

Cuprins

Cuprins	1
Introducere.....	2
Obiective și activități propuse pentru Etapa 2011	3
Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea unor homopoliimide (hPI) conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA).....	3
1.1 Documentare științifică.....	3
1.2. Purificarea monomerilor și solvenților	9
1.3. Sinteza hPI bazate pe DOCDA și BOCA	10
1.4. Confirmarea structurilor obținute prin spectroscopie IR și ¹ H-RMN	11
Concluzii:.....	20
Obiective și activități propuse pentru Etapa 2012	21
Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea unor poliimide (PI) conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA) pentru obținerea de straturi de aliniere înalt performante.....	21
1.5. Caracterizarea homopoliimidelor (hPI) în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice	21
1.6. Caracterizarea hPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, evaluarea indicelui de refracție, transparența și limitele de absorbție, investigarea morfologiei filmelor de hPI (SEM, AFM)	22
Obiectiv 2. Modificarea morfologiei suprafeței filmelor de hPI prin reorganizarea topografiei pentru obținerea de straturi de aliniere pentru cristale lichide (CL) de înaltă performanță (AICL).....	26
2.1. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin frecare cu diferite materiale textile	26
2.2. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin imprimare cu matrici lichid cristaline	27
2.3. Efectul organizării structurale și a arhitecturii intrinseci asupra orientării moleculare a moleculelor de CL depuse pe suprafața hPI.....	29
2.4. Influența naturii fibrei textile asupra gradului de aliniere a CL.....	29
2.5. Efectul organizării moleculare indus în filmul de poliimidă de matricea lichid cristalină asupra proprietăților de aliniere	31
2.6. Testarea unor cristale lichide depuse pe filmele de hPI pentru aplicații ca straturi de aliniere	32
Obiective și activități propuse pentru Etapa 2013	33
Obiectiv 3.....	33
Sinteza și caracterizarea unor copoliimide (CPI) solubile conținând diamine aliciclice (CHDA, DCHM)..	33
3.1. Documentare științifică.....	33
3.2. Purificarea monomerilor și solvenților	34
3.3. Sinteza CPI solubile.....	34
3.4. Confirmarea structurii CPI prin analiză elementală, spectroscopie IR și ¹ H-NMR.....	36
3.5. Caracterizarea CPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, investigarea morfologiei filmelor (AFM, EDAX)	39
3.6. Caracterizarea CPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice.....	46
Referințe de literatură.....	50

Introducere

Proiectul și-a propus sinteza și studiul unor noi poliimide (**PI**) cu structuri parțial alifatică, urmărindu-se optimizarea caracteristicilor structurale, termodinamice și morfologice ale acestora, astfel încât să permită dezvoltarea unor proprietăți specifice pentru aplicații avansate în microelectronică.

Realizarea cercetării poate fi prezentată schematic astfel:

1. Sinteza și caracterizarea unor noi homopoliimide (**hPI**) parțial-aliciclice pentru obținerea de straturi de aliniere (Als) de înaltă performanță, având morfologii modificate prin frecare și imprimare cu matrice LC.
2. Sinteza și caracterizarea unor noi copoliimide (**CPI**) parțial-aliciclice, solubile, cu constantă dielectrică scăzută, folosind diverse metode de proiectare moleculară și modificare a morfologiei, pentru a obține materiale funcționale pentru aplicații legate de suprafață.

Premise științifice care stau la baza proiectului:

* structurile alifatică din catena principală poliimidică induc polimerului solubilitate, stabilitate termică, birefringență neglijabilă, indice de refracție scăzut, lipsă de culoare [2], constantă dielectrică mică și transparență mare, consecință a densității lor moleculare și a polarității scăzute care micșorează probabilitatea de transfer de sarcina inter- sau intra-molecular;

*dezvoltarea nano-tehnologiilor va promova prelucrarea materialelor plastice ingineresti de înaltă performanță în nano-materiale funcționale.

Pentru a elimina anumite inconveniente caracteristice poliimidelor aromatice legate de procesare, respectiv solubilitate și, pentru a îmbunătăți proprietățile optice și dielectrice, s-a propus sinteza unor noi poliimide care conțin în catena de bază structuri aliciclice nesaturate, cu flexibilități diferite, generate de două dianhidride cicloalifatică și anume:

* anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidrofurfuril)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (DOCDA), molecula voluminoasă, non-simetrică și flexibilă și

* dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), molecula mică și rigidă.

Obiective și activități propuse pentru Etapa 2011

Obiectiv 1.	Sinteza și caracterizarea unor homopoliimide (hPI) conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA)
Activități:	
1.1.	Documentare științifică
1.2.	Purificarea monomerilor și solvenților
1.3.	Sinteza hPI bazate pe DOCDA și BOCA
1.4.	Confirmarea structurilor obținute prin spectroscopie IR și ¹ H-RMN

Obiective și activități realizate - toate activitățile obiectivului 1 aferent etapei 2011 au fost realizate și sunt prezentate sintetic după cum urmează:

Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea unor homopoliimide (hPI) conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA)

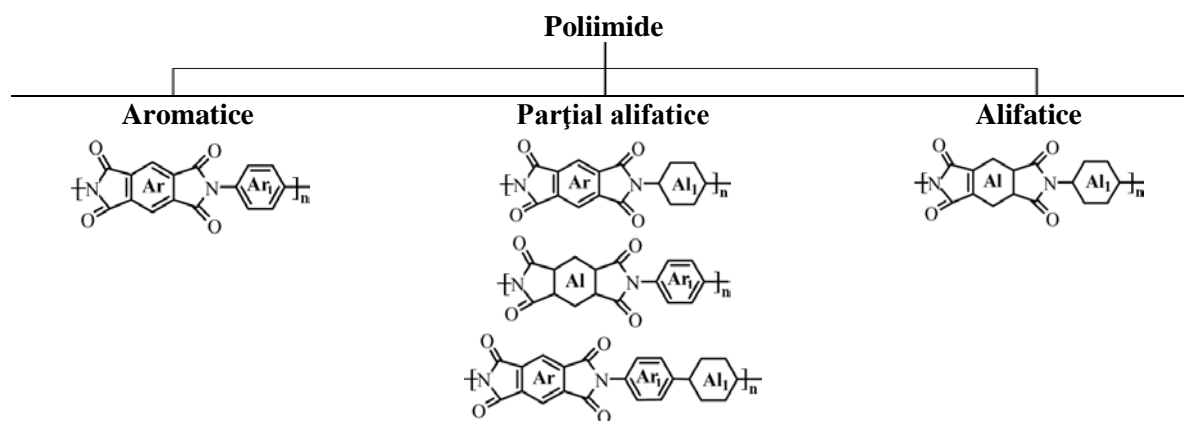
Activități

1.1 Documentare științifică

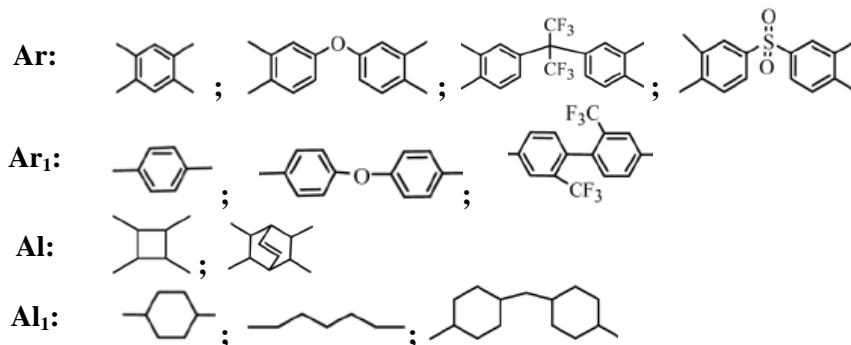
Poliimidele (**PI**) sunt polimeri care pot fi sintetizați prin simpla policondensare a dianhidridelor cu diamine. **PI** posedă proprietăți foarte interesante, care includ: stabilitate chimică și stabilitate termică ridicată, rezistență la radiații, proprietăți mecanice și izolatoare bune și, în mod particular, un indice de refracție inerent ridicat (atribuit naturii structurii chimice constând din heterocicluri imidice rigide și inele aromatice în catena de bază) [1].

Clasificarea **PI** funcție de tipul monomerilor utilizați în sinteză (Schema 1-lit. [2]):

- *PI aromatice* – polimeri din dianhidride și diamine aromatice;
- *PI parțial alifatică* - polimeri din dianhidride și diamine aromatice și alifatică, respectiv aliciclice;
- *PI total alifatică* - polimeri din dianhidride și diamine alifatică.



unde :



Schema 1. Clasificarea poliimididelor în trei categorii funcție de structura chimică a catenei de bază [2]

PI aromatice au fost utilizate în diferite tehnologii, de la microelectronice la matrici pentru temperaturi ridicate, membrane de separare a gazelor, materiale optice avansate, etc [3-5].

Proprietățile superioare ale *PI aromatice* provin din caracterul foarte puternic al complexului cu transfer de sarcină inter- și intramolecular care se formează între segmentele de diamină donoare de electroni și cele de

dianhidridă, acceptoare de electroni [6]. În plus, **PI** aromatice prezintă coeficienți scăzuți de expansiune termică (CTE) - proprietate materială care indică extinderea pe care o suferă un material când este supus încălzirii [7]. CTE poate fi micșorat prin creșterea rigidității și liniarității lanțului și respectiv a interacțiunilor intermoleculare [8].

Există însă anumite deficiențe privind procesabilitatea, transparența și constanta dielectrică a acestui tip de polimeri, și anume:

* *majoritatea poliimidelor aromatice sunt insolubile și intractabile* în forma lor total imidizată, datorită naturii deosebite a rezistenței lor chimice [9];

* *majoritatea poliimidelor aromatice absorb în lumină vizibilă*, în mod deosebit datorită interacțiunilor inter- și intramoleculare de tip complex cu transfer de sarcină, deci pot fi foarte rar folosite în zone în care absența colorii este neapărat necesară [10];

* *majoritatea poliimidelor aromatice prezintă o constantă dielectrică relativ scăzută (low-k) care se încadrează în intervalul de valori 2,9-3,4 dar, insuficientă pentru a îndeplini condiția $k < 2,6$ specifică materialelor cu constanta k-joasă și, respectiv $k < 2,2$ - constanta k-ultra-joasă [11].*

Solubilitatea PI aromatice poate fi îmbunătățită prin introducerea de modificări structurale în catena de bază cum ar fi: încorporarea de legături flexibile [12], introducerea de structuri răsucite [13] sau asimetrice [14], substituenți voluminoși [15], încorporarea de monomeri alifatici sau aliciclici (compuși organici care sunt atât alifatici cât și ciclici) și copolimerizarea.

PI parțial alifatică. Incorporarea unităților alifatică are ca efect diminuarea interacțiunilor polimer-polimer, măbind solubilitatea poliimidei în solvenți organici [16]. Stabilitatea termică este puțin afectată în cazul utilizării unor monomeri cicloalifatici nesaturați, care determină o anumită rigidizare a lanțului macromolecular și o probabilitate mică de scindare a acestuia, datorită prezenței legăturilor multiple în structură [17].

Poliimidele pe bază de monomeri aliciclici au atras atenția în mod deosebit datorită proprietăților lor dielectrice și optice superioare poliimidelor aromatice, ca și stabilității termice bune. În ultimul timp, *poliimidele parțial aliciclice și total aliciclice* și-au găsit aplicații ca materiale dielectrice interstrat și materiale optoelectronice în tehnologiile avansate, ca intermediari de orientare a cristalelor lichide, în substraturile celulelor solare flexibile, ca filtre de culoare etc., datorită mai buneii lor transparențe, a lipsei de culoare și a constantei dielectrice mai mici, comparativ cu poliimidele convenționale, total aromatice [18-20].

Funcție de combinația monomerilor implicați în unitatea structurală a unei poliimide, există:

- *homopoliimide* – polimeri rezultați dintr-o singură dianhidridă și o singură diamină;
- *copoliimide* - polimeri rezultați din mai multe dianhidride și diamine luate în diferite rapoarte

<i>PI parțial alifatică</i>	Combinația
homopoliimide	dianhidride aromatice și diamine alifatică dianhidride alifatică și diamine aromatice
copoliimide	diverse dianhidride și diamine tip aromatic/alifatic
materialele polimere	amestecuri de poliimide

Homopoliimide derivate din dianhidride aromatice și diamine alifatică

Acest tip de polimeri a fost sintetizat prima dată [21] pornind de la dianhidrida piromelitică și unele diamine alifatică, cum ar fi 1,9-diaminononan. S-au preparat apoi astfel de poliimide [22] cu viscozitate inerentă mare din dianhidrida benzofenon-3,3',4'-tetracarboxilică și diamine alifatică. Folosirea metodei de sinteză tradițională în două etape și caracterul bazic al diaminelor alifatică, conduc la formarea unor săruri intermediare insolubile cu grupele acide carboxilice ale acidului poliamic [18]. Prin urmare, în acest caz este dificilă obținerea precursorilor poliimidici cu mase moleculare mari. Formarea sării poate fi redusă prin adăugarea treptată a diaminei alifatică pentru a reacționa cu dianhidrida, sau prin policondensarea directă în *m*-crezol la temperaturi mari [23].

Diaminele cicloalifatică conferă rigiditate lanțului macromolecular în mod similar celor aromatice și conduc la îmbunătățirea transparenței și a constantei dielectrice, datorită reducerii transferului de sarcină.

Diaminele alifatiche liniare prezintă flexibilitate mult mai mare, aspect ce determină o solubilitate crescută și implicit un grad de prelucrare mult mai mare. Prin introducerea de grupe metilenice, se poate controla conformația, temperatura de tranziție vitroasă, precum și morfologia cristalină sau amorfă a poliimidei. Când numărul de grupe CH₂- din structura diaminei variază de la 4 la 12, se poate observa o tendință de cristalizare diferită, de tip "par-impair", funcție de acest număr de grupe. [24].

Homopoliimide derivate din dianhidride alifatiche și diamine aromatice

Din această clasă de polimeri au fost preparate poliimide pe baza dianhidridei 1,2,3,4-ciclobutan-tetracarboxilice (CBDA) și diferite diamine aromatice [25,26] evidențiindu-se prin diverse studii fotosensibilitatea acestora [27,28]. Din aceeași categorie de polimeri fac parte și poliimidele pe bază de dianhidride cu structură polialiciclică [29]. Introducerea unităților polialiciclice conduce la menținerea stabilității termice (datorită legăturilor multiple și rigidității acestui tip de structuri) care, determină îmbunătățirea solubilității și procesabilității poliimidelor rezultate.

În general, *dianhidridele aliciclice* prezintă configurații *cis* și *trans*, care pot induce diferite proprietăți poliimidelor. Fenomenul de izomerie *cis-trans* al unor poliimide obținute din dianhidride aliciclice a fost investigat și s-a remarcat că izomerii *cis* au temperaturi de tranziție vitroasă mai mari, însă între proprietățile termice, mecanice, optice și electrice nu sunt diferențe [31]. Studii privind două serii de poliimide preparate din dianhidride aliciclice fie prin metoda ce implică o singură etapă, fie prin metoda celor două etape, au arătat că izomerii *cis* au temperaturi de tranziție sticloasă mai ridicate, solubilitate mai mare și modul mecanic mai mic [31]. Studiile efectuate sugerează că prin combinarea monomerilor care prezintă chiralitate, cu dianhidridele care posedă structură izomerică, se obțin diferențe între proprietățile fizice ale poliimidelor amorse [32].

Datele de literatură arată că poliimidele provenind din *dianhidride aromatice și diamine alifatiche* au temperatura de tranziție vitroasă și constanta dielectrică ușor mai mari, comparativ cu cele derivate *din dianhidride alifatiche și diamine aromatice* [33-35]. Cu toate acestea, poliimidele cu structură parțial alifatică prezintă anumite avantaje față de cele aromatice convenționale, cum ar fi:

- flexibilitate mai mare și implicit procesabilitate mai bună;
- transparență mai mare datorită densității moleculare și gradului mic de polarizare, determinate de reducerea transferului de sarcină inter- sau intramolecular;
- constantă dielectrică mai mică (sub 3).

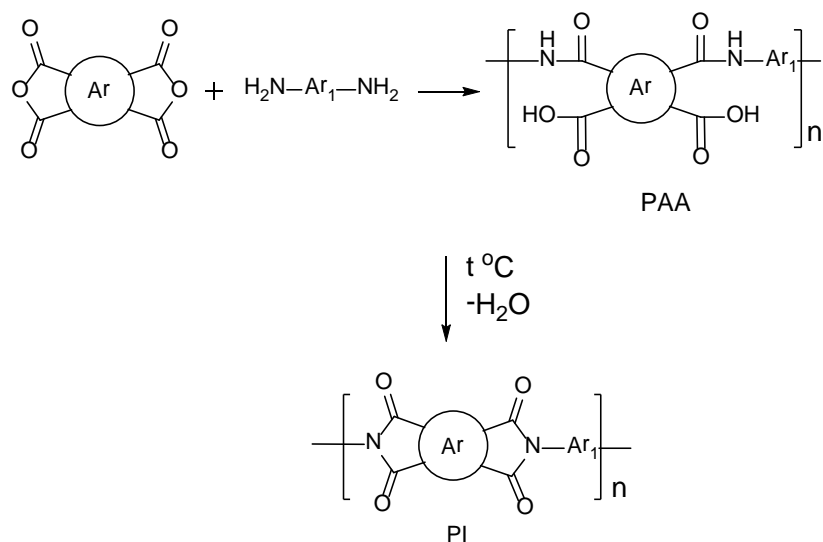
Materiale polimere - Amestecuri de poliimide

Materialele polimere complexe se pot obține nu doar prin metode laborioase de sinteză, ci și prin simpla amestecare a diferiților polimeri deja cunoscuți. Proprietățile materialelor rezultate în acest caz nu reprezintă suma caracteristicilor componentelor individuali, astfel încât sunt necesare studii de miscibilitate și investigare a aspectelor termodinamice care permit controlul caracteristicilor produsului final [36].

Amestecarea la nanoscală a unor poliimide aromatice și alifatiche s-a realizat prin intermediul polimerilor precursori corespunzători, cu scopul de a surprinde anumite aspecte care se referă la formarea filmelor compozite semi-moleculare și generarea *in-situ* a unor fracții de copoliimidă [37]. Faptul că sistemele rezultate prezintă o singură temperatură de tranziție vitroasă, este atribuit amestecării foarte bune la nivel molecular.

Metoda de sinteză: metoda acidului poliamic

Cea mai utilizată metodă de sinteză a unei poliimide este cea în două etape, care presupune obținerea polimerului precursor, acidul poliamic (PAA) - prin reacția de policondensare în soluție a unei dianhidride cu o diamină, urmată de imidizarea termică sau chimică.



Schema 2. Sinteza unei poliimide prin metoda acidului poliamic

Mecanismul imidizării chimice implică reacția aminelor ternare cu anhidrida, care este mult mai susceptibilă la atacul nucleofilic. Poliimida rezultată este insolubilă în amestecul de imidizare și astfel precipită. Cu toate acestea, există posibilitatea ca precipitarea să aibă loc înainte ca toate grupările acide poliamic să ciclizeze. Procentul de imidizare obținut în acest caz depinde de solubilitatea poliimidei în amestecul de imidizare. În general, tehnica imidizării chimice necesită un tratament în care poliimida este încălzită ușor, la temperaturi apropiate de 300°C (peste temperatura de tranziție vitrosă, T_g) pentru a completa imidizarea și a îndepărta orice urmă de solvent.

Poliimidele preparate prin imidizare termică prezintă adesea insolubilitate și procesabilitate slabă. Pentru a depăși aceste inconveniente, se utilizează metoda imidizării în soluție la temperaturi ridicate. Ciclizarea este legată de încălzirea soluției de acid poliamic la temperaturi de 160-200°C, folosind un solvent cu punct de fierbere ridicat și un agent azeotropic. În acest caz, temperaturile mai mici și mobilitatea mare în soluție ajută la evitarea degradării produsului prin reacții secundare.

Complexul cu transfer de sarcină

Complexul cu transfer de sarcină (CTC) se formează între grupările donoare de electroni și cele acceptoare de electroni ale unui polimer.

Una dintre caracteristicile speciale ale poliimidelor aromatice este complexul cu transfer de sarcină, care, prin natura lui explică și culoarea de la galben pal până la portocaliu intens a acestora, funcție de structura chimică a dianhidridelor și diaminelor implicate. Complexul cu transfer de sarcină se formează între grupările donoare de electroni (din diamină) și cele acceptoare de electroni (din dianhidridă). Puterea acestui complex este determinată de potențialul de ionizare al diaminei și de afinitatea față de electroni a dianhidridei. Unitatea cu caracter donator conține numeroși electroni liberi datorită atomilor de azot, în timp ce unitatea cu caracter acceptor reprezentată de grupele carbonil imidice, atrage acest nor electronic [2]. Prin urmare, donatorul oferă o parte din electronii săi acceptorului, întreg sistemul rămânând astfel strâns legat (Figura 1). Intensitatea colorii unei poliimide crește când tăria CTC este mare.

Catenele polimere se vor așeza astfel cu perechile donor-acceptor încât se produce o *complexare prin transfer de sarcină* între unitățile adiacente, conform Figura 1(b), care menține lanțurile polimere strâns legate unele de celelalte, limitând capacitatea lor de a se deplasa. Mișcarea limitată la nivel molecular se reflectă în rezistența ridicată a acestor materiale. Astfel, poliimidele sintetizate din monomeri aromatici sunt insolubile în forma lor total imidizată, având un grad de procesabilitate mic. Complexarea prin transfer de sarcină este atât de puternică, în condițiile în care temperatura de tranziție vitrosă și temperatura de descompunere au valori apropiate, încât uneori este necesară modificarea structurală a polimerului pentru a-l putea procesa.

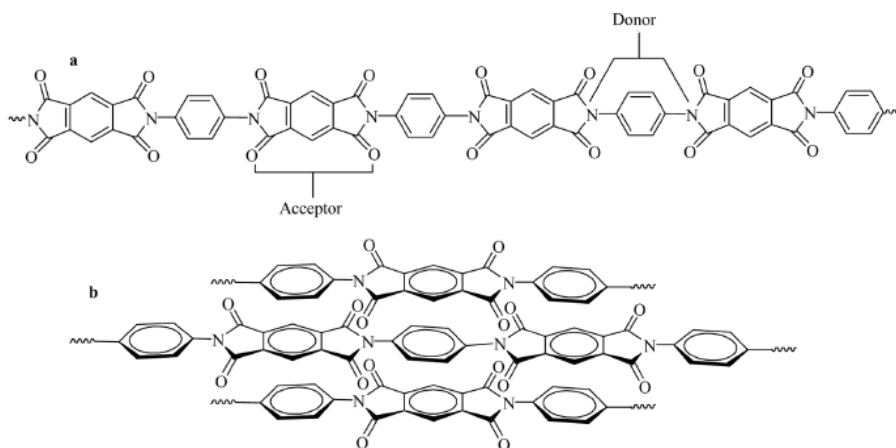


Figura 1 .Sistemul donator-acceptor care predomină în poliimidă [2].și efectul de blocare a lanțurilor:

- (a) densitatea de electroni mare a atomilor de azot, comparativ cu grupele carbonil, se deplasează către acceptor, în timp ce grupele carbonil atrag norul electronic al unității acceptoare;
- (b) interblocarea lanțurilor poliimidice care permite interacțiuni între elementele donoare și acceptoare ale catenelor adiacente

Majoritatea poliimididelor aromatice absorb puternic radiațiile în domeniul vizibil și, din acest motiv, nu pot fi utilizate în aplicațiile în care transparența joacă un rol important. S-a observat o deplasare hipsocromică în spectrul de transmisie al unor poliimide [38]. Pentru poliimide aspectul culorii depinde de transferul de sarcină, culoarea fiind în funcție de capacitatea electrono-donoare a fragmentului de diamină [39].

Complexarea prin transfer de sarcină în solvenți nepolari conduce la benzi de absorbție diferite, localizate la lungimi de undă mari, în timp ce la unele poliimide aromatice separarea benzilor nu are loc. Fenomenul poate fi explicat printr-o posibilă suprapunere a benzilor de absorbție corespunzătoare tranzițiilor electronice locale și conjugării. Există studii care examinează corelația dintre limita de absorbție și potențialul de ionizare al compușilor corespunzători reziduurilor diaminei, demonstrând o dependență liniară care indică legătura între transferul de sarcină și culoarea polimerului[40]. De asemenea, s-a arătat că atât *transferul de sarcină intermolecular*, cât și *cel intramolecular* dintre inelele imidice și cele aromatice contribuie la colorarea produsului final, ambele procese fiind dificil de separat experimental. Pe lângă structura monomerului, mai există o serie de factori care influențează culoarea, precum natura solventului, puritatea monomerului, atmosfera și condițiile de tratare [38]. Astfel, urmele de solvent rezidual oxidat, impuritățile și descompunerea la temperaturi mari a legăturilor instabile termic, au ca efect intensificarea culorii poliimidei.

Pe de altă parte, *transferul de sarcină inter- și intramolecular* determină mărirea constantei dielectrice (> 3), constituind un alt inconvenient al poliimididelor aromatice în obținerea de microprocesoare rapide [41]. În ciuda proprietăților excelente, procesabilitatea scăzută, constanta dielectrică relativ mare și colorația care variază de la maro închis la galben, limitează aplicațiile acestor materiale în optoelectronică sau în realizarea plăcilor de circuite imprimate.

În consecință, s-au depus eforturi pentru mărirea solubilității poliimididelor, a gradului de prelucrare și pentru reducerea transferului de sarcină prin:

- introducerea legăturilor flexibile (siloxanice [42], grupelor sulfonil [43], punți eterice [44], grup metilenice [45]), care reduc rigiditatea lanțului între inelele fenil [46];
- înlocuirea inelelor aromatice simetrice cu grupe cardo sau grupe asimetrice, cum ar fi unitățile aromatice *meta-* sau *orto-* substituie [45], reducând în acest mod cristalinitatea [47];
- inserarea de grupe laterale voluminoase (*t*-butil, fenil, adamantil) care micșorează gradul de împachetare a lanțurilor [48];
- limitarea masei moleculare cu ajutorul unor monomeri monofuncționali;
- introducerea grupelor pendante voluminoase, a unităților bifenil în catena de bază și a inelelor heteroatomice, care măresc stabilitatea termică și cea termo-oxidativă [49];
- utilizarea unităților necoplanare [50] și a celor alifatică [45].

Toate aceste metode au la bază reducerea interacțiunilor intermoleculare, precum complexarea prin transfer de sarcină, împachetarea lanțurilor și polarizarea electronică.

Proprietăți ale poliimidelor alifactice, aliciclice și aromatice

Solubilitatea poliimidelor parțial alifactice este superioară celor aromatice. Utilizarea concomitentă a două diamine, flexibile și rigide, produce poliimide parțial alifactice cu solubilitate îmbunătățită comparativ cu poliimidele ce conțin o singură diamină [51]. Măsurătorile de difracție a razelor X la unghiuri mari (WAXD) sunt folosite pentru a evalua *crystalinitatea* și a o corela cu solubilitatea poliimidelor.

Toate poliimidele alifactice și parțial alifactice au picuri în regiunea $2\theta < 20^\circ$, aspect ce indică o structură cristalină și regularitate intermoleculară. Pe de altă parte, incorporarea atomilor de fluor conferă poliimidelor aromatice proprietăți unice, cum ar fi creșterea solubilității, reducerea constantei dielectrice și a indicilor de refracție, îmbunătățirea transparenței în domeniul vizibil și infraroșu, micșorarea temperaturii de tranziție vitroasă, modificarea reactivității compusului (în special a diaminei), creșterea volumului liber, scăderea absorbției apei, mărirea temperaturii de descompunere termică, a permeabilității gazelor, a rezistenței la radiații și a coeficienților de expansiune termică [52].

Studiile privind utilizarea poliimidelor în industria membranelor de separare a gazelor, respectiv, în aplicațiile electronice și optoelectronice, au arătat că introducerea siliciului în structura poliimidelor micșorează, de asemenea, constanta dielectrică și conduce la creșterea permeabilității, selectivității și adeziunii [53-55].

Stabilitatea termică a poliimidelor cu structură policiclică determinată prin studii de calorimetrie diferențială (DSC) și analiză termogravimetrică (TGA) este comparabilă cu cea a poliimidelor aromatice. De asemenea, poliimidele neliniare care conțin unități siliconice în catena de bază, prezintă o creștere a stabilității termice [56].

Proprietățile mecanice ale poliimidelor alifactice investigate prin teste termomecanice (TMA) arată că majoritatea poliimidelor aliciclice au o rezistență la încovoiere apreciabilă și formează filme flexibile având rezistență mecanică mare.

Constanta dielectrică, ϵ , mai mică reprezintă principalul avantaj al poliimidelor parțial alifactice și alifactice comparativ cu cele aromatice. Determinarea constantei dielectrice se poate face prin măsurarea capacității electrice utilizând formula condensatorului plan. O altă metodă de determinare a constantei dielectrice, ϵ , constă în evaluarea indicelui de refracție. Indicele de refracție mediu se poate calcula cu relația:

$$n_m = \frac{2 \cdot n_{TE} + n_{TM}}{3}$$

unde n_{TE} și n_{TM} reprezintă indicii de refracție în plan și perpendicular pe plan.

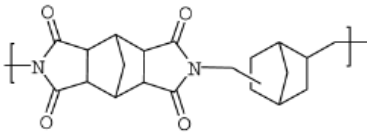
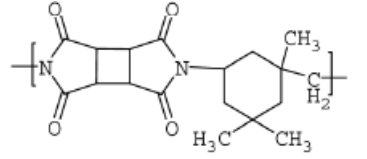
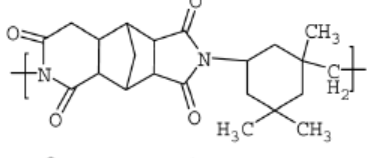
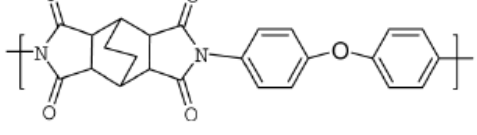
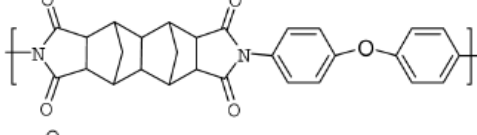
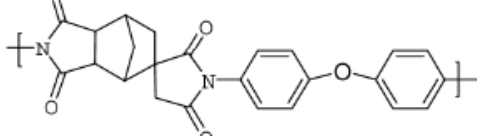
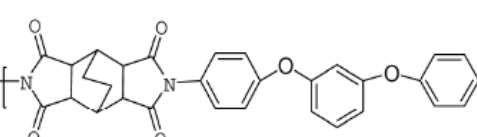
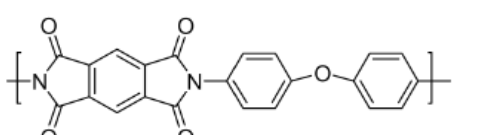
Homopoliimidele derivate din diamine alifactice liniare au constante dielectrice mai mari (2,56-2,92) datorită gradului mare de împachetare a lanțurilor; valorile scad proporțional în raport cu lungimea lanțului alchil, ca rezultat al diminuării gradului de împachetare și al interacțiunilor dintre lanțuri. Împachetarea ineficientă a lanțurilor macromoleculare, care determină volum liber mare, este motivul pentru care poliimidele posedă constante dielectrice mici. Este cazul poliimidelor aliciclice, al celor alifactice derivate din izomeri *orto*- sau al celor care conțin unități monomere substituite, ca de exemplu bis-ciclohexan metil substituit.

Copoliimidele conținând adamantil au cele mai mici valori dielectrice (2,4-2,8), atribuite prezenței unităților aliciclice rigide și voluminoase, care împiedică steric împachetarea lanțurilor și măresc volumul liber. În mod neașteptat, comparativ cu poliimidele care au grupe adamantil, valorile constantei dielectrice a poliimidelor alifactice care conțin grupe bidiamantil sunt mai mari, indiferent de densitatea grupelor imidice polare, influențate de grupele biadamantil voluminoase.

Transparența poliimidelor parțial alifactice și alifactice este peste 80%, datorită densității moleculare mici, polarității slabe și probabilității mici de transfer de sarcină intermolecular. Incorporarea de grupe adamantil sau de fluor reduce împachetarea intermoleculară datorită grupelor pendante voluminoase și slab polarizabile, mărind transparența peste 95%. În cazul poliimidelor cu siliciu, conținutul de Si afectează transparența polimerilor datorită naturii reticulabile a legăturilor siloxanice.

Birefringența (Δn) este legată de gradul de orientare sau de refracție a unităților și este egală cu diferența dintre n_{TE} și n_{TM} , oferind informații asupra efectului de orientare a lanțurilor macromoleculare. La aproximativ 1 MHz, $\epsilon = 1,10 n_m^2$, incluzând contribuția adițională de aproximativ 10% dată de absorbția în infraroșu [54]. Reducerea caracterului aromatic conduce la scăderea indicelui de refracție și a birefringenței, respectiv a constantei dielectrice. În Tabelul 1 sunt prezentate date de literatură [2] privind constantele dielectrice și indicii de refracție ai unor poliimide aromatice, parțial alifactice și alifactice.

Tabelul 1. Proprietățile optice ale unor filme de poliimidă [2]

Poliimidă	Categorie	n_m	Δn	ε
	alifatică	1,52	0,000	2,55
	alifatică	1,49	0,000	2,47
	alifatică	1,51	0,004	2,53
	Parțial alifatică	1,61	0,000	2,87
	Parțial alifatică	1,60	0,013	2,83
	Parțial alifatică	1,61	0,015	2,85
	Parțial alifatică	1,59	0,017	2,81
	aromatică	1,68	0,079	3,13

Birefrința mică a poliimidelor aliciclice și alifatică implică faptul că lanțurile polimere sunt aleatoriu distribuite în film datorită interacțiunilor slabe polimer-polimer. Indicii de refracție medii și constantele dielectrice ale poliimidelor preparate prin metoda sililării variază în domeniul 1,4977-1,5173, respectiv, 2,47-2,53. Mai mult, birefrința variază între 0,000-0,004. Diferența neglijabilă arată că acești polimeri au anizotropie mică a polarizabilității și lanțurile polimere sunt distribuite la întâmplare în film.

Absența birefrinței a fost raportată și pentru poliimidele aliciclice. Poliimidele fluorinate preparate de Oishi [57] prezintă Δn , n_m , și ε cuprinse în domeniile 0,0016-0,0128, 1,471-1,478 și, respectiv, 2,38-2,40. Caracterul alifatic al polimerului, volumul molar mare, hidrofobicitatea și polaritatea mică contribuie la reducerea constantei dielectrice. De asemenea, împachetarea slabă a lanțurilor poliimidelor alifatică care conțin SiO, micșorează constanta dielectrică comparativ cu poliimidele alifatică [58].

1.2. Purificarea monomerilor și solvenților

Polimerii sintetizați în această etapă sunt poliimide parțial alifatică *derivate din dianhidride aliciclice și diamine aromatice*. Purificarea materialelor utilizate pentru sinteze s-a realizat prin diferite metode, prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Materiale utilizate în sinteza polimerilor propuși și metodele de purificare

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
<i>N</i> -metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscare pe CaH ₂ și distilare în vacuum la 10mmHg
anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidrofurfuril) -3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic	Merck	DOCDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 170 °C
dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic	Aldrich	BOCA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 248 °C
Dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică	Aldrich	6FDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 244 °C
4,4'-oxidianilină	Aldrich	ODA	recristalizare din etanol; p.t. = 189 °C
<i>p</i> -bis-aminofenoxi-difenilsulfonă	Aldrich	<i>p</i> -BAPS	recristalizare din etanol; p.t. = 195 °C
4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(fenilenoxi)dianilină	Aldrich	6FADE	utilizat fără purificare; p.t. = 160 °C

1.3. Sinteza hPI bazate pe DOCDA și BOCA

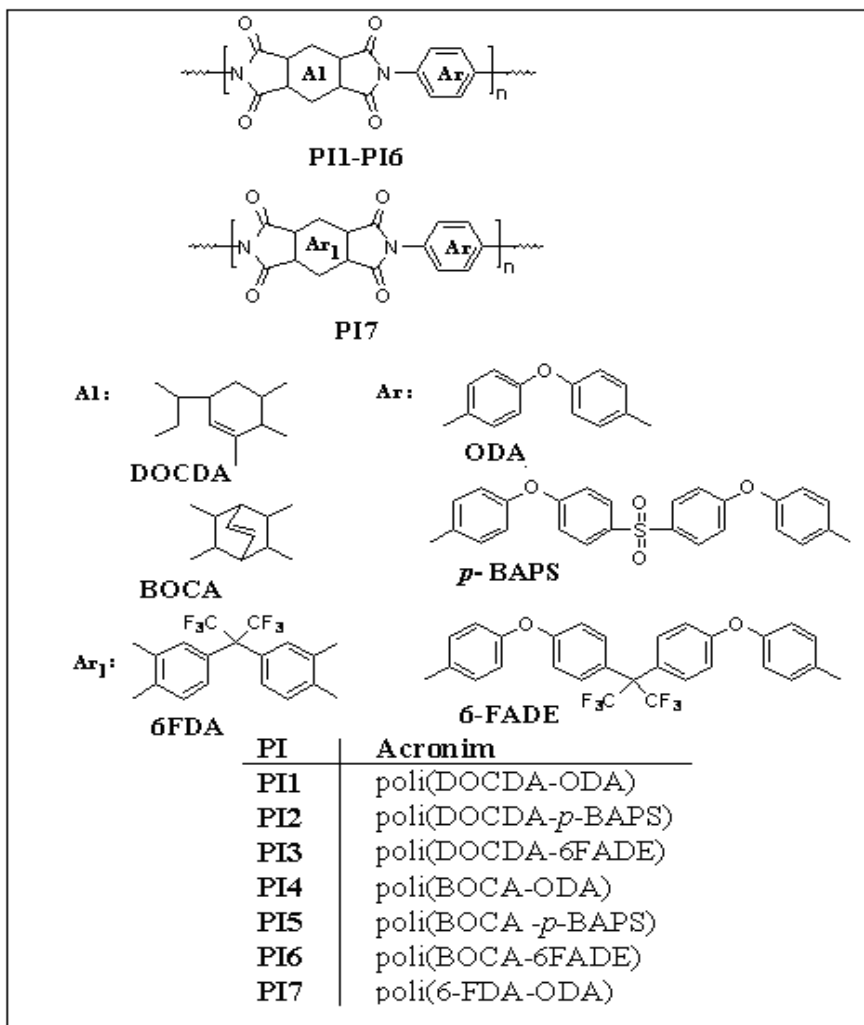


Figura 2. Structura chimică și acronimul poliimididelor sintetizate și a monomerilor utilizați

În această etapă se propune modificarea structurală a lanțului polimeric pentru a obține PI solubile și transparente prin:

incorporarea în catena de bază de dianhidride aliciclice*: **DOCDA (moleculă mare, asimetrică și flexibilă) și **BOCA** (moleculă rigidă și simetrică) pentru a crește solubilitatea (prin inducere de interacțiuni slabe polimer-polimer) și a conserva stabilitatea termică (datorită legăturii multiple din structura aliciclică);

**incorporarea în catena de bază de legături flexibile* (-O-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-) care descreșc rigiditatea catenei, inhibă împachetarea și reduc interacțiunile intermoleculare, crescând solubilitatea și atenuând intensitatea culorii galbene.

S-a realizat: sinteza a șase **hPI** parțial alifatic (PI1-PI6), derivând de la dianhidride aliciclice propuse, **DOCDA** și **BOCA** și, a unei **hPI** total aromatice pe baza dianhidridei **6FDA** (PI7).

Structura chimică generală a hPI sintetizate, structura chimică a monomerilor și acronimul acestora sunt prezentate în Figura 2.

Polimerii au fost obținuți prin policondensarea unor cantități echimoleculare de diamină și dianhidridă, în condiții anhidre, utilizând ca solvent NMP, print-o reacție în două trepte:

a) obținerea acidului poliamic (PAA)

b) imidizarea termică în soluție a PAA la forma de PI, 6h la 180 °C.

Strategia de sinteză presupune controlul flexibilității lanțului și a mobilității segmentale prin încorporarea de *grupări aliciclice și legături flexibile*, astfel încât interacțiunile puternice intra- și inter-moleculare care există în PI clasice să diminueze, prin: distrugerea coplanarității și a conjugării, reducerea simetriei și separarea segmentelor electronice ale catenei.

Obținerea filmelor de polimer

Filmele din PI pure: au fost obținute pentru polimerii **PI1-PI6**, prin imidizarea filmelor corespunzătoare de PAA, turnate pe substrat de sticlă și ținute inițial 10 h la 80 °C, pentru evaporarea lentă a solventului. Filmele semi-uscate de PAA au fost mai departe tratate termic și transformate în PI după următorul program de încălzire: 120 °C, 160 °C, 180 °C, 210 °C și 250 °C (o oră la fiecare temperatură). După îndepărtarea de pe sticlă în apă fierbinte, filmele rezultate au fost uscate în vid, 24 h, la 65 °C.

Filmele din amestec binar de PI: au fost obținute pentru sistemul **PI1/PI7** prin imidizarea filmelor corespunzătoare din amestec de PAA, amestec în care proporția fiecărui polimer a variat de la 25% grav la 75 % grav. Amestecurile au fost agitate 10 h la t.c., au fost degazate și turnate pe substrat de sticlă, urmând apoi același protocol ca cel prezentat pentru filmele din PI pure. Grosimea filmelor rezultate a fost de aproximativ 40 μm.

1.4. Confirmarea structurilor obținute prin spectroscopie IR și ¹H-RMN

Spectrele IR confirmă structura polimerilor **PI1-PI7** sintetizați. Spectrele IR confirmă:

* **prezența de picuri de absorbție caracteristice pentru** :

a) *structura imidică* la aprox. 1770cm⁻¹ și 1710cm⁻¹ (asociate vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale C=O imidic), la aprox. 1380cm⁻¹ (asociate vibrației de întindere C–N în ciclul imidic) și aprox. 775–760cm⁻¹ (asociate cu vibrația de deformare a ciclului imidic);

b) *structura aromatică* la aprox. 1510 cm⁻¹ (pic atribuibil legăturii =CH din nucleul benzenic);

c) *structura alifatică (PI1-PI6)* la 2930–2920 cm⁻¹ (absorbții asociate grupărilor alifatică din secvențele de DODCA și BOCA);

d) *prezența punților eterice (PI1-PI7)* la aprox 1230 cm⁻¹ (pic asociat cu – O– aromatic);

****absența** picurilor de la aprox. 3350–3450 cm⁻¹ (bandă largă, asociată cu gruparea NH din legătura amidică) și respectiv 1650–1660cm⁻¹ (pic îngust, asociat cu gruparea C=O în legătura amidică) având drept conotație desăvârșirea reacției de imidizare termică a intermediarului PAA în structura finală de PI și implicit, succesul sintezelor realizate.

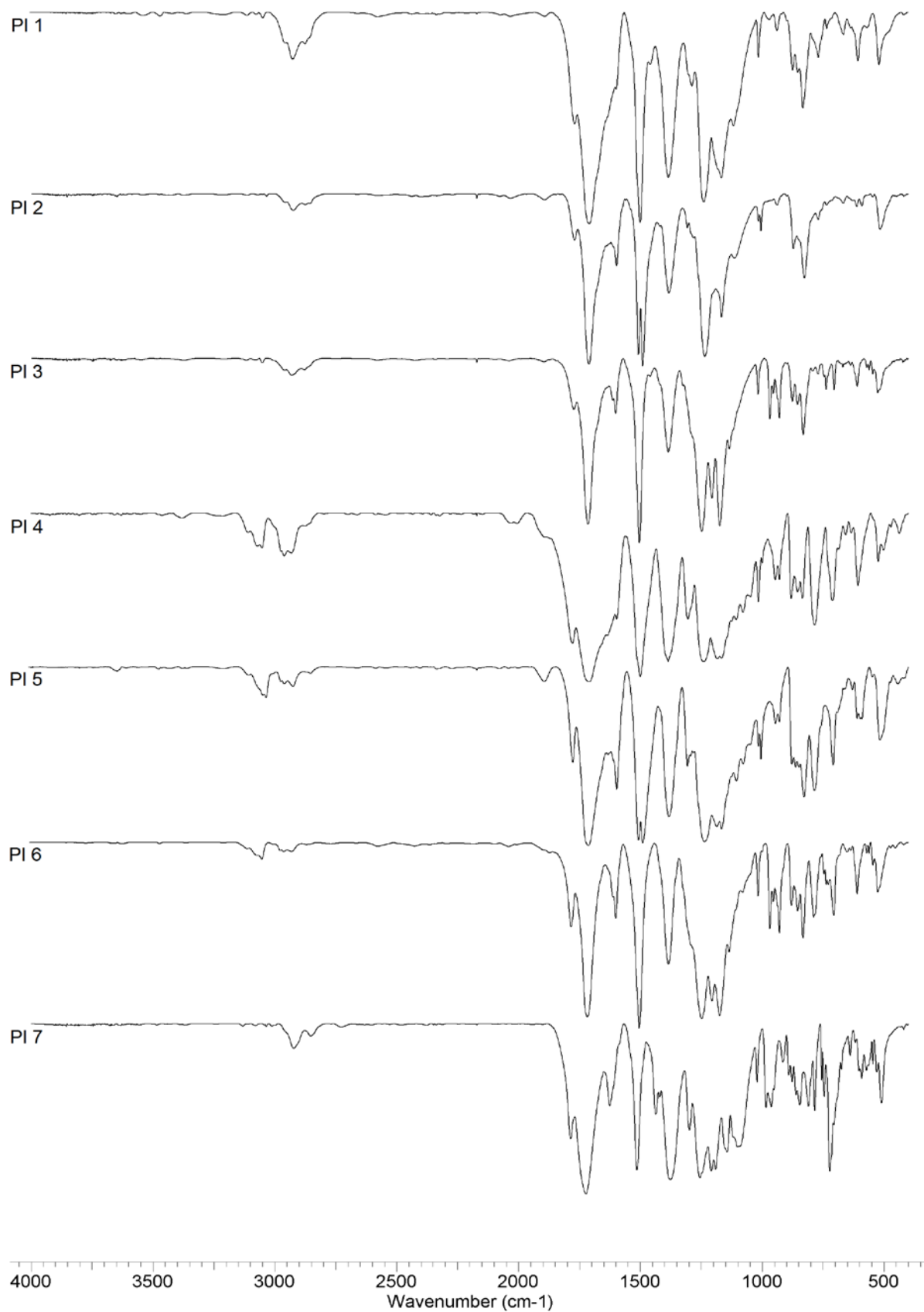


Figura 2. Spectrele IR ale **hPI** parțial alifatic **PI1 - PI6** și a poliimidei aromatice **PI7**

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ confirmă structura polimerilor **PI1-PI7** sintetizați. Datele spectrale caracteristice acestora sunt listate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Date spectrale $^1\text{H-NMR}$ ale polimerilor **PI1-PI7**

PI	^{a,b} Date spectrale $^1\text{H-NMR}$ / δ (ppm)
PI1	7,33 (m, 4H, orto -N<); 7,17 (m, 4H, orto -O-); 3,58-2,38 (m, 5H, CH, CH ₂ , IM, SIM, cAl); 2,17-1,73 (m, 5H, CH ₃ , CH ₂ , Al, cAl); 1,72- 1,04 (m, 2H, CH, CH ₂ , cAl)
PI2	7,72 -7,70 (d, 4H orto - SO ₂ -); 7,16 -7,14 (m, 12H orto - O - și orto -N<); 3,58-2,37 (m, 5H, CH, CH ₂ , IM, SIM, cAl); 2,17-1,87 (m, 4H, CH ₃ , CH ₂ , Al, cAl); 1,50- 1,02 (m, 3H, CH, CH ₂ , cAl)
PI3	7,38 -7,34 (m, 4H orto 6F); 7,22 -7,14 (m, 12H orto - O - și orto -N<); 3,55-2,37 (m, 5H, CH, CH ₂ , IM, SIM, cAl); 2,17-1,88 (m, 4H, CH ₃ , CH ₂ , Al, cAl); 1,51- 1,03 (m, 3H, CH, CH ₂ , cAl)
PI4	7,20 (m, 4H, orto -N<); 7,13 (m, 4H, orto -O-); 6,30 (s, 2H, HC=, cAl); 3,53 (s, 2H, CH, cAl); 3,42 (s, 4H, CH, cAl)
PI5	7,71 -7,68 (d, 4H orto- SO ₂ -); 7,20 -7,12 (m, 12H orto - O -și orto -N<); 6,31 (s, 2H, HC=, cAl); 3,53 (s, 2H, CH, cAl); 3,42 (s, 4H, CH, cAl)
PI6	7,40 -7,38 (d, 4H orto 6F); 7,22 -7,12 (m, 12H orto - O - și orto -N<); 6,31 (s, 2H, HC=, cAl); 3,55 (s, 2H, CH, cAl); 3,43 (s, 4H, CH, cAl)
PI7	8,17-8,15(d, 2H orto 6F); 7,96 -7,94 (d, 2H orto C=O); 7,74 (s, 2H orto 6F); 7,44 -7,22 (d, 4H orto -N<); 7,39 -7,37(d, 4H orto - O -)

^a Multiplicitate: s = singlet, d = dublet, t = triplet, m = multiplu; Solvent DMSO-d₆; ref. internă TMS

^b abrevieri: IM = imidic, SIM = succinimidic, Al = alifatic, cAl = cicloalifatic.

Cateva spectre $^1\text{H-RMN}$ pentru monomerii dianhidridici cicloalifatici și unele dintre poliimidele obținute sunt prezentate în Figurile 3 –8.

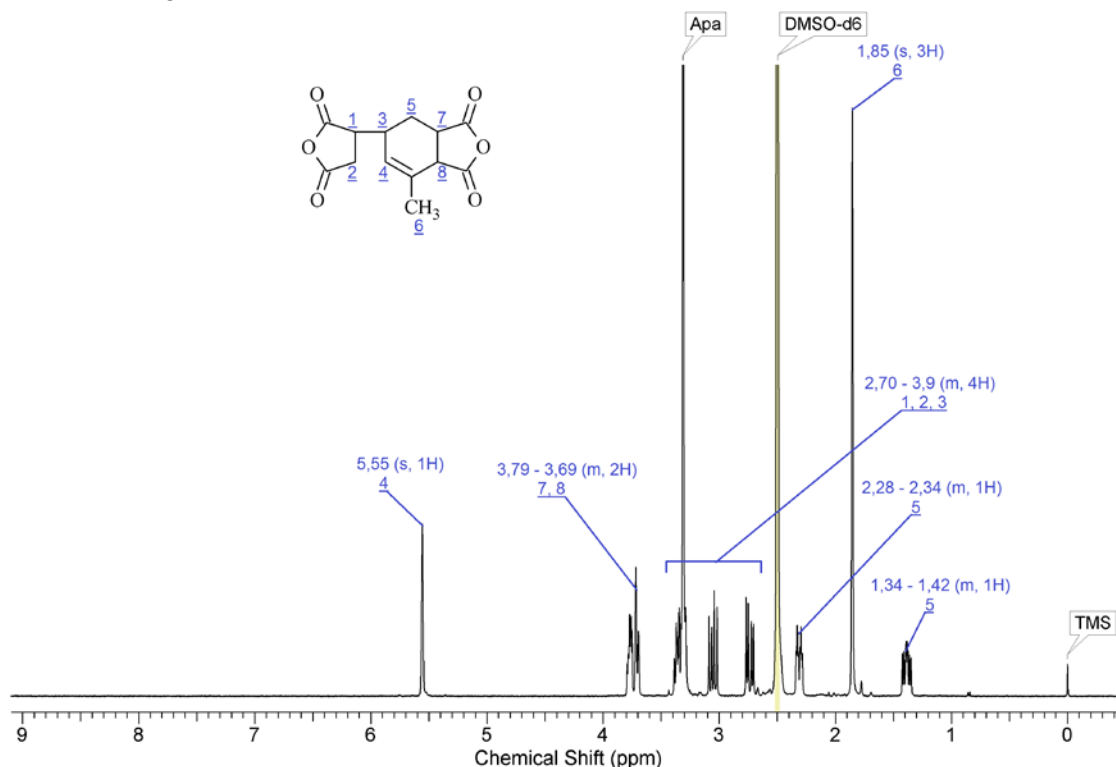


Figura 3. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al monomerului **DOCDA**

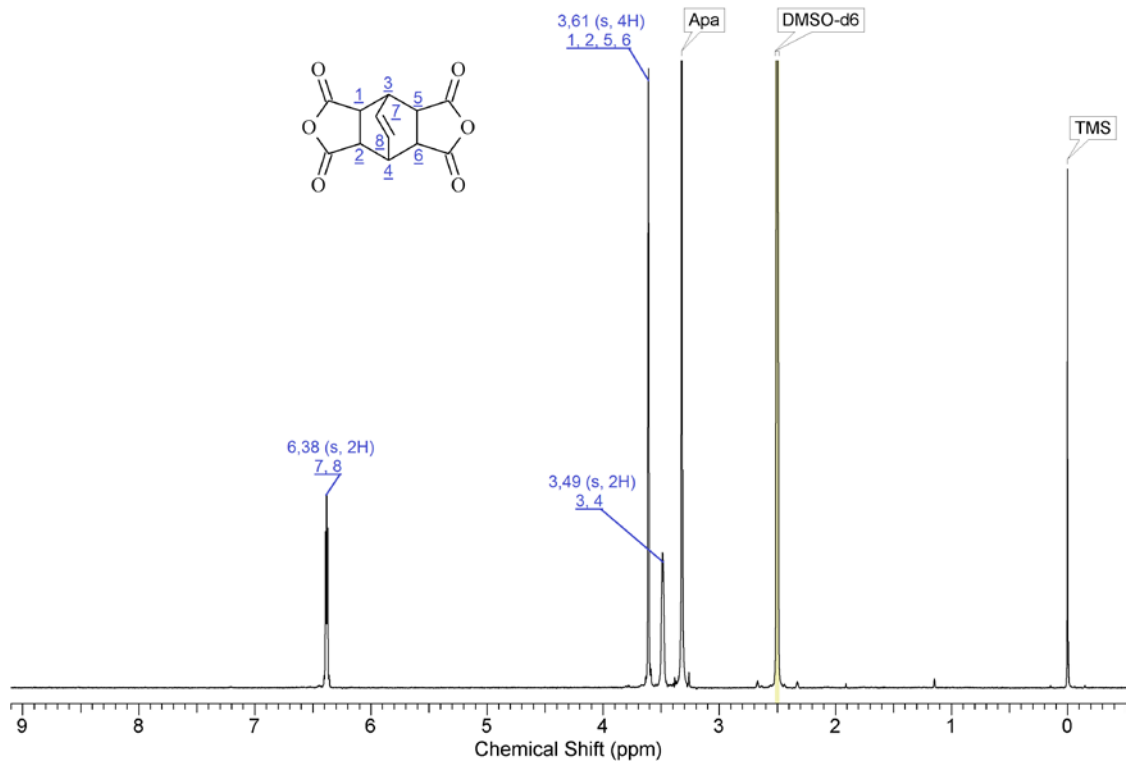


Figura 4. Spectrul ^1H -RMN al monomerului **BOCA**

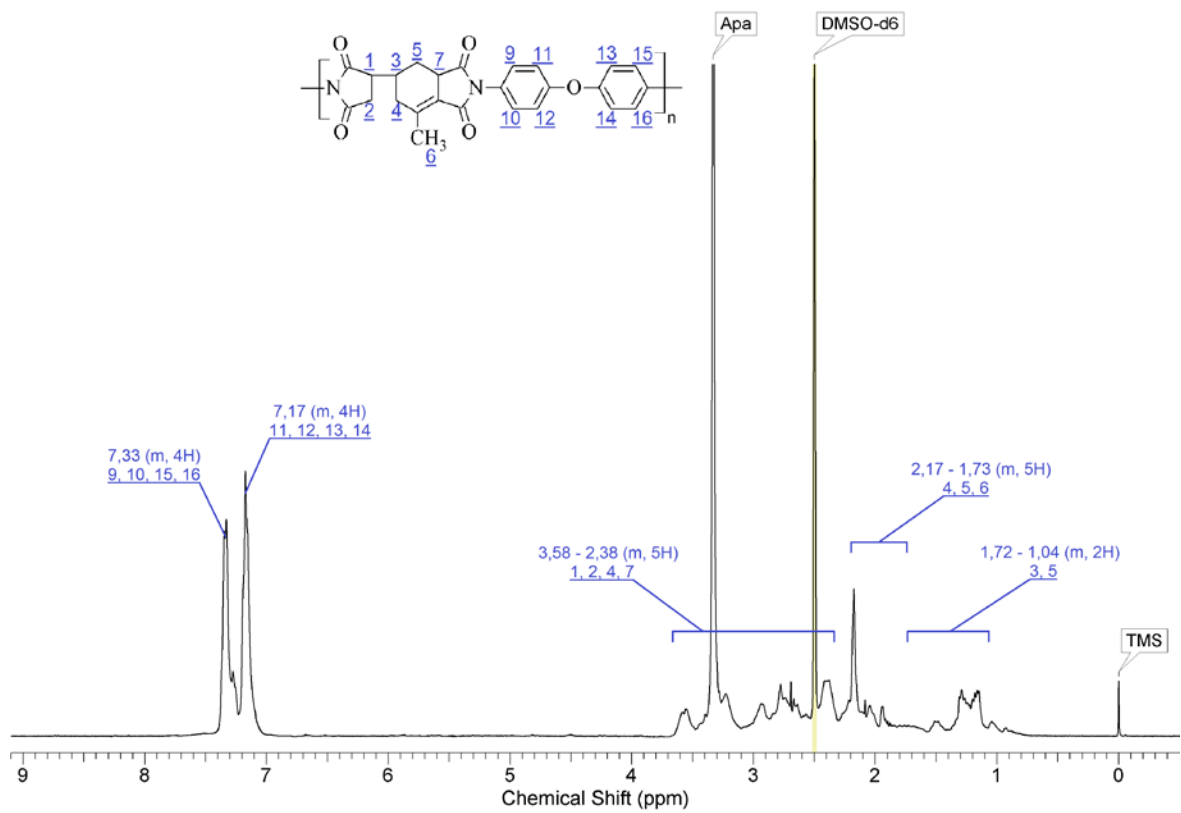


Figura 5. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **PI1**

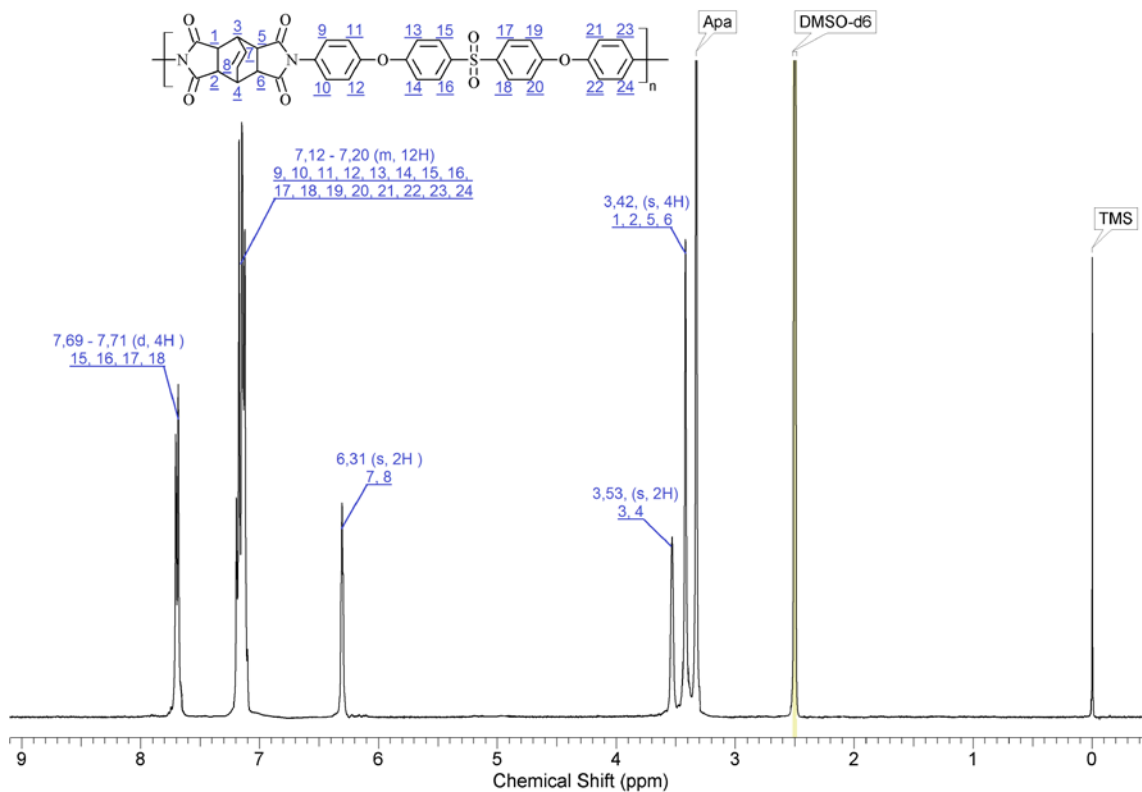


Figura 6. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **PI5**

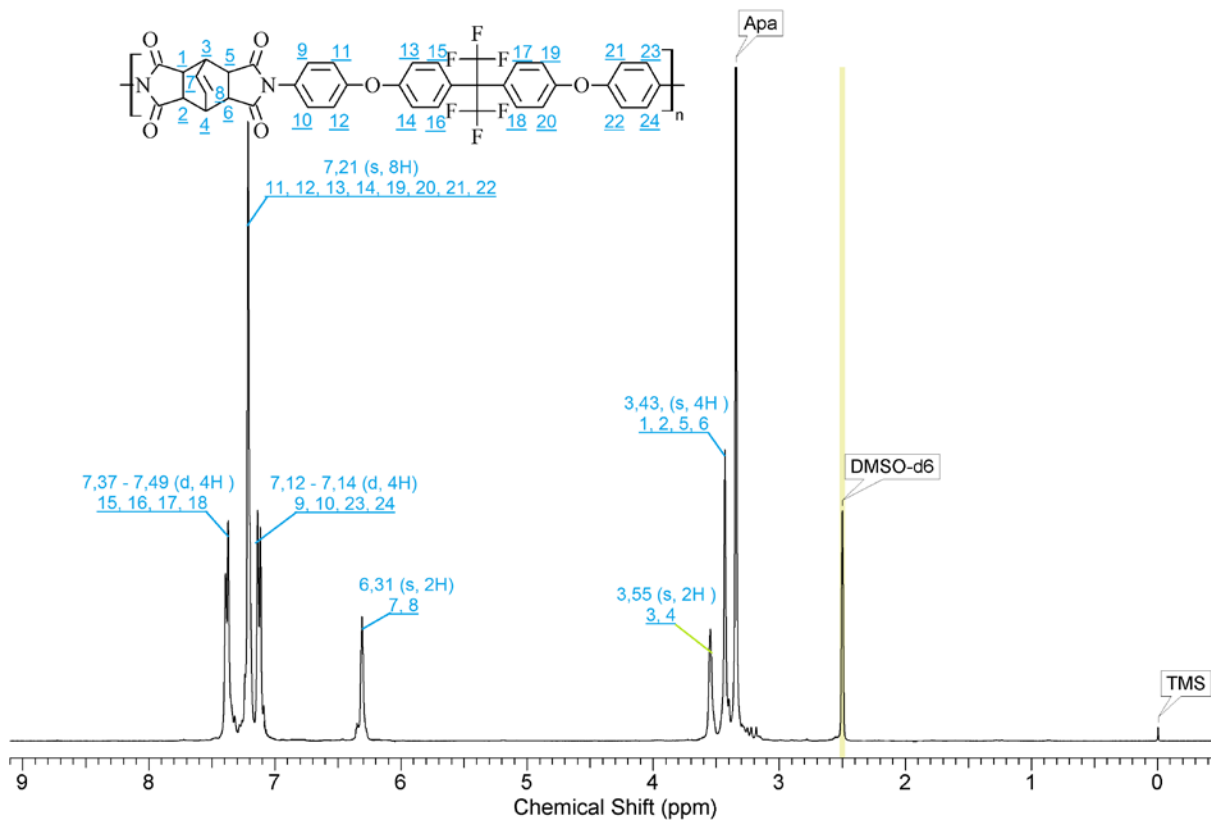


Figura 7. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **PI6**

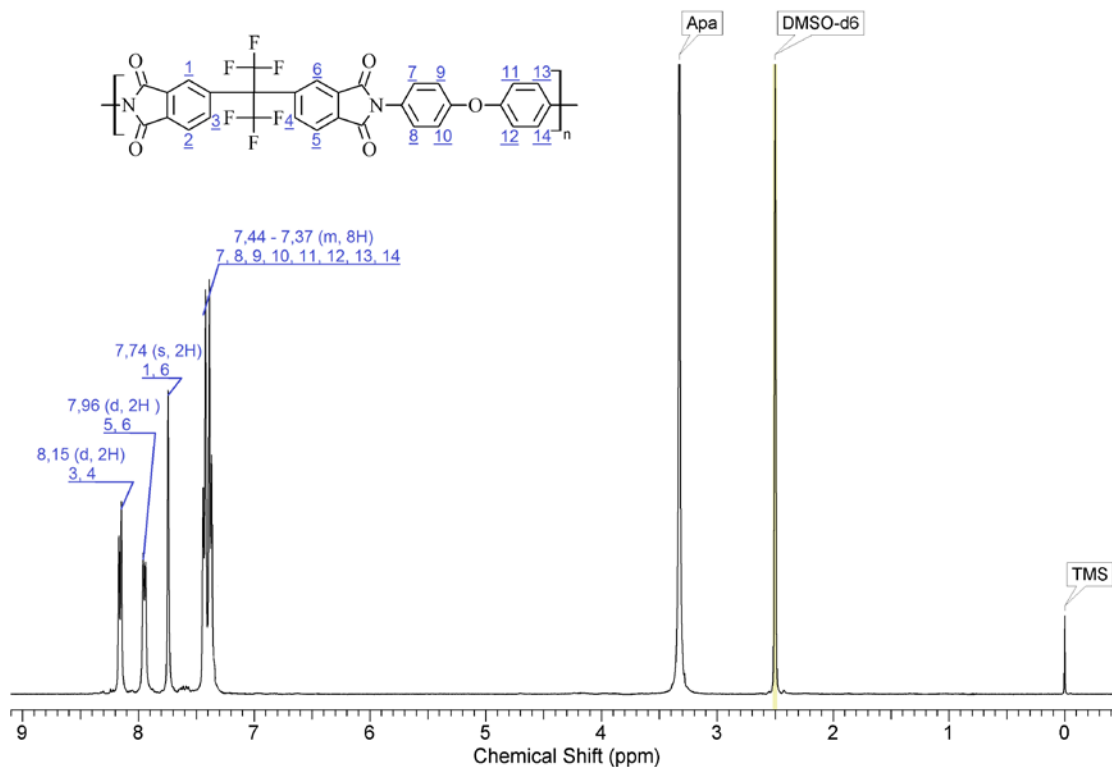


Figura 8. Spectrul ^1H -RMN al polymerului **PI7**

Solubilitatea homopoliimidelor **PI1-PI6**

Toți polimerii sintetizați sunt solubili în solvenți organici puternic polari (NMP, DMAc, DMF) și parțial solubili sau insolubili în cei slab polari sau nepolari (tetrahidrofuran, cloroform, toluen, etanol, și acetonă), în raport cu poliimida Kapton care este insolubilă în toți solvenții organici studiați. Solubilitatea polymerilor **PI1-PI6** este prezentată în Tabelul 4.

Tabelul 4. Solubilitatea poliimidelor **PI1-PI6** în diferiți solvenți (25° C)

Poliimida	Etanol	Toluene	CHCl_3	Acetonă	THF	NMP	DMF	DMAc	<i>m</i> -Cresol
PI-1	-	-	-	-	+	+	+	+	+
PI-2	-	-	+	-	+/-	+	+	+	+
PI-3	-	-	+	-	+	+	+	+	+
PI-4	-	-	-	-	-	+	+	+	+
PI-5	-	-	-	-	-	+	+	+	+
PI-6	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Kapton	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Notă: + reprezintă solubil; - reprezintă insolubil; +/- reprezintă parțial solubil

Îmbunătățirea solubilității acestor polimeri este rezultatul dispariției structurii legăturii π extinse, existentă în poliimidele aromatice convenționale (așa cum este cazul poliimidei Kapton) ceea ce are ca rezultat reducerea interacțiunii intermoleculare și a tendinței de cristalizare. Solubilitatea poliimidelor sintetizate este consecința structurii monomerilor utilizați, atât diaminele cât și dianhidride aliciclice selectate pentru acest studiu influențând decisiv arhitectura lanțurilor polimere și în consecință îmbunătățind sensibil solubilitatea.

Efectul structurilor alifatic/aromatice asupra unor proprietăți ale amestecurilor poliimidice

* S-au realizat studii extinse pe un material poliimidic microstructural complex, parțial alifatic, rezultat prin amestecarea a doi acizi poliamici și imidizarea termică ulterioară a acestora la forma de PI.

*Sistemul propus spre analiză este: **poli(6FDA-ODA/poli(DOCDA-ODA))** format din cele două PI pure și respectiv amestecul acestor poliimide în diferite compoziții

* S-au realizat studii referitoare la proprietățile în soluție și în stare solidă.

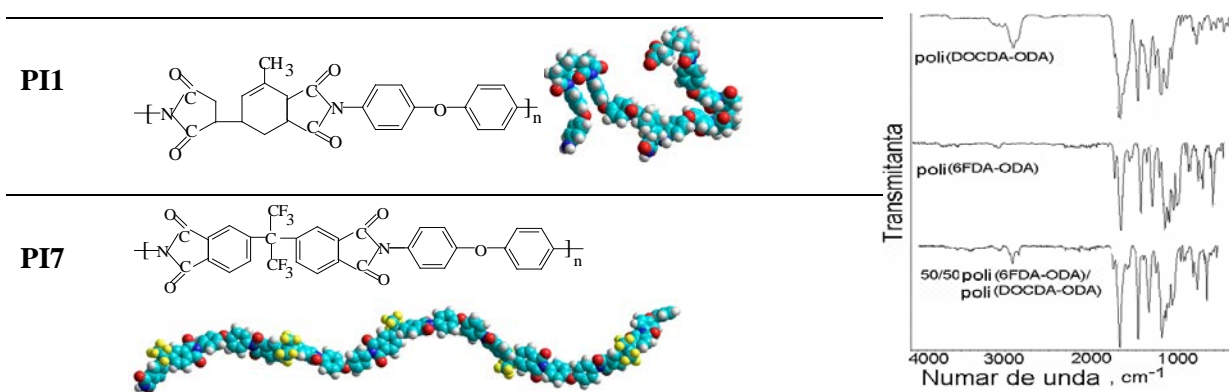


Figura 9. Spectrele ATR-FTIR pentru polimerii selectați, **PI1** și **PI7** și **amestecul PI1/PI7 50/50 % grav**

Figura 9 prezintă structurile chimice și structurile conformaționale (realizate prin programul HyperChem (versiunea Demo) pentru patru unități structurale) ale poliimididelor **PI1(poli(DOCDA-ODA))** și **PI7(poli(6FDA-ODA))**.

Se remarcă: *absorbții tipice pentru structura imidică; *absorbții la $2930-2920\text{ cm}^{-1}$ (**PI1**) asociate cu secvențele alifatică; *absorbții la $1192-1209\text{ cm}^{-1}$ datorate vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale $-\text{CF}_3$ (**PI7**); *absența picurilor de la aprox. 3400 cm^{-1} , (NH amidic) și aprox. 1640 cm^{-1} (C=O amidic), pentru toate sistemele analizate (PI pure și amestec 50/50 % grav.), ceea ce indică *imidizarea completă a PAA în structura finală de PI*.

Analize DSC. Una din căile cele mai importante pentru evaluarea miscibilității amestecurilor poliimidice o reprezintă determinarea temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) și dependența acesteia de compoziție. Datele experimentale de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) pentru amestecul **poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)** au demonstrat, prin intermediul variației temperaturilor T_g cu compoziția, miscibilitatea sistemului pe întregul domeniu de compoziții. În acest sens, s-au efectuat studii teoretice cu ecuațiile Gordon-Taylor și Couchman privind aceste temperaturi și abaterile de la legea aditivității, evaluându-se un parametru ajustabil, $k > 0$, ce reprezintă o măsură a miscibilității și interacțiunilor intermoleculare ale componentilor din sistem. Deviațiile pozitive obținute de la curba de aditivitate a temperaturilor T_g sunt un indiciu al interacțiunilor inter-catenare puternice care generează o *bună miscibilitate pentru toate compozițiile amestecurilor poliimidice considerate*.

Proprietăți optice

Deoarece în practică proprietățile în volum ale materialului au un rol important, s-a realizat o primă evaluare a caracteristicilor optice, și anume, *indicele de refracție și transparența*, având în vedere determinarea de asemenea, a *constantei dielectrice corespunzătoare frecvențelor din domeniul vizibil*, prin intermediul relației Maxwell.

Studii privind transparența și energiile optice Transparența optică a filmelor poliimidice **poli(DOCDA-ODA)**, **poli(6FDA-ODA)**, precum și a amestecurilor acestora pentru diferite compoziții a fost evaluată în intervalul de lungimi de undă $200-1100\text{ nm}$. Se cunoaște că permitivitatea relativ ridicată, transparența scăzută, precum și colorația PI aromatice sunt generate CT inter- și intra-moleculare. Eforturile de a suprima aceste tipuri de interacțiuni au inclus încorporarea unor grupări de atomi care minimizează polarizabilitatea, din compuși fluorurați și alifatici.

În cazul analizat s-a încercat creșterea transparenței prin introducerea dianhidride aliciclice DOCDA, cu structură flexibilă, care, prin influențele conformaționale induse polimerului, poate diminua interacțiunile intercatenare. *Transparența obținută* pentru sistemul **poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)** indică *homogeneitatea amestecului*. Se constată că transmitanța filmului **poli(DOCDA-ODA)** este de 90% în domeniul $450-1100\text{ nm}$, comparabilă cu cea a **poli(6FDA-ODA)** de 92% . Explicația este generată de faptul că structura aliciclică din secvențele DOCDA poate reduce probabilitatea tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$, datorită unei polarizabilități scăzute pe care o induce catenei polimere, în mod similar cu gruparea $-\text{CF}_3-$ din puntea hexafluoroizopropilidenică (6F). În plus, se observă că *prezența secvențelor de dianhidridă DOCDA în*

structura PI mărește și mai mult banda de transparență din vizibil, spre regiunea UV . Un efect în îmbunătățirea a transparenței îl are și puntea eterică -O- din diamină (ODA).

Din datele de transmitanță s-a analizat influența structurii chimice și a dezordinii structurale asupra proprietăților optice și tranzițiilor electronice probabile, care influențează transparența PI, aplicându-se metoda Tauc stabilită pentru materiale semiconductoare amorfe. Se constată că valorile obținute pentru energiile optice (energia benzii interzise, E_G , pentru energia Urbach E_U – datorată câmpurilor electrice produse de impurități sau de fluctuațiile de densitate, și pentru energia Tauc E_T – sensibilă la defectele structurale) cresc cu creșterea transparenței, și sunt mai mari pentru **poli(6FDA-ODA)**, urmate de amestecul **50/50 poli(6FDA-ODA)/ poli(DOCDA-ODA)** și **poli(DOCDA-ODA)**.

Indici de refracție și permitivitatea relativă Indicii de refracție ai PI studiate au fost evaluați experimental (refractometrul Abbé, 25°C), și teoretic - utilizând ecuația propusă de Lorenz-Lorentz. Valorile indicilor de refracție obținute sunt în intervalul 1,56-1,69 și sunt *specifice materialelor transparente*. Ele reflectă efectul sinergismului indus de prezența structurii fluorurate (6FDA), alifatică (DOCDA) și a legăturilor eterice (ODA) care în final reduce și valorile permitivității relative, ϵ , în domeniul de valori 2,44-2,86 (comparativ cu PI cu CT ridicat pentru care $\epsilon > 3$).

Proprietăți viscozimetrice și viscoelastice

Deoarece de cele mai multe ori procesarea polimerului pornește de la faza de soluție, s-a studiat comportarea reologică a celor două PI și a amestecului corespunzător acestora, sub influența compoziției, temperaturii și a concentrației, în corelație cu structura lor chimică. Studiul remarcă influența flexibilității diferite a polimerilor implicați și a interacțiunilor care apar în sistem.

Viscozitatea dinamică a poliimidelor

S-a constatat că *poliimidele pure poli(DOCDA-ODA) și poli(6FDA-ODA) manifestă curgeri newtoniene, cu viscozități constante în domeniul vitezelor de forfecare considerate 10^{-1} - 10^3 s⁻¹*. Efectul însumat al grupărilor flexibile de tip eteric din secvențele de ODA și al grupărilor 6F din secvențele de 6FDA (ultimele inducând și împiedicări sterice) – alterează împachetarea lanțurilor și determină valori maxime viscozimetrice pentru **poli(6FDA-ODA)**, comparativ cu **poli(DOCDA-ODA)**. Comportarea la curgere a amestecurilor acestor PI, pentru concentrații egale și diferite compoziții, a arătat că viscozitățile descresc cu creșterea conținutului de **poli(DOCDA-ODA)**. În același timp, *apar două regiuni newtoniene la viteze de forfecare mici și mari, între care se manifestă un domeniu de fluidificare*. Acesta se reduce cu creșterea conținutului de **poli(DOCDA-ODA)** în sistem. Astfel, a rezultat că indicii de curgere pentru amestecurile de PI au valori ușor mai mici ca unitatea comparativ cu PI pure, și indici de consistență mai mari, induși de componenta **poli(6FDA-ODA)** prezentă în sistem. O valoare mică a *energiei de activare la curgere E_a* , care implică o barieră energetică mică pentru deplasarea unui element de fluid, apare pentru **poli(DOCDA-ODA)**, polimer cu flexibilitate mai ridicată. Energia de activare crește cu creșterea conținutului de **poli(6FDA-ODA)** în amestec. Barierea energetică poate fi corelată cu fenomenul de întrepătrundere a lanțurilor (“entanglement”), și de asemenea, cu interacțiunile de-a lungul segmentelor de lanț, funcție de flexibilitatea PI considerate, care crește în ordinea: **poli(6FDA-ODA) < poli(DOCDA-ODA)**.

Proprietăți viscoelastice

Efectul structurii chimice și compoziției amestecului poliimidic asupra proprietăților viscoelastice este reflectat în mobilitatea segmentelor în câmpul forfecării. Valori mai mari ale modulului elastic, G' , valori mai mici ale modulului viscos, G'' , și valori mai mari ale frecvențelor pentru care $G' = G''$, au fost obținute pentru PI mai flexibilă și pentru compozițiile amestecurilor poliimidice cu flexibilități mai ridicate. Creșterea conținutului de PI parțial alifatică **poli(DOCDA-ODA)** în amestec, crește frecvența pentru care $G' = G''$; conținutul relativ de energie disipată în material în timpul unui ciclu oscilatoriu este mai mic pentru amestecul **poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)** decât pentru componenții puri, cu tendința de creștere cu creșterea conținutului de **poli(DOCDA-ODA)**.

Proprietăți de suprafață

Parametrii tensiunii de suprafață Literatura arată că prin creșterea caracterului alifatic al structurii unei PI și introducerea de punți eterice, crește caracterul hidrofob a suprafeței filmului polimer.

Evaluarea parametrilor tensiunilor de suprafață prin metoda mediei geometrice și acid/bază, arată că valorile componentelor disperse ale filmului de PI aromatic **poli(6FDA-ODA)** sunt mai mici, iar componentele polare sunt mai mari decât cele corespunzătoare PI parțial alifatică **poli(DOCDA-ODA)**. Pe de altă parte, amestecurile studiate sunt caracterizate de o hidrofilie scăzută. Prezența punții 6F (din secvențele 6FDA), a

structurii aliciclice (din secvențele DOCDA) și a legăturii eterice (din secvențele ODA), induc un *efect cumulativ asupra îmbunătățirii caracterului hidrofob al amestecurilor de PI* și de asemenea, *asupra modificării interacțiunilor electrono-donoare și electrono-acceptoare*.

Pentru sistemul binar analizat, parametrul electrono-acceptor al componentei polare crește până la o fracție volumică de aproximativ 0,5 **poli(DOCDA-ODA)**, după care descrește, în timp ce parametrul electrono-donor al componentei polare scade până la aceeași compoziție, după care crește. *Rezultatele reflectă sinergismul influenței comonomerilor care, prin structurile lor chimice special selectate conținând puntea 6F, cicluri alifatiche asimetrice și grupări eterice, influențează sensibil hidrofobicitatea și caracteristicile electrono-donoare și electrono-acceptoare ale amestecului binar de PI.*

Energia liberă interfacială și de suprafață Valorile energiilor libere de suprafață, ΔG_w , - care exprimă balanța între hidrofilicitatea și hidrofobicitatea suprafeței - *evidențiază o hidrofobicitate ridicată ($\Delta G_w > -113 \text{ mJ/m}^2$) pentru toate compozițiile amestecului poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA).* *Energiile libere interfaciale, ΔG_{sws}^{GM} , - evaluate din tensiunea interfacială solid-apă, γ_{sl} , au confirmat caracteristicile hidrofobe ale amestecurilor polimere analizate. Datorită caracterului hidrofob al suprafețelor investigate, lucrul de împrăștiere a apei, $W_{s,w}$, prezintă valori negative, în acord cu valorile negative ale energiei libere interfaciale ale amestecului poliimidic, în care lucrul de adeziune a apei la suprafață, este mai mic decât lucrul de coeziune a apei la suprafață.*

Morfologia suprafețelor poliimidice

Morfologia dictată de rugozitatea și existența formațiunilor nodulare sunt factori determinanți în ceea ce privește adezivitatea PI la diverse componente anorganice ale dispozitivelor în care acestea sunt aplicate.

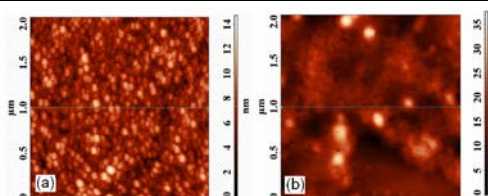


Figura 10. Imagini AFM:
poli(DOCDA-ODA) (a)
și **poli(6FDA-ODA)** (b)

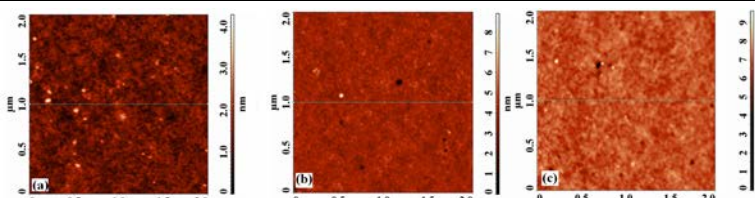


Figura 11. Imagini AFM:
amestec **poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)** la diverse
compoziții: 25/75 (a), 50/50 (b) 75/25 (c)

*Parametrii de rugozitate și dimensiunile nodurilor (imaginile AFM) se modifică în funcție de flexibilitățile structurale ale PI: *scad în ordinea poli(6FDA-ODA) > poli(DOCDA-ODA) - influențând morfologia de suprafață - și *descresc când crește hidrofobicitatea (la creșterea conținutului de PI parțial alifatică, poli(DOCDA-ODA) în sistem).*

Studii de biocompatibilitate

Suprafețele poliimidice au un considerabil potențial tehnologic pentru diferite aplicații datorită caracterului hidrofob. În acest context, s-a studiat compatibilitatea cu sângele și modul în care suprafețele polimere interacționează cu unele componente ale acestuia, cum ar fi celulele roșii și trombocitele.

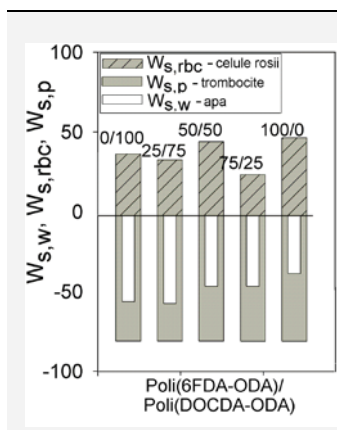


Figura 13. Lucrul de împrăștiere a apei, a celulelor roșii și trombocitelor din sânge pe suprafața filmelor de PI pure sau amestec poliimidic.

S-au obținut:

- valori negative pentru $w_{s,w}$ ceea ce denotă *caracterul hidrofob al suprafeței PI*, adică un lucru de coeziune a apei > lucrul de adeziune a apei la suprafața polimeră;
- valori pozitive pentru $w_{s,rbc}$ ceea ce denotă *compatibilitate cu suprafața PI*, adică un lucru de adeziune a acestora > lucrul de coeziune a acestora;
- valori negative pentru $W_{s,p}$ ceea ce denotă un lucru de coeziune a acestora > lucrul de adeziune a acestora la suprafață, *contribuind la împiedicarea coagulării sângelui.*

Plecând de la parametrii tensiunilor de suprafață ale PI studiate și cele ale sângelui, s-a determinat lucrul de împrăștiere a celulelor roșii, $W_{s,rbc}$, și respectiv, a trombocitelor, $W_{s,p}$. Sângele expus suprafeței unui biomaterial poate genera adeziunea celulelor roșii, iar gradul de adeziune decide durata de viață a biomaterialului implantat, sau poate activa coagularea sângelui, imprimând un rol important în procesul de cascadă imunologică. Impactul adeziunii celulare asupra trombogenicității și imunogenicității, care dictează compatibilitatea amestecului poliimidic considerat cu sângele, este sintetizat în Figura 7, alături de parametrul care descrie hidrofobicitatea.

Concluzii:

- s-au sintetizat șase poliimide parțial alifatică, pe baza anhidridei acidului 5-(2,5-dioxotetrahidrofurfuril)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (DODCA) și a dianhidridei acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA);
- structurile sintetizate au fost confirmate prin spectroscopie IR și $^1\text{H-RMN}$.
- toți polimerii obținuți sunt solubili în solvenți polari (NMP, DMAc, DMF), iar creșterea solubilității se datorează creșterii flexibilității lanțului polimer, indusă de grupările de legătură cu o mai mare libertate de mișcare (-O-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-) și introducerii secvențelor aliciclice, grupări mari, care descresc entropia rotației interne;
- o parte dintre polimerii obținuți prezintă abilitatea de a forma filme (**PI1, PI2, PI4, PI-5**).
- modelarea moleculară confirmă prin forma lanțurilor macromoleculare că acestea sunt flexibile în comparație cu poliimidele total aromatice, în general polimeri liniari și rigizi.

Rezultatele prezentate arată că structurile polimere propuse au fost sintetizate (PI1-PI7) și confirmate prin spectroscopie IR și $^1\text{H-RMN}$, în concordanță cu obiectivul 1 și activitățile corespunzătoare acestei etape din proiect.

Obiective și activități propuse pentru Etapa 2012

Obiectiv 1.	Sinteza și caracterizarea unor hPI conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA)
Activități:	
1.5.	Caracterizarea hPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice.
1.6.	Caracterizarea hPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, evaluarea indicelui de refracție, transparența și limitele de absorbție, investigarea morfologiei filmelor de hPI (SEM, AFM).
Obiectiv 2.	Modificarea morfologiei suprafeței filmelor de hPI prin reorganizarea topografiei pentru obținerea de straturi de aliniere pentru cristale lichide (CL) de înaltă performanță (AICLs).
Activități:	
2.1.	Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin frecare cu diferite materiale textile
2.2.	Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin imprimare cu matrici lichid cristaline
2.3.	Efectul organizării structurale și a arhitecturii intrinseci asupra orientării moleculare a moleculelor de CL depuse pe suprafața hPI.
2.4.	Influența naturii fibrei textile asupra gradului de aliniere a CL.
2.5.	Efectul organizării moleculare indus în filmul de poliimidă de matricea lichid cristalină asupra proprietăților de aliniere
2.6.	Testarea unor cristale lichide depuse pe filmele de hPI pentru aplicații ca straturi de aliniere

Obiective și activități realizate: toate activitățile obiectivului 1 și 2 aferente etapei 2012 au fost realizate și sunt prezentate sintetic după cum urmează:

Obiectiv 1. Sinteza și caracterizarea unor poliimide (PI) conținând dianhidride aliciclice (DOCDA și BOCA) pentru obținerea de straturi de aliniere înalt performante

1.5. Caracterizarea homopoliimidelor (hPI) în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice

Rezultatele obținute evidențiază procesele structurale care influențează viscozitatea dinamică și viscoelasticitatea unor PI parțial alifatică cu diferite flexibilități, poli(DOCDA-ODA), poli(DOCDA-*p*-BAPS), poli(BOCA-ODA) și poli(BOCA-*p*-BAPS).

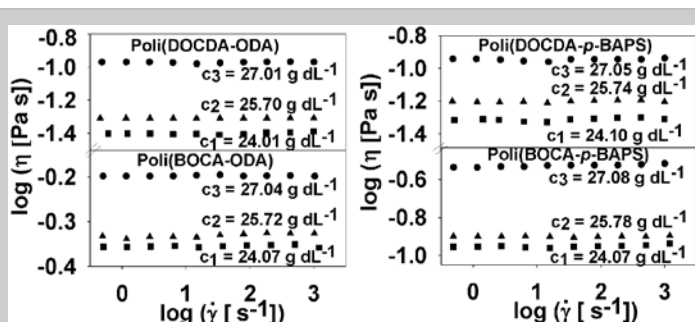


Figura 12. Viscositățile dinamice funcție de viteza de forfecare pentru soluțiile de PI în NMP la 25°C

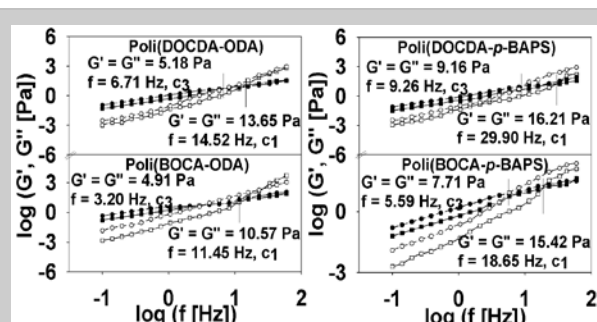


Figura 13. Modulii viscoși și elastici funcție de frecvență pentru soluțiile de PI în NMP la 25°C

Investigațiile efectuate în soluție, utilizând ca solvent 1-metil-2-pirolidonă (NMP) au relevat următoarele, conform Figura 12 și Figura 13:

- *o comportare newtoniană a viscozității dinamice funcție de viteza de forfecare;
- *valori ale viscozităților dinamice mai mari pentru PI conținând dianhidrida BOCA, decât valorile corespunzătoare PI cu dianhidrida DOCDA;
- *valori ale viscozităților dinamice mai mici pentru ambele PI conținând diamina *p*-BAPS, comparativ cu cele ale PI conținând diamina ODA, urmare a împiedicărilor sterice induse de grupările $-SO_2$ din diamina *p*-BAPS și, respectiv, cele necoplanare biciclice din dianhidrida BOCA. Ca efect, are loc creșterea volumului

liber (prin descreșterea împachetării lanțurilor polimere și diluția numărului de grupe polarizabile pe unitate de volum), micșorând în final solubilitatea în NMP;

*valori mai mici ale modulilor viscoelastici și valori mai mari ale frecvenței oscilatorii de trecere de la domeniul viscos spre cel elastic se obțin când flexibilitatea PI conținând aceeași dianhidridă crește, prin prezența în structura sa chimică a diaminei *p*-BAPS;

*valori mai mici ale frecvenței oscilatorii corespunzător trecerii de la domeniul viscos spre cel elastic se obțin pentru concentrații mai mari ale soluțiilor de PI;

*modulii de stocare și de pierdere se supun legii de puteri funcție de frecvență, unde exponenții de aproximativ 2 și, respectiv, 1, sunt caracteristici fluidelor viscoelastice.

În general, s-a constatat că similitudinea dintre structurile lanțului poliimidic, având un monomer comun (diamina sau dianhidrida) influențează semnificativ proprietățile reologie.

1.6. Caracterizarea hPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, evaluarea indicelui de refracție, transparența și limitele de absorbție, investigarea morfologiei filmelor de hPI (SEM, AFM)

Din rezultatele obținute pentru hPI sintetizate se constată:

* *solubilitate* în solvenți aprotici dipolari (NMP, DMAc, DMF) și solubilitate parțială sau insolubilitate în cei slab polari sau nepolari (THF, CHCl₃, toluen, etanol, etc.);

* *stabilitate termică bună*, (ATG, DSC), fără pierderi semnificative de masă până la 430 °C (Tabelul 5);

* o *constantă dielectrică* în domeniul 2,73 – 3,33.

Tabelul 5. Unele caracteristici fizico-chimice ale homopolimididelor sintetizate

Poliimida	COD	M ₀	M _n	P	T _g (°C)	IDT (°C)	T ₁₀ (°C)	T _d (°C)	Y _c (%)
poli(DOCDA-ODA)	PI1	428,4	20998	1,55	238	429	439	489	27,24
poli(DOCDA- <i>p</i> BAPS)	PI2	660,7	29419	1,40	191	433	465	496	44,70
poli(DOCDA-6FADE)	PI3	746,6	21481	1,61	229	434	458	502	22,23
poli(BOCA-ODA)	PI4	412,4	53104	1,64	390	428	445	460	22,12
poli(BOCA- <i>p</i> BAPS)	PI5	644,7	43664	1,62	320	440	471	483	43,23
poli(BOCA-6FADE)	PI6	730,6	43011	1,72	–	–	–	–	–

M₀-masa moleculară a US; M_n-masa moleculară medie numerică; P-polidispersitatea; T_g-temp. de tranziție sticloasă; IDT-temp. *onset* a descompunerii termice; T₁₀-temp. corespunzătoare pierderii a 10% din greutate; T_d-temp. max. de descompunere din curba DTG; Y_c-reziduu carbonaceu la 700 °C

Studii detaliate ale hPI arată:

**constantă dielectrică* scade cu creșterea frecvenței -

Figura 14-, fiind influențată de polarizabilitatea totală a macromoleculii (orientare dipolară și împiedicarea conjugării electronice);

*relaxările γ și β apar datorită creșterii mobilității catenei polimere la creșterea temperaturii și sunt generate de parametri diferiți (determinări DMA și de spectroscopie dielectrică);

**relaxarea γ* corespunde mișcărilor izolate, necooperative - energia de activare este un proces în principal entalpic; o valoare mai mică rezultă pentru polimerii cu grupări conținute în diamina *p*-BAPS (datorită efectelor de împiedicare sterică induse de gruparea SO₂);

**relaxarea β* apare datorită orientării segmentelor dipolare și crește pentru PI conținând dianhidrida BOCA;

*parametrii structurali ai lanțului polimer determină modificarea diferită a conductivității în curent alternativ cu temperatura și frecvență;

*valoarea energiei de activare a conducției electrice este consecința mecanismului de transfer electronic generat de temperatură.

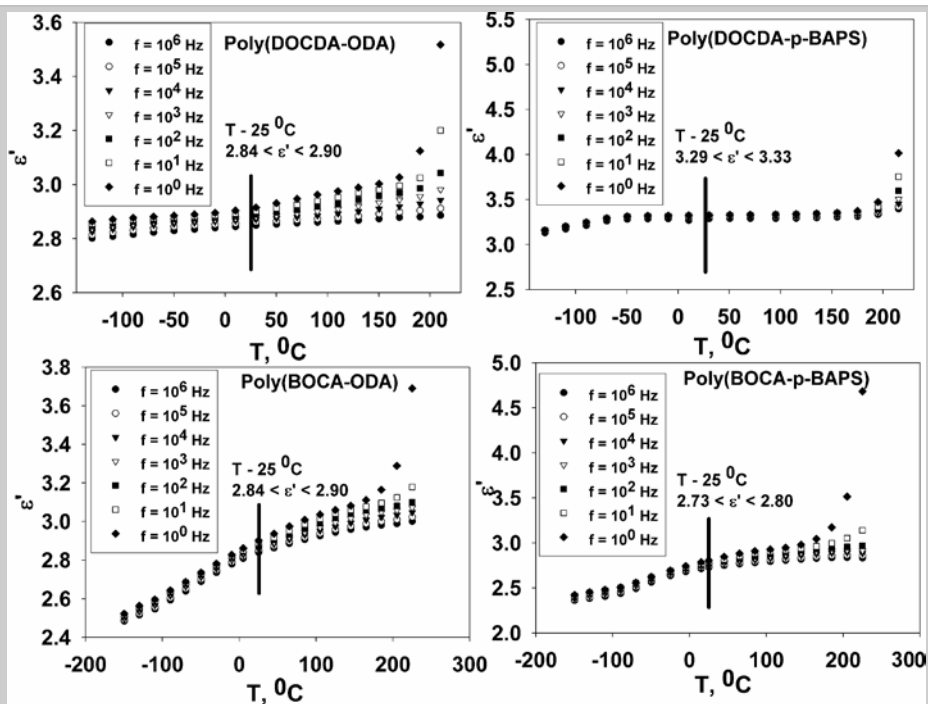


Figura 14. Modificarea constantei dielectrice funcție de temperatură la diferite frecvențe pentru: poli(DOCDA-ODA), poli(DOCDA-*p*-BAPS), poli(BOCA-ODA), poli(BOCA-*p*-BAPS)

Spectrele de transmisie ale poli(DOCDA-ODA), poli(DOCDA-*p*-BAPS), poli(BOCA-ODA) și, respectiv, poli(BOCA-*p*-BAPS) au permis evaluarea energiei benzii interzise (3,73; 3,61; 3,51; 3,58 meV) și a energiilor caracteristice *limitei de absorbție* Urbach (222, 218, 212, 207 meV) și a energiilor *cozii exponențiale a benzii interzise* Tauc (976, 902, 850, 830 meV).

Spectrele de transmisie obținute pornesc din domeniul ultraviolet, la aproximativ 450 nm relevând o transparență în jur de 90 % pentru toate PI studiate (Figura 15).

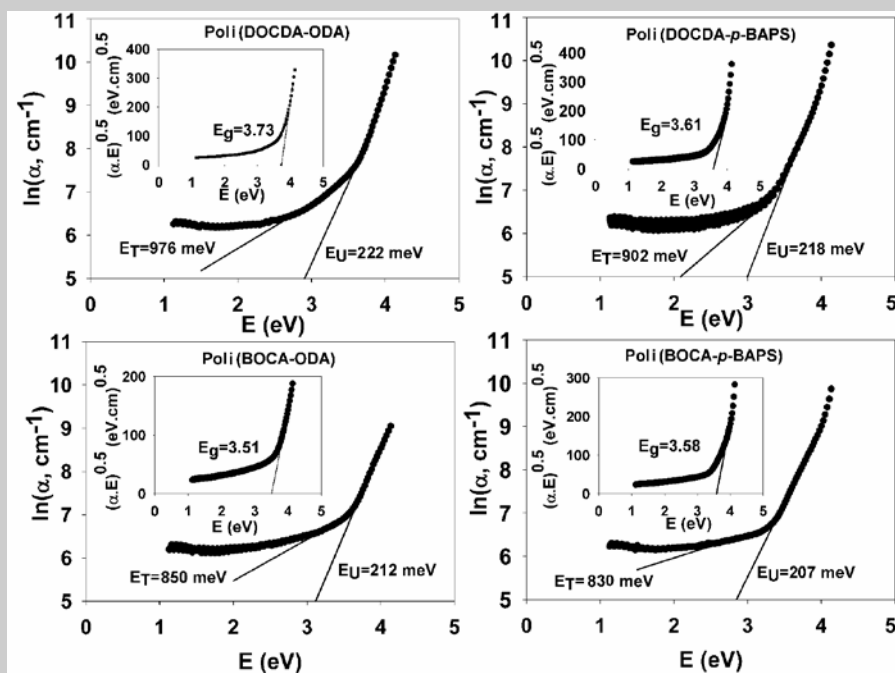


Figura 15. Coeficientul de absorbție (α , grafice mari) și dependența Tauc (graficele mici) în funcție de energia fotonică pentru filmele poli(DOCDA-ODA), poli(DOCDA-*p*-BAPS), poli(BOCA-ODA) și poli(BOCA-*p*-BAPS)

Se constată că:

* valorile obținute pentru aceste energii, E_G , E_U și E_T corespund unei conducții printr-un mecanism de tip salt, astfel că, modelul bazat pe reprezentarea benzii interzise (specific materialelor semiconductoare) poate fi adecvat pentru a explica conductivitatea electrică;

*valorile obținute pentru energiile Urbach și Tauc, ca și cele corespunzătoare benzii interzise, corespund unor materiale transparente;

*diferențele între energiile benzii interzise optice și electrice pot fi explicate dacă presupunem că energia optică a benzii interzise a unui sistem este dependentă de intensitatea energiei fotonice a spectrului de fotoluminescență și că, energia benzii interzise este o consecință a proceselor de relaxare care apar prin modificarea temperaturii.

Efectul morfologiei de suprafață a poliimididelor asupra hidrofobității a fost investigat prin intermediul tehnicii de semicontact a microscopiei de forță atomică. Imaginile topografice tridimensionale (Figuraa-d) au pus în evidență faptul ca toate suprafețele analizate au fost uniforme și netede, acest lucru fiind confirmat și de valorile mai mici de 1 nm ale rugozității medii pătratică, după cum este arătat și în Tabelul 6.

Tabelul 6. Parametrii de rugozitate și măsurători DFL (înălțime) efectuate pe **hPI** investigate

Proba	Parametrii de rugozitate		DFL (înălțime) măsurători	
	Înălțimea medie Ha (nm)	Rugozitatea medie pătratică Sq (nm)	Număr de curbe	Forța principală de adeziune Fadh (nN)
poli(BOCA-ODA)	2.3	0.52	10	57.9±5.2
poli(BOCA-pBAPS)	1.9	0.41	10	46.9±6.5
poli(DOCDA-ODA)	4.3	0.85	10	28.3±3.9
poli(DOCDA-pBAPS)	1.7	0.36	10	46.8±2.4

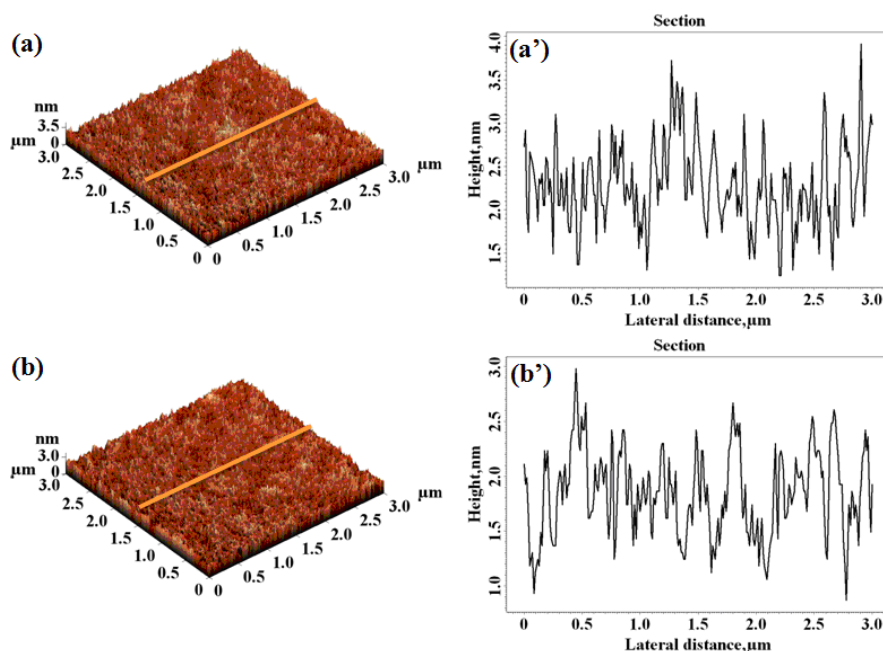


Figura 16. Imaginile AFM 3D și profilul secțiunilor transversale de-a lungul liniilor de marcate, efectuate pe: (a, a') **poli(BOCA-ODA)**, (b, b') **poli(BOCA-pBAPS)**,

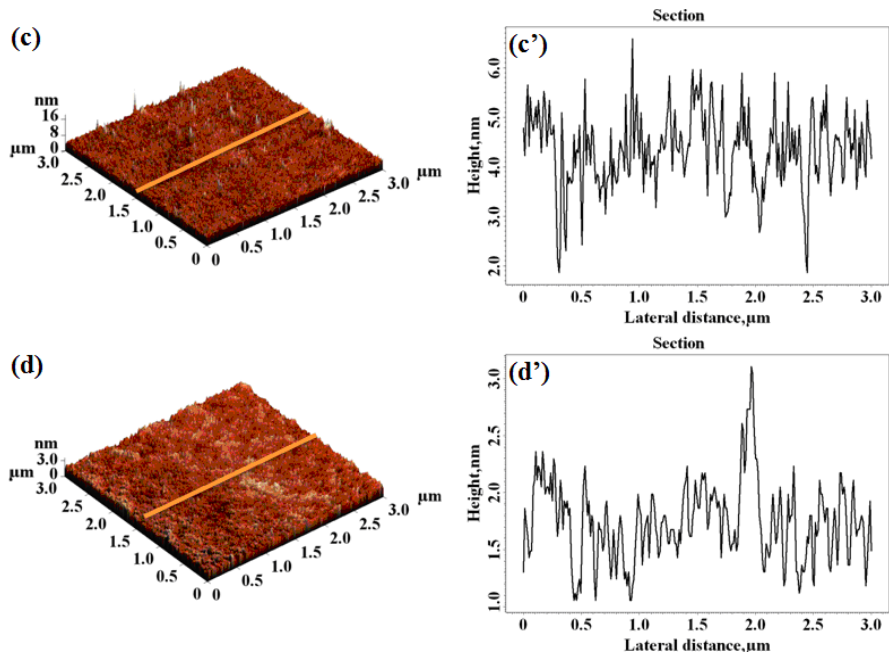


Figura 16'. Imaginile AFM 3D și profilul secțiunilor transversale de-a lungul liniilor de marcate, efectuate (c, c') poli(DOCDA-ODA) și (d, d') poli(DOCDA-pBAPS)

Figura 17 a, b, c și d prezintă curbele reprezentative de apropiere și de retragere realizate pentru poli(DOCDA-ODA), poli(DOCDA-p-BAPS), poli(BOCA-ODA) și poli(BOCA-p-BAPS), detaliile curbelor de retragere fiind înserate în colț. Pentru fiecare experiment, valoarea medie a forței de adeziune s-a determinat din 10 curbe de retragere.

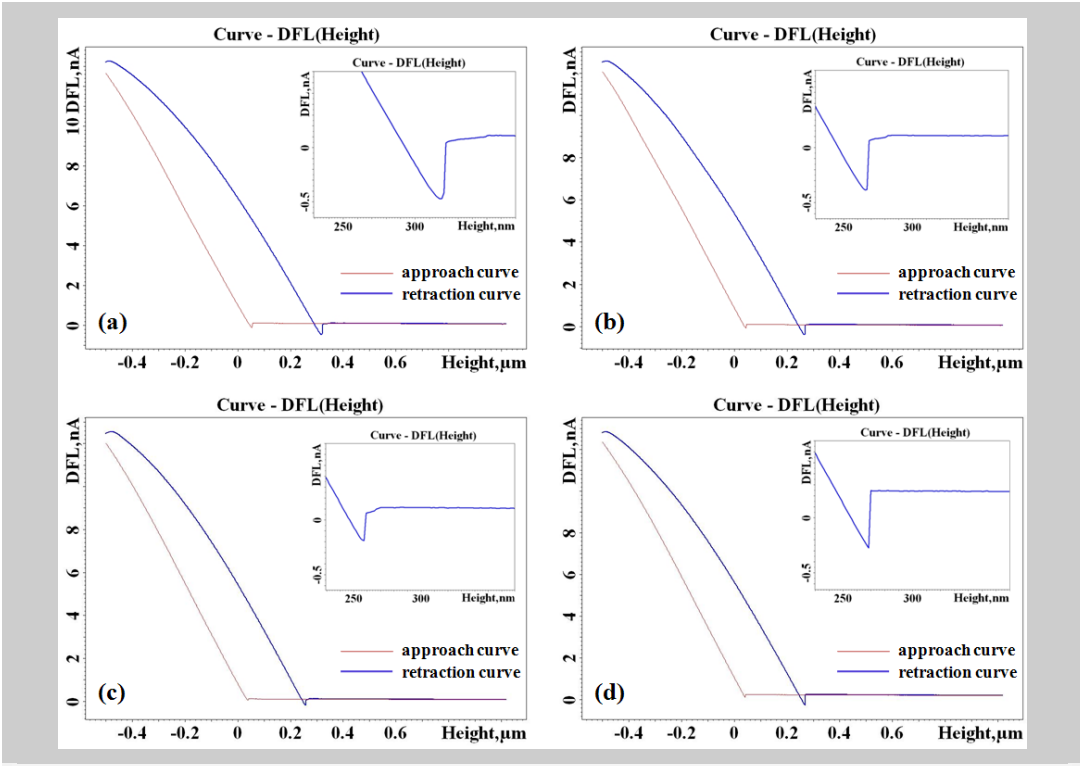


Figura 17. Spectroscopie de Forță-distanță DFL (înălțime) efectuate pe: (a) poli (BOCA-ODA), (b) poli (BOCA-pBAPS), (c) poli (DOCDA-ODA) și (d) poli (DOCDA-pBAPS)

Analizând aspectul acestor curbe de retragere din Figura 17, se pot evidenția diferențele dintre proprietățile de suprafață ale filmelor poliimidice. În general, presupunând că suprafața de siliciu a

cantileverului, curată și uscată, este hidrofobă, interacțiunile dintre un vârf hidrofob și un substrat hidrofob vor fi mai mari decât cele dintre un vârf hidrofob și respectiv un substrat hidrofil.

Prin urmare, valoarea mare a forței de adeziune obținută pentru poli(BOCA-ODA) (Figura 17a) poate fi explicată prin natura sa mai hidrofobă, în raport cu valoarea mai scăzută a forței de adeziune înregistrată pentru proba poli(DOCDA-ODA) (Figura 17c; Tabelul 6).

Valorile apropiate ale forței de adeziune medii obținute pentru poli(BOCA-*p*-BAPS) (Figura 17b) și poli(DOCDA-*p*-BAPS) (Figura 17d) indică caracteristici superficiale de udare similare, potrivit rezultatelor anterioare privind proprietățile de suprafață [59].

Prin intermediul analizei secțiunii transversale s-au observat formațiuni morfologice granulare de dimensiuni nanometrice, generate de diaminele aromatice flexibile introduse în catena principală. În plus, pentru poliimidele ce conțin diamina ODA, valorile ușor crescute ale înălțimii medii și a rugozității sunt asociate cu un mai mare grad de dezordine în distribuția structurii granulare, comparativ cu poliimidele ce conțin diamina *p*-BAPS (Tabelul 6).

Deoarece topografia filmelor polimerice nu a prezentat diferențe majore, proprietățile locale de suprafață au fost investigate prin AFM, în tehnica de contact. Spectroscopia forță-distanță a fost utilizată pentru a măsura forțele de adeziune dintre suprafața probelor poliimidice și vârful din siliciu al cantileverului, conform legii lui Hook: $F = -k \times \Delta x$, unde k este constanta de elasticitate a cantileverului (1.97 Nm^{-1}), iar Δx este deplasarea cantileverului.

Obiectiv 2. Modificarea morfologiei suprafeței filmelor de hPI prin reorganizarea topografiei pentru obținerea de straturi de aliniere pentru cristale lichide (CL) de înaltă performanță (AICL)

Proprietățile dielectrice și optice obținute pentru filmele de hPI din acest proiect, le recomandă ca AICLs la obținerea afișajelor tip LCD (liquid crystal display). Se propun două tehnici de prelucrare a morfologiei acestora: **frecare cu diferite materiale textile și *imprimare cu matrice lichid cristalină.*

2.1. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin frecare cu diferite materiale textile

Modelarea suprafeței filmelor de PI prin frecare cu materiale textile este cea mai utilizată metodă în realizarea afișajelor LCD. *Mecanismul de orientare a CL pe suprafețe prelucrate prin frecare* este abordat de literatura de specialitate din perspective diferite:

- *interacțiuni sterice între nanoșanțuri (generate prin deformarea suprafeței filmului în urma frecării) și CL;
- *interacțiuni van der Waals între CL și macromolecule de PI orientate anizotropic prin frecare;
- *influențe induse de structura chimică, conformația lanțului de PI la suprafața filmului, parametrii de frecare (forța de frecare și densitatea fibrelor din materialele textile folosite), solventul rezidual în film și caracteristicile hidrofobe ale suprafeței filmului frecat. *Nu se raportează însă, efectele induse de diversele materiale textile în procesul de frecare.*

Din acest motiv, două filme de PI (**PI-4** și **PI-5**) obținute din dianhidrida cicloalifatică a acidului biciclo[2.2.2.]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA) și diaminele aromatice 4,4'-oxidianilina (ODA) respectiv bis[4-4-(aminofenoxi)fenil]sulfona – (*p*-BAPS), au fost frecate un minut cu *catifea naturală*, V_C , respectiv *sintetică*, V_{CD} , fixată pe un cilindru cu diametrul de 12 mm, având o presiune de apăsare constantă și o viteză de rotire de 200 rpm.

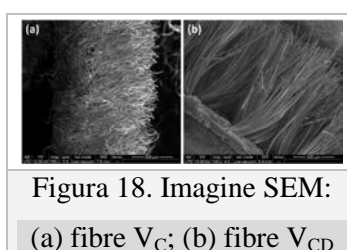


Figura 18 prezintă imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM) privind aspectul, forma și dimensiunile fibrelor catifelelor utilizate: (a) V_C , lungime medie a fibrei de 950 μm , grosime de 15 μm ; (b) V_{CD} , lungime a fibrei de 1,5 mm și grosime de 25 μm .

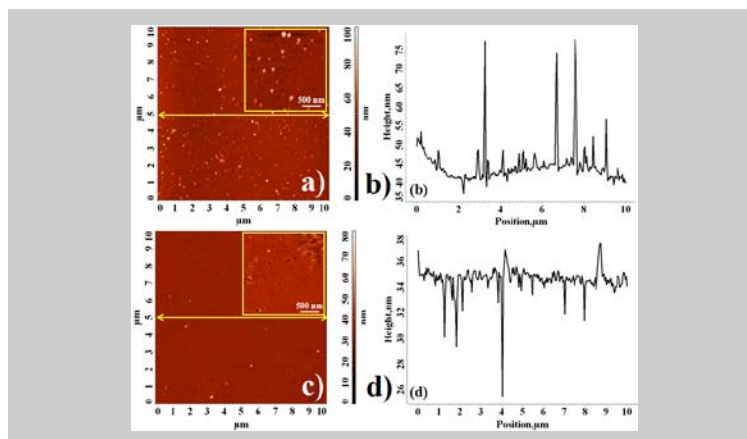


Figura 19. Morfologia și profilul suprafeței filmelor de PI: poli(BOCA-ODA) (a, b) și poli(BOCA-pBAPS) (c, d)

Analizele de Microscopie de Forță Atomică (AFM) înainte și după frecare s-au realizat prin tehnica de semicontact, la temperatura camerei. Catifelele utilizate generează creșterea microrugozității la suprafața filmului.

Figura 19 prezintă morfologia suprafeței filmelor PI și profilul acestora (suprafață de scanare: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$). Analizele de profil - Figura 19 b, d - relevă prezența unor *granule nanometrice* care creează o rugozitate medie de 4,5 nm pentru poli(BOCA-ODA) și 1,5 nm pentru poli(BOCA-pBAPS).

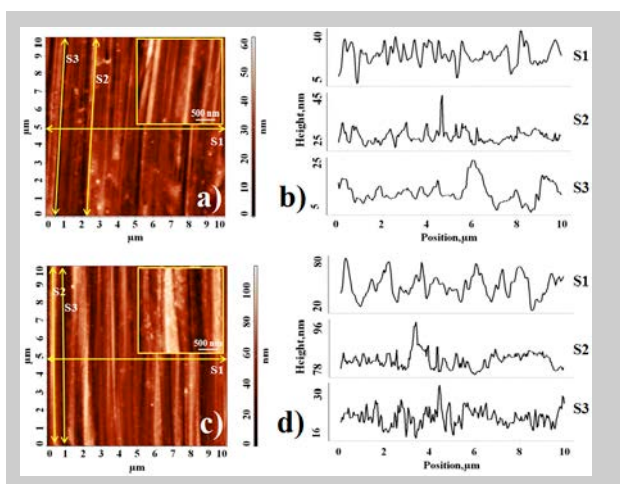


Figura 20. Imaginile AFM

și profilele după diverse linii de fractură, pentru poli(BOCA-ODA) frecată cu: (a) V_C ; (b) V_{CD}

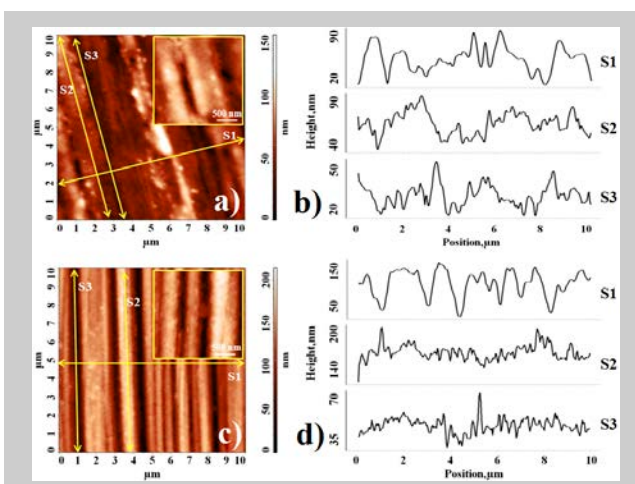


Figura 21. Imaginile AFM

și profilele după diverse linii de fractură, pentru poli(BOCA-pBAPS) frecată cu: (a) V_C ; (b) V_{CD}

Morfologia filmelor prelucrate (Figura 20, Figura 21) arată că granulele observate inițial dispar, formându-se *microșanțuri paralele cu direcția de frecare*, cu rol esențial în alinierea moleculelor de CL. Funcție de structura textilelor utilizate, rezultă o topografie de tip șanțuri, cu dimensiuni diferite, asemănătoare altor straturi de aliniere pe bază de PI.

2.2. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin imprimare cu matrici lichid cristaline

Proiectul analizează *posibilitățile obținerii de noi straturi de aliniere prin amestecarea PI cu un CL*, ca alternativă la stabilitatea termică și dimensională scăzută a straturilor de aliniere de tip CL, realizând astfel o balanță între proprietățile componentelor individuale. Anizotropia la suprafață a proprietăților optice și mecanice a filmelor din sistemele *polimer/fază anizotropă* și posibilitatea lor de utilizare ca ALCLs, le face importante pentru noi aplicații. Hidroxipropil celuloza (HPC) în soluție, prezintă funcție de natura solventului și concentrație, proprietăți optice de CL și un aranjament elicoidal. *Posibilitatea de inducere a ordonării existente în CL către celălalt component din sistem este o direcție neabordată pentru o serie de amestecuri polimer/HPC*. Proiectul propune o *metodă nouă de preparare a unor straturi de aliniere mixte*,

utilizând ca matrice lichid cristalină HPC în faza liotropă. Pentru a induce în mod eficient benzile caracteristice HPC (CL), se realizează amestecuri cu precursorul poliimidic (PAA) în vederea obținerii unor interacțiuni specifice (legături de hidrogen) cu rol în stabilizarea morfologiei. Se folosesc doi polimeri derivați de la aceeași diamină, 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)-bis(*p*-fenileneoxi)dianilina (6FADE) și dianhidridele aliciclice DOCD A respectiv BOCA.

Etapele de preparare a straturilor de aliniere mixte sunt:

- *obținerea HPC în faza liotropă {soluție 65%grav. HPC în N, N-dimetilacetamidă (DMAc)};
- *obținerea soluțiilor **PAA_{DOCD A-6FADE}** respectiv **PAA_{BOCA-6FADE}**, concentrație 50% grav. în DMAc;
- *realizarea de amestecuri *fază liotropă (HPC)/soluție PAA* în rapoartele de amestecare: 25/75, 50/50, 75/25 grav./grav.;
- *obținerea de filme din amestecurile rezultate.

Modificările morfologice induse în sistemele realizate au fost analizate prin microscopie optică în lumină polarizată (PLM) și AFM. Filmele de HPC prezintă o structură chiral nematică din ce în ce mai pronunțată spre concentrația de 65% grav. faza anizotropă. Într-un câmp de forfecare, aranjamentul chiral nematic se modifică într-o textură organizată, constând în linii alternante luminoase și întunecate, perpendiculare la direcția de forfecare. Morfologia acestor sisteme este influențată de raportul în care se află cei doi componenți PAA/HPC (Figura 22). Studiile PLM relevă prezența de dropleți ordonați (asociați domeniilor de CL) alternând cu regiuni negre (asociate cu PAA). La concentrații ale componentei CL>50% grav., dropleții dispar, rezultând o morfologie de tip mozaic [alternanță de regiuni birefringente (faza anizotropă) și regiuni negre (fază izotropă)].

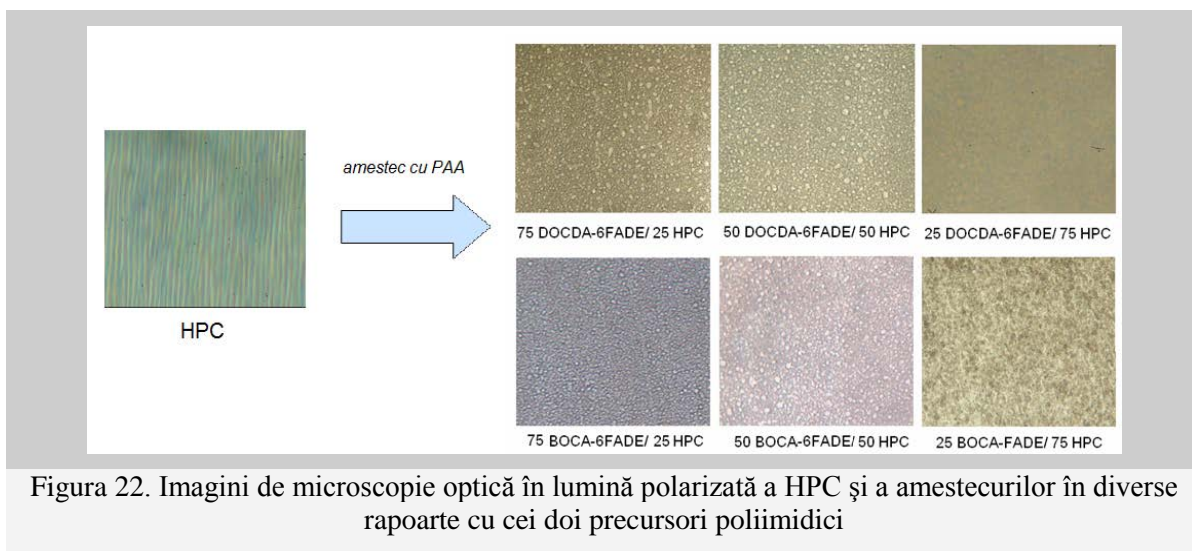


Figura 22. Imagini de microscopie optică în lumină polarizată a HPC și a amestecurilor în diverse rapoarte cu cei doi precursori poliimidici

Transferarea structurii de benzi a CL către componenta PAA a fost investigată și prin AFM. Pentru filmele de HPC în fază liotropă se distinge, perpendicular la direcția de forfecare, un set primar de benzi mari, și o textură mai netedă, caracterizată de o structură periodică secundară, comportare utilă pentru obținerea filmelor polimere ordonate cu ajutorul unui templat CL (Figura 24). Prin amestecarea CL (HPC) cu componenta izotropă (PAA), topografia suprafeței se modifică (Figura 24, Figura 25), ambele sisteme PAA/HPC prezentând textura de benzi chiar și pentru un conținut mare de PAA.

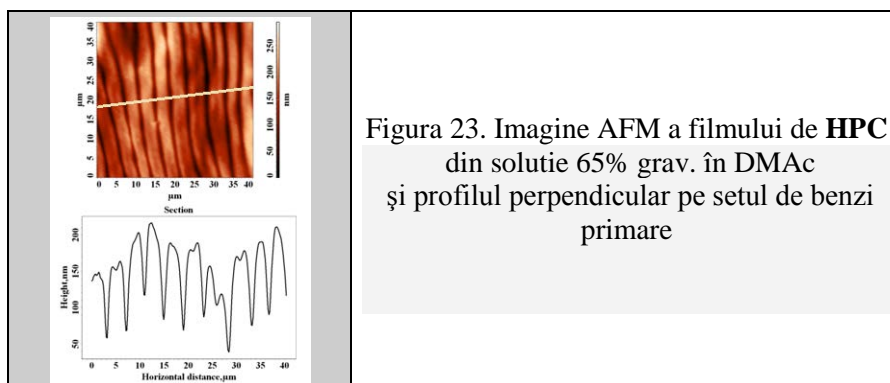


Figura 23. Imagine AFM a filmului de HPC din soluție 65% grav. în DMAc și profilul perpendicular pe setul de benzi primare

Grupele polare din structura PAA (COOH, CONH) stabilizează domeniile de CL prin legăturile de hidrogen cu HPC. Fluctuația periodică a directorului CL în jurul direcției de forfecare poate fi ajustată prin componeta izotropă, dimensiunea benzilor variind funcție de cantitatea de PAA adăugată (ex.: de la 20 μm pentru 75/25 grav./grav. la 5 μm pentru 75/25 grav./grav.-sistem Figura 24 și respectiv de la 14 μm pentru 75/25 grav./grav. la 10 μm pentru 75/25 grav./grav. - sistem Figura 25) În ambele cazuri, creșterea conținutului de HPC determină scăderea grosimii benzilor și dispariția structurii granulare, în acord și cu rezultatele PLM. *Metoda propusă, simplă și ieftină, conduce la straturi de aliniere mixte cu morfologie reglabilă, funcție de compoziția sistemului.*

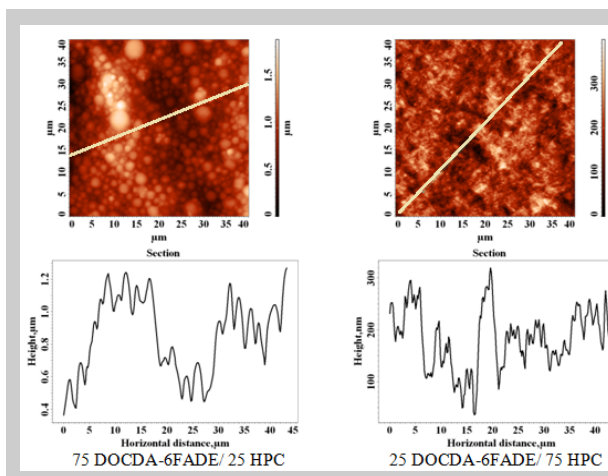


Figura 24. Imagini AFM ale sistemului

PAA (DOCDA-6FADE)/HPC în rapoartele de amestecare: 75/25 și 25/75 grav./grav.

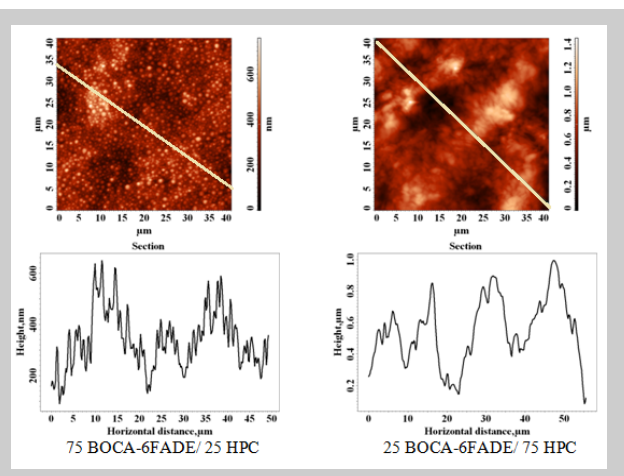


Figura 25. Imagini AFM ale sistemului

PAA(BOCA-6FADE)/HPC în rapoartele: 75/25 și 25/75 grav./grav.

2.3. Efectul organizării structurale și a arhitecturii intrinseci asupra orientării moleculare a moleculelor de CL depuse pe suprafața hPI

2.4. Influența naturii fibrei textile asupra gradului de aliniere a CL

Obiectivele 2.3. și 2.4. sunt discutate simultan, deoarece proprietățile de aliniere a CL depind de: *structura chimică a PI, *conformația și gradul de împachetare a PI,* proprietățile mecanice de suprafață și *natura fibrelor textile implicate în frecare.

Dimensiunea și proprietățile fibrelor textile au rol esențial în design-ul topografiei suprafeței rezultate. În cazul ambelor probe studiate, **poli(BOCA-ODA)** și **poli(BOCA-pBAPS)**, *catifeaua naturală* V_C , cu fibre scurte și flexibilitate mică, generează microșanțuri (cu o conformație de tip vale și deal orientate după direcția de frecare) mai adânci și cu o regularitate mai bună comparativ cu *catifeaua sintetică* V_{CD} .

Tabelul 7. Analiza rugozității și caracteristicile șanțurilor obținute pentru filmele investigate de poliimidă

Proba	Rugozitate		Caracteristicile șanțului			
	S_q (nm)	S_{ent}	șanț principal		șanț lateral	
			Lățime (nm)	Adâncime (nm)	Lățime (nm)	Adâncime (nm)
poli(BOCA-ODA)	4.5	7.6	-	-	-	-
poli(BOCA-ODA)/V_{CD}	6.9	8.8	433.5±168.9	25.2±1.1	159.3±39.5	16.5±3.5
poli(BOCA-ODA)/V_C	16.6	10.1	580.4±95.60	63.5±7.3	186.6±12.2	24.6±2.3
poli(BOCA-pBAPS)	1.5	5.7	-	-	-	-
poli(BOCA-pBAPS)/V_{CD}	19.7	10.3	695.7±178.3	36.3±4.1	275.0±66.5	39.3±1.4
poli(BOCA-pBAPS)/V_C	39.9	11.2	916.3±81.8	119.0±14.7	326.3±39.8	82.6±14.4

S_q : Rugozitatea medie pătratică; S_{ent} : Entropia de suprafață – calculată de softul aparatului

O analiză statistică a morfologiei microșanțurilor, realizată pe secțiuni multiple de-a lungul lor, a permis măsurarea rugozității medii pătratice (S_q) pentru fiecare probă (Tabelul 5). Pentru **poli(BOCA-ODA)**

rugozitatea medie pătratică indică o suprafață mai uniformă a microșanțurilor prin frecare cu V_C comparativ cu V_{CD} , în concordanță și cu valorile pentru rugozitatea suprafeței vâilor și dealurilor rezultate, de 2,0 nm ÷ 2,2 nm la frecarea cu V_C și 2,5 nm ÷ 4,8 nm pentru frecarea cu V_{CD} (profilul S2 și Figura 20b). Același comportament s-a observat și pentru profilul microșanțurilor filmelor de **poli(BOCA-pBAPS)** (secțiunile S2 și S3 Figura 21b). *Concluzie: pentru filmele testate, catifeaua naturală V_C creează șanțuri adânci și uniforme atât la nivel micro- cât și nano-.*

Duritatea suprafeței, respectiv gradul de împaghetare a lanțurilor polimere: influențează decisiv (prin răspunsul la deformare pe care suprafața filmului îl are la aplicarea forței mecanice externe de frecare) morfologia restructurată a suprafeței și deci orientarea CL depus pe suprafața filmului. Observația corelează perfect rezultatele de morfologie și difractogramele de raze X, confirmând o deformare mai mică a polimerului **poli(BOCA-ODA)** - cu grad mai mare de împaghetare - comparativ cu **poli(BOCA-pBAPS)**.

Hidrofobicitatea suprafeței poate fi corelată cu gradul de restructurare a topografiei filmului prin frecare, deoarece frecarea mecanică forțează grupele polare de la suprafața filmului să se reorienteze, conducând la modificări ale momentelor polare locale. Modul în care tăria acestor dipoli se modifică, depinde și de proprietățile structurale ale PI. Modificările de polaritate care au avut loc la suprafața filmului s-au evaluat prin măsurarea unghiului de contact cu apa înainte și după frecarea cu materialele textile. Rugozitatea suprafeței și caracterul chimic divers al acesteia, sunt principalii factori care afectează valoarea unghiului de contact. Echilibrul dintre hidrofobia și hidrofilia suprafeței filmelor de PI este măsura energiei libere de hidratare ΔG_w , parametru calculat utilizând tensiunea superficială a apei, γ_{lv} (72,8 mN/m) și unghiurile de contact cu apa pentru probele studiate (Tabelul 8.).

Tabelul 8. Valori ale unghiurilor de contact și energiei libere de hidratare

Polimer	Unghiul de contact cu apa (grade) - θ_{apa}	Energia liberă de hidratare ($mJ \cdot m^{-2}$) - ΔG_w
poli(BOCA-ODA)	90	-73
poli(BOCA-ODA)/V_C	91	-72
poli(BOCA-ODA)/V_{CB}	98	-63
poli(BOCA-pBAPS)	78	-88
poli(BOCA-pBAPS)/V_C	90	-73
poli(BOCA-pBAPS)/V_{CB}	97	-64

$$\Delta G_w = -\gamma_{lv}(1 + \cos_{\theta_{apa}})$$

Prin frecare, hidrofobicitatea suprafeței a crescut pentru toate filmele, contrar datelor de literatură. Valoarea energiei libere de hidratare - ΔG_w - a avut același trend, confirmând relația de literatură $\Delta G_w > -113 mJ/m^2$ care caracterizează un polimer hidrofob.

Modificarea caracteristicilor de udare a suprafețelor după frecare, poate fi explicată prin:

- *efectul de orientare al catenelor și rearanjarea grupelor polare de la suprafața filmului în timpul frecării;
- *structura chimică a materialului din cele două tipuri de catifea, (polaritate mai mare pentru V_C comparativ cu V_{CD} datorită numărului mai mare de grupări hidroxil) responsabilă de formarea legăturilor de hidrogen cu oxigenul eteric, imidic și atomii de azot;
- *interacțiunile electrostatice dintre grupele polare din materialul textil și diferitele grupe polare de la suprafața filmului (carbonil, sulfonă, eter);
- *creșterea caracterului de dispersie al suprafețelor din cauza intensificării forțelor de dispersie London (generate de fluctuații ale densităților de electroni în moleculele non-polare și atracții între dipolii instantaneu creați) și Debye (forțe dipolare între dipolii permanenți și dipolii induși).

Din rezultatele obținute se poate presupune că interacțiunile electrostatice predominante sunt cele de repulsie, care resping grupele polare de la suprafață. Această ipoteză a fost verificată prin analize EDX pentru suprafața filmului înainte și după frecare Pentru ambele probe, reorganizarea prin frecare a topografiei suprafeței a condus la: o creștere a %C (ca posibil rezultat al unei orientări spre exterior a legăturii duble polarizabile C=C din ciclul alifatic al dianhidridei) și o tendință de scădere a % N și % O (ca posibil efect al forțelor electrostatice de repulsie prin care grupările funcționale sunt împinse în interiorul materialului polimeric). Procentul mic de sulf de la suprafața filmului **poli(BOCA-pBAPS)** se explică prin constrângerile

geometrice ale lanțurilor polimere, impuse de configurația specială a monomerului BOCA care generează o creștere a volumului liber, forțând orientarea grupărilor sulfonă în interiorul ghemului macromolecular.

2.5. Efectul organizării moleculare indus în filmul de poliimidă de matricea lichid cristalină asupra proprietăților de aliniere

Pentru a evidenția efectul organizării moleculare indus de matricea lichid cristalină, s-a studiat comparativ morfologia amestecurilor de precursor poliimidic/HPC și poliimidă/HPC. Pentru realizarea straturilor de aliniere mixte s-a utilizat o PI derivată de la monomerii DOCD A și ODA. Figura 26 prezintă imagini AFM ale acestor sisteme în diferite rapoarte de amestecare.

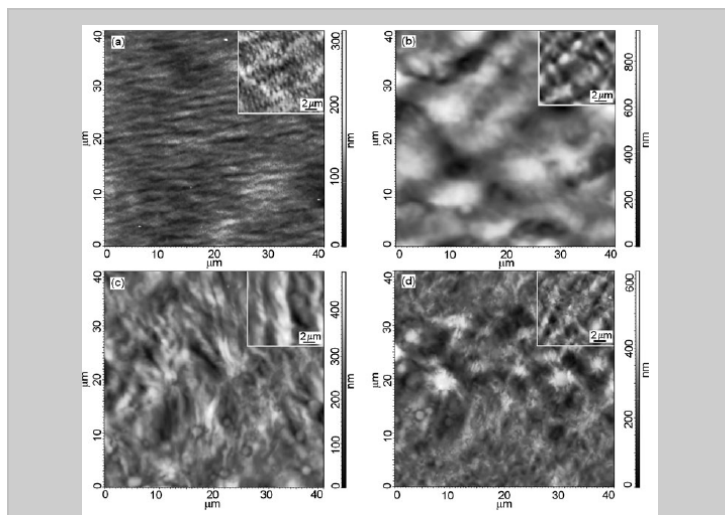


Figura 26. Imagini AFM: (a) 30PAA_{DOCD A-ODA}/70HPC, (b) 70PAA_{DOCD A-ODA}/30HPC, (c) 30PI_{DOCD A-ODA}/70 HPC, (d) 70 PI_{DOCD A-ODA}/30 HPC

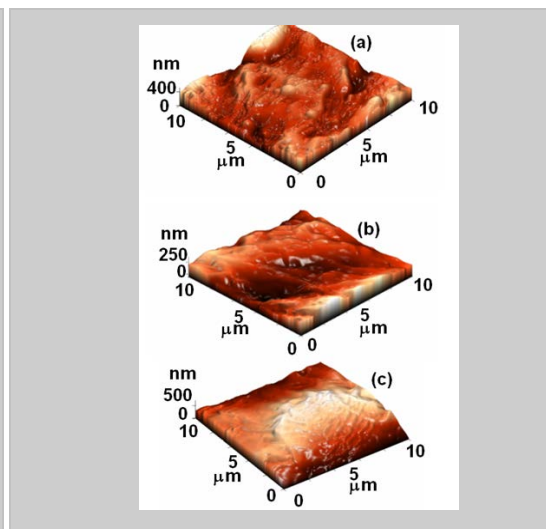


Figura 27. Imagini AFM ale filmelor PI_{DOCD A-ODA}/HPC în diferite rapoarte de amestecare: (a) 40/60 PI/HPC, (b) 50/50 PI/HPC și (c) 60/40 PI/HPC grav./grav

Pentru sistemul PAA_{DOCD A-ODA}/HPC ambele seturi de benzi se obțin la raportul de amestecare de 30/70 grav./grav. (Figura 26a), când morfologia rezultată este stabilizată prin formarea legăturilor de hidrogen dintre componente, respectiv dintre aceștia și solvent (DMAc). Scanarea s-a efectuat pe o arie a suprafeței de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, pentru ca, indiferent de conținutul de HPC, să se poată analiza, efectul compoziției amestecului, asupra structurii de benzi.

Structura de benzi secundară se observă numai atunci când procentul de HPC este mai mare de 50 % grav. Este de remarcat uniformitatea benzilor și faptul că dimensiunea lor poate fi reglată prin intermediul componente amorfe introduse în sistem. Pe măsură ce procentul de CL scade, textura suprafeței este menținută, dimensiunile benzilor devin mai mari și setul de benzi secundare dispare. În sistemul PI_{DOCD A-ODA}/HPC legăturile de hidrogen apar în special între HPC și DMAc, textura de benzi este mai mare comparativ cu filmele de PAA_{DOCD A-ODA}/HPC, și crește odată cu reducerea cantității de HPC (Figura 27).

Morfologia de bandă a amestecului este influențată de compoziția PAA sau PI, rata de evaporare a solventului, grosimea filmului și durata forfecării.

Rezultatele obținute arată că, atât PAA cât și PI pe baza dianhidridei DOCD A, pot fi utilizate ca straturi de aliniere deoarece structura lor, mai flexibilă în raport cu componenta lichid cristalină, permite stabilizarea stărilor optice și un control bun asupra morfologiei, trăsăturile topografice fiind esențiale în obținerea de straturi de aliniere pentru CL [60].

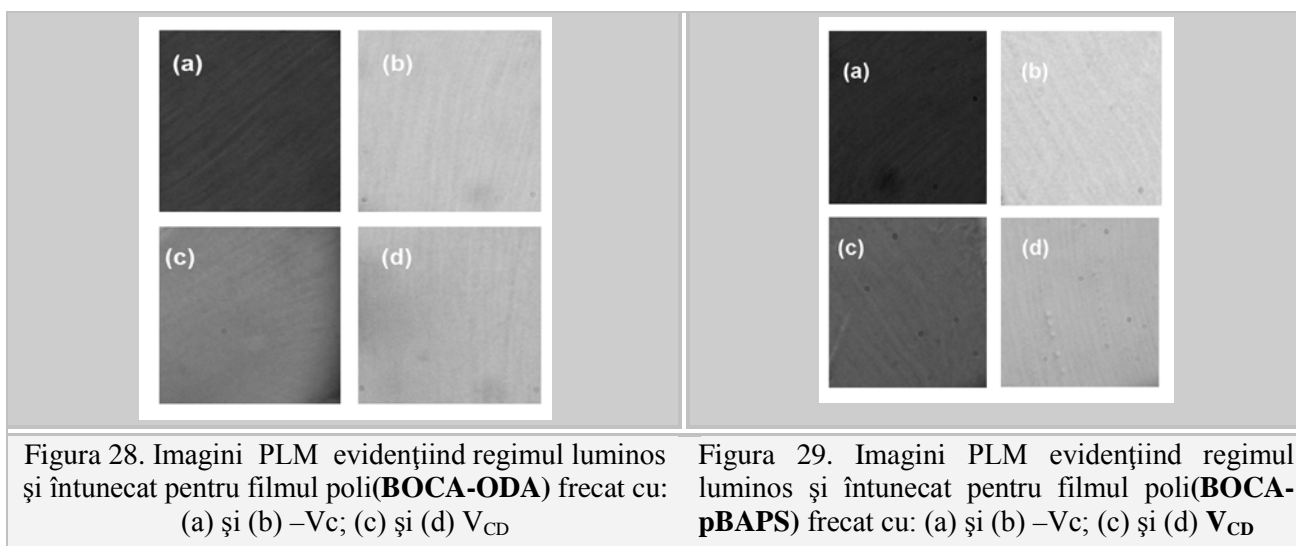
2.6. Testarea unor cristale lichide depuse pe filmele de hPI pentru aplicații ca straturi de aliniere

Mecanismul de orientare al moleculelor de CL la suprafața filmelor de PI reorganizate morfologic prin frecare, este puternic dependent de interacțiunile complexe polimer-CL care includ: interacțiuni van der Waals, interacțiuni de dipol, factori sterici, legături de hidrogen la suprafața filmului, compoziția chimică a celor două componente și topografia suprafeței.

Studiile de literatură propun două mecanisme de aliniere, care explică ancorarea moleculelor de CL: *conectarea la suprafața modificată a filmului a componentei orientaționale elastice a CL anizotrop; *interacțiuni la scurtă distanță între molecule care fixează CL la suprafața filmului.

Pentru filmele de PI în studiu, mecanismul de aliniere indus poate fi încadrat în prima categorie, fără a fi neglijate însă interacțiunile care au loc la interfață, între ciclul imidic și moleculele de CL [*N*-(4-metoxibenziliden)-4-butilanilină) – MBBA]. Grupările carbonil, mult mai polare comparativ cu legătura imidică C-N, alături de punțile eterice (din diamină) cu caracter parțial polar, pot interacționa cu moleculele de CL, având o contribuție pozitivă la aliniere. Moleculele MBBA sunt așadar, orientate la suprafața filmului de PI datorită unui efect cumulativ al interacțiunilor de tip dipol-dipol și legături de hidrogen.

Testarea linierii CL s-a realizat în lumină polarizată având două filtre de polarizare încrucișate, prin rotirea probei cu 360°, pentru a observa modificarea intensității luminoase. Pentru ambele filme de PI, au fost obținute, regiuni întunecate pentru o rotație față de planul luminii polarizate incidente de 0° și 90° (indicând o aliniere paralelă cu direcția de transmisie a polarizorului) și o iluminare maximă a câmpului vizual al microscopului sub un unghi de 45° și respectiv 135° (Figura 28, Figura 29).



Contrastul puternic dintre imaginile luminoase și întunecate indică o aliniere uniformă a CL. Filmele de PI frecate cu catifea artificială, V_{CD}, prezintă un contrast mai slab comparativ cu cele frecate cu catifea naturală, V_C, în acord cu imaginile AFM obținute pentru cele două probe și care arată o ușoară neuniformitate a suprafeței filmelor frecate cu V_{CD}. Gradul de aliniere, estimat prin compararea contrastului, a fost mai mare pentru **PI poli(BOCA-pBAPS)** frecată cu V_C.

Luând în considerare că filmele analizate sunt practic incolore, cu o transparență excelentă în lumină vizibilă, se poate concluziona că poliimida poli(BOCA-pBAPS) este un polimer foarte bun pentru utilizarea ca substrat de aliniere pentru CL.

Obiective și activități propuse pentru Etapa 2013

Obiectiv 3. Sinteza și caracterizarea unor copoliimide (CPI) solubile conținând diamine aliciclice (CHDA, DCHM)

Activități:	
3.1	Documentare științifică
3.2	Purificarea monomerilor și solvenților
3.2	Sinteza CPI solubile
3.3	Confirmarea structurii CPI prin analiza elementală, spectroscopie IR și ¹ H-NMR
3.5	Caracterizarea CPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice, proprietăți dielectrice (DMA), proprietăți dielectrice, investigarea morfologiei filmelor (AFM, EDAX)
3.6	Caracterizarea CPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice

Obiective și activități realizate - activitățile aferente etapei 2013 au fost realizate și sunt prezentate sintetic după cum urmează:

Obiectiv 3.

Sinteza și caracterizarea unor copoliimide (CPI) solubile conținând diamine aliciclice (CHDA, DCHM)

Activități

3.1. Documentare științifică

Premise științifice în baza analizei literaturii de specialitate:

Copoliimide parțial alifatic

Copolimerizarea este considerată cea mai permisivă și de succes metodă pentru schimbări sistematice efective în proprietățile polimerilor [61]. Combinarea prin *copolimerizare* de monomeri rigizi și flexibili (aromatici, aliciclici, alifatici) poate fi folosită pentru a controla proprietățile mecanice și termice ale unui polimer, conform cerințelor specifice aplicațiilor de înaltă performanță.

În general, CPI statistice sunt sintetizate prin copolimerizarea dintre o singură dianhidridă și două sau mai multe diamine, sau, de la singură diamină, și două sau mai multe dianhidride, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile și procesarea.

Introducerea în aceeași macromoleculă a mai multor diamine sau dianhidride diferite, crește solubilitatea poliimidei, atât ca rezultat al varietății structurale care induce modificările conformației polimerului, cât și al distrugerii regularității catenei polimere (polimer statistic). Controlul conformației se poate realiza prin utilizarea de monomeri cu arhitecturi diferite și proprietăți adecvate scopului urmărit.

Copoliimidele conținând grupări aliciclice și fluorurate pot constitui o cale alternativă pentru îmbunătățirea solubilității și procesabilității poliimidelor clasice. *Obținerea prin policondensare în soluție* a unor asemenea polimeri poate fi mai mult sau mai puțin dificilă [62].

În general:

- *copoliimidele pe bază de diaminele aliciclice* sunt dificil de obținut din cauza bazicității mari a acestora care determină formarea complexului de sare [63-65];

- *copoliimidele pe bază de dianhidride aliciclice* se obțin mai ușor, exemplu fiind dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), respectiv dianhidrida acidului biciclo [2,2,2]- octan - 2,3,5,6-tetracarboxilic care, în combinație cu diaminele aromatice, au o reactivitate mai mare decât anhidrida piromelitică (PMDA) [66].

Referitor la proprietățile poliimidelor, s-a observat că:

- introducerea de unități aliciclice în structură

* *crește solubilitatea* poliimidei în solvenți organici uzuali [60,61] și conduce la filme fără culoare [60,61]; din cauza absenței interacțiunilor intra-/inter moleculare sau a diminuării drastice a acestora [33];

* *menține stabilitatea termică* a poliimidei comparabilă cu a celor aromatice (deși temperatura inițială de degradare termică *scade ușor*) [69];

*menține temperatura de tranziție sticloasă, T_g , fără variații sistematice în raport cu PI aromatice

* scade constanta dielectrică prin creșterea caracterului alifatic, datorită hidrofobității grupărilor aliciclice a polarității scăzute a acestora și, respectiv, inducerii unui efect de diluție al grupărilor polare [33, 70];

* îmbunătățește permeabilitatea și selectivitatea filmelor [71,72]

- introducerea de unitati fluorurate în structură - puntea 6F, substituienții trifluorometil, etc.

* îmbunătățește solubilitatea

* crește transparența,

* scade constanta dielectrică [66] datorită reducerii interacțiunilor dintre lanțuri prin împiedicări sterice [74].

3.2. Purificarea monomerilor și solvenților

Copoliimidele sintetizate în această etapă sunt polimeri parțial alifatici *derivați de la perechi de dianhidride și diamine de tip aliciclic și aromatic*. Purificarea materialelor utilizate pentru sinteze s-a realizat prin diferite metode, prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9. Materiale utilizate în sinteza copoliimidelor propuse și metodele de purificare

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
N-metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscare pe CaH_2 și distilare în vacuum la 10mmHg
dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic	Aldrich	BOCA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 248 °C
dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică	Aldrich	6FDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 244 °C
dianhidrida acidului 4,4'-bifeniltetracarboxilic	Aldrich	BPDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 301 °C
4,4'-oxidianilina	Aldrich	ODA	recristalizare din etanol; p.t. = 189 °C
trans-1,4-ciclohexan-diamina	Aldrich	CHDA	recristalizare din n-hexan, p.t. = 70 °C
4,4'-metilenebis(ciclohexilamine)	Aldrich	DCHM	recristalizare din n-hexan, p.t. = 45 – 46 °C

3.3. Sinteza CPI solubile

În această etapă se propune modificarea structurală a lanțului polimeric pentru a obține **CPI** solubile și transparente.

S-a realizat: sinteza a patru copoliimide parțial aliciclice, **CPI1- CPI4** conținând drept monomeri aliciclici dianhidrida **BOCA** și diamina **CHDA** sau **DCHM**.

Structura chimică generală a **CPI** sintetizate, structura chimică a monomerilor și acronimul acestora sunt prezentate în Figura 30.

Copolimerii au fost obținuți prin reacția de policondensarea a patru monomeri (cantități echimoleculare de diamină și dianhidridă) în condiții anhidre, utilizând NMP ca solvent.

Reacția a decurs în două trepte, cu formarea acidului poliamic (PAA) în prima etapă și imidizarea termică în soluție a PAA la forma de CPI (8h la 195 °C), în a doua etapă.

Strategia de sinteză anticipează un synergism între efectele induse de:

*metoda de sinteză

- copolimerizare de monomeri rigizi și flexibili - pentru a perturba simetria și regularitatea catenei polimere și a controla proprietățile termice și mecanice ale PI [75];

și

*modificările structurale ale catenei de bază prin

- încorporarea de monomeri aliciclici

* **BOCA** (moleculă rigidă și simetrică) pentru a crește solubilitatea (prin inducere de interacțiuni slabe polimer-polimer) și a conserva stabilitatea termică (datorită legăturii multiple din structura aliciclică);

* **CHDA**- structură izomeră - care să denatureze liniaritatea lanțului, să mărească distanța dintre lanțuri, să reducă energia necesară pentru rotație, să micșoreze temperatura de înmuiere și/sau T_m/T_g , și să crească puterea de penetrare a solventului în polimer [76];

* **DCHM**- moleculă mare, simetrică și flexibilă

- încorporarea de structuri cu grupe voluminoase și legături flexibile (-O-, -C(CF₃)₂ -)

care introduc în lanțul polimeric "îndoituri" ce micșorează rigiditatea, inhibă împachetarea, reduc interacțiunile intermoleculare, slăbesc intensitatea culorii galbene și cresc solubilitatea [77];

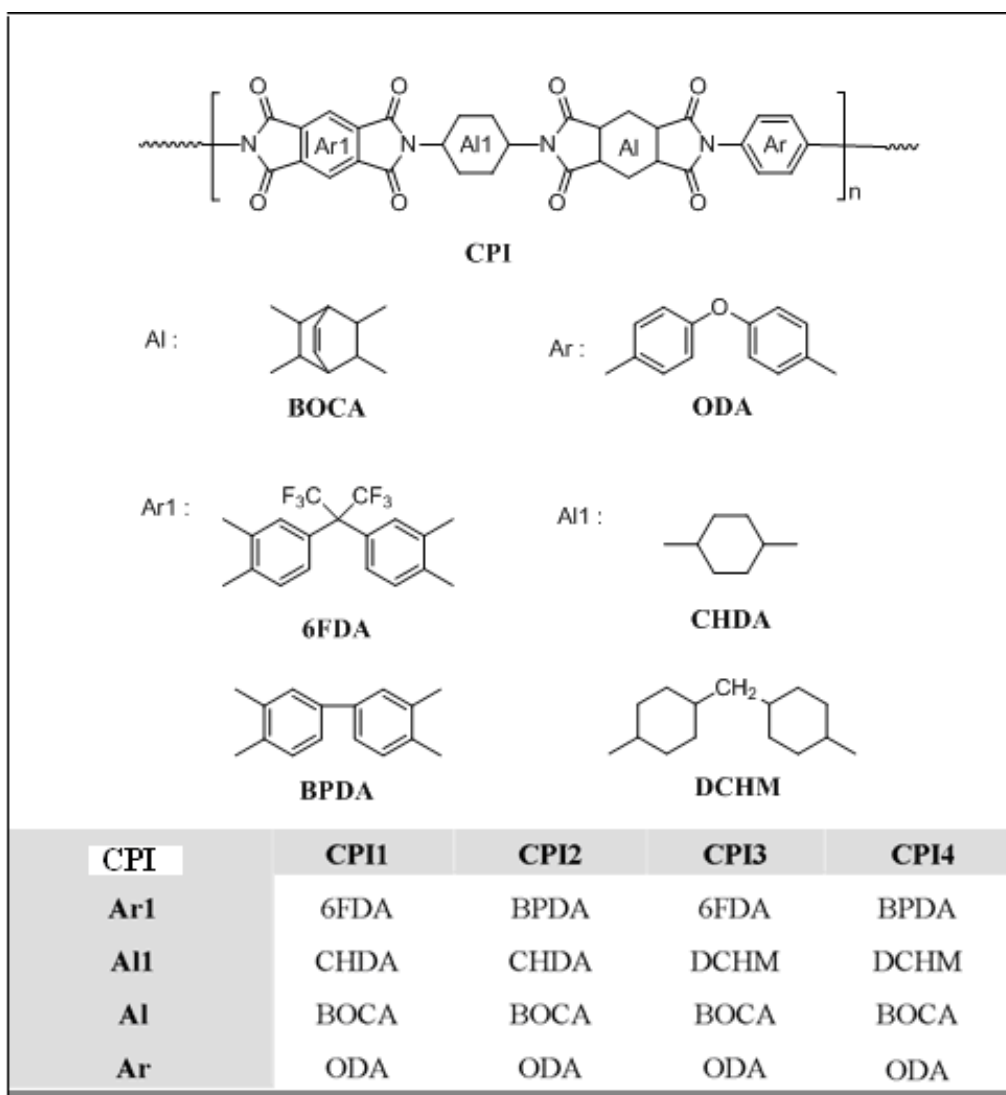


Figura 30. Structura chimică și acronimul poliimididelor sintetizate și a monomerilor utilizați

3.4. Confirmarea structurii CPI prin analiză elementală, spectroscopie IR și $^1\text{H-NMR}$

Structurile copoliimididelor sintetizate au fost confirmate prin spectroscopie IR și $^1\text{H-NMR}$.

Spectrele IR ale celor patru polimeri arată

* **prezența** picurilor de absorbție caracteristice pentru :

structura imidică la aprox. 1774cm^{-1} și 1710cm^{-1} (asociate vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale C=O imidic), la aprox. 1380cm^{-1} (asociate vibrației de întindere C–N în ciclul imidic) și aprox. 740cm^{-1} (asociate cu vibrația de deformare a ciclului imidic);

structura aromatică la aprox. 1501cm^{-1} (pic atribuibil legăturii =CH din nucleul benzenic) și la aprox. 3053cm^{-1} ;

structura alifatică (CPI1-CPI4) la $2925\text{--}2854\text{cm}^{-1}$ (asociate grupărilor alifactice din secvențele de DODCA și BOCA);

punțile eterice la aprox 1238cm^{-1} (pic asociat cu – O– aromatic);

puntea 6F la aprox 1185cm^{-1} (CPI1, CPI3)

***absența** picurilor de la aprox. $3350\text{--}3450\text{cm}^{-1}$ (bandă largă, asociată cu gruparea NH din legătura amidică) și respectiv $1650\text{--}1660\text{cm}^{-1}$ (pic îngust, asociat cu gruparea C=O în legătura amidică) semnificând desăvârșirea reacției de imidizare termică a intermediarului PAA în structura finală de PI și implicit, succesul sintezelor realizate.

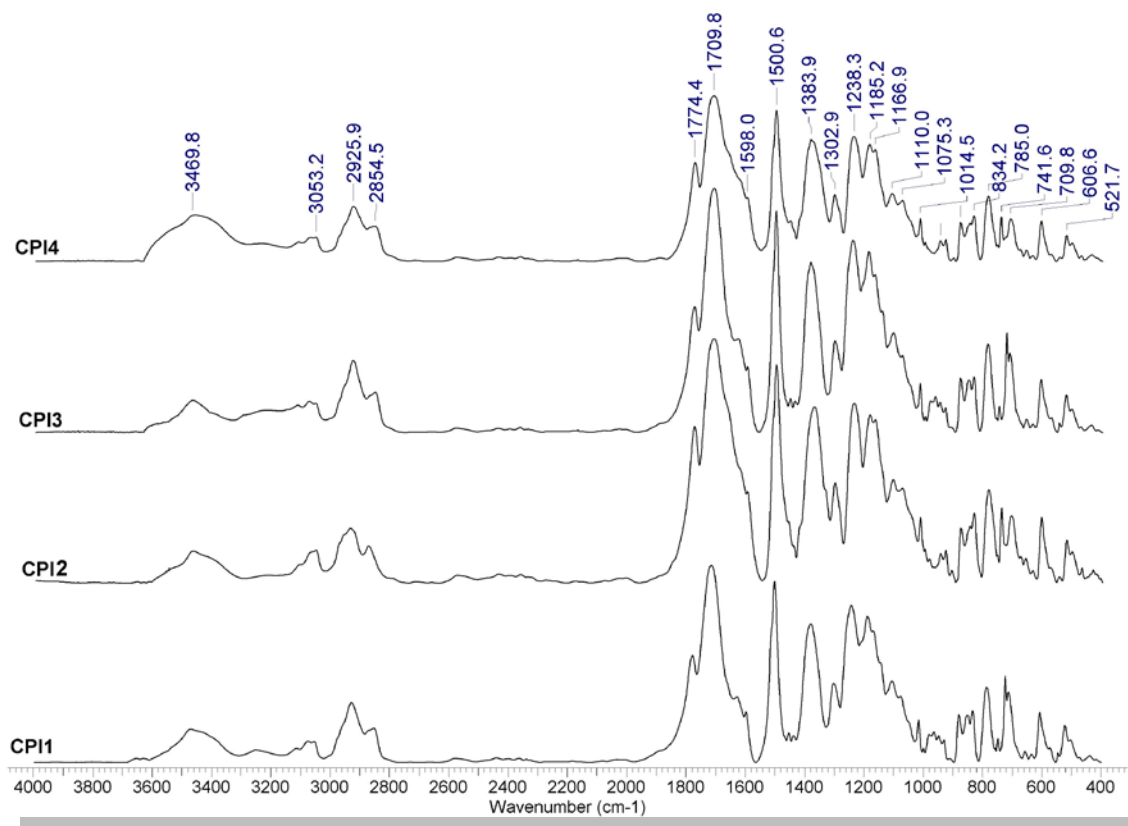


Figura 31. Spectrele IR ale copoliimididelor CPI1-CPI4

Spectrele $^1\text{H-NMR}$ ale copoliimididelor rezultate confirmă că:

- toți protonii din structurile sintetizate sunt atribuiți în mod corespunzător;
- nu există protoni amidici sau acizi, fapt care demonstrează imidizarea completă;
- protonii aromatici prezintă cel mai îndepărtat semnal față de semnalul standard din spectre;
- protonii vinilici (legătura dublă din secvența BOCA) prezintă al doilea semnal mai îndepărtat față de semnalul standard în spectre;

- ceilalți protoni alifatici - metilenici și metinici - (din secvența structurală BOCA și respectiv fragmentele diaminice CHDA sau DCHM) prezintă valori ale deplasărilor chimice δ (ppm) specifice în acord cu poziția anticipată pentru structurile propuse.

Figura 32-Figura 35 prezintă spectrele ^1H -RMN ale copolimerilor obținuți.

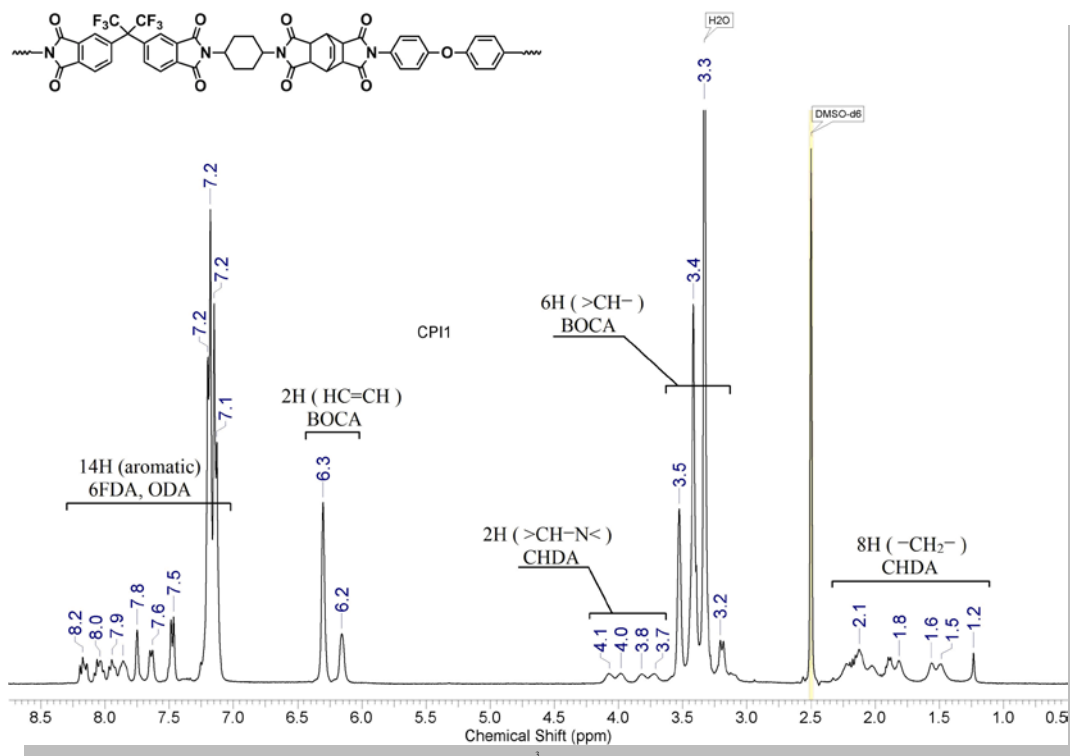


Figura 32. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **CPI1**

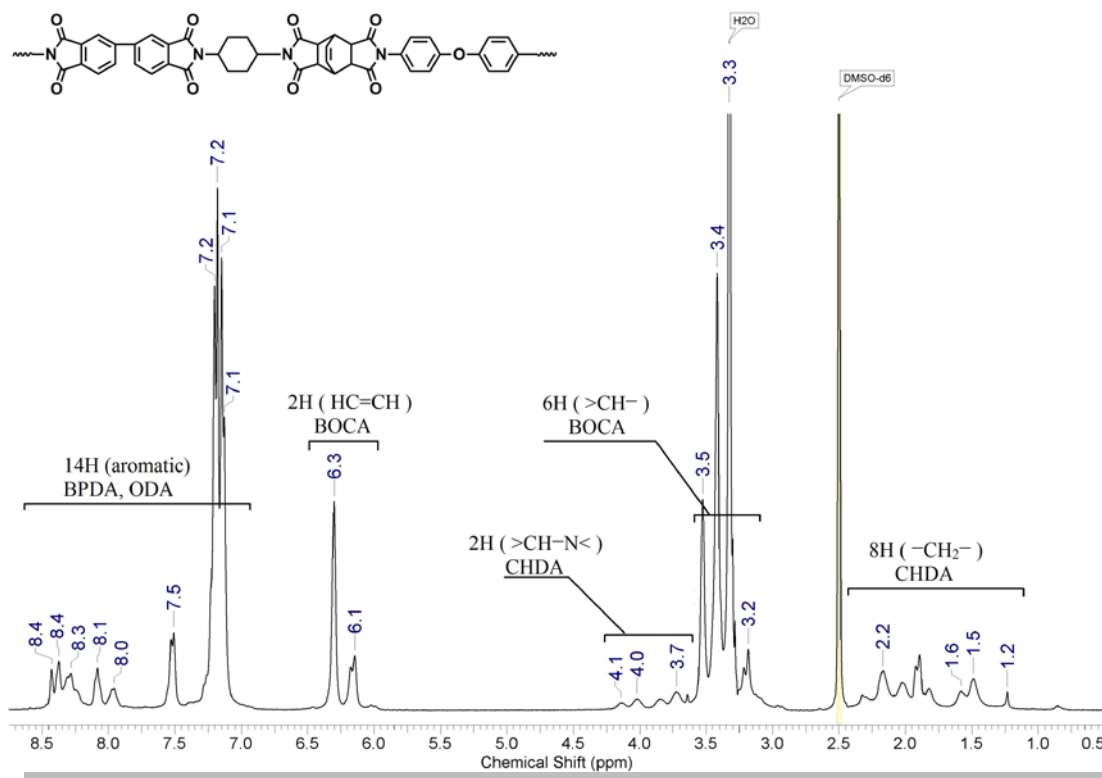


Figura 33. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **CPI2**

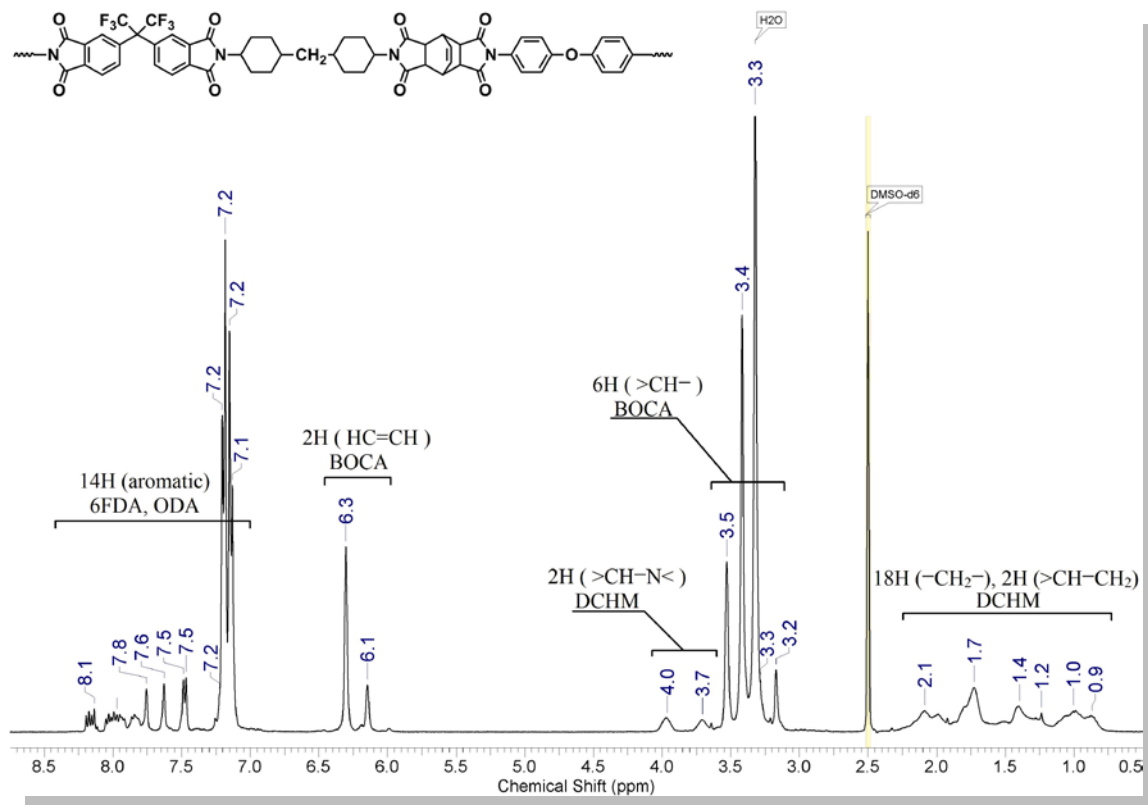


Figura 34. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **CPI3**

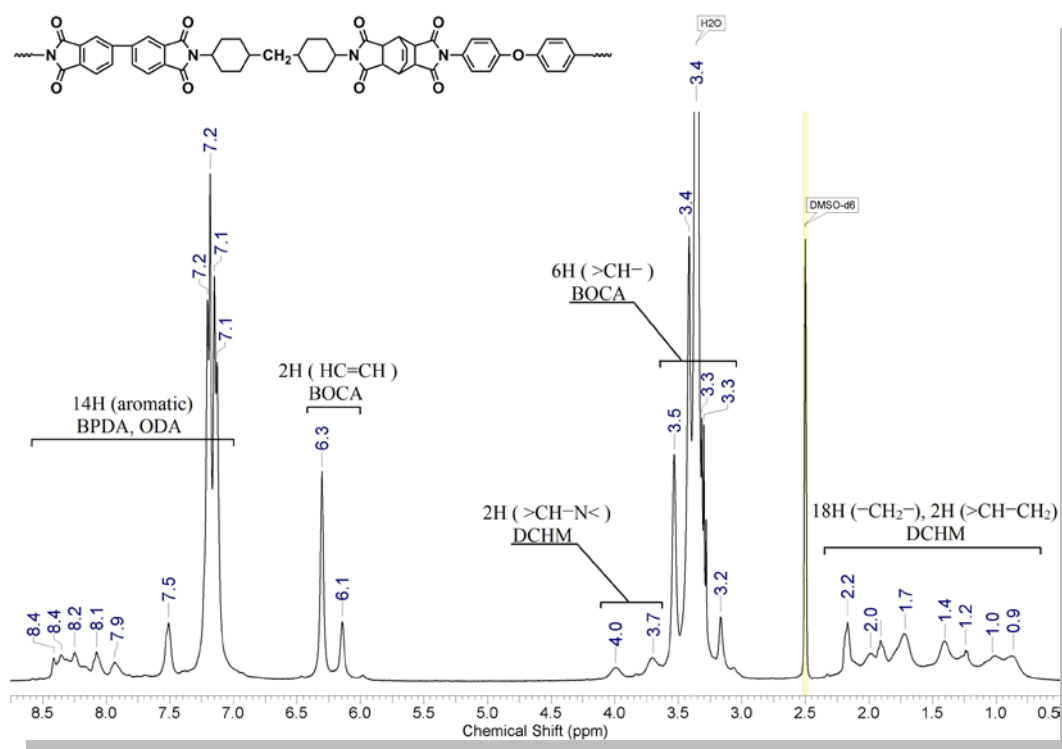


Figura 35. Spectrul ^1H -RMN al polimerului **CPI4**

Rezultatele expuse arată că polimerii propuși, **CPI1-CPI4**, au fost sintetizați, iar structurile estimate, confirmate prin spectroscopie IR și ^1H -RMN.

Polimerii obținuți prezintă o solubilitate foarte bună în solvenți aprotici dipolari ca și abilitatea de a forma filme.

Solubilitatea acestor polimeri trebuie asociată cu prezența legăturilor flexibile în catena de bază (puntea eterică din ODA), grupările non-coplanare (gruparea biciclică din BOCA) și legăturile de tip nod (puntea 6F), factori care reduc gradul de interacțiune al lanțurilor polimere ca și rigiditatea lor

Flexibilitatea lanțului promovată de legăturile flexibile cu o mai mare libertate de rotație, scade împachetarea strânsă a polimerului prin scăderea energiei interne de rotație (entropia) [71]. Astfel, poate avea loc o difuzie mai ușoară a solventului între macromoleculele de polimer, rezultând o creștere a solubilității.

Obținerea filmelor de copoliimidă

Filmele de CPI au fost preparate prin turnarea soluției polimere în NMP pe substrat de sticlă. Filmele au fost plasate într-un cuptor preîncălzit la 80°C pentru a îndepărta cea mai mare parte a solventului, după care s-au încălzit la 100 °C, 150 °C și respectiv 200 °C timp de 1 h la fiecare temperatură. Probele rezultate au fost uscate la 120 °C și vid timp de 24 h. Grosimea filmelor obținute a fost de aproximativ 40 μm.

3.5. Caracterizarea CPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, investigarea morfologiei filmelor (AFM, EDAX)

Stabilitatea termică a polimerilor a fost evaluată prin analiza termogravimetrică (TGA) și calorimetrie diferențială (DSC).

Curbele termogravimetrice (TG) și derivata curbelor termogravimetrice (DTG) au arătat că temperatura la care polimerii prezintă o pierdere în greutate de 10 % variază în intervalul de 375 - 430 °C, iar primul maxim al temperaturii de descompunere este în intervalul de 435 - 475 °C, confirmând faptul că structurile aliciclice reprezintă un factor de echilibru în conservarea proprietăților superioare ale poliimidelor.

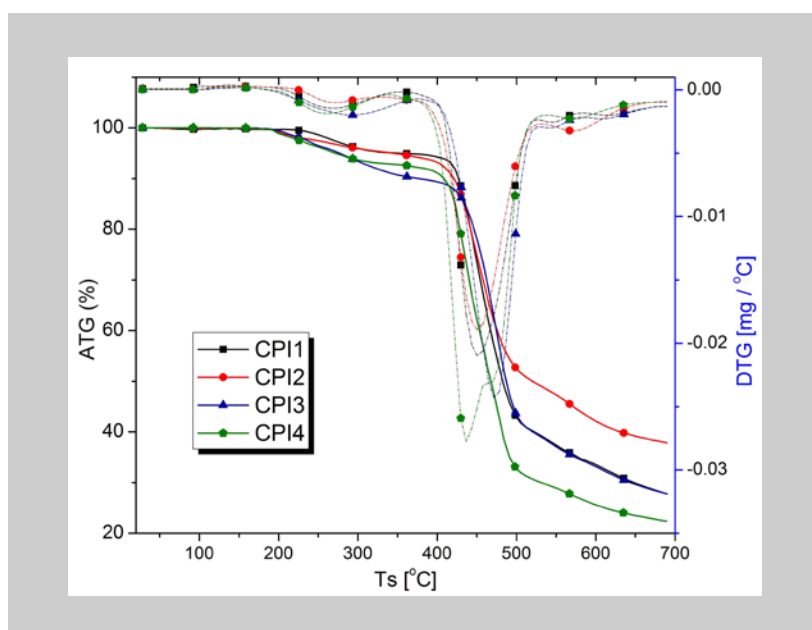


Figura 36. Curbele de degradare termică ale polimerilor CPI1-CPI4

Datele de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) au fost folosite pentru a determina temperatura de tranziție vitrosă, T_g, a polimerilor sintetizați, prin monitorizarea capacității de încălzire în funcție de temperatură. T_g este o tranziție endotermă de ordin doi (secundară), și este considerată ca temperatura la care un polimer suferă o mișcare segmentală cooperativă extinsă de-a lungul catenei de bază.

Polimerii sintetizați prezintă temperaturi de tranziție vitrosă între 308 °C ÷ 326 °C, în funcție de structurile lor chimice (Figura 37). Aceste rezultate trebuie raportate la faptul că, dacă legăturile flexibile reduc energia de rotație internă și scad T_g [78], diferitele interacțiuni intra- și intermoleculare, inclusiv punți de hidrogen, forțe electrostatice și ionice, împachetarea eficientă a lanțului ca și rigiditatea acestuia afectează tranziția sticloasă.

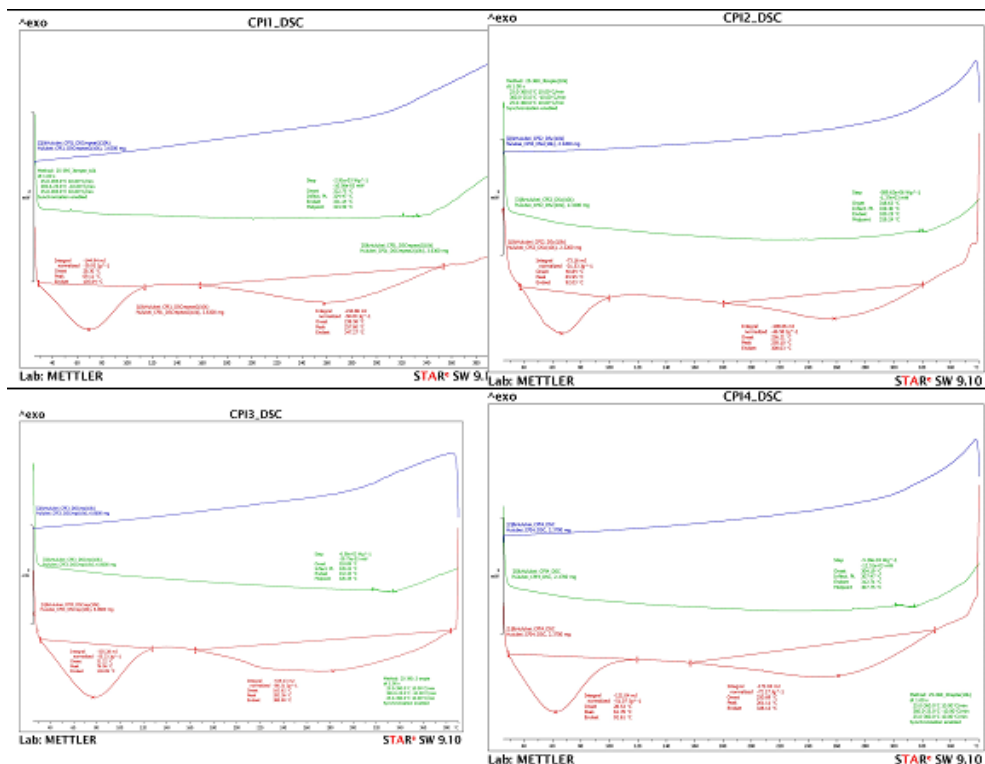


Figura 37. Curbele DSC ale polimerilor **CPI1-CPI4**

Proprietăți dinamo-mecanice a filmului de **CPI2** - Figura 38 - a pus în evidență cele trei tipuri de relaxări, respectiv relaxările γ și β , corespunzătoare relaxărilor la temperaturi mai mici decât temperatura de tranziție sticloasa, precum și relaxarea α , ce corespunde temperaturii de tranziție sticloasa. Aceste relaxări sunt asociate creșterii mobilității diferitelor segmente de lanț odată cu creșterea temperaturii.

Modulul mecanic E' , corespunzător modului elastic, are valori mari, de peste 10^9 Pa, acesta scăzând relativ puțin cu creșterea temperaturii. Aceasta comportare este caracteristica materialelor rigide.

Reprezentând valoarea factorului de pierdere $\tan\delta = E''/E'$ pe întregul domeniu de temperatură, se observă apariția relaxărilor γ și β . Astfel, la temperaturi foarte scăzute, mobilitatea lanțului macromolecular este mică, atomii vibrând doar în jurul poziției de echilibru. Odată cu creșterea temperaturii, la -110 °C apare o relaxare γ , relaxare ce poate fi pusă pe seama eliberării moleculelor de apă reținute în interiorul filmului de copoliimidă și care interacționează cu grupările polare prezente pe lanțul polimeric [82]. De asemenea, relaxarea γ ce apare în jurul temperaturii de -100 °C poate fi asociată și cu oscilarea grupării fenoxi provenită de la secvența de diamină aromatică.

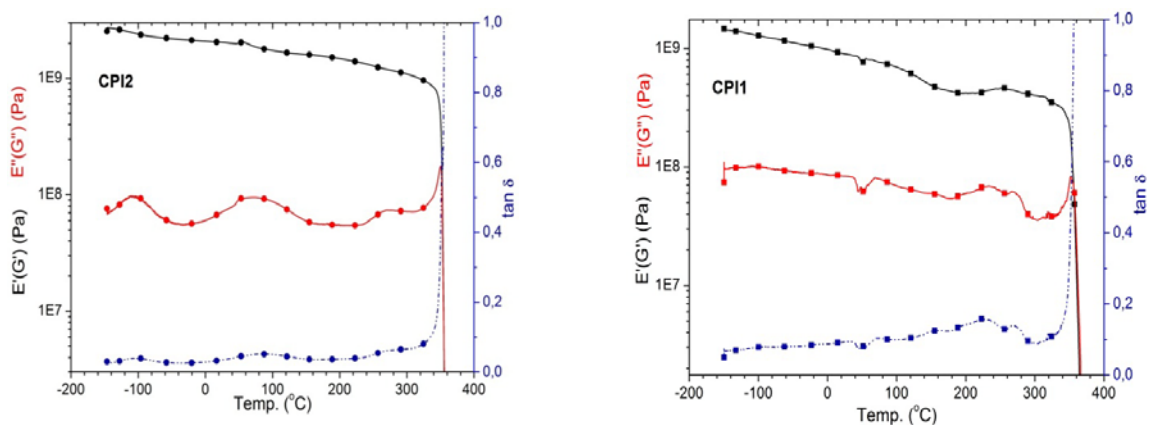


Figura 38. Variația E' , E'' și $\tan\delta$ cu temperatura pentru filmele **CPI1**, **CPI2**

La temperaturi mai mari decât temperatura camerei apar relaxările β , ce sunt asociate cu mobilitatea segmentelor de lanț datorate rotirii acestora în jurul legăturilor flexibile. Astfel, la 80 °C apare o prima relaxare β , atribuită eliberării moleculelor polare - apa. La temperaturi mai mari, apropiate de temperatura de tranziție sticloasă, se observă o a doua relaxare β , de intensitate mai mică, datorate oscilației grupării biciclo-provenita de la dianhidrida BOCA.

Crescând temperatura la valori de peste 300 °C, E' și E'' scad brusc, respectiv $\tan\delta$ crește, începând cu 344 °C, temperatura ce corespunde tranziției sticloase.

O comportare asemănătoare a fost observată și pentru copoliimida **CPI1**. În acest caz însă, datorită volumului mai mare al lanțului macromolecular și a împachetării mai slabe a acestuia, proprietăți induse de prezenta grupelor hexafluor-izopropiliden, panta modulului elastic E' este mai abruptă, valoarea acestei energii fiind mai mică.

Din reprezentarea $\tan\delta$ funcție de temperatură, se observă că tranziția γ din jurul temperaturii de -100 °C este foarte slabă, ceea ce conduce la concluzia că, în acest caz, cantitatea de apă reținută în interiorul filmului este mai mică. Relaxarea γ ce apare la temperatura de -100 °C poate fi pusă exclusiv pe seama oscilării grupărilor fenoxi provenite de la diamina cu structură aromatică.

În apropierea temperaturii de 80 °C apare, ca și în cazul copoliimidei **CPI2**, o primă relaxare β , de intensitate mică, indusă de eliberarea moleculelor polare ce interacționează cu grupările polare din lanțul macromolecular. Intensitatea mai mică a acestei relaxări, comparativ cu **CPI2**, poate fi pusă pe cantității mai mici de apă reținută în interiorul filmului. Mai mult, cu creșterea temperaturii mai pot fi observate încă trei relaxări de tip β . Astfel, cele de la 155 °C și 225 °C pot fi atribuite mișcărilor de oscilație și de rotație induse de gruparea hexafluoro-izopropilidenică, în vreme ce relaxarea β observată la 280 °C, este asociată cu mișcarea de oscilație a structurii rigide biciclo- provenită de la BOCA.

Ca și în cazul **CPI2**, relaxarea α apare odată cu continuarea creșterii temperaturii, la 340 °C, la această temperatură polimerul înmuindu-se, trecând în starea vâsco-elastică.

Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă, $\varepsilon^ = \varepsilon' + i\varepsilon''$, unde ε' este permitivitatea sau constanta dielectrică și partea imaginară ε'' reprezintă pierderea dielectrică, au fost efectuate pe domenii extinse de temperatură, de la -120 la +250 °C, și frecvență, de la 1 Hz la 10⁶ Hz, cu ajutorul Spectrometrului Dielectric Novontrol Concept 40 (Germania). Testele au fost efectuate pe copolimerii obținuți sub formă de filme relativ subțiri, de aproximativ 40 μ m, poziționați între doi electrozi circulari de alamă cu suprafața aurită, electrozul superior având diametrul de 20 mm.*

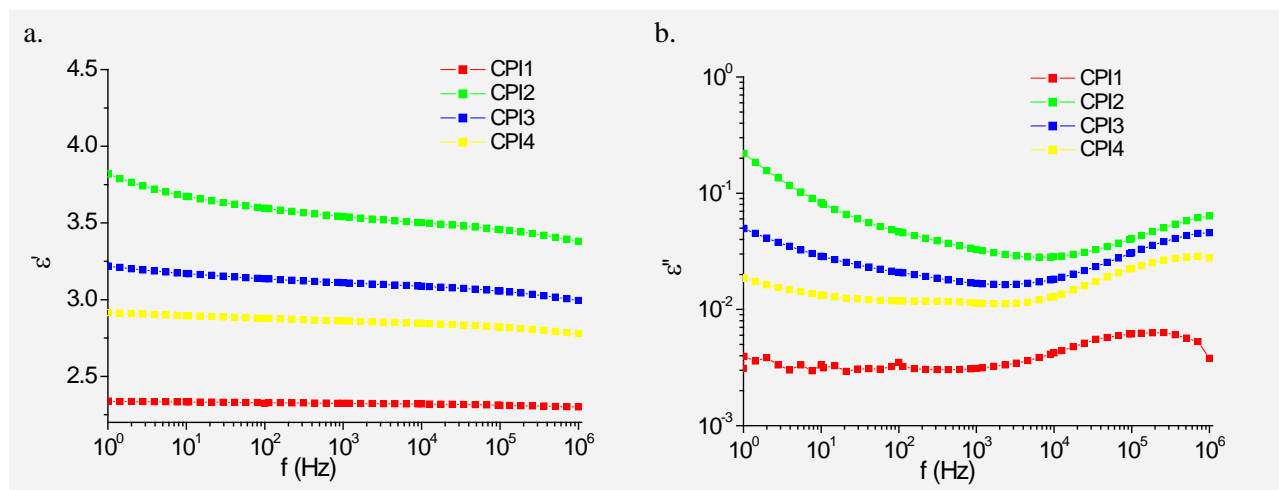


Figura 39. Variația cu frecvența a permitivității (a) și a pierderii dielectrice (b) la 25 °C

Valorile constantei dielectrice la temperatura camerei sunt, pentru toți copolimerii, mai mici de 4, fiind comparabile pentru polimerul **CPI2** și mai mici pentru ceilalți polimeri, cu ale PI comerciale Kapton ($\varepsilon'_{\text{Kapton}} = 2.69-2.90$) [79].

O explicație a acestor observații o reprezintă prezența grupărilor cu polarizabilitate scăzută, cele aliciclice și respectiv cele hexafluoroizopropilidenice. Deși fluorul este cel mai electronegativ element, prezența celor două grupe simetrice trifluorometil (CF_3) conduce la anularea momentului de dipol total al grupării. Pe de alta parte, alături de grupările aliciclice, această grupare voluminoasă induce creșterea volumului liber, fapt

ce determină scăderea constantei dielectrice prin creșterea efectului de diluare a numărului de grupări polarizabile din unitatea de volum [80].

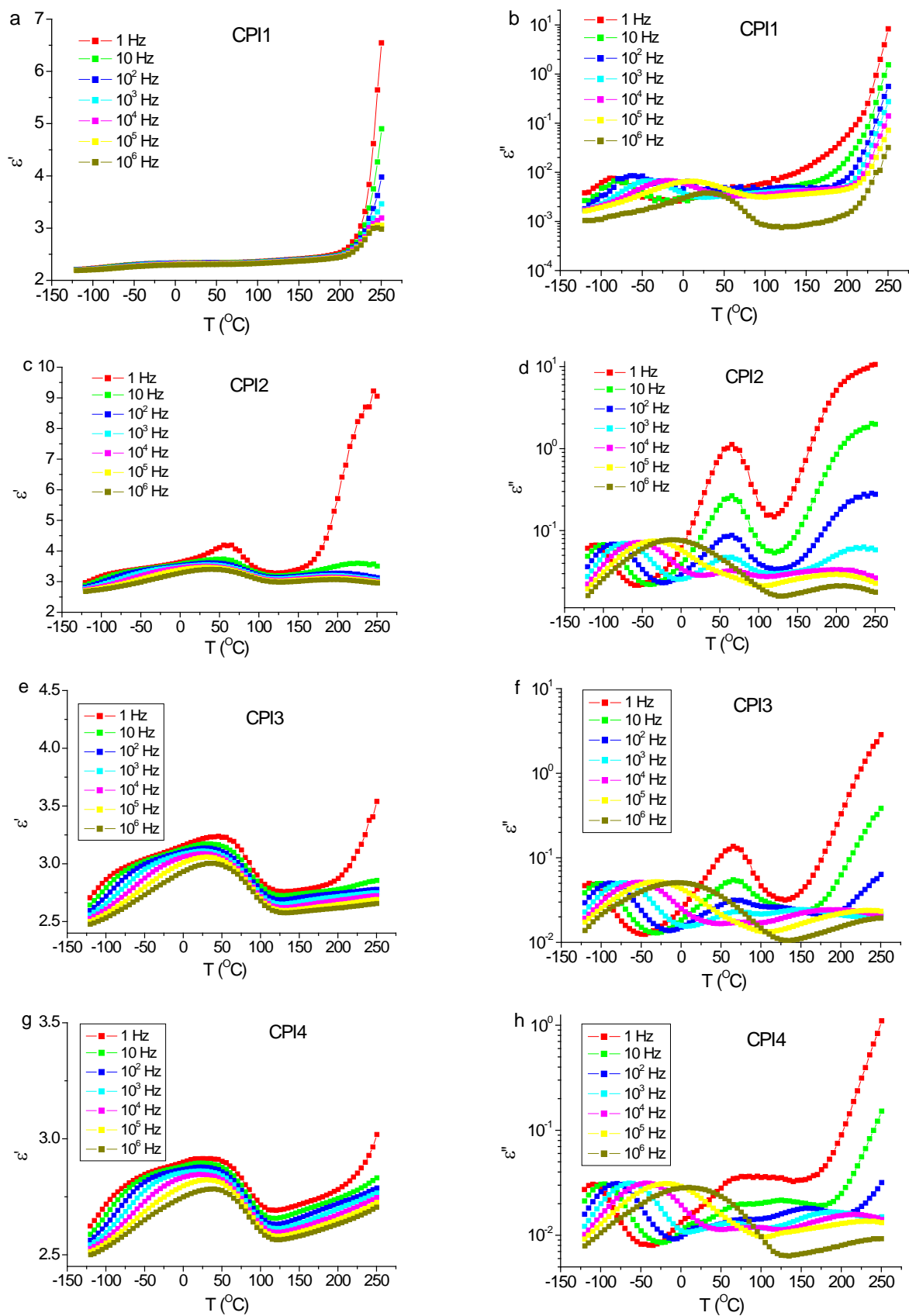


Figura 40. Variația permitivității și a pierderii dielectrice cu temperatura la câteva frecvențe pentru copolimidele investigate

În cazul polimerilor **CPI2** și **CPI1**, pentru care compoziția chimică diferă prin dianhidrida aromatică utilizată, valoarea mai mică a constantei dielectrice pentru **CPI1** poate fi explicată printr-un volum liber mai mare a structurii macromoleculare indus de prezența dianhidridei 6FDA, comparativ cu **CPI2** care conține secvențe de la dianhidrida BPDA cu moment dipolar mai mare și volum mai mic.

În cazul polimerilor **CPI1** și **CPI3**, pentru care compoziția chimică diferă doar prin diamina aliciclică utilizată, valoarea mai mare a constantei dielectrice pentru **CPI3**, poate fi asociată cu o împachetare mai eficientă a acestui polimer, datorită unei mobilități suplimentare a catenei polimere, indusă de secvența de legătură metilenică din diamina DCHM, diamină cu moleculă mare comparativ cu diamina rigidă CHDA din **CPI1**.

Odată cu creșterea frecvenței se observă o ușoară scădere a permitivității, datorită fenomenelor de polarizare, în domeniul investigat fiind vorba de polarizarea dipolară, deoarece, pe măsura creșterii frecvenței, dipolii moleculari nu au suficient timp pentru a se orienta pe direcția câmpului electric aplicat. În ceea ce privește pierderile dielectrice, valorile lor sunt mai mici decât 10^{-1} , la 25 °C, cu excepția **CPI2**.

Se poate observa din variația cu temperatura (Figura 40) că aceste valori scăzute se mențin până la temperaturi de aproximativ +150 °C pentru **CPI2** și **CPI3**, și respectiv, +200 °C pentru **CPI1** și **CPI4**.

Această proprietate permite utilizarea copoliimidelor prezentate ca dielectrice foarte buni până la temperaturi relativ mari, în acord cu premisele cercetării care fundamentează prezenta cercetare.

La temperaturi mai mari are loc o creștere atât a permitivității cât și a pierderilor dielectrice, ca urmare a mobilității crescute a purtătorilor de sarcină electrică..

Măsurătorile de spectroscopie dielectrică cu variația temperaturii și a frecvenței, au evidențiat două procese de relaxare dipolară date de creșterea mobilității lanțului polimeric la creșterea temperaturii:

- *relaxarea γ* , care apare la temperaturi negative și este corelată în literatură cu mișcările grupelor fenil [81] dar și cu prezența apei absorbite[82] și

- *relaxarea β* , vizibilă în acest caz la temperaturi mai mari decât 100 °C și doar pentru frecvențele mai mari de 1 kHz și care cuprind porțiuni mai mari din unitatea repetitivă ce efectuează o mișcare corelată [83-85] Caracteristica proceselor de relaxare dielectrică este deplasarea acestora la temperaturi mai mari odată cu creșterea frecvenței. Ca urmare, procesul ce apare cu un maxim în jurul temperaturii de 60 °C și a cărui poziție este independentă de frecvență, este corelat cu eliminarea de molecule polare, cum este apa [80] .

Acest proces suprapune relaxarea β la frecvențele joase (Figura 40).

Transparența poliimidelor în domeniul vizibil a fost asociată conform datelor din literatură cu caracteristicile electronice ale monomerilor utilizați în sinteză [86-88] și, implicit, cu tăria complexului cu transfer de sarcină (CTC) indus de interacțiunile intra- și intermoleculare, interacțiuni de electroni π care se transferă în lanțul polimeric de la secvența de diamină electrono – donoare, la fragmentul de dianhidridă electrono – acceptor.

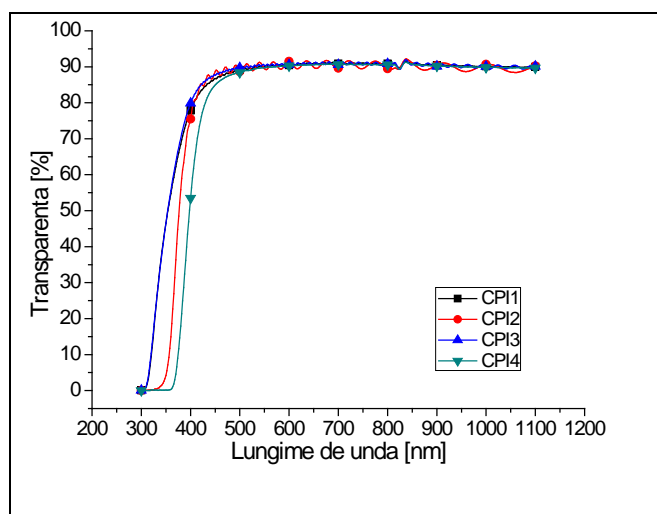


Figura 41. Transparența copoliimidelor **CPI1-CPI4**

Includerea [89] de grupări aliciclice, non-coplanare (derivate de la BOCA, CHDA, DCHM), respectiv cele având caracter puternic electronegativ (CF_3), în proiecția moleculară a copoliimidelor sintetizate, a condus la:





- o limitare a mobilității conformaționale inter- catenare și implicit la o diminuare a CTC;
- reducerea culorii filmelor polimere aproape spre incolor;
- creșterea transparenței filmelor;
- scăderea indicelui de refracție (n) și pierderi optice;
- scăderea valorii constantei dielectrice (ϵ)

Polimerii prezintă o transparență cu o transmitanță mai mare decât 85% at 400 nm

Lungimea de undă limită la care factorul de transmisie este mai mică de 1 % este de 310 nm pentru **CPI1**, 338 nm pentru **CPI2**, 310 nm pentru **CPI3** și 364 nm pentru **CPI4**.

Tabelul 10 prezintă câteva caracteristici ale celor două tipuri de filme obținute: prin spin coating și respectiv prin turnare pe substrat de sticlă din soluțiile copoliimidelor în NMP.

Tabelul 10. Unele caracteristici optice ale filmelor de copoliimide

Cod	Filme obținute prin spin coating			Filme obținute prin turnare din soluția de CPI	
	Grosime film (nm)	n	$\epsilon = n^2$	Caracteristici film /Grosime ~ 40 μm	
CPI1	25.20	1.666	2.77	Galben deschis, foarte flexibil transparent și rezistent la multiple îndoiri și muchieri	
CPI2	22.24	1.839	3.38	Ușor fumuriu spre incolor, transparent, foarte flexibil	
CPI3	39.90	1.673	2.78	Galben deschis, transparent, foarte flexibil și rezistent	
CPI4	27.02	1.800	3.24	Ușor gălbui, aproape incolor, Transparent, foarte flexibil și rezistent	

Morfologia suprafețelor filmelor de copoliimidă a fost investigată prin microscopie de forță atomică (AFM). Scanările s-au realizat la temperatura camerei, pe arii multiple, pornind de la $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, până la $500 \times 500 \text{nm}^2$, alegându-se imagini reprezentative cu lungimea scanării de $2 \mu\text{m}$, deoarece formațiunile morfologice au fost mai ușor de identificat pe aceasta suprafață. S-a utilizat un cantilever de tip NSG03, cu frecvența de rezonanță de 107 kHz, în modul contact intermitent moderat, forța de apăsare a cantileverului fiind astfel setată încât să fie suficient de mare pentru a explora formațiunile de suprafață, dar destul de mică pentru a evita degradarea probelor.

În Figura 42 sunt reprezentate imaginile topografice bidimensionale și respectiv profilele secțiunilor transversale obținute de-a lungul liniei indicate pentru copoliimidele **CPI1** (a, a'), **CPI2** (b, b'), **CPI3** (c, c') și **CPI4** (d, d'). Din datele AFM tridimensionale s-au calculat parametrii de rugozitate și anume: înălțimea maximă (S_y), rugozitatea medie patratică (S_q) și entropia morfologiei (S_{ent}), prezentate în tabelul 11.

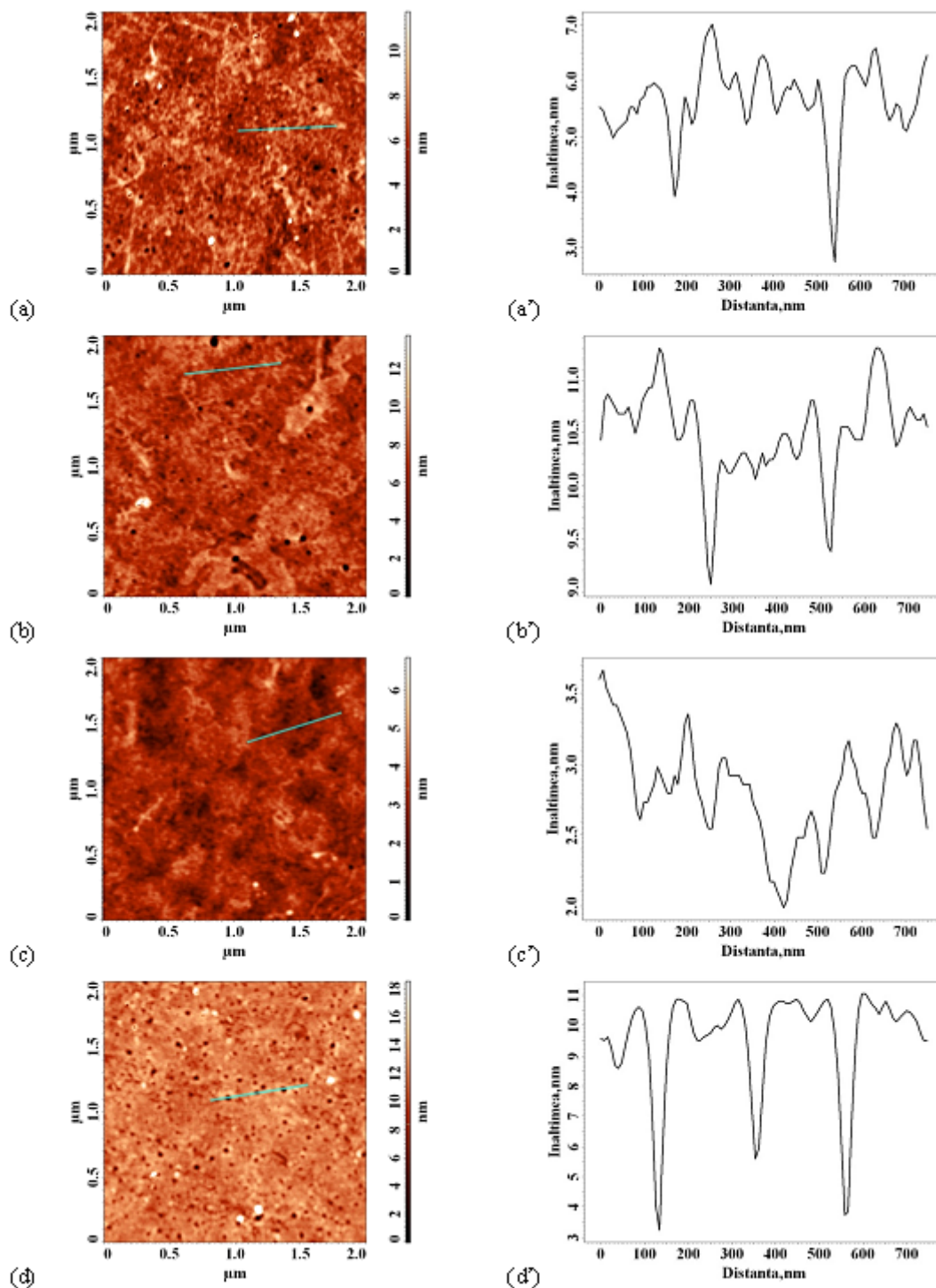


Figura 42. Imaginile topografice AFM și profilele secțiunilor transversale corespunzătoare obținute pentru copoliimidele **CPI1** (a, a'), **CPI2** (b, b'), **CPI3** (c, c') și **CPI4** (d, d')

Investigațiile au demonstrat în primul rând faptul ca filmele obținute din copoliimidele amintite sunt toate de bună calitate, uniforme și foarte netede, rugozitatea lor medie patratică având valori sub 1 nm. Pe suprafața acestora se poate observa existența unor pori, de dimensiuni nanometrice, a căror număr variază de la o probă la alta, în funcție de structura copoliimidelor, conform Tabelul 12.

Tabelul 11. Parametrii de rugozitate calculați pentru imaginile AFM ale copoliimidelor **CPI1**, **CPI2**, **CPI3** și **CPI4**

Proba	Inaltimea maximă, S_y (nm)	Rugozitatea medie patratică, S_q (nm)	Entropia morfologiei S_{ent}
CPI1	11,7	0,4	4,79
CPI2	13,7	0,5	4,89
CPI3	6,8	0,6	5,29
CPI4	18,5	0,7	5,32

Analizând imaginile topografice și profilele înălțimilor corespunzătoare celor patru probe luate în discuție și ținând cont că BOCA-ODA este un segment comun pentru toate copoliimidele, s-a constatat că probele ce conțin în compoziția lor BPDA au o capacitate mai mare de a forma pori bine evidențiați. Este posibil ca prin structura sa, această dianhidridă să inducă o rigiditate suplimentară catenei de bază a copoliimidelor determinând o conformație macromoleculară capabilă de a genera porozitate intrinsecă (Tabelul 11 și tabelul 12).

Tabelul 12. Caracteristicile nanoporilor evaluate din imaginile AFM obținute pentru copoliimidele **CPI1**, **CPI2**, **CPI3** și **CPI4**

Proba	Diametrul mediu, (nm)	Adancimea medie, (nm)	Densitatea porilor, (pori/ μm^2)
CPI1	30±8	6±0,6	14
CPI2	47±8	10±2	33
CPI3	30±6	5±0,6	20
CPI4	39±16	12±3	63

3.6. Caracterizarea CPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice

Studiile reologice [90] au urmărit modificarea proprietăților de viscoelasticitate ale copoliimidelor CPI1÷CPI4 sub influența particularităților structurale, generate de diferitele segmente alifatic și aromatic din catena de bază, cu grade de hidrofobicitate și flexibilități specifice. S-a constatat că acești copolimeri manifestă o curgere newtoniană (Figura 44), în care viscozitățile dinamice, obținute în N-metil-2-pirolidonă (NMP), se modifică în funcție de rigiditatea componentilor și gradul de întrepătrundere a catenelor macromoleculare.

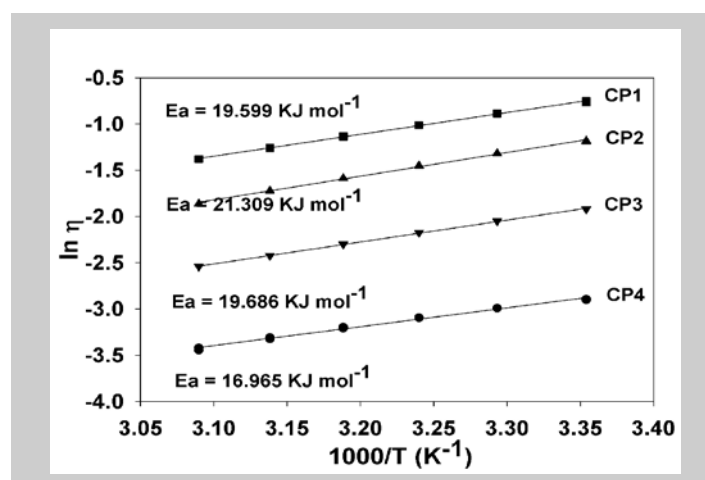


Figura 43. Reprezentarea Arrhenius ($\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT}$) pentru obținerea energiilor de activare la curgere, E_a

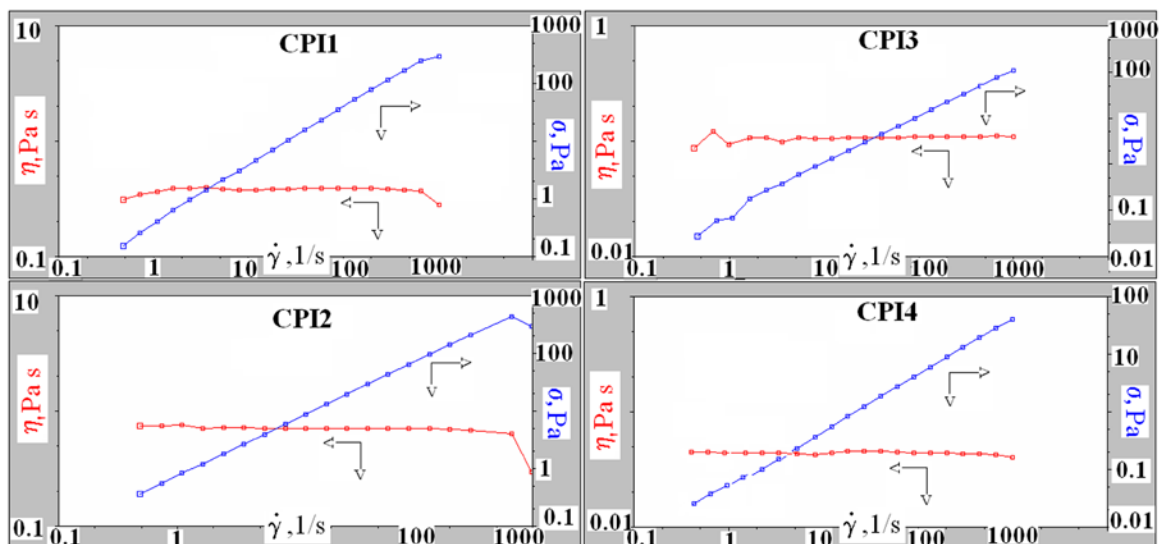


Figura 44. Graficele dublu logaritmice între viscozitatea dinamică (η , ordonată stânga) sau tensiunea de forfecare (σ , ordonată dreapta) și viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) pentru copoliimidele **CP1 - CP4** în NMP

Deoarece copolimerii au în comun segmentele BOCA-ODA, modificările conformaționale în soluție sunt datorate în principal dianhidridelor aromatice, 6FDA - mai flexibilă decât BPDA - și mai puțin diaminelor cicloalifatiche corespunzătoare, CHDA sau DCHM. În particular, rigiditățile mai mari ale dianhidridelor și diaminelor menționate induc constrângeri geometrice în catenele macromoleculare și, implicit, determină rigidități mai mari ale copoliimidelor, reflectate în proprietățile acestora. Astfel, viscozitățile dinamice (0,70; 0,38; 0,10; și respectiv, 0,04 Pa s) (Figura 44) și energiile de activare la curgere (21,31; 19,60; 19,69 și respectiv, 16,96) (Figura 43 **Error! Reference source not found.**) respectă următoarea ordine, CPI2 > CPI1 > CPI3 > CPI4, care coincide cu creșterea flexibilității globale a copoliimidelor.

Pe de altă parte, dependența modulilor viscoși, G'' , și elastici, G' , de frecvență respectă o lege de puteri în care exponenții sunt aproximativ egali cu 1 și respectiv, 2 (Figura 45).

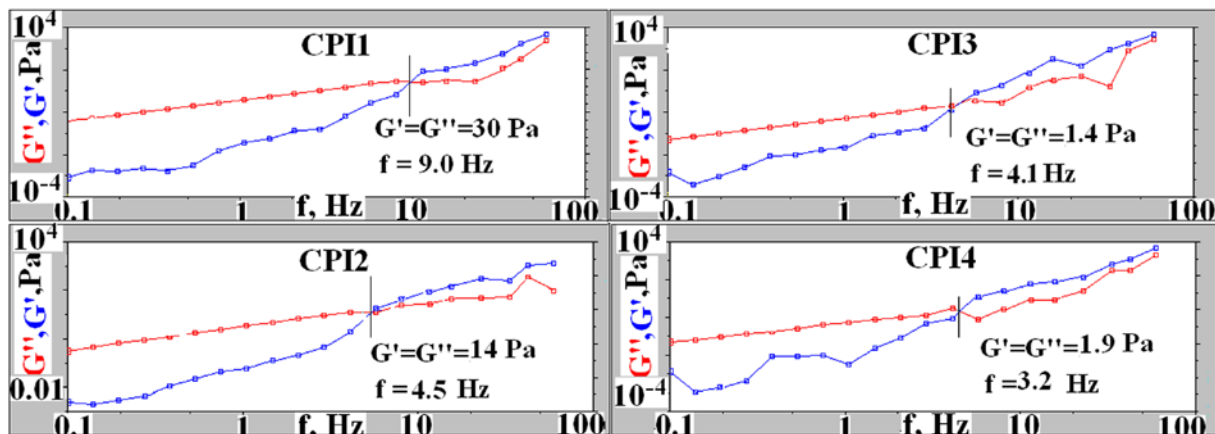


Figura 45. Graficele dublu logaritmice ale modulului viscos (G'') și elastic (G') funcție de frecvența de oscilație pentru copolimerii CP1-CP4 în NMP, concentrația de 15 g-dL, la 25°C

Pentru aceste studii viscoelastice s-a ales o tensiune de forfecare de 6 Pa, conform testelor de amplitudine prezentate în Figura 46.

Trecerea de la domeniul viscos la cel elastic, definită prin $G' = G''$, are loc la frecvențe cu atât mai mici cu cât rigiditatea copolimerului crește (vezi Figura 45). Depinzând de compoziția copoliimidelor, factorii care contribuie la modificarea interacțiunilor implicate în reologia copoliimidelor pot fi optimizați pentru obținerea unor proprietăți cerute în diferite domenii de aplicabilitate.

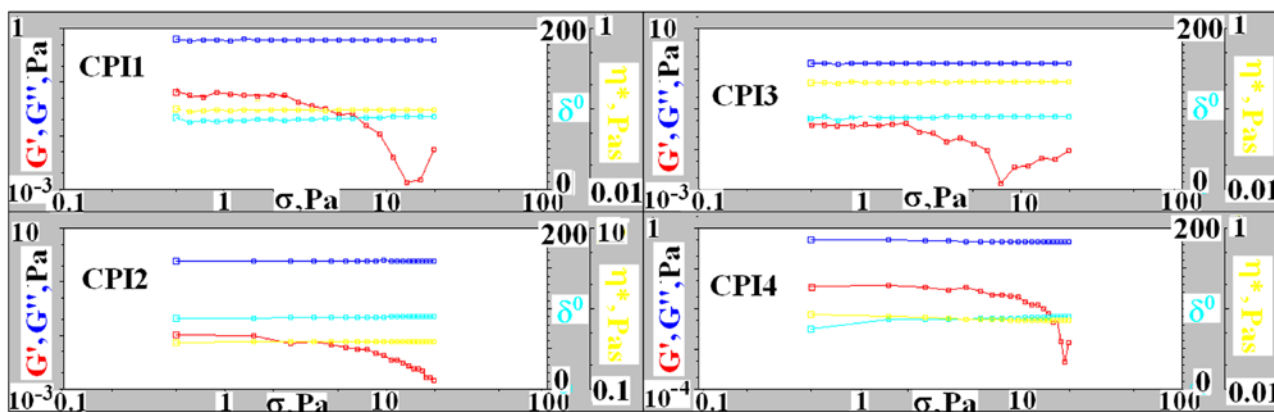


Figura 46. Graficul dublu logaritmic al modului viscos, G'' , și elastic, G' , funcție de tensiunea de forfecare, pentru copolimerii **CPI1-CP4** în NMP, concentrația de 15 g-dL, la 25°C

De asemenea, pentru toate copoliimidele studiate, aceste proprietăți reologice sunt influențate de caracteristicile de hidrofobicitate. Polarizarea mică, corelată cu o rigiditate mai ridicată, este datorată orientării dipolare și purtătorilor de sarcină, responsabili de interacțiunile electrono-donoare mai mari decât cele electrono-acceptoare.

Exemplificăm în Tabelul 12 studiul comparativ al homopoliimidelor, privind interdependența între comportarea reologică, flexibilitatea și proprietățile de suprafață.

În acest context, pentru fiecare pereche de poliimide având aceleași segmente dianhidridice, prezența diaminei *p*-BAPS conduce la obținerea unei componente polare, γ_{sv}^{AB} , cu valori mai mari a tensiunii de suprafață, $\gamma_{sv}^{LW/AB}$, comparativ cu diamina ODA. Creșterea volumului liber și reducerea interacțiunilor electronice interlanț sunt cauzate de prezenta grupării ODA, în timp ce descreșterea volumului liber și creșterea conjugării electronice sunt asociate cu *p*-BAPS și, implicit, cu prezența grupelor sulfonice. De asemenea, pentru aceeași diamină, valorile componente polare ale poliimidei cu grupe BOCA sunt mai mici decât poliimidele cu DOCDA. Diferitele proprietăți ale poliimidelor, ca distanța interlanț și volumul liber, sunt dependente de caracteristicile microstructurale.

Tabelul 13. Parametrii tensiunilor de suprafață (mN m^{-1}), și energiile libere de suprafață (ΔG_w) (mJ m^{-2}) pentru: poli(DOCDA-ODA) (**PI1**), poli(DOCDA-*p*-BAPS) (**PI2**), poli(BOCA-ODA) (**PI3**) și poli(BOCA-*p*-BAPS) (**PI4**)

Polimer	Metoda acid-bază, LW/AB					
	γ_{sv}^{LW}	γ_{sv}^+	γ_{sv}^-	γ_{sv}^{AB}	$\gamma_{sv}^{LW/AB}$	ΔG_w
PI1	36.70	0.70	7.09	4.46	41.16	-91.7
PI2	38.58	1.40	10.80	7.77	46.35	-101.3
PI3	42.58	0.30	7.77	3.07	45.65	-92.9
PI4	43.43	0.85	9.55	5.68	49.11	-100.1

Experimentele de raze X la unghiuri mici (WAXD) [85] au arătat că poliimidele bazate pe DOCDA nu prezintă cristalinitate - datorită structurii lor non-simetrice și flexibile, responsabile de neliniaritatea lanțurilor, a căror împachetare este perturbată. ODA, respectiv *p*-BAPS au o contribuție adițională de flexibilitate și de descreștere a împachetării lanțurilor. Aceste efecte cumulative determină caracterul amorf al poliimidelor. În cazul poliimidelor bazate pe BOCA apar unele regularități de împachetare intermoleculară, combinate cu un halou amorf. Acest monomer manifestă o configurație necoplanară, generând anumite constrângeri geometrice în lanțurile polimere. În consecință, distanța intersegmentală și volumul liber sunt de 5,06 Å și respectiv 10,21 % pentru poli(BOCA-ODA), și 5,43 Å și respectiv 10,86 % pentru poli(BOCA-*p*-BAPS).

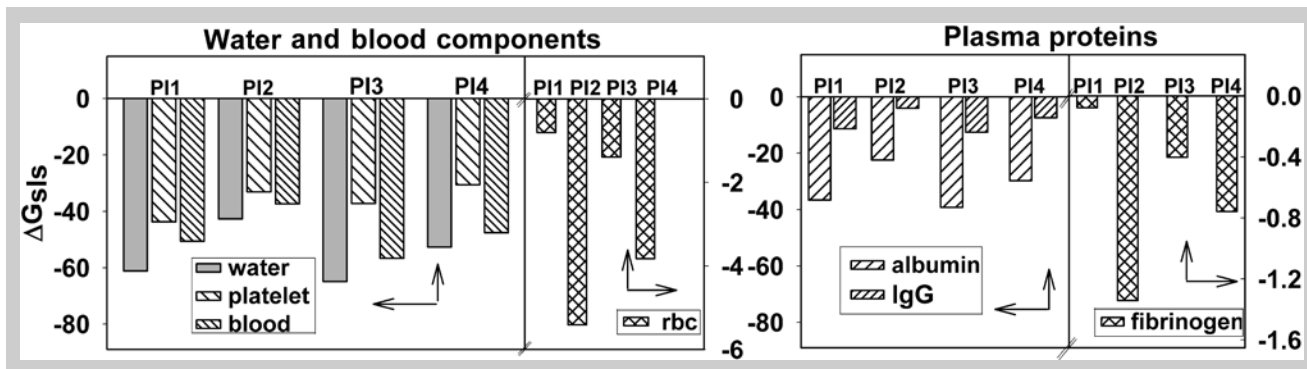


Figura 47. Energia liberă interfacială, ΔG_{sls} , între două particule de PI imersate în apă, componente ale sângelui și proteine plasmatice

Hidrofobicitatea preponderentă a poliimididelor menționate în Tabelul 12, unde γ_{sv}^{LW} (componenta dispersă) > γ_{sv}^{AB} (componenta polară), este reflectată și de valorile energiei libere de suprafață (ΔG_w) mai mari decât -113 mJ m⁻² (Tabelul 13), și valorile negative ale energiei libere interfaciale (ΔG_{sls} ,

Figura 47) interpretate prin prezența atracției între suprafețele a două poliimide, s, imersate în apă. În același context, hidrofobicitatea poliimididelor este dată de lucrul mecanic de împrăștiere a apei pe suprafața poliimidică, W_s , care are valori negative și depinde, conform ecuației $W_s = W_a - W_c = 2[(\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^d)^{0.5} + (\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-)^{0.5} + (\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+)^{0.5}] - 2\gamma_{lv}$, de lucru mecanic de adeziune a apei, W_a , mai mic comparativ cu cel de coeziune, W_c .

În contextul unor aplicații biomedicale, trebuie cunoscută adeziunea interfacială cu apa, și, de asemenea, cu componente ale sângelui - globulele roșii (rbc), trombocitele (p), și proteinele plasmatice - albumina, imunoglobulina G (IgG), fibrinogenul.

Valorile obținute pentru tensiunile interfaciale poliimidă (s) - componente ale sângelui sau proteinele plasmatice (l), γ_{sl} , și energiile libere interfaciale între două particule poliimidice imersate în mediu sangvin, ΔG_{sls} , au arătat existența unor forțe de atracție între două particule poliimidice (s) imersate în mediul sangvin (Figura 48). Lucrul mecanic de împrăștiere pe suprafața poliimidică a componentelor sangvine - globule roșii ($W_{s,rbc}$) și trombocite ($W_{s,p}$), și proteinele plasmatice ($W_{s,albumin}$, $W_{s,IgG}$, și $W_{s,fibrinogen}$), are valori negative, sugerând un lucru mecanic de adeziune mai mic, comparativ cu cel de coeziune (Figura 48) [91].

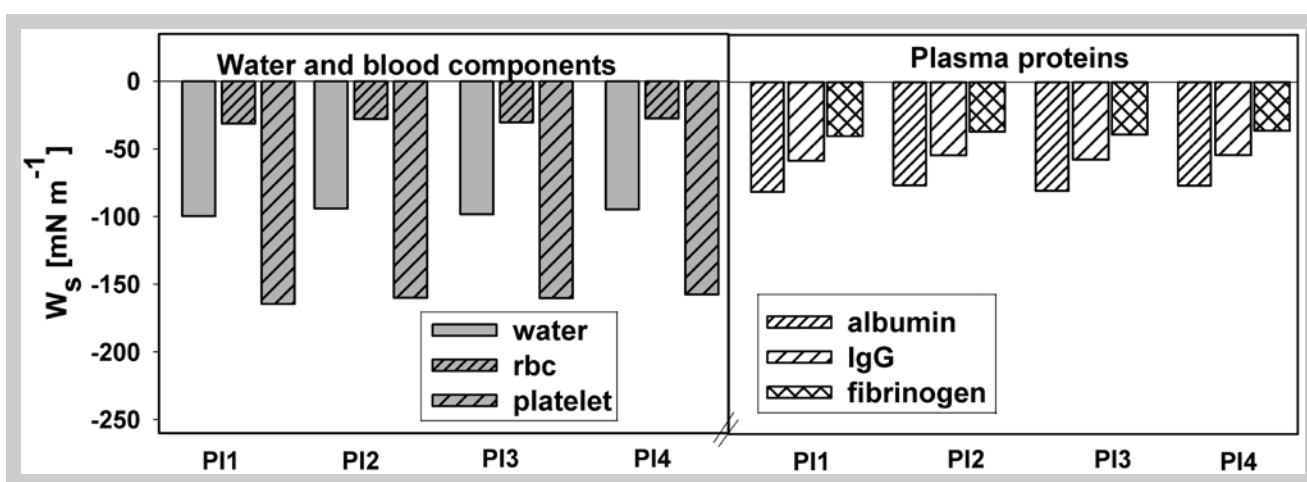


Figura 48. Lucrul mecanic de împrăștiere a apei, componentelor sângelui și plasmei proteice pe suprafața poliimididelor

S-a constatat, de asemenea, că trombocitele își cresc coeziunea, o bună hidrofobicitate se corelează cu o coeziune mai mică a celulelor roșii, iar proteinele plasmatice generează o coeziune mai mare pentru albumină, urmată de valori mai mici de coeziune ale imunoglobulinei și fibrinogenului, în prezența poliimididelor.

Considerând că sângele este expus pe suprafața unui biomaterial, adeziunea celulară decide timpul de viață al materialului implantat. Adeziunea celulară poate activa coagularea și o cascadă imunologică, având impact asupra trombogenicității și imunogenicității biomaterialului, astfel influențând compatibilitatea sangvină. În

consecință, această compatibilitate implică prevenirea adeziunii trombocitelor și dezactivarea sistemului de coagulare intrinsec, generat prin competiția adsorbției de proteine pe suprafața polimeră. Adeziunea trombocitelor este promovată de adsorbția fibrinogenului (care crește pe suprafețele hidrofobe) și gama globulinei, în timp ce albumina inhibă adeziunea trombocitelor și aderă mai curând la suprafețe hidrofile.

Pe lângă aceste studii de compatibilitate, activitatea antimicrobială a poliimidelor s-a investigat considerând bacteriile *E. coli* (gram negativă, unde peretele celular - peptidoglicanul, lipopolizaharide, proteine – le asigură un caracter hidrofil) și *S. aureus* (gram-pozitivă, unde peretele celular, peptidoglicanul, îi conferă un caracter hidrofob). Poliimidele interferă cu metabolismul bacterial prin interacțiuni electrostatice., generând diferite activități antimicrobiene. Figura 51 sesizează diferențe mici privind efectele inhibitorii ale acestor poliimide cu caracteristici hidrofobe. Astfel, *S. aureus* este mai sensibilă decât *E. coli* pe suprafețe poliimidice mai hidrofobe, poliimidele pe bază de dianhidridă BOCA inhibând bacteriile mai mult decât poliimidele derivate de la dianhidrida DOCD A.

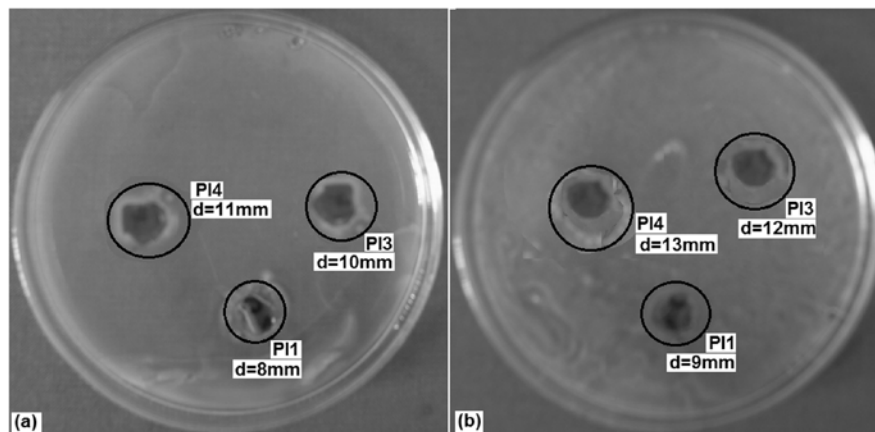


Fig 51. Influența poli(DOCD A-ODA), poli(BOCA-ODA) și poli(BOCA-*p*-BAPS) asupra creșterii bacteriilor *E. coli* (a) și *S. aureus* (b), exprimate prin diametrul, d, al zonelor de inhibiție

Mecanismul de inhibare este complex, deoarece, pe lângă compoziția peretelui celular al bacteriilor și proprietățile de suprafață ale poliimidelor implicate, există și alte tipuri de interacțiuni, ca cele de tip van der Waals și/sau electrostatice. Astfel, rezultatele au indicat că adeziunea celulară a *E. coli* și *S. aureus* pe suprafața poliimidică este mediată în special prin interacțiuni specifice, mai curând decât prin interacțiuni hidrofobe.

Referințe de literatură

1. C. E. Sroog, Prog. Polym. Sci., 16, 561 (1991).
2. A. S. Mathews, I. Kim, C.-S. Ha, Macromol. Res., 15, 114 (2007).
3. S. Ando, Organic/Inorganic-Polyimide Nano-Hybrids with High / Low Refractive Indices for Optical Applications, 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers Université Montpellier II, S.T.L. (2008).
4. S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, Macromolecules, 25, 5858 (1992).
5. S. Ando, J. Photopolym. Sci. Technol., 17, 219 (2004).
6. J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano and S. Ando, J. Phys. Chem. B., 113, 15212 (2009).
7. H. B. Pogge, Ed.; Electronic Materials Chemistry, Marcel Dekker: New York (1996).
8. H. C. Liou, P.S. Ho, R. Stierman, Thin Solid Films, 339, 68 (1999).
9. T.L. St. Clair, In Polyimides; D. Wilson, H.D. Stenzenberger and P.M. Hergenrother, Eds.; Blackie: London, 58-78 (1990)
10. S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, Polym. J., 29, 69 (1997).
11. Y. W. Chen, W. C. Wang, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, R. H. Vora, C. K. Ong, L. F. Chen, J. Mater. Chem., 14, 1406 (2004).

12. C. P. Yang, S. H. Hsiao and K. L. Wu, *Polymer*, 44, 7067 (2003).
13. C. H. Chou, D. S. Reddy and C. F. Shu, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 40, 3615 (2002).
14. I. S. Chung and S. Y. Kim, *Macromolecules*, 33, 3190 (2000).
15. C. P. Yang, Y. Y. Su and F. Z. Hsiao, *Polymer*, 45, 7529 (2004).
16. C.-M. Chung, S.-Y. Cho, M. S. Kim, S.-Y. Oh, S.-Y. Moon, *Opt. Mater.*, 21, 421 (2002).
17. A. A. Martinkevich, N. Propochuk, E. T. Krutko, *Polym. Deg. Stab.*, 66, 1 (1999).
18. Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, 35, 2277 (2002).
19. X.Z. Fang, Z.H. Yang, S.B. Zhang, L.X. Gao, M.X. Ding, *Polymer*, 45, 2539 (2004).
20. T. Matsumoto, *Macromolecules*, 32, 4933 (1999).
21. W. M. Edwards, I. M. Robinson, *US Patents*, 2710853 (1955).
22. M. Goyal, T. Inoue, M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 39 (1998).
23. A. E. Eichstadt, T. C. Ward, M. D. Bagwell, I. V. Farr, D. L. Dunson, J. E. McGrath, *Macromolecules*, 35, 7561 (2002).
24. C. Koning, A. Delmotte, P. Larno, B. Van Mele, *Polymer*, 39, 3697 (1998).
25. I. Tabushi, N. Tanimura, R. Oda, K. K. Zasshi, 67, 1084 (1964).
26. F. Nakanishi, M. Hasegawa, H. Takahashi, *Polymer*, 14, 440 (1973).
27. J. A. Moore, N. Dasheff, *Chem. Mater.*, 1, 163 (1989).
28. H. Ohkita, A. Tsuchida, M. Yamamoto, J. A. Moore, *Makromol. Chem. Phys.*, 197, 2493 (1996).
29. B. W. Chun, *Polymer*, 35, 4203 (1994).
30. T. Matsumoto, T. Kurosaki, *Macromolecules*, 30, 993 (1997).
31. X. Fang, Z. Yang, S. Zhang, L. Gao, M. Ding, *Polymer*, 45, 2539 (2004).
32. K. Kudo, J. Li, D. Nonokawa, T. Yoshizawa, Y. Kishida, T. Takayama, S. Shiraishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 15, 215 (2002).
33. T. Matsumoto, *High Perform. Polym.*, 13, S85-S92 (2001).
34. J. G. Liu, M. H. He, H. W. Zhou, Z. G. Qian, F. S. Wang, S. Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part. A*, 40, 110 (2002).
35. M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, 13, S93 (2001).
36. M. G. Han, S. W. Byun, *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 320 (2002).
37. Y. Ha, Y. Kim, C.-S. Ha, *Polymer Bulletin*, 59, 833 (2008).
36. K. Y. Choi, M. Hie, M. Y. Jin, *Korea Polym. J.*, 4, 117 (1996).
37. Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 15, 213 (2002).
38. M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 259 (2001).
39. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, *Makromol. Chem.*, 143, 189 (1971).
40. B. V. Kotov, T. A. Gordina, V. S. Voishchev, O. V. Kolninov, A. N. Paravednikov, *Vysokomol Soedin*, 19, 614 (1977).
41. T. Matsumoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 14, 725 (2001).
42. P. Eliette, M. F. Barthe, J. D. Baerdemaeker, R. Mercier, S. Neyertz, N. D. Alberola, C. Bas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 41, 2998 (2003).
43. H. Wang, T. Ugomori, K. Tanaka, H. Kita, K. I. Okamoto, Y. Suma, *J. Polym. Sci., Part B*, 38, 2954 (2000).
44. Y. Shao, Y. F. Li, X. L. Wang, S. J. Zhang, X. Zhao, T. Ma, *Chin. Chem. Lett.*, 17, 635 (2006).
45. E. Schab-Balcerzak, L. Grobelny, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Eur. Polym. J.*, 42, 2859 (2006).
46. S. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, M. Hatami, *Eur. Polym. J.*, 40, 2009 (2004).
47. M. Ghaemy, R. Alizadeh, *Eur. Polym. J.*, 45, 1681 (2009).

48. G. C. Eastmond, M. Gibas, J. Paprotny, *Eur. Polym. J.*, 35, 2097 (1999).
49. Y. Shao, Y. F. Li, X. Zhao, T. Ma, C. Gong, F. Yang, *Eur. Polym. J.*, 43, 97 (2007).
50. D. J. Liaw, F. C. Chang, M. K. Leung, M. Y. Chou, K. Muellen, *Macromolecules*, 38, 4024 (2005).
51. D. J. Liaw, B. Y. Liaw, P. N. Hsu, Y. Hwang, *Chem. Mater.*, 13, 1811 (2001).
52. S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 17, 219 (2004).
53. E. Hamciuc, C. Hamciuc, M. Cazacu, M. Ignat, G. Zarnescu, *Eur. Polym. J.*, 45, 182 (2009).
54. D. Boese, H. Lee, D. Y. Yoon, J. D. Swalen, J. Rabolt, *J. Polym. Sci. B*, 30, 1321 (1992).
55. M. Simionescu, L. Sacarescu, R. Ardeleanu, G. Sacarescu, *High Perform. Polym.*, 17, 73 (2005).
56. J. C. Huang, Z. K. Zhu, J. Yin, D. M. Zhang, X. F. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 794 (2001).
57. Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 15, 213 (2002).
58. S. Kripotou, P. Pissis, V. A. Bershtein, P. Sysel, R. Hobzova, *Polymer*, 44, 2781 (2003).
59. S. Ioan, C. Hulubei, D. Popovici, V.E. Musteata, Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides. *Polym Eng Sci.* 53:1430–1447, 2013.
60. A. I. Barzic, I. Stoica, C. Hulubei, Semi-Alicyclic Polyimides: Insights into Optical Properties and Morphology Patterning Approaches for Advanced Technologies, In: *High Performance Polymers-Polyimides Based from Chemistry to Applications*, M. J. M. Abadie (ed.), INTECH, Croatia, 2012, ISBN: 980-953-307-287-1.
61. D. A. Turrell, *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, 2nd ed., vol. 4, H. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (eds.), John Wiley&Sons, New York, 1985, p. 192.
62. E. Pinel, M. F. Barthe, J. de Baerdemaeker, R. Mercier, S. Neyertz, N. D. Albe´rola, C. Basi, *J. Polym. Sci. Part B*. 41, 2996 (2003).
63. M. H. Yi, W. Huang, K. Y. Choi, *Pure Appl. Chem.* 12, 2009 (1998).
64. W. Volksen, H. J. Cha, M. I. Sanchez, D. Y. Yoon, *React. Funct. Polym.* 30, 61 (1996).
65. T. Matsumoto, *High Perform. Polym.* 11, 367 (1999).
66. C. Tamagna, P. Mison, T. Pascal, R. Petiaud, B. Sillion, *Polymer* 40, 5523 (1999).
67. H. Seino, A. Mochizuki, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37, 3584 (1999).
68. J. Li, J. Kato, K. Kudo, S. Shiraishi, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 2289 (2000).
69. I. V. Farr, T. E. Glass, Q. Ji, J. E. McGrath, *High Perform. Polym.* 9, 345 (1997).
70. Y. T. Chern, H. C. Shiue, *Macromolecules* 30, 4646 (1997).
71. B. W. Chun, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 33, 731 (1995).
72. I. V. Farr, D. Kratzner, T. E. Glass, D. Dunson, Q. Ji, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38, 2840 (2000).
73. S. N. Sasaki, *Synthesis of Fluorinated Polyimides*; Ghosh, M. K.; Mittal, K. L., (eds.), Marcel Dekker, New York, 1996; pp 71–120.
74. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K. I. Okamoto, *Polymer* 33, 585 (1992).
75. T. Takekoshi, In: M. K. Ghosh, K. L. Mittal, Eds., *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker: New York (1996).
76. T. Ogura, T. Higashihara, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48, 1317 (2010).
77. J. A. Mikroyannidis, G. M. Tsivgoulis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37, 3646 (1999).
78. R. Hariharan, S. Bhuvana, M. Sarojadevi, *High Perform. Polym.* 18, 163 (2006).
79. M. D. Damaceanu, V. E. Musteata, M. Cristea, M. Bruma, *Eur. Polym. J.* 46, 1049 (2010).
80. S. Chisca, V. E. Musteata, I. Sava, M. Bruma, *Eur. Polym. J.* 47, 1186 (2011).
81. S. Z. D. Cheng, T. M. Chalmers, Y. Gu., Y. Yoon, F. W. Harris, J. Cheng et al, *Macromol. Chem. Phys.* 196,1439 (1995).
82. C. Bas, C. Tamagna, T. Pascal, N. D. Alberola, *Polym. Eng. Sci.* 43, 344 (2003).

83. Z. Sun, L. Dong, Y. Zhuang, L. Cao, M. Ding, Z. Feng, *Polymer* 33, 4728 (1992).
84. Jr. F. E. Arnold, K. R. Bruno, D. Shen, M. Eashoo, C. J. Lee, F. W. Harris, et al, *Polym. Eng. Sci.* 33, 1373 (1993).
85. J. P. Habas, J. Peyrelasse, M. F. Grenier-Loustalot, *High Perform. Polym.* 8, 515 (1996).
86. T. Yamashita (1995) Intrinsically photosensitive polyimides. In: Horie K, Yamashita T (eds) *Photosensitive polyimides fundamental and applications*. Technomic Publishing Co, Lancaster, pp 153–157
87. H. Ohya, V. V. Kudryavstev et al, (1996) *Polyimide membranes: applications, fabrications and properties*. Gordon and Breach Publishers, Reading
88. W. J. Koros, G. K. Fleming GK et al, *Prog. Polym. Sci.* 13, 339 (1988).
89. R. Moonhor, T. L. Nunes, J. S. Lin (1993) *Advances in polyimide science and technology*. In: Feger C, Khojasteh MM, Htoo MS (eds) *X-ray scattering studies of polyimide thin films from polyamic acids functionalized with a methacrylate*. Technomic Publishing Co., Lancaster, p 415.
90. S. Ioan, A. Filimon, C. Hulubei, Originea configuratională a modificărilor viscoelastice ale unor copoliimide partial alifatică, *Zilele Acad Iesene - PROGRESSE IN STIINTA COMPUSILOR ORGANICI SI MACROMOLECULARI*, 3-5 oct. 2013.
91. S. Ioan, A. Filimon, C. Hulubei, I. Stoica, S. Dunca, Origin of rheological behavior and surface/interfacial properties of some semi-alicyclic polyimides for biomedical applications, *Polymer Bulletin* 70 (10), 2873–2893, 2013 .

Director proiect,

S. Ioan