

**KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**

**Rūta Budreckienė**

**SYNTHESIS AND STUDIES OF ELECTRONICALLY  
ACTIVE COMPOUNDS CONTAINING REACTIVE  
FUNCTIONAL GROUPS**

Summary of the Doctoral Dissertation

Physical Sciences, Chemistry (03P)

KAUNAS, 2005

The research was carried out at Kaunas University of Technology, Department of Organic Technology in the period of 1998-2004. It was supported by Lithuanian State Science and Studies Foundation.

**Scientific supervisor:**

**Prof. Dr. Habil. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS** (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P).

**Council of Chemistry trend:**

**Prof. Dr. Habil. Zigmuntas Jonas BERESNEVIČIUS** (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P),

**Prof. Dr. Habil. Algirdas ŠAČKUS** (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P),

**Prof. Dr. Habil. Sigitas TAMULEVIČIUS** (Institute of Physical Electronics of Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Physics - 02P),

**Prof. Dr. Habil. Algimantas UNDŽĖNAS** (Institute of Physics, Physical Sciences, Chemistry - 03P),

**Prof. Dr. Petras Rimantas VENSKUTONIS** (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P) - **chairman**.

**Official opponents:**

**Assoc. Prof. Dr. Ričardas MAKUŠKA** (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03P),

**Prof. Dr. Habil. Algirdas ŽEMAITAITIS** (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering - 05T).

The official presentation of the Dissertation will take place at the open meeting of the Council of Chemistry trend at 11 a. m. on April 19, 2005 in the room 403 at the Central Building of Kaunas University of Technology (K. Donelaičio str. 73 - 403, Kaunas).

Address: K. Donelaičio str. 73, LT – 44029, Kaunas, Lithuania.

Tel: (370) 7 30 00 42, fax: (370) 7 32 41 44, e-mail: [mok.skyrius@ktu.lt](mailto:mok.skyrius@ktu.lt)

The send out date of the summary of the Dissertation is 18 March, 2005.

The Dissertation is available at the library of Kaunas University of Technology (K. Donelaičio str. 20, Kaunas).

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**Rūta Budreckienė**

**FUNKCINES GRUPES TURINČIŲ  
ELEKTROAKTYVIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, chemija (03P)

KAUNAS, 2005

Disertacija parengta 1998-2004 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Organinės technologijos katedroje. Finansinę paramą teikė Lietuvos mokslo ir studijų fondas.

**Mokslinis vadovas:**

**Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS**

(Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P).

**Chemijos mokslo krypties taryba:**

**Prof. habil. dr. Zigmuntas Jonas BERESNEVIČIUS**

(Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P),

**Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS**

(Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P),

**Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS** (Kauno technologijos universiteto Fizikinės elektronikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

**Prof. habil. dr. Algimantas UNDŽĖNAS**

(Fizikos institutas, fiziniai mokslai, chemija - 03P),

**Prof. dr. Petras Rimantas VENSKUTONIS** (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P) – **pirmininkas**.

**Oficialieji oponentai:**

**Doc. dr. Ričardas MAKUŠKA**

(Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P),

**Prof. habil. dr. Algirdas ŽEMAITAITIS** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija - 05T).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje, kuris įvyks 2005 m. balandžio 19 d. 11 val. Kauno technologijos universiteto Centrinė rūmų disertacijų gynimo salėje (K. Donelaičio g. 73 - 403, Kaunas).

Adresas: K. Donelaičio g. 73, LT-44029, Kaunas, Lietuva.

Tel (370) 7 30 00 42, faks: (370) 7 32 41 44, e.p.: [mok.skyrius@ktu.lt](mailto:mok.skyrius@ktu.lt)

Disertacijos santrauka išsiųsta 2005 m. kovo 18 d.

## IVADAS

Organiniai puslaidininkiai yra plačiai naudojami optoelektroniniuose prietaisuose – elektrofotografiniuose fotoreceptoriuose ir šviesos dioduose. Potencialios jų taikymo sritys yra fotovoltiniai elementai, fotorefrakcinės medžiagos, lauko tranzistoriai. Krūvininkus pernešančiomis medžiagomis gali būti ir mažamolekuliai, ir stambiamolekuliai organiniai junginiai. Mažamolekuliai junginiai gali būti ir kristaliniai, ir amorfiniai. Mažos molekulinės masės junginiai, kurie gali išlaikyti stabilią amorfinę būseną aukštesnėje nei kambario temperatūroje, vadinami molekuliniais stiklais.

Dauguma elektrofotografijoje naudojamų krūvininkus pernešančių stambiamolekulių ir mažamolekulių medžiagų yra skyles pernešančios. Tarp skylių pernešančių medžiagų didžiausio mokslininkų ir gamybininkų dėmesio sulaukia arilaminai ir aromatiniai hidrazonai. Ir gaminant, ir eksploatuojant elektrofotografinius fotoreceptorius, labai svarbu yra šių medžiagų atsparumas organiniams tirpikliams. Vienas iš patikimiausių būdų paruošti atsparius tirpikliams elektrofotografinės medžiagas yra tinklinimas arba fototinklinimas. Tam reikia medžiagų, kurios turėtų aktyvių funkcinių grupių ir perneštų krūvininkus.

Šio darbo tikslas buvo skylių pernešančių organinių junginių, gebančių efektyviai tinklintis ar fotopolimerizuotis, sintezė. Todėl šio darbo uždaviniai buvo tokie:

- naujų skylių pernešančių junginių, turinčių aktyvias viniloksietil- ir metakriloilgrupes, sintezė;
- naujų amorfinių, skylių pernešančių molekulinį stiklą sintezė iš susintetintų viniloksietilpakaitus turinčių medžiagų;
- elektroaktyvias grupes turinčių vinilinių eterių ir oksiranų fotoinicijuotosios katijoninės polimerizacijos tyrimas.

Įgyvendinant šiuos tikslus, literatūros apžvalgoje išnagrinėta fotoinicijuotoji katijoninė junginių, turinčių funkcines viniloksietil- ir metakriloilgrupes,

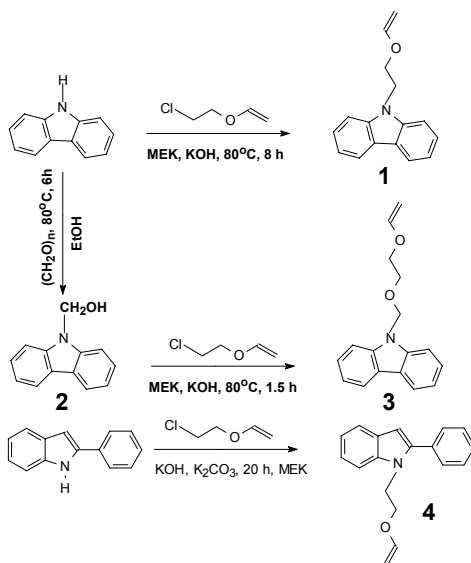
polimerizacija. Susintetintos kelios naujų aromatinių aminių bei hidrazonų. Iš naujai susintetintų viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų susintetinta serija skyles pernešančių amorfinių mažamolekulių medžiagų serijos. Visi susintetintieji junginiai apibūdinti spektroskopiniais metodais. Ištirtos jų terminės ir fotoelektrinės savybės.

Disertacinio darbo rezultati buvo pateikti 4 tarptautinėse ir 4 nacionalinėse konferencijose bei 4 straipsniuose ( 3 iš jų ISI žurnaluose). Disertacija susideda iš įvado, literatūros apžvalgos, eksperimentinės dalies, rezultatų aptarimo, išvadų, publikacijų ir literatūros (199 šaltiniai) sąrašų. Disertacijos apimtis 140 psl. Joje yra 11 schemų, 40 iliustracijų ir 13 lentelių.

## SVARBIAUSIEJI REZULTATAI

### 1. 9-KARBAZOLIL- ir 2-FENIL-N-INDOLILGRUPES TURINČIŲ VINILETERIŲ SINTEZĖ

Vinileteriai yra vieni iš reakingiausių monomerų, dalyvaujančių katijoninėje (foto)polimerizacijoje. Susintetinti vinileteriai **1, 3, 4 (1 schema)**. Jie buvo išvalyti adsorbcinės chromatografijos būdu, o struktūros įrodytos IR, <sup>1</sup>H MBR, masių spektrometrijos bei elementinės analizės metodais.

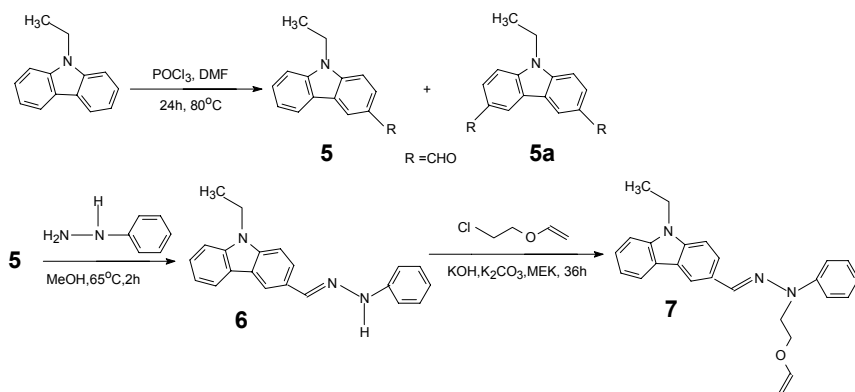


1 schema

## 2. VINILOKSJETILPAKAITUS TURINTYS HIDRAZONAI

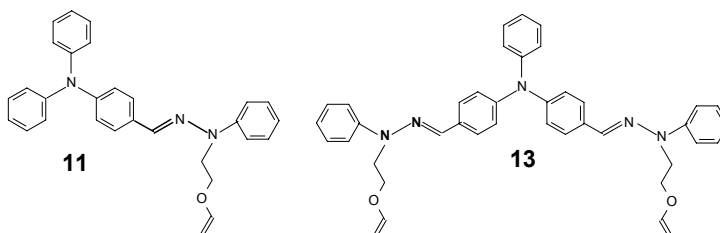
Hidrazonai, turintys funkcinių grupių, tokių kaip hidroksi- arba epoksi-, gali būti naudojami sutinkliniems ir elektrofotografiniams sluoksniams atspariems tirpikliams gauti. Skyles pernešantys hidrazonai su funkcinėmis viniloksietilgrupėmis iki šiol literatūroje nebuvo aprašyti, todėl buvo patentuojami.

Atlikus daugiapakopę sintezę (**2 schema**), buvo susintetintas naujas viniloksietilgrupę turintis hidrazonas **7**. Pirmoji pakopa buvo arilamino formilininimas. Kaip katalizatorius naudotas  $\text{POCl}_3/\text{DMF}$  kompleksas. Antroji pakopa buvo aldehido kondensacija su *N*-fenilhidrazinu. Baigiamasis etapas - hidrazono **6** alkilinimas 2-chloroetilvinileteriu, dalyvaujant  $\text{KOH}$  ir  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



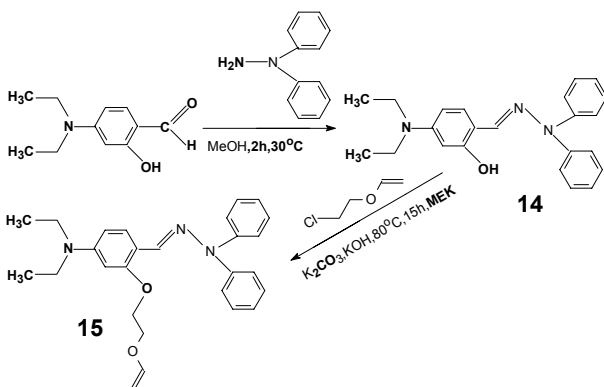
**2 schema**

Panašiai buvo susintetinti ir 4-(difenilamino)benzaldehido-*N*-(viniloksietil)-*N*-fenilhidrazonas (**11**) bei di(4-(((*N*-viniloksietil)-*N*-fenilamino)iminometil)fenil)fenilaminas (**13**).



Norint susintetinti hidrazonus, pakeistus viniloksietilgrupėmis skirtingose padėtyse, dvipakopės sintezės būdu, kaip parodyta **3 scheme**, susintetintas 2-viniloksietiloksi-4 dietilaminofenilkarbaldehido *N,N*-difenilhidrazonas (**15**).





**3 schema**

Viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų **7**, **11**, **13**, **15** terminė analizė atlikta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) bei termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. **1 lentelėje** pateiktos stiklėjimo temperatūrų ( $T_s$ ), lydymosi temperatūrų ( $T_l$ ) bei pradinių destrukcijos temperatūrų ( $T_{pd}$ ) vertės. Šiame skyriuje apžvelgiamų hidrazonų  $T_{pd}$  kinta nuo 240 iki 280 °C.

**1 lentelė.** Terminės junginių **7**, **11**, **13**, **15** charakteristikos

Junginys	$T_s$ , [°C]	$T_l$ , [°C]	$T_{pd}$ , [°C]
<b>7</b>	20	112	280
<b>11</b>	21	113	280
<b>13</b>	41	131	270
<b>15</b>	-3	-	240

Hidrazonai **7**, **11** ir **13** išskirti kaip kristaliniai junginiai. Atliekant jų DSK analizę, endoterminis lydymosi maksimumas fiksuotas tik pirmojo kaitinimo metu, esant 112, 113 ir 131 °C temperatūrai. Kai išlydyti pavyzdžiai buvo atšaldyti, antrojo kaitinimo metu fiksuotas tik virsmas „stiklas-skystis“, esant 20, 21 ir 41 °C temperatūrai. Junginys **15** buvo išskirtas kaip klampi derva. Jo stiklėjimo temperatūra –3 °C.

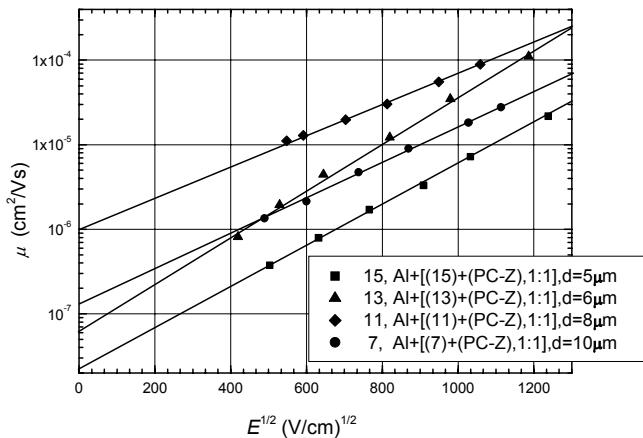
Visi šiame skyriuje aprašyti hidrazonai yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas, chloroformas, tetrahidrofuranas. **2 lentelėje** pateikiamos junginių **7, 11, 13, 15** plėvelių jonizacijos potencialų, nustatytų elektronų fotoemisijos ore metodu, vertės.

**2 lentelė.** Hidrazonų **7, 11, 13, 15** plėvelių jonizacijos potencialai

Junginys	7	11	13	15
$I_p$ , [eV]	5.46	5.47	5.34	5.14

Dihidrazonui **13** yra būdingas mažesnis jonizacijos potencialas nei monohidrazonams **7** ir **11**. Mažiausią jonizacijos potencialą turi junginys **15**.

Lėkio laiko metodu buvo nustatyti viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų **7, 11, 13, 15** kietųjų tirpalų bisfenolio Z polikarbonate (PC-Z) skylių judriai sluoksniuose. Skylių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio yra pateiktos **1 pav.**



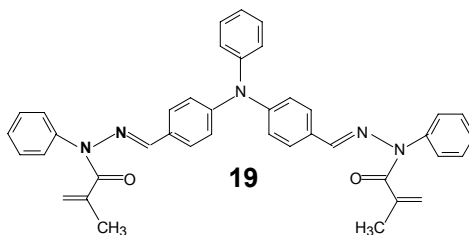
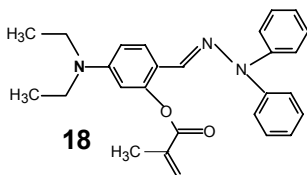
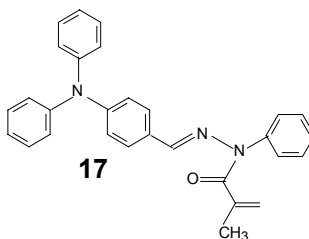
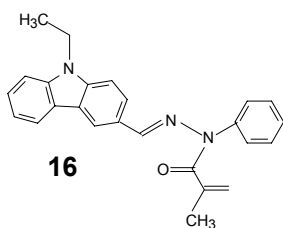
**1 pav.** Viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų **7, 11, 13, 15** kietųjų tirpalų PC-Z skylių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio.

Didžiausias skylių judris būdingas viniloksietilpakaitus ir trifenilaminogrupes turinčių mono- ir dihidrazonų **11** ir **13** kietiesiems tirpalams PC-Z. Esant dideliame elektros lauko stipriui, šių sistemų skylių judriai yra  $10^{-4}$  cm/(V·s). Tai geri rezultatai, žinant, jog grynujų medžiagų skylių judriai yra 1–2 eilėmis aukštesni už kietųjų tirpalų polikarbonate, turinčių vos 50 % aktyviosios medžiagos.

### 3. METAKRILILOILPAKAITUS TURINTYS HIDRAZONAI

Tikėtina, jog metakriloilpakaitus turintys hidrazonai galėtų dalyvauti radikaliniame polimerizacijoje. Tai praplėstų tirpikliams atsparių elektrofotografinių ir elektroliuminescencinių medžiagų gavimo būdų asortimentą.

Hidrazonai **16–19**, turintys metakriloilgrupes, buvo gauti katalizuojamose trietilamino atitinkamų hidrazonų ir metakriloilchlorido reakcijose.



Metakriloilgrupės turinčių hidrazonų terminės charakteristikos pateiktos **3 lentelėje**. Jų  $T_{pd}$  viršija 260 °C.

**3 lentelė.** Terminės junginių **16-19** savybės

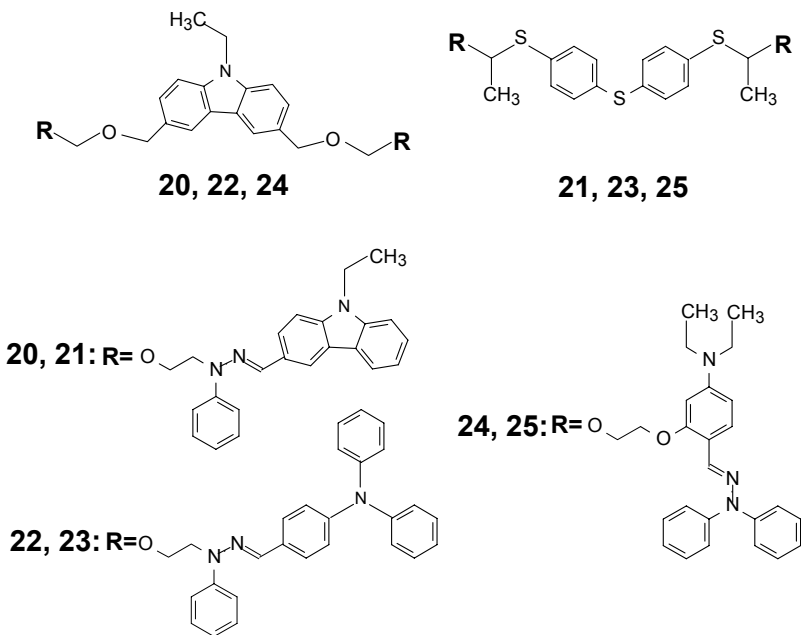
Junginys	$T_s$ , [°C]	$T_b$ , [°C]	$T_{pd}$ , [°C]
<b>16</b>	43	84	260
<b>17</b>	41	128	280
<b>18</b>	9	-	260
<b>19</b>	50	85	260

Pirmojo junginių **16**, **17** ir **19** kaitinimo metu, atliekant DSK, fiksuoti endoterminiai lydymosi maksimumai atitinkamai 84, 128 ir 85 °C temperatūroje. Šaldant bandinius, kristalizacijos signalų nepastebėta. Antrojo šių medžiagų kaitinimo metu, atliekant DSK, fiksuotas virsmas „stiklas-kystis“ atitinkamai 43, 41 ir 50 °C temperatūroje. Junginui **18** (klampiai dervai) visuose DSK šildymo ir šaldymo cikluose būdingas tik virsmas „stiklas-kystis“.

Palyginus metakriloilpakaitus turinčių hidrazonų jonizacijos potencialus reikšmes su atitinkamų viniloksietilgrupės turinčių analogų jonizacijos potencialais, pastebėta, kad visais atvejais metakriloilgrupės turintiems hidrazonams būdingos truputį didesnės jonizacijos potencialų vertės. Mažiausią jonizacijos potencialą iš šios grupės junginių turi 2-metakriloiloksi-4-dietilaminofenil-1-karbaldehido hidrazonas (**18**). Šio junginio kietojo tirpalo PC-Z sluoksnyje skylių judris buvo didžiausias. Kai elektros lauko stipris būna didelis, judris yra  $10^{-5}$  cm/(V·s). Šio metakriloilpakaitą turinčio hidrazono kietojo tirpalo PC-Z skylių judrio vertės yra labai artimos viniloksietilpakaitą turinčio analogo **15** kietojo tirpalo PC-Z judrių vertėms. Kitais atvejais metakriloilgrupės turinčių hidrazonų sistemos turėjo mažesnę skylių judrį nei analogiškos viniloksietilpakaitus turinčios hidrazonų sistemos.

#### 4. AMORFINIŲ SKYLES PERNEŠANČIŲ MAŽAMOLEKULIŲ MEDŽIAGŲ SINTEZĖ

Dviems ekvivalentams viniloksietilpakaitą turinčio hidrazono **7**, **11** arba **15** reaguojant su 4,4'-tiobisbenzentioliu arba 9-etil-3,6-dihidroksimetilkarbazolu, ir kaipkatalizatorius naudojant trietilaminą ir p-toluensulfonio anhidridą, gautos amorfinės molekulinės medžiagos **20–25** (**4 schema**). 9-Etil-3,6-dihidroksimetilkarbazolas susintetintas 9-etilkarbazolo-3,6-dikarbaldehidą redukuojant natrio borohidridu.



4 schema

**4 lentelėje** pateikti amorfinių molekulių medžiagų **20–25** DSK ir TGA analizių rezultatai.

**4 lentelė.** Terminės junginių **20–25** charakteristikos

Junginys	T <sub>g</sub> , [°C]	T <sub>pd</sub> , [°C]
<b>20</b>	109	240
<b>21</b>	69	265
<b>22</b>	114	240
<b>23</b>	27	265
<b>24</b>	-	240
<b>25</b>	-	265

Visoms šioms medžiagoms pirmojo ir antrojo kaitinimo DSK ciklą metu būdingas tik virsmą „stiklas-skystis“. Nei lydymosi, nei kristalizacijos maksimumų neužfiksuota. Junginių **20–25** T<sub>pd</sub> yra nuo 240 °C iki 265 °C. Terminis šių junginių patvarumas priklauso nuo jungiamojo tiltelio kilmės. Junginių **21**, **23** ir **25**, turinčių liauną di(tiofenil)sulfido tiltelį, T<sub>pd</sub> yra 20 °C aukštesnė nei junginių **20**, **22** ir **24**, turinčių 9-etil-3,6-oksietilkarbazolo tiltelius. Tuo tarpu T<sub>g</sub> yra aukštesnė junginių **20** ir **22**, turinčių 9-etil-3,6-oksietilkarbazolo tiltelius.

Hidrazonai **20–25** yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas, chloroformas, tetrahidrofuranas. **5 lentelėje** pateikiamos amorfinių junginių **20–23** plėvelių jonizacijos potencialų vertės. Jos yra nuo 5,29 eV iki 5,49 eV. 2-Dietilaminofenilgrupės turinčių junginių **24** ir **25** jonizacijos potencialų nustatyti nepavyko, nes per mažas jų fotoemisijos intensyvumas.

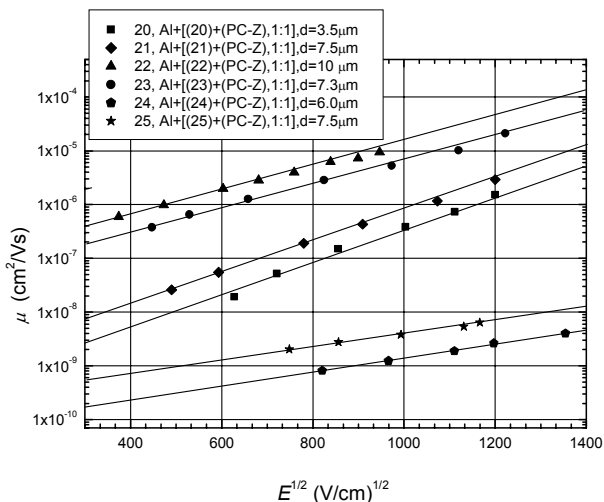
**5 lentelė.** Hidrazonų **20–23** plėvelių jonizacijos potencialai

Junginys	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
I <sub>p</sub> , [eV]	5.29	5.39	5.41	5.49

Jungiamasis tiltelis veikia ir fotoelektrines šių junginių savybes. Amorfinių mažamolekulių medžiagų **20** ir **22**, turinčių 9-etil-3,6-oksietilkarbazolo tiltelį, jonizacijos potencialai truputį mažesni negu

atitinkamų junginių su di(tiofenil)sulfido tilteliais (**21** ir **23**). Junginiams su trifenilamino fragmentais (**22** ir **23**), būdingos mažesnės jonizacijos potencialo vertės, negu karbazolihidrazoną turintiems junginiams (**20** ir **21**).

Lėkio laiko metodu nustatyti medžiagų **20–25** kietųjų tirpalų PC-Z skylių judriai. Jų priklausomybės nuo elektros lauko stiprio pateiktos **2 pav.** Skylių judriai sistemose, turinčiose hidrazonų su trifenilamino fragmentais (**22**, **23**), yra eile aukštesni nei sistemose, turinčiose hidrazonų su karbazolo fragmentais (**20**, **21**). Esant dideliame elektros lauko stipriui, jie yra  $10^{-5}$  cm/(V·s). Mažiausi skylių judriai užfiksuoti sistemose, turinčiose 2-hidroksi-4-dietilaminofenil-1-karbaldehido hidrazonų (**24**, **25**).



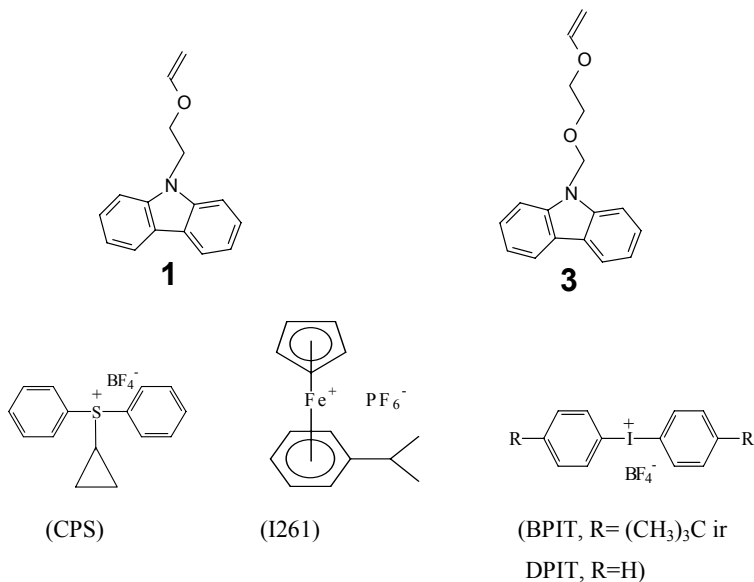
**2 pav.** Junginių **20–25** 50 % kietųjų tirpalų PC-Z skylių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio.

## 5. FOTOINICIJUOTOJI KATIJONINĖ ELEKTROAKTYVIAS GRUPES TURINČIŲ VINILETERIŲ IR OKSIRANŲ POLIMERIZACIJA

### 5.1. Fotoinicijuotoji kationinė karbazolilą turinčių vinileterių polimerizacija

Karbazolilo turinčių vinileterių – 2-(9-karbazolil)etilvinileterio (KEVE) **1** ir (9-karbazolil)metoksietilvinileterio (KMEVE) **3** – fotopolimerizacija buvo vykdoma fotoiniciatoriais naudojant jodonio, sulfonio ir geležies kompleksines druskas (**5 schema**).

**6 lentelėje** pateikti duomenys leidžia palyginti jodonio ir sulfonio druskų bei geležies-areno komplekso inicijuotas KMEVE ir KEVE fotopolimerizacijas. Palyginę abiejų monomerų fotopolimerizacijas matome, kad KMEVE yra reaktingesnis už KEVE. KEVE fotopolimerizacijai būdingas daug ilgesnis indukcijos periodas (10–40 min).



**5 schema**



**6 lentelė. KEVE ir KMEVE fotopolimerizacijos sąlygos ir produktų charakteristikos**

<b>Mono- meras</b>	<b>Inicia- torius</b>	<b>Tem- pera- tūra, (°C)</b>	<b>(R<sub>p</sub> / [M<sub>0</sub>]), s<sup>-1</sup></b>	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$\overline{DP}_n$	<b>Kon- ver- sija, (%)</b>
<b>KMEVE</b>	BPIT	30	0.115	1475	4573	3.10	5	73.8
	DPIT	30	0.268	1285	4424	3.44	5	71.0
	I261	30	0.277	1075	1461	1.36	4	64.5
		60	0.006	592	649	1.09	2	45.4
	CPS	30	0.065	665	430	1.24	3	45.3
<b>KEVE</b>	BPIT	30	0.032	10186	17577	1.73	43	73.5
	DPIT	30	0.064	6513	12682	1.95	27	67.7
	I261	30	0.023	4876	9017	1.85	20	66.2
	CPS	30	0.016	5228	9111	1.74	22	70.8

[KEVE]<sub>0</sub>=[KMEVE]<sub>0</sub> = 1 mol/l. Pradinė iniciatoriaus koncentracija – 1 mol %/ monomero atžvilgiu. Švitinimo trukmė – 210 min.

KMEVE fotopolimerizacijai būdingas didesnis reakcijos greitis nei KEVE fotopolimerizacijai. Tačiau labai panaši 65–70 % monomero konversija pasiekama jodonio druskų ar geležies-areno kompleksu inicijuotose abiejų monomerų fotopolimerizacijose. Didesnis KMEVE reaktiškumas gali būti paaiškinamas ilgesne grandine, skiriančia karbazolo žiedą nuo vinilgrupės.

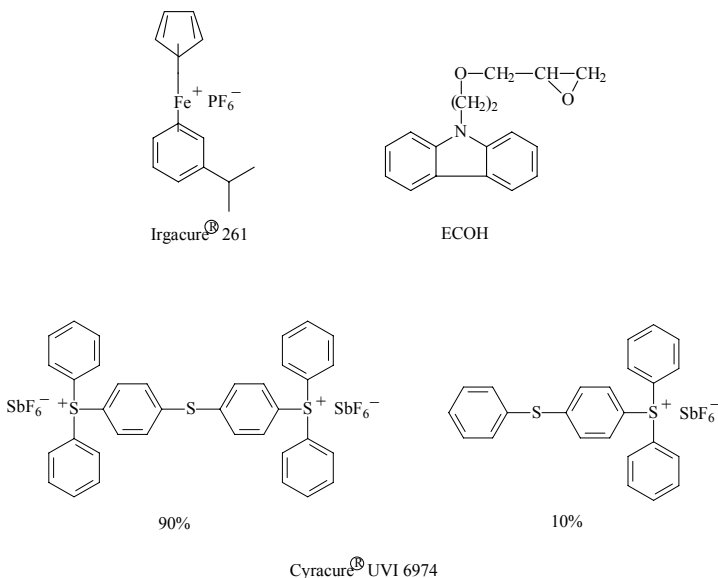
Ištirta temperatūros įtaka KEVE ir KMEVE fotopolimerizacijų greičiams, monomerų konversijoms bei gautų polimerų molekulinei masei. Žemėjant temperatūrai, poli(KEVE) ir poli(KMEVE)  $\overline{M}_n$  ir  $\overline{DP}_n$  didėja. Tai būtų galima paaiškinti tuo, kad pažemėjus temperatūrai sulėtėja grandinės perdavos ir nutrūkimo reakcijos, kurioms būdinga didesnė aktyvacijos energija nei grandinės augimo reakcijoms.

## 5.2. Fotoinicijuotoji katijoninė oksirangų polimerizacija

### 5.2.1. Fotoinicijuotoji katijoninė 1,2-epoksi-6-(9-karbazolil)-4-oksaheksano polimerizacija

Ištirta katijoninė 1,2-epoksi-6-(9-karbazolil)-oksaheksano (EKOH) fotopolimerizacija masėje. Buvo inicijuojama bis[4(difenilsulfonio)-fenil]sulfido-bis-heksafluorantimonatu (*Cyrcure UVI 6974*) ir ( $\eta^5$ -2,4-ciklopentadienil)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ )-(1-metiletil)benzeno]-geležies-heksafluorofosfatu (*Irgacure 261*). Jų struktūros parodytos **6** **schema**je.

**7** lentelėje pateikti EKOH fotopolimerizacijų, inicijuotų *Irgacure 261* ir *Cyrcure UVI 6974*, duomenys. Naudojant geležies-areno kompleksą, pasiekiami aukšta monomero konversija (90 % po 20 min., esant 130 °C temperatūrai). Polimero molekulinė masė ir polimerizacijos laipsnis didėja didinant temperatūrą.



**6** **schema**

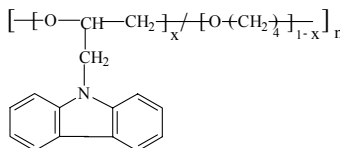
7 lentelė. EKOH fotopolimerizacijos masėje produktų charakteristikos. Pradinė iniciatorių koncentracija – 5 mol%/monomero atžvilgiu

Iniciatorius	Trukmė (min)	Temperatūra (C)	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	$\overline{DP}_n$	Konversija (%)
<i>Irgacure 261</i>	20	60	2511	4216	1,67	9,4	61,5
		120	7465	13807	1,85	27,9	86,0
		130	7908	14744	1,86	29,6	88,1
<i>Cyrcure UVI 6974</i>	20	50	4328	7301	1,68	16,2	82,1
		60	4851	8456	1,74	18,2	83,0
		70	5476	10045	1,83	20,5	83,6
		80	6663	12216	1,83	24,9	84,7
		90	9260	16946	1,83	34,7	85,1

Naudojant *Cyrcure UVI 6974* kompleksą, esant žemesnei reakcijos temperatūrai, pasiekiami geresni fotopolimerizacijos reakcijos rezultatai – didesnės polimerų molekulinės masės ir polimerizacijos laipsniai. Tai galima paaiškinti greitesne sulfonio druskos fotolize. Čia iš vienos molekulės gaunami du aktyvūs centrai.

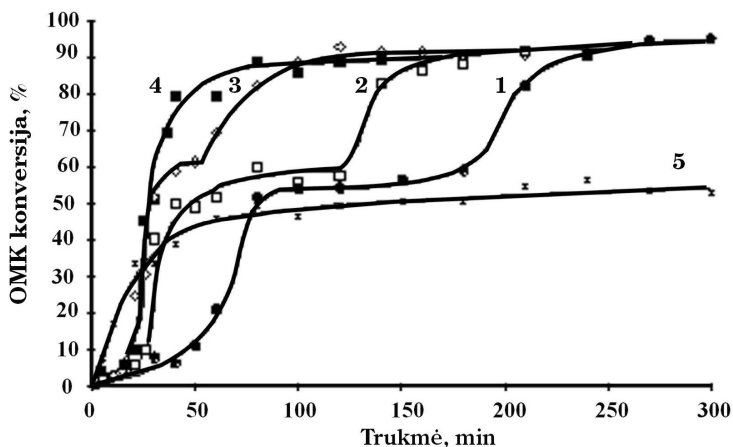
### 5.2.2. 9-(Oksiranilmetil)karbazolo ir tetrahidrofurano fotopolimerizacija

Netiesioginiai metodais buvo įrodyta, kad 9-(oksiranilmetil)karbazolo (OMK) ir tetrahidrofurano (THF) fotopolimerizacijos produktai yra kooligomerai (7 schema).



7 schema

**3 pav.** pateiktos OMK konversijos priklausomybės nuo reakcijos trukmės kreivės (1–4), gautos OMK ir THF fotokopolimerizacijos metu. Palyginimui pateikta OMK homofotopolimerizacijos kinetinė kreivė (5). Akivaizdu, jog pradinis OMK homofotopolimerizacijos greitis, esant 25 °C temperatūrai, yra daug didesnis nei OMK sunaudojimo fotokopolimerizacijos reakcijoje greitis. OMK homofotopolimerizacijoje ribinė konversija po 5 h yra 55 %. OMK sunaudojimo greitis OMK ir THF fotokopolimerizacijoje (25 °C) gerokai sumažėja, kai konversija pasiekia 55 %. Po kurio laiko OMK konversija vėl pradeda augti ir po 5 h švitinimo pasiekia 95 %. Iš **3 pav.** taip pat matyti, kad keliant temperatūrą sutrumpėja sumažėjusio OMK sunaudojimo greičio periodas. Esant 50 °C temperatūrai, OMK sunaudojimo greitis, pasiekus 55 % konversiją, apskritai nesumažėja.



**3 pav.** OMK konversijos priklausomybės nuo polimerizacijos trukmės kreivės OMK ir THF fotokopolimerizacijoje (molinis santykis: 9(THF)/1(OMK)), kai temperatūra: 1 – 50 °C, 2 – 40 °C, 3 – 30 °C, 4 – 25 °C, 5 – OMK homofotopolimerizacija 1,2-dichloretane, 25 °C, molinis santykis: 9(DCHE)/1(OMK). [BPIT]<sup>0</sup>=3 mol%/monomero atžvilgiu.

THF sunaudojimo greitis priklauso nuo temperatūros ir monomerų santykio pradiniam reakcijos mišinyje. Jis didėja, keliant temperatūrą ir mažėjant THF koncentracijai pradiniam mišinyje.

Monomerų sunaudojimo greičio pasikeitimas, pasiekus tam tikrą konversijos laipsnį, gali būti susijęs su reakcijos mechanizmo pasikeitimu. Matyt, pradžioje fotokopolimerizacija vyksta pagal aktyvaus grandinės galo mechanizmą, o vėlesnėje stadijoje – pagal aktyvuoto monomero mechanizmą.

## IŠVADOS

1. Susintetinta serija naujų, aktyvias viniloksietilgrupes turinčių skyles pernešančių hidrazonų. Iširtos jų terminės, optinės ir fotoelektrinės savybės. Susintetintų hidrazonų jonizacijos potencialas kinta nuo 5,14 iki 5,47 eV. Geriausios krūvininkų pernašos savybės yra 4-(difenilamin)benzaldehido N-(viniloksietil)-N-fenilhidrazono. Šio junginio kietojo tirpalo bisfenolio Z polikarbonate skylių judris, esant dideliame elektros lauko stipriui, viršija  $10^{-4}$  cm/(V·s).
2. Susintetinta serija naujų vieną ar dvi metakriloilgrupes turinčių hidrazonų. Iširtos jų terminės, optinės ir fotoelektrinės savybės. Kai kurie iš susintetintų metakriloilpakaitus turinčių hidrazonų sudaro mažamolekulius stiklus. Šių medžiagų jonizacijos potencialas yra didesnis nei analogiškų viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų ir kinta nuo 5,2 iki 5,71 eV. Visi susintetinti funkcinių metakriloilgrupių turintys hidrazonai perneša skyles, tačiau jų krūvininkų pernašos savybės yra blogesnės už analogiškas atitinkamų viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų savybes. Didžiausias skylių judris nustatytas kietajame 2-metakriloiloksi-4-dietilaminofenilkarbaldehido N,N-

difenilhidrazono tirpale bisfenolio Z polikarbonate. Esant  $1,4 \cdot 10^6$  V/cm elektros lauko stipriui, šis judris yra  $10^{-5}$  cm/(V·s).

3. Atlikus viniloksietilpakaitus turinčių hidrazonų ir 9-etil-3,6-dihidroksimetilkarbazolo arba 4,4'-tiobisbenzentiolio adicijos reakcijas, gautos kelios serijos naujų stiklus sudarančių junginių. Ištirtos šių amorfinių molekulinė medžiagų terminės, optinės ir fotoelektrinės savybės. Jų stiklėjimo temperatūra priklauso nuo jungiamojo tiltelio ir būna 27–109 °C. Šių medžiagų jonizacijos potencialai taip pat priklauso nuo jungiamojo tiltelio ir yra 5,29–5,49 eV. Visos susintetintos molekulinės medžiagos perneša krūvininkus. Geriausios krūvininkų pernašos savybės yra 9-etil-3,6-di((4-difenilaminofenilmetilen-1-fenilhidrazinoetiloksi-1-metilmetiloksi)metil)karbazolo. Šio junginio kietojo tirpalo bisfenolio Z polikarbonate skylių judris, esant  $10^6$  V/cm elektros lauko stipriui, viršija  $10^{-5}$  cm/(V·s).
4. Ištirta 2-(9-karbazolil)etilvinileterio ir naujo monomero (9-karbazolil)metoksietilvinileterio fotoinicijuotoji katijoninė polimerizacija, inicijuota difeniljodonio tetrafluorborato, di(tret-butilfenil)jodonio tetrafluorborato, ciklopropildifenilsulfonio tetrafluorborato ir  $(\eta^5\text{-}2,4\text{-ciklopentadien-1-l})[1,2,3,4,5,6\text{-}\eta\text{-}(1\text{-metiletil)benzeno}]\text{-geležies(+)-heksafluorfosfato(-1)}$ . Gauti produktai, kurių vidutinis skaitinis polimerizacijos laipsnis yra nuo 2 iki 43. (9-Karbazolil)metoksietilvinileteris šiose reakcijose yra reaktingesnis monomeras negu 2-(9-karbazolil)etilvinileteris. Nustatyta, kad jodonio druskos ir geležies-areno kompleksas yra efektyvesni fotoiniciatoriai šių monomerų fotoinicijuotoje katijoninėje polimerizacijoje nei sulfonio druska.
5. Ištirta fotoinicijuotoji katijoninė 1,2-epoksi-6-(9-karbazolil)-4-oksaheksano polimerizacija masėje. Čia kaip fotoiniciatoriai buvo

naudojami [4(difenlsulfonio)-fenil] sulfido-bis-heksafluorantimonatas ir  $\eta^5$ -2,4-ciklopentadien-1-yl[1,2,3,4,5,6- $\eta$ )-(1-metiletil)benzeno]-geležies(+)-heksafluorfosfatas(-1). Didesnis reakcijos greitis bei polimerizacijos laipsnis nustatyti inicijuojant monomero fotopolimerizaciją [4(difenlsulfonio)-fenil]sulfido-bis-heksafluorantimonatu. Nustatyta, kad polimerizacijos greitis bei gautų polimerų molekulinė masė ir polidispersiškumo indeksas didėja kylant temperatūrai. Nustatyta 1,2-epoksi-6-(9-karbazolil)-4-oksaheksano fotopolimerizacijos, inicijuojamos [4(difenlsulfonio)-fenil]sulfido-bis-heksafluorantimonato, aktyvacijos energija. Kai šviesos intensyvumas  $4 \text{ mW/cm}^2$ , ji yra  $47,5 \text{ kJ/mol}$ .

6. Ištirta 9-(oksiranilmetil)karbazolo fotokopolimerizacija su tetrahidrofuranu. Ji buvo inicijuota di(tret-butilfenil)jodonio tetrafluorborato. Nustatyta, kad 9-(oksiranilmetil)karbazolo sunaudojimo greitis smarkiai sumažėja pasiekus tam tikrą konversiją, o po kurio laiko vėl pradeda didėti ir po 5 h pasiekiami 95 % konversija. Tokie monomero sunaudojimo dinamikos pasikeitimai gali būti susiję su polimerizacijos mechanizmo pasikeitimu iš aktyvaus grandinės galo į aktyvuoto monomero mechanizmą. Nustatyta, kad monomerų sunaudojimo greičiai priklauso nuo jų santykio pradiniam reakcijos mišinyje. Tetrahidrofurano sunaudojimo greitis mažėja didėjant jo koncentracijai pradiniam komonomerų mišinyje.

**PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS**  
**STRAIPSNIAI LEIDINIUOSE, ĮRAŠYTUOSE Į MOKSLINĖS**  
**INFORMACIJOS INSTITUTO (ISI) SĄRAŠĄ**

1. R.Lazauskaite, R.Budreckiene, J.V.Grazulevicius, M.J.M.Abadie, Cationic Photopolymerization of 1,2-Epoxy-6-(9-Carbazolyl)-4-Oxahexane Initiated by sulfonium Salt and Iron Arene Complex, Journal fuer Praktische Chemie. ISSN 1436-9966. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. Ms, 6, 342.
2. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, R. Kavaliunas, J.V.Grazulevicius, Photocopolymerization of 9-(2,3-epoxypropyl) carbazole with tetrahydrofuran. European Polymer Journal. ISSN 0014-3057. Pergamon-Elsevier Science LTD, 2001. 37, 983-988.
3. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, G.Buika, J.V.Grazulevicius, Cationic photopolymerization of carbazolyl-containing vinyl ethers. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry. ISSN 1010-6030. Elsevier Science SA, 2003. 157, 117-123.

**STRAIPSNIAI LIETUVOS LEIDINIUOSE,**  
**ĮRAŠYTUOSE Į MOKSLO IR STUDIJŲ DEPARTAMENTO**  
**PATVIRTINTĄ SĄRAŠĄ**

1. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, J.V.Grazulevicius, N. Kreiveniene, Cationic photopolymerization of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether. Enviromental and Chemical Physics. ISSN 1392-740X. Pbl. Institute of Physics, Vilnius, 2000. 22, 3-4.



**STRAIPSNIAI TARPTAUTINĖSE IR RESPUBLIKINĖSE  
KONFERENCIJOSE**

1. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, J.V.Grazulevicius, R. Kavaliunas, Photopolymerisation of tetrahydrofuran and 9-(2,3-epoxypropyl)carbazole. Proceedings of Scientific Conference Chemistry and Technology of Polymers, Kaunas, 38-41, 1999.
2. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, N.Kreiveniene, J.V.Grazulevicius, Photopolymerization of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether. Proceedings of Scientific Conference Chemistry, Physics and Technology of Polymers, Kaunas, 7, 2000.
3. R. Budreckiene, Kinetic studies of Cationic photopolymerization of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether. All-Ukrainian Scientific Conference of Students and post Graduate Students "The Modern Problems of Chemistry", 98, 2000.
4. R.Budreckiene, R. Lazauskaite, J.V.Grazulevicius, Synthesis and photopolymerization of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether. International summer school-conference "Advanced materials and technologies", Palanga, 49, 2000, ISBN 9986-13-795-0.
5. R.Budreckiene, G.Buika, R. Lazauskaite, J.V.Grazulevicius, Photopolymerization and synthesis of (9-carbazolyl)methoxy ethyl vinyl ether, Proceedings of Scientific Conference Chemistry and Technology of Polymers, Kaunas, 9-12, 2001, ISBN 9986-13-947-3.
6. R.Budreckiene, J.V.Grazulevicius, Synthesis of novel electronically activ vinyl ethers, Proceedings of Organic Chemistry Scientific Conference, Kaunas, 79-80, 2003, ISBN 9955-09-411-7.
7. R.Budreckiene, J.V.Grazulevicius, G. Buika, Synthesis and Cationic Photopolymerization of Novel Carbazole Containing Vinyl Ethers.

International summer school-conference “Advanced materials and technologies”, Palanga, 55, 2003, ISBN 9955-09-467-2.

8. R.Budreckiene, V. Getautis, J.V.Grazulevicius, Synthesis and cationic photopolymerization of novel vinyl ethers and epoxides bearing electronically active groups. Proceedings of Baltic Polymer Symposium, Jurmala, Riga Tehcnical University, 171-172, 2003, Sept 17-19, ISBN 9984-32-535-0.

## **PADEKOS**

Dēkoju prof. habil. dr. J. V. Gražulevičiui (KTU Organinės technologijos katedra) už vadovavimą ir naudingus patarimus, habil. dr. V. Gaideliui ir dr. V. Jankauskui (VU Kieto kūno elektronikos katedra) už jonizacijos potencialų bei krūvininkų judrių matavimus, prof. H. W. Schmidt ir prof. G. Lattermann (Bayreutho universitetas, Vokietija) už galimybę charakterizuoti kai kuriuos junginius Makromolekulinės chemijos katedros I laboratorijose, dr. G. Buikai, dr. R. Lazauskaitei (KTU Organinės technologijos katedra), dr. V.Getaučiui (KTU Organinės chemijos katedra) už naudingus patarimus sintetinant, dr. K. Rutkauskui (KTU Organinės chemijos katedra), I. Liutvinienei (KTU Organinės technologijos katedra), dr. D. Nidzevičienei (KTU Silikatų technologijos katedra) už <sup>1</sup>BMR, IR, UV, TGA, DSK matavimus, visiems Organinės technologijos katedros darbuotojams ir kolegoms už pagalbą, toleranciją ir naudingus patarimus.

## CURRICULUM VITAE

**RŪTA BUDRECKIENĖ** (1974 02 27).

*Gimimo vieta* - Marijampolės rajonas, *gyvenamoji vieta* - Kaunas.

1981–1992 m. Kalvarijos vidurinė mokykla.

1992–1996 m. Bakalauro studijos Kauno technologijos universitete. Chemijos inžinerijos mokslų bakalauro diplomas.

1996–1998 m. Magistrantūros studijos Kauno technologijos universitete.

Stazuotė Bayreutho (Vokietija) universitete. Puikiai apgintas magistro darbas „Fosforescuojančios polimerinės kompozicijos“. Polimerų chemijos mokslų magistro diplomas su pagyrimu.

1998–2004 m. Doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete.

Nuo 2004 m. rugsėjo mėn. Lietuvos veterinarijos akademija, lektorė.

## SYNTHESIS AND STUDIES OF ELECTRONICALLY ACTIVE COMPOUNDS CONTAINING REACTIVE FUNCTIONAL GROUPS

### ABSTRACT

The ability of organic semiconductors to transport charges is widely exploited in electrophotography, light-emitting diodes, photovoltaic devices, photorefractive materials, field effect transistors.

Organic charge-transporting materials are divided into polymers and low-molecular-mass materials. Low-molar-mass materials can be either crystalline or amorphous. Amorphous low-molar-mass materials, which are solid above the room temperature, are called molecular glasses.

Most of practical charge transporting polymers and low-molar-mass materials used in electrophotography are hole-transporting. Among hole-transporting materials arylamines and hydrazones have attracted most attention of researchers. Resistance to organic solvents of organic electrophotographic materials is important both in the process of production of electrophotographic photoreceptors and during their exploitation. One of the most secure ways of the preparation of solvent resistant electrophotographic materials is cross-linking or photocross-linking. For this charge-transporting compounds with reactive functional groups are needed.

The aim of this work was synthesis of effective and cross-linkable or photopolymerizable organic hole transport materials. For the achievement of this aim the following tasks have been set:

- Synthesis of new hole-transporting compounds with reactive vinyloxyethyl and methacryloyl groups;

- Synthesis of amorphous hole-transporting molecular materials from the newly synthesized vinyloxyethyl-substituted compounds;

- Investigation of photoinitiated cationic polymerization of vinyl ethers and oxiranes bearing electronically active groups.

For the achievement of these tasks photoinitiated cationic polymerization is reviewed in the initial part of this work. A series of new hydrazones, aromatic amines containing reactive vinyloxyethyl and methacryloyl groups have been designed and synthesized. A set of new amorphous hole-transporting molecular materials have been prepared using the newly synthesized vinyloxyethyl substituted hydrazones. All the newly synthesized compounds have been fully characterized by a set of spectroscopic methods. Their thermal and photoelectrical properties have been studied.

### CONCLUSIONS:

1. A series of new hole-transporting hydrazones containing reactive vinyloxyethyl functional groups have been synthesized. Their thermal, optical and photoelectrical properties have been studied. The ionisation potentials of the synthesized hydrazones range from 5.14 to 5.47 eV. All the synthesized materials are capable of hole transporting. The best charge transport properties were shown by 4-(diphenylamino)benzaldehyde N-(vinyloxyethyl)-N-phenylhydrazone. The hole drift mobilities in solid solutions of this compound in bisphenol Z polycarbonate reach  $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  at high electric fields.

2. A set of new hydrazone compounds bearing one or two methacryloyl functional groups have been synthesized. Their thermal, optical and photoelectrical properties have been studied. Some of the synthesized methacryloyl-substituted hydrazones are capable of glass formation. These materials exhibit a little higher ionisation potentials than the corresponding vinyloxyethyl-substituted hydrazones ranging from 5.2 to 5.71 eV. All the synthesized methacryloyl-substituted hydrazones transport charges, however their charge transport properties are inferior with respect of the corresponding vinyloxyethyl-substituted hydrazones. The highest hole drift mobilities were observed in the amorphous films of the solid solutions of 2-methacryloyloxy-4-diethylaminophenyl-1-carbaldehyde N,N-diphenylhydrazone in bisphenol Z polycarbonate. They reach  $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  at an applied electric field of  $1.4\cdot 10^6 \text{ V/cm}$ .

3. A series of glass forming twin molecules with the different linking bridges have been synthesized by the addition reaction of vinyloxyethyl-substituted hydrazones with 9-ethyl-3,6-dihydroxymethylcarbazole or with 4,4'-thiobisbenzenethiol. The thermal, optical and photoelectrical properties of the obtained amorphous molecular materials have been studied. Their glass transition temperatures depend on the linking bridge used and range from 27 °C to 109 °C. The ionisation potentials of these materials also depend on the linking bridge used and are in the range 5.29-5.49 eV. All the synthesized materials are capable to transport charges. The best charge transport properties

were observed for 9-ethyl-3,6-di((4-diphenylaminophenylmethylene-1-phenylhydrazinoethoxy-1-methylmethoxy)methyl)carbazole. Its solid solutions in bisphenol Z polycarbonate showed hole-drift mobilities of  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  at an applied electric field of  $10^6$   $\text{V}/\text{cm}$ .

4. Photopolymerizations of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether and the novel monomer (9-carbazolyl) methoxy ethyl vinyl ether initiated with the different photoinitiators i.e. diphenyliodonium tetrafluoroborate, di (tert-butylphenyl) iodonium tetrafluoroborate, cyclopropyldiphenylsulfonium tetrafluoroborate and  $(\eta^5\text{-}2,4\text{-cyclopentadien-1-yl})[(1,2,3,4,5,6\text{-}\eta)\text{-}(1\text{-methyl ethyl) benzene}]\text{-iron (+)-hexafluorophosphate(-1)}$  have been studied. Polymers with the number average degree of polymerization ranging from 2 to 43 have been obtained. (9-carbazolyl) methoxy ethyl vinyl ether showed higher reactivity in these reactions than 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether however higher degrees of polymerisation were observed for the products of photopolymerization of 2-(9-carbazolyl) ethyl vinyl ether. It was established that the efficiency of the iodonium salts and iron-arene complex is much higher in the photoinitiated cationic polymerization of the monomers than that of the sulfonium salt.

5. Photoinitiated cationic polymerization of 1,2-epoxy-6-(9-carbazolyl)-4-oxahexane in bulk has been studied using bis [4(diphenylsulfonio)-phenyl] sulfide-bis-hexafluoroantimonate and  $(\eta^5\text{-}2,4\text{-cyclopentadien-1-yl})[(1,2,3,4,5,6\text{-}\eta)\text{-}(1\text{-methylethyl)benzene}]\text{-iron(+)-hexafluorophosphate (-1)}$  as photoinitiators. Higher reaction rate and higher degree of polymerization for photopolymerizations with bis [4(diphenylsulfonio)-phenyl] sulfide-bis-hexafluoroantimonate were observed. It was found that the rate of photopolymerization, molecular weight and polydispersity index of the obtained polymers increase with the increasing of the temperature. The activation energy of 47.5  $\text{kJ}/\text{mol}$  for the photopolymerization of 1,2-epoxy-6-(9-carbazolyl)-4-oxahexane initiated with bis [4(diphenylsulfonio)-phenyl] sulfide-bis-hexafluoroantimonate at light intensity 4  $\text{mW}/\text{cm}^2$  has been established.

6. Photocopolymerization of 9-(oxiranylmethyl)carbazole with tetrahydrofuran initiated with di-(tert-butyl phenyl)iodonium tetrafluoroborate has been studied. The rate of carbazolyl-containing monomer consumption in the photocopolymerization of 9-(oxiranylmethyl)carbazole with tetrahydrofuran decreases dramatically at a certain degree of conversion however after some time the consumption of 9-(oxiranylmethyl)carbazole starts to re-increase and high conversion (up to 95 %) is reached after 5 hours of irradiation. The change of the character of the monomer consumption can be associated with the change of the mechanism of photocopolymerization from the active chain end mechanism to the activated monomer mechanism. The dependence of the consumption of the comonomers on their ratio in feed has been established. The rate of tetrahydrofuran consumption decreases with the increase of its concentration in the initial reaction mixture.

The doctoral thesis consists of the following parts: introduction, literature review, experimental, results and discussion, conclusions, lists of publications and references. The dissertation is published in 140 pages, including 11 schemes, 37 figures and 12 tables. The results of the dissertation are presented in the 4 international, 4 national conferences and in the 4 scientific articles (3 of them in the ISI journals).

UDK 547.759.32+547.574.3+66.095.265](043)

---

SL 344. 2005-03-16. 1 leidyb. apsk. 1. Užsakymas 135. Tiražas 70 egz.  
Išleido leidykla "Technologija", K. Donelaičio g. 73, 44029 Kaunas  
Spausdino leidyklos "Technologija" spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas