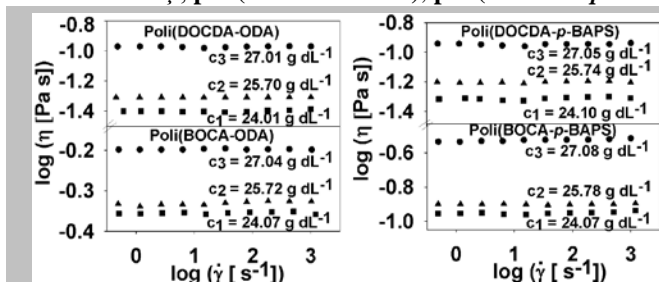


## Raport Științific

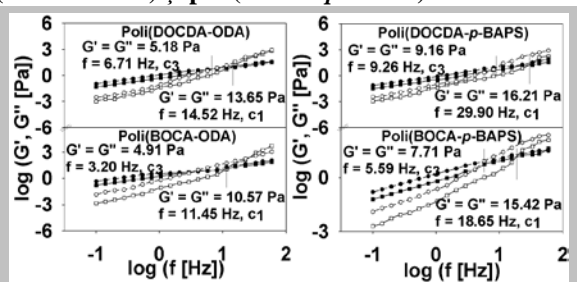
**Obiective și activități realizate.** Toate activitățile obiectivelor propuse au fost realizate și sunt prezentate succint în acest raport.

**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 homopoliimididelor (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 1.** Viscositățile dinamice funcție de viteza de forfecare pentru soluțiile de PI în NMP la 25°C



**Figura 2.** Modulii viscoși și elastici funcție de frecvență pentru soluțiile de PI în NMP la 25°C

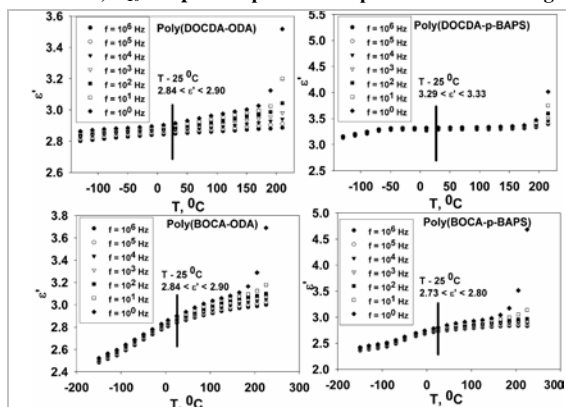
Investigațiile efectuate în soluție, utilizând ca solvent 1-metil-2-pirolidonă (NMP) au relevat următoarele, conform Figurilor 1 și 2: \*o comportare newtoniană a viscozității dinamice funcție de viteza de forfecare; \*valori ale viscozităților dinamice mai mari pentru PI conținând dianhidrida BOCA, 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 împiedicării 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 modurilor viscoelastice 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 reologice.

**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,  $CHCl_3$ , toluen, etanol, etc.); \* stabilitate termică bună, (ATG, DSC), fără pierderi semnificative de masă până la 430 °C (Tabelul 1); \* o constantă dielectrică în domeniul 2,73 – 3,33.

**Tabelul 1.** Unele caracteristici fizico-chimice ale homopoliimididelor 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	–	–	–	–	–

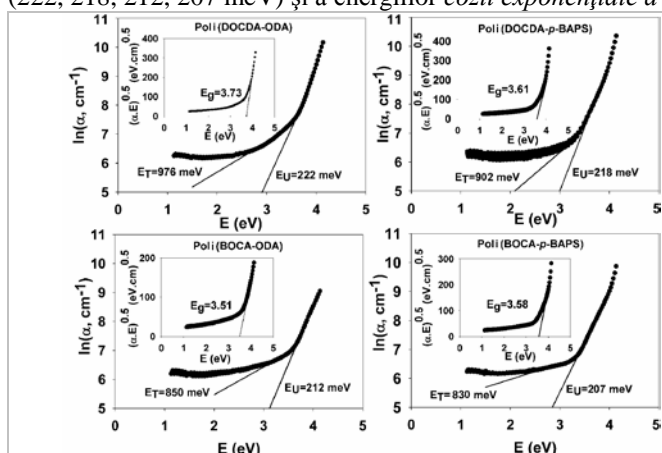
$M_0$ -masa moleculară a US;  $M_n$ -masa moleculară medie numerică; P-polidispersitatea;  $T_g$ -temp. de tranziție sticloasă; IDT-temp. onset a descompunerii termice;  $T_{10}$ -temp. corespunzătoare pierderii a 10% din greutate;  $T_d$ -temp. max. de descompunere din curba DTG;  $Y_c$ -reziduu carbonaceu la 700 °C



**Figura 3.** Modificarea constantei dielectrice funcție de temperatură la diferite frecvențe pentru: **poli(DOCDA-ODA)**, **poli(DOCDA-*p*-BAPS)**, **poli(BOCA-ODA)**, **poli(BOCA-*p*-BAPS)**

Studii detaliate ale hPI arată: \*constantă dielectrică scade cu creșterea frecvenței -Figura 3-, fiind influențată de polarizabilitatea totală a macromoleculii (orientare dipolară și împiedicarea conjugării electronice); \*relaxările  $\gamma$  și  $\beta$  apar datorită creșterii mobilității catenei polimere la creșterea temperaturii și sunt generate de parametri diferiți (determinări DMA și de spectroscopie dielectrică); \*relaxarea  $\gamma$  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  $SO_2$ ); \*relaxarea  $\beta$  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.

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).

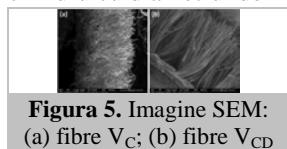


**Figura 4.** Coeficientul de absorbție ( $\alpha$ , graficele mari) și dependența Tauc (graficele mici) în funcție de energia fotonică pentru filmele **poli(DOCDA-ODA)**, **poli(DOCDA-p-BAPS)**, **poli(BOCA-ODA)** și **poli(BOCA-p-BAPS)**

Spectrele de transmisie obținute pornesc din domeniul ultraviolet, la aproximativ 450 nm relevând o transparență în jur de 90 % pentru toate PI studiate (Figura 4). 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 fononice a spectrului de fotoluminescență și că, energia benzii interzise este o consecință a proceselor de relaxare care apar prin modificarea temperaturii. *Rezultatele obținute recomandă hPI investigate pentru aplicații avansate în microelectronică.*

**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).** 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.

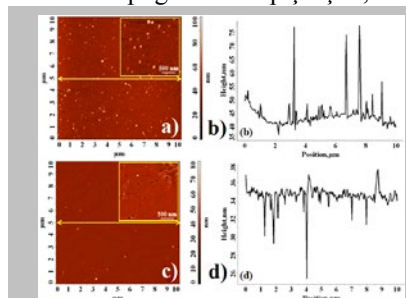
**2.1. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin frecare cu diferite materiale textile.** Modelarea suprafeței filmelor de PI prin frecare cu materiale textile este cea mai utilizată metodă în realizarea afișajelor LCD. *Mecanismul de orientare a CL pe suprafețe prelucrate prin frecare* este abordat 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 anizotrop 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.



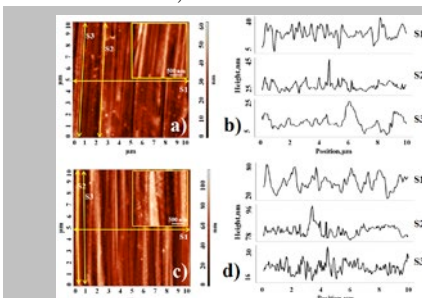
**Figura 5.** Imagine SEM: (a) fibre  $V_C$ ; (b) fibre  $V_{CD}$

Figura 5 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  $\mu\text{m}$ , grosime de 15  $\mu\text{m}$ ; (b)  $V_{CD}$ -lungime a fibrei de 1,5 mm și grosime de 25  $\mu\text{m}$ . 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 6

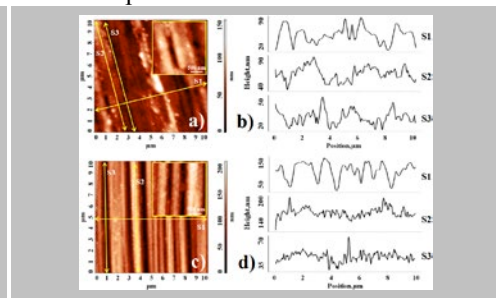
prezintă morfologia suprafeței filmelor PI și profilul acestora (suprafață de scanare:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). Analizele de profil - Fig.6 b, d - relevă prezența unor *granule nanometrice* care creează o rugozitate medie de 4,5 nm pentru **poli(BOCA-ODA)** și 1,5 nm pentru **poli(BOCA-pBAPS)**. Morfologia filmelor prelucrate (Figurile 7, 8) 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.



**Figura 6.** Morfologia și profilul suprafeței filmelor de PI: **poli(BOCA-ODA)** (a, b) și **poli(BOCA-pBAPS)** (c, d)



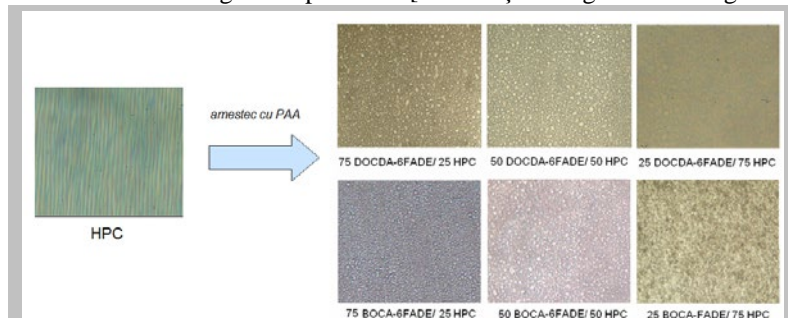
**Figura 7.** Imaginile AFM și profilele după diverse linii de fractură, pentru **poli(BOCA-ODA)** frecată cu: (a)  $V_C$ ; (b)  $V_{CD}$



**Figura 8.** Imaginile AFM și profilele după diverse linii de fractură, pentru **poli(BOCA-pBAPS)** frecată cu: (a)  $V_C$ ; (b)  $V_{CD}$

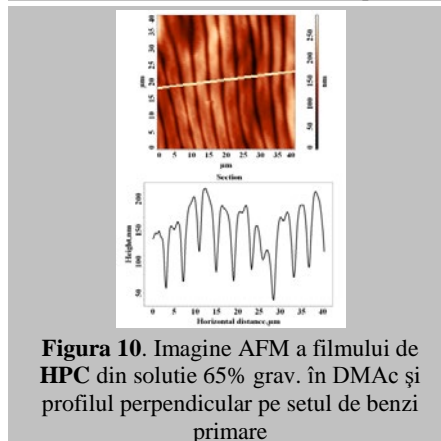
**2.2. Modificarea morfologiei filmelor de hPI prin imprimare cu matrice lichid cristalină.** Proiectul analizează *posibilitățile obținerii de noi straturi de aliniere prin amestecarea PI cu un CL*, ca alternativă la stabilitatea termică și dimensională scăzută a straturilor de aliniere de tip CL, realizând astfel o balanță între proprietățile componentelor individuale. Anizotropia la suprafața a proprietăților optice și mecanice a filmelor din sistemele *polimer/fază anizotropă* și posibilitatea lor de utilizare ca AICLs, 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<sub>DOCD A-6FADE</sub> respectiv PAA<sub>BOCA-6FADE</sub>, 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 9). Studiile PLM relevă prezența de dropleți ordonați (asociați domeniilor de CL) alternând cu regiuni negre (asociate cu PAA). La concentrații ale componente CL > 50% grav., dropleții dispar, rezultând o morfologie de tip mozaic [alternanță de regiuni birefringente (faza anizotropă) și regiuni negre (fază izotropă)].

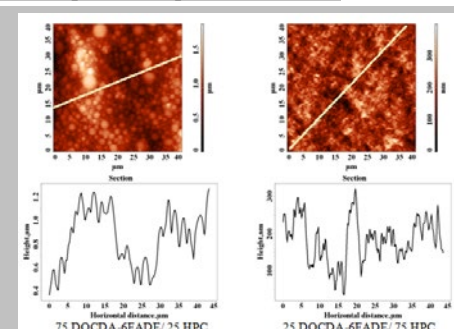


**Figura 9.** Imagini de microscopie optică în lumină polarizată a HPC și a amestecurilor în diverse rapoarte cu cei doi precursori poliimidici

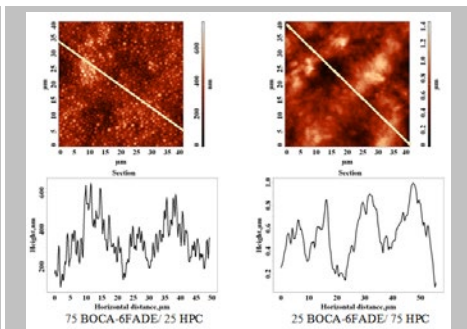
Transferarea structurii de benzi a CL către componenta PAA a fost investigată și prin AFM. Pentru filmele de HPC în fază liotropă se distinge, perpendicular la direcția de forfecare, un set primar de benzi mari, și o textură mai netedă, caracterizată de o structură periodică secundară, comportare utilă pentru obținerea filmelor polimere ordonate cu ajutorul unui templat CL (Fig. 6). Prin amestecarea CL (HPC) cu componenta izotropă (PAA), topografia suprafeței se modifică (Fig. 6, 7), ambele sisteme PAA/HPC prezentând textura de benzi chiar și pentru un conținut mare de PAA.



**Figura 10.** Imagine AFM a filmului de HPC din soluție 65% grav. în DMAc și profilul perpendicular pe setul de benzi primare



**Figura 11.** Imagini AFM ale sistemului PAA (DOCD A-6FADE)/HPC în rapoartele de amestecare: 75/25 și 25/75 grav./grav.



**Figura 12.** Imagini AFM ale sistemului PAA(BOCA-6FADE)/HPC în rapoartele: 75/25 și 25/75 grav./grav.

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 Fig. 11 și respectiv de la 14 μm pentru 75/25 grav./grav. la 10 μm pentru 75/25 grav./grav. - sistem Fig. 12.) 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.*

**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<sub>C</sub>, 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<sub>CD</sub>.

**Tabelul 2.** Analiza rugozității și caracteristicile șanțurilor obținute pentru filmele investigate de poliimidă

Proba	Rugozitate		Caracteristicile șanțului			
	S <sub>q</sub> (nm)	S <sub>ent</sub>	Șanț principal		Șanț lateral	
			Lățime (nm)	Adâncime (nm)	Lățime (nm)	Adâncime (nm)
poli(BOCA-ODA)	4.5	7.6	-	-	-	-
poli(BOCA-ODA)/V <sub>CD</sub>	6.9	8.8	433.5±168.9	25.2±1.1	159.3±39.5	16.5±3.5
poli(BOCA-ODA)/V <sub>C</sub>	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 <sub>CD</sub>	19.7	10.3	695.7±178.3	36.3±4.1	275.0±66.5	39.3±1.4
poli(BOCA-pBAPS)/V <sub>C</sub>	39.9	11.2	916.3±81.8	119.0±14.7	326.3±39.8	82.6±14.4

S<sub>q</sub>: Rugozitatea medie pătratică; S<sub>ent</sub>: 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 2). 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  $2,0 \text{ nm} \div 2,2 \text{ nm}$  la frecarea cu  $V_C$  și  $2,5 \text{ nm} \div 4,8 \text{ nm}$  pentru frecarea cu  $V_{CD}$  (profilul S2 și S3 Fig. 7b). Același comportament s-a observat și pentru profilul microșanțurilor filmelor de **poli(BOCA-pBAPS)** (secțiunile S2 și S3 Fig. 8b). **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 împachetare 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 deasupra suprafeței 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 împachetare - 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  $\Delta G_w$ , parametru calculat utilizând tensiunea superficială a apei,  $\gamma_{lv}$  ( $72,8 \text{ mN/m}$ ) și unghiurile de contact cu apa pentru probele studiate (Tabelul 3.).

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

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

**Tabelul 3.** Valori ale unghiurilor de contact și energiei libere de hidratare

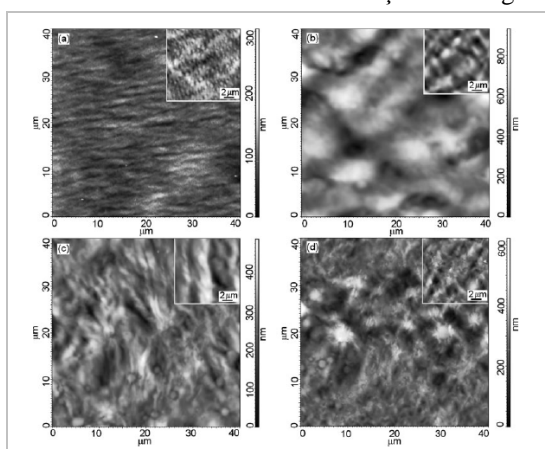
Polimer	Unghiul de contact cu apa (grade) - $\theta_{apa}$	Energia liberă de hidratare ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) - $\Delta G_w$
<b>poli(BOCA-ODA)</b>	90	-73
<b>poli(BOCA-ODA)/<math>V_C</math></b>	91	-72
<b>poli(BOCA-ODA)/<math>V_{CB}</math></b>	98	-63
<b>poli(BOCA-pBAPS)</b>	78	-88
<b>poli(BOCA-pBAPS)/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

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

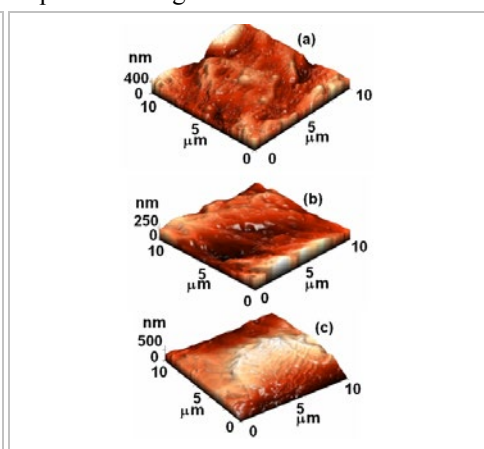
dispersie al suprafețelor din cauza intensificării forțelor de dispersie *London* (generate de fluctuații ale densităților de electroni în moleculele non-polare și atracții între dipolii instantaneu creați) și *Debye* (forțe dipolare între dipolii permanenți și dipolii induși).

**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 DOCDA și ODA. Figura 13 prezintă imagini AFM ale acestor sisteme în diferite rapoarte de amestecare.



**Figura 13.** Imagini AFM: (a) 30PAA<sub>DOCDA-ODA</sub>/70HPC, (b) 70PAA<sub>DOCDA-ODA</sub>/30HPC, (c) 30PI<sub>DOCDA-ODA</sub>/70 HPC, (d) 70 PI<sub>DOCDA-ODA</sub>/30 HPC



**Figura 14.** Imagini AFM ale filmelor PI<sub>DOCDA-ODA</sub>/HPC în diferite rapoarte de amestecare: (a) 40/60 PI/HPC, (b) 50/50 PI/HPC și (c) 60/40 PI/HPC grav./grav

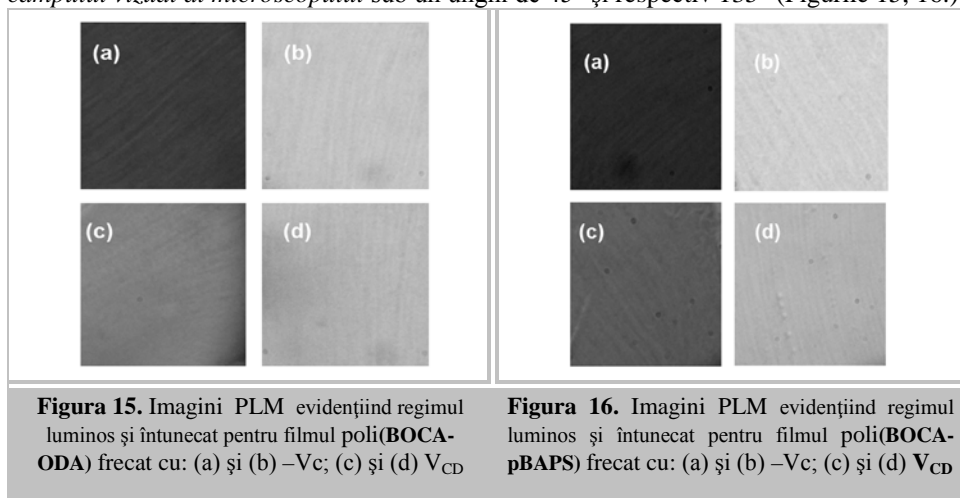
Pentru sistemul PAA<sub>DOCDA-ODA</sub>/HPC ambele seturi de benzi se obțin la raportul de amestecare de 30/70 grav./grav. (Figura 13a), când morfologia rezultată este stabilizată prin formarea legăturilor de hidrogen dintre componenți, respectiv dintre aceștia și solvent (DMAc). Scanarea s-a efectuat 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 componentei amorse introduse în sistem. Pe măsură ce procentul de CL scade,

textura suprafeței este menținută, dimensiunile benzilor devin mai mari și setul de benzi secundare dispăre. În sistemul **PI<sub>DOCD</sub>A-ODA/HPC** legăturile de hidrogen apar în special între HPC și DMAc, textura de benzi este mai mare comparativ cu filmele de **PAA<sub>DOCD</sub>A-ODA/HPC**, și crește odată cu reducerea cantității de HPC (Figura 14). 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, 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.*

**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° (Figurile 15, 16.)



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

Rezultatele discutate, corespunzătoare obiectivelor propuse pentru Etapa 2012, reprezintă parte din conținutul unor lucrări științifice și a unei teze de doctorat.

**Lucrări apărute / acceptate în reviste cu factor de impact:**

Surface Properties and Blood Compatibility of Some Aliphatic/Aromatic Polyimide Blends, Simona-Luminita Nica, Camelia Hulubei, Iuliana Stoica, Ghiocel Emil Ioanid, Silvia Ioan, *Polym. Eng. Sci.*, DOI: 10.1002/pen.23260

An insight on the effect of rubbing textile fiber on morphology of some semi-alicyclic polyimides for liquid crystal orientation, Andreea Irina Barzic, Iuliana Stoica, Dumitru Popovici, Stelian Vlad, Vasile Cozan, Camelia Hulubei, *Polym. Bull.*, DOI: 10.1007/s00289-012-0858-z

Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides, S. Ioan, C. Hulubei, D. Popovici, V. E. Musteata, *Polym Eng. Sci.*, ISSN: 1548-2634, DOI: 10.1002/pen.23409

**Capitole cărți:**

Semi-Alicyclic Polyimides: Insights into Optical Properties and Morphology Patterning Approaches for Advanced Technologies; A. I. Barzic, I. Stoica, C. Hulubei, in Polyimide, Ed. Marc J.M. Abadie, *InTech Publisher*, http://dx.doi.org/10.5772/53607, ISBN 980-953-307-287-1

**Lucrări apărute în volume de manifestări științifice:**

Rheological properties of some complex polymers containing alicyclic structures; S. Ioan, A. Filimon, C. Hulubei, D. Popovici, *9th International Conference, Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics HEFAT 2012, Valletta, Malta 16-18 July 2012*, pp. 342-347, CD – ISBN: 978-1-86854-986-3

**Conferințe:** Polyimides containing alicyclic units; C. Hulubei, *Simpozion Bilateral Romano-German, Iasi, Romania, 3-7 septembrie 2012*

**Comunicări:** Structure-rheology properties relationship in complex alicyclic polyimides; A. Filimon, C. Hulubei, D. Popovici, S. Ioan; *The 7th International Conference on Advanced Materials, ROCAM 2012, Brasov, Romania, 28-31 August 2012*

**Postere:** Surface properties of some complex polymeric blends containing alicyclic structures; S. Ioan, C. Hulubei, S. L. Nica; *Europolymer Conference of the European Polymer Federation (EUPOC 2012) on Porous Polymer-Based Systems: From Design to Application, Gargnano, Lake Garda, Italy, 3 - 7 June 2012*

Rheological properties of some complex polymers containing alicyclic structures; S. Ioan, A. Filimon, C. Hulubei, D. Popovici; *9th International Conference, Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics HEFAT 2012, Valletta, Malta, 16-18 July 2012*

Dispersia dielectrică a unor poliimide semi-aliciclice, S. Ioan, C. Hulubei, D. Popovici, V.-E. Musteata, *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 3-5 octombrie 2012*

Surface Properties of Some Polyimides Containing Alicyclic Structures; A. Filimon, C. Hulubei, D. Popovici, S. Ioan; *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 3-5 octombrie 2012*

Synthesis of new crosslinked copolyimides and their morphology; C.D. Vlad, C. Hulubei, D. Popovici, S. Ioan; *A XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 3-5 octombrie 2012*

Molecular Design of Some Semi-Alicyclic Polyimides for Liquid Crystal Alignment Layers; C. Hulubei, D. Popovici, A. I. Barzic, I. Stoica; *Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2012, Brasov, Romania, 28-31 August 2012*

Molecular origin of the secondary relaxations from cooperative and non-cooperative motions in dielectric spectroscopy of alicyclic polyimides; S. Ioan, C. Hulubei, V. Musteata, D. Popovici; *The 7th International Conference on Advanced Materials, ROCAM 2012, Brasov, Romania, 28-31 August 2012*

Morphological modification of some polyimide precursors based on alicyclic dianhydrides by a lyotropic liquid crystal matrix; C. Hulubei, A.I. Barzic, D. Popovici and I. Stoica; *31<sup>st</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy, EUCMOS 2012, Cluj-Napoca, Romania, 26-31 August 2012*

Temperature modulated dielectric spectroscopy in the transition regions of alicyclic structures; S. Ioan, C. Hulubei, V. Musteata and D. Popovici; *31<sup>st</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy, EUCMOS 2012, Cluj-Napoca, Romania, 26-31 August 2012*

**Teza de doctorat cu titlul „Sinteza și caracterizarea unor polimeri imidici cicloalifatici pentru aplicații de înaltă performanță”,** susținută de drd Popovici Dumitru; Institutul de Chimie Macromoleculară P. Poni, Iași 30. X. 2012

Director proiect,

S. Ioan