

## Raport Științific

### Obiective și activități propuse pentru etapa de predare decembrie 2011:

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

**Activități:** 1.1. Documentare științifică ; 1.2. Purificarea monomerilor și solventilor; 1.3. Sinteza poliimididelor bazate pe DOCDA și BOCA; 1.4. Confirmarea structurilor obținute prin spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-RMN

**Obiective și activități realizate.** Toate activitățile obiectivului 1 au fost realizate și sunt prezentate succint în acest raport.

**1.1. Documentare științifică** - Obținerea unor sisteme polimerice complexe pentru aplicații în tehnologii moderne impune: \* realizarea unor noi polimeri cu caracteristici speciale; \*\* selectarea atentă și convenabilă a componentelor sistemului polimeric care să genereze structuri capabile de a dezvolta proprietăți performante pentru aplicațiile dorite. Studiul datelor de literatură referitoare la poliimide (PI) arată că: **a)** încorporarea unităților aliciclice în structura unei PI favorizează creșterea solubilității și a stabilității termice, birefringență neglijabilă, indice de refracție scăzut și pierderi de culoare (toate asociate cu absența sau inhibarea interacțiunilor cu transfer de sarcină (CT) intra- și/sau inter-moleculare, respectiv legătura multiplă și rigiditatea structurii aliciclice); **b)** structurile PI alifatică prezintă, comparativ cu cele aromatice, o constantă dielectrică mai mică și o transparență mai mare, care rezultă din valorile mai mici pentru densitatea lor moleculară și polaritate, ca și din probabilitatea mai mică de a induce CT intra- sau inter- molecular.

**1.2. Purificarea monomerilor și solventilor** - Sinteza poliimididelor propuse pentru această etapă s-a realizat utilizând o serie de materiale care au fost purificate prin diferite metode și care, sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Materiale utilizate în sinteza polimerilor propuși și metode de purificare

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
N-metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscare pe CaH <sub>2</sub> și distilare în vacuum la 10mmHg
anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahydrofurfuril)-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
p-bis-aminofenoxi-difenilsulfonă	Aldrich	p-BAPS	recristalizare din etanol; p.t. = 195 °C
4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(fenilenoxi)dianilină	Aldrich	6FADE	utilizat fără purificare; p.t. = 160 °C

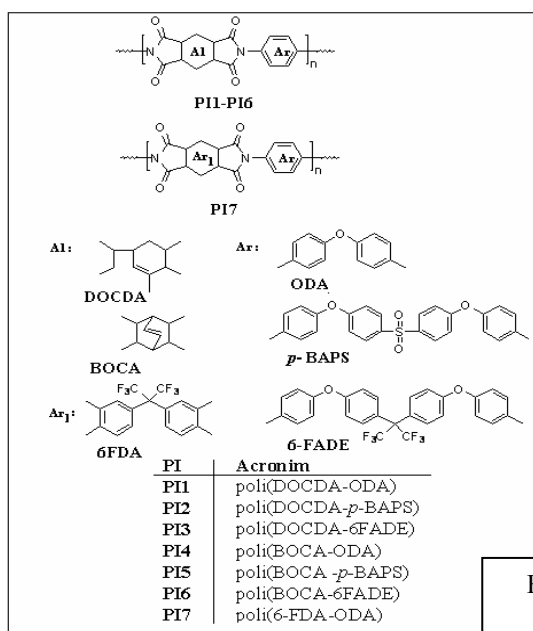
**1.3. Sinteza poliimididelor bazate pe DOCDA și BOCA** - S-au sintetizat șapte homopoliimide (**hPI**). Strategia de sinteză presupune controlul flexibilității lanțului și a mobilității segmentale prin încorporarea de *grupări aliciclice și legături flexibile*, astfel încât interacțiunile puternice 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.

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

\**încorporarea 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);

\**încorporarea în catena de bază de legături flexibile* (-O-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-) 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 alifatică (**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 PI sintetizate, alături de structura chimică și acronimul monomerilor utilizați, sunt prezentate în Figura 1.



### 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.

Figura 1. Structura chimică și acronimul poliimididelor sintetizate și a monomerilor utilizați

Poliimidele au fost preparate printr-o reacție de condensare în două trepte care presupune: a) obținerea acidului poliamic (PAA) și b) imidizarea termică în soluție a PAA (6h la 180 °C). Polimerii au fost obținuți prin policondensarea unor cantități echimoleculare de diamină și dianhidridă, în condiții anhidre, utilizând ca solvent NMP.

#### 1.4. Confirmarea structurilor obținute prin spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-RMN

**Spectrele IR** ale **PI1-PI7** confirmă structura polimerilor sintetizați \***prin prezența de picuri de absorbție caracteristice pentru** : **a) structura imidică** la aprox. 1770cm<sup>-1</sup> și 1710cm<sup>-1</sup> (asociate vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale C=O imidic), la aprox. 1380cm<sup>-1</sup> (asociate vibrației de întindere C–N în ciclul imidic) și aprox. 775–760cm<sup>-1</sup> (asociate cu vibrația de deformare a ciclului imidic); **b) structura aromatică** la aprox. 1510 cm<sup>-1</sup> (pic atribuit legăturii =CH din nucleul benzenic); **c) structura alifatică (PI1-PI6)** la 2930–2920 cm<sup>-1</sup> (absorbții asociate grupărilor alifactice din secvențele de DODCA și BOCA); **d) prezența punților eterice (PI1-PI7)** la aprox 1230 cm<sup>-1</sup> (pic asociat cu – O– aromatic);

**\*\*prin absența** picurilor de la aprox. 3350–3450 cm<sup>-1</sup> (bandă largă, asociată cu gruparea NH din legătura amidică) și respectiv 1650–1660cm<sup>-1</sup> (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.

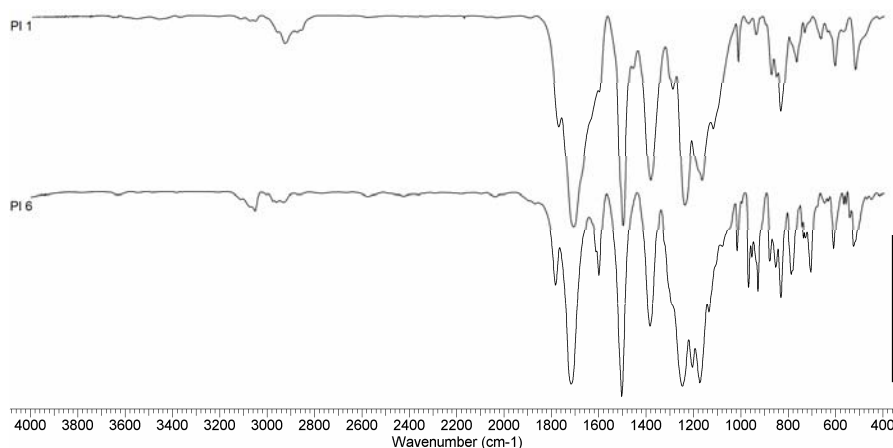


Figura 2.  
Spectrele IR ale  
poliimidelor  
**PI1 și PI6**

**Spectrele <sup>1</sup>H-RMN** confirmă structura polimerilor **PI1-PI7** sintetizați. Datele spectrale caracteristice acestora sunt listate în Tabelul 2. Figurile 3 și 4 prezintă câteva dintre spectrele <sup>1</sup>H-RMN rezultate pentru poliimidele obținute.

Tabelul 2. Date spectrale <sup>1</sup>H-NMR ale polimerilor **PI1-PI7**

PI	<sup>a,b</sup> Date spectrale <sup>1</sup> H-NMR /δ ( ppm)
<b>PI1</b>	7,33 (m, 4H, orto –N<); 7,17 (m, 4H, orto –O–); 3,58-2,38 (m, 5H, CH, CH <sub>2</sub> , IM, SIM, cAl); 2,17-1,73 (m, 5H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , Al, cAl); 1,72- 1,04 (m, 2H, CH, CH <sub>2</sub> , cAl)
<b>PI2</b>	7,72 -7,70 (d, 4H orto – SO <sub>2</sub> –); 7,16 -7,14 (m, 12H orto – O – și orto –N<); 3,58-2,37 (m, 5H, CH, CH <sub>2</sub> , IM, SIM, cAl); 2,17-1,87 (m, 4H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , Al, cAl); 1,50- 1,02 (m, 3H, CH, CH <sub>2</sub> , cAl)
<b>PI3</b>	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 <sub>2</sub> , IM, SIM, cAl); 2,17-1,88 (m, 4H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , Al, cAl); 1,51- 1,03 (m, 3H, CH, CH <sub>2</sub> , cAl)
<b>PI4</b>	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)
<b>PI5</b>	7,71 -7,68 (d, 4H orto – SO <sub>2</sub> –); 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)
<b>PI6</b>	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)
<b>PI7</b>	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 –)

<sup>a</sup> Multiplicitate: s = singlet, d = dublet, t = triplet, m = multiplu; Solvent DMSO-d<sub>6</sub>; referință internă TMS

<sup>b</sup> abrevieri: IM = imidic, SIM = succinimidic, Al = alifatic, cAl = cicloalifatic.

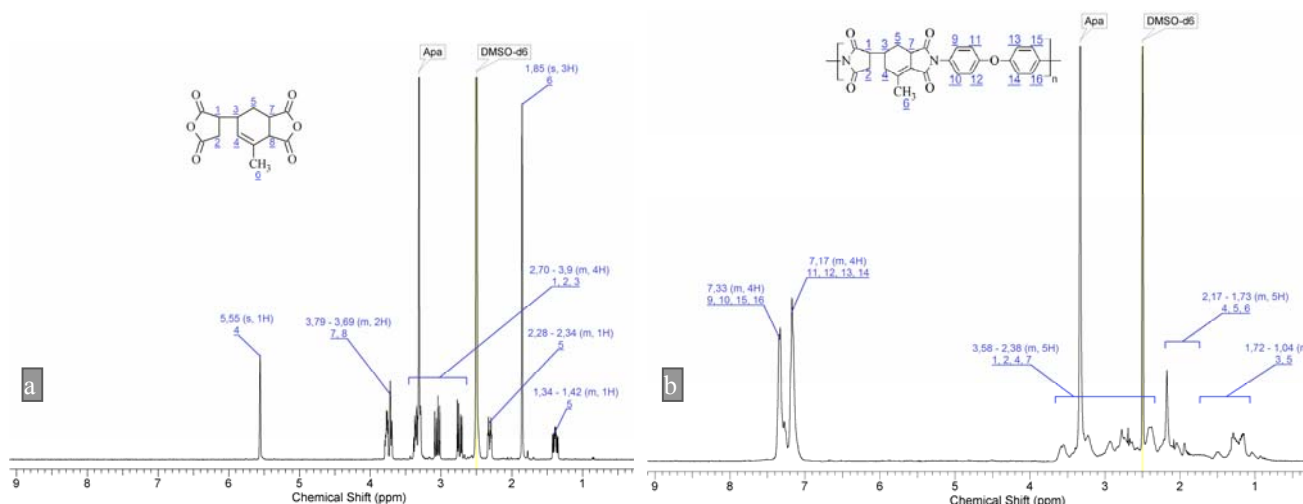


Figura 3. Spectre <sup>1</sup>H-RMN: a) monomerul **DOCDA**; b) polimerul **PI1**

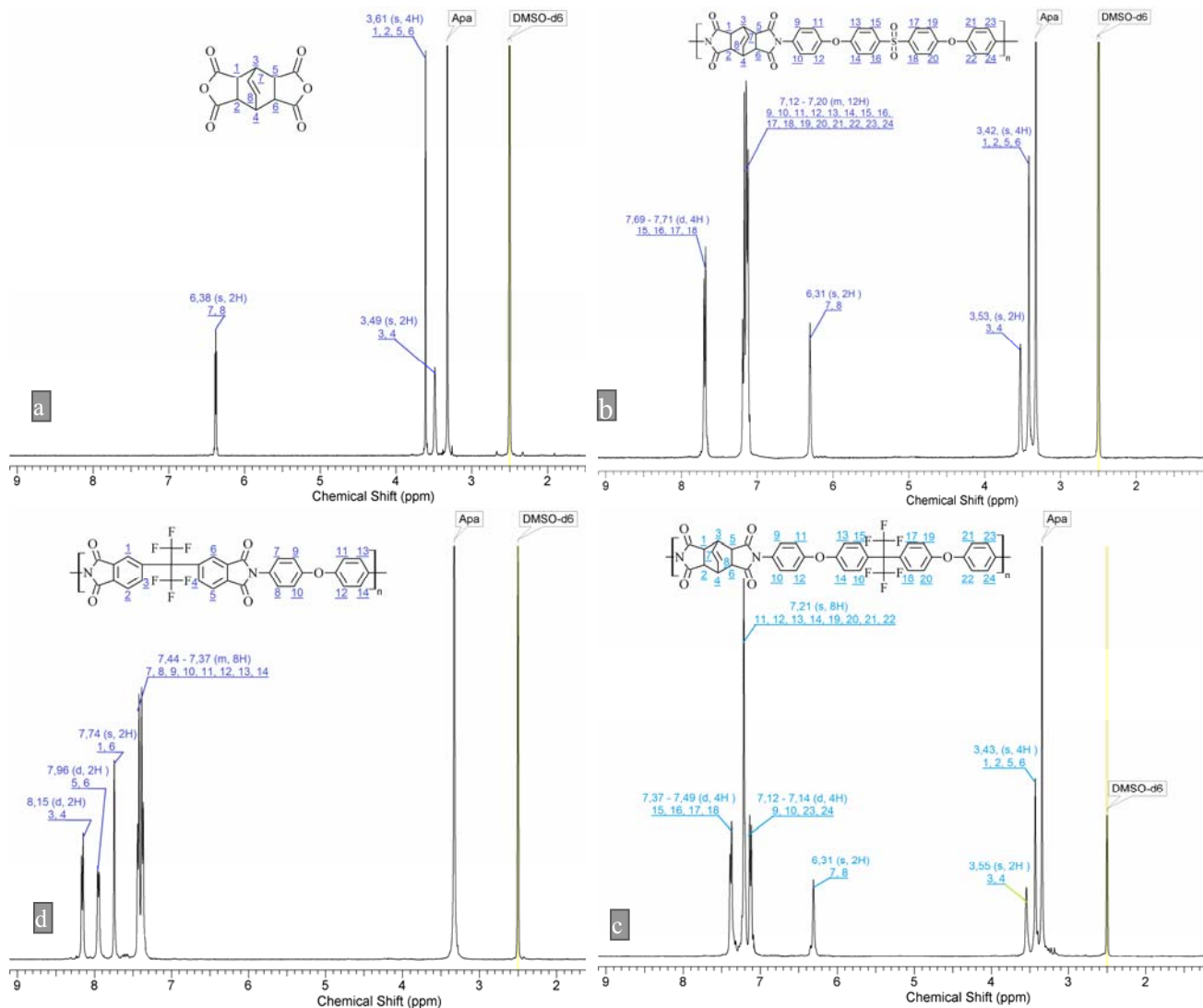


Figura 4. Spectre  $^1\text{H-RMN}$ : a) monomerul BOCA; b) polymerul PI5; c) polymerul PI6; d) polymerul PI7

**Rezultatele expuse arată că polimerii propuși (PI1-PI7) au fost sintetizați, iar structurile estimate, confirmate prin spectroscopie IR și  $^1\text{H-RMN}$ , în concordanță cu obiectivul 1 și activitățile corespunzătoare acestei etape din proiect. Polimerii obținuți prezintă o solubilitate foarte bună în solvenți aprotici dipolari, ca și abilitatea de a forma filme.**

Dezvoltarea industriilor pe bază de tehnologii moderne a intensificat cercetarea de noi sisteme polimerice care să prezinte stabilitate termică înaltă, concomitent cu anumite proprietăți funcționale necesare pentru utilizări specifice. În acest context, un prim **sistem complex conținând structuri aliciclice**, respectiv un sistem poliimidic binar format din polimerii **PI1 (poli(DOCDA-ODA))** și **PI7 (poli(6FDA-ODA))** - schema 1 - a fost realizat și studiat din perspectiva optimizării caracteristicilor termodinamice și morfologice sub influența unor factori externi. Rezultatele, cu potențiale perspective aplicative, sunt prezentate succint la punctul 1.5. al acestui material.

### 1.5. Efectul structurilor alifatic/aromate asupra unor proprietăți ale amestecurilor poliimidice

Pentru sistemul propus spre analiză, format din cele două PI pure și respectiv amestecul acestor polimeri în diferite compoziții, s-au realizat studii referitoare la proprietățile în soluție și în stare solidă.

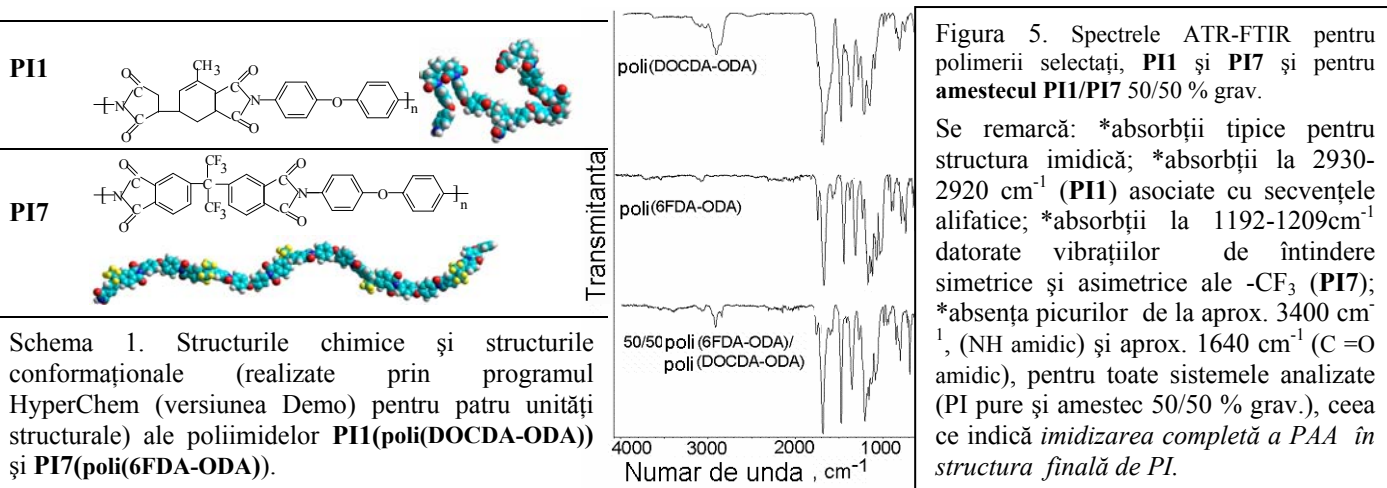


Figura 5. Spectrele ATR-FTIR pentru polimerii selectați, PI1 și PI7 și pentru amestecul PI1/PI7 50/50 % grav.

Se remarcă: \*absorbții tipice pentru structura imidică; \*absorbții la 2930-2920  $\text{cm}^{-1}$  (PI1) asociate cu secvențele alifatic; \*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  $\text{cm}^{-1}$ , (NH amidic) și aprox. 1640  $\text{cm}^{-1}$  (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**.

Schema 1. 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))**.

**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 componentelor 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.

### 1.5.1. Proprietăți optice ale sistemului de poliimide poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)

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 nm. Se cunoaște că permitivitatea relativ ridicată, transparența scăzută, precum și colorația PI aromatice sunt generate CT inter- și intra-molecular. 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 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  $-CF_3-$  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 amorfice. 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,  $\epsilon$ , în domeniul de valori 2,44-2,86 (comparativ cu PI cu CT ridicat pentru care  $\epsilon > 3$ ).

### 1.5.2. Proprietăți viscozimetrice și viscoelastice ale sistemului de poliimide poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)

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<sup>-1</sup>*. 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 împănțurire 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 componentii puri, cu tendința de creștere cu creșterea conținutului de **poli(DOCDA-ODA)**.

### 1.5.3. Proprietăți de suprafață ale sistemului de poliimide poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)

**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 aromatică **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,  $\Delta G_w$ , - 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,  $\Delta G_{sws}^{GM}$ , - evaluate din tensiunea interfacială solid-apă,  $\gamma_{sl}$ , 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.

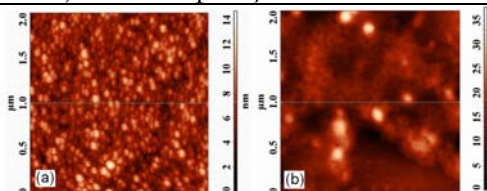


Figura 6. Imagini AFM: **poli(DOCDA-ODA)** (a) și **poli(6FDA-ODA)** (b)

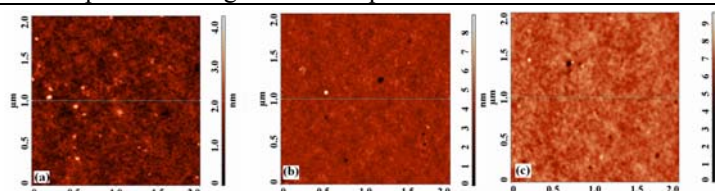


Figura 7. Imagini AFM: amestec **poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)** la diverse compoziții: 25/75 (a), 50/50 (b) 75/25 (c)

*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).*

### 1.5.4. Studii de biocompatibilitate ale sistemului de poliimide poli(6FDA-ODA)/poli(DOCDA-ODA)

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. 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 imunogenității, care dictează *compatibilitatea amestecului poliimidic considerat cu sângele*, este sintetizat în Figura 7, alături de parametrul care descrie hidrofobicitatea.

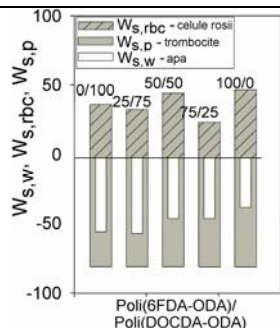


Figura 8. Lucrul de împrăștiere a apei, a celulelor roșii și trombocitelor din sânge pe suprafața filmelor de PI pure sau amestec poliimidic.

#### 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.*

**Concluziile din prezentul studiu contribuie la optimizarea rezultatelor pentru obținerea unor parametri impuși din punct de vedere termic, optic, dielectric, precum și al proprietăților de suprafață și biocompatibilității, în cazul unor sisteme poliimidice complexe, pentru aplicații în microelectronică sau/și biomedicale.**

O parte din rezultatele prezentului Raport științific fac obiectul lucrării: “The role of surface properties of some aliphatic/aromatic polyimide blends in blood compatibility”, S. L. Nica, C. Hulubei, I. Stoica, G. E. Ioanid, S. Ioan, trimisă spre publicare la J. Polym. Environ.

Director proiect, S. Ioan