție UV-Vis obținute în urma depunerii de filme subțiri utilizând soluții apoase de **NaM-VA /10 b**.

În figura 37 este prezentată creșterea maximului de absorbție în funcție de numărul de straturi depuse, folosind soluțiile apoase ale derivatului de fullerena **10b** și sării de sodiu a formei acide a copolimerului MA-VA. Depunerile au fost efectuate pe substrat de cuarț. După tratarea în prealabil a substratului, în vederea obținerii de sarcini negative, acesta a fost introdus în soluția de concentrație 2mg/ml de PAH. Astfel, datorită interacțiilor electrostatice dintre substrat și soluția de polielectrolit de semn contrar, un monostrat de polielectrolit

cationic este adsorbit la suprafata substratului. Apoi, substratul continand un film de PAH este introdus succesiv in solutiile celor doi parteneri ionici, **NaM-VA** si **10 b**. Concentratiile celor doua solutii utilizate au fost de 2mg/ml. Intre doua depuneri succesive, substratul a fost clatit in apa pura, pentru a indeparta excesul de polielectrolit, si apoi uscat intr-un curent usor de aer comprimat. Acest proces a fost repetat pana s-a obtinut numarul dorit de straturi.

O metoda efica pentru a studia morfologia suprafetelor multistraturilor obtinute este microscopia de forta atomica AFM. In figura 38 este prezentata imaginea tridimensionala a multistraturilor obtinute in urma depunerii a 9 perechi de straturi.

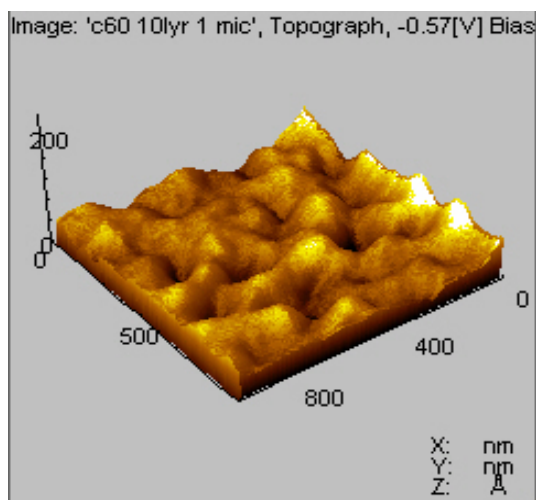


Figura 38. Imaginea 3D a 9 perechi de filme de **NaM-VA/10 b**.

Din aceasta imagine se observa ca suprafata filmelor nu este foarte omogena. O explicatie a acestei neuniformitati ar putea fi prezenta agregatelor favorizate de interactiile hidrofobe puternice care au loc intre moleculele de C_{60} . Rugozitatea suprafetelor a fost estimata prin AFM ca fiind de 25\AA . De asemenea, tot cu ajutorul imaginilor AFM, s-a observat ca rugozitatea suprafetelor filmelor scade cu numarul de filme. Astfel, de la 50 Å pentru o pereche de straturi, rugozitatea scade la 25 Å, pentru 9 perechi de straturi (figura 39).

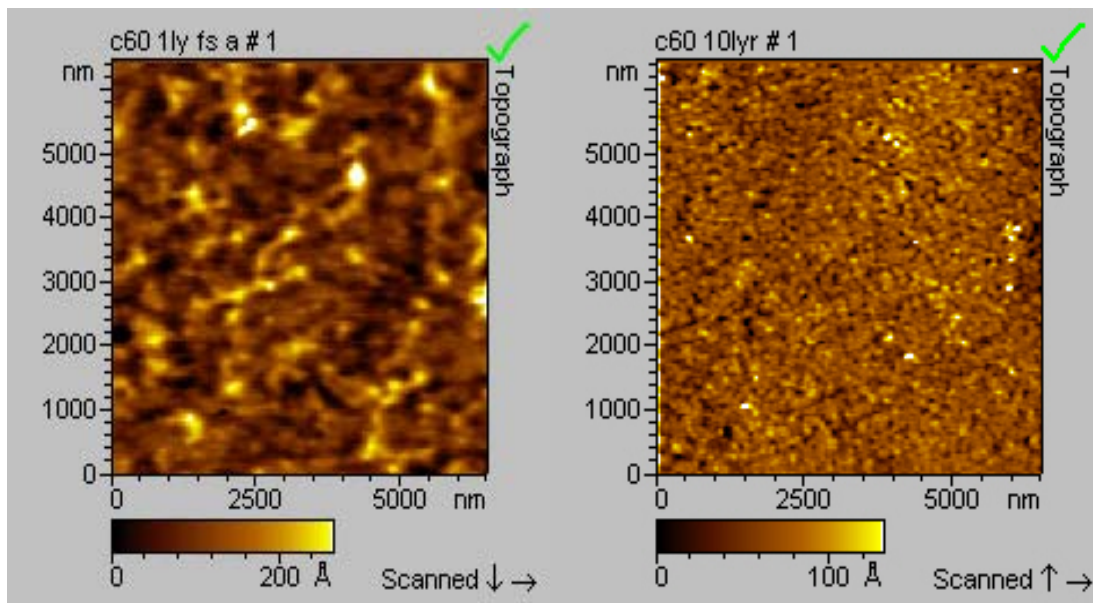


Figura 39. Comparatie intre imaginile AFM a unei perechi de straturi si a 9 perechi de straturi de **NaM-VA/10 b**

4.3.2.2. Obținerea de multistraturi utilizând polielectroliti maleici funcționalizați

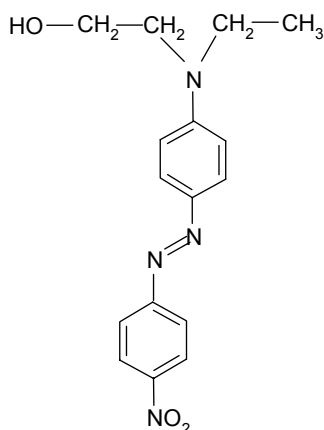
4.3.2.2.1. Utilizarea de polielectroliti maleici funcționalizați cu cromofori

Funcționalizarea polimerilor, inclusiv cu compusi cu grupe cromofore, a constituit un subiect intens studiat de mulți cercetători. Aceste materiale au fost utilizate pentru obținerea de multistraturi cu diverși poliioni de sarcini opuse [251].

Adsorbția unui singur strat este guvernată de interacțiile ionice, când se pot obține multistraturi foarte stabile. Adsorbția unui polication sau polianion pe un substrat va avea loc cu condiția ca substratul să fie tratat adecvat în prealabil, astfel încât să posede sarcini care vor participa la interacțiile ionice ce conduc la adsorbție. Mecanismul este auto-limitat deoarece atunci când se atinge un echilibru de forțe, adsorbția va înceta. Aceste forțe sunt reprezentate pe de o parte de forțele de atracție ionică dintre sarcinile substratului și moleculele de sarcină opusă din soluție, iar pe de altă parte de forțele de repulsie dintre moleculele deja adsorbite și cele din soluție cu aceeași sarcină. În acest fel are loc compensarea sarcinilor când un strat de poliioni este depus peste alt strat de poliion cu sarcini opuse.

Așa cum s-a prezentat în subcapitolul 4.2., copolimerii pe baza de anhidrida maleică pot fi funcționalizați cu diverși compusi ce conțin grupe funcționale corespunzătoare pentru participarea la atacul nucleofil al grupelor de anhidrida maleică. În urma unor astfel de reacții copolimerii modificați pot fi folosiți și pentru construirea de multistraturi subțiri pe baza de polielectroliti. Prin hidroliză și apoi neutralizare, copolimerii sunt transformați în sarea de sodiu a formei acide, astfel posedând grupe încărcate negativ utile în LbL.

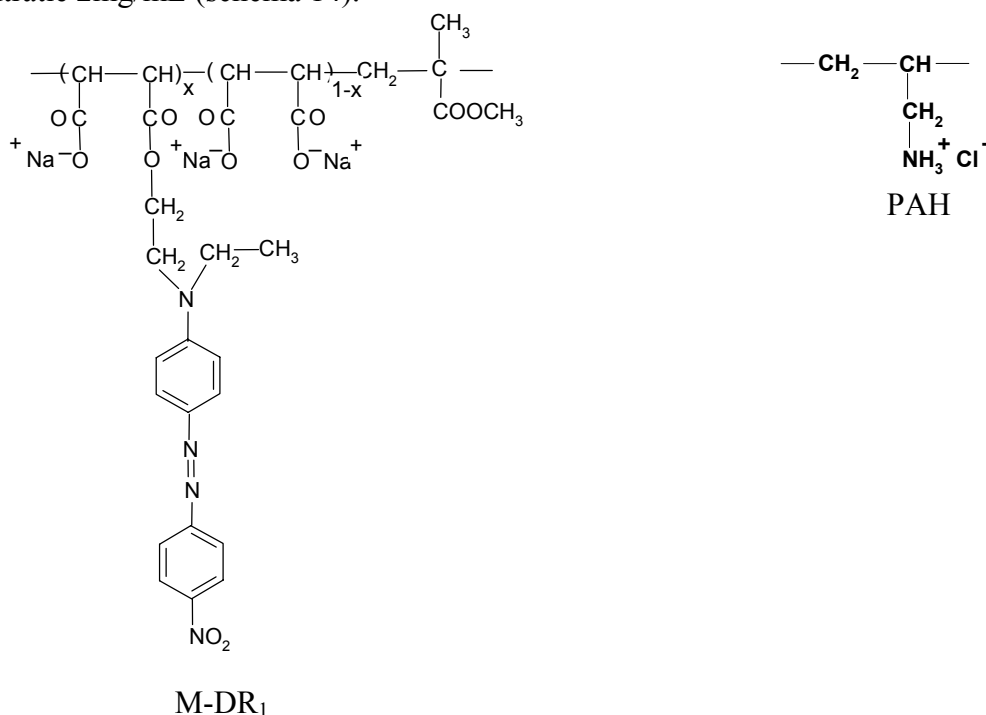
Una dintre reacțiile de funcționalizare efectuate a fost cea de modificare chimică a copolimerului M cu Rosu Dispers 1. Rosu Dispers 1 este un colorant derivat de azobenzen, ce conține o grupă hidroxilică finală.



Schema 13. Structura chimică a moleculei de Rosu Dispers 1

Deoarece gradul de transformare a fost aproximativ de 25%, restul de grupe de anhidrida ramase nereactionate au fost hidrolizate si transformate in acizi carboxilici, care mai departe au fost neutralizati cu solutii diluate de NaOH. In acest fel, copolimerul a capatat caracter de polielectrolit, fiind solubil in apa. Solubilitatea buna in apa a permis utilizarea acestui copolimer modificat pentru depunerea de straturi subtiri auto-asamblate prin tehnica LbL.

Dupa tratarea in prealabil a suportului de sticla cu solutie pyranha cu scopul formarii sarcinilor negative, acesta a fost imersat alternativ in solutii de PAH si M-DR₁, de concentratie 2mg/mL (schema 14).



Schema 14. Structura chimica a celor doi parteneri utilizati in obtinerea de multistraturi

Spectroscopia UV-Vis a permis urmarirea nu numai a legarii covalente a DR₁ la copolimer ci si cresterea liniara a multistraturilor.

Asa cum se vede din figura 40, maximul absorbantei pentru DR₁ incorporat in copolimer este localizat la 488 nm si creste linear cu adaugarea fiecarui film. Verificarea cresterii filmelor prin tehnica LbL utilizand solutii de PAH si M-DR₁ s-a facut pina la 10 straturi, cand s-a constatat ca densitatea optica creste monoton cu numarul de filme.

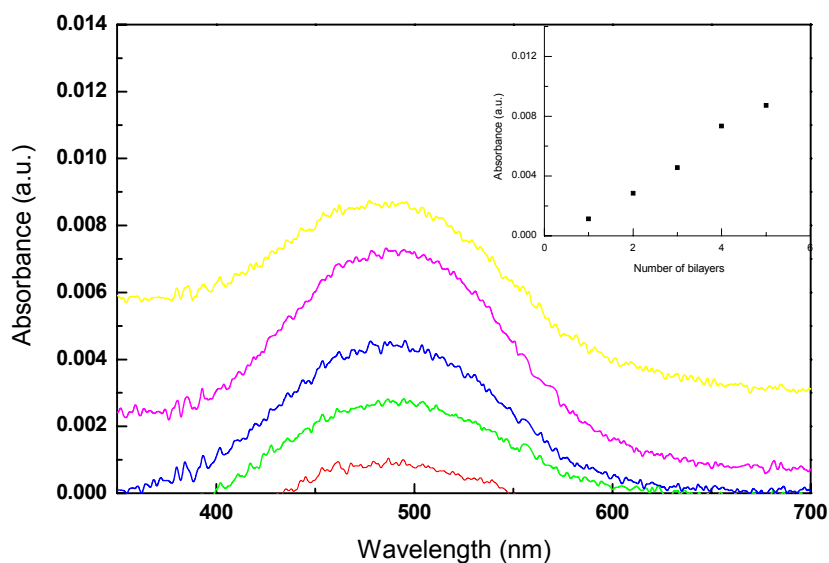


Figura 40. Spectrele de absorptie UV-Vis ale filmelor subtiri depuse folosind solutii de PAH si M-DR₁. Curbele de absorbtie dispuse de jos in sus, corespund spectrelor filmelor 1-5. In caseta este prezentata dependenta maximului absorbantei de numarul de filme.

Morfologia filmelor ce contin DR₁ a fost studiata prin AFM.

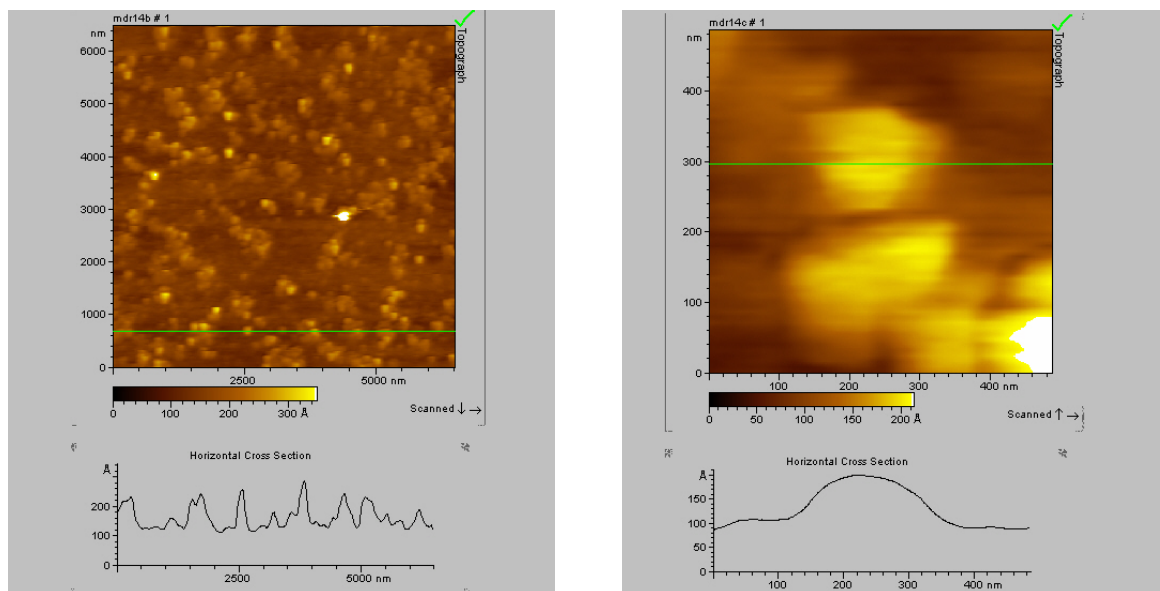
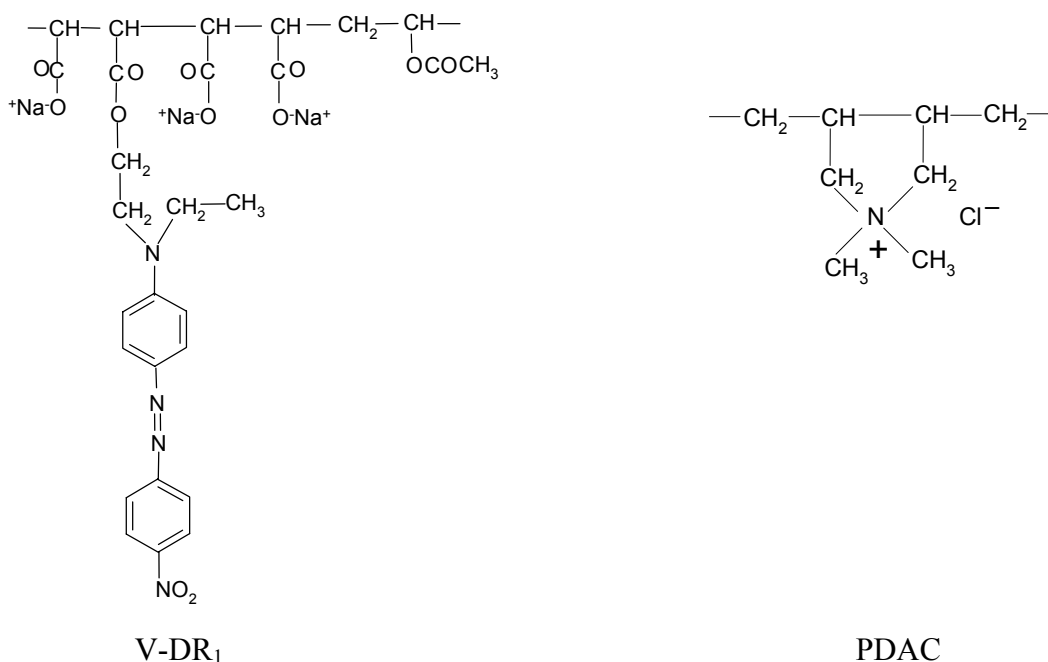


Figura 41. Imaginile AFM pentru 7 multistraturi obtinute din solutii pe baza de PAH/M-DR₁, pe substrat de sticla

Din aceste imagini se observa ca suprafata multistraturilor nu este foarte neteda dar este omogena, prezentand microdomenii globulare de forma rotunda, care variaza ca dimensiune. Filmele obtinute sunt amorfe, sugerand o crestere izotropa, fara o orientare preferentiala. Solubilitatea in apa favorizeaza agregarea moleculelor de cromofor cu formarea de microdomenii globulare. Se presupune ca, comportarea acestor agregate joaca un rol important in foto - orientarea cromoforilor.

O alta reactie de functionalizare cu DR1 s-a efectuat pe copolimerul V, pentru a investiga rolul hidrofiliei comonomerului. In acest caz, dupa neutralizarea copolimerului modificat cu DR₁, solutia apoasa a acestuia a fost folosita pentru obtinerea multistraturilor, utilizand ca partener cationic PDAC, ambele solutii avand o concentratie de 2mg/mL (schema 15).



Schema 15. Structura chimica a celor doi parteneri folositi pentru depunerea de filme subtiri

Culoarea rosie a polimerului modificat a permis monitorizarea depunerii multistraturilor, asa cum se observa in figura 42. In figura se observa cresterea liniara a absorbantei cu numarul de straturi. De asemenea, se poate observa ca filmele au o grosime mai mare in comparatie cu cele obtinute folosind solutia apoasa de M-DR₁. O explicatie consta in faptul ca, acest copolimer este modificat intr-un procent de 85% (fata de 25% pentru M-DR₁), de aceea se comporta ca un polielectrolit slab, avand mai putine grupe ionice primare capabile sa participe la interactiile electrostatice. Fiind un polielectrolit slab, cu o densitate de sarcina mica, catena de polimer are tendinta de a trece din conformatie extinsa in

conformatie de globula. In acest fel, polielectrolitii slabi conduc la formarea de multistraturi cu grosimi mult mai mari in comparatie cu polielectrolitii tari. Aceasta comportare a fost deja semnalata in literatura de specialitate [252-254].

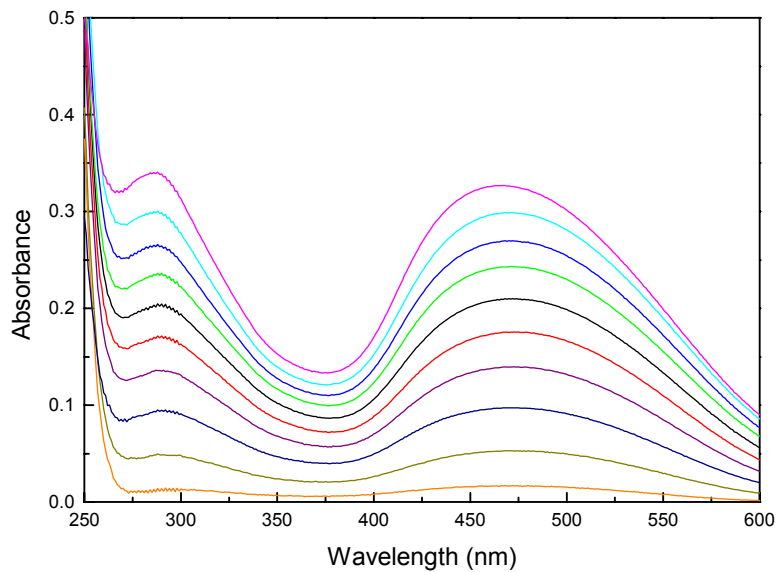


Figura 42. Spectrele de absorbtie UV-Vis ale multistraturilor depuse utilizand solutii de PDAC/V-DR₁, de concentratie 2 mg/mL.

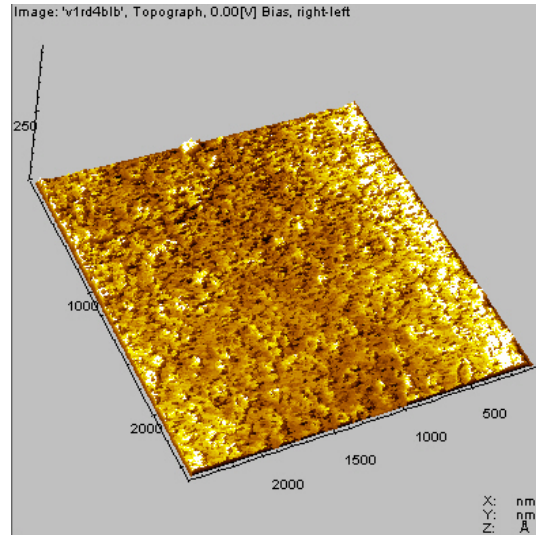


Figura 43. Imaginea AFM a 4 multistraturi depuse din solutii pe baza de PDAC/V-DR₁, pe substrat de sticla.

In figura 43 este prezentata imaginea AFM a 4 multistraturi obtinute utilizand solutii de PDAC/V-DR₁. Si in acest caz, morfologia suprafetei filmelor este omogena. De asemenea,

se observa formatiuni sub forma de globule si portiuni liniare (tails) datorate curbarii catenei polielectrolitului, asa cum s-a mentionat mai sus.

Cu ajutorul tehnicii LbL au fost obtinute filme subtiri de polielectroliti pe baza de copolimer P modificat cu 1-aminopiren. Gradul de transformare a copolimerului a fost de 25%. Dupa obtinerea sarii de sodiu a formei acide a copolimerului transformat, solutia apoasa a acestuia a fost utilizata pentru asamblarea de straturi subtiri. Culoarea verde a copolimerului modificat a permis monitorizarea cresterii straturilor cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis (figura 44).

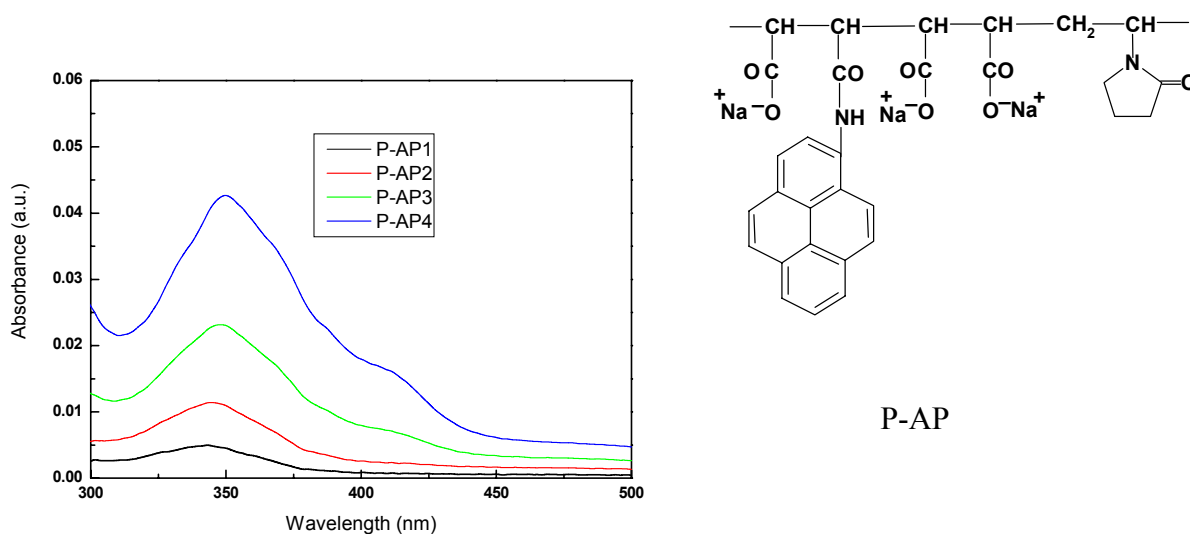


Figura 44. Spectrele de absorbtie UV-Vis ale filmelor subtiri depuse folosind solutii de PAH si P-AP. Curbele de absorbtie dispuse de jos in sus, corespund spectrelor filmelor 1-4.

Din aceasta figura se observa ca densitatea optica creste monoton cu fiecare film adaugat. De asemenea, si in acest caz se observa agregarea moleculelor de piren care duce la o crestere a grosimii filmelor.

Un alt exemplu de structuri auto-asamblate pe baza de polielectroliti ai acidului maleic il constituie multistraturile obtinute prin interactia electrostatica a sarii de sodiu a copolimerului S-3AC cu PAH. Cresterea filmelor pe baza de PAH/S-3AC a fost monitorizata cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis (figura 45).

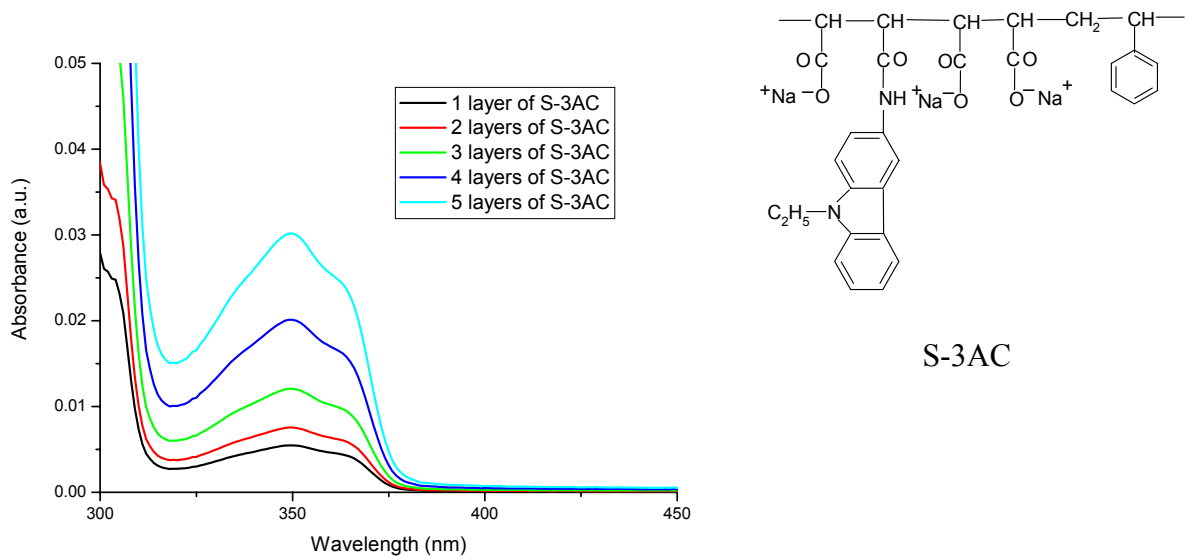
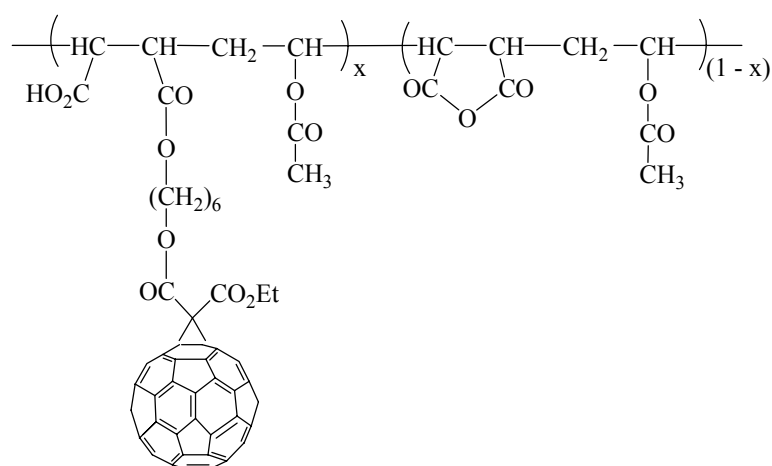


Figura 45. Spectrele de absorptie UV-Vis ale filmelor subtiri depuse folosind solutii de PAH si S-3AC. Curbele de absorbtie dispuse de jos in sus, corespund spectrelor filmelor 1-5

4.3.2.2.2. Utilizarea de polielectroliti maleici functionalizati cu derivati de fulerene

Potentialele aplicatii ale fulerenelor sunt limitate de insolubilitatea acestora in apa si in marea majoritate a solventilor organici polari. Pentru a elimina repulsia naturala a fulerenelor pentru apa au fost studiate cateva metode: a) incapsularea sau microincapsularea in purtatori speciali; b) obtinerea unor suspensii cu ajutorul unor co-solventi; c) functionalizarea chimica prin legarea covalenta a unor grupe solubilizante [255]. Combinarea fulerenelor hidrofobe cu grupe functionale hidrofile de natura ionica sau neionica are ca rezultat obtinerea de structuri organizate cu dimensiuni de ordinul nanometrilor. In vederea crearii de noi structuri auto-organizate este necesar controlul organizarii acestor ansamble cat si a proprietatilor lor fizice si chimice. Printre mijloacele exploatabile pentru obtinerea de nano-structuri ce contin C_{60} interactiile electrostatice au fost deja utilizate in acest scop [256-259].

Asa cum s-a prezentat in subcapitolul 4.2.4., a fost sintetizat si caracterizat un nou copolimer solubil in apa ce contine aproximativ 48 % in procente de masa de C_{60} , a carui structura chimica este prezentata in schema 16.



Schema 16. Structura chimica a copolimerului V modificat cu fulerena

Dupa hidroliza si neutralizarea grupelor de acid carboxilic, s-a obtinut sarea de sodiu a formei acide a copolimerului modificat, solubila in apa. Solubilitatea in apa a permis utilizarea solutiei apoase pentru construirea de filme subtiri prin interactii electrostatice. Ca parteneri cationici s-au folosit solutiile apoase ale poli(etileniminei) ramificate (PEI) si clorhidratului de poli(alilamina) (PAH). Concentratia solutiilor utilizate a fost de 2 mg/mL. Substratele utilizate pentru aceste depuneri au fost din cuar.

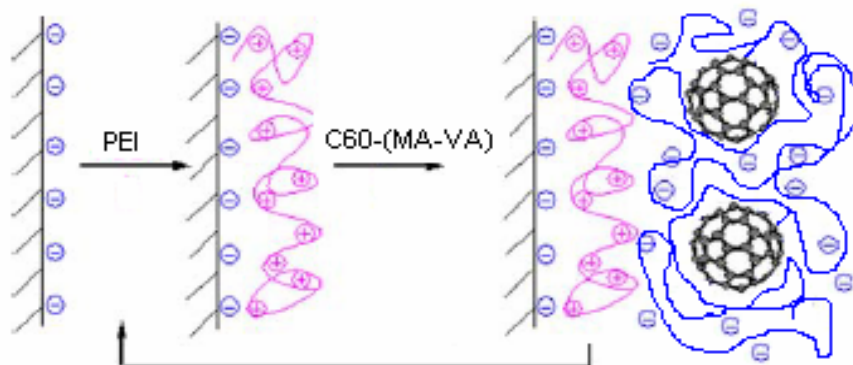


Figura 46. Prezentarea schematica a depunerii de filme subtiri prin tehnica LbL din C₆₀-(MA-VA) si PEI

Cresterea straturilor dupa fiecare depunere s-a verificat cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis. In figura 47 sunt prezentate spectrele de absorbtie ale celor 10 multistraturi pe baza de C₆₀-(MA-VA)/PEI, in care se observa cresterea liniara a absorbantei la maximele caracteristice fullerenei C₆₀. Interactiile electrostatice dintre substrat si cei doi parteneri sunt suficient de puternice astfel ca adsorbtiya copolimerului modificat pe suprafata substratului este reproductibila si liniara.

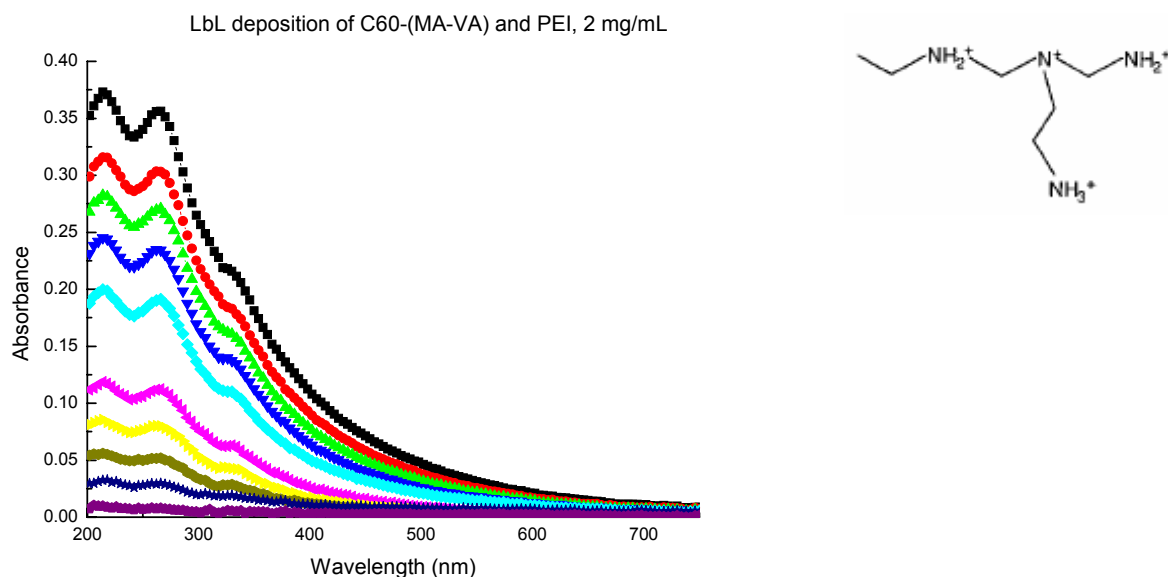


Figura 47. Spectrele de absorptie UV-Vis ale substratului de cuarț introdus in solutia de PEI (15 min) urmata de solutia C₆₀-(MA-VA) (15 min). Ciclul de imersare a fost repetat de 10 ori in scopul de a construi filme auto-asamblate

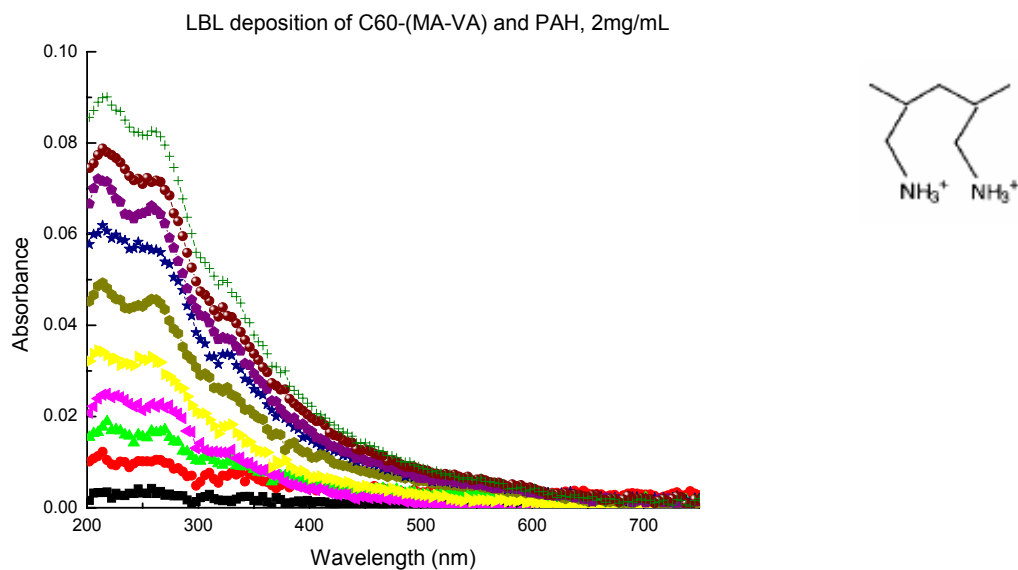


Figura 48. Spectrele de absorbtie UV-Vis ale substratului de cuarț introdus în soluția de PAH (15 min) urmată de soluția C₆₀-(MA-VA) (15 min). Ciclul de imersare a fost repetat de 10 ori în scopul de a construi filme auto-asamblate

Comparatia absorbantelor caracteristice filmelor obtinute utilizand diferiti polielectroliti cationici, PEI și PAH, indica un maxim de absorbtie de aproximativ 4 ori mai mare în cazul utilizării PEI. Acest fapt poate fi datorat structurii ramificate a PEI care determina o încalcare, o încurcare (*entanglement*) a celor doi parteneri de semnne opuse [260].

Morfologia suprafeței filmelor subtiri pe baza de PEI/C₆₀-(MA-VA), a fost studiată cu ajutorul microscopiei de forta atomica.

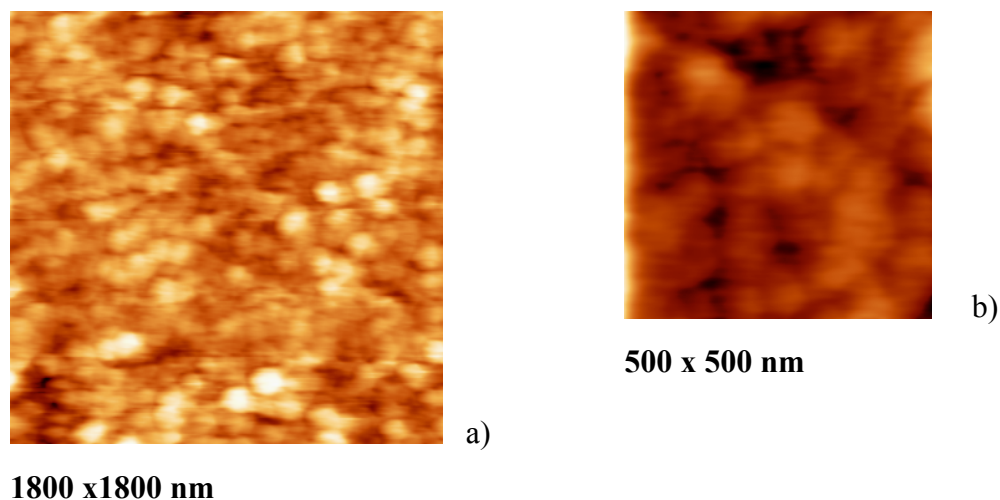


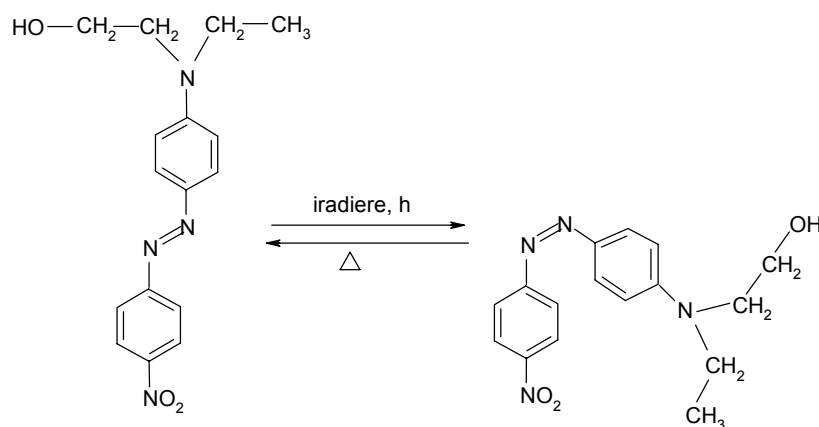
Figura 49 a) și b). Imaginile AFM ale multistraturilor pe baza de PEI/C₆₀-(MA-VA)

In figura 49 a) si b) sunt prezentate imaginile AFM ale multistraturilor pe baza de PEI/C₆₀-(MA-VA) depuse pe suport de quart. Solubilitatea in apa a copolimerului C₆₀-(MA-VA) favorizeaza fenomenul de agregare al unitatilor de C₆₀. Asa cum se observa si din figura 49, aceste aglomerari au tendinta de a se auto-organiza, cu formarea de structuri de forme diferite, fie de vierme (*worm-like*) fie de stea (*star-like*). Forma, dimensiunea si cresterea acestor agregate depind de anumiti parametri care vor fi studiati in detaliu.

5. PROPRIETATI ELECTRO-OPTICE SI APLICATII

5.1. Aplicatii optice

Derivatii de azobenzen (compusi ce contin grupe azo in molecula) sunt cunoscuti pentru proprietatea lor de a izomeriza cis-trans sub actiunea radiatiei luminoase (schema 17). Pe baza foto-izomeriei, filmele polimere ce contin cromofori cu grupe azo pot prezenta variate proprietati foto-reactive cu potentiale aplicatii in domenii ca stocarea de informatii holografice, senzori de foto-comutare (inchidere-deschidere) si altele [261-263].



Schema 17. Foto-izomerizarea moleculei de Rosu Dispers 1, aratand schimbarile in dimensiune si forma sub actiunea iradierii cu lumina

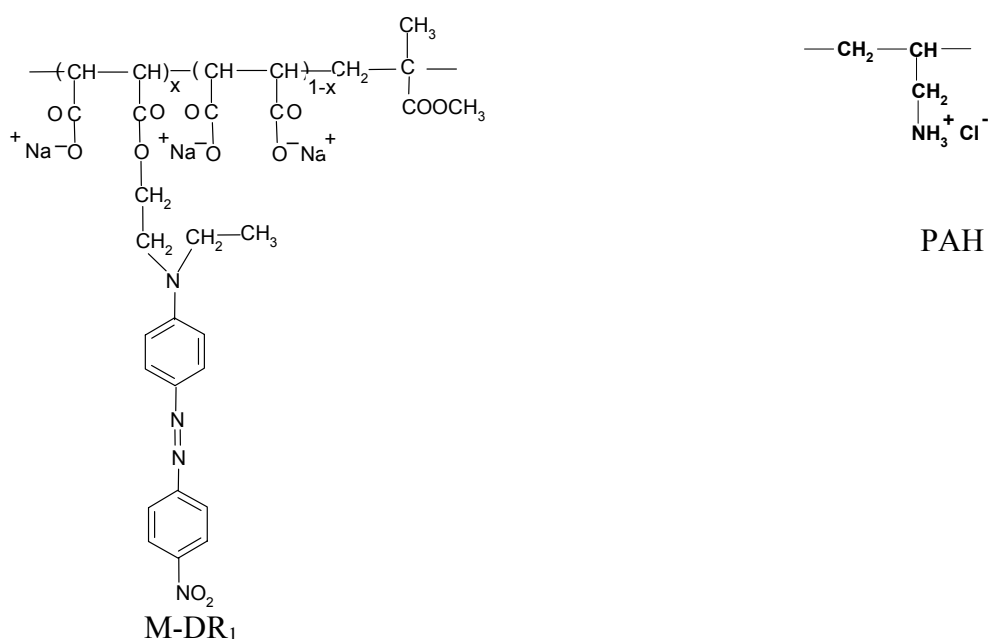
Interactia luminii polarizate linear cu grupele cromofore azo dintr-un film de polimer poate conduce la orientarea perpendiculara pe directia de polarizare a luminii a acestor grupe, astfel generand birefringenta si dicroismul [264, 265]. Modelarea suprafetelor indusa de lumina este un alt efect cauzat de foto-izomerizare, care a atras atentia a numerosi cercetatori [266, 267]. Procesul de izomerizare permite moleculelor sa se miste, conducand la crearea de grile in relief la suprafata filmelor. Astfel, la suprafata filmelor de polimer ce contin grupe azo se poate obtine asa numitul efect *surface relief gratings* (SRG) – obtinere de grile in relief la suprafata, in mod reversibil. Acest efect a fost observat pe filme de polimer obtinute prin spin-coating, tehnica Langmuir-Blodgett sau tehnica LbL [268-275].

Filmele subtiri auto-asamblate prin interactii electrostatice continand cromofori cu grupe azo prezinta importante proprietati pentru aplicatii optice lineare si nonlineare [260, 276-285]. Inscriptia de SRG cu success la suprafata filmelor se bazeaza pe interactiile electrostatice dintre straturile adiacente de polimer si cromofori. Astfel, aceste interactii sunt esentiale pentru asigurarea transportului de masa a catenei polimere prin intermediul

cromoforilor. Transportul de masa este necesar pentru producerea de grile in relief luandu-se in considerare faptul ca macromoleculele care nu poseda cromofori trebuie sa fie antrenate prin miscarea cromoforilor [286].

In acest context:

- s-a sintetizat un nou copolimer ce contine grupe cromofore de tip azo, M-DR₁;
- s-au obtinut filme subtiri prin interactii electrostatice dintre un polielectrolit cationic, PAH si sarea de sodiu a formei acide a copolimerului M-DR₁, asa cum s-a prezentat in subcapitolul 4.3.2.2.1. ;
- s-a studiat formarea de grile in relief la suprafata filmelor obtinute ca o consecinta a procesului de foto-izomerizare.



Schema 18. Structura chimica a celor doi parteneri utilizati in obtinerea de multistraturi

Schema experimentală folosită în laborator - Lloyd Mirror - pentru modularea suprafeței filmelor LbL este prezentată în figura 50.

Relieful a fost indus optic la suprafața filmelor folosind o singură rază laser separată de o oglindă M₁ și reflectată co-incident pe suprafața filmului. O rază laser de 8 mm pe baza de argon cu o lungime de undă de 514 nm a fost utilizată pentru scrierea - modularea suprafeței. După cum se observă în figura 50, jumătate de rază întâlnește direct proba, iar cealaltă jumătate este reflectată sub un unghi de incidență diferit pe suprafața probei, prin intermediul unei oglinzi M₂. Interferența celor două raze care aparțin aceluiași laser și care întâlnesc proba sub unghiuri de incidență diferite va crea zone alternante de întuneric și de lumină, deci zone iluminate și zone ne-iluminate. Pentru a schimba starea de polarizare a razei

de laser s-au folosit lamele speciale (cu axa paralela cu planul oglinzii pentru polarizarea lineara sau perpendiculara pentru polarizarea circulara). O raza laser He-Ne la 633 nm, polarizat linear, a fost folosita pentru inregistrare. Intensitatea razei de inregistrare a fost de 500 mW/cm^2 , iar timpul de expunere la iradiere a probei a fost de 30 minute. Stergerea informatiilor se poate face prin incalzirea filmelor peste temperatura de tranzitie sticloasa.

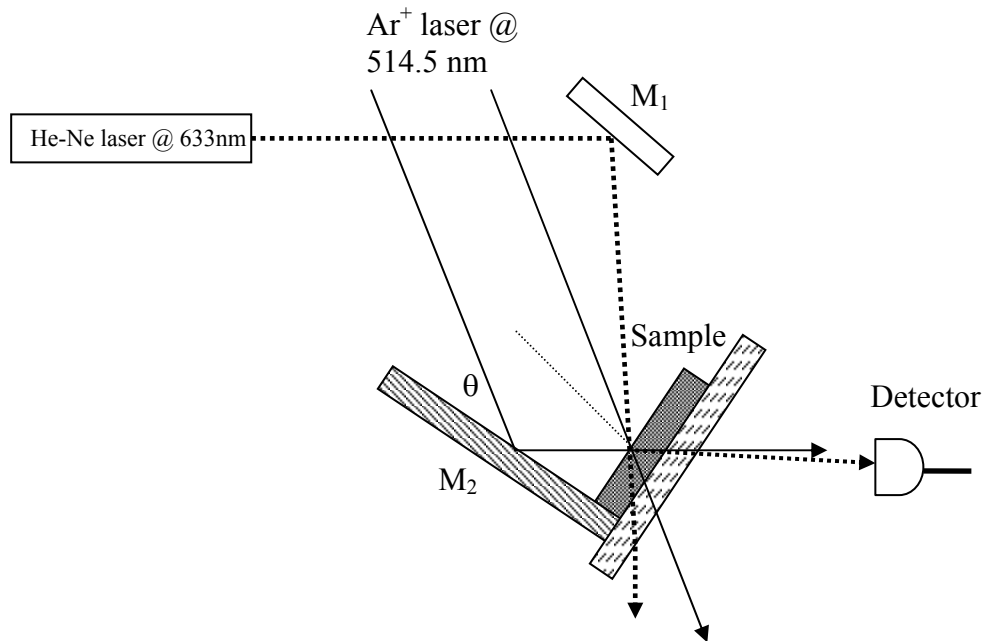


Figura 50. Schema experimentală folosită în laborator - Lloyd Mirror - pentru crearea de grile în relief pe suprafața filmelor LbL

Eficiența difracției a fost monitorizată *in situ* prin măsurarea intensității transmisiei unui laser în timp (figura 51).

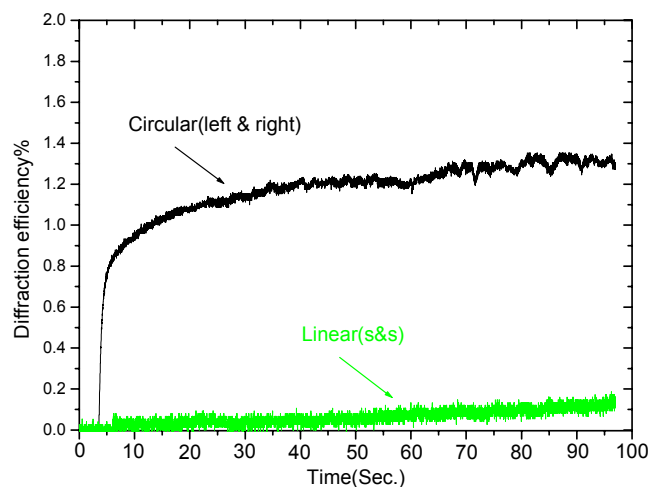


Figura 51. Variația eficienței de difracție în timp

In figura 52 este prezentata imaginea AFM pentru 10 perechi de filme depuse pe substrat de sticla, folosind solutii de PAH/M-DR₁. Se poate observa ca suprafata filmelor nu este neteda, prezentand un aspect de "munte – vale".

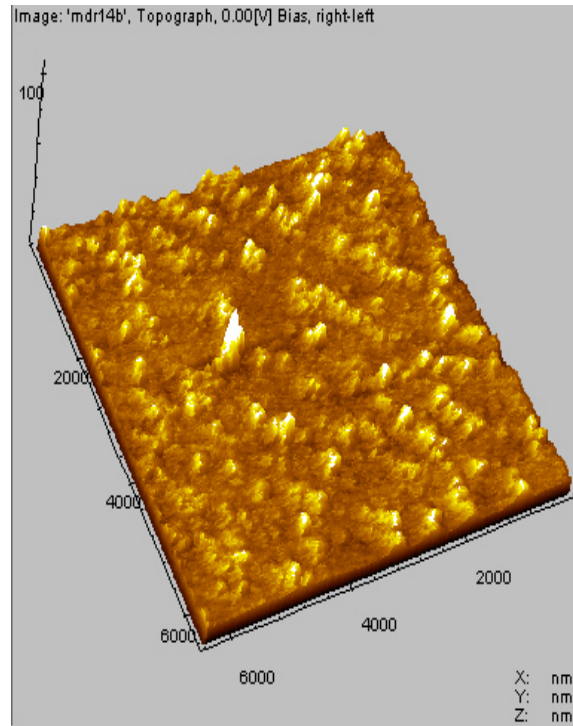


Figura 52. Imaginea 3D a 10 perechi de filme, pe baza de PAH/M-DR₁

Figurile 53 a) si b) arata imaginile AFM ale filmelor pe baza de PAH/M-DR₁ dupa expunere la iradiere cu o raza de laser pe baza de argon, in vederea modularii acestora. Aceste figuri reprezinta imaginile tipice ale grilei in relief inscrisa pe suprafata filmelor, cu o modulare in adancime de 8 nm.

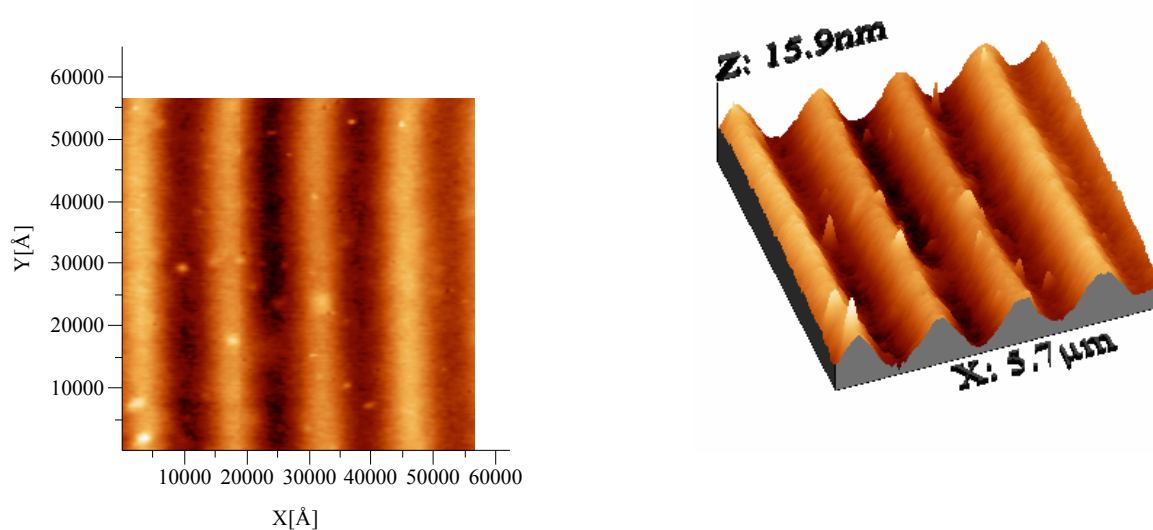


Figura 53. a) Imaginea 2D AFM a suprafeței obținute după iradiere; b) Imaginea 3D AFM a suprafeței obținute după iradiere.

Desigur ca acest studiu nu este complet, deoarece raman de explorat foarte multi parametri. Astfel, se poate studia influenta cresterii numarului de straturi asupra modularii suprafeței; influenta utilizarii unui alt partener cationic asupra efectului de modulare; influenta cresterii duratei de iradiere; posibila utilizare a unui compus cu masa moleculara mica care sa contina o grupa azo.

Aceste rezultate arata ca este posibil sa se obtina multistraturi sensibile la iradiatia luminoasa, prin controlul grosimii filmelor si organizarii macromoleculelor care poseda proprietati ce pot fi utile pentru noi aplicatii optice.

5.2. Proprietati optice neliniare

Generarea celei de a doua armonice - *Second Harmonic Generation* (SHG) – utilizand materiale polimere constituie una dintre proprietatile optice neliniare (*Nonlinear Optical Properties* - NLO) foarte mult studiată de către diverse grupuri de cercetatori. Acest efect are loc atunci când grupele cromofore sunt aranjate într-un plan lipsit de centru de simetrie - non-centrosimetric. Procesul de generare a celei de a doua armonice constă în absorbția de lumină de către o moleculă, excitarea acesteia și apoi relaxarea prin emiterea de lumină a cărei lungime de undă este de două ori mai scurtă decât a razei incidente (figura 54).

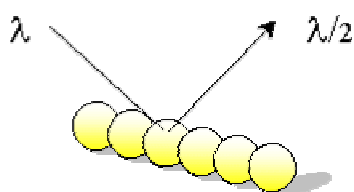


Figura 54. Reprezentarea schematică a generării celei de a doua armonice. Intensitatea și polarizarea semnalului SHG dau informații cu privire la structura moleculei, orientarea la interfață și interacția intermoleculară cu suprafața stratului molecular.

Numeroase lucrări de specialitate au fost dedicate obținerii filmelor cu proprietăți NLO. Metodele de obținere a filmelor NLO includ următoarele metode: Langmuir Blodgett (LB), slefuirea în câmp electric, spin coating, imprastiere (*casting*) de polimer pe suprafața apei și tehnici de auto-asamblare [287-289]. De asemenea, depunerea de filme prin interacții electrostatice este o metodă destul de des folosită pentru obținerea de multistraturi pe baza de poliioni ce conțin cromofori cu interesante proprietăți NLO [290-292]. Pentru materialele NLO susceptibilitatea de ordinul doi, $\chi^{(2)}$, reprezintă un parametru important, al cărui ordin de mărime este determinat de ordonarea non-centrosimetrică.

În acest studiu, polimerul nou sintetizat pe baza de copolimer M modificat cu DR₁ a fost transformat în sarea de sodiu a formei acide, solubilă în apă. Aceasta, mai departe, a fost utilizată pentru construirea de filme subțiri prin auto-asamblare cu un partener cationic, PAH. Cinetica creșterii multistraturilor a fost studiată prin spectroscopie UV-Vis și înregistrarea semnalului SHG. Astfel, după tratarea în prealabil a substraturilor, s-au depus filme subțiri în număr variind de la 1 la 10, după care s-a studiat variația semnalului SHG cu numărul de filme.

Măsurarea efectului SHG s-a efectuat folosind o schemă experimentală de laborator, prezentată în figura 55. Lumina polarizată p (perpendiculară pe planul de incidență) sau s (în

afara planului de incidenta) provenita de la un laser Nd:YAG la o lungime de unda 1064 nm (cu o durata a pulsului de 25 ns, cu o rata de repetitie de 10 Hz, energia pulsului fiind de 1.6 mJ) a fost focalizata pe proba printr-o lentila de sticla (L1 – 10 cm lungimea de focalizare) producand un spot de aproximativ 50 μm .

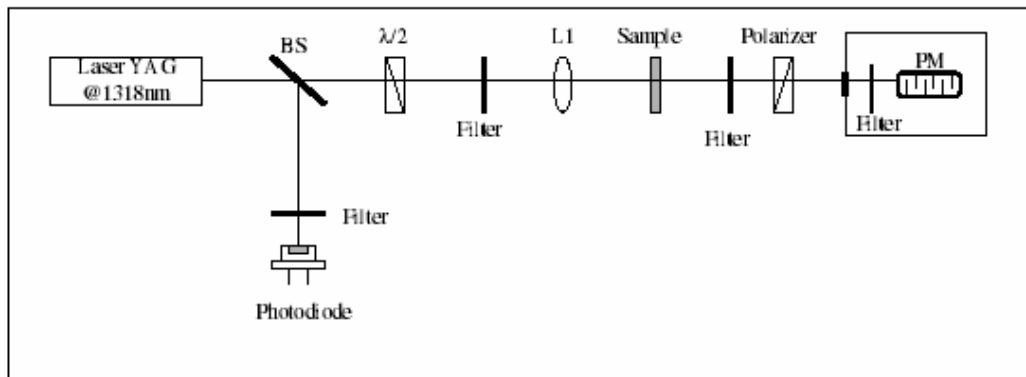


Figura 55. Schema experimentală de laborator pentru măsurarea efectului de SHG

Polarizarea razei fundamentale a fost selectată cu ajutorul unei plăci de o jumătate de undă ($\lambda/2$). Componenta de polarizare p- sau s- a radiației transmise a fost detectată de un fotomultiplicator (PM) și înregistrată de un osciloscop digital (Tektronix TDS-3034) controlat de un calculator. Proba a fost depusă pe un suport, care se rotește controlat de un calculator, în vederea varierii unghiului de incidentă a razei fundamentale. Semnalele SHG au fost înregistrate la valori diferite ale unghiului de incidentă, variind de la -60° la $+60^\circ$. Energia razei incidente a fost monitorizată de o fotodiodă pe baza de InGaAs, calibrată anterior pentru acest experiment. Generarea optică a celei de a doua armonici a fost observată din filmele preparate utilizând M-DR₁ și PAH.

În figura 56 se prezintă dependența semnalului SHG obținut pentru 5 perechi de filme de unghiul de polarizare a razei fundamentale. Se observă “amprenta” unui film isotropic cu o simetrie inversată [293].

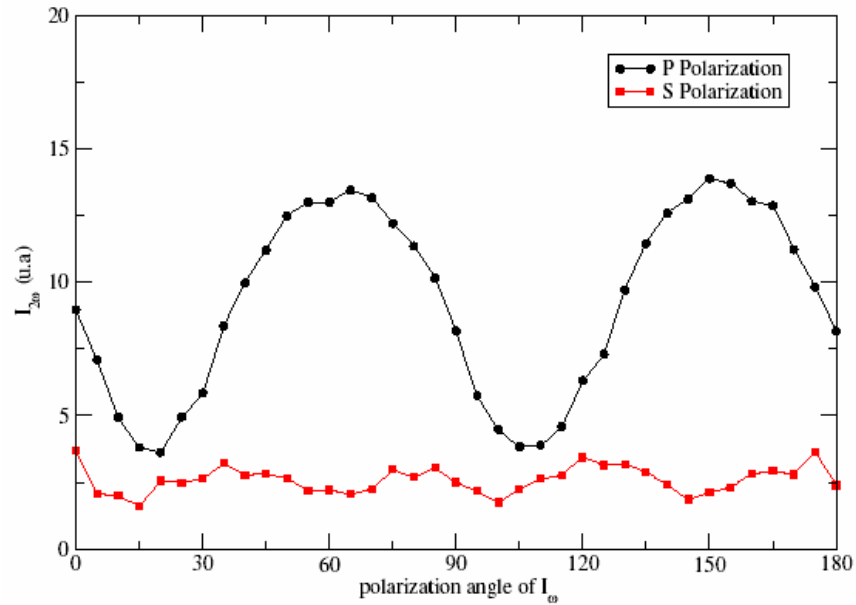


Figura 56. Intensitatea semnalului SHG functie de polarizarea razei fundamentale (pentru polarizarea s- in afara planului de incidenta si p - perpendicular pe planul de incidenta)

Figura 57 arata dependentia semnalului emis de 7 perechi de filme M-DR₁/PAH functie de unghiul de incidenta pentru lumina polarizata p.

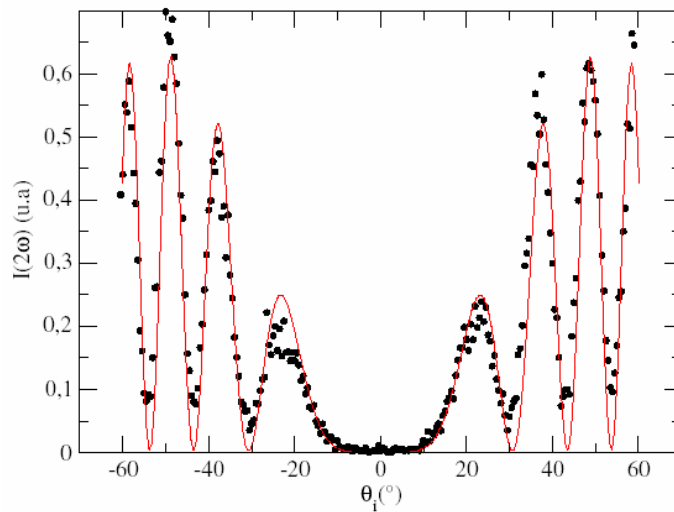


Figura 57. Variatia raspunsului efectului SHG a substratului ce contine 7 filme M-DR₁ in functie de unghiul de incidenta a razei fundamentale

Prin compararea curbei practice cu cea obtinuta in urma crearii unui model teoretic (curba de culoare rosie) [160] se poate determina hiperpolarizabilitatea β a cromoforilor DR₁ continuti

de polimer și media unghiurilor de inclinare ϕ a moleculelor față de normal (poziție verticală, perpendiculară pe substrat).

Variația semnalului SHG cu unghiul de incidență reprezintă așa numitul efect *Maker fringes*, care se datorează interferențelor dintre amplitudinile semnalelor celei de a doua armonice, generate de ambele părți ale substratului. Această variație este o măsură cantitativă a parametrului de orientare a cromoforului. Dispariția semnalului SHG la unghiul de incidență 0 arată că, în medie, parametrul de orientare este situat perpendicular pe film. După depunerea primului strat de polimer ce conține DR₁ s-a observat clar orientarea preferențială a grupelor active NLO pe substrat. În următoarea treaptă de adsorbție a polianionului (M-DR₁) peste polimer (PAH), cantitatea de cromofor orientat a crescut. Măsurând efectul SHG după fiecare depunere de straturi din soluția ce conține M-DR₁, s-a constatat că acesta crește cu numărul de straturi până la 5 straturi, după care adăugarea de filme pe baza de polimer ce conține cromofor duce la scăderea efectului, deci sistemul începe să piardă din orientarea cromoforului (figura 58). Semnalul SHG începe să scadă după cel de al 5-lea film, indicând o erodare a gradului de orientare non-centrosimetrică pentru întregul ansamblu de filme.

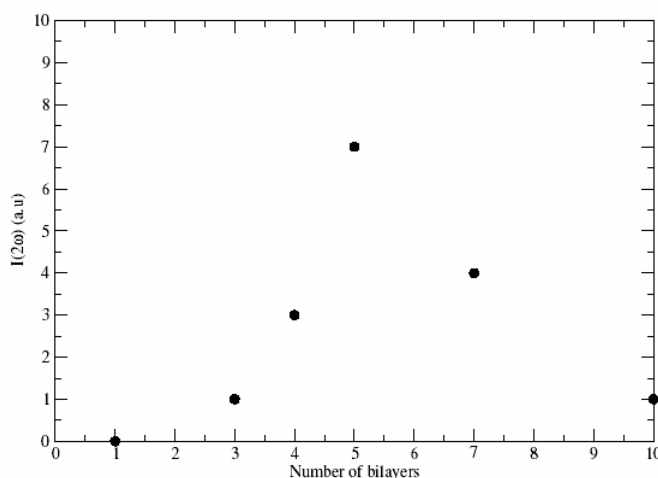


Figura 58. Dependența semnalului SHG de numărul de filme depuse pe substrat

Această comportare de pierdere a orientării cromoforului în multistraturi cu creșterea numărului de filme a fost observată și de către alți autori [294-296].

Pentru evitarea deteriorării intensității efectului SHG în cazul filmelor mai groase au fost propuse și testate diferite tehnici ca de exemplu: utilizarea unor polielectroliti cu o

concentratie mai mare in grupe active NLO [297] sau utilizarea ciclodextrinei sub forma de cusca pentru cromofor [298].

In concluzie, dezvoltarea metodelor rationale pentru a obtine si stabiliza orientarea grupelor functionale ramane in continuare o sarcina serioasa pentru cercetatori. Aceste multistraturi subtiri orientate pot avea un impact considerabil asupra imbunatatirii eficientei celulelor solare pe baza de polimer [299]. De asemenea masurarea efectului SHG constituie un important mijloc de demonstrare a organizarii moleculelor.

5.3. Aplicatii electronice: Diode electroluminescente (LED-uri)

Interesul pentru materialele organice electroluminescente si realizarea de componente noi nu este deloc recent, datand din anii '60 [300]. Capacitatea unor materiale active de a fi semi-conductoare organice a fost demonstrata cu succes pentru utilizarea acestora ca elemente fotoconductoare in xerografie (fotocopitoare). De asemenea, capacitatea polimerilor semi-conductori de a forma filme, observata la inceputul anilor '70, a permis fabricarea unei mari varietati de componente semi-conductoare, in principal de diode pe baza de filme de polimer dispuse intre doi electrozi metalici.

Nici un progres semnificativ nu a fost inregistrat pana in anii '80, cand cateva rezultate au demonstrat interesul justificat pentru utilizarea materialelor polimere in electronica. Astfel, in 1985, Tang si Van Slyke de la compania Xerox au produs primele diode electroluminescente organice (LED) constituite dintr-un singur strat de material organic evaporat sub vid, cu randamente mici (10^{-4} % fotoni colectati pe electron injectat) [301]. Aparitia de tipuri noi de LED-uri constituite din doua straturi de material organic evaporat sub vid a permis obtinerea de structuri electronice cu randamente mai ridicate si cu o durata de functionare de ordinul a 50000 ore [302]. Aceste structuri electronice necesita sublimare sub vid (10^{-6} Torr), operatie dificila si cu un cost ridicat.

Inlocuirea materialelor anorganice cu materiale organice a adus cateva avantaje importante obtinerii de LED-uri. Un avantaj este cel al costului relativ redus al LED-urilor pe baza de materiale organice. De asemenea, numeroase grupuri de cercetatori au studiat obtinerea de noi materiale polimere care sa permita realizarea de diode electroluminescente organice pentru care materialul activ nu este depus prin sublimare sub vid. Astfel, a aparut o noua orientare catre sinteza de polimeri electroluminescenti care pot forma filme subtiri prin centrifugare (spin-coating). In 1990 la Cambridge a fost obtinut primul LED pe baza de poli(fenilen-vinilen) (PPV). Prin utilizarea de electrozi de injectie din calciu (care impune lucrul in atmosfera de argon sau de azot), randamentul a crescut la 5% [303]. La ora actuala este posibila fabricarea de LED-uri emitatoare de lumina in tot spectrul de radiatii vizibil cu o luminozitate ridicata ($>10^4$ cd/m² pentru dispozitivele cele mai performante).

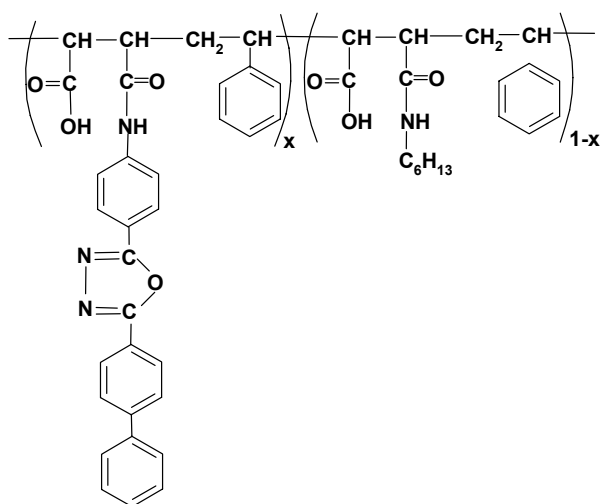
Din punct de vedere electric, marea majoritate a materialelor organice sunt materiale izolatoare, utilizate in industria electronica si electrica sub diferite forme: condensatori dielectricsi, parti izolante pentru cablurile de inalta tensiune, si altele. O parte dintre materialele organice prezinta proprietatile electronice ale metalelor conductoare sau

semiconductoare. In general, un material este izolant deoarece electronii de valenta sunt cuplati doi cate doi, neavand posibilitatea de a se deplasa, atomii vecini fiind legati prin legaturi stabile, simple de tip σ . Proprietatile conductoare sau semiconductoare ale materialelor organice sunt datorate prezentei orbitalilor π in cazul hibridizarii sp^2 , a caror electroni sunt delocalizati.

Electroluminescenta este un fenomen complex care poate fi descris succint ca fiind rezultatul recombinarii a doi purtatori de sarcina de semne opuse, injectati intr-un material organic pentru a forma o stare neutra excitata. Aceasta stare excitata trece in stare neexcitata prin emiterea unui foton. Un material organic electroluminescent este deci un material in care purtatorii de sarcina joaca un rol activ, motiv pentru care acesta trebuie sa fie un material semiconductor. Recombinarea electronilor (purtatori de sarcina negativa) si a golurilor (purtatori de sarcina pozitiva) pentru formarea unei stari neutre excitate (denumita exciton) are o mare importanta, deoarece aceasta este etapa in care are loc emisia de lumina intr-o dioda electroluminescenta.

O dioda electroluminescenta este caracterizata de spectrul de lumina emisa, de tensiunea la care are loc emisia de lumina si de randament.

In acest subcapitol se vor prezenta rezultatele obtinute prin utilizarea copolimerului S modificat cu derivatul de oxadiazol (sinteza a fost prezentata in subcapitolul 4.2.3.2.) in fabricarea unor LED-uri.



Schema 19. Structura chimica a copolimerului S modificat cu derivatul de oxadiazol

Structura diodelor electroluminescente obtinute in acest studiu este cea a unei diode clasice constituita din 4 straturi distincte, fiecare avand rolul sau specific. Reprezentarea

diodei cu un singur strat de polimer conform figurii 77 permite intelegerea rolului fiecarui strat si functionarea acesteia.

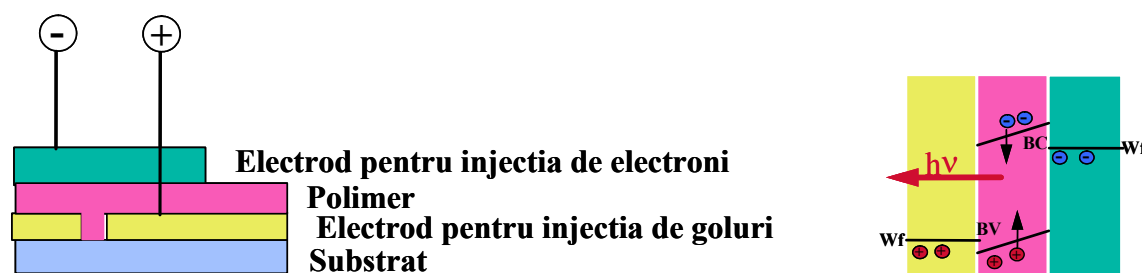


Figura 59. Reprezentarea grafica a unei diode cu un singur strat de polimer

Asa cum se observa, LED-ul este constituit din urmatoarele straturi:

- un substrat de sticla;
- un electrod prin care are loc injectia (introducerea) de goluri, deasupra pe suprafata substratului; acesta este realizat din oxid de indiu si staniu; pe suprafata acestuia s-a deasupra un film gros de poli[3,4-(etilendioxi)tiofen]/polistirensulfonat (PEDT:PSS) pentru a evita scurtcircuitarea electrodului;
- polimerul a fost deasupra prin centrifugare (*spin coating*) pe suprafata acestui electrod utilizand solutia copolimerului S modificat cu derivatul de oxadiazol in cloroform;
- in final, un electrod de injectie a electronilor constituit din aluminiu, de 60-80 nm grosime, a fost evaporat pe suprafata filmului de polimer.

Suprafetele active ale LED-urilor au fost de aproximativ 4 mm².

Daca o tensiune exterioara este aplicata intre cei doi electrozi, atunci prin anod sunt injectate golurile, iar prin catod sunt injectati electronii, in stratul organic. In prezenta unui camp electric purtatorii de sarcina se deplaseaza spre stratul organic activ, iar atunci cand ating electrodul de semn opus sunt descarcati fara a emite radiatii. Daca un gol si un electron se intalnesc in miscarea lor lenta prin stratul organic are loc formarea unor stari excitate, asa numite excitoni. Aceste stari excitate se pot relaxa prin emiterea de radiatii (fluorescenta) sau emiterea de lumina (electroluminescenta). Detalii privind modul de generare a EL utilizand materiale organice se gasesc in referinta [304].

Dupa prepararea LED-urilor in modul prezentat mai inainte, s-au facut masuratori de electroluminescenta (EL) si de fotoluminescenta (PL). Spectrele de EL si PL au fost masurate utilizand un spectrofluorimetru fabricat in laborator prevazut cu un sistem de detectare a unui foton (SPEX, RCA C31034 fotomultiplicator). LED-urile au fost alimentate de la o sursa Keithley 237, care serveste in acelasi timp si pentru inregistrarea curentului produs de proba.

Spectrele PL au fost inregistrate perpendicular pe suprafata probei, unghiul de incidenta a razei de excitare fiind de 30° in raport cu suprafata probei. O lampa de 300 W pe baza de Xenon (Oriel) a fost utilizata ca sursa de excitare.

Caracteristicile curent-tensiune si iluminare-tensiune au fost inregistrate simultan utilizand o sursa Keithley 237 si o fotodioda pe baza de siliciu prevazuta cu un amplificator (EG&G HUV-4000B) pentru detectarea luminii totale emise. Semnalul in volti emis de fotodioda a fost inregistrat cu un multimetru 34401A Hewlett Packard. Caracteristicile LED-urilor au fost masurate intr-o camera sub vid pentru a preveni degradarea electrozilor. Masuratorile de absorbtie si de fotoluminescenta au fost facute in conditii de laborator.

Astfel, au fost studiate proprietatile electrice ale diodelor electroluminescente cu un singur strat ITO/polimer/Al, folosind ca polimer probele prezentate in tabelul 6 din subcapitolul 4.2.3.2. In figura 60 este prezentata dependenta curentului obtinut de campul electric aplicat. Se observa clar ca intensitatea curentului obtinut depinde de continutul in unitati de oxadiazol al copolimerului S.

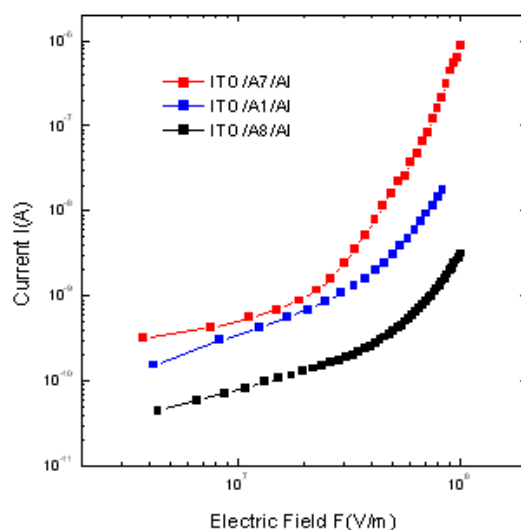


Figura 60. Caracteristicile curent - camp electric pentru ITO/A8/Al (curba de culoare neagra – 0% continut in oxadiazol), ITO/A1/Al (curba de culoare albastra – 0,1% moli oxadiazol), ITO/A7/Al (curba de culoare rosie – 1,22% moli oxadiazol).

In comparatie cu dioda ITO/A8/Al (0% continut in oxadiazol), in dioda ITO/A1/Al (0,1% moli oxadiazol) s-a masurat un curent de o intensitate cu un ordin de marime mai mare, iar in dioda ITO/A7/Al (0,1% moli oxadiazol) s-a inregistrat un curent cu doua ordine de marime

mai mare. De asemenea forma curbelor caracteristicilor electrice indica faptul ca proprietatile de transport si de injectie ale diodelor sunt modificate.

Un alt experiment utilizand copolimerul S modificat cu oxadiazol a constat in obtinerea de LED-uri pe baza de amestec al acestui polimer cu un polimer pe baza de fluoren, poli(9,9-dihexadecilfluoren-2,7-diil) (SPFC16).

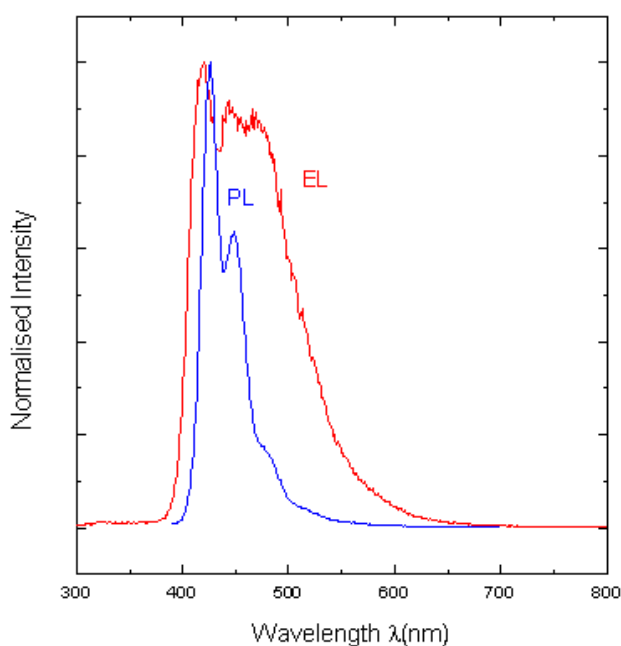
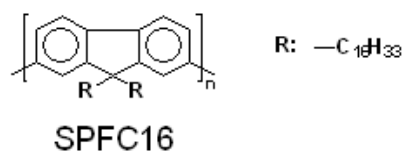


Figura 61. Spectrele de fotoluminescenta si de electroluminescenta ale LED-ului fabricat cu amestec de polimer A7 si SPFC16, ITO/ PEDT:PSS/ A7 + SPFC16/Al

In figura 61 sunt prezentate spectrele de PL si EL ale diodei ITO/PEDT:PSS/ A7 + SPFC16/Al, emitatoare de lumina albastra. In comparatie cu LED-ul fabricat utilizand numai polimer SPFC16 [305], prin utilizarea amestecului cu polimer A7 s-a imbunatatit atat eficienta cat si stabilitatea EL.

Aceste rezultate probeaza eficienta utilizarii materialelor polimere pe baza de copolimeri maleici functionalizati cu grupe de oxadiazol in fabricarea diodelor electroluminescente de culoare albastra, atat in amestec (*blend*) cat si pure. Atat sinteza cat si utilizarea copolimerului modificat in obtinerea de LED-uri au constituit subiectul unei publicatii stiintifice [306].

5.4. Aplicatii in celule solare fotovoltaice

Celulele solare fotovoltaice reprezinta un domeniu important pentru dezvoltarea si progresul resurselor de energie reciclabila la pret relativ redus. Progresele inregistrate in ultimii ani prin utilizarea de mono-cristale organice, multistraturi de filme subtiri sau retele interpenetrante au permis cresterea randamentului de conversie al celulelor solare organice. In acest fel, celulele solare organice pot fi considerate o alternativa competitiva a variatelor forme de celule solare pe baza de siliciu. Intr-adevar, in ultimii ani s-a observat un salt semnificativ al randamentului de conversie al celulelor solare fotovoltaice: de la 1%, randament obtinut acum aproape 20 de ani [307], la 5%, randament obtinut in urma cu cativa ani [308]. In perspectiva, pe o scara a timpului de 5 ani, eficienta celulelor solare ar trebui sa depaseasca 10%. Incercarea de a inlocui celulele solare fotovoltaice pe baza de siliciu se bazeaza pe ideea dezvoltarii de noi tehnologii bazate pe materiale favorabile pentru mediul inconjurator si disponibile in cantitate nelimitata. Materialele polimere indeplinesc aceasta cerinta. Se pare ca in zilele noastre acest obiectiv a devenit fezabil in acelasi mod ca si dezvoltarea dispozitivelor organice eficiente din industria electronica.

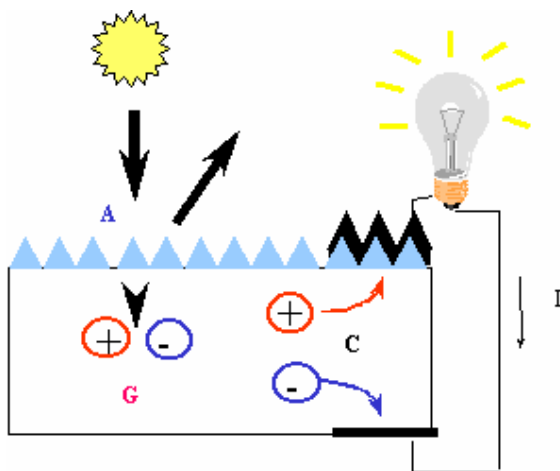


Figura 62. Procesul de obtinere a efectului fotovoltaic: absorptia fotonilor (A), generarea de purtatori de sarcina (G), transportul si colectarea purtatorilor de sarcina (C)

Producerea de energie electrica utilizand lumina solara este rezultatul unui proces in lant (figura 62) care are loc in urmatoarele etape: lumina solara este absorbita in interiorul dispozitivului (*device*) (A); are loc generarea purtatorilor de sarcina electron – gol, prin disocierea excitonului (starea neutra rezultata in urma excitarii cu lumina a moleculelor) (G); transportul si colectarea purtatorilor de sarcina (electronii la anod si golurile la catod). Aceste fenomene pot fi insotite de o serie de alte efecte care influenteaza functionarea celulei solare.

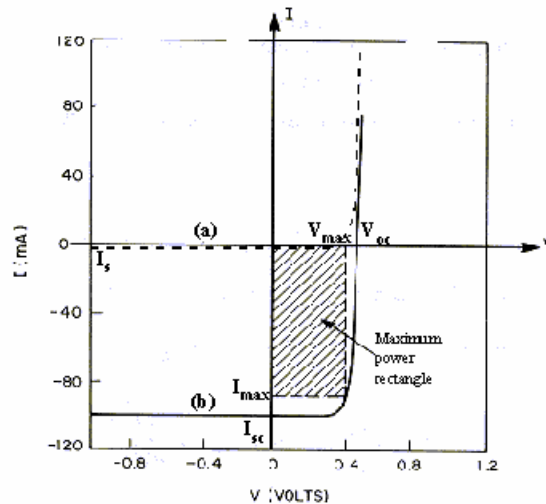


Figura 63. Caracteristicile curent – tensiune ale unei celule solare ideale:

(a)- in intuneric; (b)- sub iluminare

Prin masurarea caracteristicilor curent-tensiune a unei celule solare, in conditii de intuneric si de lumina se pot evalua performantele fotovoltaice cat si comportarea electrica ale acesteia [309]. Principalele caracteristici ale unei celule solare fotovoltaice sunt (figura 63):

- curentul de scurt circuit I_{sc} care trece prin celula la o tensiune aplicata egala cu zero si care depinde de intensitatea de iluminare G . Purtatorii de sarcina se deplaseaza sub o diferenta de potential in general egala cu V_{oc} ;
- tensiunea de circuit deschis care se masoara atunci cand curentul in celula este zero;
- valorile curentului maxim I_{max} si a tensiunii maxime V_{max} sunt valorile pentru care puterea electrica eliberata de celula este maxima P_{max} ;
- factorul de forma (de umplere) FF este raportul dintre puterea maxima si produsul valorilor circuitului scurt si deschis:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

- sub lumina monocromatica la o anumita lungime de unda λ , randamentul generarii de electroni pe fiecare foton incident se defineste ca randamentul cuantic extern (*Internal Photon to Current Efficiency - ICPE*) si care se calculeaza cu ajutorul relatiei:

$$IPCE = 1,24 \times \frac{J_{sc}}{G \times \lambda}$$

in care J_{sc} este densitatea curentului de scurt - circuit, $A \cdot cm^{-2}$; G este intensitatea de iluminare in $W \cdot cm^{-2}$ si λ este lungimea de unda in μm . ICPE este un parametru masurat al spectrului fotovoltaic.

Randamentul fotovoltaic extern η este definit ca raportul dintre puterea electrica maxima obtinuta si produsul intensitatii de iluminare G si al suprafetei celulei fotovoltaice S :

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \times G}$$

De cele mai multe ori acest randament este exprimat in procente. Acest randament este un parametru cheie in ceea ce priveste productivitatea, eficienta unei celule solare fotovoltaice care trebuie determinat cu foarte mare atentie si nu trebuie confundat cu ICPE [310].

In acest subcapitol s-a incercat studierea eficientei celulelor solare fotovoltaice obtinute din compusi pe baza de noi derivati de fulerena, sintetizati in aceasta lucrare. Astfel s-au studiat proprietatile fotovoltaice ale derivatului de fulerena prezentat in subcapitolul 4.2.4. De asemenea s-au masurat si caracteristicile unei celule solare realizate cu polimeri solubili in apa, unul dintre polimeri fiind copolimerul anhidrida maleica- acetat de vinil cu grupe pendante de fulerena[60]. Un model al unei celule solare fotovoltaice care a fost utilizat in acest studiu este prezentat in figura 64.

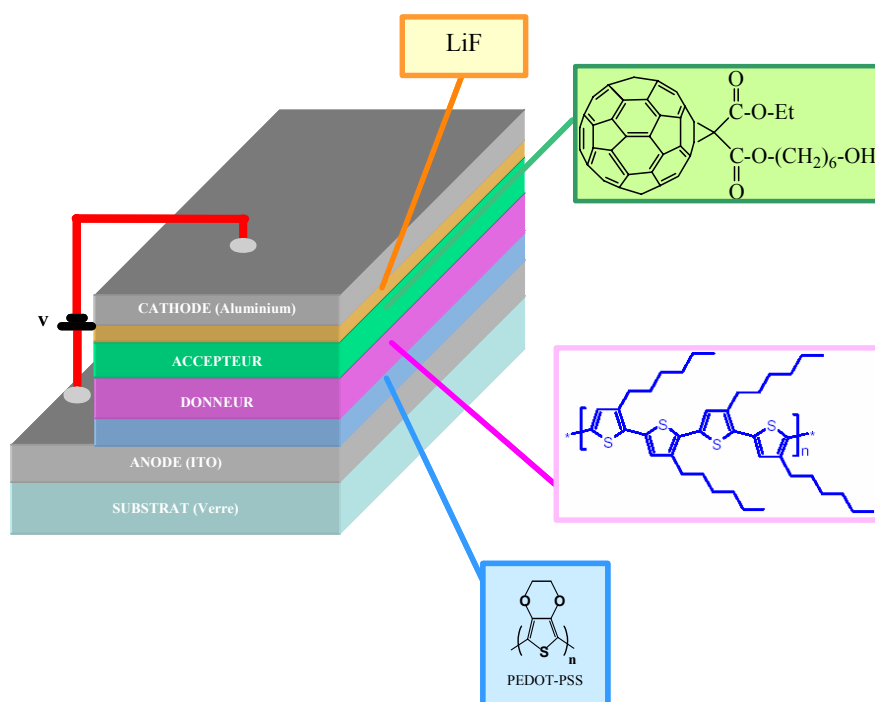


Figura 64. Structura unei celule solare (p-n), ITO/PEDOT-PSS/P3HT/7-C₆₀/LiF/Al

In acest caz s-a utilizat noul derivat de fulerena, derivatul 7, ca acceptor de electroni, iar ca donor de electroni, poli(hexiltiofen) (P3HT) . Amestecul acestora, in proportie de 4:1, in o-diclorobenzen ca solvent, a fost utilizat pentru obtinerea unor filme subtiri prin centrifugare

(*spin coating*), depuse pe suport de ITO. După uscare și menținere timp de aproximativ 30 minute într-o etuvă la temperatura de *cca* 80°C, substratele astfel pregătite au fost introduse într-o incintă în care se lucrează sub atmosferă de argon denumită generic *glove box*. În această incintă se găsește unitatea de evaporare a compusilor cu masă moleculară mică cât și a electrozilor (figura 65).



Figura 65. Incintă sub atmosferă de argon ce conține unitatea de evaporare

O celulă solară fotovoltaică fabricată în acest fel este prezentată în figura 66.



Figura 66. Model de celulă solară fotovoltaică

Caracteristicile curent – tensiune ale unei celule solare cu structură ITO/PEDOT/P3HT:Derivat 7/LiF/Al sunt prezentate în figura 67.

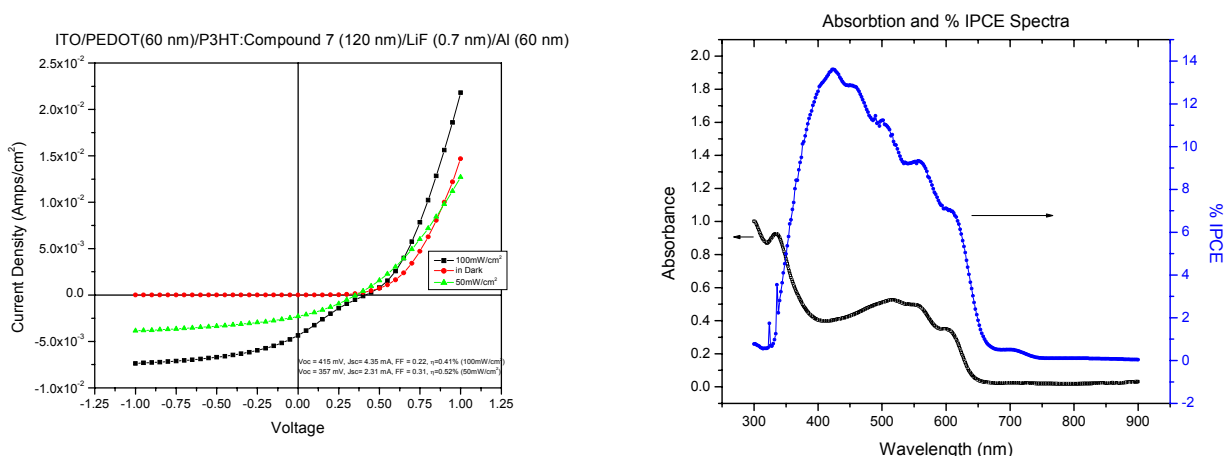


Figura 67. Caracteristicile curent – tensiune ale unei celule solare fotovoltaice utilizand ITO/PEDOT/P3HT:Derivat 7/LiF/Al. In figura alaturata sunt prezentate spectrele de absorptie si IPCE ale celulei.

In tabelul 9 sunt prezentate valorile caracteristicilor celulei solare fabricata utilizand amestec P3HT : Derivat 7 = 1 : 4. Ca donor de electroni s-a incercat un alt polimer si anume: poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinilen (MEH-PPV). Comparatia dintre valorile caracteristicilor celor doua tipuri de celule solare este data in tabelul 9.

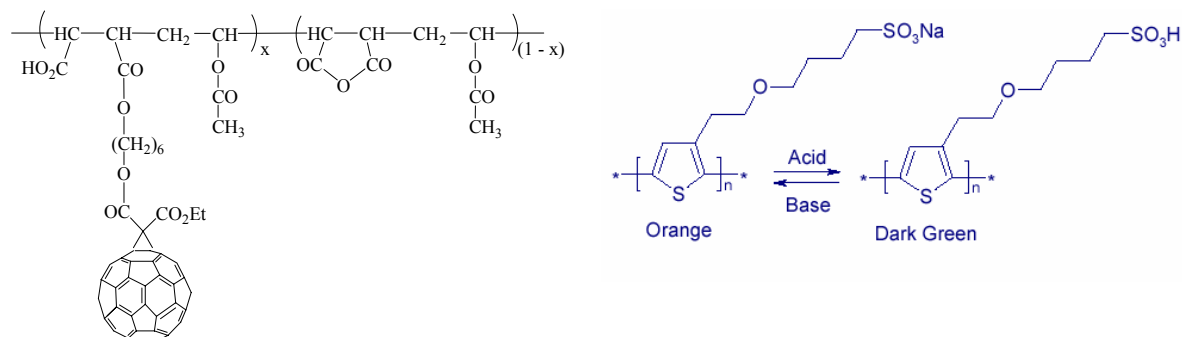
| Amestec | Voc (mV) | Jsc (mA/cm ²) | F.F | Eficienta (%) | IPCE (%) |
|--------------------|----------|---------------------------|------|---------------|----------|
| P3HT:Derivat 7 | 415 | 4.35 | 0.22 | 0.41 | 13.6 |
| MEH-PPV: Derivat 7 | 550 | 0.43 | 0.33 | 0.07 | - |

Tabelul 9. Valorile caracteristicilor celor doua tipuri de celule solare ITO/PEDOT/P3HT:Derivat 7/LiF/Al si ITO/PEDOT/MEH-PPV:Derivat 7/LiF/Al.

Asa cum se observa din datele prezentate in tabelul 9 amestecul dintre derivatul 7 si P3HT prezinta proprietati fotovoltaice mai performante decat amestecul dintre derivatul 7 si MEH-PPV. De asemenea, aceste celule necesita o optimizare a diferitilor parametri (tipuri diferite de donori de electroni, solvent, temperatura si timp de mentinere sub incalzire, tipuri diferite de electrozi, s. a.) in vederea imbunatatirii eficientei fotovoltaice.

Un alt experiment a constat in masurarea proprietatile fotovoltaice ale copolimerului anhidrida maleica - acetat de vinil functionalizat cu derivatul 7. Dupa hidroliza ciclurilor de

anhidrida maleica ramase nereactionate si neutralizarea grupelor de acid carboxilic, solutia apoasa a sarii de sodiu a formei acide a copolimerului a fost folosita ca acceptor de electroni in amestec cu poli[(2-(3-tienil)etoxi-4-butilsulfonat de sodiu] (P3EBT), ca donator de electroni (schema 20).



Schema 20. Structura chimica a donatorului si a acceptorului de electroni folositi in solutie apoasa pentru construirea unei celule solare

Caracteristicile curent – tensiune ale acestei celule sunt prezentate in figura 68. Se observa ca celula prezinta un efect fotoconducitiv si nu un efect pur fotovoltaic datorita, probabil, unui transfer de sarcina neeficient. Cu toate acestea, rezultatele sunt promitatoare datorita faptului ca raportul de rectificarea al diodei este important, mai mare decat 5 intre + si – 1V.

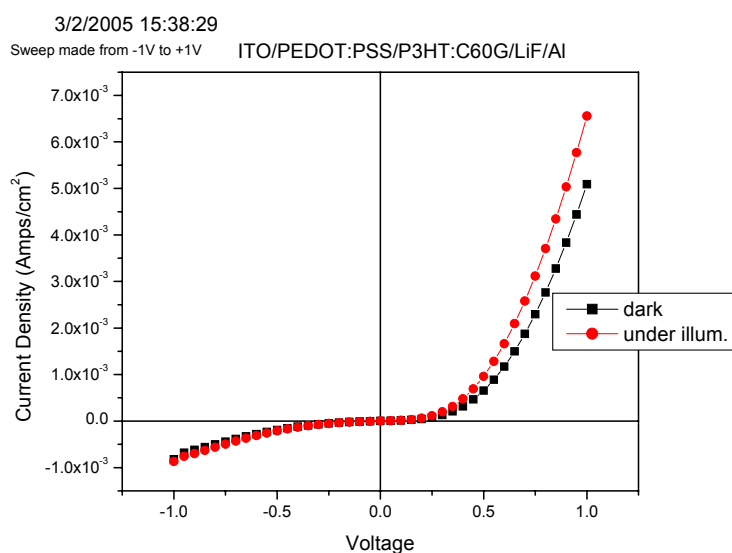


Figura 68. Caracteristicile curent – tensiune ale celulei cu structura ITO/PEDOT:PSS// P3EBT:C₆₀-(MA-VA)/LiF/Al

Dupa informatiile pe care le detinem, aceasta este una dintre primele incercari de realizare a unei celule solare utilizand amestecuri de polimeri solubili in apa. In literatura de specialitate au fost gasite numai cateva exemple de celule solare fotovoltaice utilizand

materiale solubile in apa, dar asamblarea finala a celulei s-a realizat cu ajutorul tehnicii de depunere strat cu strat (LbL) [143, 144]. In perspectiva, urmeaza ca performantele acestor celule solare fotovoltaice sa fie imbunatatite fie prin schimbarea unor parametri fie prin schimbarea tehnicii de realizare a celulei solare.

In incheiere, mentionam ca o parte dintre rezultatele obtinute in aceasta lucrare au fost:

- publicate in reviste de specialitate internationale [129, 190, 206b, 306] si nationale [311, 312] sau in volume de proceedings [313-316];
- comunicate la manifestari stiintifice de prestigiu internationale si nationale [317-327] ;
- valorificate in proiecte de cercetare cu finantare externa sau pe plan national: un proiect bilateral de tip Brancusi si patru proiecte nationale [328-334].

6. CONCLUZII si PERSPECTIVE

Teza de doctorat «*Polielectroliti pe baza de copolimeri maleici*» se inscrie in domeniul materialelor multifunctionale cu aplicatii in nanotehnologii si opto-electronica. Lucrarea este structurata in cinci capitole si anume:

1. Introducere
2. Date de literatura
3. Materiale, metode si tehnici de lucru utilizate
4. Rezultate originale
5. Proprietati electro – optice si aplicatii.

Teza cuprinde, de asemenea, un capitol de concluzii si bibliografia aferenta.

Concluziile desprinse din partea introductiva si din analiza datelor de literatura sunt:

1. Lucrarea de fata a debutat printr-o introducere in domeniul polielectrolitilor, cu prezentarea principalelor proprietati si aplicatii ale acestora. Una dintre aplicatiile cele mai noi si promitatoare ale polielectrolitilor este auto-organizarea acestora cu formarea de structuri care pot fi utilizate in domeniul de varf al nanotehnologiilor. Obiectivul tezei si justificarea alegerii subiectului au fost de asemenea prezentate in capitolul introductiv.
2. A fost realizat un studiu de literatura privind sinteza copolimerilor anhidridei maleice cu prezentarea principalelor proprietati ale procesului de copolimerizare alternanta, caracteristic anhidridei maleice.
3. Analiza si caracterizarea copolimerilor maleici include: i) determinarea compozitiei (analiza chimica elementala, metode electrochimice sau spectroscopice); ii) determinarea masei moleculare (osmometrie, difuzia luminii sau vascozimetrie) si a distributiei masei moleculare (cromatografia de excludere sterica); iii) comportarea in solutie apoasa a copolimerilor acidului maleic.
4. Studiul bibliografic contine o trecere in revista a principalelor reactii chimice la care participa copolimerii anhidridei maleice si a unor exemple de actualitate din literatura de specialitate. Ciclul anhidridic ofera posibilitatea obtinerii a numerosi derivati prin reactii chimice efectuate in conditii blande (temperaturi joase, fara catalizatori), evitandu-se astfel o impurificare nedorita. Aceste reactii prezinta interes si deoarece concomitent cu deschiderea ciclului anhidridic apare si o grupare carboxilica care genereaza hidrosolubilitatea sau hidrofilia produselor finale.

5. Copolimerii anhidridei maleice isi gasesc aplicatii ca adezivi, agenti pentru acoperiri, aditivi pentru cosmetice, dispersanti/emulgatori, agenti de tratare pentru piei, aditivi pentru mase plastice, rasini schimbatoare de ioni, componentii pentru membrane, aditivi pentru detergenti, agenti pentru ameliorarea structurii solurilor. In ultimii ani se remarca noi aplicatii in domeniile opto-electronic, farmaceutic si biomedical. Copolimerii AM sunt practic netoxici, cu conditia unei purificari avansate care sa inlature urmele de monomeri si auxiliari de polimerizare. Inca din anii '70 copolimeri pe baza de anhidrida maleica s-au dovedit a fi buni candidati pentru inhibarea unor sisteme biologice cum ar fi: enzime, tumori, bacterii si virusi.

6. Depunerea strat cu strat (*Layer-by-Layer Deposition - LbL*) reprezinta o tehnica de obtinere a structurilor controlate la nivel supramolecular pe baza de polielectroliti. In principiu, un film obtinut prin LbL reprezinta o structura multistrat, stabilizata prin interactii de natura electrostatica sau alte tipuri de forte de atractie. O serie de avantaje ca simplitatea, usurinta si versatilitatea, au facut ca aceasta tehnica sa cunoasca foarte multe aplicatii in optica si electronica, pentru fabricarea de LED-uri, filme anti-reflectie, acoperiri pentru obtinerea de senzori si nanoreactoare. Din aceste motive si nu numai, tehnica LbL s-a dezvoltat intr-un ritm alert, inca din anii '90, cand Gero Decher si colaboratorii au aratat pentru prima data ca se pot obtine filme subtiri prin alternarea unor straturi de polielectroliti de semne opuse.

7. Materialele polimere si-au gasit numeroase aplicatii si in domeniul opto-electronicii si al celulelor solare fotovoltaice. Polimerii sunt folositi in obtinerea de sisteme opto-electronice datorita unor proprietati distincte, cum ar fi pretul de cost scazut, greutatea specifica scazuta, usurinta obtinerii, rezistenta mecanica, disponibilitatea intr-o gama larga. Aceste aspecte au dus la utilizarea polimerilor in comunicatiile optice si in tehnologiile de procesare a semnalelor.

Un domeniu mai nou in care materialele polimere si-au gasit utilizare este cel al celulelor solare. O alternativa a celulelor solare pe baza de siliciu sunt celulele solare fotovoltaice ce utilizeaza mono-cristale organice, multistraturi de filme subtiri si retele interpenetrabile de materiale plastice. Materialele polimere prezinta cateva avantaje pentru utilizarea lor in celule PV:

- procesarea usoara fie prin spin coating – depunere prin acoperirea unui substrat sub actiunea fortei centrifuge, tehnica dr. Blade (procesare umeda) sau prin evaporare cu ajutorul unei masti (procesare uscata).

- pot fi alese astfel incat sa prezinte proprietati specifice, ca de exemplu: banda de goluri, benzi energetice de valenta si de conductie, transport de sarcina cat si solubilitate si alte proprietati structurale.
- vasta varietate de structuri chimice ale materialelor polimere favorizeaza activitatea de cercetare pentru obtinerea de noi materiale competitive cu proprietatile fotovoltaice dorite.

8. S-a efectuat un studiu de literatura privind stadiul actual al cercetarii in domeniul fulleranelor, fiind prezentate caracteristicile si proprietatile fizice ale acestora cat si derivatizarea si legarea pe suporturi polimere. Chimia C₆₀ este guvernata de trei proprietati structurale, si anume:

- “Lungimea legaturilor fiind diferita, molecula intrega poate fi considerata ca o sfera compusa din unitati de [5] radialene si de ciclohexatriene”;
- “Din cauza piramidizarii impuse carbonului in stare de hibridizare sp², molecula posedea o mare energie de tensiune”;
- “Molecula C₆₀ este o molecula care poate fi foarte usor redusa dar foarte greu oxidata”.

Solubilitatea redusa cat si caracterul cristalin au facut ca aceste fulerene sa gaseasca putine aplicatii in practica. De aceea, imediat dupa descoperirea lor, cercetatorii si inginerii au studiat posibilitatile de introducere a fulleranelor in compusii macromoleculari. Scopul final a fost de a obtine materiale procesabile ce contin fulerene care sa prezinte atat proprietatile uzuale ale polimerilor cat si proprietatile speciale ale fulleranelor. O conditie in dezvoltarea si progresul acestei directii relativ noi - polimeri modificati cu fulerene - este obtinerea selectiva in conditii de reactie blande, cu randamente ridicate de polimeri solubili pe baza de fulerene cu interesante proprietati specifice.

Concluziile desprinse din capitolul de rezultate experimentale/contributii proprii

9. Au fost sintetizati patru polimeri suport prin reactia de copolimerizare radicalica a anhidridei maleice cu urmatorii comonomeri: N-vinilpirolidona, acetat de vinil, metacrilat de metil si stiren. Copolimerii binari obtinuti au fost caracterizati prin titrare conductometrica, titrare potentiometrica, masuratori vascozimetrice, spectroscopie ¹H RMN si IR, analiza elementala de azot si analiza termogravimetrica.

10. Reactiile chimice (transformarile chimice) pe copolimeri ai AM reprezinta o alternativa la procesele de copolimerizare prin care se obtin noi clase de polimeri maleici. Functionalizarea copolimerilor anhidrida maleica-acetat de vinil si anhidrida maleica-metacrilat de metil cu

Rosu Dispers 1 a avut ca rezultat obtinerea de noi derivati polimerici cu grupe pendante cromofore. Acestia au fost caracterizati si utilizati in continuare in obtinerea de multistraturi prin tehnica LbL. Filmele subtiri ce contin incorporate grupe azo au fost investigate privind posibilitatea de obtinere a suprafetelor cu grile in relief. De asemenea, s-au studiat unele proprietati de optica ne-liniara.

11. In experimentele de obtinere a altor derivati maleici cu grupe cromofore au fost alesi doi polimeri de hidrofilie diferita: copolimerul anhidrida maleica – stiren, cu caracter hidrofob, si copolimerul anhidrida maleica – N-vinilpirolidona, cu caracter hidrofil. S-a incercat ca, odata cu investigarea conditiilor reactiilor de functionalizare, sa se studieze influenta hidrofiliei comonomerului asupra reactivitatii chimice. Reactantii cu care s-a lucrat au fost: 3-amino-etilcarbazol (3AC), 9-etanol-9-carbazol (9EC) si 1-aminopiren (1AP). Toti acesti reactanti contin grupe cromofore (carbazol sau piren) cu proprietati electrono-donoare sau electrono-acceptoare. Prin introducerea acestor cromofori in catena laterala a copolimerilor se preconizeaza obtinerea de materiale polimere care sa prezinte proprietatile electronice ale reactantilor respectivi. Solutia apoasa a sarii de sodiu a formei acide a copolimerilor derivatizati a fost folosita pentru depunerea de filme subtiri prin tehnica LbL.

12. Copolimerul anhidrida maleica-stiren a fost supus reactiei de functionalizare cu 2-(4-aminofenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol (Oxa- NH₂) si 1-aminohexan. Intr-o prima faza s-a sintetizat derivatul de oxadiazol printr-o serie de reactii chimice, dupa care s-a functionalizat copolimerul pe baza de anhidrida maleica cu derivatul nou obtinut. Ca o posibila functionalizare a copolimerului cu Oxa- NH₂ s-a studiat si reactia de amidare cu alte amine aromatice, cum ar fi 4-aminoazobenzenu (4-AZO-B) sau 4-nitroanilina (4-NO₂-A). Copolimerul transformat, care contine un procent ridicat de unitati de oxadiazol, a fost folosit pentru obtinerea de dispozitive ale caror proprietati electrice au fost studiate.

13. S-a realizat sinteza si caracterizarea unui nou polimer cu unitati pendante de C₆₀, solubil in apa. Acest polimer, cu o structura bine definita, este obtinut prin legarea covalenta a unui nou derivat de fulerena[60] la un copolimer alternant de anhidrida maleica-acetat de vinil. Dupa stiinta noastra, acesta este primul polimer solubil in apa cu un continut mai mare de 40% gr C₆₀. Derivatul de C₆₀ ce contine o grupa hidroxi finala a fost obtinut printr-o reactie de tip Bingel cu randament de 82%. Atacul nucleofil al grupei alcoolice la grupele de anhidrida maleica a decurs in conditii de reactie blande, fara catalizator, in mediu de NMP. Prin hidroliza grupelor de anhidrida maleica ramase nereactionate, urmata de neutralizarea grupelor carboxilice, copolimerul transformat devine solubil in apa si capata proprietati de polielectrolit. Solubilitatea in apa a copolimerului ce contine grupe pendante de fulerena a

permis obtinerea de multistraturi utilizand diferiti parteneri policationici. Acest nou material poate avea potentiale aplicatii in biotehnonologii si medicina, in nanotehnologii, cat si aplicatii opto-electronice.

14. Copolimerii anhidridei maleice sunt candidati potriviti pentru obtinerea de multistraturi prin interactii electrostatice deoarece prin hidroliza grupelor de anhidrida maleica urmata de neutralizarea grupelor carboxilice se obtin polielectroliti care pot fi folositi ca parteneri anionici. Astfel, acestia pot fi folositi fie nemodificati, fie modificati cu diferite grupe pendante. Unul dintre partenerii polielectrolitilor pe baza de acid maleic a fost Rhodamina 6G care este un derivat de xantan, utilizat ca mediu activ pentru o mare diversitate de lasere pe baza de coloranti (*dye lasers*).

15. Un alt partener cationic folosit pentru depunerea de filme subtiri a fost un derivat de C_{60} care contine grupe cuaternare de amoniu. Acest nou derivat a fost obtinut prin reactia de tip Prato de cicloadiție 1,3 – dipolara a unei azometin-ilide generata *in situ* prin reactia dintre o aldehida nou sintetizata si sarcozina.

16. Cresterea multistraturilor a fost monitorizata cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis, iar morfologia suprafetei filmelor obtinute a fost studiata cu ajutorul microscopiei de forta atomica AFM.

17. Filmele subtiri auto-asamblate prin interactii electrostatice, continand cromofori cu grupe azo, prezinta importante proprietati pentru aplicatii optice lineare si nonlineare. Una dintre aplicatiile practice realizate cu success a fost inscriptia de grile in relief (*SRG*) la suprafata filmelor, sensibile la iradierea luminoasa.

18. Fenomenul de generare a celei de a doua armonice (*SHG*) a constituit o alta aplicatie practica a multistraturilor ce contin grupe cromofore de tip azo. Aceste multistraturi subtiri orientate pot avea un impact considerabil asupra imbunatatirii eficientei celulelor solare pe baza de polimer. De asemenea, masurarea efectului SHG constituie un important mijloc de demonstrare a organizarii moleculelor.

19. S-au preparat LED-uri pe baza de copolimer anhidrida maleica – stiren cu grupe pendante de oxadiazol. S-au facut masuratori de electroluminescenta (EL) si de fotoluminescenta (PL) cu inregistrarea caracteristicilor curent-tensiune si iluminare-tensiune. Rezultatele obtinute au demonstrat eficienta utilizarii materialelor polimere pe baza de copolimeri maleici functionalizati cu grupe de oxadiazol in fabricarea diodelor electroluminescente de culoare albastra, atat in amestec (*blend*) cat si pure.

20. Derivatul de fulerena cu grupe hidroxi nou sintetizat prezinta proprietati fotovoltaice. Copolimerul anhidrida maleica – acetat de vinil derivatizat cu fulerena prezinta un efect fotoconductiv si nu un efect pur fotovoltaic. Potrivit informatiilor pe care le detinem, aceasta este una dintre primele incercari de realizare a unei celule solare utilizand amestecuri de polimeri solubili in apa. Urmeaza ca performantele acestor celule solare fotovoltaice sa fie optimizate.

Ca o concluzie generala, prin modificarea copolimerilor pe baza de anhidrida maleica cu diversi reactanti continand grupe cromofore, coloranti sau derivati de fulerena s-a vizat obtinerea de noi materiale multifunctionale. Aceste materiale prezinta noi proprietati electro-optice sau semiconductoare caracteristice grupelor noi pendante cu care s-a realizat functionalizarea, pe langa proprietatile conferite de polimeri. Mai mult, aceste materiale polimere pastreaza caracteristicile de polielectrolit ale copolimerilor pe baza de acid maleic.

Rezultatele obtinute in aceasta lucrare se constituie intr-o contributie semnificativa in domeniul polielectrolitilor cu aplicatii in nanotehnologii, opto-electronica si celule solare fotovoltaice. O parte dintre aceste rezultate au fost:

- publicate in reviste de specialitate internationale (patru lucrari) si nationale (doua lucrari) sau in volume de proceedings (patru lucrari);
- comunicate la manifestari stiintifice de prestigiu internationale (18 comunicari orale sau postere) si nationale (patru postere);
- valorificate in cadrul unor proiecte de cercetare internationale sau nationale (un proiect bilateral de tip Brancusi si patru proiecte nationale).

7. Bibliografie

1. B.M. Culbertson, "Maleic and fumaric polymers", in: *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2nd Edn., John Wiley and Sons, 1987, vol. 9, pp. 225-294.
2. L. Luskin, "Acid Monomers", in: R.H. Yocum and E.B. Nyquist, eds., "Functional Monomers", Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, vol. 2, pp. 358-444.
3. G.C. Chitanu, "Studiul proprietatilor fizico-chimice ale copolimerilor anhidridei maleice", Teza de doctorat, Universitatea "Al.I. Cuza" Iasi, 1995.
4. A.G. Anghelescu-Dogaru, "Copolimeri ai anhidridei maleice cu monomeri vinilheterociclici cu aplicatii in tehnologii avansate", Universitatea "Gh.Asachi", Iasi, 2001.
5. N. G. J. Gaylord, *Macromol. Sci. Rev. Macromol.Chem.* **13**, 235 (1975); W. Regel, C. Schneider, *Makromol. Chem.*, **182**, 237 (1981).
6. T. Alfrey Jr., C.C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947).
7. W.A. Holmes-Walker, K.E. Weale, *J. Chem. Soc.* 2295 (1955).
8. W.I. Bengough, G.B. Park, R.A. Young, *Eur. Polym. J.* **11**, 305 (1975).
9. C. Cazé, C. Loucheux, *J. Macromol. Sci. Chem.* **7**, 991 (1973).
10. D. Ghesquière, R. Arnaud, C. Cazé, *J. Phys. Chem.* **83**, 2029 (1979).
11. K. Dodgson, J.R. Ebdon, *Makromol. Chem.* **175**, 3173 (1974).
12. H. Tamura, M. Tanaka, N. Murata, *Kobunshi Kagaku* **27**, 652 (1970); CA 75, 6461w (1971).
13. A.F. Nikolaev, V.M. Sosnovtsev, V.M. Bondarenko, N.K. Shakalova, *Zh. Prikl. Khim.* **48**(2), 483 (1975).
14. A.F. Nikolaev, V.M. Bondarenko, N.K. Shakalova, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **16**(1), 14 (1974).
15. A.F. Nikolaev, V.M. Bondarenko, N.K. Shakalova, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **15**(10), 737 (1973).
16. E. Tsuchida, T. Tomono, *Makromol. Chem.* **141**, 265 (1971).
17. E. Tsuchida, T. Tomono, H. Sano, *Makromol. Chem.* **151**, 245 (1972).
18. M. Rätzsch, G. Schicht, *Acta Polym.* **31**, 419 (1980).
19. K. Dodgson, J.R. Ebdon, *Eur. Polym. J.* **13**, 791 (1977).
20. R.B. Seymour, D.P. Garner, *Polymer News* **4**, 209 (1978).
21. R.B. Seymour, D.P. Garner, L.J. Sanders, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **13**, 173 (1979).
22. P.G. Brown, K. Fujimori, *J. Polym. Sci., Part. A Polym. Chem.* **32** 2971 (1994).
23. J. Barton, I. I. Capek, M. Arnold, M. Raetzsch, *Makromol. Chem.* **181**, 241 (1980).

24. X. Li, G. Chen, S. Li, A. Qin, T. Yu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9**, 195 (1988).
25. S. Iwabuchi, Y. Watanabe, T. Nakhira, K. Kojima, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **17**(6), 1721 (1979).
26. W.R. Cabaness, C.H. Chang, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **18**(2), 545 (1977).
27. N. Cobianu, *Mater. Plast. Bucuresti* **17**(2), 75 (1980).
28. H. Tamura, M. Tanaka, N. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**(10), 3041 (1969).
29. P. Hyde, L.J. Kricka, A. Ledwith, *Polymer* **14**(3), 124 (1973).
30. L.P. Ellinger, *Polymer* **6**(10), 549 (1965).
31. Y. Shiota, M. Yoshimura, A. Matsumoto, H. Mikawa, *Macromolecules* **7**(1), 4 (1974).
32. A.F. Nikolaev, M.A. Andreeva, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **10**(3), 502 (1968);
33. H. Hopff, G. Becker, *Makromol. Chem.* **133**, 1 (1970).
34. A.F. Nikolaev, M.A. Andreeva, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **9**, 1720 (1967).
35. *Ibid.*, **10**, 520 (1968).
36. V.M. Bondarenko, N.K. Fadeeva, *Khim. Tekhnol. Svoistva Primenenie Plastmass L.*, 19 (1983).
37. J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Doi, *J. Polym. Sci.* **17**(1), 255 (1979).
38. C. Boghina, *Makromol. Chem.* **178**(4), 1039 (1977).
39. S.H. Eldin, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 343 (1983).
40. G.J. Schmitt, C. Schuerch, *J. Polym. Sci.* **45**, 313 (1960).
41. E.J. Goethals, A. Cardon, R. Grosjean, *J. Macromol. Sci. Chem.* **7**(6), 1265 (1973).
42. G.B. Bachman, L.J. Filar, R.W. Finholt, L.V. Heisey, H.M. Hellman, L.L. Lewis, D.D. Micuci, *Ind. Chem.* **43**, 997 (1951).
43. V.G. Syromyatinkov, J.P. Federova, V.Y. Pochinok, *Vysokomol. Soedin.* **3**, 87 (1966).
44. A. Priola, G. Gatti, S. Cesca, *Makromol. Chem.* **180**(1), 13 (1979).
45. J. Tanaka, A. Yamada, *Makromol. Chem.* **184**, 2041 (1983).
46. V. Kunsulov, Y. Piruleva, V. Mircheva, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **33**(6), 807 (1980).
47. N.A. Durgaryan, V.H. Matosyan, S.A. Markarian, *European Polymer Journal* **39**, 921, (2003)
48. A.J. Pasquale, R.D. Allen, T.E. Long, *Macromolecules* **34**, 8064 (2001).
49. A.J. Pasquale, R.D. Allen, T.E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 621 (2004).
50. U. Okoroanyanwu, T. Shimokawa, J. Byers, D. Medeiros, C.G. Willson, Q.J. Niu, J.M.J. Frechet, R.D. Allen, *Proc. SPIEs Int. Soc. Opt. Eng.*, **92**, 3049 (1997).

51. F.M. Houlihan, T.I. Wallow, O. Nalamasu, E. Reichmanis, *Macromolecules* **30**, 6517 (1997)
52. K. Patterson, M. Yamchika, S. Cho, T. Rager, S. Yamada, J. Byers, C.G. Willson, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 81, (1999).
53. G.C. Chitanu, I.L. Zaharia, A. Carpov, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **4**(1), 1 (1997).
54. C. L. McCormick, C. E. Hoyle, M.D. Clark, *Polymer* **33**, 243 (1992).
55. Y. Itoh, M. Nakada, H. Satoh, A. Hachimori, S.E. Webber, *Macromolecules* **26**, 1941 (1993).
56. Y.Itoh, H. Satoh, T. Yasue, A. Hachimori, H. Satozono, S. Suzuki, S.E. Webber, *Macromolecules* **27**, 1434 (1994).
57. J. Tanaka, A. Yamada, *Makromol. Chem.* **184**, 2041 (1983).
58. V. Kunsulov, Y. Piruleva, V. Mircheva, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **33**(6), 807 (1980).
59. S. Kawaguchi, M. Kamata, K. Ito, *Polymer J.* **24**, 1229 (1992).
60. R.G. Farmer, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A14**, p. 51 (1980).
61. P.F. Barron, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.W. O'Sullivan, *Macromolecules* **17**, 1967 (1984).
62. P.G. Brown, K. Fujimori, *Polymer Bulletin* **29**, 213 (1992).
63. P.G. Brown, K. Fujimori, *Makromol. Chem.* **188**, 2177 (1987).
64. K. Fujimori, W.S. Schiller, I.E. Craven, *Makromol. Chem.* **192**, 959 (1991).
65. R. Vukovic, V. Kuresevic, D. Fles, *J. Polym. Sci., Part. A, Polym. Chem.* **25**, 327 (1987).
66. P.G. Brown, K. Fujimori, *J. Polym. Sci., Part. A, Polym. Chem.* **32**, 2971 (1994).
67. Z. Florjańczyk, V. Krawiec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **27**, 4099 (1989).
68. R. Renarajan, V.R. Parameswaran, S. Lee, M. Vicic, P.L. Rinaldi, *Polymer* **31**, 1703 (1990).
69. K. Bhuyan, N.N. Dass, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A-25**, 1667 (1988).
70. Y. Morishima, H.S. Lim, S. Nozakura, J.L. Sturtevant, *Macromolecules* **22**, 1148 (1989).
71. E. Štaudner, G. Kyselá, Z. Turayová, E. Slyšková, M. Briššova, *Eur. Polym. J.* **28**, 1147 (1992).
72. E. Bortel, A. Kochanowski, E. Witek, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2611 (1994).
73. D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.W. O'Sullivan, *Macromolecules* **18**, 9 (1985).
74. H. Dautzenberg, W. Jaeger, P. B. Kotz et. al., *Polyelectrolytes: Formation, characterization and application*, Hanser Publishers, Munich, 1994.
75. S. Forster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.*, 120, 50, 1995.
76. J.-L. Barrat, J.-F. Joanny, *Adv. Chem. Phys.*, 94, 1, 1996.

77. J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.W. O'Sullivan, *Macromolecules* **16**, 1295 (1983).
78. R.C.P. Cubbon, *J. Polym. Sci. Part C* **16**, 387 (1967).
79. M.H. Loucheux, A. Banderet, *J. Polym. Sci.* **48**, 405 (1960); *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 1220 (1964).
80. M. Rätzsch, V. Phien, *Faserforsch. Textil Tech.* **26**, 165 (1975).
81. M. Rätzsch, *Progr. Polym. Sci.* **13**, 277 (1988).
82. E. Štaudner, G. Kyselá, J. Bartuš, *J. M. Sci., Pure Appl. Chem.* **A29**, 885 (1992).
83. M. Raetzsch, G. Borman, S. Ruetzel, *Plaste Kautsch.* **23**, 239 (1976).
84. Z. Florjańczyk, W. Krawiec, K. Such, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.* **28**, 795 (1990).
85. J.Z. Yang, T. Otsu, *Macromolecules* **25**, 102 (1992).
86. E. Moldovan, C. Andrei, *Rev. Chim. (Bucarest)* **30**, 416 (1979).
87. M. Raetzsch, B. Wohlfarth, *Acta Polym.* **37**, 708 (1986).
88. E. Chiellini, G. Leonardi, D. Giannasi, R. Solaro, *J. Bioact. Compat. Polymers* **7**, 161 (1992).
89. G.H. Hu, J.T. Lindt, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **31**, 691 (1993).
90. L. Veron, M. Revol, B. Mandrand, T. Delair, *J. Appl. Pol. Sci.* **81**, 3327 (2001).
91. A. F. Olea, R. G. Barraza, I. Fuentes, B. Acevedo, F. Martinez, *Macromolecules* **35**, 1049 (2002).
92. J. Ferbitz, W. Mormann, *Macromol. Symp.* **181**, 63 (2002).
93. M. Rätzsch, S. Zschoche, V. Steinert, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A-29**, 949 (1987).
94. E. Bortel, M. Styslo, *Makromol. Chem.* **191**, 2953 (1990).
95. M. Rätzsch, N.Thi Hue, *Acta Polym.* **30**, 93 (1979).
96. G.H. Hu, J.T. Lindt, *Polymer Bulletin* **29**, 357 (1992).
97. Y. Chang, Ch.L. McCormick, *Polymer Preprints* **31(2)**, 462 (1990).
98. C.S. Winter, R.H. Tredgold, A.J. Vickers, E. Khoshded, P. Hodge, *Thin solid films* **134**, 49 (1985).
99. T. Bayer, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, H.-J. Jacobascha, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 852 (1999).
100. U. Schmidt, S. Zschoche, Carsten Werner, *J. Appl. Pol. Sci.* **87**, 1255 (2003).
101. M. Bruch, D. Mader, F. Bauers, T. Loontjens, R. Mulhaupt, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **38**, 1222 (2000).
102. A. Altomare, C. Baronti, R. Solaro, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, (10/11), 1584 (2002).
103. E. Feltz, W. Regelson, *Nature* **196**, 642 (1962).

104. J. H. Johnson, J. E. Fields, W. A. Darlington, *Nature* **18**, 665-667, (1967).
105. C. Li, X. Pan, C. Hua, J. Su, H. Tian, *European Polymer Journal* **39** 1091 (2003).
106. S. Maaref, Z. Roz, S.-S. Sun, K. Seo, K. Winston, C. E. Bonner, *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 317 (2004).
107. M. Muller, T. Reihls, W. Ouyang, *Langmuir*, **21**, 465 (2005).
108. T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M. F. Gouzy, C. Sperling, C. Werner, *Biomacromolecules* **4**, 1072 (2003).
109. R.G. Donaruma, R.M. Ottenbrite, O. Vogl, Eds., “*Anionic polymeric drugs*”, J. Wiley and Sons, New York, 1980, p. 49-112.
110. K. Park, Ed., “*Controlled Drug Delivery, Challenges and Strategies*”, ACS Professional Reference Book, Washington, 1997.
111. H. Maeda, *Adv. Drug Delivery Rev.* **6**, 181 (1991).
112. H. Maeda si colab., *J. Controlled Release* **19**, 315 (1992).
113. A. Carpov, G.C. Chitanu, “Polielectroliti pentru combaterea crustelor din industria zaharului”, lucrare de cercetare, Iasi, 1986, Institutul de Chimie Macromoleculara “Petru Poni” Iasi.
114. G. Decher, J.-D. Hong *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **46**, 321 (1991).
115. G. Decher *Science* **277**, 1232 (1997).
116. E.R. Kleinfeld, G.S. Ferguson *Science* **265**, 370 (1994).
117. S. Watanabe, S.L Regen *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 8855 (1994).
118. I. Kotov, J.H. Dékány, J.H. Fendler *J. Phys. Chem.* **99**, 13065 (1995).
119. B. Liu, W.L. Yu, Y.H. Lai; W. Huang *Macromolecules* **35**, 4975 (2002).
120. a) M.R. Linford, M. Auch, H. Möhwald *J Am Chem Soc.* **120**, 178 **1998**. b) J. Sun, S. Zou, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen *Mater Sci Eng.* **C10**, 123 (1999).
121. E. Rousseau, M. Van de Auweraer, F.C. De Schryver *Langmuir* **16**, 8865 (2000).
122. X. Zhang, T. Wu, J. Sun, J. Shen *Colloids Surf. A* **198-200**, 439 (2002).
123. J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, R.C. Advincula *Chem Mater.* **15**, 1404 (2003).
124. a) A.W. Schultz, U.P. Strauss *J Phys Chem.* **76**, 1767 (1972); b) A.J. Begala, U.P. Strauss *J Phys Chem.* **76**, 254 (1972); c) G.C. Chitanu, M. Rinaudo, J. Desbrières, M. Milas, A. Carpov *Langmuir* **15**, 4150 (1999); d) G.C. Chitanu, M. Rinaudo, M. Milas, A.G. Angheliescu-Dogaru, A. Carpov *Synt Polym J.* **7**, 119 (2000).
125. N.A. Kotov *Nanostruct Mater.* **12**, 789, (1999).

126. Y. Zhang, W. Cao *Langmuir* **17**, 5021 (2001).
127. M. Muller, S. Heinen, U. Oertel, K. Lunkwitz *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **64**, 197 (2001).
128. T. Reihls, M. Muller, K. Lunkwitz *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **212**, 79, 2003.
129. G. Aldea, G.C. Chitanu, J.-M. Nunzi, S. Dabos-Seignon, B.C. Simionescu *Nonlinear Optics & Quantum Optics*, **32**, 117 (2004).
130. G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov, J. Schmitt *Biosens. Bioelectr.* **9**, 677 (1994).
131. M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, H. Mohwald *J Phys Chem* **102**(21), 4096 (1998).
132. X.G. Wang, S. Balasubramanian, L. Li, X.L. Jiang, D.J. Sandman, M.F. Rubner, J. Kumar, S.K. Tripathy *Macromol. Rapid Comm.* **18**(6), 451 (1997).
133. E. Donath, G.B. Sukhorukov, F. Caruso, S.A. Davis, H. Mohwald *Angewandte Chemie, Intl Ed* **37**(16), 2201 (1998).
134. G.B. Sukhorukov, E. Donath, S.A. Davis, H. Lichtenfeld, F. Caruso, V.I. Popov, H. Mohwald, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 759 (1998).
135. M. Ferreira, L.H. Cheung, M.F. Rubner *Thin Solid Films* **244**, 806 (1994).
136. M. Onoda, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 260 (1994).
137. J. Tian, C.-C. Wu, M.E. Thompson *Adv. Mater.* **7**, 395 (1995).
138. J. Tian, M.E. Thompson, C.-C. Wu, J.C. Sturm, R.A. Register, M.J. Swager *Polym. Prepr.* **35**, 761 (1994).
139. M. Eckle, G. Decher *Nano Lett.* **1**(1), 45 (2001).
140. P. K. H. Ho, J.-S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, R. H. Friend *Nature* **404**, 481 (2000).
141. H. Hong, M. Talabia, H. Chayet, D. Davidov *J. Appl. Phys.* **79**, 6 (1996).
142. E.R. Kleinfield, G.S. Ferguson *Science* **265**, 370 (1994).
143. K.Y. Kitty Man, H.L. Wong, W.K. Chan, C.Y. Kwong, A.B. Djuricic *Chem. Mater.* **16**(3), 365 (2004).
144. H. Mattoussi, M.F. Rubner, F. Zhou, J. Kumar, S.K. Tripathy, L.Y. Chiang, *Appl. Phys. Lett.* **77**(10), 1540 (2000).
145. J.H Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes *Nature* **347**, 539 (1990).
146. Y.Koike, E. Nihei, N. Tanio, Y. Ohtsuka *Appl. Opt.* **29**, 2686 (1990).
147. W. Groh *Makromol. Chem.* **189**, 2861 (1988).
148. B.L.Booth *J. Lightwave Technol.* **7**, 1445 (1989).

149. R. Reuter, H. Franke, C. Feger *Appl. Opt.* **27**, 4565 (1988).
150. D. Hartman, G.R. Lalk, J.W. Howse, R.R. Krchnavek *Appl. Opt.* **28**, 40 (1989).
151. L.A. Hornak, T.W. Weidman, E.W. Kwock *J. Appl. Phys.* **67**, 2235 (1990).
152. J.I. Thackara, G.F. Lipscomb, M.A. Stiller, A.J. Ticknor, R. Lytel *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1031 (1988).
153. G.R. Meredith, V.A. Knongauz, D.J. Williams *Chem. Phys. Lett.* **87**, 289 (1982).
154. J. Griffiths *Chemistry in Britain* 997 (1986).
155. C.W. Tang *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
156. J.H. Schon, Ch.B Batlogg *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2473 (2000).
157. J.M. Nunzi *C. R. Acad. Sci. Paris* **3**(4), 523 (2002).
158. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, H. Hummelen *Adv. Funct. Mater.* **11**(1) 15, (2001).
159. C. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar cells* **83**, 273 (2004).
160. J.J. M. Hall, C.A; Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes *Nature* **376**, 498 (1995).
161. S. Morita, A.A. Zakhidov, K. Yoshino *Solid State Commun.* **82**, 249 (1992).
162. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley *Nature* **318**, 162 (1985).
163. A. Hirsch, *The chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1994.
164. A. Hirsch *Synthesis* 895 (1995).
165. J. Camps, A. Hirsch *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 1595 (1997).
166. L. Dai, *Polym Adv Technol* **10**, 357 (1999).
167. K.E. Geckeler, S. Samal *Polym Int.* **48**, 74 (1999).
168. S. Shi, K.C. Khemani, Li.Q. Chan., F. Wudl *J Am Chem Soc* **114**, 10656 (1992).
169. N. Zhang, S.R. Schricker, F. Wudl, M. Prato, M. Magini, G. Scorrano *Chem Mater* **7**, 441 (1995).
170. A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spickermann, K. Müllen *Tetrahedron* **52**, 5007 (1996).
171. A. Kraus, K. Müllen *Macromolecules* **32**, 4214 (1999).
172. A.M. Ramos, M.T Rispens, J.K.J. Van Duren, J.C. Hummelen, R.A.Janssen, *J Am Chem Soc* **123**, 6714 (2001).
173. M. Gutierrez-Nava, P. Masson, J.-F. Nierengarten *Tetrahedron Lett* **44**, 4487 (2003).
174. J.-F Nierengarten, M. Guttiérrez-Nava, S. Zhang, P. Masson, L. Oswald, C. Bourgoigne, Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, S. Setayesh *Carbon* **42**, 1077 (2004).
175. K.E. Geckeler, A. Hirsch, *J Am Chem Soc* **115**, 3850 (1993).

176. Y.-P. Sun, C.E. Bunker, B. Liu *Chem Phys Lett* **272**, 25 (1997).
177. B.Z. Tang, S.M. Leung, H. Peng, N.-T. Yu *Macromolecules* **30**, 2848 (1997).
178. L. Dai, A.W.H. Mau, X. Zhang *J Mater Chem* **8**, 325 (1998).
179. C.J. Hawker *Macromolecules* **27**, 4836 (1994).
180. H. Okamura, K. Miyazono, M. Minoda, T. Miyamoto *Macromol Rapid Commun* **20**, 41 (1999).
181. H. Fang, S. Wang, S. Xiao, Y. Li, Y. Liu, L. Fan, Z. Shi, C. Du, D. Zhu *Synth Met* **128**, 253 (2002).
182. D.M. Sterescu, L. Bolhuis-Versteeg, N.F.A Van der Vegt, D.F. Stamatialis, M. Wessling *Macromol Rapid Commun* **25**, 1674 (2004).
183. S. Dai, P. Ravi, C.H. Tan, K.C. Tam *Langmuir* **20**, 8569 (2004); C.H. Tan, P. Ravi, S. Dai, K.C. Tam *Langmuir* **20**, 9901 (2004); S.K. Teoh, P. Ravi, S. Dai, K.C. Tam *J. Phys. Chem. B* **109**, 4431 (2005).
184. E. Tsuchida, K. Honda, *Polym. J.* **7**, 498 (1975).
185. H. Nishide, M. Sekine, E. Tsuchida, *Polym. J.* **14**, 629 (1982).
186. R. Endo, M. Hattori, M. Takeda, *Kobunshi Kagaku* **23**, 48 (1972).
187. H. Aida, T. Yoshida, A. Matsuyama, *Fukui Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku* **16**, 103 (1968).
188. M. Fedtke, *Reaktionen an Polymeren*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1985).
189. Otto Nikolaus Witt, *Chem. Ber.* **9**, 522 (1876).
190. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, H. Gutierrez, G.-C. Chitanu, M. Sylla, B. C. Simionescu, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, *In Press*.
191. E. Tsuchida, H. Nishide, H. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2383 (1984).
192. D.A. Balwin, C.E. Hepner, J.M. Pratt, *J. Inorg. Biochem.* **10**, 159 (1979).
193. J. Morgado, F. Moons, R. Friend, F. Gacialli, *Adv. Mater.* **13**, 810 (2001).
194. Y. Liang, Q. Lin, H. Zheng, *Synth. Met.* **123**, 377 (2001).
195. M. Zheng, L. Ding, E.E. Gurel, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **40**, 235 (2002).
196. L. Boiteau, M. Moroni, A. Hilberer, M. Werts, B. Boer, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **35**, 1543 (2002).
197. S. Y. Song, F. Ahn, H. K. Shim, L. S. Song, W. H. Kim, *Polymer* **42**, 4803 (2001).
198. A. Hirsch, *Adv Mater* **5**, 859 (1993).
199. S. Shi, K.C. Khemani, Li, Q. Chan, F. Wudl, *J Am Chem Soc* **114**, 10656 (1992).

200. A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Kafunkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, **33**, 437 (1994).
201. C. Bingel, *Chem. Ber.* **126**, 1957 (1993).
202. L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, *Acc Chem Res* **31**, 593 (1998).
203. S. Chopin, Ph.D. Thesis, University of Angers, New Functional C₆₀-derivatives, September 2004.
204. P. K. Gallagher, Z. Zhong, *J Therm Anal* **38**, 2247 (1992).
205. D.M. Guldi, *J Phys Chem A* **101**, 3895 (1997).
206. S.K. Teoh, P. Ravi, S. Dai, K.C. Tam, *J Phys Chem B* **109**, 4431 (2005).
- 206b. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, J. Delaunay, J.-M. Nunzi, B. C. Simionescu, J. Cousseau, *J. Pol. Sci., Part A*, 2005, acceptata.
207. M.L. Roukes, "Plenty of Room, Indeed," *Scientific American*, Sept., pp. 48-57, 2001.
208. (a) Jortner, J.; Ratner, M. *Molecular Electronics*; Blackwell: London, 1997. (b) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, 1995. (c) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood: Sussex, 1991.
209. Iler, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569.
210. Y. Lvov, "Electrostatic Layer-by-layer Assembly of Proteins and Polyions," in *Protein Architecture: Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Biotechnology*, Y. Lvov and H. Möhwald, eds (New York: Marcel Dekker, 2000) pp. 125-167.
211. O.N. Oliveira, Jr., J.A. He, V. Zucolotto, S. Balasubramanian, L. Li, H.S. Nalwa, J. Kumar, and S.K. Tripathy, "Layer-by-layer Polyelectrolyte-based Thin Films for Electronic and Photonic Applications," in *Handbook of Polyelectrolyte-based Thin Films for Electronic and Photonic Applications*, S.K. Tripathy, J. Kumar, and H.S. Nalwa, eds, vol. 1 (Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers, 2002).
212. G. Decher and J.B. Schlenoff, eds, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* (Weinheim: Wiley-VCH, 2003).
213. Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Mohwald, A. Mikhailov, B. Mtchedlishvily, E. Morgonova, B. Vainstein, *Langmuir* **10**, 4232 (1994).
214. Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *Chem. Lett.* 2323 (1994).
215. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6117 (1995).
216. K. Ariga, Y. Lvov, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2224 (1997).
217. M. Ferreira, J.H. Cheung, M. Rubner, *Thin Solid Films* **244**, 806 (1994).
218. M.R. Linford, M. Auch, H. Möhwald *J Am Chem Soc.* **120**, 178 (1998).

219. J. Sun, S. Zou, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen, *Mater Sci Eng.* **C10**, 123 (1999).
220. E. Rousseau, M. Van de Auweraer, F.C. De Schryver, *Langmuir* **16**, 8865 (2000).
221. X. Zhang, T. Wu, J. Sun, J. Shen, *Colloids Surf. A* **198-200** 439 (2002).
222. J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, R.C. Advincula, *Chem Mater.* **15**, 1404 (2003).
223. S.W. Keller, H.N. Kim, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8817 (1994).
224. D.L. Feldheim, K.C. Crabar, M.J. Natan, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7640 (1996).
225. J. Schmitht, G. Decher, W. J. Dressik, S. L. Branduo, R. E. Geer, R. Shashidhal, J.M. Calvert, *Adv. Mater.* **9**, 61 (1997).
226. R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science* **267**, 1629 (1995).
227. E.R. Kleinfeld, G.S. Ferguson, *Science* **265**, 370 (1994).
228. E.R. Kleinfeld, G.S. Ferguson, *Chem. Mater.* **7**, 2327 (1995).
229. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir* **12**, 3038 (1996).
230. N.A. Kotov, T. Haraszti, L. Turi, G. Zavala, R.R. Geer, I. Dékány, J.H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6821 (1997).
231. N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, *Adv. Mater.* **8**, 637 (1996).
232. G. Decher, in: G. Decher, J.B. Schlenoff (Eds.), *Multilayer Thin Films*, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 2002, p. 17.)
233. M.A. Cohen Stuart, C.W. Hoogendam, A. de Kaizer, *J. Phys. Condensed Matter* **9**, 7767 (1997).
234. C. Geffroy, M.P. Labeau, K. Wong, B. Cabane, M.A. Cohen Stuart, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* **172**, 47 (2000).
235. M. R. Linford, M. Auch, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 178 (1998).
236. T. M. Cooper, A. L. Campbell, R. L. Crane, *Langmuir* **11**, 2713 (1995).
237. M. Schoenhoff, *Curr Opin Coll Interface Sci.* **8**, 86 (2003).
238. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9798 (1993).
239. S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6506 (1993).
240. R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J.A.Castoro, C. Wilkins, S.H. Friedman, D. L. DeCamp, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6510 (1993).
241. R.F. Schinazi, R. Sijbesma, G. Srdanov, C.L. Hill, F. Wudl, *Antimicrob. Agents Chemother.* **37**, 1707 (1993).

242. S.H. Friedman, F. Wudl, Y. Rubin, G.L. Kenyon, *Proc. Electrochem. Soc.* **94**(24),662. (1994).
243. R.F. Schinazi, A. McMillan, A.S.Juodawlakis, J. Pharr, R. Sijbesma, G. Srdanov, J.-C. Hummelen, F.D. Boudinot, C.L. Hill, F. Wudl, *Proc. Electrochem. Soc.* **94**(24), 689 (1994).
244. D.J. Triggle, *Chemtracts: Org. Chem.* **7**, 57 (1994).
245. R.F. Schinazi, C. Bellavia, R. Gonzalez, C.L. Hill, F. Wudl, *Proc. Electrochem. Soc.* **95**(10), 696 (1995).
246. L.Y. Chiang, L.-Y. Wang, J.W. Swirczewski, S. Soled, S. Cameron, *J. Org. Chem.* **59**, 3960 (1994).
247. F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb, *M. ACS Syrup. Ser.* **481**, 161 (1992).
248. A.J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 165 (1981).
249. L. De Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *Org. Lett.* **3**(19), 3041 (2001).
250. L. Leveque, M. Le Blanc, R. Pastor, *Tetrahedron Letters* **39** 8857 (1998).
251. Handbook of Polyelectrolytes and their Applications, Volume 1, Edited by S. K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 25650 North Lewis Way, Stevenson Ranch, California 91381 - 1439, USA, pag. 65-97.
252. D. Yoo, S.S. Shiratori, M.F. Rubner, *Macromolecules* **31**, 4309, (1998).
253. J.D. Mendelsohn, C.J. Barret, V.V. Chan, A.J. Pal, A.M. Mayer, M.F. Rubner, *Langmuir* **16**, 5017 (2000).
254. S.S. Shiratori, M.F. Rubner, *Macromolecules* **33**, 4213 (2000).
255. a) P. Poulas, W. Kutner, M.T. Jones, K.M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **98**, 1282 (1994); b) Y. Yamakoshi, S. Sueyoshi, K. Fukuhara, N. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12363 (1998); c) H. Hungerbuhler, D.M. Guldi, K.D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3386 (1993); d) T. Da Ros, M Prato, *Chem Commun* 663, 1999.
256. D.M. Guldi, F. Zerbetto, V. Georgakilas, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **38**(1), 38 (2005).
257. L. Huang., J. Chen, T. Cao, H. Cong, W. Cao, *Wear* **255**, 826 (2003).
258. D.M. Guldi, I. Zilbermann, G. Anderson, N. A. Kotov, N. Tagmatarchis, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **15**, 114 (2005).
259. H.L. Wang, D.W. McBranch, R.J. Donohoe, S. Xu, B. Kraabel, L. Chen, D. Whitten, R. Helgeson, F. Wudl, *Synth. Met.* **121**, 1368 (2001).
260. S. Dante, R. Advicula, C.W. Frank, P. Stroeve, *Langmuir* **15**, 193 (1999).
261. S. Xie, A. Natansohn, P.Rochon, *Chem. Mater.* **5**, 403 (1993).
262. J.A Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000).

263. A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002).
264. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **23**, 4309 (1984).
265. M. Eich, J. H. Wendroff, B. Beck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8**, 59 (1987).
266. P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995).
267. D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995).
268. N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W.;Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1941 (1999).
269. X. Wang, S. Balasubramanian, J. Kumar, S.K. Tripathy, L. Li, *Chem. Mater.* **10**, 1546 (1998).
270. C.J Barratt, P. Rochon, A. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998).
271. L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P.S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999).
272. Y. He, X. Wang, Q. Zhou, *Polymer* **43**, 7325 (2002).
273. A. Archut, F. Vogtle, L.D. Cola, G.C. Azzellini, V. Balzani, P.S. Ramanujam, R. Berg, *Chem. Eur. J.* **4**, 699 (1998).
274. C.R. Mendonca, A. Dhanabalan, D.T. Balogh, L. Misoguti, D.S. dos Santos Jr., M.A.; Pereira-da-Silva, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, O.N. Oliverira, *Macromolecules* **32**, 1493 (1999).
275. A. Dhanabalan, C.R. Mendonca, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L Contantino, J.A Giacometti, S.C. Zilio, O.N. Oliverira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999).
276. Y. Lvov, S. Yamada, T. Kunitake, *Thin Solid Films* **300**, 107 (1997).
277. X. Wang, S. Balasubramanian, L. Li, X. Jiang, D.J. Sandman, M.F. Rubner, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 451 (1997).
278. A. Laschewsky, E. Wischerhoff, M. Kauranen, A. Persoons, *Macromolecules* **30**, 8304 (1997).
279. F.Saremi, B. Tieke, *Adv. Mater.* **10**, 388 (1998).
280. J.D. Hong, E.S. Park, A.L. Park, *Langmuir* **15**, 6515 (1999).
281. J.D. Hong, B.D. Jung, C.H. Kim, K. Kim, *Macromolecules*, **33**, 7905 (2000).
282. A. Toutianoush, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 591 (1998).
283. L. Wu, X. Tuo, H. Cheng, Z. Chen, X. Wang, *Macromolecules* **34**, 8005 (2001).
284. J. He, S. Bian, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, L.A. Samuelson, *Appl. Phys. Lett. B*, **76**, 3233 (2000).

285. S. H. Lee, S. Balasubramanian, D.Y. Kim, N.K. Viswanathan, S. Bian, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromolecules* **33**, 6534 (2000).
286. J.A. He, S. Bian, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J.Phys. Chem. B* **104**, 10513 (2000).
287. R. Girling, P. V. Kolinsky, N. A. Cade, J. D. Earls, I. R. Peterson, *Optics Commun.* **55**, 289 (1985).
288. K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 248 (1986).
289. W. Schrof, S. Rozouvan, E. Van Keuren, D. Horn, J. Schmitt, G. Decher, *Adv. Mater.*, **10**, 339 (1998).
290. C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, Y.X. Wang, K. Lenahan, R.O. Claus, J.R. Heflin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Div.* **39**(2), 1126 (1998).
291. K. E. Van Cott, M. Guzy, P. Neyman, C. Brands, I. R. Heflin, H. W. Gibson, R. A. Davis, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **41**, 3236 (2002).
292. Y. Shimazacki, S. Ito, *Langmuir* **16**, 9478 (2000).
293. B. U. Felderhof, A. Bratz, G. Marowsky, O. Roders, F. Sieverdes, *J. Opt. Soc. Am.* **B 10**, 1824 (1993)
294. A. Laschewsky, E. Wischerhoff, M. Kauranen, A. Persoons, *Macromolecules* **30**, 8304 (1997).
295. Y. Lvov, S; Yamada, T; Kunitake, *Thin Solid Films* **300**, 107 (1997).
296. M. Koetse, A. Laschewsky, A.M. Jonas, T. Verbiest, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **198-200**, 275 (2002).
297. K.M. Lenahan, Y.-X. Wang, Y. Liu, R.O. Claus, J.R. Heflin, D. Marciu, C. Figura *Adv. Mater* **10**, 853 (1998).
298. P. Fischer, M. Koetse, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, L. Jullien, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules* **33**, 9471 (2000).
299. C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.M. Nunzi, *Adv. Mater.* **9**, 809 (1997).
300. (a) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** 2042 (1963); (b) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
301. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
302. (a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **56** 799 (1990); (b) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L269 (1988).
303. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).

304. (a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **37**, 402 (1998); (b) M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **11**, 895 (1999); (c) G. Lussem, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 443 (1998); (d) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999); (e) A. Greiner, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 371 (1998); (f) J. L. Segura, *Acta Polym.* **49**, 319 (1998); (g) C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **125**, 1 (1997); (h) C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **171**, 161 (1998); (i) M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 429 (1998); (j) Organic Electroluminescent Materials and Devices, ed. S. Miyata and H. S. Nalwa, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1997; (k) H. Bassler, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 402 (1998); (l) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, C. T. H. F. Liedenbaum, *Polym. Adv. Technol.* **9**, 390 (1998); (m) J. Kido, *Phys. World* **12**, 27 (1999).
305. V. Cimrova, D. Vyprachticky, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 642 (2003).
306. **G. Aldea**, D. Vyprachticky, V. Cimrova, *Macromol. Symp.* **212**, 523 (2004).
307. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
308. J. H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2473 (2000).
309. J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **61**, 87 (2000).
310. L. Sicot, Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère, PhD thesis, Orsay (1999).
311. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, B.C. Simionescu, A. Carpov- "Nouveaux additifs polymériques destinés aux détergents acceptables pour l'environnement", *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*, Romania, 46(60), 1-2, 79-83, ISSN 1224-6018, 2001.
312. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, "Study of some maleic polyelectrolytes by turbidimetric titration", *Romanian Reports in Physics*, vol. 9/10, 2001.
313. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, O. Petreus, B.C. Simionescu, -"Synthesis, characterisation and polymerization of some cyclic phosphoric esters", *12th Roumanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, RICCCCE, Bucuresti 13-15 sept. 2001, Proceedings, p 213-217, ISBN 973-652-383-7.
314. G.C. Chitanu, **G. Aldea**, B.C. Simionescu, -"Maleic polyelectrolytes as phosphate substitutes for ecologically friendly detergent formulation", *12-th Roumanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, RICCCCE, Bucuresti 13-15 sept. 2001 Proceedings, p 307-312 ISBN 973-652-383-7.

315. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, H. Gutierrez, G.C. Chitanu, M. Sylla, B.C. Simionescu, “Self-Assembled LBL Opto-Electronics From Maleic Anhydride Copolymers”, Proceedings *IEEE*, 3-7 May 2004, Ajaccio, France.
316. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, G.C. Chitanu, J. Cousseau, B.C. Simionescu, “Polyelectrolyte multilayer deposition with maleic anhydride copolymer derivatives”, Proceedings WORLD POLYMER CONGRESS MACRO 2004, *40th International Symposium on Macromolecules*, Paris France, July 4-9, 2004.
317. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, J.-M. Nunzi, S. Dabos-Seignon, B.C. Simionescu, “Layer-by-layer deposition of Rhodamine 6G films using maleic acid copolymers as anionic partners”, *Seventh International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM)*, Bucuresti, Romania, 14-17 June 2003.
318. **G. Aldea**, G.C. Chitanu, J.-M. Nunzi, S. Dabos-Seignon, B.C. Simionescu, «Synthèse et caractérisation des copolymères maléiques aux unités chromophores pendantes», *VI-eme Colloque Franco-Roumain sur les Polymères*, Rouen, 3-7 sept. 2003, France.
319. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, H. Gutierrez, G.-C. Chitanu, M. Sylla, B.C. Simionescu, “Self-Assembled LBL Opto-Electronics From Maleic Anhydride Copolymers”, *IEEE*, 3-7 May 2004, Ajaccio, France
320. S. Chopin, **G. Aldea**, J. Delaunay, J. Cousseau, “New [60]Fullerene Derivatives as Precursor of [60]Fullerene-Based Covalent Assemblies”, *205th Meeting of The Electrochemical Society*, San Antonio Texas, May 9-13, 2004.
321. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, G. C. Chitanu, J. Cousseau, B.C. Simionescu, “Polyelectrolyte multilayer deposition with maleic anhydride copolymer derivatives”, *WORLD POLYMER CONGRESS MACRO 2004, 40th International Symposium on Macromolecules*, Paris France, July 4-9, 2004.
322. **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, G.-C. Chitanu, M. Sylla, G. Boudebs, J.-L. Facila, B.C. Simionescu, “LbL deposition of functionalized maleic anhydride copolymers for nonlinear optics”, *SPIE Conference*, Denver USA, August 2-6, 2004.
323. G.C. Chitanu, **G. Aldea**, J.-M. Nunzi, A.G. Angheliescu-Dogaru, I. Popescu, D. M. Suflet, A. Carpov, H. Tenhu, “Maleic anhydride copolymers as multi-functional materials for advanced applications”, *2004 E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, Symposium G. September 6-10 2004.
324. **G. Aldea**, G.-C. Chitanu, J.-M. Nunzi, J. Delaunay, B.C. Simionescu, J. Cousseau, “[60]Fullerene « charm bracelet » polymer from a maleic anhydride copolymer for self-assembly”, *207th Meeting - Quebec City, Canada*, May 15-20, 2005.

325. **G. Aldea**, A. K. Pandey, G.C. Chitanu, J. Delaunay, J. Cousseau, B.C. Simionescu, J.-M. Nunzi, “New water soluble fullerene derivatives for self-assembly”, *207th Meeting - Quebec City, Canada, May 15-20, 2005*
326. **G. Aldea**, A. Pandey, J. Cousseau, G.-C. Chitanu, B.C. Simionescu, J.-M. Nunzi, “Highly water-soluble pendant fullerene copolymers based on maleic anhydride”, *8th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM)*, April 22 -28, 2005, Cancun, Mexico.
327. **G. Aldea**, G.-C. Chitanu, B.C. Simionescu, J. Cousseau, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, “Design and Synthesis of Novel [60] Fullerene Derivatives for Self-Assembly”, *10th International Conference ERPOS – Electrical and Related Properties of Polymers and other Organic Solids*“, July 10-15, 2005, Cargese – Corsica, France
328. G.C. Chitanu, A.G. Anghelescu-Dogaru, I. Avram, M.D. Suflet, **G. Aldea**, A. Carpov, G. Bumbu, “Noi materiale multifunctionale pe baza de copolimeri maleici pentru protectia mediului si bioaplicatii”- Proiect C111/15.10.2002 finantat MATNANTECH, Faza 1, 2002
329. G.C. Chitanu, A.G. Anghelescu-Dogaru, M.D. Suflet, I. Avram, **G. Aldea**, A. Carpov “Chimia supramoleculara a solutiilor de polielectroliti si biopolielectroliti”, grant A, CNCSIS, 2003.
330. G.C. Chitanu, A.G. Anghelescu-Dogaru, M.D. Suflet, I. Popescu, **G. Aldea**, C. Rosca, E. Cidu, A. Carpov, “Chimia supramoleculara a solutiilor de polielectroliti si biopolielectroliti”, grant A, CNCSIS, 2004.
331. G.C. Chitanu A.G. Anghelescu-Dogaru, D.M. Suflet, **G. Aldea**, I. Avram, A. Carpov, “Noi materiale multifunctionale pe baza de copolimeri maleici pentru protectia mediului si bioaplicatii” Contract Nr. C111/15.10.2002 Program MATNANTECH, Faza 2, 2003.
332. G.C. Chitanu, A.G. Anghelescu-Dogaru, M.D. Suflet, I. Popescu, **G. Aldea**, Carmen Rosca, A. Carpov, “Liofilizator pentru purificarea avansata a polimerilor hidrosolubili naturali sau sintetici in scopul caracterizarii si aplicarii in domeniul biomedical”, grant CNCSIS, tip E, 2004.
333. G. C. Chitanu, **G. Aldea**, “Straturi subtiri auto-asamblate de polielectroliti derivati din copolimeri de anhidrida maleica pentru realizarea de interfete metal-polimer in diodele organice destinate obtinerii celulelor solare fotovoltaice pe baza de materiale plastice stabile si performante” in colaborare cu Franta – nr. 06163RB, Program Brancusi, 2003.
334. G. C. Chitanu, **G. Aldea**, “Straturi subtiri auto-asamblate de polielectroliti derivati din copolimeri de anhidrida maleica pentru realizarea de interfete metal-polimer in diodele

organice destinate obtinerii celulelor solare fotovoltaice pe baza de materiale plastice stabile si performante” in colaborare cu Franta – nr. 06163RB, Program Brancusi, 2004.