

**ACADEMIA ROMÂNĂ**  
**ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE**  
**DEPARTAMENTUL ȘTIINȚE EXACTE**  
**INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ “ILIE MURGULESCU”**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**STUDIUL FILMELOR SUBȚIRI OBȚINUTE PRIN DEPUNERE**  
**STRAT PESTE STRAT**

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC**



Dr. Dan-Florin ANGHEL

**DOCTORAND**

Ioana Cătălina VĂCĂREȘTEANU (Căsăt. GÎFU)

București

2017

## Cuprins

	Lista abrevieri	7
Partea I	CONSIDERAȚII TEORETICE	10
1.	Introducere	11
1.1.	Polielectroliți și surfactanți	13
	1.1.1. Descriere generală a polielectroliților	13
	1.1.2. Descriere generală a surfactanților	14
	1.1.3. Polielectroliți modificați hidrofob	15
	1.1.4. Sisteme polielectroliți-surfactanți	16
	1.1.5. Multistraturi de polielectroliți sau polielectroliți-surfactanți	17
1.2.	Suprafețe hidrofobe	19
	1.2.1. Noțiuni generale de superhidrofobicitate	19
	1.2.2. Tipuri de materiale superhidrofobe	20
	1.2.3. Metode de depunere a filmelor hidrofobe	21
	1.2.4. Tehnica autoasamblării electrostatice strat-pestestrat	21
	1.2.5. Factori care influențează depunerea	22
	1.2.3. Aplicații ale suprafețele hidrofobe	24
1.3.	Scopul și obiectivele tezei	25
Partea II	TEHNICI DE CARACTERIZARE	26
2.	Metode de caracterizare a soluțiilor de polielectroliți și polielectroliți-surfactanți	27
2.1.	Viscozitatea	27
2.2.	Difuzia dinamică a luminii (DLS) și potențialul electrocinetic ( $\zeta$ )	27
2.3.	Conductivitatea specifică	29
2.4.	Tensiunea superficială	29
2.5.	pH-metria	30
3.	Tehnici de caracterizare a filmelor	31
3.1.	Unghi de contact (CA)	31
3.2.	Microscopie de forță atomică (AFM)	34
3.3.	Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	35
3.4.	Spectrometrie de rezonanță magnetică nucleară cu transformată Fourier (RMN)	35

3.5.	Spectrometrie IR cu transmisie Fourier (FT-IR)	36
3.6.	Spectrometrie de fotoelectroni de raze X (XPS)	37
3.7.	Elipsometrie	38
Partea III	CONTRIBUȚII ORIGINALE	40
4.	Partea Experimentală	41
4.1.	Materiale	41
4.2.	Sinteza și caracterizarea polielectroliților modificați hidrofob	43
4.3.	Prepararea filmelor LbL	46
5.	Studiul filmelor de polielectroliți	49
5.1.	Obținerea și caracterizarea soluțiilor	49
5.2.	Influența cationului polielectrolitului modificat hidrofob asupra umectabilității	57
5.3.	Variația umectabilității cu lungimea lanțului alchil al polielectrolitului	58
5.4.	Influența stratului exterior al filmelor de PAC <sub>n</sub> Na	59
5.5.	Efectul electrolitului anorganic asupra proprietăților filmelor	61
5.6.	Dependența unghiului de contact cu numărul de bistraturi	64
5.7.	Evoluția umectabilității, morfologiei și compoziției filmelor în timp	65
5.8.	Concluzii parțiale	74
6.	Studiul filmelor de complecși polielectroliți-surfactant	75
6.1.	Preparare și caracterizarea complecșilor polimer-surfactant	75
6.2.	Influența lungimii lanțului alchil al surfactantului asupra umectabilității	82
6.3.	Efectul electrolitului anorganic asupra umectabilității filmelor subțiri	89
6.4.	Efectul îmbătrânirii naturale asupra umectabilității filmelor de complecși polimer-surfactant	95
6.5.	Concluzii parțiale	104
7.	Concluzii finale	106
	Contribuții originale	108
	Direcții viitoare de cercetare	109
	Diseminarea rezultatelor	110
	Bibliografie	118

**Cuvinte cheie:** polielectroliți modificați hidrofob; autoasamblare electrostatică strat-pestestrat; complecși polielectroliți-surfactant; umectabilitate; rugozitate; morfologie; unghi de contact; filme subțiri; arhitecturi hidrofobe.

## Introducere

Polimerii modificați hidrofob au atras interesul științific în ultimele două decenii datorită asemănării cu sistemele biologice și pentru capacitatea de autoasociere în soluție apoasă. Acești compuși au o structură formată dintr-o catenă hidrofilă pe care sunt grefate grupări hidrofobe. În soluție apoasă ei formează așa numite “micele locale” prin agregarea intramoleculară a lanțurilor hidrofobe vecine.

Poliacrilatii modificați hidrofob (HMPA) reprezintă o clasă aparte de polielectroliți. Comportarea lor particulară este dată de repulsiile electrostatice dintre grupărilor carboxilat și de interacțiile grefelor hidrofobe care se autoasociază formând agregate asemănătoare micelor. Pentru a evita apa, grupele hidrofobe se asociază formând legături intra și inter-moleculare, interacții care depind de concentrație și de lungimea grefei alchil. Cu cât gruparea alchil este mai lungă cu atât apar asocieri mai puternice și polimerii devin mai greu solubili în apă. HMPA sunt foarte des utilizați ca agenți de dispersare, modificatori de viscozitate, emulgatori [1-4]. HMPA au aplicații în industria chimică, biochimie, medicină, fiind utilizați la vopsele, produse cosmetice, produse farmaceutice, în recuperarea țițeiului, transportul medicamentelor, etc. [5-7].

În cadrul acestei teze de doctorat ne-am propus să obținem filme subțiri hidrofobe folosind polielectroliți modificați hidrofob. Obiectivele sunt următoarele:

- ✚ **Obținerea și caracterizarea poliacrilatilor de sodiu modificați hidrofob** prin grefarea acidului poliactic (PAA) cu amine cu lanț alchil cuprins între 10 și 18 atomi de carbon;
- ✚ **Obținerea filmelor subțiri** folosind tehnica de autoasamblare electrostatică strat-pestestrat;
- ✚ **Hidrofobizarea plăcuțelor de sticlă** pornind de la polielectroliți hidrofilii;
- ✚ **Obținerea și caracterizarea arhitecturilor** folosind complecșii polimer-surfactant;
- ✚ **Influența electrolitului anorganic, pH-ului și timpului de îmbătrânire** asupra umectabilității filmelor de polielectroliți și de complecși polielectrolit-surfactant;

Teza de doctorat este constituită din trei părți și însumează șapte capitole. Prima parte prezintă considerații teoretice cu privire la polimeri, surfactanți, poliacrilati modificați hidrofob, multistraturi de polielectroliți sau polielectroliți-surfactanți, dar și informații privind suprafețele hidrofobe. Tot în primul capitol sunt menționate scopul și obiectivele tezei. În partea a doua sunt descrise metodele experimentale utilizate atât pentru caracterizarea soluțiilor de polielectroliți cât și pentru caracterizarea filmelor obținute.

Partea a treia conține contribuțiile originale ale tezei și are trei capitole. Astfel, capitolul 4 cuprinde sinteza și caracterizarea polielectroliților modificați hidrofob, dar și metoda de depunere electrostatică strat peste strat.

Capitolul 5 cuprinde studiul filmelor de polielectroliți modificați hidrofob folosind difuzia dinamică a luminii, măsurători de unghi de contact, AFM, SEM, FT-IR, elipsometrie, refractometrie, XPS.

Capitolul 6 prezintă studiul filmelor de complecși polielectroliți modificați hidrofob-surfactant cationic. Datele experimentale au fost obținute prin măsurători de conductivitate electrică, tensiune superficială, potențial Zeta, unghi de contact, AFM, SEM, FT-IR, elipsometrie, refractometrie, XPS.

## **Rezultate experimentale și discuții**

### **4.1. Sinteza polielectroliților modificați hidrofob**

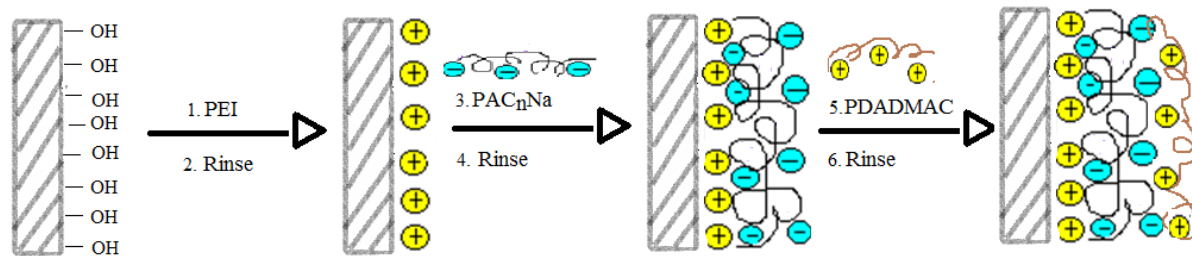
Pentru această teză de doctorat au fost preparați și poliacrilați modificați hidrofob în formă cesiu și în formă acidă. Reacția de amidare a acidului poliacrilic a fost făcută la 60°C folosind 1-metil 2-pirolidona (NMP) în prezență de N,N'-dicitlohexilcarboimidă (DCC) [7]. PAA modificat hidrofob a fost neutralizat și precipitat în NaOH (40 %), CsOH (40%) sau cu eter etilic. Polimerii obținuți au fost purificați prin dializă și recuperați prin liofilizare.

Măsurătorile FT-IR și RMN au demonstrat că amidarea PAA a avut loc cu succes. În plus, prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN am calculat gradul de modificare a PAA. Gradele de grefare calculate au fost aproximativ egale cu 3 % (mol).

### **4.2. Prepararea filmelor LbL**

Metoda de depunere pentru obținerea filmelor subțiri a fost publicată în **Applied Surface Science 371 (2016) 519-529**.

Filmele de polielectroliți modificați hidrofob au fost realizate folosind tehnica de auto-asamblare strat-peste-strat. Procedura de auto-asamblare LbL este prezentată în **Figura 1**. Pentru a obține substratul încărcat pozitiv, plăcuțele de sticlă sunt spălate în prealabil și imersate în soluție apoasă de 5x10<sup>-2</sup>M PEI timp de 20 de minute. După aceea sunt supuse unei secvențe de spălări cu apă distilată, de trei ori, câte 1 minut fiecare. Apoi, substratul este imersat în soluție 10<sup>-2</sup>M poliacrilat de sodiu modificat hidrofob pentru 20 de minute, când se obține la exterior stratul negativ. Acesta urmează aceeași secvență de spălare. Următorul pas este imersarea plăcuței în soluție apoasă 10<sup>-2</sup>M PDADMAC pentru 20 de minute, urmată de secvența de spălare. Etapele de depunere sunt repetate de atâtea ori cât este nevoie pentru a obține numărul de bistraturi dorit. Între depuneri, filmele nu au fost uscate, aceasta realizându-se doar la ultimul strat depus. Procedul de uscare constă în expunerea filmelor în exicator.



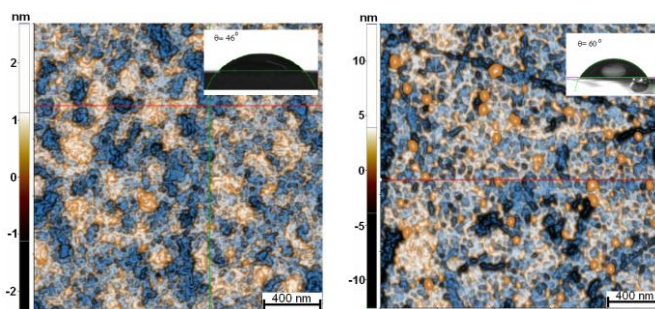
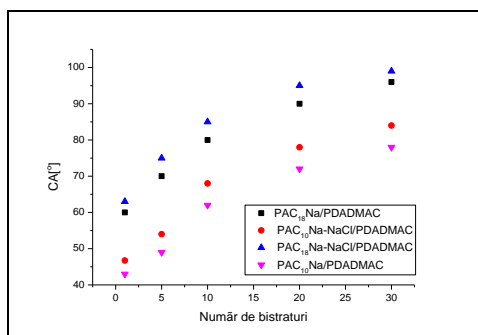
**Figura 1.** Schema procedurii LbL de obținere a filmelor subțiri de PAC<sub>n</sub>Na/PDADMAC.

Procesul de depunere pentru filmele ce conțin complecși polielectrolit-surfactant este similar cu cel pentru polielectroliti, cu deosebirea că soluția de polielectrolit negativ va fi înlocuită cu soluție de complecși negativi PAC<sub>n</sub>Na-C<sub>x</sub>TAB.

### 5. Studiul filmelor de polielectroliti

Cu toate că filmele de polielectroliti au fost intens studiate, cele de poliacrilați modificați hidrofob sunt pentru prima data investigate. Acest capitol prezintă studiul umectabilității filmelor de polielectroliti modificați hidrofob, proaspăt preparați și îmbătrâniți natural. Rezultate sunt publicate în **Applied Surface Science 371 (2016) 519-529** și în **Applied Surface Science 412 (2017) 489-496**.

Morfologia suprafețelor și proprietățile de udare ale filmelor depuse strat-pestestrat, pot fi controlate prin compoziția chimică a sistemului și prin numărul de bistraturi ale filmului. Pentru acest scop, polielectroliti modificați hidrofob cu lanț alchil de 10-18 atomi de carbon au fost asamblați strat-pestestrat, pe suport de sticlă, în alternanță cu clorura de polidialildimetilamoniu. Este important faptul că s-a dorit obținerea de filme hidrofobe folosind soluții hidrofile de polielectrolit grefat cu lanțuri alchil. Creșterea lanțului alchil al polielectrolitului de la 10 la 18 atomi de carbon conduce la creșterea valorii unghiului de contact și implicit la scăderea umectabilității suprafeței. Cantitatea de specii adsorbite pe suprafață și morfologia filmului poate fi controlată prin ajustarea numărului de bistraturi, după cum se poate observa în **Figura 2**. Totodată, stratul exterior de PDADMAC conduce la îmbunătățirea unghiului de contact (Vezi Figura 3).



(a)

(b)

**Figura 2.** Variația unghiului de contact cu numărul de bistraturii și un bistrat de PAC<sub>10</sub>Na/PDADMAC (b), în prezență de depuse pentru filmele de 0,01 M NaCl.

PAC<sub>n</sub>Na/PDADMAC, în prezență sau absență a 0,01M NaCl.

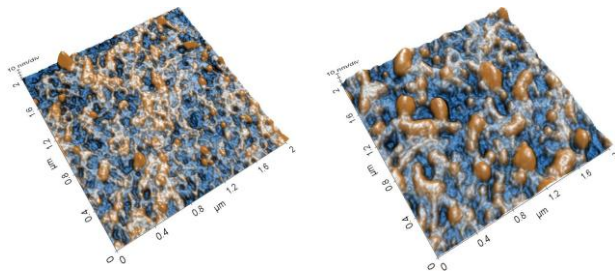
Adăugarea electrolitului anorganic în sistem conduce la îmbunătățirea unghiului de contact, la scăderea grosimii și a rugozității filmului.

Îmbătrânire conduce la suprafețe mai hidrofobe. Datele din Tabelul 1 arată ca unghiul de contact crește abrupt în primele 12 luni ale procesului de îmbătrânire, iar în următoarele 24 de luni se plafonează și atinge un palier. Astfel, se poate spune că modificările morfologice la nivelul filmului se petrec în primul an de păstrare în condiții optime. După aceea variațiile sunt foarte mici.

**Tabelul 1.** Influența timpului de îmbătrânire asupra unghiului de contact cu apa, pentru filmele de (PAC<sub>n</sub>Na/PDADMAC)<sub>5</sub>

Nr. Crt.	Timp de îmbătrânire (Luni)	PAC <sub>10</sub> Na/PDADMAC	PAC <sub>18</sub> Na/PDADMAC
		CA (°)	CA (°)
1	0	54,2	75,4
2	2	65,9	99,3
3	12	72,6	103,1
4	36	73,5	105,0

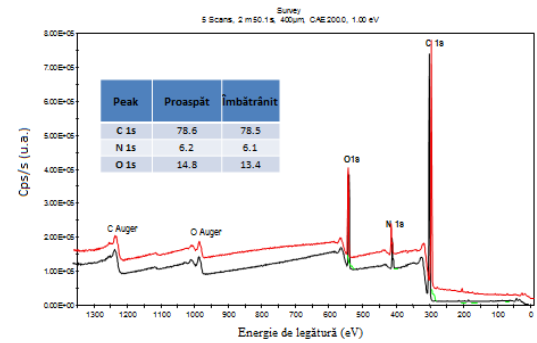
Datele AFM (**Figura 4**) demonstrează că filmele îmbătrânite sunt mai rugoase, deoarece se deshidratează cu trecerea timpului creând spații goale unde bulele de aer pot fi captate obținându-se suprafețe mai hidrofobe decât cele inițial preparate.



(a)

(b)

**Figura 4.** Imaginea 3-dimensională AFM a  $(\text{PAC}_{10}\text{Na}/\text{PDADM}\text{AC})_1$  (RMS=2,42 nm) (a) și a  $(\text{PAC}_{18}\text{Na}/\text{PDADM}\text{AC})_1$  (RMS=4,25 nm) (b) îmbătrânite timp de 12 luni. Indicele 1 indică numărul de bistraturi.



**Figura 5.** Spectrele XPS pentru filmul de  $(\text{PAC}_{18}\text{Na}/\text{PDADM}\text{AC})_{20}$  proaspăt preparat (linia roșie) și îmbătrânit timp de 12 luni (linia neagră)

Analiza XPS (**Figura 5**) a demonstrat că filmele nu-și modifică compoziția în timp. Atât filmul îmbătrânit cât și cel proaspăt preparat au practic același procentaj atomic. Valorile procentuale ale atomilor sunt prezentate în tabelul din interiorul figurii. De exemplu, procentul de C1s, O1s, N1s nu se modifică semnificativ (variațiile sunt mult sub limita de detecție a aparatului, de 3%), fapt ce ne întărește supoziția că aceste multistraturi sunt stabile în timp.

Prin această procedură s-au obținut suprafețe hidrofobe folosind materiale ieftine și prietenoase cu mediul ambiant. Ele reprezintă o nouă clasă de compuși folosiți pentru obținerea de suprafețe cu proprietăți de auto-curațare, cu posibile aplicații în medicină și ca materiale antiseptice.

## 6. Studiul filmelor de complecși polimer-surfactant

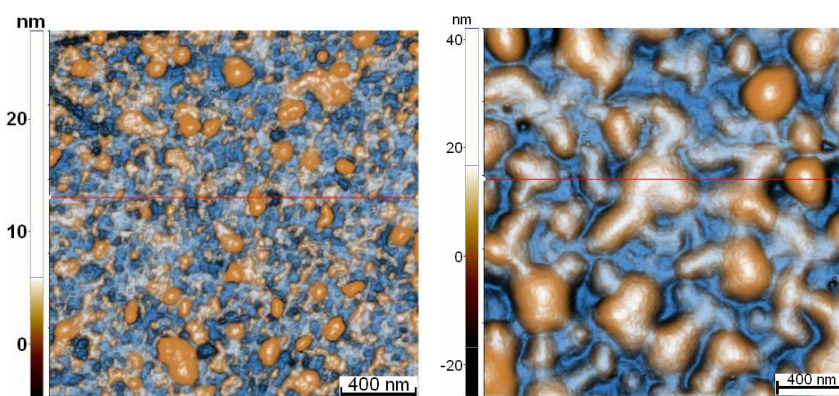
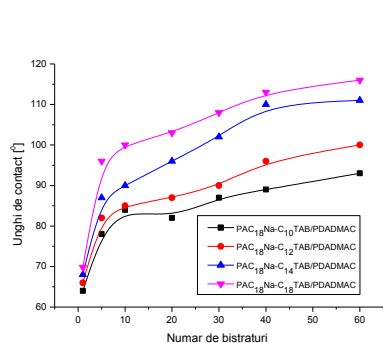
Acest capitol prezintă studiul umectabilității filmelor de complecși polielectrolit modificat hidrofob-surfactant cationic. Rezultatele au fost obținute atât pe filme proaspăt preparate cât și pe filme îmbătrânite natural. Rezultatele sunt publicate în **Applied Surface Science 371 (2016) 519-529** și în **Applied Surface Science 412 (2017) 489-496**.

Studiul urmărește să demonstreze că morfologia suprafețelor și proprietățile de udare a filmelor pot fi controlate prin compoziția chimică a sistemului. Pentru acest scop s-au preparat complecși polimer-surfactant. Polielectroliti modificați hidrofob cu lanț alchil de 10-18 atomi de carbon au fost complexați cu bromură de alchiltrimetil amoniu, iar ulterior au fost asamblați strat-



peste-strat pe sticlă, în alternanță cu clorură de polidialildimetilamonium. Măsurătorile de unghi de contact au arătat că arhitecturile complexe polimer-surfactant sunt mai hidrofobe decât cele cu polielectroliți modificali hidrofob. Creșterea lanțului alchil al surfactantului conduce la creșterea hidrofobiei filmului complex polimer-surfactant.

Datele de umectabilitate prezentate în **Figura 6** indică o creștere bruscă a unghiului de contact la 5 bistraturi de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_x\text{TAB/PDADMAC}$ , ceea ce se poate corela cu caracteristicile morfologice ale suprafeței obținute prin investigații AFM. **Figura 7** prezintă schimbări ale morfologiei de la 1 la 5 bistraturi de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC}$  pe baza imaginilor AFM la scala de  $(2 \times 2) \text{ nm}^2$ . Valoarea RMS demonstrează că lanțul alchil al surfactantului joacă un rol important în morfologia suprafeței. Prin creșterea numărului de bistraturi de la 1 la 5, RMS crește de la 14,39 nm pentru un bistrat de  $(\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{10}\text{TAB/PDADMAC})_1$  (**Figura 7a**) la 51.22 nm pentru  $(\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC})_5$  (**Figura 7b**). Această depunere de multistraturi conduce la formarea de structuri neregulate cu rugozitate mare astfel încât în spațiile goale create pot fi captate bule de aer, mărindu-se astfel caracterul hidrofob al filmelor. Un fenomen similar a fost anterior observat pentru 5 bistraturi de clorură de poli(dimetilamoniu metilmetacrilat)/acid poliacrilic, cu o morfologie vermiculară [8-9]. Creșterea rugozității duce la creșterea unghiului de contact așa cum este demonstrat de rezultatele prezentate în **Figura 6**.



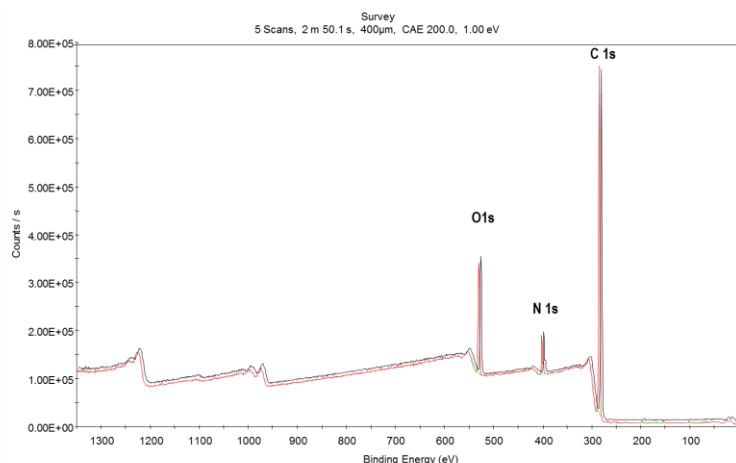
**Figura 6.** Unghiul de contact al apei pentru filmele de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_x\text{TAB/PDADMAC}$  la diferite numere de bistraturi.

**Figura 7.** Imagini AFM bidimensionale ale filmelor de: (a)  $(\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC})_1$  (RMS=14.39 nm) și (b)  $(\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC})_5$  (RMS=51.22 nm); Indicii 1 și 5 se referă la numărul de bistraturi.

Un alt aspect important de menționat este faptul că timpul de îmbătrânire conduce la suprafețe mai hidrofobe. Mai mult decât atât, pentru filmele îmbătrânite de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC}$  cu 5 bistraturi, se obține un unghi de contact identic cu cel pentru 60 de bistraturi de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC}$  proaspăt preparate. O creștere semnificativă a

rugozității împreună cu o scădere a grosimii are loc la 1 și la 5 bistraturi. Creșterea numărului de bistraturi nu modifică semnificativ morfologia și unghiul de contact.

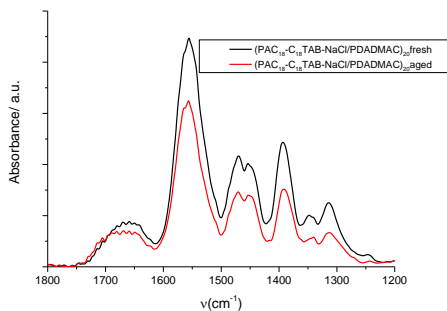
Prin analiza XPS s-a demonstrat că filmele nu-și modifică compoziția în timp. În schimb analiza FTIR atesta deshidratarea acestora.



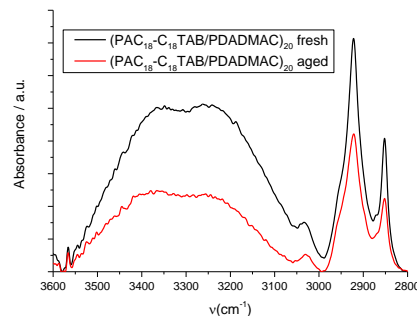
**Figura 8.** Spectrele XPS pentru filmele de (PAC<sub>18</sub>-C<sub>18</sub>TAB-NaCl/PDADMAC)<sub>20</sub> (proaspăt preparate- linia roșie și îmbătrânite- linia neagră).

Cu ajutorul metodei XPS s-au identificat speciile atomice atât în filmul proaspăt preparat cât și în cel îmbătrânit. În **Figura 8** sunt ilustrate spectrele XPS din care reiese prezența diferitelor elemente chimice. Spectrele XPS au fost deconvolute și a fost calculată concentrația relativă a elementelor (at.%) pentru C2p, Na1s, Si2p, N1s, Cl1s, Br3d. Datele obținute pentru filmul proaspăt și cel îmbătrânit arată că timpul de îmbătrânire nu afectează compoziția chimică a acestora.

**Figura 10** prezintă zona 1200-1800 cm<sup>-1</sup> din spectrele FT-IR pentru filmele îmbătrânite de PAC<sub>18</sub>-C<sub>18</sub>TAB-NaCl/PDADMAC cu 20 de bistraturi. Benzile caracteristice atribuite grupărilor metilen ale lanțului alchil precum și grupărilor carboxilice, hidroxilice și amidice sunt prezente atât la filmele proaspete de (PAC<sub>18</sub>-C<sub>18</sub>TAB-NaCl/PDADMAC)<sub>20</sub> cât și la cele îmbătrânite. Benzile spectrale nu arată nicio deplasare a acestora. Prin acesta se demonstrează că nu se produce nici o schimbare compozițională în timpul îmbătrânirii, excepție făcând pierderea apei libere.



**Figura 9.** Spectrele FT-IR pentru filmele de  $(\text{PAC}_{18}\text{-C}_{18}\text{TAB-NaCl/PDADMAC})_{20}$  proaspete (linia neagră) și îmbătrânite (linia roșie); regiunea spectrală  $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 10.** Spectrele FT-IR pentru filmele de  $(\text{PAC}_{18}\text{-C}_{18}\text{TAB-NaCl/PDADMAC})_{20}$  proaspete (linia neagră) și îmbătrânite (linia roșie); regiunea spectrală  $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 11** prezintă regiunea  $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  spectrele FT-IR pentru filmele de  $(\text{PAC}_{18}\text{-C}_{18}\text{TAB-NaCl/PDADMAC})_{20}$  proaspăt preparate sau îmbătrânite, având 12 luni. Se poate observa o bandă largă la  $3300\text{ cm}^{-1}$  (peak 1), caracteristică grupărilor OH și care acoperă benzile caracteristice grupărilor NH. De asemenea, benzile vibraționale caracteristice grupărilor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  sunt prezente la  $2875$  și respectiv  $2958\text{ cm}^{-1}$  (peak 2).

Evaluarea semi-cantitativă a conținutului de apă al filmului în timpul îmbătrânirii a fost obținută folosind raportul dintre intensitatea vibrațiilor caracteristice de întindere, prima îndoire armonică și prima îndoire overtone a apei și vibrațiile scheletului organic, folosit ca invariant [10]. Iacest raport a fost folosind integralele peak-ului 1 sau 2. Conținutul de apă a scăzut în filmele îmbătrânite în comparație cu cele proaspete și a rezultat o pierdere de 55.68% apă în filmele îmbătrânite. Acest fenomen se datorează deshidratării filmelor, așa cum a fost demonstrat anterior [11-12].

Filmele îmbătrânite sunt mai rugoase, deoarece acestea se deshidratează cu trecerea timpului creând spații goale unde bulele de aer pot fi captate. Astfel, se obțin suprafețe mai hidrofobe.

Această procedură de obținere a filmelor hidrofobe pornind de la complecși polielectrolit-surfactant este importantă deoarece folosește materiale ieftine și prietenoase mediului. În cadrul acestui capitol s-a demonstrat faptul că îmbătrânirea naturală a filmelor de complecși poliacrilat modificat hidrofob - surfactant cationic cu lanț alchil lung este benefică pentru obținerea de

materiale mai hidrofobe. Acest proces de îmbătrânire este cheia spre reducerea consumului de materiale, oferind totodată soluții pentru acoperiri pe termen lung.

### Concluzii generale

- ❖ Pentru realizarea scopului propus a fost necesară sinteza, purificarea și caracterizarea poliacriilaților modificați hidrofob prin grefare de radicali alchil  $C_{10}$  –  $C_{18}$ ;
- ❖ Filmele au fost preparate folosind tehnica de autoasamblare strat-pestestrat folosind drept componentă anionică poliacriilații simpli sau modificați hidrofob, precum și complecși acestora cu surfactanți cationici, iar drept componentă cationică clorura de polidialildimetilamoniu;
- ❖ Filmele au fost depuse pe suport de sticlă;
- ❖ Datele obținute demonstrează că morfologia suprafețelor și proprietățile lor de udare depind de natura componentelor sistemului și de numărul de bistraturi a filmului;
- ❖ Datele de umectabilitate au demonstrat că lungimea lanțului alchil (R) al polielectrolitului modificat hidrofob determină morfologia filmelor. Creșterea lui R de la 10 la 18 atomi de carbon conduce la scăderea umectabilității;
- ❖ Filmele cu stratul exterior de polielectrolit cationic sunt mai rugoase și au un unghi de contact mai mare;
- ❖ Morfologia filmului și cantitatea de specii adsorbite pe suprafață poate fi controlată prin ajustarea numărului de bistraturi atât pentru filmele de poliacriilați cât și pentru cele de complecși polimer-surfactant.
- ❖ Prezența electrolitului anorganic în sistem (0.01M NaCl) scade umectabilitatea, grosimea și rugozitatea filmului pentru toate categoriile de arhitecturi studiate;
- ❖ Testele de umectabilitate au arătat că filmele de complecși polimer-surfactant sunt mai hidrofobe decât acelea care nu conțin surfactant;
- ❖ Cu cât surfactantul este mai hidrofob, unghiul de contact este mai mare;

- ❖ Prin îmbătrânire naturală se obțin filme mai hidrofobe atât în cazul polielectroliților cât și în cazul complexilor PS;
- ❖ Filmele îmbătrânite sunt mai rugoase, deoarece se deshidratează. Deshidratarea a fost pusă în evidența prin măsurători FT-IR.
- ❖ Filmul îmbătrânit de  $\text{PAC}_{18}\text{Na-C}_{18}\text{TAB/PDADMAC}$  la cinci bistraturi are un unghi de contact identic cu cel obținut pentru 60 de bistraturi identice proaspăt preparate. O creștere semnificativă a rugozității împreună cu o scădere a grosimii apare de la unu la cinci bistraturi. După cinci bistraturi, morfologia și unghiul de contact nu se modifică semnificativ;
- ❖ Analiza XPS a demonstrat că nu se modifică compoziția filmelor în timp;
- ❖ Obținerea filmelor hidrofobe folosind poliacriilați simpli sau modificați hidrofob și complexii PS este importantă deoarece se folosesc materiale ieftine și prietenoase cu mediul ambiant.
- ❖ Filmele obținute au proprietăți de autocurățate și se folosesc la ferestrele automobilelor;

### **Contribuții originale**

Studiile realizate în această teză de doctorat sunt originale deoarece s-au obținut pentru prima dată arhitecturi formate atât din polielectroliți modificați hidrofob cât și din complexii acestora cu surfactanții cationici de tipul bromurilor de alchiltrimetil amoniu.

Deși polielectroliții utilizați sunt hidrofilii, ei scad umectabilitatea plăcuței de sticlă. Creșterea lanțului alchil al PMH produce mărirea unghiului de contact.

Multistraturi hidrofobe se obține prin creșterea numărului de bistraturi depuse electrostatic strat-pestestrat, adăugarea de electrolit anorganic și modificare pH-ului.

Filmele obținute din complecși polimer-surfactant conduc la unghiurile de contact mai mari decât cele fără surfactanții cationici.

Studiul influenței îmbătrânirii naturale a arhitecturilor nou create asupra umectabilității este un alt aspect original al acestei teze de doctorat. Această procedură de îmbătrânire

este o metodă utilă ce duce la reducerea consumului de materiale și oferă soluții pentru acoperiri pe termen lung.

Aceste materiale sunt cheia spre o nouă clasă de materiale folosite pentru obținerea de suprafețe cu proprietăți de auto-curațare și antireflexive cu aplicații în materiale antiseptice folosite în medicină precum și în dispozitive optice.

### **Diseminarea rezultatelor de cercetare**

Rezultatele prezentate în cadrul acestei teze de doctorat s-au materializat în două lucrări publicate în reviste internaționale. O mare parte din datele acumulate în decursul anilor de studiu doctoral au fost prezentate la manifestări științifice internaționale și naționale, însumând în total patru comunicări orale și 28 de prezentări poster.

### **Lista de lucrări publicate pe tema tezei de doctorat:**

1. Surface hydrophobization by electrostatic deposition of hydrophobically modified poly(acrylates) and their complexes with surfactants, Ioana Cătălina Gîfu, Monica Elisabeta Maxim, Alina Iovescu, Elena Livia Simion, Ludmila Aricov, Mihai Anastasescu, Cornel Munteanu, Dan-Florin Anghel, Applied Surface Science, **2016**, Volume 371, 519-529, **FI:3,387**.
2. Natural aging of multilayer films containing hydrophobically modified poly(acrylate)s or their complexes with surfactants, Ioana Cătălina Gîfu, Monica Elisabeta Maxim, Alina Iovescu, Ludmila Aricov, Elena Livia Simion, Mihai Anastasescu, Cornel Munteanu, Dan-Florin Anghel, Applied Surface Science, **2017**, Volume 412, 489-496, **FI:3,387**.

### **Bibliografie selectivă**

1. S. W. Shalaby, C. L.McCormick, G. B.Butler, Water-Soluble Polymers Synthesis, Solution Properties and Applications, American Chemical Society Washington1991
2. G. Miquelard-Garnier, S. Demoures, C. Creton, D. Hourdet, Synthesis and Rheological Behavior of New Hydrophobically Modified Hydrogels with Tunable Properties, *Macromolecules*, 2006, 39 8128–8139.
3. P. Deo, S. Jockusch, M. F. Ottaviani, A. Moscatelli, N. J. Turro, P. Somasundaran, Aqueous Micellar Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes, *Langmuir* 19 (2003) 10747-10752.

4. D. A. Z. Wever, P. Raffa, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, Acrylamide Homopolymers and Acrylamide–N-Isopropylacrylamide Block Copolymers by Atomic Transfer Radical Polymerization in Water, *Macromolecules*, 45 (2012) 4040–4045.
5. L. E. Bromberg, Enhanced nasal retention of hydrophobically modified polyelectrolytes, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53 (2001) 109–114.
6. S. Bratskaya, V. Avramenko, S. Schwarz, I. Philippova, Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 275 (2006) 168–176.
7. Allan S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 64 (2012) 18–23.
8. C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, C. Bainier, L. Buisson, D. Charraut, A. Foissy, Surface morphology and thickness of multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2611–2617.
9. C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, C. Bainier, D. Charraut, A. Foissy, Effect of substrate on the adsorption of polyelectrolyte multilayers: Study by optical fixed-angle reflectometry and AFM, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 305 (2007) 105–111.
10. D.M. Vuluga, M. Pantiru, T. Haimade, D.S. Vasilescu, Study of dioxane-dioxepane copolymers through IR and DSC, *Polym. Bull.* 52 (2004) 349-354.
11. C.G. Francius, A. Razafitianamaharavo, M. Moussa, M. Dossot, E. André, J. Bacharoute, B. Senger, Ball, J. Duval, Remarkable structure and elasticity relaxation dynamics of poly(diallyldiamonium chloride)-poly(acrylic acid) multilayer films, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016),5599–5612
12. N. Landhari, J. Hemmerlé, Y. Haikel, J.C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, Stability of embossed PEI-(PSS-PDADMAC)20 multilayer films versus storage time and versus a change in ionic strength, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1988-1995.