



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



**Ordonarea bloc-copolimerilor în filme subțiri
procesate prin expunere avansată la vapori de
solvenți**

Rezumat
de
Iulia BĂBUȚAN

**O teză de doctorat depusă în vederea îndeplinirii cerințelor
pentru obținerea diplomei
DOCTOR în FIZICĂ**

Coordonator Științific:
C.S.I Dr. Habil. Ioan BOTIZ

Cluj-Napoca

2025

Cuprins

Mulțumiri	ii.
Rezumat	iv.
Lista cu figuri.....	x
Lista cu tabele.....	xvi
Tabel cu abrevieri.....	1
Introducere	4
Capitolul 1	7
Noțiuni de bază despre procesele de auto-asamblare și cristalizare a BCP și structurile ordonate/ cristaline rezultate	7
1.1 Relația dintre microstructură, procesare și proprietățile BCP în prezența diferiților solvenți	7
1.1.1 Parametrii de interes care facilitează procesul de auto-asamblare	7
1.1.2 Auto-asamblarea di-bloc-copolimerilor de tip AB	11
1.1.3 Auto-asamblarea tri-bloc-copolimerilor de tip ABC	159
1.2 Principalele metode de procesare a BCP utilizate pentru controlul proceselor de auto-asamblare și cristalizare.....	18
1.2.1 Metodele de fabricare și procesare a filmelor subțiri de BCP	18
1.2.2 Avantajele și dezavantajele procesării filmelor de BCP.....	22
1.3 Diversificarea aplicabilității bloc-copolimerilor	27
Capitolul 2	29
Materiale și metode	29

2.1 Materiale de cercetare.....	29
2.1.1 Sisteme polimerice.....	29
2.1.2 Reactivi și soluții polimerice	31
2.1.3 Substraturi solide și curățarea acestora	32
2.2 Metode utilizate la fabricarea și procesarea filmelor subțiri de BCP	32
2.2.1 Obținerea filmelor subțiri de di- și tri-BCP prin centrifugare	32
2.2.2 Procesarea filmelor subțiri de di- și tri-BCP folosind metoda C-SVA	33
2.3 Metode de investigare utilizate pentru observarea suprafețelor filmelor subțiri de BCP	37
2.3.1 Microscopul optic	37
2.3.2 Microscopia de forță atomică	38
Capitolul 3	43
Auto-asamblarea filmelor subțiri de BCP indusă prin expunerea lor la cantități mari de vapori de solvenți folosind metoda C-SVA.....	43
3.1 Scurt rezumat	43
3.2 Aspecte generale privind obiectivele legate de procesare-microstructură	43
3.3 Generarea de structuri lamelare sau hexagonale ordonate în filme subțiri de BCP folosind metoda C-SVA	44
3.4 Generarea de structuri ordonate pe suprafața filmelor subțiri de di- și tri- BCP cu mase moleculare diferite	49
3.5 Concluzii.....	57
Capitolul 4	59
Investigarea AFM a auto-asamblării BCP lamelare și micelare expuse la cantități mari de vapori de solvenți.....	59

4.1 Scurt rezumat	59
4.2 Efectul diferiților solvenți asupra auto-asamblării filmelor de BCP	59
4.3 Generarea de structuri ordonate în filme subțiri de di- și tri-BCP prin expunerea lor la diferite tipuri de vapori de solvenți.....	61
4.4 Concluzii.....	73
Capitolul 5	76
Cristalizarea tri-BCP pe bază de poli(oxid de etilenă) prin expunere la vapori de solvenți folosind metoda C-SVA.....	76
5.1 Scurt rezumat	76
5.2 Obiective legate de procesare-microstructură-cristalizare	76
5.3 Generarea de structuri cristaline ordonate în filme subțiri din di- și tri-BCP care conțin un bloc cristalizabil	77
5.4 Concluzii.....	91
Concluzii generale.....	93
Perspective.....	95
Referințe	96
Anexe.....	115
Lista publicațiilor ISI pentru teza de doctorat.....	115
Participarea la conferințe științifice.....	115

Cuvinte cheie: bloc-copolimeri, filme subțiri, expunere la vapori de solvenți, auto-asamblare, microscopia de forță atomică, cristalizarea polimerilor, polimeri sintetici antimicrobieni, nanostructuri asamblate, suprafețe de acoperire, proprietăți antimicrobiene, fabricare prin metoda spin-casting.

Rezumat

Polimerii joacă un rol important în realizarea majorității aplicațiilor tehnologice, care au o influență semnificativă asupra dezvoltării societății și sistemului nostru de viață. Fie că este vorba de industria auto sau aeronautică, materiale de ambalare și adezivi, aplicații izolatoare și optoelectronice, dispozitive medicale și soluții antibacteriene sau de livrare a medicamentelor, mediu și cosmetice, în toate aceste domenii largi de cercetare polimerii joacă un rol important. Conexiunea cheie care stabilește principalele proprietăți ale sistemelor polimerice și proprietățile aferente acestora este relația microstructură-procesare-proprietate. În această teză de doctorat, ne propunem să procesăm mai multe sisteme noi de copolimeri dibloc și tribloc și, în cele din urmă, să le conducem în structuri ierarhice foarte ordonate.

Pentru început, am dezvoltat o tehnică eficientă de prelucrare care ar ajuta la atingerea obiectivelor propuse și anume manipularea și modificarea microstructurii materialelor mai sus menționate. Această tehnică se bazează pe o metodă nouă și avansată de expunere la vapori de solvenți într-un spațiu limitat, capabilă să proceseze și să optimizeze microstructura diferiților bloc copolimeri sub acțiunea vaporilor de solvenți. Caracteristicile lamelare și micelare, cum ar fi dimensiunea lamelară/particulei și tipul de morfologii rezultate, au fost corelate în continuare cu lungimea unui lanț polimeric sau cu coeficienții de interacțiune

și au fost analizate în continuare pentru a înțelege arhitecturile/microstructurile de bloc copolimeri nou generate. Scopul acestui proces a fost de a auto-asambla bloc copolimerii în microstructuri periodice lamelare sau hexagonale de dimensiuni moleculare. Astfel, pentru fiecare tip de sistem polimeric, s-au obținut microstructuri specifice în diferite condiții experimentale. .

Mai exact, metoda de procesare pe care am dezvoltat-o se bazează pe condensarea a unei cantități mari de vapori de solvenți pe suprafața filmelor subțiri anterior fabricate din bloc copolimeri folosind metoda spin-casting. Pentru aceasta, filmele de bloc copolimer au fost încălzite la 40 °C, la o viteză de 0,3 °C/s, urmată de o răcire a filmului la 12-15 °C, de asemenea, la o viteză de 0,3 °C/s. La astfel de temperaturi mai scăzute, vaporii de solvenți au condensat și filmele de bloc copolimeri au fost umflate semnificativ și s-au transformat în „soluții-film” cvasi-bidimensionale în care moleculele de polimer au fost complet dizolvate. Prin încălzirea lentă a filmelor înapoi la 40 °C, de data aceasta la o viteză mult mai mică de 0,01 °C/s, solventul a fost evaporat treptat, permițând moleculelor de polimer să se auto-asambleze sau să cristalizeze în structuri foarte ordonate, adesea ierarhice. Studiul a fost efectuat pentru prima dată pe dibloc și tribloc copolimeri și a generat morfologii ordonate formate din structuri periodice lamelare și, respectiv, hexagonale.

Am folosit în continuare metoda noastră nou dezvoltată de expunere la vapori de solvenți într-un spațiu limitat pentru a procesa bloc copolimeri în diferite tipuri de solvenți. Rezultatele au arătat că structurile ordonate obținute depind de cât de volatil și bun a fost solventul utilizat și de cât de lungi au fost blocurile fiecărui sistem de copolimer bloc.

Aceași metodă de prelucrare a fost aplicată și sistemelor polimerice care au fost compuse inclusiv dintr-un bloc cristalizabil în compoziția lor, pentru a favoriza și procesul de cristalizare. Un astfel de bloc, o componentă cheie a unui dibloc sau tribloc copolimer, a condus la generarea de microstructuri cristaline,

mai ales când numărul de monomeri cristalizabili a fost suficient de mare. În unele cazuri, cristalizarea a putut fi observată deja în pelicule subțiri obținute imediat după procesul de spin-casting, fără a fi ulterior procesată prin expunerea la vapori de solvenți într-o cameră cu spațiu limitat.

Introducere

Teza de doctorat prezentată aici discută calea științifică pe care am urmat-o în ceea ce privește cele mai recente cercetări privind prelucrarea dibloc și tribloc copolimerilor (di- și tri-BCP) în filme subțiri. Acești copolimeri sunt utilizați cu precădere în domeniul medical, în special pentru obținerea de materiale medicale precum proteze, implanturi, dar și în industrie pentru fabricarea lubrifiantilor, vopselelor etc. Datorită importanței acordate acestora în domeniul medical, am decis să aprofundăm cercetările și să proiectăm și să dezvoltăm o metodă de procesare eficientă, capabilă să se auto-asambleze și/sau eventual să cristalizeze bloc copolimerii în structuri bine ordonate sau chiar cristaline.

Teza de doctorat este structurată în cinci capitole bine organizate. În ceea ce privește conținutul, fiecare capitol abordează o anumită temă. Astfel, ele nu se referă doar la imaginea de ansamblu a ceea ce înseamnă un BCP și utilizările sale, ci propun și o metodă complet nouă, de ultimă generație, dar foarte eficientă pentru prelucrarea unor astfel de polimeri, astfel încât microstructura de suprafață pentru astfel de materiale să poată fi manipulată și ajustată.

În capitolul unu este redată o privire de ansamblu asupra a ceea ce sunt polimerii și a utilizărilor acestora, acesta fiind singurul capitol teoretic. Cu alte cuvinte, ne oferă informații despre aspecte importante despre acești compuși și oferă în continuare cele mai relevante realizări științifice în ceea ce privește relația aferentă procesare-microstructură-proprietăți, precum și aplicațiile unor astfel de polimeri. Mai mult, arată, de asemenea, diferitele metode utilizate pentru fabricarea filmelor subțiri și procesarea polimerilor, inclusiv metoda propusă de noi: expunerea filmelor subțiri polimerice la cantități mari de vapori de solvenți într-un spațiu relativ limitat, o metodă pe care am numit-o expunere la vapori de solvent într-un mediu cvasi-confinat (C-SVA).

În al doilea capitol, sunt discutate sistemele di- și tri-BCP utilizate pe parcursul cercetării științifice. Aici este descris în detaliu dispozitivul manual de ultimă generație pe care l-am folosit pentru a prelucra acești polimeri, alături de alte tehnici de caracterizare pe care le-am folosit pentru a evalua calitatea structurilor obținute. Mai mult, am descris pe scurt metoda de sinteză a polimerilor utilizați și parametrii de funcționare pentru fabricarea filmelor subțiri și metodele ulterioare de procesare utilizate, inclusiv C-SVA.

În capitolul trei, am descris utilizarea C-SVA pentru diferiți di-BCP. Practic, cantități relativ mari de vapori de solvenți au fost condensate pe suprafața filmului subțire prin C-SVA, cu scopul de a urmări auto-asamblarea acestora în nanostructuri ordonate, periodice lamelare sau hexagonale de dimensiune moleculară, în funcție de tipul de BCP utilizat. Rezultatele furnizate de microscopia cu forță atomică (AFM) au demonstrat într-adevăr că suprafețele filmelor subțiri obținute din sistemul polimeric de poli(2-vinilpiridină)-*b*-polibutadienă și prelucrate prin C-SVA au fost compuse din morfologie lamelară periodică. Între timp, suprafețele filmelor subțiri obținute prin spin-casting din poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(ciclohexil metacrilat) și prelucrate în continuare prin C-SVA au condus la formarea unei morfologii împachetate hexagonal. Aceste microstructuri au fost generate de noi pentru prima dată.

În continuare, în capitolul patru, folosind C-SVA, am expus filme subțiri de di- și tri-BCP la cantități mari de diferite tipuri de vapori de solvenți, urmărind din nou să obținem auto-asamblarea lor în structuri ordonate. Din rezultatele furnizate de AFM, expunerea filmelor subțiri de poli(4-vinilpiridină)-*b*-polibutadienă, poli(2-vinilpiridină)-*b*-polibutadienă și poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(metacrilat de terț-butil)-*b*-poli(ciclohexil) formarea de lamele periodice, de dimensiune moleculară laterală și structuri micelare care au fost organizate în continuare fie în suprastructuri compuse din dungi paralele, fie configurații asemănătoare fagurelor.

În ultimul capitol, cinci, arătăm modul în care filmele subțiri procesate prin spin-casting din tri-BCP polibutadienă-*b*-poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(oxid de etilenă) și expuse la vapori de solvenți folosind metoda C-SVA au suferit un proces de cristalizare. În urma analizei rezultatelor obținute prin microscopie optică și AFM, am demonstrat că filmele subțiri procesate prin spin-casting care conțin un bloc scurt de poli(oxid de etilenă) cristalizabil au condus la cristalizare, și astfel la cristale foarte ordonate de forme dendritice, numai după procesarea în vapori de solvent prin metoda C-SVA. În schimb, filmele subțiri turnate prin spin-cast din tri-BCP care conțin un lanț cristalizabil mai mare de poli(oxid de etilenă) au condus la formarea de structuri cristaline dendritice inclusiv imediat după procesul de turnare prin spin-casting. Interesant, expunerea ulterioară la vaporii de solvenți a accentuat formarea unor astfel de structuri cristaline.

Nu în ultimul rând, teza se încheie cu concluziile generale și perspectivele pe care le-am imaginat pentru viitorul apropiat, urmate îndeaproape de lista de referințe și câteva anexe. Acestea din urmă cuprind toate publicațiile care au stat la baza acestui studiu, deci strict legate de această teză, precum și conferințele la care doctorandul și-a prezentat rezultatele.

Capitolul 1

Noțiuni de bază despre procesele de auto-asamblare și cristalizare a bloc-copolimerilor și structurile ordonate/cristaline rezultate

1.1 Auto-asamblarea dibloc-copolimerilor de tip AB

Vom discuta despre auto-asamblarea BCP de tip AB în solvenți organici, precum și despre caracteristicile micelare obținute în timpul auto-asamblării în solvenți polari și nepolari, inclusiv amestecuri de solvenți. În primul rând, vom discuta despre auto-asamblarea copolimerilor de tip AB care includ, de asemenea, secvențe cristalizabile. Figura 1.1.1 prezintă principalele morfologii micelare primare, cum ar fi sferele, cilindrii și veziculele. Este important de subliniat, totuși, că formarea acestor morfologii distincte este puternic influențată de caracteristicile moleculare intrinseci ale copolimerilor, de natura mediului solvent, precum și de condițiile specifice în care are loc micelizarea.

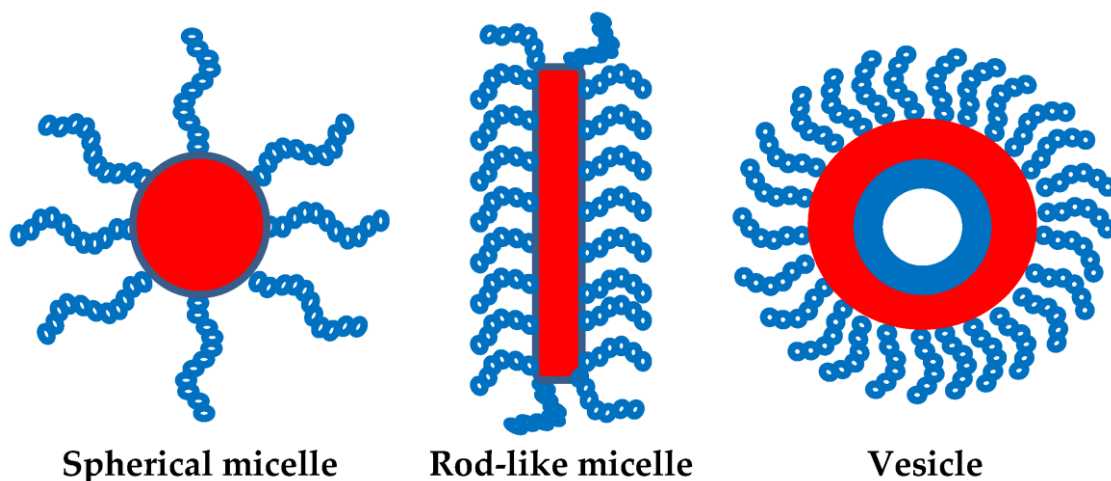


Figura 1.1.1. Principalele morfologii de bază pentru BCP-uri de tip AB. Această imagine a fost reprodusă cu permisiunea ref. [1].

Un alt aspect important este că un copolimer amfifil de tip AB, într-un anumit solvent specific blocurilor A și B, poate forma de obicei două tipuri de morfologii, având fie un miez micelar A, fie B. După cum au demonstrat Li și colaboratorii, această inversare a structurii micelare poate fi indusă printr-un tratament termic pentru auto-asamblarea copolimerilor de tip poli(tert-butilmetacrilat)-*b*-poli[N-(4-vinilbenzil)-N,N-dietilamină] (PtBMA-*b*-PVEA) în metanol, reprezentat schematic în Figura 1.1.2 [2]. Astfel, pentru PtBMA-*b*-PVEA BCP, s-a constatat că la temperatura critică inferioară a soluției (LCST), $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, structurile micelare sunt inversate și au un diametru de 42 nm, în timp ce la temperatura superioară critică a soluției (UCST), $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, structurile micelare au înregistrat un diametru de 53 nm [2].

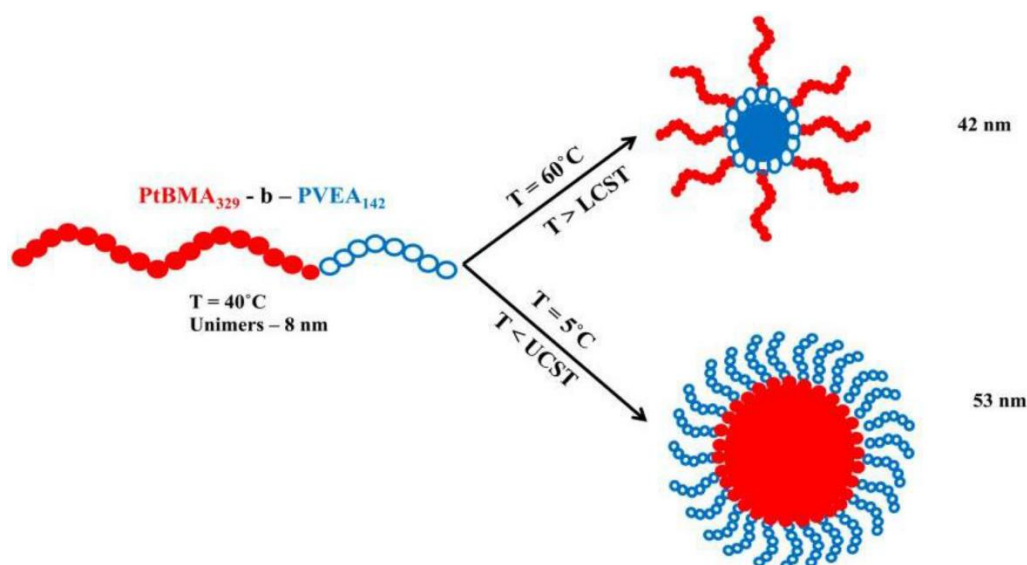


Figura 1.1.2. Principalele caracteristici de micelizare ale PtBMA₃₂₉-b-PVEA₁₄₂ BCP în metanol. Această imagine a fost reprodusă cu permisiunea ref. [1].

1.2 Auto-asamblarea tribloc-copolimerilor de tip ABC

O altă categorie de BCP care a fost utilizată pentru a dezvolta structuri micelare sunt tri-BCP ABC. Această afirmație este evidențiată în numeroase lucrări din specialitate [3], [4], [5]. De-a lungul anilor, multe studii privind auto-asamblarea BCP ABC au arătat formarea structurilor micelare în medii apoase, în timp ce doar un număr relativ mic a raportat obținerea acestora în solvenți organici. Mulți cercetători, printre care Wyman și Liu [5], dar și Gröschel și Müller [6] au demonstrat numeroasele morfologii care pot fi obținute pentru un anumit BCP de tip ABC, fie într-un anumit solvent, fie în amestecuri de solvenți. Astfel, conform studiului realizat de Wyman și Liu [5], principalele morfologii micelare sferice ale tri-BCP de tip ABC sunt prezentate în Figura 1.2.1 unde se ia în considerare și selectivitatea solventului. Până în prezent, influența autoasamblării în funcție de secvențele de tri-BCP a fost demonstrată în medii apoase [7], [8], și în amestecuri apă/solvenți organici [9].

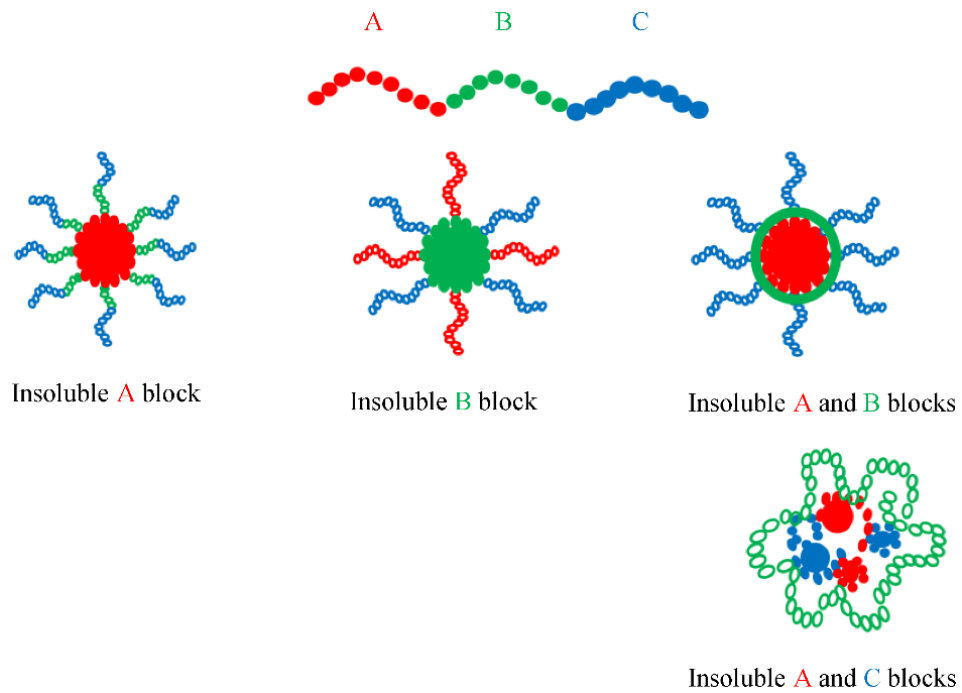


Figura 1.2.1. Principalele morfologii pentru tri-BCP lamelare de tip ABC. Această imagine a fost reprodusă cu permisiunea ref. [1].

Capitolul 2

Materiale și metode

2.1 Sisteme polimerice

În această teză de doctorat am folosit mai multe sisteme polimerice, cum ar fi poli(4-vinilpiridină)-*b*-polibutadienă (P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇, P4VP₄₃-*b*-PB₇₀), poli(2-vinilpiridină)-*b*-polibutadienă (P2VP₃₇-*b*-PB₁₈₈), poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(terț-butil metacrilat)-*b*-poli(ciclohexil metacrilat) (P2VP₁₀₇-*b*-PtBMA₅₂-*b*-PCHMA₆₀₄, P2VP₂₅-*b*-PtBMA₁₂-*b*-PCHMA₁₇₃), poli(acid acrilic)-*b*-poli(acid ciclohexil metacrilat)-*b*-poli(acid acrilic) (PAA₃₁-*b*-PCHMA₂₀₇-*b*-PAA₃₁), polibutadienă-*b*-poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(oxid de etilenă) (PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄, PB₁₈₅-*b*-P2VP₁₀₈-*b*-PEO₁₅₄, PB₃₄₈-*b*-P2VP₂₅₂-*b*-PEO₆₉₇, PB₆₆-*b*-P2VP₆₉-*b*-PEO₃₅₆), poli(2-vinilpiridină)-*b*-poli(ciclohexil metacrilat) (P2VP₁₈₁-*b*-PCHMA₆₄₃) și poli(ciclohexil metacrilat)-*b*-acid poliacrilic (PCHMA₅₂₀-*b*-PAA₂₁₄). Aceste sisteme sunt di- și tri-BCP cu greutatea moleculară medii numerice de M_n = 14,800 g/mol, 8,400 g/mol, 14,100 g/mol, 120,000 g/mol, 33,300 g/mol, 39,200 g/mol, 20,500 g/mol, 20,500 g/mol, 20,500 g/mol, 20,500 g/mol, 20,500 g/mol, 26,400 g/mol, 108,000 g/mol, 102,800 g/mol. Acest lucru poate fi mai bine vizualizat în Tabelul 2.1.1. Procesul de sinteză a fost realizat prin polimerizare anionică în THF în prezență de *n*-butil-litiu (*n*-BuLi) la -75 °C. Detalii despre sinteza pot fi găsite în studiile anterioare, deoarece au fost publicate de colaboratorii noștri [10], [11].

Tabelul 2.1.1. Dimensiunile filmelor subțiri de di- și tri-BCP înainte de expunerea la vapori de solvenți. Acest tabel a fost reprodus cu permisiunea refs.[12], [13], [14], [15].

Bloc copolimeri	Masă moleculară (g/mol)	Tipul de solvent	Grosimea filmului (nm)
P4VP ₃₄ - <i>b</i> -PB ₂₀₇	14.800	chloroform	~ 105
P4VP ₄₃ - <i>b</i> -PB ₇₀	8.400	chloroform	~ 95
P2VP ₃₇ - <i>b</i> -PB ₁₈₈	14.100	toluene	~ 97
P2VP ₁₀₇ - <i>b</i> -PtBMA ₅₂ - <i>b</i> -PCHMA ₆₀₄	120.000	THF	~ 106
		1,4 - dioxane	~ 106
		toluene	~ 106
P2VP ₂₅ - <i>b</i> -PtBMA ₁₂ - <i>b</i> -PCHMA ₁₇₃	33.300	1,4 - dioxane	~ 99
PAA ₃₁ - <i>b</i> -PCHMA ₂₀₇ - <i>b</i> -PAA ₃₁	39.200	1,4 - dioxane	~ 112
		THF	~ 112
PB ₁₀₀ - <i>b</i> -P2VP ₁₀₀ - <i>b</i> -PEO ₁₀₄	20.500	toluene	-
PB ₁₈₅ - <i>b</i> -P2VP ₁₀₈ - <i>b</i> -PEO ₁₅₄	28.200	toluene	32±3
PB ₃₄₈ - <i>b</i> -P2VP ₂₅₂ - <i>b</i> -PEO ₆₉₇	76.000	toluene	23±5
PB ₆₆ - <i>b</i> -P2VP ₆₉ - <i>b</i> -PEO ₃₅₆	26.400	toluene	18±3
P2VP ₁₈₁ - <i>b</i> -PCHMA ₆₄₃	108.000	1,4 - dioxane	~ 103
PCHMA ₅₂₀ - <i>b</i> -PAA ₂₁₄	102.800	1,4 - dioxane	-

Reprezentările structurale ale BCP-urilor utilizați în acest studiu sunt prezentate în imaginile din Figura 2.1.1.

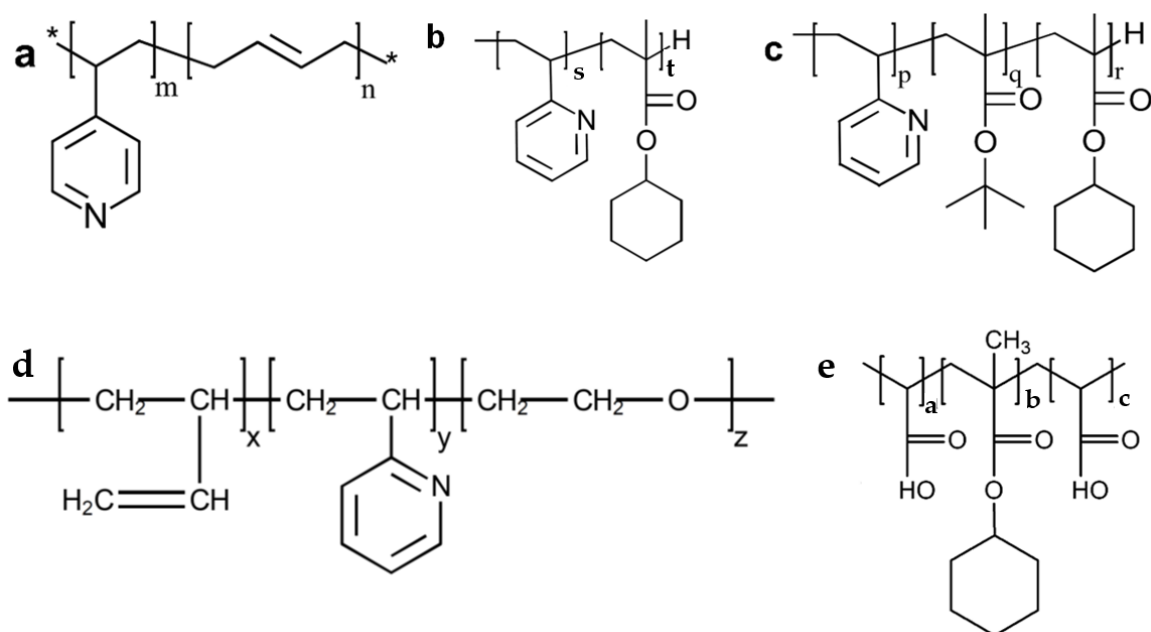


Figura 2.1.1. Formulele structurale ale principalilor BCP utilizați în studiul nostru, P4VP-*b*-PB (a), P2VP-*b*-PCHMA (b), P2VP-*b*-P*t*BMA-*b*-PCHMA (c), PB-*b*-P2VP-*b*-PEO (d), PAA-*b*-PCHMA-*b*-PAA (e). Aici, indicele reprezintă numărul de unități monomerice repetate corespunzătoare fiecărui sistem polimeric utilizat (m este 34, 43 sau 37, n ia valorile 207, 70 sau 188, s este 181 și t 643, p poate fi 107 sau 25, q este 52 sau 12, x 34 sau 12, x 30, 100, 185, 348 sau 66, y poate fi 100, 108, 252 sau 69, iar z înlocuiește 104, 154, 697 sau 356, a ia o singură valoare 31, la fel pentru b care este 207 și c va fi 31). Această imagine a fost reprodusă cu permisiunea referințelor [13], [14], [15].

2.2 Motodele folosite pentru fabricarea și procesarea filmelor subțiri de bloc copolimeri

2.2.1 Prelucrarea prin spin-casting a filmelor subțiri de di- și tri-BCP

Filmele subțiri di- și tri-BCP de diferite grosimi (vezi Tabelul 2.1.1, de mai sus) au fost obținute prin turnarea soluțiilor de copolimer pe un substrat de sticlă și siliciu (WS-650mz23nppb, Laurell Technologies Corporation, North Wales, PA, SUA), proces efectuat la o viteză de 2000 rpm timp de 30 de secunde. Grosimea

fiecărui filmu de BCP a fost determinată prin aplicarea unei zgârieturi fine pe suprafața filmului respectiv, iar apoi măsurarea adâncimii profilului de zgârietură cu tehnica AFM. Întregul proces de fabricare a filmelor subțiri prin metoda spin-casting este prezentat în imaginea din Figura 2.2.1.1. Informațiile furnizate în această secțiune au fost adaptate conform secțiunii materiale și metode a lucrării noastre publicate în ref. [14].

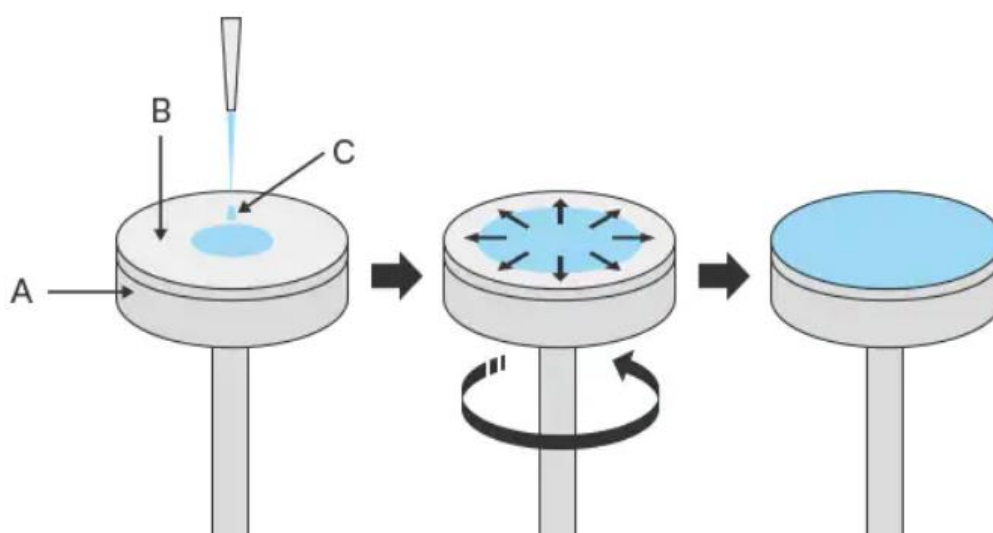


Figura 2.2.1.1. Schema de obtinere a filmelor subțiri pe plachete de siliciu prin tehnica spin-casting (A – Etapa rotativa, B – Suprafata tinta, C – Fluid de acoperire). Reproducere cu permisiunea de la ref. [16].

2.2.2 Procesarea filmelor subțiri de di- și tri-BCP folosind metoda C-SVA

Pentru prelucrarea filmelor subțiri de BCP procesate prin spin-casting prin expunere la vapori de solvenți într-un mediu închis prin C-SVA, am folosit o configurație manuală constând dintr-o cameră mică de aluminiu, echipată cu un modul Peltier cu rol de încălzire și răcire a fundului camerei probei (15,4 V/8,5 A de la Stonecold). Temperatura modulului Peltier, care este de fapt temperatura inițială a probei, este reglată cu ajutorul unui controler (TCM U 10A de la Electron Dynamics Ltd., Southampton, Marea Britanie), al cărui feedback este dat de un

senzor de temperatură PT100 situat în interiorul camerei de lângă eșantion. Acest senzor PT100 transmite în mod continuu temperatura din interiorul camerei către controlerul de temperatură, care apoi schimbă direcția curentului electric în interiorul elementului Peltier în funcție de nevoia de încălzire sau răcire a sistemului (sursa de alimentare este 12 V/10A). Totuși, trebuie avut în vedere că pe cealaltă parte a modulului Peltier se află un radiator și un ventilator, cu rol în egalizarea diferenței de temperatură. Apoi, controlerul este conectat la un software de calculator care oferă acces la setarea temperaturii probei cu o precizie de 0,01 °C și menținerea acesteia constantă atât timp cât este necesar. Vaporii de solvenți intră în camera probei, unde se află proba, printr-un sistem format dintr-un barbotor cu azot, așa cum este reprezentat în modelul schematic din Figura 2.2.2.1. Configurația actuală a dispozitivului C-SVA realizat manual este prezentată în imaginile din Figura 2.2.2.2.

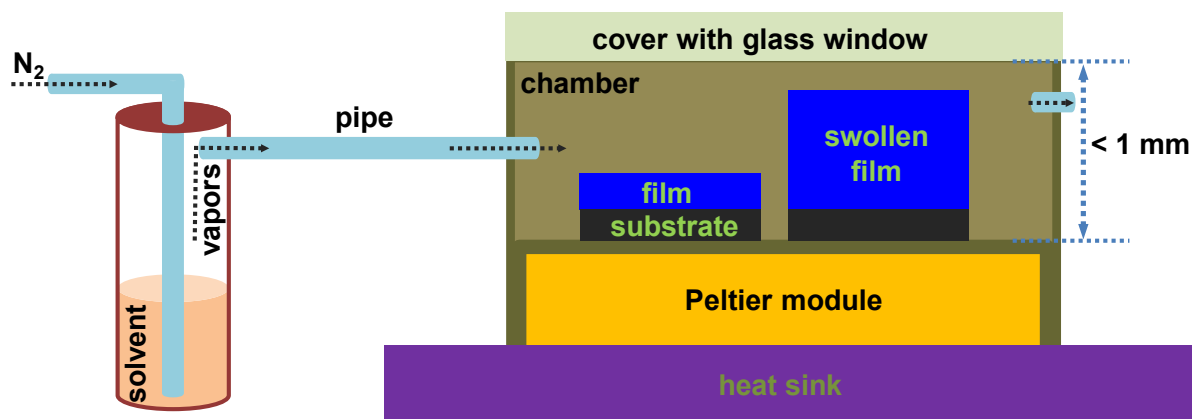


Figura 2.2.2.1. Reprezentare schematică a instalației utilizate pentru prelucrarea filmelor subțiri de BCP. Modulul Peltier a fost conectat la un regulator de temperatură și un senzor PT100, care a ajutat la reglarea temperaturii, iar radiatorul a fost cuplat în continuare la un ventilator. Vaporii de solvenți au intrat în camera de procesare a probei printr-o țeavă conectată anterior la un sistem de barbotare pe bază de azot, așa cum este ilustrat în stânga. Schema arată, de

asemenea, filmul subțire înainte (stânga) și după (dreapta) a fost expus la vapori de solvenți. De asemenea, trebuie remarcat faptul că dimensiunile prezentate în diagramă sunt doar orientative și nu reflectă dimensiunea reală a ansamblului. Această cifră a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [14].

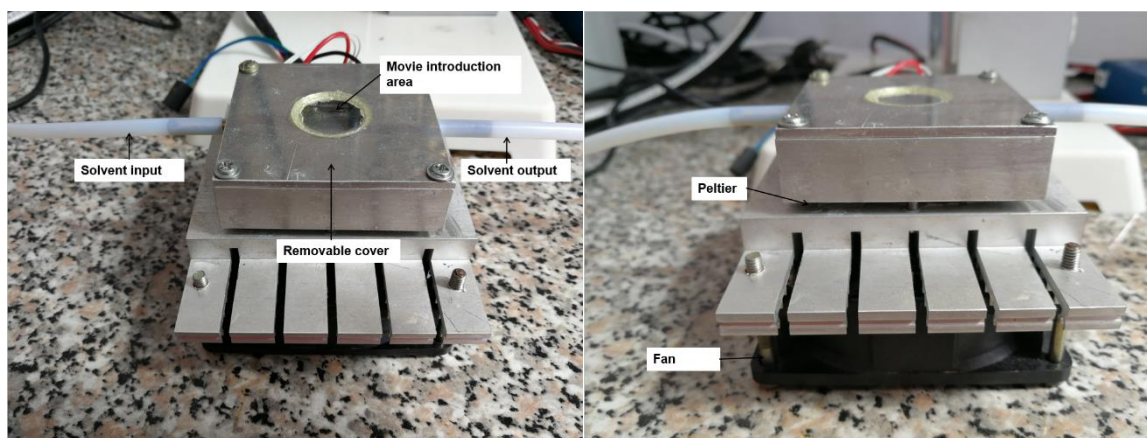


Figura 2.2.2.2. Fotografii care înfățișează sistemul manual C-SVA utilizat pentru prelucrarea filmelor subțiri ale diferitelor sisteme de BCP.

Cantitatea de vapori de solvent introduși în camera de probă este reglată cu un debitmetru atașat la barbotorul de azot. Filmul subțire odată introdus în camera de probă este încălzit la aproximativ 40 °C. Între timp, o cantitate reglată de vapori de solvent este introdusă în cameră. Apoi vom seta temperatura la 15 °C. Pe măsură ce temperatura scade cu o rată de 0,3 °C/s, la o temperatură de 23 °C vaporii de solvent încep să se condenseze pe suprafața filmului de BCP, iar acesta din urmă începe să se umfle. Ca urmare a acestui proces, culorile de interferență încep să fie observate în ceea ce privește modificările de culoare ale filmului, asociate cu creșterea grosimii filmului (în acest moment, se înțelege că fiecare culoare a filmului corespunde unei grosimi specifice de film, aspect dedus din măsurarea AFM a probei și prezentat în detaliu în studiile anterioare dedicate

[17], [18]). Astfel, la aproximativ 15 °C am observat că suficient solvent a fost condensat pe suprafața filmului, deoarece avem deja o „soluție de film” cvasi 2D cu o concentrație de polimer (C_p) de aproximativ 5%. Trebuie precizat că concentrația filmului a fost determinată ca raport între grosimea filmului inițial obținut prin spin-cast și cea expusă vaporilor de solvent la o anumită temperatură a probei (de remarcat aici că grosimea inițială a filmului a fost determinată prin măsurători AFM prin zgârierea filmului fin). Pentru filmul prelucrat s-a luat în considerare culoarea interfeței pentru a stabili grosimea (în acest caz grosimea unui astfel de film a ajuns la aproximativ 2 μm ; din nou, mai multe detalii despre procedura de calibrare a grosimii procedurii cu ajutorul AFM pot fi găsite în studiile anterioare [17], [18]). Am menținut proba în această stare timp de aproximativ 1 minut, după care am inversat procesul și am început să creștem temperatura probei, la o rată mult mai mică de 0,01 °C/s, tocmai pentru a permite moleculelor de BCP să înceapă să se împacheteze în nanostructuri foarte ordonate, până când ajungem treptat din nou la 40 °C.

Odată inițiat procesul de creștere a temperaturii, vaporii de solvent care s-au depus pe suprafața filmului subțire au început să se evapore treptat, iar filmul de BCP a revenit încet la grosimea inițială, dar microstructura sa a fost modificată semnificativ. În general, chiar și gradientii slabi de temperatură pot genera variații uriașe în grosimea filmului la umflare. Prin urmare, astfel de gradienti au fost întotdeauna evitați, prin setarea instrumentului C-SVA pentru a atinge fiecare punct de referință de temperatură treptat și fără probleme. Întregul set-up experimental este prezentat în Figura 2.2.2.3. Este de remarcat faptul că o parte a secțiunii materiale și metode a fost adaptată din publicația în referințe [13] and [14].

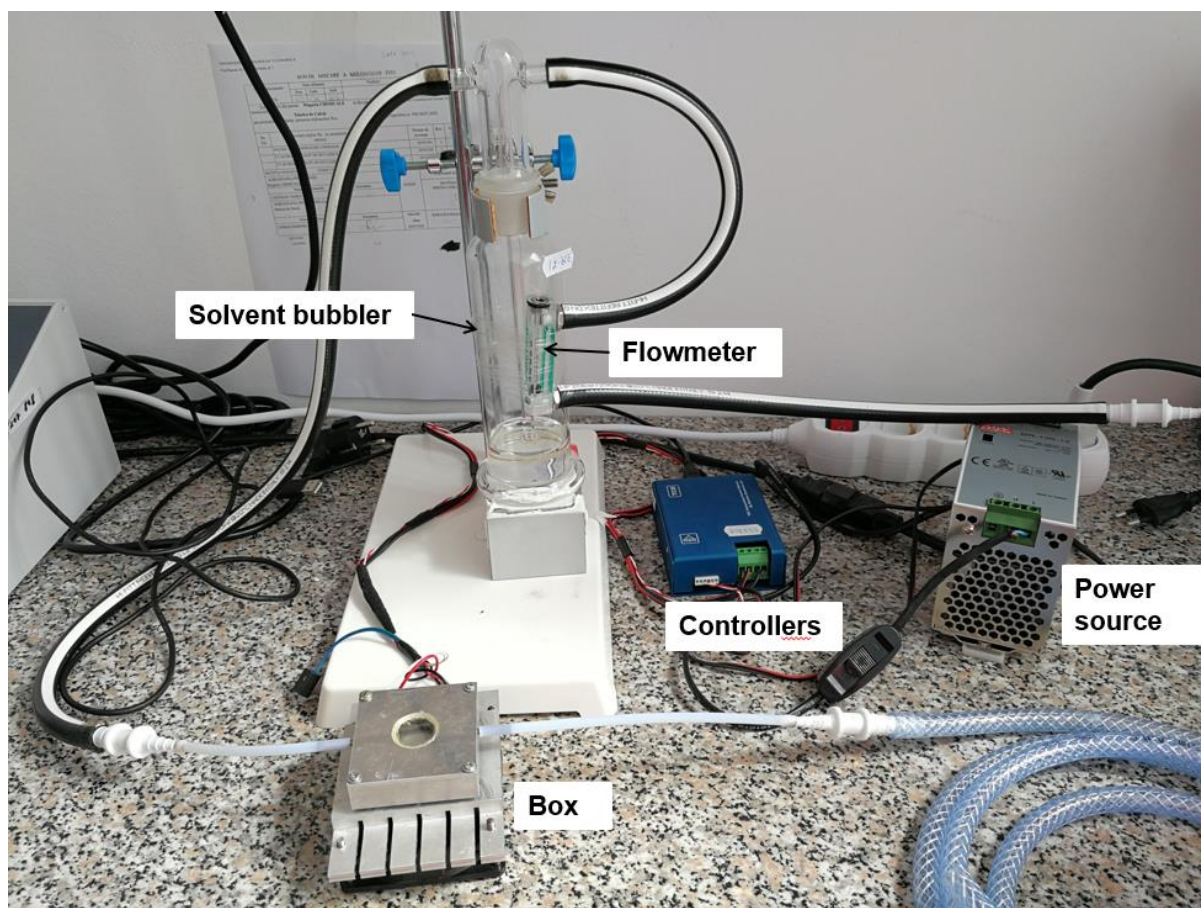


Figura 2.2.2.3. Fotografie care ilustrează întregul sistem de structurare a filmului utilizat pentru procesarea filmelor subțiri de BCP prin C-SVA.

Capitolul 3

Auto-asamblarea filmelor subțiri de BCP indusă prin expunerea lor la cantități mari de vapori de solvenți folosind metoda C-SVA

3.1 Generarea de structuri lamelare sau hexagonale ordonate în filme subțiri de BCP folosind metoda C-SVA

Figura 3.1.1 prezintă o comparație a suprafeței unui film din BCP obținut prin tehnica spin-casting și a uneia obținute prin expunerea la vapori de solvenți prelucrați prin metoda C-SVA. Toate filmele subțiri au fost evaluate folosind AFM. În urma analizării rezultatelor obținute, s-a constatat că pelicula expusă la vapori de cloroform prin intermediul C-SVA prezenta dungi paralele periodice pe suprafața sa (Figura 3.1.1a), în timp ce filmul care nu a fost expus la vapori de solvenți prezenta o suprafață acoperită cu structuri orientate aleator de formă neregulată (Figura 3.1.1b). Aceste aspecte au putut fi observate mai detaliat datorită imaginilor topografice cu o mărire mai mare obținute cu AFM și evidențiate în Figura 3.1.1c,e și Figura 3.1.1d,f. Astfel, filmul prelucrat prin metoda C-SVA a prezentat dungi paralele autoasamblate compuse din domenii întunecate alternând cu cele deschise, cu o periodicitate de aproximativ 23,2 nm (Figura 3.1.1i). Fiecare domeniu mai întunecat și mai deschis a avut o lățime medie de aproximativ 11,6 nm. Este probabil ca domeniile întunecate să

corespundă blocului PB cu o textură mai moale, cauciucosă și o T_g mai mică de 90 °C [19], în timp ce domeniile mai ușoare, mai dure au reprezentat blocul P4VP, a cărui T_g este cunoscută a fi de aproximativ 142 °C (Figura 3.1.1e, g) [20]. Spre deosebire de filmul care a prezentat o morfologie lamelară periodică, filmul de referință ca procesat prin spin-casting și care ulterior nu a fost prelucrat prin C-SVA a prezentat structuri dezordonate distribuite aleator pe suprafață (Figura 3.1.1f,h,j) (acest paragraf a fost adaptat cu permisiunea de la ref. [12]).

Dimensiunea unui monomer vinilpiridină (VP) este de aproximativ 25 nm [21], iar lungimea extinsă a blocului P4VP care conține 34 de unități monomer este de aproximativ 8,5 nm. Această valoare poate fi comparată cu lățimea domeniilor furnizate de măsurătorile AFM. Astfel, s-a dedus că blocurile PB au fost intercalate între cele P4VP [22]. Astfel de structuri au fost observate de noi pentru prima dată. Unele studii recente au arătat că lanțurile polimerice PB-*b*-P4VP se pot auto-asambla în structure micelare sub formă de disc în faza organică sau în agregate de foi în faza anorganică [23]. Mai mult, studii suplimentare raportate în literatură au arătat că structurile lamelare au fost obținute numai pentru tri-BCP precum P4VP-*b*-PB-*b*-P4VP [24], respectiv polistiren-*b*-polibutadienă-*b*-poli(4-vinilpiridină) PS-*b*-PB-*b*-P4VP [25]. Pentru di-BCP, structurile lamelare ordonate au fost raportate numai pentru sistemul PS-*b*-P4VP [26] (acest paragraf a fost adaptat cu permisiunea de la ref. [12]).

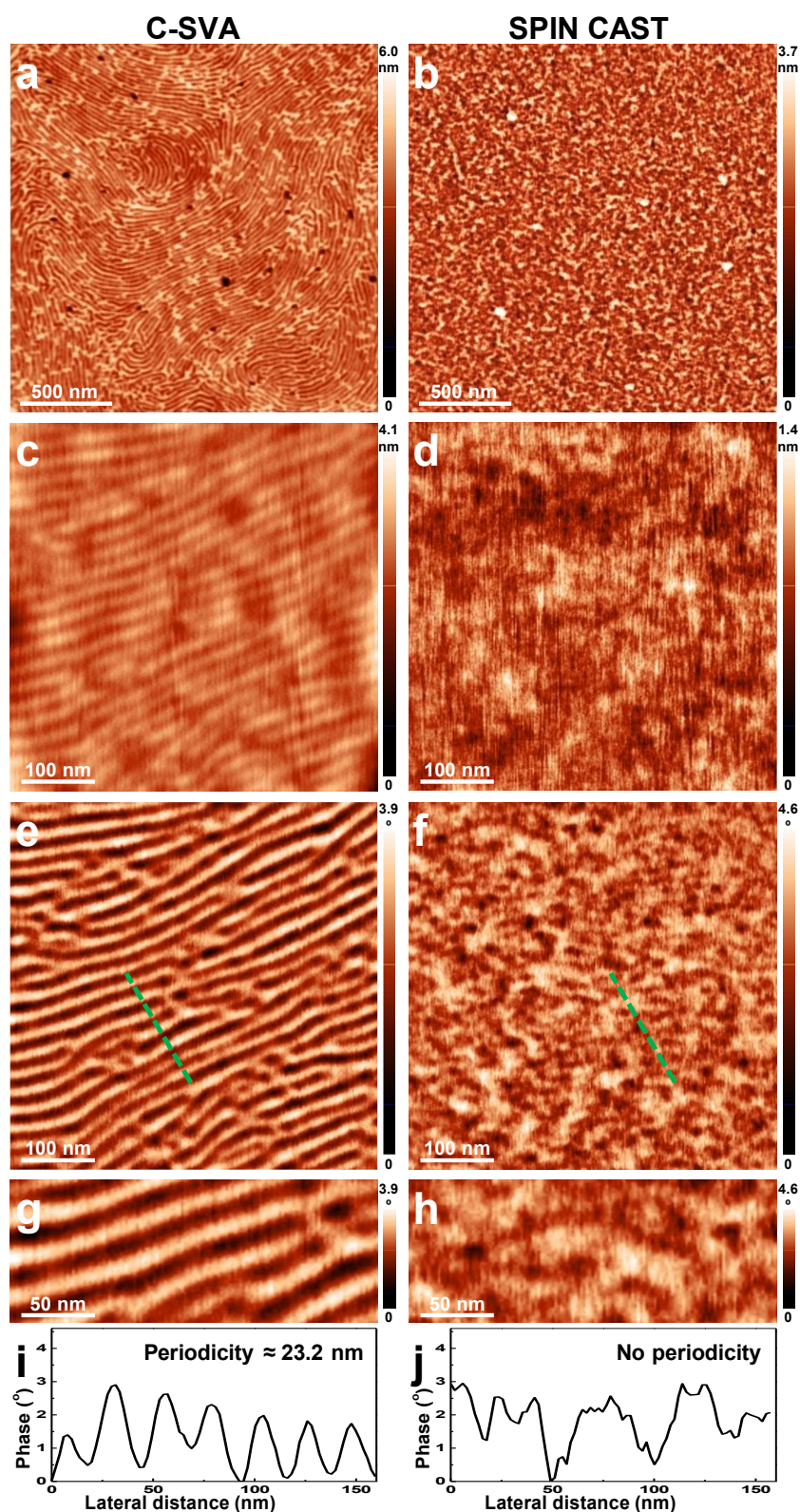


Figura 3.1.1. (a-h) Imagini AFM de înălțime (a-d) și faza (e-h) reprezentând suprafața unui film procesat prin spin-casting din P4VP₃₄-b-PB₂₀₇ după (a, c, e, g) și înainte de (b, d, f, h) să fie expus prin C-SVA la vaporii de cloroform. Regiunea descrisă în (a) poate

fi văzută în imaginea de înălțime (c), în timp ce pentru (b) mărirea este afișată în (d). Imaginile (e) și (f) sunt reprezentate de măririle micrografiilor (g) și (h). (i-j) Secțiuni transversale ale profilului corespunzătoare liniilor întrerupte indicate la (e) și (f), unde dimensiunile laterale măsurate după (i) și înainte de (j) expunerea filmului la vapori de solvenți sunt subliniate. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [12].

3.2 Generarea de structuri ordonate pe suprafața peliculelor subțiri de di- și tri-BCP cu mase moleculare diferite

Figura 3.2.1 prezintă o comparație a imaginilor AFM ale peliculelor subțiri realizate din di-BCP P2VP_{37-b}-PB₁₈₈ prin metoda spin-casting și expuse în continuare la vapori de solvenți folosind metoda C-SVA. Rezultatele obținute pentru filmul care nu a fost expus la vapori de solvenți arată o topografie a suprafeței fără caracteristici, dar netedă, unde a fost înregistrată o rugozitate a suprafeței de aproximativ 0,1 nm (Figura 3.2.1b,d). În schimb, filmul expus la vapori de solvenți a prezentat dungi paralele periodice pe suprafața sa și o rugozitate mai mică de 0,3 nm (Figura 3.2.1a,c). Totuși, după examinarea imaginilor de fază (Figura 3.2.1e-h), s-a ajuns la concluzia că liniile foarte ordonate observate pe suprafața filmului expus la vapori de solvenți au o periodicitate de aproximativ 13,3 nm (Figura 3.2.1g,i). În mod similar, filmul de referință procesat prin spin-casting a prezentat structuri aleatorii care nu posedă o formă specifică (Figura 3.2.1h,j). Dacă ne uităm mai detaliat la Figura 3.2.1g, se va observa că regiunile luminoase paralele alternează cu cele întunecate, iar lățimea medie este mai mică de 7 nm, măsurată în diferite regiuni ale probei. Conform literaturii de specialitate, domeniile întunecate corespund blocului PB cu o textură moale [24] și T_g sub 90 °C [19], iar domeniile mai deschise corespund blocului P2VP despre care se știe că are o textură mai rigidă și T_g în jur de 104 °C

[20]. Prin urmare, în filmul obținut prin metoda C-SVA, conform morfologiei observate, lanțurile P2VP nu au fost întinse complet. Acest lucru era de așteptat, deoarece toluenul nu a fost unul dintre cei mai buni solvenți pentru blocul P2VP [27], [28]. În schimb, pentru blocul PB rezultatul a fost exact opus [29], [30]. Interacțiunile favorizante ale toluenului cu blocul PB, exprimate și prin parametrii de interacțiune care variază între 0,38 și 0,45, dar și prin greutatea moleculară a blocului PB [30], au favorizat ordonarea lanțurilor PB [29]. În timp ce alte studii raportate în literatură au arătat că o varietate de structuri, cum ar fi cele micelare sau veziculare cu dungi sferice, cilindrice sau paralele [31], morfologiile lamelare ordonate fiind raportate numai pentru diferite di- sau tri-BCP care conțin P2VP (cum ar fi PS-*b*-P2VP, P4VP-*b*-P2VP, PMMA-*b*-VP, PMMA-*b*-VP, P2VP-*b*-PHIC-*b*-P2VP) [32], [33], [34], [35], [36], [37]), aceasta a fost prima dată când au fost demonstrate morfologiile lamelare pentru un sistem P2VP-*b*-PB BCP în filme subțiri. Mai mult, am demonstrat că lățimea domeniilor lamelare ale P2VP₃₇-*b*-PB₁₈₈ a fost de 13,3 nm, o valoare mai mică în comparație cu dimensiunea laterală de 23 nm măsurată pentru structurile lamelare generate în secțiunea anterioară pentru di-BCP P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇ [12]. Această diferență este cel mai probabil legată de lungimile blocurilor, adică de lungimea mai scurtă a blocului PB din sistemul P2VP₃₇-*b*-PB₁₈₈ (acest paragraf a fost adaptat cu permisiunea de la ref. [13]).

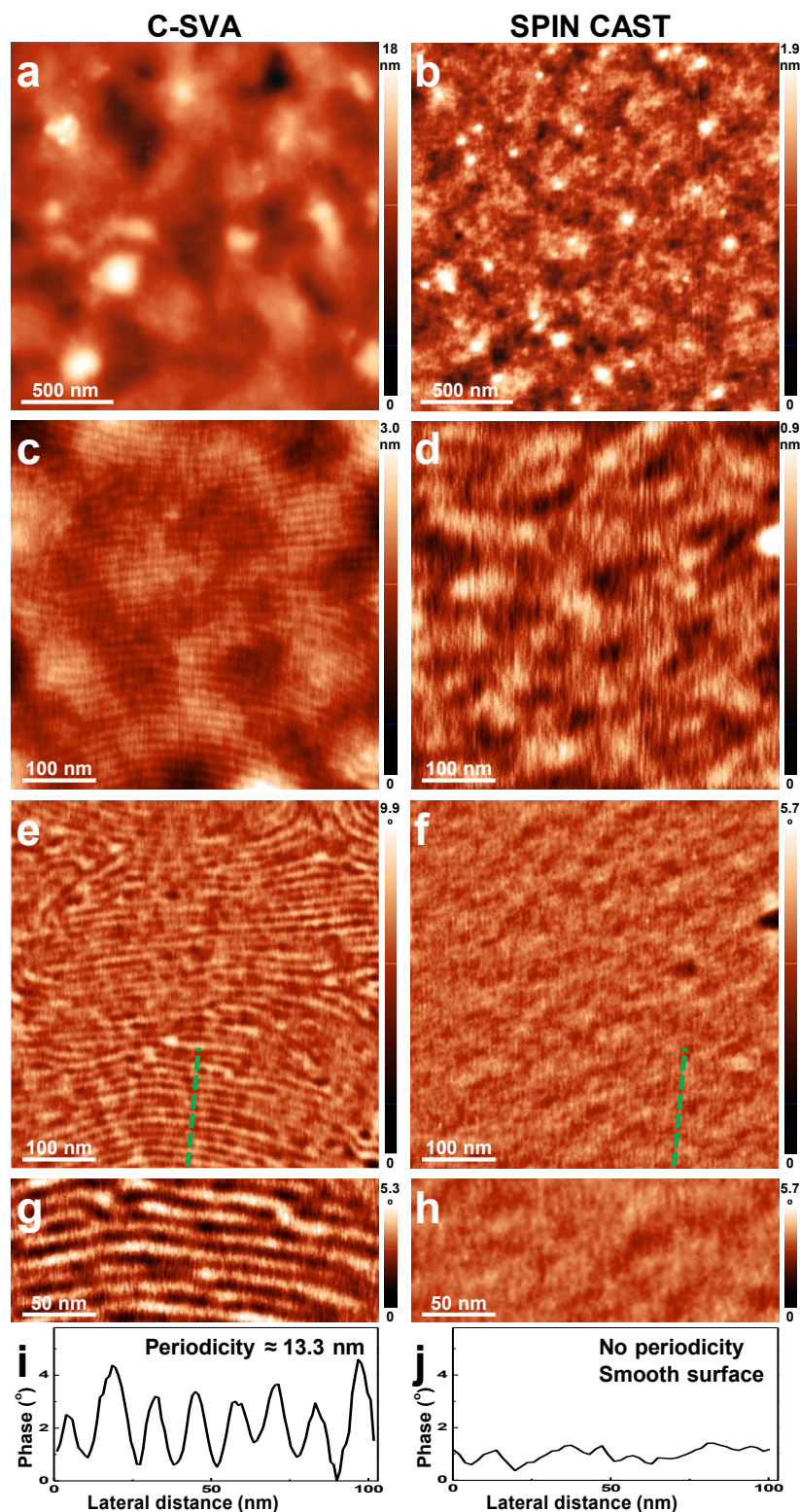


Figura 3.2.1. Micrografii de înălțime (a-d) și fază (e-h) AFM care ilustrează morfologiile observate pe suprafața unui film subțire P2VP₃₇-*b*-PB₁₈₈ după (a, c, e, g) și înainte de (b, d, f, h) expunerea acestuia la vapori de toluen. Regiunea (a) este

prezentată la o scară mai mare în micrografia de înălțime (c) și faza (e). Regiunea descrisă în (b) este, de asemenea, prezentată în micrografiile (d) și (f). Imaginile din (e) și (f) sunt ilustrate la o scară mai mare în micrografiile (g) și (h). (i-j) Reprezentarea secțiunii transversale corespunzătoare liniilor punctate indicate la (e) și (f) și evidențierea dimensiunilor laterale măsurate după (i) și înainte de (j) expunerea filmelor subțiri la vapori de toluen. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [13].

Capitolul 4

Investigarea AFM a auto-asamblării BCP-lor cu structure lamelare și micelare expuși la cantități mari de vapori de solvenți

4.1 Generarea de structuri ordonate în filme subțiri de di- și tri-BCP prin expunerea lor la diferite tipuri de solvenți

Figura 4.1.1 prezintă imaginile AFM ale filmelor subțiri procesate prin spin-casting din di-BCP P4VP_{34-b}-PB₂₀₇ înainte și după ce au fost expuse la trei tipuri distincte de vapori de solvenți folosind metoda C-SVA bine stabilită. Rezultatele AFM au arătat că, după expunerea filmului subțire de P4VP_{34-b}-PB₂₀₇ la vapori de cloroform, structurile netede, foarte ordonate au acoperit întreaga suprafață. Aceste structuri erau compuse din dungii paralele periodice, cu o periodicitate laterală medie de aproximativ 23 nm (Figura 4.1.1a-c). Aceste dungii paralele au fost mai departe compuse din domenii mai întunecate alternând cu altele mai deschise. Aici, în timp ce primele corespund blocurilor PB mai moi, cele din urmă corespund blocurilor P4VP. Mai mult, aceste domenii au fost formate în urma procesului de separare a microfazelor lamelare care a introdus blocurile PB între domeniile P4VP. În comparație, filmul analog care nu a fost expus la vapori de cloroform (Figura 4.1.1d,e) a prezentat o suprafață netedă, acoperită în întregime cu structuri fără trăsături/formă. Când am înlocuit solventul cloroform cu 1,2-diclorețan (1,2-DCE), s-au obținut rezultate similare (Figura 4.1.1f-h), cu diferența

că dungile lungi paralele s-au dovedit a prezenta o curbura mai pronunțată, așa cum se poate observa clar comparând Figura 4.1.1b cu Figura 4.1.1g. Cu toate acestea, când am înlocuit în continuare 1,2-DCE cu un amestec derivat din THF și metanol, situația s-a schimbat complet, așa cum se poate vedea în Figura 4.1.1k-m. În acest caz, s-a observat că dungile paralele și-au pierdut periodicitatea, ducând la o morfologie perturbată, mult mai puțin ordonată (Figura 4.1.1i,j și Figura 4.1.1n,o). Calitatea clar distinctă a morfologiei suprafeței în ceea ce privește ordonarea observată pentru cele trei tipuri de solvenți ar putea fi explicată luând în considerare calitatea fiecărui solvent utilizat în raport cu cele două blocuri care compun sistemul BCP. Cu alte cuvinte, am luat în considerare parametrul de interacțiune Flory-Huggins (χ), care măsoară interacțiunea lanțurilor polimerice cu moleculele de solvent, dar și interacțiunea dintre cele două blocuri polimerice, adică interacțiunea polimer-polimer. Dacă χ este mai mic de 0,5 [38], atunci compușii sunt considerați a fi miscibili. În schimb, dacă χ este mai mare de 0,5 [38], compușii sunt considerați a fi separați în fază. De exemplu, un mic parametru de interacțiune $\chi = 0,022$ [39], existent între PB și cloroform indică faptul că cloroformul este un bun solvent pentru acest bloc, facilitând generarea de structuri prin interacțiuni destul de favorabile. Într-un astfel de caz, conformațiile moleculare sunt de așteptat să fie mai extinse, eventual extinse complet în cazurile ideale. În mod similar, astfel de interacțiuni favorabile sunt așteptate și pentru sistemul P4VP-cloroform, caz în care $\chi = 0,443$ [40]. Având în vedere incompatibilitatea dintre cele două blocuri P4VP și PB, separarea de fază a sistemului P4VP-*b*-PB tratat cu vapori de cloroform, obținând structuri lamelare ordonate este foarte eficientă (Figura 4.1.1a-c). Alte studii au arătat că 1,2-DCE este un solvent bun pentru ambele blocuri, PB și P4VP [41], [42], [43], așa cum demonstrează parametrul de interacțiune χ între PB și 1,2-DCE este 0,425 [39]. În Figura 4.1.1f-h se observă că P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇ BCP a format dungii paralele periodice. În plus, chiar dacă metanolul este un solvent bun pentru P4VP, caz în

care χ este 0,474 [40], este totuși un solvent foarte rău pentru blocul PB ($\chi = 2,694$) [39]. Prin amestecarea metanolului cu un solvent bun cum ar fi THF (χ este 0,167 între THF și blocul PB) [39] se transformă într-un amestec slab pentru P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇ BCP. Aceasta înseamnă că, după procesarea unui film de P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇ prin utilizarea metodei C-SVA, nu ar trebui să se obțină structuri ordonate, ceea ce într-adevăr a fost adevărat, așa cum se demonstrează în Figura 4.1.1k-m). Aceste rezultate obținute pentru filmele expuse la amestecul 1,2-DCE și THF/metanol nu au fost niciodată publicate până în prezent (acest paragraf a fost adaptat cu permisiunea de la ref. [12], [13], [15]).

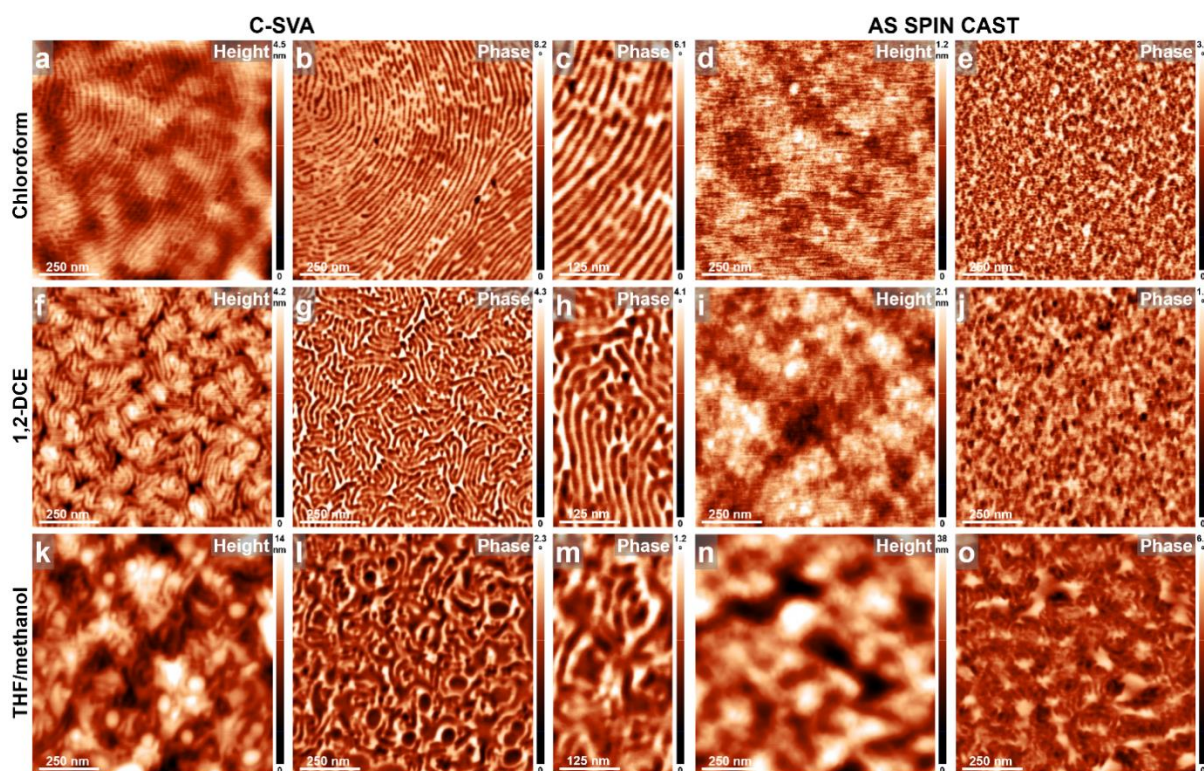


Figura 4.1.1. (a-o) Micrografii de înălțime și fază AFM care arată morfologia suprafeței filmelor subțiri din sistemul de di-BCP P4VP₃₄-*b*-PB₂₀₇ procesat prin spin-casting din soluții de cloroform (a-e), 1,2-DCE (f-j) și THF/metanol (k-o), înainte de (d, e, i, j, i, n, n, j, j, n k-c, f-h) expunerea lor ulterioară la vaporii de

solvenți corespunzători prin C-SVA. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [15].

Când numărul de blocuri P4VP a crescut la 43 de monomeri și blocurile PB au scăzut la 70 de monomeri, a fost obținut un sistem P4VP_{43-b}-PB₇₀. Filmele subțiri din acest di-BCP au fost apoi procesate prin metoda spin-casting. Aceste filme au fost expuse în continuare la vapori de cloroform și, respectiv, THF/metanol. Rezultatele AFM obținute au arătat că întreaga suprafață a filmului în ambele cazuri au fost acoperite într-o manieră foarte netedă cu micelii cu un diametru mediu de 16,7±3 nm, afișând în același timp o rugozitate de 1,1 nm (Figura 4.1.2a-c și Figura 4.1.2f-h). Având în vedere valorile lui χ dintre cloroform și cele două blocuri ale BCP, am putea concluziona că blocul PB a reprezentat partea exterioară (coroana) a structurilor micelare, în timp ce blocul P4VP a format miezul acestora. Dar când am expus sistemul la vapori ai amestecului de THF/metanol, ne așteptăm ca situația să devină exact invers, adică blocul P4VP a reprezentat coroana, iar blocul PB a generat miezul. Mai mult, atunci când am analizat filmul de referință analog procesat din soluție de cloroform care nu a fost expus la vapori de solvenți (Figura 4.1.2d,e), am observat că suprafața sa corespunzătoare a fost acoperită în întregime cu o morfologie stratificată solzoasă. Aceeași morfologie a fost observată și pentru filmul de referință P4VP_{43-b}-PB₇₀ care a fost generat prin spin-casting din soluție de THF/metanol (Figura 4.1.2i,j).

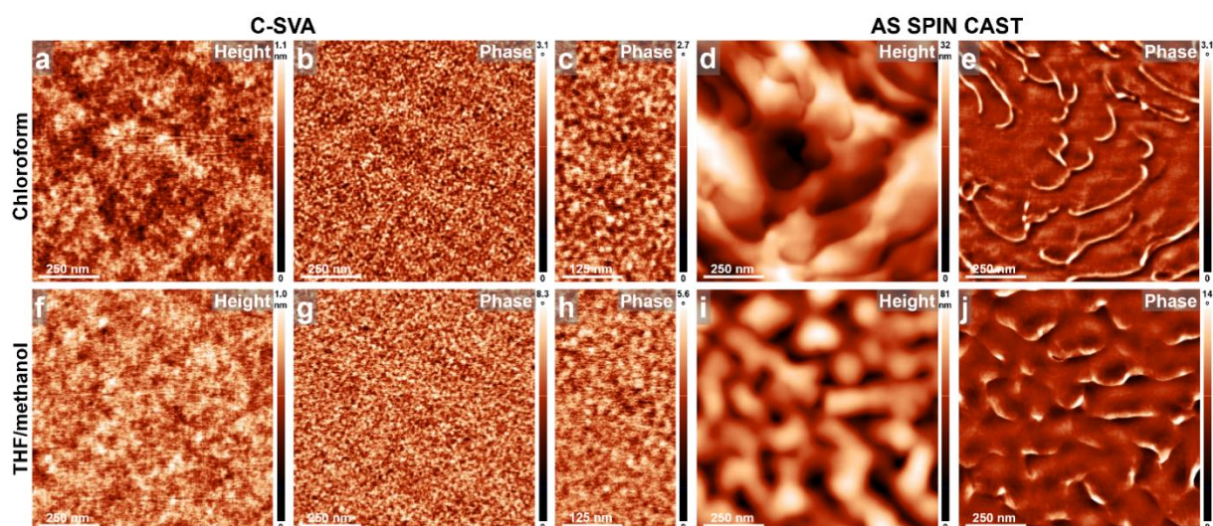


Figura 4.1.2. (a-j) Micrografii de înălțime și fază AFM care arată morfologia suprafeței filmelor subțiri pentru sistemul de **BCP** P4VP₄₃-*b*-PB₇₀ generate prin spin-casting din soluții de cloroform (a-e) și THF/metanol (f-j), înainte de (d, e, i, j) și după (a-c, f-h) expunerea lor la vaporii corespunzători de solvenți prin tehnica C-SVA. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea ref. [15].

Capitolul 5

Cristalizarea tri-BCP pe bază de poli(oxid de etilenă) prin expunerea la vapori de solvenți folosind metoda C-SVA

5.1 Generarea de structuri cristaline ordonate în filme subțiri din di- și tri-BCP care conțin un bloc cristalin

Obiectivul principal al acestui studiu este de a evidenția impactul metodei C-SVA asupra procesului de cristalizare a filmelor subțiri din di- și tri-BCP care conțin un bloc cristalizabil. Pentru a atinge cu succes acest obiectiv, am folosit mai întâi un sistem tri-BCP de tipul PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ [44]. Datorită lungimii destul de scurte a blocului PEO de 104 monomeri, în comparație cu lungimile celorlalte două blocuri PB și P2VP, care au fiecare 100 de monomeri, este de așteptat ca acest sistem să întâmpine dificultăți serioase în cristalizare, adică nu este de așteptat să se nucleeze și astfel să formeze monocristale sau alte structuri foarte ordonate/structure cristaline. Într-adevăr, s-a constatat că cristalizarea filmelor subțiri de PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ la temperaturi sub 40 °C nu a putut fi realizată în topitură (înainte de aceasta, filmul a fost procesat la o temperatură de 67 °C pentru a fi topit). De asemenea, cristalizarea nu poate avea loc în condiții de spin-casting de mare viteză, de obicei, care generează pe suprafețe plane morfologii destul de dezordonate din cauza evaporării rapide a solventului. Afirmția de mai sus poate fi confirmată de rezultatele prezentate în Figura 5.1.1. Din

micrografia optică din Figura 5.1.1b se poate observa că nu s-au format cristale în urma procesului de spin-casting din soluțiile PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ dizolvate în toluen. Morfologia generată a fost compusă doar din structuri neregulate și aleatorii, așa cum este indicat de săgețile galbene. Din imaginile AFM prezentate în Figura 5.1.1d,f, a fost clar că obiectele viu colorate, care măsoară până la câteva zeci de micrometri în lungime, care erau vizibile pe suprafața filmului din Figura 5.1.1b, erau niște structuri agregate. Acestea din urmă au fost înconjurate de domenii neregulate care acoperă aleatoriu întreaga suprafață. Aceste domenii erau de culoare strălucitoare, prezentau o înălțime de câteva zeci de nanometri și înconjurau niște regiuni neregulate „goale” și de culoare închisă (Figura 5.1.1d, f). Ca și în imaginile de fază AFM din Figura 5.1.1h, aceste regiuni au apărut mai luminoase, s-a ajuns la concluzia că ar putea fi realizate din material mai rigid, posibil de natură agregată sau cristalină. Domeniile superioare evidențiate de culori mai deschise în Figura 5.1.1f au fost în schimb alcătuite dintr-un material moale și amorf. Mai mult, așa cum se vede în Figura 5.1.1j, au putut fi observate și unele nanostructuri circulare care măsoară în medie mai puțin de 50 nm.

În comparație, filmul subțire BCP PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ procesat folosind metoda C-SVA, adică expus la vaporii de toluen, a fost acoperit cu monocristale mari distribuite aleator pe suprafață și având o structură dendritică (Figura 5.1.2.1a,c). Aceste rezultate demonstrează că cristalele dendritice mari au putut fi obținute în ciuda faptului că blocul PEO cristalizabil a fost scurt în comparație cu lungimea celorlalte două blocuri luate împreună și, prin urmare, bine obstrucționat de celelalte două blocuri. Mai mult, cristalele dendritice prezentate în Figura 5.1.2a s-au nucleat și au crescut în timpul procesării C-SVA, în intervalul 17-20 °C, în timp ce concentrația de polimer creștea de la aproximativ 20% la aproximativ 40%. Este important de observat că cele patru cristale numerotate în centrele lor sunt „deformate” din cauza coalescenței lor parțiale.

Toate informațiile experimentale obținute prin tehnicile C-SVA și AFM au arătat că structurile cristaline dendritice s-au format exclusiv atunci când lanțurile de tri-BCP PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ au avut o mobilitate ridicată într-o soluție diluată, aproape cvasi-2D de „soluție de film”. Acest comportament nu a fost observat în timpul expunerii la vapori de solvenți, unde mobilitatea lanțului a fost considerabil mai mică decât în soluție, sau în timpul procesului de spin-casting, unde mobilitatea moleculară a scăzut brusc odată cu evaporarea rapidă a solventului [45].

A fost evident că formarea cristalelor dendritice a rezultat din alinierea parțială și, cel mai probabil, plierea lanțurilor moleculare de tip PEO, adică procesul de cristalizare a acestora. Procesul de creștere asociat acestor cristale a fost, cel mai probabil, influențat de un mecanism de transport care a direcționat moleculele din vecinătate spre zona de cristalizare (acest fenomen fiind determinat în general de concentrația polimerilor în „soluții-film” bogat umflate și, implicit, de viteza de difuzie macromoleculară [45]).

În plus, acest proces de cristalizare ar putea fi influențat și de viteza cu care lanțurile polimerice PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ s-ar atașa la un cristal în creștere. Având în vedere că structurile dendritice s-au format în câteva minute, timp în care temperatura filmului a crescut lent de la aproximativ 17 °C la 20 °C (cu o rată de încălzire extrem de scăzută de 0,01 °C/s), într-un regim în care lanțurile au avut probabil o mobilitate moleculară mare favorizând, am ajuns la concluzia că probabilitatea de atașare a acestor lanțuri și difuzie a fost guvernată de creșterea difuziei mai degrabă a acestor lanțuri. așa-numitul mecanism de agregare limitată de difuzie, care a condus în cele din urmă la morfologia dendritică [45] (acest paragraf a fost adaptat cu permisiunea de la ref. [14]).

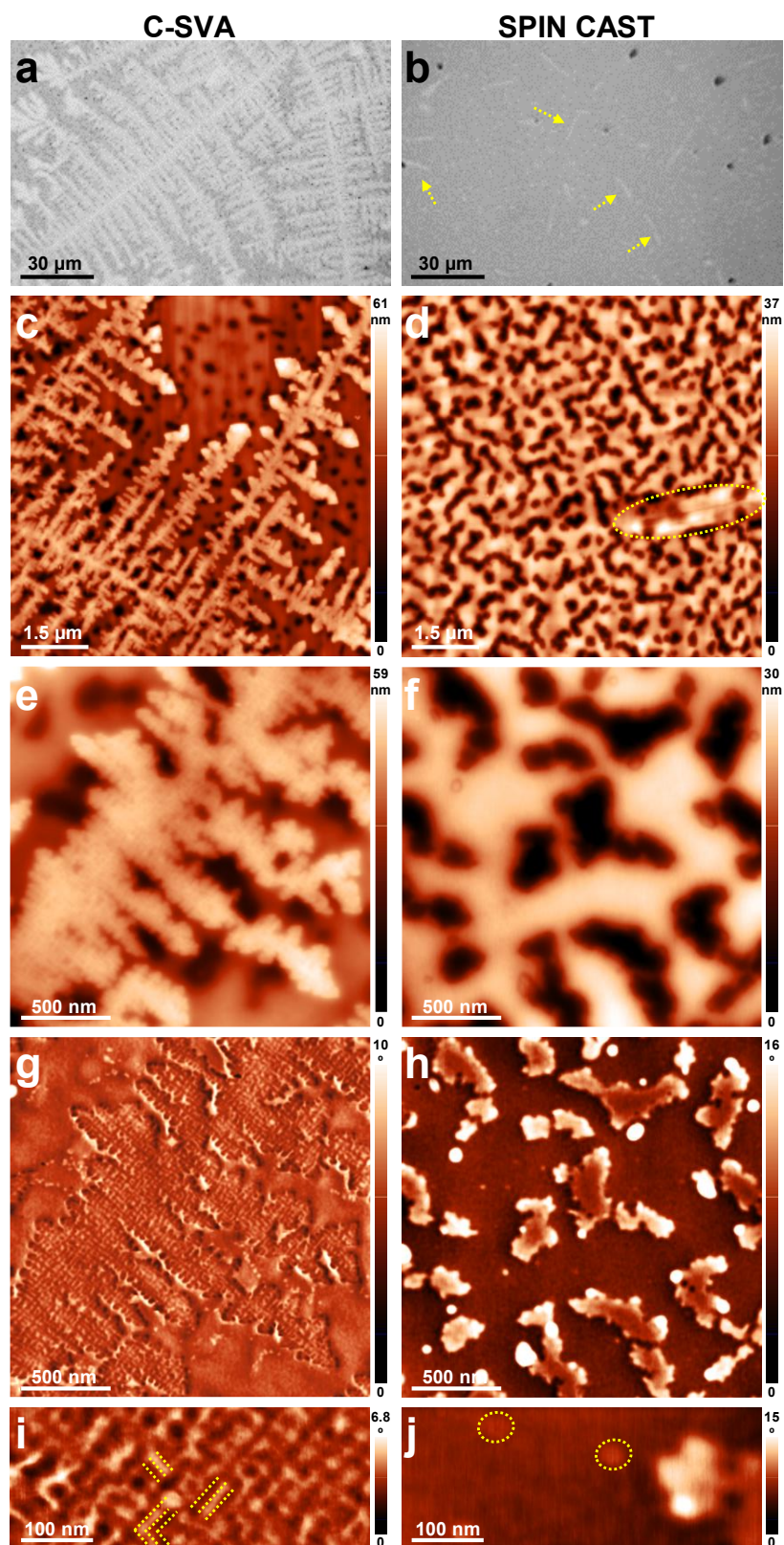


Figura 5.1.1. Micrografiile optice (a-b) și imaginile de înălțime AFM (c-f) și fază (g-j) care ilustrează microstructurile au generat suprafața unui film subțire PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-

b-PEO₁₀₄ după (a, c, e, g, i) și înainte de (b, d, f, h, j) expunerea sa la vaporii C-SVA prin metoda C-SVA. Regiunea prezentată în (c) este descrisă în continuare cu o mărire mai mare în imaginile de înălțime (e) și fază (g) prezentate în (e, g). În mod similar, regiunea ilustrată în (d) este prezentată în continuare în (f) și (h). Imaginile prezentate în (i) și (j) reprezintă o mărire a imaginilor prezentate în (g) și, respectiv, (h). Săgețile sunt doar orientative. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [14].

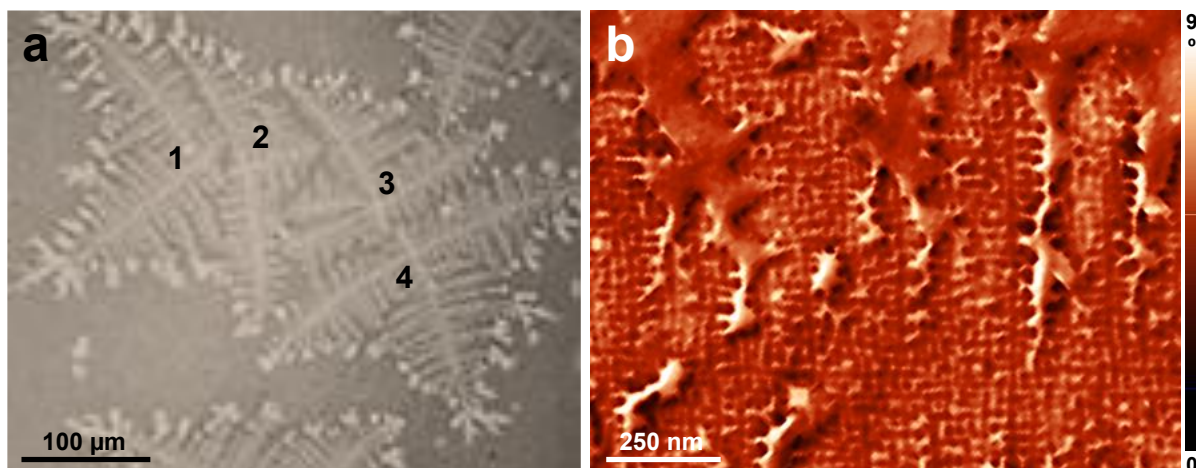


Figura 5.1.2. (a) Micrografii optice care ilustrează patru cristale coalescente (parțial) care posedă o structură dendritică crescută într-un film subțire PB₁₀₀-*b*-P2VP₁₀₀-*b*-PEO₁₀₄ procesat prin spin-casting care a fost expus în continuare la vapori de toluen prin C-SVA. (b) Micrografie de fază AFM mărită cu o rotație de 230° corespunzătoare figurii 5.1.1g evidențiind mai detaliat prezența unor substructuri interesante care măsoară în medie 16±2 nm în dimensiunea laterală. Această figură a fost reprodusă cu permisiunea de la ref. [14].

În plus, grosimea medie a cristalului dendritic ilustrat în Figura 5.1.1c,e a fost determinată prin analiza mai multor profile transversale obținute prin AFM și a fost estimată a fi de aproximativ 26±5 nm. Această valoare pare să corespundă grosimii unei structuri lamelare de PEO cristalin, având în vedere că lungimea maximă a unui lanț de PEO în conformația complet extinsă este de aproximativ 29 nm (conform literaturii, dimensiunea unui monomer de oxid de etilenă este de

0,2783 nm [46]). Cu toate acestea, nu suntem siguri dacă structura cristalină pătrunde mai adânc în filmul gros de 79 nm, sub suprafața analizată de AFM.

De asemenea, este posibil ca blocul semicristalin P2VP să contribuie la creșterea grosimii structurii lamelare cu aproximativ 25 nm (100x0,25 nm [21], [47]). Astfel, nu se poate afirma cu certitudine dacă cristalele observate constau din lanțuri moleculare pliate, înclinate sau complet extinse fără o analiză structurală ulterioară bazată pe difracția cu raze X.

Cu toate acestea, comparând cristalul cu regiunile învecinate din imaginea de fază AFM prezentată în Figura 5.1.1g, se poate deduce că rigiditatea regiunilor cristaline a fost puțin mai mică decât cea a zonelor înconjurătoare. Acest rezultat a fost în concordanță cu ipoteza că un material cristalin ar trebui să prezinte o rigiditate mai mare decât forma sa amorfă.

O analiză morfologică detaliată a cristalului dendritic a arătat nu numai că aceste structuri prezentau, așa cum era de așteptat, o rețea complexă de ramuri ortogonale, ci și că aceste ramuri includ substructuri fine, aproape perpendiculare, cu o dimensiune laterală medie de aproximativ 16 ± 2 nm (vezi liniile punctate din imaginea AFM din Figura 5.1.1i și substructurile de mărire a substructurilor din Figura 5.1.2b). Pentru a corela această valoare cu dimensiunea exactă a lanțurilor polimerice și aranjarea lor în structura cristalină, va fi necesară o investigație structurală completă folosind metode cu raze X.

References

- [1] L. I. Atanase and G. Riess, "Self-assembly of block and graft copolymers in organic solvents: An overview of recent advances," *Polymers*, vol. 10, no. 1, p. 62, 2018.
- [2] S. Li, F. Huo, Q. Li, C. Gao, Y. Su, and W. Zhang, "Synthesis of a doubly thermo-responsive schizophrenic diblock copolymer based on poly [N-(4-vinylbenzyl)-N, N-diethylamine] and its temperature-sensitive flip-flop micellization," *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 12, pp. 3910–3918, 2014.
- [3] K. Nakashima and P. Bahadur, "Aggregation of water-soluble block copolymers in aqueous solutions: recent trends," *Advances in colloid and interface science*, vol. 123, pp. 75–96, 2006.
- [4] G. Riess, "Micellization of block copolymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, no. 7, pp. 1107–1170, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0079-6700(03)00015-7.
- [5] I. W. Wyman and G. Liu, "Micellar structures of linear triblock terpolymers: Three blocks but many possibilities," *Polymer*, vol. 54, no. 8, pp. 1950–1978, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2012.12.079.
- [6] A. H. Gröschel and A. H. Müller, "Self-assembly concepts for multicompartment nanostructures," *Nanoscale*, vol. 7, no. 28, pp. 11841–11876, 2015.
- [7] J.-N. Marsat, M. Heydenreich, E. Kleinpeter, H. v. Berlepsch, C. Böttcher, and A. Laschewsky, "Self-Assembly into Multicompartment Micelles and Selective Solubilization by Hydrophilic–Lipophilic–Fluorophilic Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 44, no. 7, pp. 2092–2105, Apr. 2011, doi: 10.1021/ma200032j.

- [8] S. O. Kyeremateng, K. Busse, J. Kohlbrecher, and J. Kressler, "Synthesis and Self-Organization of Poly(propylene oxide)-Based Amphiphilic and Triphilic Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 44, no. 3, pp. 583–593, Feb. 2011, doi: 10.1021/ma102232z.
- [9] Y. Zhang, W. Lin, R. Jing, and J. Huang, "Effect of Block Sequence on the Self-Assembly of ABC Terpolymers in Selective Solvent," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 51, pp. 16455–16460, Dec. 2008, doi: 10.1021/jp8053444.
- [10] L. I. Atanase and G. Riess, "Stabilization of Non-Aqueous Emulsions by Poly(2-Vinylpyridine)-b-Poly(Butadiene) Block Copolymers," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 458, pp. 19–24, 2014.
- [11] L. I. Atanase and G. Riess, "Micellization of Poly(2-Vinylpyrriidine)-b-Poly(Cyclohexyl Methacrylate) (P2VP-b-PCHMA) Block Copolymers and Their Interpolymer Complex Formation in Non-Aqueous Medium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 549, pp. 171–178, 2019.
- [12] I. Babutan, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, S. Simon, and I. Botiz, "Self-assembly of block copolymers on surfaces exposed to space-confined solvent vapor annealing," *Polymer*, vol. 273, p. 125881, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.125881.
- [13] I. Babutan, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, and I. Botiz, "Self-Assembly of Block Copolymers in Thin Films Swollen-Rich in Solvent Vapors," *Polymers*, vol. 15, no. 8, 2023, doi: 10.3390/polym15081900.
- [14] I. Babutan, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, and I. Botiz, "Crystallization of Poly(ethylene oxide)-Based Triblock Copolymers in Films Swollen-Rich in Solvent Vapors," *Coatings*, vol. 13, no. 5, 2023, doi: 10.3390/coatings13050918.
- [15] I. Babutan, L. I. Atanase, and I. Botiz, "Self-Assembly of Lamellar/Micellar Block Copolymers Induced Through Their Rich Exposure to Various

- Solvent Vapors: An AFM Study,” *Materials*, vol. 18, no. 8, 2025, doi: 10.3390/ma18081759.
- [16] “www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp.”
- [17] I. Botiz, N. Grozev, H. Schlaad, and G. Reiter, “The influence of protic non-solvents present in the environment on structure formation of poly(γ -benzyl-L-glutamate) in organic solvents,” *Soft Matter*, vol. 4, no. 5, pp. 993–1002, 2008, doi: 10.1039/B719946E.
- [18] I. Botiz, H. Schlaad, and G. Reiter, “Processes of Ordered Structure Formation in Polypeptide Thin Film Solutions,” in *Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II*, A. H. E. Müller and O. Borisov, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 117–149. doi: 10.1007/12_2010_67.
- [19] L. Valentini and M. A. Lopez-Manchado, “Chapter 1 - Classification of rubbers and components for harsh environmental systems,” in *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons*, L. Valentini and M. A. Lopez Manchado, Eds., Elsevier, 2020, pp. 1–14. doi: 10.1016/B978-0-12-816198-2.00001-3.
- [20] J. G. Kennemur, “Poly(vinylpyridine) Segments in Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Versatility,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 4, pp. 1354–1370, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01661.
- [21] E. A. Lysenko, T. K. Bronich, E. V. Slonkina, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, and A. V. Kabanov, “Block Ionomer Complexes with Polystyrene Core-Forming Block in Selective Solvents of Various Polarities. 1. Solution Behavior and Self-Assembly in Aqueous Media,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6351–6361, Jul. 2002, doi: 10.1021/ma020048s.
- [22] S. Kempf and W. Gronski, “Conductive radical anion salts of poly (butadiene-*b*-4-vinylpyridine) blockcopolymers,” *Polymer Bulletin*, vol. 23, pp. 403–410, 1990.

- [23] Q. Wang, X. Zhao, Y.-I. Lee, and H.-G. Liu, "A new and facile way to fabricate catalytically active block copolymer/Au nanoparticle multilayer thin films at the air/liquid interface," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 105, pp. 86564–86571, 2015, doi: 10.1039/C5RA16370F.
- [24] H.-J. Li and R. C.-C. Tsiang, "Preparation and characterization of a linear poly(4-vinyl pyridine)-b-polybutadiene-b-poly(4-vinylpyridine) using a t-butylolithium/m-diisopropenylbenzene diadduct as a dicarbanion initiator," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5601–5610, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00810-1.
- [25] I. Kudose and T. Kotaka, "Morphological and viscoelastic properties of poly(styrene-b-butadiene-b-4-vinylpyridine) three-block polymers of the ABC type," *Macromolecules*, vol. 17, no. 11, pp. 2325–2332, Nov. 1984, doi: 10.1021/ma00141a022.
- [26] Y. Rokhlenko *et al.*, "Magnetic Alignment of Block Copolymer Microdomains by Intrinsic Chain Anisotropy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 25, p. 258302, Dec. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.258302.
- [27] M. A. Ansarifard and P. F. Luckham, "Measurement of the interaction force profiles between block copolymers of poly(2-vinylpyridine)/poly(t-butylstyrene) in a good solvent," *Polymer*, vol. 29, no. 2, pp. 329–335, Feb. 1988, doi: 10.1016/0032-3861(88)90342-4.
- [28] V. P. Chuang, C. A. Ross, J. Gwyther, and I. Manners, "Self-Assembled Nanoscale Ring Arrays from a Polystyrene-b-polyferrocenylsilane-b-poly(2-vinylpyridine) Triblock Terpolymer Thin Film," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 37, pp. 3789–3793, Oct. 2009, doi: 10.1002/adma.200900756.
- [29] A. J. Marzocca, A. L. Rodríguez Garraza, and M. A. Mansilla, "Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured polybutadiene rubber and toluene," *Polymer Testing*, vol. 29, no. 1, pp. 119–126, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.polymertesting.2009.09.013.

- [30] V. Narasimhan, R. Y. M. Huang, and C. M. Burns, "Polymer–polymer interaction parameters of polystyrene and polybutadiene from studies in solutions of toluene or tetrahydrofuran," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 21, no. 10, pp. 1993–2001, Oct. 1983, doi: 10.1002/pol.1983.180211009.
- [31] A. Walther *et al.*, "Multiple Morphologies, Phase Transitions, and Cross-Linking of Crew-Cut Aggregates of Polybutadiene-block-poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3254–3260, May 2008, doi: 10.1021/ma7026148.
- [32] X. Gu, I. Gunkel, and T. P. Russell, "Pattern transfer using block copolymers," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 371, no. 2000, p. 20120306, Oct. 2013, doi: 10.1098/rsta.2012.0306.
- [33] C. G. Arges *et al.*, "Interconnected ionic domains enhance conductivity in microphase separated block copolymer electrolytes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 11, pp. 5619–5629, 2017, doi: 10.1039/C6TA10838E.
- [34] S. Park, B. Kim, A. Cirpan, and T. P. Russell, "Preparation of Metallic Line Patterns from Functional Block Copolymers," *Small*, vol. 5, no. 11, pp. 1343–1348, Jun. 2009, doi: 10.1002/smll.200801409.
- [35] J. Lee, J. Kwak, C. Choi, S. H. Han, and J. K. Kim, "Phase Behavior of Poly(2-vinylpyridine)-block-Poly(4-vinylpyridine) Copolymers Containing Gold Nanoparticles," *Macromolecules*, vol. 50, no. 23, pp. 9373–9379, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b01590.
- [36] M. S. Rahman, S. Samal, and J.-S. Lee, "Quantitative in Situ Coupling of Living Diblock Copolymers for the Preparation of Amphiphilic Coil–Rod–Coil Triblock Copolymer Poly(2-vinylpyridine)-b-poly(n-hexyl isocyanate)-b-poly(2-vinylpyridine)," *Macromolecules*, vol. 40, no. 26, pp. 9279–9283, Dec. 2007, doi: 10.1021/ma0715730.

- [37] Z. Li *et al.*, "Self-Ordering of Diblock Copolymers from Solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 44, pp. 10892–10893, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja961713d.
- [38] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press, 1953.
- [39] H. Tseng, P. Wong, D. R. Lloyd, and J. W. Barlow, "Thermodynamic interaction in polybutadiene/solute systems by inverse gas chromatography," *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, no. 15, pp. 1141–1147, 1987.
- [40] S. Arichi, H. Matsuura, Y. Tanimoto, and H. Murata, "Studies of Poly-2-vinylpyridine. II. Solubilities in Various Solvents," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 39, no. 3, pp. 434–439, Mar. 1966, doi: 10.1246/bcsj.39.434.
- [41] Z. B. Ren, J. Liu, Y. P. Chen, M. Chen, and D. J. Qian, "Facile fabrication of porous pure and Ag nanoparticle-doped poly(4-vinylpyridine) films at the liquid–liquid interfaces," *Chinese Chemical Letters*, vol. 22, no. 7, pp. 867–870, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.cclet.2010.12.042.
- [42] J. Raczowska *et al.*, "Temperature-responsive properties of poly(4-vinylpyridine) coatings: influence of temperature on the wettability, morphology, and protein adsorption," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 90, pp. 87469–87477, 2016, doi: 10.1039/C6RA07223B.
- [43] T.-M. Chung *et al.*, "Helical Phase Driven by Solvent Evaporation in Self-Assembly of Poly(4-vinylpyridine)-block-poly(l-lactide) Chiral Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 45, no. 24, pp. 9727–9733, Dec. 2012, doi: 10.1021/ma302159p.
- [44] C. Darko *et al.*, "Crystallization in diblock copolymer thin films at different degrees of supercooling," *Phys. Rev. E*, vol. 79, no. 4, p. 041802, Apr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.79.041802.

- [45] G. Reiter *et al.*, "Morphologies of Polymer Crystals in Thin Films," in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, G. Reiter and G. R. Strobl, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 179–200. doi: 10.1007/3-540-47307-6_11.
- [46] A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier, "Isothermal growth, thickening, and melting of polyethylene oxide) single crystals in the bulk. II," *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 59, no. 1, pp. 31–54, Jan. 1977, doi: 10.1002/polc.5070590105.
- [47] M. Changez, N.-G. Kang, H.-D. Koh, and J.-S. Lee, "Effect of Solvent Composition on Transformation of Micelles to Vesicles of Rod–Coil Poly(n-hexyl isocyanate-block-2-vinylpyridine) Diblock Copolymers," *Langmuir*, vol. 26, no. 12, pp. 9981–9985, Jun. 2010, doi: 10.1021/la100106b.

Annexe

Lista publicațiilor ISI relatate în teza de doctorat

1. **I. Babutan**, A.-D. Lucaci, I. Botiz. Antimicrobial Polymeric Structures Assembled on Surfaces. *Polymers* **13**, 1552 (2021). **AIS: 0.657; IF: 4.700.**
2. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, S. Simon, I. Botiz. Self-assembly of block copolymers on surfaces exposed to space-confined solvent vapor annealing. *Polymer* **273**, 125881 (2023). **AIS: 0.612; IF: 4.1.**
3. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, I. Botiz. Self-Assembly of Block Copolymers in Thin Films Swollen-Rich in Solvent Vapors. *Polymers* **15**, 1900 (2023). **AIS: 0.657; IF: 4.700.**
4. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, I. Botiz. Crystallization of Poly(ethylene oxide)-Based Triblock Copolymers in Films Swollen-Rich in Solvent Vapors. *Coatings* **13**, 918 (2023). **AIS: 0.419; IF: 2.900.**
5. **I. Babutan**, L. I. Atanase, I. Botiz, Self-assembly of lamellar/micellar block copolymers induced through their rich exposure to various solvent vapors: an AFM study. *Materials* **18**, 1759 (2025). **AIS: 0.509; IF: 3.100.**

Participarea la conferințe științifice

6. **I. Babutan**, R. Tarcan, L.-C. Pop, I. Botiz. Poster entitled “Manipulation of the optoelectronic properties of conjugated polymers in thin films by adding reduced graphene oxide” and presented at *International Congress of the Apollonia University of Iasi*, the XXXI edition, hosted by the Apollonia University of Iasi (Romania) on 1st – 3rd March 2021.
7. **I. Babutan**, R. Tarcan, L.-C. Pop, I. Botiz. Oral presentation entitled “Manipulation of optoelectronic properties of conjugated polymers by adding reduced graphene

oxide or silver nanoparticles” and presented at 9th *European Young Engineers Conference* in Poland on 19th – 21st of April 2021.

8. **I. Babutan**, R. Tarcan, L.-C. Pop, I. Botiz. Poster entitled “Tuning of the optoelectronic properties of conjugated polymers by the addition of reduced graphene oxide or silver nanoparticles” and presented at *International Conference “Students for Students” XVIIth Edition*, hosted by the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering at Babes-Bolyai University of Cluj-Napoca (Romania) on 21st – 24th of April 2021.
9. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, I. Botiz. Poster entitled “Fabrication of structured surfaces from antimicrobial copolymers” and presented at *International Congress of the Apollonia University of Iasi*, the XXXIInd edition, hosted by the Apollonia University of Iasi (Romania) on 28th of February – 2nd of March 2022.
10. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, S. Simon, I. Botiz. Poster entitled “Self-assembly and crystallization of block copolymers on surfaces exposed to a well-controlled solvent vapor environment and observed by AFM” and presented at virtual offline participation at *Jubilee International Conference on Radiation in Various Fields of Research 10th edition (Jubilee RAD 2022 Conference Summer Edition)* in Herceg Novi (Montenegro) on 25th – 29th of July 2022.
11. **I. Babutan**, O. Todor-Boer, L. I. Atanase, A. Vulpoi, S. Simon, I. Botiz. Poster entitled “Self-assembly of block copolymers on surfaces exposed to space-confined solvent vapor annealing” and presented at *International Congress of the Apollonia University of Iasi*, the XXXIIIth edition, hosted by the Apollonia University of Iasi (Romania) on 2nd – 5th of March 2023.