



UNIVERSITATEA ALEXANDRU IOAN CUZA DIN IAȘI



FACULTATEA DE FIZICĂ

Centrul de Cercetări Avansate în Fizica Plasmei din Iași (IPARC)

**STRUCTURI POLIMERICE PE BAZĂ DE
TIOFEN OBȚINUTE ÎN REACTORI CU PLASMĂ
LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ**

Rezumatul tezei de doctorat

Daniela-Veronica CHIRIAC (căs. NISTOR)

Coordonator științific,

Prof. Univ. Dr. Em. Nicoleta DUMITRAȘCU

Iași, 2022

În atenția

.....
UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ

Vă facem cunoscut că în ziua de 16.06.2022, ora 10:00, în sala L1, doctoranda **CHIRIAC DANIELA-VERONICA** (căs. **NISTOR**) va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul “STRUCTURI POLIMERICE PE BAZĂ DE TIOFEN OBȚINUTE ÎN REACTORI CU PLASMĂ LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ”, în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul fundamental ȘTIINȚE EXACTE, domeniul FIZICĂ.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. **Diana MARDARE**, Directorul Școlii Doctorale, Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași.

Conducător științific:

Prof. univ. dr. emeritus **Nicoleta DUMITRAȘCU**, Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași.

Referenți:

- Cercetător științific C.S.I. dr. **Mariana PINTEALĂ**, Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, Iași
- Prof. univ. dr. emeritus **Sorin Dan ANGHEL**, Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj Napoca
- Prof. univ. dr. emeritus **Felicia IACOMI**, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

Mulțumiri

În primul rând, cu deosebit respect și recunoștință doresc să-i mulțumesc coordonatorului meu științific, doamna Prof. Univ. Em. Dr. Nicoleta Dumitrașcu pentru prețioasa îndrumare științifică, sprijinul moral, încrederea acordată și răbdarea oferită pe parcursul programului doctoral, precum și în elaboarea acestei teze.

Cu sentimente de recunoștință, doresc să adresez mulțumiri comisiei de îndrumare formată din doamna Prof. Univ. Dr. habil. Gabriela Borcia, domnul Conf. Univ. Dr. habil. Ionuț Topală și domnul Prof. Univ. Dr. Tudor Luchian, pentru continua îndrumare și sprijinul acordat în timpul realizării doctoratului.

Mulțumesc membrilor comisiei de examinare a tezei pentru recomandările și adresate: Prof. univ. dr. Diana Mardare (Director al Școlii Doctorale de la Facultatea de Fizică, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași), Prof. univ. dr. em. Sorin Dan Anghel (Facultatea de Fizică, Universitatea "Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca), Cercetător științific, dr. Mariana Pinteală (Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași), Prof. univ. dr. em. Felicia Iacomî (Facultatea de Fizică, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași).

De asemenea, doresc să-i mulțumesc domnului Conf. Univ. Dr. habil. Ionuț Topală și domnului C.S. III Dr. Ilarion Mihăilă pentru indicațiile, sugestiile oferite în întocmirea tezei și ajutorul acordat în realizarea de investigații experimentale.

Doresc să aduc mulțumiri pentru întreg sprijinul acordat și colaborare, pentru analizarea probelor / experimentelor realizate în cadrul tezei, domnișoarei Lect. Univ. Dr. habil. Lavinia Curecheriu, domnului C.S. III Dr. Marius Dobromir, domnului C.S. II. Dr. Vasile Tiron, domnului C.S. II Dr. Ing. Sorin Tașcu și catedrei de chimie din cadrul universității.

Nu în ultimul rând adresez mulțumiri speciale familiei mele pentru ajutorul, susținerea necondiționată, înțelegerea și răbdarea oferite în această perioadă, fără de care nu aș fi reușit să finalizez această teză.

Rezumat

Plasma reprezintă o formă de organizare a materiei cu proprietăți distincte, ceea ce o recomandă pentru numeroase aplicații cum ar fi sudura și tăierea cu plasmă, reacții de fuziune termonucleară, depuneri în mediu de plasmă, controlul grosimii straturilor, generatoare cu plasmă.

În ultimii ani materialele polimerice obținute prin procese de polimerizare în plasmă au devenit atractive pentru a modifica proprietățile materialelor cu scopul de a îmbunătăți calitatea, de asemenea au avut un impact major în știință, dar și în industrie, datorită posibilităților aplicații în domeniul dispozitivelor electronice, senzorilor, precum și în domeniul biomedical. Materialele polimerice sunt utilizate în medicină datorită faptului că acestea se găsesc și se pot prelucra sub diferite compoziții și forme complexe (solide, fibre, filme).

Obținerea de polimeri și copolimeri în condiții de plasmă prezintă următoarele avantaje: posibilitatea de a utiliza configurația experimentală versatilă, eficiența, controlul precis al grosimii stratului polimeric, costuri mai mici comparativ cu alte metode.

În experimentele noastre se folosește un dispozitiv cu plasmă la presiune atmosferică pentru a obține polimeri/copolimeri pe bază de tiofen, de asemenea polimeri pe bază de tiofen și aditivi organici/anorganici.

Obiectivul tezei este de a obține și caracteriza filme polimerice pe bază de tiofen, cu scopul de a verifica anumite aplicații posibile ale acestor structuri complexe.

Caracterizarea filmelor polimerice obținute s-a realizat cu următoarele tehnici de analiză a suprafețelor polimerice: metoda unghiului de contact, tehnicile AFM și SEM, profilometria, tehnicile IR și XPS, tehnica UV-VIS, tehnica XRD și metoda IS.

Rezultatele noastre arată următoarele:

- filmele polimerice obținute prezintă stabilitate în timp,
- pot fi folosite ca senzori de vapori de clor,
- prin adăugare de aditivi organici/anorganici (CHCl_3 , H_2O_2) s-a observat îmbunătățirea caracterului de semiconductor al filmelor polimerice pe bază de tiofen,
- energia benzii interzise (E_g) și energia Urbach (E_U) ca măsură a gradul de dezordine în structurile complexe obținute au valori convenabile pentru aplicații în optoelectronică și celule solare organice.

CUPRINS

<i>Mulțumiri</i>	1
Rezumat	2
Cuprins	3
Introducere	5
Capitolul 1	
Reacții de (co)polimerizare în chimia convențională	9
1.1. Reacții de polimerizare – <i>generalități</i>	9
1.1.a Noțiuni introductive. Clase de polimeri.....	9
1.1.b Mecanisme de polimerizare.....	14
1.1.c Polimeri în chimia convențională – <i>aplicații</i>	16
1.2. Reacții de copolimerizare.....	18
1.2.a Definiții.....	18
1.2.b Caracterizarea copolimerilor. Catalizatori pentru reacții de copolimerizare.....	18
1.3. Clase de copolimeri. Aplicații.....	20
Capitolul 2	
Polimerizarea în plasmă pentru obținerea de filme (co)polimerice	21
2.1. Plasma-mediul energetic pentru reacții chimice.....	21
2.1.a Generalități.....	21
2.1.b Plasma – mediu energetic favorabil reacției de (co)polimerizare.....	22
2.2. Reactori cu plasmă pentru reacții de (co)polimerizare.....	24
2.2.a Reactori cu plasmă la presiune joasă.....	24
2.2.b Reactori cu plasmă la presiune atmosferică.....	25
2.3. Tehnici de caracterizare a filmelor (co)polimerice.....	26
2.3.a Metoda unghiului de contact (CA).....	26
2.3.b Microscopia de forță atomică (AFM).....	27
2.3.c Microscopia electronică cu baleaj (SEM).....	29
2.3.d Profilometria.....	30
2.3.e Metoda spectroscopiei de absorbție în infraroșu (FTIR).....	31
2.3.f Spectroscopia de fotoelectroni X (XPS).....	32
2.3.g Spectrofotometria de absorbție UV-Vis (UV-Vis).....	33
2.3.h Difrakția de radiații X (XRD).....	35
2.3.i Spectroscopia de impedanță (IS).....	36
Capitolul 3	

Obținerea și caracterizarea filmelor (co)polimerice în reactorul cu plasmă la presiune atmosferică.....	39
3.1. Plasma la presiune atmosferică	39
3.1.a Descrierea reactorului cu plasmă.....	39
3.1.b Diagnoza electrică și optică a plasmei.....	42
3.2. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de tiofen și 3,4-etilendioxitiofen.....	43
3.2.a Monomerii utilizați. Diagnoza plasmei.....	43
3.2.b Caracterizarea filmelor de politiofen și pP(Th+EDOT).....	48
3.3. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de 3,4-etilendioxitiofen și etilenglicol.....	57
3.3.a Monomerii utilizați. Diagnoza plasmei.....	57
3.3.b Caracterizarea filmelor de poli(3,4-etilendioxitiofen) și pP(EDOT+EG).....	58
3.4. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de tiofen și etilenglicol.....	66
3.4.a Diagnoza plasmei.....	66
3.4.b Caracterizarea filmelor de polietilenglicol și pP(Th+EG).....	67
<i>Concluzii.....</i>	73
Capitolul 4	
Aplicații ale filmelor polimerice pe bază de tiofen.....	76
4.1. Filme polimerice utilizate ca senzori de vapori de clor.....	76
4.1.a Filme de politiofen – senzori de vapori de clor.....	76
4.1.b Filme de pP(Th+CHCl ₃) – senzori de vapori de clor.....	83
4.2. Îmbunătățirea caracterului hidrofob/hidrofil al filmelor polimerice.....	93
4.2.a. Caracterizarea filmelor pe bază de tiofen și apă oxigenată.....	93
4.2.b. Caracterul hidrofob/hidrofil al filmelor polimerice pe bază de tiofen și apă oxigenată.....	96
4.3. Îmbunătățirea unor caracteristici de semiconductor ale filmelor polimerice.....	98
4.3.a. Estimarea lărgimii benzii interzise la polimeri pe bază de tiofen.....	98
4.3.b. Influența morfologiei asupra caracteristicilor de semiconductor a filmelor polimerice pe bază de tiofen.....	112
<i>Concluzii.....</i>	115
Capitolul 5 Concluzii generale.....	117
Anexă.....	121
Bibliografie.....	124

INTRODUCERE

În ultimii ani materialele polimerice obținute prin procese de polimerizare în plasmă au devenit atractive deoarece: tehnica cu plasmă induce polimerizări rapide, fără catalizatori, stabilitate în timp, controlul riguros al grosimii până la nivel *nano*, posibilitatea de a combina diverși monomeri sau monomeri cu aditivi organici/anorganici.

În experimentele noastre am folosit ca tehnică de obținere a acestor (co)polimeri plasma la presiune atmosferică utilizată ca mediu activ în care au loc procese de polimerizare. Tehnica este selectată ținând cont de avantajele specifice, cum ar fi posibilitatea de a utiliza configurația experimentală versatilă, eficiența, controlul precis al grosimii stratului polimeric, costuri mai mici comparativ cu alte metode.

De astfel, este prezentată atât tehnica de polimerizare în plasmă pe baza utilizării unei descărcări cu barieră dielectrică (DBD) (Dielectric Barrier Discharge) ce funcționează la presiune atmosferică, cât și analiza plasmei prin diagnoză electrică (prin analiza curentului de descărcare) și optică (prin spectroscopie de emisie optică-OES) în timpul reacțiilor chimice din reactor. Precizăm că instalația a fost realizată anterior urmărind obținerea și aplicații precum absorbția de vapori de iod sau copolimeri pe bază de stiren și etilenglicol.

Monomerii folosiți în reactorul cu plasmă au fost tiofenul (Th) (Merck&Co.) și 3,4-etilendioxitiofen (EDOT) (Sigma-Aldrich). În urma procesului de polimerizare în plasmă s-au obținut filme (co)polimerice corespunzătoare monomerilor introduși în descărcare, respectiv filme de poltiofen (pPTh) și poli 3,4-etilendioxitiofen (pPEDOT), respectiv copolimerul co-pP(Th+EDOT).

De asemenea, s-a folosit monomerul etilenglicol (EG) (Merck&Co.), care a fost polimerizat, obținându-se polietilenglicol (pPEG) și copolimerii co-pP(Th+EG) și co-pP(EDOT+EG).

Totodată s-au folosit aditivi organici cum ar fi cloroformul (CHCl_3) (Merck&Co.) și anorganici, apa oxigenată (H_2O_2), amestecul rezultat din tiofen și cloroform, respectiv tiofen și apă oxigenată a fost introdus în plasmă unde au avut loc procese de polimerizare, obținându-se filme de pP(Th+ CHCl_3) și respectiv pP(Th+ H_2O_2).

Am urmărit să obținem: modificarea caracterului hidrofob/hidrofil al polimerului (pPTh), îmbunătățirea structurilor polimerice pentru a fi utilizate ca adsorbanti/absorbanti de vapori de clor, îmbunătățirea energiei benzii interzise (E_g) la filmele de tiofen și cloroform. Caracterizarea filmelor obținute a stat la baza verificării unor posibile aplicații a acestor structuri.

Tema tezei de doctorat **STRUCTURI POLIMERICE PE BAZĂ DE TIOFEN OBȚINUTE ÎN REACTORI CU PLASMĂ LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ**, a fost aleasă datorită importanței pe care o au proprietățile fizice și chimice ale suprafețelor polimerice. Aceasta cuprinde o componentă de cercetare fundamentală și una aplicativă.

Cercetarea fundamentală este legată de evidențierea modificărilor de suprafață prin alegerea adecvată a aditivilor la monomerul de Th, fie că e vorba de alt monomer (EDOT/EG), fie că e vorba de aditivii moleculelor organice/anorganice ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Estimarea E_g și E_u pentru probele obținute pe baza unor modele cunoscute în fizică și studiu comparativ.

Cercetarea aplicativă se referă la verificarea unor caracteristici de suprafață care să sugereze aplicații posibile ale structurilor polimerice obținute de noi.

Obiectivul tezei este de a obține și caracteriza proprietăți fizico-chimice ale structurilor polimerice pe bază de tiofen, obținute în reactori cu plasmă la presiune atmosferică. De asemenea am avut în vedere aplicații posibile.

Caracterizarea filmelor (co)polimerice obținute s-a realizat cu ajutorul următoarelor tehnici de caracterizare a suprafețelor polimerice: metoda unghiului de contact (CA), tehnicile microscopia de forță atomică (AFM) și microscopia electronică cu baleiaj (SEM), profilometria, tehnicile spectroscopia de absorbție în infraroșu (FTIR) și spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), tehnica spectroscopia de absorbție UV-Vis (UV-Vis), difracția de radiații X (XRD) și spectroscopia de impedanță (IS).

Prin diferite analize a rezultat că probele polimerice de pPTh sunt sensibile la vaporii de clor ce pot fi absorbiți, fenomenul de absorbție fiind dependent de durata de stocare în atmosferă de clor.

Structura tezei

Teza cuprinde 4 capitole în care sunt prezentate informații și rezultate despre obținerea, analiza, caracterizarea și posibile aplicații ale filmelor (co)polimerice pe bază de tiofen, cât și contribuții proprii. De asemenea, aceste capitole descriu baza teoretică a lucrării, condițiile experimentale și rezultatele obținute.

Capitolele 1 și 2 se referă la aspecte teoretice legate de domeniul de cercetare ales, iar ultimele capitole prezintă rezultatele experimentale, precum și discuțiile/concluziile corespunzătoare.

În Capitolul 1 (**Reacții de (co)polimerizare în chimia convențională**) sunt prezentate noțiuni despre reacții de (co)polimerizare ce au loc în reactori cu plasmă și mecanisme de (co)polimerizare în chimia convențională. Sunt prezentate informații despre copolimeri – avantaje/dezavantaje, aplicații. Tot în acest capitol este făcută o prezentare generală a polimerilor conductori, izolatori și semiconductori. De asemenea, sunt descrise proprietățile fizico-chimice și aplicațiile pPTh-lui.

În Capitolul 2 (**Polimerizarea în plasmă pentru obținerea de filme (co)polimerice**), sunt prezentate noțiuni generale (caracteristici, avantaje, etc.) despre plasmă și despre tipuri de reactori cu plasmă pentru reacții de (co)polimerizare. Tot în acest capitol sunt prezentate tehnicile utilizate pentru caracterizarea filmelor (co)polimerice și anume: metoda unghiului de contact (CA), microscopia de forță atomică (AFM), microscopia electronică cu baleiaj (SEM), profilometria, spectroscopia de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier în montajul de reflexie total atenuată (ATR-FTIR), spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS), spectroscopia UV-Vis, Spectroscopia de difracție a razelor X (XRD) și spectroscopia de impedanță (IS).

În capitolul 3 (**Obținerea și caracterizarea filmelor (co)polimerice în reactorul cu plasmă la presiune atmosferică**), este descris aranjamentul experimental pentru controlul procesului de sinteză al filmelor (co)polimerice, principiul și parametrii de funcționare al descărcării urmărind parametrii optimi de obținere, precum și diagnoza plasmă de heliu din punct de vedere electric (prin analiza curentului de descărcare) și din punct de vedere optic (prin spectroscopie de emisie optică- OES).

În acest capitol sunt prezentate următoarele aspecte: monomerii folosiți, proprietățile fizico-chimice ale filmelor (co)polimerice obținute în plasmă precum umectabilitatea, morfologia suprafeței, chimia suprafeței, absorbția, structura cristalin /amorfă și proprietățile electrice. În continuare sunt prezentate filmele polimerice pPTh, pPEDOT, pPEG și copolimerice obținute în reactorul DBD și anume co-pP(Th+EDOT), co-pP(EDOT+EG), de asemenea co-pP(Th+EG).

Capitolul 4 (**Aplicații ale filmelor polimerice pe bază de tiofen**) este dedicat caracterizării structurilor polimerice pe bază de tiofen și aditivi organici/anorganici, și anume cloroform (CHCl_3) și apă oxigenată (H_2O_2). S-

a estimat, cu ajutorul ecuației lui Tauc, energia benzii interzise (E_g – band gap) a filmelor (co)polimerice. De asemenea, sunt prezentate rezultate privind valorile energiei Urbach (E_U).

Tot în acest capitol sunt prezentați coeficienții statistici ce caracterizează textura suprafeței, respectiv R_{rms} , R_{sk} și R_{ku} pentru filmele obținute de pPTh, pP(Th+H₂O₂) și pP(Th+CHCl₃).

Capitolul 5 prezintă concluziile generale referitoare la studiile experimentale realizate și descrise în teză. În anexa tezei de doctorat este prezentată activitatea științifică referitoare la subiectul tezei de doctorat.

Reacții de (co)polimerizare în chimia convențională

1.1. Reacții de polimerizare –generalități

1.1.a Noțiuni introductive. Clase de polimeri

Polimerizarea este o reacție chimică prin care mai multe molecule se unesc, în urma căreia se obțin produși macromoleculari, ea reprezentând o reacție de multiplicare de un număr n foarte mare [1.1]. Un monomer este un compus organic cu o masă moleculară mică și compoziție cunoscută, capabil să formeze *polimeri* prin unirea repetată a moleculelor sale (monomeri). Un astfel de polimer este o substanță cu masă moleculară mare, obținut în urma reacției de polimerizare.

1.1.c Polimeri în chimia convențională - aplicații

Polimerii sunt utilizați pentru confecționarea unor produse foarte diferite, de la dispozitive electronice, până la celule fotovoltaice și senzori. De asemenea, materialele polimere sunt utilizate într-o varietate de aplicații biomedicale, de la biosenzori la droguri [1.21-1.24].

Tiofenul este un compus organic din grupul compușilor aromatici heterociclici cu formula chimică C_4H_4S . Tiofenul și derivații se poate extrage din petrol sau cărbune. Este un lichid incolor, insolubil în apă, solubil în alcool și eter. În ceea ce privește proprietățile fizice, acestea sunt similare cu ale benzenului. În mod obișnuit tiofenul este preparat comercial din butan sau butenă și sulf sau dioxid de sulf.

1.2 Reacții de copolimerizare

1.2.b Caracterizarea copolimerilor. Catalizatori pentru reacții de copolimerizare

În general, prin combinarea unor monomeri cu proprietăți diferite se pot obține materiale cu proprietăți interesante și utile în practică. În experimentele noastre am ales să folosim diferiți monomeri pentru a obține filme copolimerice cu proprietăți și caracteristici diferite.

1.3. Clase de copolimeri. Aplicații

Cunoștințe din fizică și chimie sunt utilizate pe scară largă pentru aplicații tehnologice în biologie, farmacologie, ingineria țesuturilor, chirurgie, științe biomateriale etc. [1.47-1.48].

Polimerizarea în plasmă pentru obținerea de filme (co)polimerice

2.1. Plasma –mediu energetic pentru reacții chimice

2.1.b Plasma – mediu energetic favorabil reacției de (co)polimerizare

În experimentele noastre s-a folosit plasma la presiune atmosferică ca mediu pentru reacțiile de polimerizare, având în vedere anumite *avantaje* precum: se pot depune straturi foarte dense într-un timp relativ scurt, grosimea depunerii este controlabilă la nivel *nano*, se pot utiliza diferite tipuri de substrat (sticlă, cuarț, materiale ceramice, polimeri), stratul polimeric obținut prezintă aderență bună la substrat, se formează suprafețe stabile din punct de vedere chimic și fizic, este posibilă analiza *in situ* a depunerii, aranjamentul geometric este foarte flexibil cu transfer tehnologic rapid.

2.2. Reactori cu plasmă pentru reacții de (co)polimerizare

2.2.a Reactori cu plasmă la presiune joasă

Plasma se poate obține în gaze rare și amestec de gaze, dar și în/cu amestec de molecule organice/anorganice, inclusiv monomeri. Astfel, moleculele organice ale diferiților monomeri pot fi activate, fragmentate și funcționalizate, rezultând specii foarte reactive care se recombina în structuri polimerice ramificate și reticulate.

2.2.b Reactori cu plasmă la presiune atmosferică

Descărcările cu barieră dielectrică (DBD) au fost utilizate pentru prima dată în anul 1857 la generarea de ozon, de către cercetătorul german Werner von Siemens [2.24]. De atunci și până în prezent, au fost realizate diferite instalații de obținere a DBD, cele mai folosite fiind configurațiile planare și coaxiale.

Obținerea și caracterizarea filmelor (co)polimerice în reactorul DBD

3.1. Plasma la presiune atmosferică (PATm-DBD)

3.1.a Descrierea reactorului DBD

Pentru a obține filmele (co)polimerice s-a folosit o instalație de producere a plasmă la presiune atmosferică, respectiv un reactor cu plasmă în regim de barieră dielectrică.

Reactorul este prevăzut cu două linii de gaz: linia principală a gazului de lucru (He) și linia secundară a gazului care antrenează moleculele de monomer (He + vapori de monomer) utilizând un sistem de barbotare ce asigură o distribuție uniformă a vaporilor de monomer în spațiul dintre electrozi. Două debitmetre electronice (model MKS Instruments 1179B, MKS tipul 247) au fost utilizate pentru a controla debitele de gaz.

Între cei doi electrozi se formează o coloană de plasmă (jetul de plasmă) care reprezintă mediul energetic în care se vor dezvolta reacții chimice, în particular reacții de polimerizare.

Monomerii utilizați pentru obținerea filmelor (co)polimerice se află în stare lichidă și sunt introduși în descărcare sub formă de vapori.

Schema instalației folosită pentru obținerea stării de plasmă (DBD) este prezentată în **Fig. 3.2**.

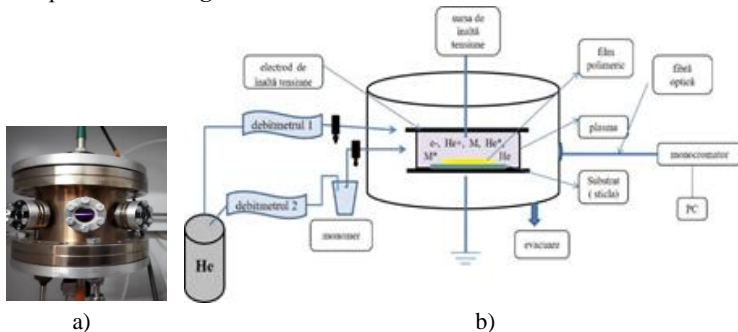


Fig. 3.2. Dispozitivul experimental utilizat pentru reacții de (co)polimerizare în plasma la presiune atmosferică (DBD)
a) reactorul DBD; b) schema de principiu.

În experimentele noastre s-a utilizat heliul cu o puritate spectrală de 99,999%, (Messer România Gas SRL) ca gaz de lucru, de asemenea ca gaz buffer, heliul fiind recunoscut ca mediu benefic de a genera polimeri cu grad de reticulare înalt [3.5]; este un gaz inert, nu reacționează cu monomerii folosiți și are o capacitate foarte mică de degradare.

3.1.b Diagnoza electrică și optică a plasmei

Prin teste preliminare s-au stabilit parametrii optimi pentru a induce reacțiile de polimerizare și obținerea filmelor (co)polimerice. În experimentele noastre acești parametri au fost:

- ❖ tensiunea: 5 kV
- ❖ debitul gazului de lucru (heliu): 2,8 L/min
- ❖ debit monomer: 0,2 L/min
- ❖ durata de depunere: 3, 5, 10, 30 minute
- ❖ substrat: sticlă și cuarț.

Spectroscopia optică de emisie este o tehnică convenabilă și noninvazivă, foarte des folosită pentru determinarea și monitorizarea caracteristicilor jetului de plasmă produs la presiune atmosferică. Cu ajutorul acestei tehnici au fost identificate speciile atomice și moleculare generate în plasmă la presiune atmosferică. Astfel, utilizând o fibră optică, semnalul s-a analizat cu un monocromator (tip Triax 550) cu detector CCD, în domeniul 300-800 nm, identificând liniile importante emise de gazul de lucru (heliu), dar și linii / benzi ale impurităților O, O₂, N₂*, N⁺₂, OH.

3.2. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de Th și EDOT

3.2.a Monomerii utilizați. Diagnoza plasmei

Pentru a obține filmul copolimeric co-pP(Th+EDOT) prin procesul de polimerizare în plasmă la presiune atmosferică, s-au folosit volume egale din fiecare monomer (1:1).

Monomeri de tiofen

În experimente s-a folosit monomerul tiofen (Th), de puritate 99% (Merck&Co.), în stare lichidă, care este introdus în descărcare sub formă de vapori, utilizând sistemul de barbotare cu heliu.

În urma procesului de polimerizare în plasmă a rezultat o depunere de film polimeric pe substrat, respectiv politiofenul (pPTh).

Interesul pentru obținerea unui astfel de polimer este justificată prin anumite proprietăți fizice, precum solubilitatea, conductivitatea electrică, stabilitate în timp etc. [3.9-3.10]. Astfel, politiofenul este utilizat pe scară largă ca polimer conjugat stabil din punct de vedere termic, cum ar fi ca senzori chimici și optici, emițător de lumină, dispozitive fotovoltalice și tranzistoare cu efect de câmp [3.11-3.14].

Monomeri de 3,4-etilendioxiitiofen

Cel de-al doilea monomer utilizat a fost 3,4-etilendioxiitiofen (EDOT) furnizat de firma Sigma-Aldrich. EDOT-ul este considerat un compus aromatic heterociclic organic, care permite obținerea de polimeri caracterizați prin stabilitate chimică, conductivitate electrică și termică ridicată, citotoxicitate scăzută ceea ce face să fie utilizați în aplicații din domeniul biomedical[3.23-3.29].

În experimente s-a înregistrat valoarea curentului de descărcare în cele 3 situații, respectiv în cazul descărcării în He, apoi în amestec (He+Th) și amestec He+(Th+EDOT).

Scăderea curentului de descărcare, se explică prin faptul că o parte din energia utilizată pentru întreținerea descărcării este disipată prin fragmentarea și disocierea moleculelor de monomer, excitații ale moleculelor și pentru dezvoltarea reacției de polimerizare.

În spectrele de emisie în timpul reacției de polimerizare s-au identificat linii principale ale heliului (de exemplu linia la 708 nm), de asemenea, linii atomice și benzi moleculare, oxigenul atomic, radicalul hidroxil și moleculele și ionii moleculari de azot. Prezența acestor constituenți este normală având în vedere că se lucrează la presiune atmosferică.

În concluzie, oxigenul din atmosferă poate fi încorporat în structura filmelor (co)polimerice, atât în decursul procesului de (co)polimerizare, după încetarea reacției chimice sau/și în timpul stocării în condiții de laborator.

3.2.b Caracterizarea filmelor de pPTh și pP(Th+EDOT)

Caracterul hidrofил/hidrofob al filmelor de pPTh și co-pP(Th+EDOT) a fost analizat prin măsurători de unghi de contact.

Filmul co-pP(Th+EDOT) este mai hidrofил decât filmul de pPTh, iar valoarea maximă a unghiului de contact după 4 săptămâni de stocare în

condiții de laborator este de $\theta=101^{\circ}\pm 2^{\circ}$ pentru pPTh și $\theta=92^{\circ}\pm 2^{\circ}$ pentru co-pP(Th+EDOT).

Analiza morfologiei prin tehnica AFM a pus în evidență faptul că filmele (co)polimerice sunt relativ netede cu o structură omogenă, așa cum se observă din imaginile **Fig. 3. 12.-Fig. 3.14**. Imaginile de fază arată o compoziție chimică relativ uniformă, fără apariția unor reacții de degradare, deși înregistrările s-au făcut după o săptămână de la polymerizare.

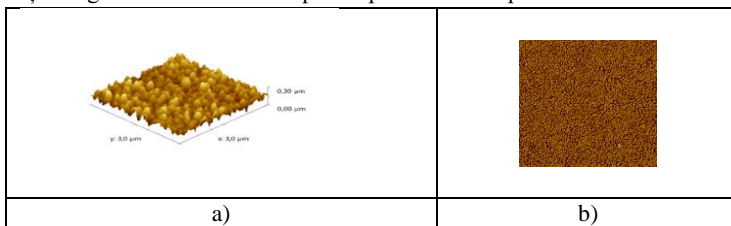


Fig. 3.12. Morfologia filmelor de a) pPTh ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) R_{rms} : 17.0 nm și b) imaginea de fază.

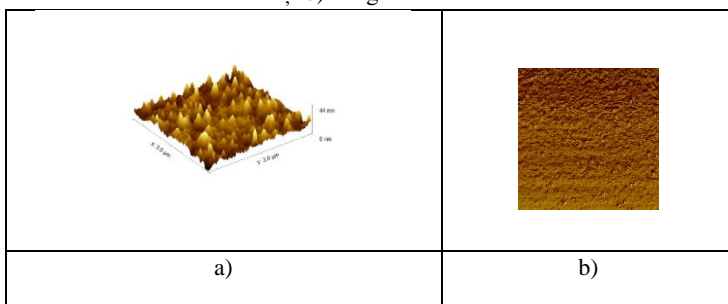


Fig. 3.13. Morfologia filmelor de a) pPEDOT ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) R_{rms} : 13.0 nm și b) imaginea de fază.

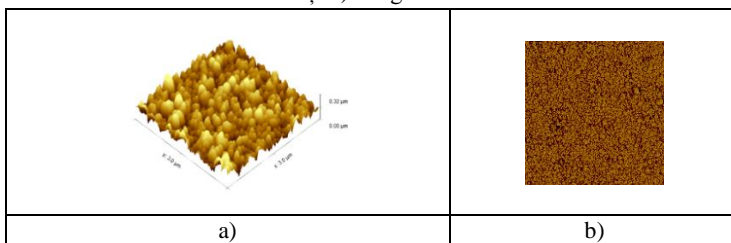


Fig. 3.14. Morfologia filmelor de a) co-pP(Th+EDOT) ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) R_{rms} : 14.4 nm și b) imaginea de fază

Analiza calitativă a grupărilor funcționale specifice, obținută prin ATR-FTIR, a permis comparația filmului polimeric cu formula chimică a monomerului.

În structura monomerului de Th sunt prezente următoarele grupări funcționale, respectiv C=C, C-S, C-C, C-H, O-H, în conformitate cu formula chimică a tiofenului, respectiv (C₄H₄S).

Astfel, filmele de pPTh, pPEDOT și co-pP(Th+EDOT) conțin benzi corespunzătoare următoarelor legături: carbon-carbon (C–C) (1500 - 1400 cm⁻¹), carbon-sulf (C–S) (700 - 650 cm⁻¹), C–H (3300, 2900 cm⁻¹), legături aromatice C=C (1550 – 1500 cm⁻¹), vibrații de deformare a legăturii C–H în plan și în afara planului inelului tiofenic (950, 900, 800 cm⁻¹). Banda specifică grupării hidroxil (OH) apare la 3200 - 3400 cm⁻¹.

Aceste date ne arată faptul că inelul tiofenic al monomerului este prezent și în structura filmului polimeric. Prezența legăturilor de tip C–O (1200 - 1050 cm⁻¹) și legăturilor de tip C=O (1750 - 1670 cm⁻¹) confirmă faptul că oxigenul este încorporat în matricea polimeră. Regăsim aceeași caracteristică a materialelor polimerice obținute în plasmă la presiune atmosferică, rezultat dovedit și de analize XPS. În **Tabelul 1** este prezentată compoziția atomică (%) a filmelor pPTh, pPEDOT și co-pP(Th+EDOT).

Tabelul 1. Compoziția atomică (%) a filmelor pPTh, pPEDOT și co-pP(Th+EDOT).

<i>Filme polimerice</i>	%C1s	%O1s	% S2p
pPTh	65,5	21,9	12,6
pPEDOT	63,7	22,0	14,3
Co-pP(Th+EDOT)	72,2	22,5	5,3

Toate filmele polimerice conțin oxigen în compoziția chimică ceea ce înseamnă că probele sunt oxidate, un rezultat similar cu analiza ATR-FTIR. Se observă că procentul de oxigen încorporat în matricea polimeră este aproximativ același, indiferent de combinația amestecului de monomeri. În cazul filmului co-pP(Th+EDOT) procentul de sulf a scăzut considerabil față de pPTh și PEDOT, ceea ce înseamnă că în procesul de polimerizare atomii de sulf sunt direct implicați în dezvoltarea lanțului polimeric.

Spectrele de absorbție UV-Vis ale filmelor (co)polimerice în domeniul 200 – 1000 nm sunt prezentate în **Fig. 3.17**. și indică faptul că există un proces de absorbție diferit, în funcție de tipul de (co)polimer.

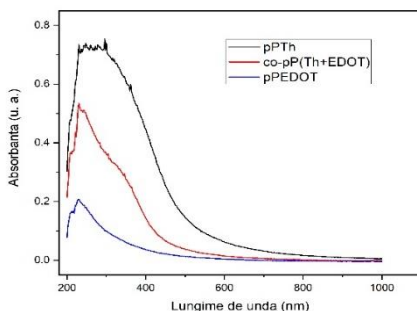


Fig. 3.17. Spectre UV-Vis ale filmelor de pPTh, pPEDOT și co-pP(Th+EDOT).

Proprietățile dielectrice ale filmelor (co)polimerice au fost investigate prin metoda spectroscopiei de impedanță, ce permite explicarea comportamentului dielectric și/sau conductor, în raport cu microstructura și compoziția filmelor (co)polimerice.

Răspunsul dielectric dă anumite informații despre mișcarea lanțurilor moleculare și a proceselor de relaxare în matricea polimeră.

Caracteristicile dielectrice ale polimerului, au fost analizate în domeniul de frecvențe de la 1 Hz la 100 MHz, având posibilitatea să corelăm răspunsul dielectric al probei la evenimente moleculare lente sau rapide din structura polimerului. Menționăm că pierderile dielectrice reprezintă procesul de întârziere a polarizației unui mediu la acțiunea unui câmp electric exterior.

Proprietățile dielectrice ale pPTh la temperatura camerei sunt prezentate în **Fig. 3.19.a, b**. Se constată că filmul are partea reală a permitivității relative în jur de 5 și pierderi dielectrice între 0,02 și 0,07 (**Fig 3.19.a**). Astfel, la frecvențe ultra-joase permitivitatea are valori maxime și descrește monoton la creșterea frecvenței, ceea ce înseamnă un maxim de pierderi dielectrice la frecvențe în jur de 1 Hz, probabil datorate fenomenelor de relaxare în polimer.

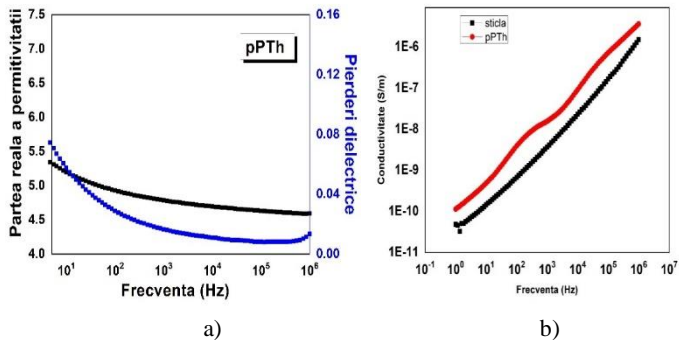


Fig. 3.19. Proprietățile electrice ale filmului de pPTh: a) partea reală a permitivității relative; pierderi dielectrice, b) variația conductivității în funcție de frecvență.

Precizăm că valorile permitivității și a pierderilor dielectrice s-au obținut pe baza ecuației Cole-Cole și a diagramei Argand.

3.3. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de EDOT și EG

3.3.a Monomerii utilizați. Diagnoza plasmei

Monomeri de etilenglicol

În experimentele noastre s-au folosit diferite combinații de monomeri, iar în cele ce urmează prezentăm copolimerul obținut din monomerii 3,4-etilendioxitiofen (EDOT) și etilenglicol (EG). S-a ales această combinație de monomeri având în vedere că polimerii singulari corespunzători lui EDOT și EG sunt diferiți în ceea ce privește gradul de degradare, respectiv EDOT dă un polimer non degradabil în apă și soluții apoase în timp ce EG dă un polimer degradabil.

Pentru a realiza experimentele noastre, s-a folosit EDOT prezentat anterior, precum și EG (furnizat de Merck&Co.) în stare lichidă. S-a utilizat un amestec în proporție de 80% EDOT și 20% EG, lichidele fiind introduse în descărcare sub formă de vapori cu ajutorul unui sistem de barbotare pe bază de heliu.

3.3.b Caracterizarea filmelor de pPEDOT și pP(EDOT+EG)

Caracterul hidrofîl/hidrofob a fost analizat prin măsurători de unghi de contact, iar rezultatele arată că filmul de pPEDOT are un caracter

hidrofil. În ceea ce privește filmul de pPEG, măsurători de unghi de contact nu s-au putut realiza deoarece polimerul este degradabil în apă. Referitor la copolimerul co-pP(EDOT+EG) s-a constatat că acesta este parțial solubil în apă.

Prin *analize AFM* ale filmelor (co)polimerice obținute am constatat o structură relativ omogenă, dar cu rugozități diferite, așa cum se observă din **Fig. 3.24**.

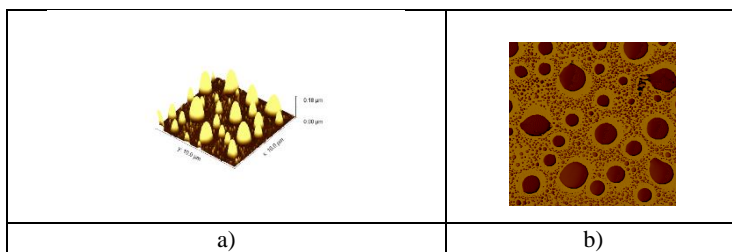


Fig. 3.24. Morfologia filmelor de a) co-pP(EDOT+EG)(10 x 10 μm^2) și b) imaginea de fază.

Suplimentar, având în vedere faptul că filmul polimeric este parțial poros, s-a analizat morfologia filmelor de pPEDOT și co-pP(EDOT+EG) *prin metoda SEM*, după cum se poate observa în **Fig. 3.25**. S-a observat că atât la scară micrometrică cât și la scară nanometrică, filmul de pPEDOT are o structură omogenă, fără defecte și prezintă mici granulații dispuse uniform pe suprafață, (**Fig. 3.25.a**), iar în cazul co-pP(EDOT+EG) se poate observa microstructuri relativ poroase **Fig. 3.25.b**.

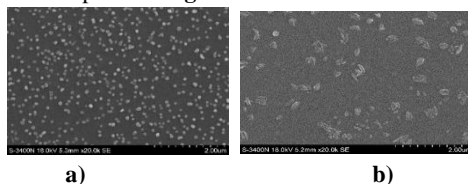


Fig. 3.25. Imagini SEM a filmului de a) pPEDOT și b) co-pP(EDOT+EG).

Analiza calitativă a grupărilor funcționale specifice, obținută prin ATR-FTIR a permis comparația filmului copolimeric cu formulele chimice ale monomerilor. Grupările funcționale existente în compozițiile monomerilor utilizați sunt O-H, C-O, C=C, C-S, C-H.

În urma analizei ATR-FTIR s-au identificat următoarele legături specifice, asemănătoare cu cele existente în formula chimică a monomerilor, respectiv C-O ($1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), C-C (1400 cm^{-1}), C-S ($700 - 650 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($950 - 900 \text{ cm}^{-1}$), O-H ($3350-3300 \text{ cm}^{-1}$).

Astfel, spectrele ATR-FTIR ale filmelor (co)polimerice obținute conțin benzi de adsorbție specifice grupărilor chimice ale celor două tipuri de monomeri utilizați, cu precizarea că stocarea în condiții de laborator poate influența compoziția chimică a probelor.

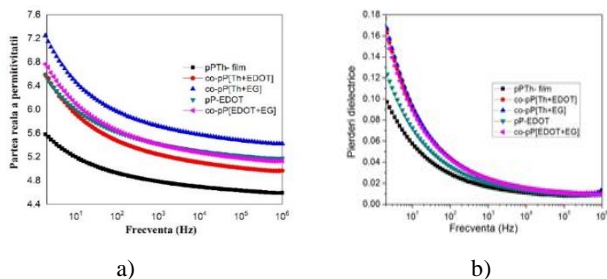
Tabelul 2. Compoziția atomică a filmelor pPEDOT și co-pP(EDOT+EG).

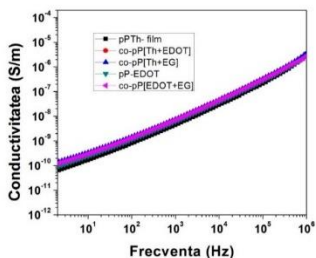
<i>Filme polimerice</i>	% C1s	% O1s	% S2p
pPEDOT	63,7	22,0	14,3
co-pP(EDOT+EG)	66,7	23,2	10,1

În concluzie, compoziția chimică a filmelor obținute în plasmă, identificate cu ajutorul tehnicii XPS și ATR-FTIR este în concordanță cu formula chimică a polimerului/copolimerului obținut prin metode chimice convenționale, ceea ce ne indică faptul că polimerii obținuți în plasmă de tip DBD-PATm păstrează compoziția chimică a monomerului.

Proprietățile dielectrice ale filmelor (co)polimerice au fost analizate la temperatura camerei în funcție de frecvență prin măsurători de impedanță (IS).

În **Fig. 3.31. a, b, c** se prezintă dependența de frecvență a părții reale a permitivității, pierderile dielectrice și conductivitatea electrică a filmelor (co)polimerice analizate. Menționăm că măsurătorile s-au făcut în condiții de temperatură și umiditate controlate în laborator.





c)

Fig. 3.31. Dependența de frecvență a proprietăților dielectrice ale filmelor (co)polimerice:

a) parte reală a permitivității relative, b) pierderi dielectrice, c) conductivitate electrică.

Filmele prezintă partea reală a permitivității relative în jur de 5,5-7,2 în domeniul frecvenței joase (1-100 Hz) care apoi scade până la 4,5 - 5,5 la o frecvență mai mare (10^6 Hz). Filmele (co)polimerice analizate prezintă o descreștere monotonă a părții reale a permitivității în funcție de frecvență, cu o tendință de saturatie la o frecvență în jur de 10^4 Hz (**Fig. 3.31.a**). Se poate observa că probele prezintă un comportament dielectric bun cu pierderi mai mici de 0,17 în toată gama de frecvențe (**Fig. 3.31.b**).

3.4. Obținerea filmelor (co)polimerice pe bază de Th și EG

3.4.b Caracterizarea filmelor de pPEG și pP(Th+EG).

Pe baza măsurătorilor de unghiul de contact, se constată că filmul de co-pP(Th+EG) are un caracter mai hidrofil decât pPTh; astfel după 2 săptămâni de la polimerizare $\theta=82\pm 2^\circ$, iar prin comparație cu pPTh care are $\theta=95\pm 2^\circ$ (**Fig. 3.34**). Precizăm că în cazul filmului polimeric de pPEG măsurătorile de unghi de contact nu s-au putut realiza deoarece este degradabil în apă.

Imaginile 3D ale filmului de co-pP(Th+EG) obținute prin *microscopie de forță atomică (AFM)*, arată că suprafața (co)polimerului este rugoasă. În plus, din imaginea de fază se poate observa că suprafața filmului de co-pP(Th+EG) prezintă neuniformități din punct de vedere chimic,

probabil deoarece moleculele mici de EG părăsesc în timp matricea polimeră (Fig. 3.36.).

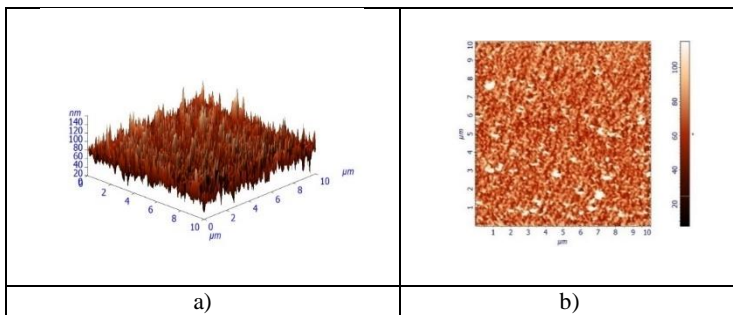


Fig. 3.36. Morfologia filmelor de a) co-pP(Th+EG) ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), $R_{\text{rms}}=20.5 \text{ nm}$ și b) imaginea de fază.

Morfologia suprafeței, a fost analizată și cu ajutorul unui profilometru cu stylus DektakXT (Bruker) cu o rezoluție verticală de 8 nm și o forță a stylusului de 5 mg. Măsurătorile au fost efectuate pe diferite regiuni ale probelor pentru a determina grosimea filmelor (z) și uniformitatea lor morfologică (x-y) (Fig. 3.37.). Durata polimerizării a fost de 30 de minute.

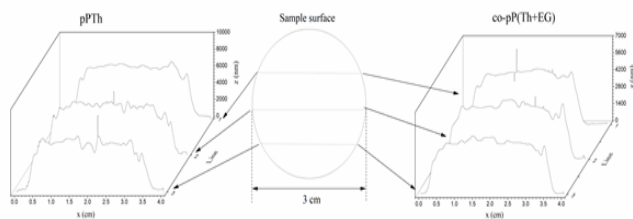


Fig. 3.37. Rezultatele profilometriei pe filme de pPTh și co-pP(Th+EG) obținute prin analiza diferitelor zone ale probelor.

Rezultatele obținute prin profilometrie confirmate și de imaginile AFM care arată depuneri relativ uniforme. Neuniformitățile mici existente pe suprafața polimeră se pot explica prin variațiile câmpului electric local prezent în descărcările cu barieră dielectrică.

Pe baza difractogramelor XRD se concluzionează că filmele polimerice de pPTh și co-pP(Th+EG) au o structură cristalin/amorfi. Precizăm că în imaginea de mai jos (**Fig. 3.40.**) se prezintă difractogramele XRD pentru toți polimerii obținuți și analizați în această teză, având în vedere o caracteristică generală acestora și anume că sunt amorfii.

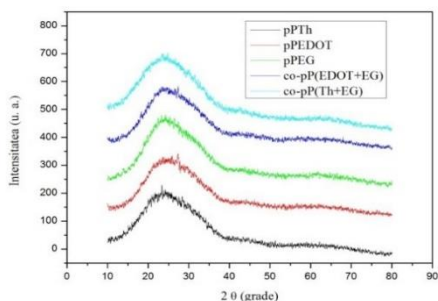


Fig. 3.40. Difractograme XRD ale filmelor polimerice de pPTh, pPEDOT, pPEG și copolimerice, co-pP(EDOT+EG), co-pP(Th+EG).

O picătură de apă plasată pe suprafața filmului (co)polimeric co-pP(Th+EG), generează o rețea în jurul picăturii de apă (**Fig. 3.42.a**), iar după o săptămână de la depunere suprafața copolimerică arată ca în **Fig. 3.42.b**.

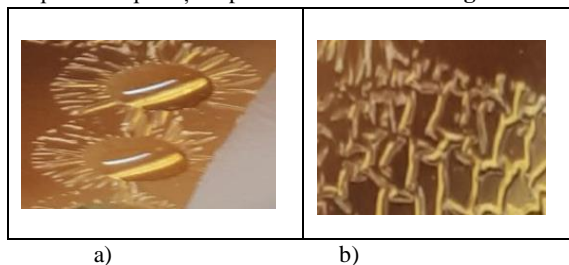


Fig. 3.42. Imagine optică a picăturii de apă și evoluția timpului acesteia pe filmul de co-pP(Th + EG).

Acest proces prin care structura relativ uniformă a copolimerului devine o structură poroasă la interfața cu apa este datorată prezenței pPEG solubil în apă.

Aplicații ale filmelor polimerice pe bază de tiofen

4.1. Filme polimerice utilizate ca senzori de vapori de clor

4.1.a Filme de pPTh - senzori de vapori de clor

În experimentele noastre s-au preparat filme de pPTh prin polimerizare în plasmă și s-a testat capacitatea acestora la absorbția vaporilor de clor. După obținere și caracterizare, filmele polimerice au fost stocate 24 de ore într-o incintă cu vapori de clor, proveniți dintr-o sursă de hipoclorit de sodiu, de concentrație 12,5 %. Proba s-a menținut într-un volum închis de 10^3 cm^3 împreună cu sursa de clor.

După expunere s-au făcut diverse analize prin care se poate demonstra faptul că aceste probe pe bază de pPTh au proprietatea de a absorbi de vapori de clor, cu posibilitatea ca în etapa ulterioară să poată fi utilizați ca posibili senzori de clor.

În urma analizei ATR-FTIR s-au identificat grupările funcționale specifice, asemănătoare cu cele care există în formula chimică a monomerului, respectiv legături de tip C-O ($1250 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), C-C (1400 cm^{-1}), C-S ($700 - 650 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($950 - 900 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($1450-1400 \text{ cm}^{-1}$), O-H (3250 cm^{-1}), mai mult, **C-Cl** (650 cm^{-1}), așa cum se poate observa în **Fig.4.1**. Prezența grupării C-Cl în spectrul IR dovedește faptul că proba a absorbit vapori de clor.

Acest rezultat este confirmat și de analize XPS efectuate pe probele noastre, în conformitate cu **Tabelul 1**. Analiza XPS arată compoziția chimică a probelor obținute, cu identificarea procentului de clor prezent în matricea polimerică. Precizăm că analiza XPS s-a realizat la o săptămână după expunere la vapori de clor, ceea ce dovedește că procesul de absorbție nu a fost o simplă adsorbție fizică a vaporilor la substratul polimeric, mai degrabă o reacție de modificare, eventual de degradare la interfață.

Tabelul 1. Compoziția atomică a filmelor polimerice.

<i>Filme polimerice</i>	C1s (%)	S2p (%)	O1s (%)	Cl2p (%)
pPTh	65,5	12,6	21,9	-
pPTh+vapori de clor (24h)	66,0	14,0	17,6	2,4

De asemenea, probele de pPTh și pPTh + vapori de clor absorbiți au fost analizate prin AFM, UV-Vis și IS, pentru a dovedi schimbări de proprietăți ale materialului polimeric și, în mod indirect, a demonstra că suprafața de polimer este modificată de prezența unei cantități măsurabile de vapori de clor.

Astfel, imaginile 3D ale filmelor de pPTh, înainte și după expunere la vapori de clor sunt prezentate în **Fig. 4.3**. Estimările de rugozitate nu arată modificări importante, dar în ceea ce privește imaginea de fază aceasta prezintă diferențe din punct de vedere chimic, probabil datorită degradării suprafeței induse de vaporii de clor.

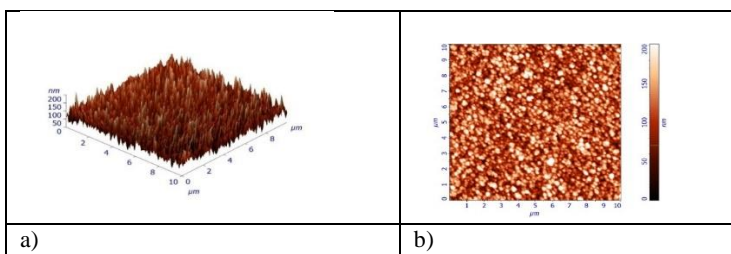


Fig. 4.3. Morfologia filmelor de a) pPTh + vapori de clor ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) și b) imaginea de fază.

Capacitatea de absorbție a filmelor polimerice la vapori de clor a fost analizată și pe baza spectrelor UV-Vis, prezentate în **Fig. 4.5**. Se poate observa că absorbția de clor s-a produs în domeniul 300 - 420 nm, fiind dependentă de durata depozitării filmului de politiofen. Astfel, după 2 ore de depozitare a filmului de pPTh în vapori de clor, nu apar modificări măsurabile, iar după 48 ore se constată diferențe în spectrul UV-Vis, datorită absorbției, așa cum a fost evidențiat și prin analizele de mai sus (IR și XPS).

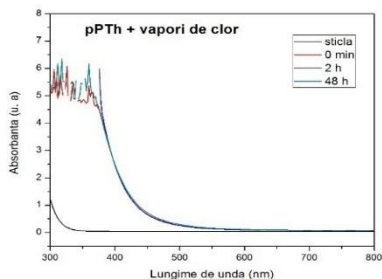


Fig. 4.5. Spectrul UV-Vis al filmului de pPTH în vapori de clor, la diferite intervale de timp.

În concluzie, prin diferite analize a rezultat că probele polimerice de pPTH sunt sensibile la vaporii de clor ce pot fi absorbiți, fenomenul de absorbție fiind dependent de durata de stocare în atmosferă de clor. Precizăm că în experimentele noastre s-au menținut aceleași caracteristici ale sursei de clor. Studii ulterioare ar trebui făcute pentru a evidenția stabilitatea și sensibilitatea acestor probe preparate în plasmă, pe durate lungi de stocare, în vederea confecționării de senzori specifici la absorbția de clor. Rezultatele prezentate mai sus se referă doar la durate de stocare de 1-2 săptămâni.

4.1.b Filme de pP(Th+CHCl₃) - senzori de vapori de clor

Pentru a îmbunătăți/modifica proprietățile probelor noastre de a absorbi de vapori de clor, am realizat polimerizarea Th în amestec cu cloroform (CHCl₃) (Merck&Co.).

Cloroformul este un solvent volatil, slab reactiv chimic, miscibil cu majoritatea lichidelor organice. Principalele utilizări ale cloroformului sunt ca solvent în industria farmaceutică și la obținerea de coloranți și pesticide.

În cele ce urmează prezentăm datele experimentale referitoare la filmele polimerice obținute din amestecul tiofen 50% și cloroform 50%.

Spectrele ATR-FTIR ale filmelor de pP(Th+CHCl₃) conțin benzi corespunzătoare legăturilor C-C (1500 – 1400 cm⁻¹), C=C (1750– 650 cm⁻¹), C-S (700 - 650 cm⁻¹), C-H (950 – 900 cm⁻¹), C-O (1250 – 1050 cm⁻¹), C=O (1300 – 1000 cm⁻¹), C-C (1500 – 1400 cm⁻¹), =C-H (3300 – 3200cm⁻¹), O-H (3400 - 3300 cm⁻¹). Constatăm prezența legăturii C=O, deci existența unei

stări oxidate a polimerului pP(Th+CHCl₃). Precizăm că este foarte dificil să realizăm studii comparative în zona 900 - 500 cm⁻¹ unde maximele corespunzătoare grupărilor C-S și C-Cl se suprapun, mai mult, sunt la limita de detecție a grupărilor funcționale (600 - 500 cm⁻¹). Din acest motiv comentariile noastre referitoare la absorbția de vapori de clor se bazează mai ales pe măsurători XPS, AFM și IS.

Analizele noastre sugerează că amestecul de molecule organic-organic (Th + CHCl₃) a reacționat chimic în procesul de polymerizare.

Tabelul 2. Compoziția atomică a filmelor de pPTh și pP(Th+CHCl₃).

Filme polimerice	C1s (%)	S2p (%)	O1s (%)	Cl2p (%)
pPTh	65,6	12,6	21,9	-
pP(Th+CHCl ₃)	65,5	10,7	17,4	6,4

Imaginile 3D ale filmului de pP(Th+CHCl₃) obținute prin microscopie de forță atomică, arată că suprafața polimerului este rugoasă, iar din imaginea de fază se poate observa o neuniformitate chimică, datorată unor procese chimice în volumul de plasmă, dar și de separare a constituenților organic/organic pe suprafață (**Fig. 4.9. a și b**).

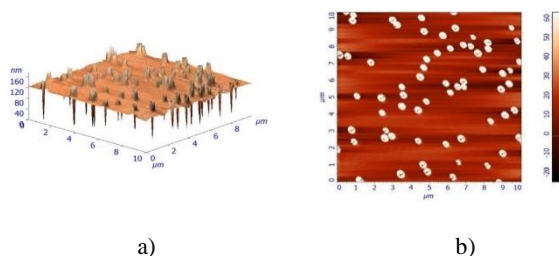


Fig. 4.9. Morfologia filmelor de a) pP(Th+CHCl₃) (10 x 10 μm²),
b) imaginea de fază.

În cele două situații s-a analizat caracterul cristalin/amorf al probelor de pPTh și pP(Th + CHCl₃) obținute, iar din difractogramele filmelor concluzionăm că acestea au un caracter amorf (**Fig. 4.14**).

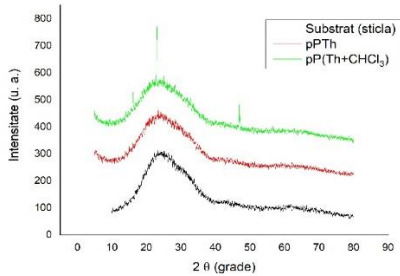
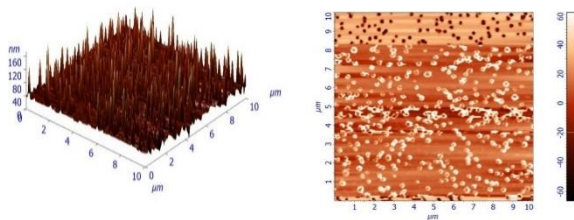


Fig. 4.14. Difractograme ale filmelor de pPTh și pP(Th+CHCl₃).



a)

b)

Fig. 4.15. Morfologia filmelor de a) pP(Th+CHCl₃) + vapori de clor (10 x 10 μm²), b) imaginea de fază.

Din imaginile 3D ale filmelor de pP(Th+CHCl₃) în vapori de clor se poate observa că suprafața acestora este modificată (comparație cu imaginile din **Fig 4.9.a-b.**), micile orificii dispar, probabil datorită adsorbției/absorbției de vapori de clor.

În concluzie, rezultatele prezentate mai sus pun în evidență posibilitatea ca aceste structuri polimerice pe bază de pPTh și pP(Th + CHCl₃) să poată fi folosite ca traductori / senzori de vapori de clor.

4.2. Îmbunătățirea caracterului hidrofob/hidrofil al filmelor polimerice

4.2.a. Caracterizarea filmelor pe bază de Th și H₂O₂

Pentru a perturba/controla acest proces de oxidare în timpul polimerizării, am folosit un amestec pe bază de Th cu aditivi de oxidare, respectiv cu apă oxigenată (H₂O₂). În reactorul cu plasmă s-a folosit un amestec organic/anorganic de 70% tiofen și 30% apă oxigenată (concentrația 30 %), introdus în plasma de heliu.

Spectrul ATR-FTIR al filmului de pP(Th+H₂O₂) (**Fig. 4.18.**) obținut într-o descărcare în heliu la presiune atmosferică, conține benzi corespunzătoare legăturilor de tip carbon-carbon C–C (1500 – 1400 cm⁻¹), C=C (1750 – 1650 cm⁻¹), carbon-sulf C–S (700 - 650 cm⁻¹), C-H (950 – 900 cm⁻¹), C=O (1300 – 1000 cm⁻¹), C-C (1500 – 1400 cm⁻¹), =C-H (3300 cm⁻¹).

4.2.b. Caracterul hidrofob/hidrofil al filmelor polimerice pe bază de Th și H₂O₂

Din experimentele noastre s-a arătat faptul că filmele de pP(Th + H₂O₂) sunt mai hidrofobe decât filmele de pPTh.

În concluzie, compoziția chimică a amestecului organic/anorganic, respectiv aditivul pe bază de H₂O₂ la monomerul de Th influențează nesemnificativ compoziția chimică a polimerului final, plasma fiind cea care impune starea oxidată a acestor polimeri. Mai mult, permitivitatea relativă scade, ceea ce înseamnă posibilitatea de a îmbunătăți caracterul de semiconductor al polimerului pe bază de Th.

Controlul caracterului hidrofob/hidrofil este important în diverse aplicații, de exemplu depuneri pe aceste structuri polimerice, în microelectronică etc.

4.3. Îmbunătățirea caracteristicilor de semiconductor al filmelor polimerice

4.3.a Estimarea lărgimii benzii interzise la polimeri pe bază de tiofen

Termenul de „band gap” se referă la diferența de energie dintre limita inferioară a benzii de valență și limita superioară a benzii de conducție și este o mărime ce permite clasificarea materialelor după cantitatea de energie necesară electronilor de a trece din banda de valență în banda de conducție. Astfel, energia benzii interzise la izolatori este mai mare de 4 eV,

mai mică de 3 eV la semiconductori, iar la conductori de aproximativ 1 eV [4.15-4.16].

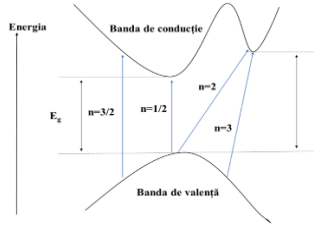


Fig. 4.24. Schema de principiu pentru estimarea valorii lui E_g [4.18-4.19].

Metoda de determinare a E_g și E_U pe baza spectroscopiei UV-Vis este relativ simplă, datele obținute sunt reproductibile, dar depind de caracteristicile filmelor, respectiv natura substratului (sticlă sau cuarț), grosimea și uniformitatea depunerii, condițiile de stocare a probelor, fenomene de împrăștiere și reflexie/refracție a radiației ce pot apărea la suprafața și interfața probelor.

În experimentele noastre am folosit probe depuse pe cuarț, cu grosime 2,5 μm .

Să considerăm ecuația lui Tauc, respectiv

$$(\alpha h\nu)^{(1/n)} = B (h\nu - E_g) \quad 4.1$$

unde α este coeficientul de absorbție, E_g lărgimea benzii interzise, B o constantă, h constanta lui Planck și n o constantă legată de densitatea de distribuție a stărilor electronice, cu valori diferite în funcție de tipul de tranziție [4.28-4.30].

Astfel, trasând curba $(\alpha h\nu)^{1/n}$ în funcție de $(h\nu)$ și extrapolând porțiunea liniară la zero, se estimează E_g (eV) [4.31-4.32].

În ceea ce privește estimarea energiei Urbach s-a folosit o relație semiempirică care descrie dependența coeficientului de absorbție (α) în vecinătatea/la marginea domeniului optic (Urbach tail) în funcție de energia fotonilor incidenti ($h\nu$), respectiv

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U), \quad \text{iar} \quad 4.2$$

α [m^{-1}] s-a calculat cu relația

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln T \quad 4.3$$

unde d (m) este grosimea probei, iar T transmitanța (%).

Prin reprezentarea grafică $\ln(\alpha)$ funcție de $(h\nu)$, din panta porțiunii liniare se determină E_U (eV).

Folosind spectrele UV-Vis (**Fig. 4.26.**), s-au determinat valorile pentru E_g (eV) și E_u (eV) pentru filmele polimerice.

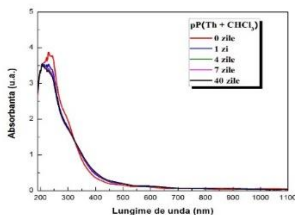


Fig. 4.26. Spectre UV-Vis ale filmelor de pP(Th + CHCl₃).

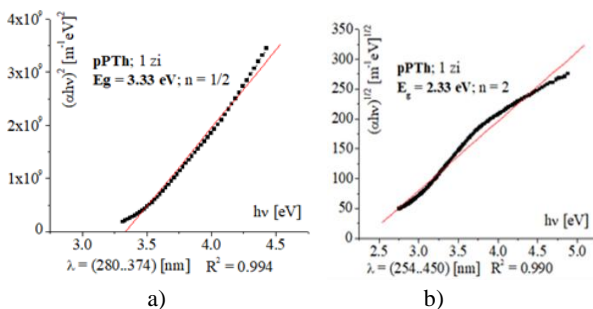


Fig. 4.28. Calculul energiei pe baza relației lui Tauc pentru filmele de pPTh a) ($n=1/2$) și b) ($n=2$) la 1 zi după depunere.

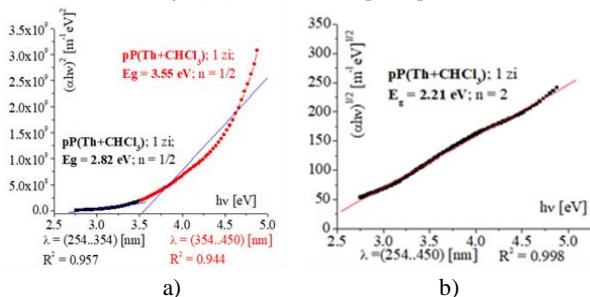


Fig. 4.32. Calculul energiei pe baza relației lui Tauc pentru filmele de pP(Th+CHCl₃) a) ($n=1/2$) și b) ($n=2$) la 1 zi după depunere.

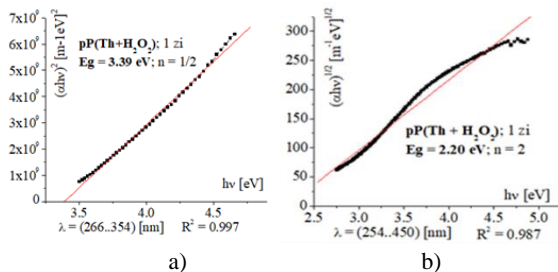


Fig. 4.36. Calculul energiei pe baza relației lui Tauc pentru filmele de pP(Th+H₂O₂) a) (n=1/2) și b) (n=2) la 1 zi după depunere.

În cele ce urmează sintetizăm rezultatele noastre. Filmele de pPTh, obținute în plasmă au E_g cu valori între 1,75 și 3,35, valori care depind de n (tipul de tranziție).

În ceea ce privește stabilitatea acestor valori (variația în timp de 40 zile), în funcție de tipul tranziției, variația este de la 0,6% în cazul tranziției n=1/2, la 16,5% la tranziția n=3.

În cazul lui pP(Th + CHCl₃) apar 2 pante distincte pentru tranziția n=1/2, deci 2 valori diferite pentru E_g ceea ce ne face să afirmăm că aceste probe au selectivitate pe domenii de lungimi de undă diferite, adică în domeniul 254...354 nm, E_g este în jur de 2,82 eV. Iar în domeniul 354...450 nm, E_g este de 3,55 eV.

La marginea benzii interzise, fie aproape de banda de conducție sau banda de valență apar modificări ale coeficientului de absorbție, mai mult, mici variații ale grosimii probelor. Din acest motiv considerăm că o evaluare a lui E_U poate să dea informații suplimentare asupra acestor imperfecțiuni structurale la filmele polimerice obținute de noi.

Pentru a calcula E_U s-au folosit graficele mai jos (Fig 4.40).

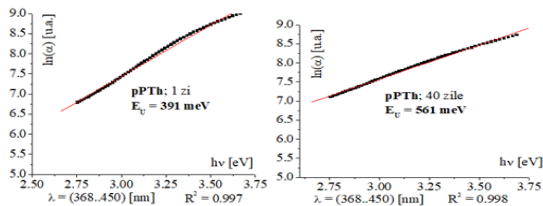


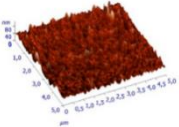
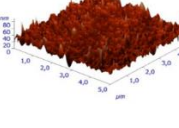
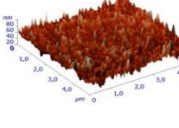
Fig. 4.40. Energia Urbach pentru filmul de pPTh.

4.3.b. Influența morfologiei asupra caracteristicilor de semiconductor a filmelor polimerice pe bază de tiofen

Pe baza histogramelor AFM, am realizat un studiu comparativ cu privire la morfologia suprafețelor polimerice pe bază de pPTh, pP(Th+CHCl₃) și pP(Th+H₂O₂) bazat pe calculul coeficienților R_{rms} , R_{sk} și R_{ku} .

În **Tabelul 8.** sunt prezentați coeficienții statistici de morfologie ai suprafeței, respectiv R_{rms} , R_{sk} și R_{ku} pentru filmele pPTh, pP(Th+CHCl₃) și pP(Th+H₂O₂) calculate din imaginile AFM (3D), la 40 de zile după depunere.

Tabelul 8. Parametrii texturii suprafețelor polimerice.

<i>Filmul Polimeric</i>	R_{rms} (nm)	R_{sk}	R_{ku}	Imagini AFM
<i>pPTh</i>	8,5	0,5	2,16	
<i>pP(Th+CHCl₃)</i>	7,3	0,38	1,36	
<i>pP(Th+H₂O₂)</i>	8,6	0,5	1,05	

Filmele polimerice investigate au R_{rms} cu valori sub 10 nm, ceea ce este favorabil transparenței de radiații, fără împrăștierea și difuzia necontrolate.

Coeficientul R_{ku} prezintă valori mai mici de 3, ceea ce înseamnă că suprafețele sunt relativ plane, cu o distribuție gaussiană la nivel *nano*.

Concluzii generale

În teza de doctorat ne-am propus să obținem structuri polimerice și copolimerice prin polimerizare în plasmă la presiune atmosferică.

În acest scop s-a folosit plasma de heliu obținută în configurație cu barieră dielectrică (DBD) ce poate fi utilizată ca sursă energetică eficientă în fragmentarea monomerului și generarea de specii reactive chimic necesare producerii reacțiilor de polimerizare. Aranjamentul experimental este simplu, versatil, ușor de implementat industrial, implică costuri reduse și un timp scurt de depunere. Mai mult, metoda nu necesită procese de purificare, catalizatori, inițiatori și solvenți, grosimea filmului este bine controlată de durata reacției.

Filmele (co)polimerice se pot obține pe diferite substraturi, cu diferite grosimi ce pot fi controlate prin durata reacției de polimerizare. Am folosit durate de 3, 5 și 10 minute, în funcție de tipul de analiză.

În timpul proceselor de polimerizare, parametrii optici (prin spectroscopie de emisie optică) și electrici (prin analiza curentului de descărcare) ai descărcării determină caracteristicile fizico-chimice ale filmelor (co)polimerice. Intensitatea curentului electric depinde de poziționarea orificiilor de intrare/ieșire a gazului de lucru și a electrodului de înaltă tensiune, de natura gazului (He) și de natura substratului (cuarț, sticlă sau alt polimer).

Pentru analiza proprietăților fizico-chimice ale filmelor polimere s-au utilizat metode și tehnici cunoscute, precum: CA, AFM, SEM, Profilometria, ATR-FTIR, XPS, UV-Vis, XRD, IS.

În urma copolimerizării a doi monomeri, respectiv molecule de tiofen și 3,4-etilendioxitiofen în proporție de 50%, s-a analizat chimia celor doi polimeri, pPTh, pPEDOT, precum și a copolimerului co-pP (Th + EDOT), obținut din polimerizarea amestecului Th și EDOT. Analiza XPS arată că există concordanță cu compoziția monomerilor.

A doua combinație de monomeri folosită, respectiv molecule de 3,4-etilendioxitiofen (EDOT) și molecule de etilenglicol (EG) a dus la obținerea polimerilor pPEDOT și pPEG. Combinația acestor monomeri, în proporție de 80% (EDOT) și 20% (EG) a dus la obținerea copolimerului co-pP(EDOT+EG). Această combinație de monomeri a fost aleasă având în vedere că pPEG este solubil în apă. S-a mai folosit încă o combinație de 2

monomeri, respectiv molecule de tiofen (Th) și molecule de etilenglicol (EG) (1:1) rezultând copolimerul co-pP(Th+EG).

Cel de-al 3-lea amestec utilizat pentru polimerizare a folosit Th și apa oxigenată (H_2O_2), precum și Th și cloroform ($CHCl_3$) cu scopul de a decela dacă structurile polimerice obținute sunt oxidate datorită moleculelor reactive din punct de vedere chimic (H_2O_2 și $CHCl_3$) sau plasma este cea care generează aceste reacții chimice.

În toate situațiile de mai sus analiza XPS dar și analiza IR a filmelor polimerice arată prezența grupărilor specifice monomerilor, a moleculelor folosite în amestec, dar și legături de tipul C-O și C=O. De asemenea, din analiza XPS s-a determinat procentul de oxigen încorporat în matricea polimerului, aproximativ același în toate probele, indiferent de combinația amestecului de monomeri.

Concluzie: plasma este cea care generează oxidarea filmelor, stările oxidate sunt mai stabile. Este posibil ca și heliul, folosit ca gaz de lucru să genereze un grad de reticulare.

Caracterul hidrofob/hidrofil s-a analizat pentru toate filmele polimerice prezentate și depinde de combinația de monomeri utilizată pentru (co)polimerizare. Astfel, s-au constatat următoarele:

- filmele de pPTh au un caracter hidrofob;
- filmele de co-pP(Th+EDOT) au tendința de a se comporta hidrofil;
- filmele de pPEDOT au un caracter hidrofil;
- filmele de co-pP(Th+EG) au un caracter hidrofil;
- filmele obținute din Th și H_2O_2 au un caracter hidrofob, iar filmele obținute din Th și $CHCl_3$ sunt hidrofile;
- filmele (co)polimerice depuse pe sticlă sau cuarț sunt stabile în timp, la câteva luni după depunere.

Prin analize de structură cristalin / amorfă, spectrele XRD arată că (co)polimerii obținuți au un caracter amorf.

Unul din scopurile cercetărilor noastre a fost de a obține structuri polimerice ce s-ar putea folosi ca senzori de vapori de clor prezenți în atmosferă controlată. În acest scop s-a folosit o sursă de hipoclorit și s-a analizat absorbția de vapori de clor de către probele obținute în plasmă. S-a constatat că filmele de pPTh și pP(Th+ $CHCl_3$) sunt sensibile la prezența unor surse de clor, la vaporii de clor ce pot fi absorbiți, fenomenul de absorbție fiind dependent de durata de stocare în atmosferă de clor.

Răspunsul dielectric la un interval mare de frecvență confirmă omogenitatea filmelor din punct de vedere electric și fenomene de relaxare dipolară, probabil, datorită absorbției de oxigen în matricea polimerică.

Analiza filmului de pPTh prin spectroscopie de impedanță arată că acesta se comportă ca un semiconductor, cu conductivitate electrică de $\sigma = 3 \times 10^{-8}$ S/m. Mai mult, permitivitatea relativă scade, ceea ce înseamnă posibilitatea de a îmbunătăți caracterul de semiconductor al polimerului pe bază de Th.

Un alt scop al depunerilor noastre a fost să obținem filme cu E_g controlabil. S-a folosit spectroscopia de absorbție UV-Vis pentru a calcula lărgimea benzii interzise (E_g) pe baza relației lui Tauc și energia Urbach (E_U) ca o măsura a stării de dezordine. Precizăm că valorile pentru E_g s-au obținut prin prelucrarea curbelor de absorbție UV-Vis păstrând același interval de lungimi de undă.

Tranzițiile între cele 2 benzi (banda de valență și banda de conducție) modifică valoarea lui E_g , având în vedere că aceste structuri sunt complexe, mai mult amestec organic/anorganic.

În cazul lui pP(Th + CHCl_3) apar 2 pante distincte pentru tranziția $n=1/2$, deci 2 valori diferite pentru E_g ceea ce ne face să afirmăm că aceste probe au selectivitate pe domenii de lungimi de undă diferite, adică în domeniul 254...354 nm, E_g este de 2,82 eV, iar în domeniul 354...450 nm, E_g este de 3,55 eV, la o zi după depunere. La 40 de zile după depunere valoarea lui E_g este de 2,83 eV, respectiv 3,56 eV.

Valorile lui E_g pot fi influențate de transparența, difuzia și reflexia din domeniul UV-Vis, prin urmare analiza coeficienților statistici (R_{rms} , R_{sk} și R_{ku}) ce caracterizează textura suprafeței sunt importanți.

Pentru filmele polimerice investigate și anume pPTh, pP(Th + CHCl_3) și pP(Th+ H_2O_2) nu există diferențe semnificative în R_{rms} la nivel de nm, toate având valori sub 10 nm, ceea ce este favorabil transparenței de radiații, fără împrăștiere și difuzii necontrolate.

Prin combinații de constituenți având la bază vapori de tiofen s-au obținut structuri complexe, stabile în timp datorită caracterului oxidativ al plasmiei.

Combi nația și proprietățile îmbunătățite ale filmelor obținute oferă posibilitatea de a fi folosite în optoelectronică, dar și în domeniul medical, cum ar fi senzori de clor, iod.

ANEXĂ

Activitate științifică

I. Articole științifice publicate *in extenso* în reviste cotate *Web of Science* cu factor de impact (ISI)

1. **V. Chiriac**, G. Bulai, L. Curecheriu, I. Topala, N. Dumitrascu, *Synthesis and characterization of (co)polymeric films obtained under atmospheric plasma conditions*, *Materials Letters*, 2020, [F. I.= 3.423] <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127062>
2. I. Mihaila, **V. Chiriac**, V. Tiron, N. Dumitrascu, *Oxidative polymerization of polythiophenes under atmospheric pressure plasma*, 2022, [trimis spre publicare]

II. Lucrări publicate în reviste științifice cotate B+ (CNCSIS)

1. Emanuel STAVARACHE, **Veronica CHIRIAC**, Laurențiu ȘOROAGĂ, Nicoleta DUMITRAȘCU, *Physico-chemical characterization of polymeric films used in ophthalmology*, *International Journal of Medical Dentistry*, vol. 7 (21), p. 15 - 20, 2017

III. Lucrări publicate în volumele unor conferințe (proceeding)

1. C. Bacaoanu, **V. Chiriac** and N. Dumitrașcu, "*Studies on Polymeric Surgical Fibers Wettabilities*", 2019 E-Health and Bioengineering Conference (EHB) Proceeding, IEEE Xplore, 27 January 2020, pp. 1-4.

IV. A. Lucrări prezentate la conferințe științifice internaționale

1. **Veronica CHIRIAC**, Ionut TOPALA, Ioan Emanuel STAVARACHE, Laurentiu SOROAGA and Nicoleta DUMITRASCU, *Characterization of polythiophene films obtained under the plasma atmospheric pressure conditions*, 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Croatia, September 3-7, 2017 - **POSTER**
2. Ioan Emanuel STAVARACHE, **Veronica CHIRIAC**, Laurentiu Valentin SOROAGA and Nicoleta DUMITRASCU, *Effects of ophthalmic solutions on the physico-chemical properties of PMMA films*, 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry, Croatia, September 3-7, 2017 - **POSTER**
3. **Veronica Chiriac**, Ionut Topala, Emanuel Stavarache, Florentina Samoila and Nicoleta Dumitrascu, *Stability of polythiophene films obtained by plasma polymerization at atmospheric pressure*, The 16th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia, Iasi, September 25 - 28, 2017 – **POSTER (and short oral presentation of special poster session for young researchers)**
4. Ioan Emanuel STAVARACHE, **Veronica CHIRIAC**, Laurențiu Valentin ȘOROAGĂ, Nicoleta DUMITRAȘCU, *Physico-chemical characterization*

of polymeric films used in ophthalmology, Congresul Internațional al Universității „Apollonia” din Iași ,*Pregătim Viitorul Promovând Excelența*, Ediția a XXVII-a, Iași, 2 - 5 martie 2017 - **POSTER**

5. **Veronica CHIRIAC**, Ionut TOPALA, Crenguta BACAOANU, Nicoleta DUMITRASCU, *Characterization of polymeric films based on thiophene derivatives obtained in plasma reactors at atmospheric pressure*, The eleventh International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy (ISNTP-11), Padova, Italy, July 1-5, 2018 – **POSTER**

6. **Veronica CHIRIAC**, Ionut TOPALA, Crenguta BACAOANU and Nicoleta DUMITRASCU, *COPOLYMERIZATIONS IN ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA REACTOR* , 8th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, Constanta, July 10-13, 2018 – **PREZENTARE ORALĂ**

7. Crenguta BACAOANU, **Veronica CHIRIAC**, Nicoleta DUMITRASCU *Adhesion properties of polymeric suture fibers at biological interfaces*, 12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-12), Heraklion, Greece, September 22 – 28, 2018 – **POSTER**

8. Crenguța Bacaoanu, **Veronica Chiriac**, Nicoleta Dumitrașcu, *Study of biological fluids adsorption by surgical fibers*, 13th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers, FBPS2019, Tenerife, Spain, 19-23 May 2019 - **POSTER**

9. **Veronica CHIRIAC**, Ionut TOPALA, Lavinia CURECHERIU, Marius DOBROMIR and Nicoleta DUMITRASCU, *Copolymerized films under atmospheric pressure plasma conditions*, 18th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA PHYSICS AND APPLICATIONS CPPA 2019, Iași, Romania, 20th – 22nd June 2019 – **POSTER**

10. Ilarion MIHAILA, **Veronica CHIRIAC**, Vasile TIRON, Lavinia CURECHERIU and Nicoleta DUMITRASCU, *Characterization of chlorinated polythiophene films obtained under the plasma conditions*, 18th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA PHYSICS AND APPLICATIONS CPPA 2019, Iași, Romania, 20th – 22nd June 2019 – **POSTER**

11. Crenguta BACAOANU, **Veronica CHIRIAC**, Nicoleta DUMITRASCU, *Studies on polymeric surgical fibers wettabilities*, The 7th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2019, Grigore T. Popa University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania, November 21-23, 2019 – **PREZENTARE ORALĂ**

Bibliografie

- [1.1] J. Friedrich, *Rev. Mechanisms of Plasma Polymerization*, Plasma Processes and Polymers, 8, p. 783-802, 2011.
- [1.23] G. J. Adekoya, R. E. Sadiku, S. S. Ray, *Nanocomposites of PEDOT:PSS with Graphene and its Derivatives for Flexible Electronic Applications: A Review*, Macromolecular Materials and Engineering, 306 (3), 2000716, 2021.
- [1.24] M. J. Donahue, A. Sanchez-Sanchez, S. Inal, J. Qu, R. M. Owens, D. Mecerreyes, G. G. Malliaras, D. C. Martin, *Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 140, 100546, 2020.
- [3.9] B. X. Valderrama-García, E. Rodríguez-Alba, E. G. Morales-Espinoza, K. Moineau Chane-Ching and E. Rivera, *Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes Containing Pyrene Chromophores: Thermal, Optical and Electrochemical Properties*, Molecules 21(2), p. 172-190, 2016.
- [3.11] R. Merkle, P. Gutbrod, P. Reinold, M. Katzmaier, R. Tkachov, J. Maier, S. Ludwigs, *Mixed conductivity of polythiophene-based ionic polymers under controlled conditions*, Polymer 132, p. 216-226, 2017.
- [3.13] T. Higashihara, M. Ueda, *Precision synthesis of tailor e made polythiophene based materials and their application to organic solar cells*, Macromol. Res. 21, p. 257-271, 2013.
- [3.14] D. C. Borrelli, M. C. Barr, V. Bulovic, K. K. Gleason, *Bilayer heterojunction polymer solar cells using unsubstituted polythiophene via oxidative chemical vapor deposition*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 99, p. 190-196, 2012.
- [3.30] V. Chiriac, G. Bulai, L. Curecheriu, I. Topala, N. Dumitrascu, *Synthesis and characterization of (co)polymeric films obtained under atmospheric plasma conditions*, Materials Letters, 264, 127062, 2020.
- [4.16] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrida, P. Pizá-Ruiza, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, *Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods*, Materials Research, 2016.
- [4.19] S. B. Aziz, E. M. A. Dannoun, D. A. Tahir, S. A. Hussien, R. T. Abdulwahid, M. M. Nofal, R. M. Abdullah, A. M. Hussein, *Synthesis of PVA/CeO₂ Based Nanocomposites with Tuned Refractive Index and Reduced Absorption Edge: Structural and Optical Studies*, Materials, 14, p. 1570, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14061570>