

Raport științific

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

Obiective: Modificarea morfologica a copoliimidelor in micro si nano-particule poroase pentru obținerea de materiale utilizate în aplicații de înaltă performanță.

1. Obținerea unui polimer funcțional conținând grupări aliciclice, sub formă de perle reticulate poroase, potențial utilizabile ca nanocontainere pentru temperaturi ridicate

1. Obținerea unui polimer funcțional conținând grupări aliciclice, sub formă de perle reticulate poroase, potențial utilizabile ca nanocontainere pentru temperaturi ridicate

(Co)polimeri reticulați sub forma de perle

Obținerea unui polimer funcțional se poate realiza atât prin copolimerizare cât și prin post-funcționalizare.

Introducerea defuncționalității polare poate induce lanțului polimeric diverse proprietăți precum: duritate, flexibilitate, rezistență la impact, rezistență la crapare, impermeabilitate la gaze, adezivitate, miscibilitate, etc.

Tabelul 1. Materiale utilizate în sinteza copolimerilor

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
dianhidrida acidului biciclo[2,2,2] oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic	Aldrich	BOCA	recristalizare din anh. Acetică; uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 248 °C
dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică	Aldrich	6FDA	recristalizare din anh. Acetică; uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 244 °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
N-carboxifenil maleimida	Sintetizat	CPMI	recristalizare din alcool etilic
monoetileglicol dimetacrilat	Aldrich	MEG	utilizat ca atare
N-metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscare pe CaH ₂ și distilare în vacuum la 10mmHg
1,4 Dioxan	Aldrich	Dx	utilizat ca atare
Alcool benzilic	Aldrich	BzOH	utilizat ca atare
Alcool polivinilic	Aldrich	PVA	utilizat ca atare

Metoda de sinteza: (co)polimerizare reticulantă

Tehnica de lucru: polimerizarea în suspensie (PSP)

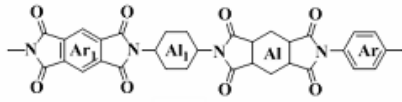

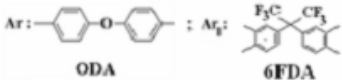
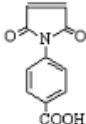
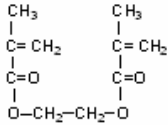
PSP presupune utilizarea unui sistem în care amestecul de „monomeri” conținând inițiator radicalic, este dispersat prin agitare mecanică sub formă de picături- *faza discontinuă* - într-o fază lichidă *-faza continuă-* în care se polimerizează.

Picăturile adoptă forma sferică atunci când au o stabilitate maximă (energie interfacială minimă), mărimea lor medie fiind controlată în principal de o serie de factori dintre care, foarte importanți sunt viteza de agitare, cantitatea și respectiv calitatea agentului de stabilizare.

S-au utilizat două sisteme de reacție (1* și 2*) care utilizează aceeași *copoliimidă* **CPI**, dar un **monomer reticulant** diferit și anume:

- **N-carboxifenil maleimida, CPMI** (sistem 1*) – reticulant de tip maleimidic care prin funcționarea sa carboxilică poate schimba sensibil proprietățile polimerului rezultat, sau poate servi ca locuri de atașare pentru alte unități funcționale;
- **monoetileglicol dimetacrilat, MEG** (sistem 2*) - reticulant din clasa esterilor metacrilici, cu structură polară (hidrofilă).

Tabelul 2. Sisteme de reacție utilizate în sinteza (co)polimerilor reticulați sub formă de perle

Sistem de reacție	Reactanți		Porogeni	Mediu de dispersie	Stabilizator
	copoliimida CPI	monomer reticulant			
1*	 <p>unde:</p>  		NMP/BzOH amestec: 1 / 3	Apa	PVA/ CaCl ₂
2*	<p>BOCA - dianhidrida acidului biciclo 7-ene-2,2,2 oct-2,3,5,6 - tetracarboxilic</p> <p>6FDA - dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică</p> <p>CHDA - trans-1,4-ciclohexan-diamina</p> <p>ODA - 4,4'-oxidianilina</p>		NMP/DMAc/BzOH amestec: 1/1,2,5/1,5	Apa	PVA/ CaCl ₂

Copolyimida statistica (CPI)

CPI: Mn= 70000 g/mol. ; Td> 400 °C;

Polimer solubil în solvenți aprotici dipolari (NMP, DMAc, DMF, DMSO la temperatura camerei) și în Dx la încălzire.

Solubilitatea polimerului este rezultatul sinergismului indus de caracterul statistic al structurii lanțului macromolecular și, respectiv, natura chimică a secvențelor monomere (grupări aliciclice coplanare și necoplanare, legături flexibile, etc.) care, prin efect cumulativ, reduc simetria, rigiditatea, interacțiunile intercatenare și împachetarea acestora.

Detalii de sinteză și caracterizare: [J Polym Res, 21\(9\), 2014, DOI:10.1007/s10965-014-0514-4](https://doi.org/10.1007/s10965-014-0514-4).

N-carboxifenil maleimida (CPMI)

Monomerul *N-carboxifenil maleimida*, CPMI a fost obținut printr-o reacție de policondensare în două etape, în acord cu metoda raportată de Searle. Prima etapă este reacția dintre anhidrida maleică și acidul *p*-aminobenzoic, în acetone anhidră, la temperatura camerei, a doua etapă fiind, ciclodeshidratarea chimică cu acetat de sodiu și anhidridă acetică a acidului poli(amic) rezultat.

Analiza elementală (%): Calcd. pentru C₁₁H₇NO₄ (217.17): C, 60.83; H, 3.25; N, 6.45. Found: C, 60.48; H, 2.84; N, 5.97.

IR (KBr) cm⁻¹: 3600-2700 (banda largă O-H), 1777 (C=O imidă I), 1710 (imidă I), 1600, 1510 (C=C, aromatic), 1390(imidă II), 1215 (C-O, COOH), 1145 (imidă III), 820 (ciclu aromatic *p*-disubstituit), 690 (imidă IV). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 12.36 (s, 1H, COOH), 7.93 (d, 2H, orto la COOH), 7.49(d, 2H, orto la -N<), 7.15 (s, 2H, olefinic).

Polimerizarea în suspensie a copoliimidei CPI s-a realizat utilizând:

- *diferite rapoarte molare* între compușii polimerizabili: **sistem 1***: CPI/CPMI (25/75, 40/60, 50/50, 60/40)
sistem 2*: CPI/MEG (25/75, 40/60, 50/50, 60/40)

- amestec porogen specific: sistem 1*: NMP / BzOH : 1/3

sistem 2*: NMP / DMAc / BzOH : 1 / 1,25 / 1,5

- aceleași condiții de stabilizare;

Exemplu de sinteză Faza organică: conține un amestec CPI/CPMI dizolvat într-un mix de diluanți, NMP/BzOH, la temperatura de 55°C, în care se adaugă și inițiatorul. Mediul de dispersie: conține apă, PVA și CaCl₂ (PVA se dizolvă în apă la temperatura de 80°C timp de 2 ore și se lasă la răcit. Separat se face soluția de CaCl₂, prin dizolvare în apă rece. În final cele două soluții se amestecă pentru a forma mediul de dispersie necesar.)

Faza organică în forma ei omogenă și transparentă, se toarnă în mediul de dispersie din vasul de reacție, la temperatura de 55 °C . Procedul de polimerizare are loc sub agitare continuă, timp de 5 ore la temperatura de 60°C și respectiv 15 – 25 ore la 80°C, până când (co)polimerul reticulează.

În final, particulele de polymer sunt spălate de câteva ori cu apă clocotită și centrifugate la 2000 rpm., după care sunt extrase cu medii inerte în Soxhlet și uscate în vid.

Caracterizare spectrală

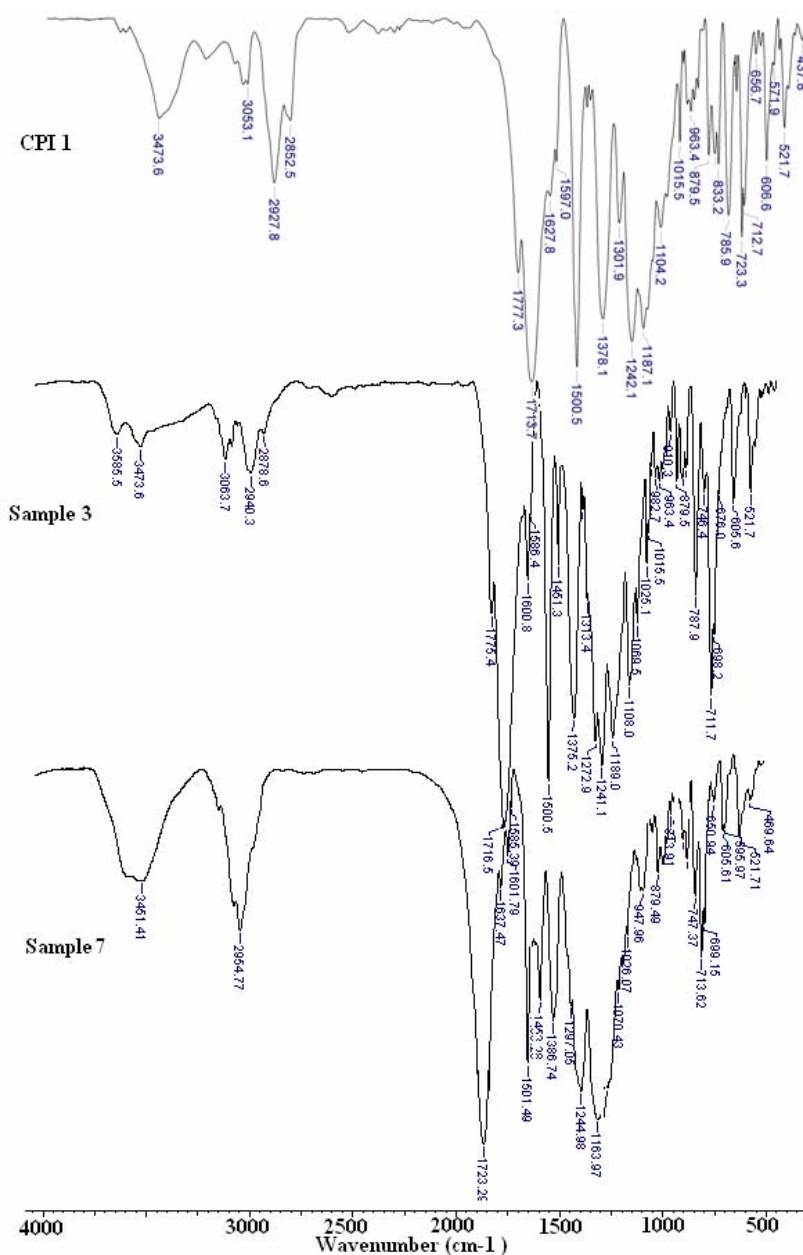


Figura 1. Spectrele FTIR pentru CPI, probele 3 și 7

Sudiul spectrelor FT-IR pentru copoliimida lineara CPI și probele reticulate confirmă:

- *structura imidică* – picuri de absorbție:

* la aproximativ 1775, 1710- 1723 cm^{-1} (vibrații de întindere simetrice și asimetrice ale legăturii C=O în inelul imidic),

* în domeniul 1378 – 1386 cm^{-1} (întinderea legăturii C-N-C)

* la aproximativ 723 cm^{-1} (deformarea inelului imidic);

- *structura aromatică* - picuri de absorbție la aproximativ 1500 cm^{-1} (=CH) și în domeniul 3063-3033 cm^{-1} (C-H) asociate inelului benzenic;

- *structura alifatică* - picuri de absorbție în domeniul 2954 și 2852 cm^{-1} asociate legăturii CH₂ din unitatea alifatică (vibrații la întindere asimetrice și simetrice CH₂) și respectiv la 711 cm^{-1} , atribuit legăturii C=C din biciclul dianhidridei BOCA;

- *legătura eterică* – pic de absorbție la aproximativ 1240 cm^{-1} ;

- gruparea hexafluoroisopropiliden (6F) pic de absorbție în intervalul 1350- 1115 cm^{-1} .

Mecanism de formare a perlelor cu structuri porose

Mecanismul formării suspensiilor de monomeri insolubili în apă este ilustrat schematic în figura 2.

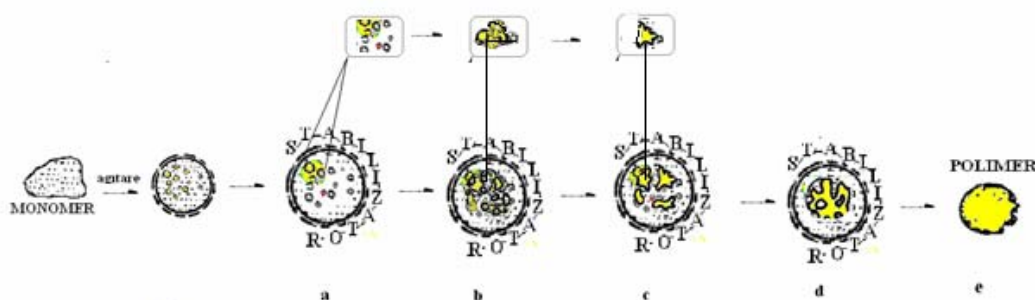


Figura 2. Mecanism de polimerizare în suspensie pentru monomeri insolubili în apă

Copolimerizarea reticulantă radicalică (CRR) are unele comportări specifice, fundamental fiind procesul de inițiere a catenelor crescătoare care determină apariția diferențelor morfologice pentru structurile reticulate rezultate.

Inconjurarea picăturii de monomer cu un strat de stabilizator (figura 2a) controlează și reduce procesul de coalescență, contribuind la stabilizarea dimensiunii picăturilor de monomer. Formarea copolimerilor din monomeri mono- și polinesaturați prin mecanism CRR presupune că, la începutul reacției de (co)polimerizare se formează macromolecule polifuncționale liniare care rămân dizolvate în monomeri (figura 2a). Pe măsură ce polimerizarea avansează, apar granule de polimer insolubil care constituie “centrii” sau “nucleii” de polimerizare (figura 2b). Continuarea polimerizării duce la creșterea centrilor de polimerizare, granulele devin lipicioase, se leagă între ele (figura 2c), particula începe să se contracte, polimerizarea monomerilor continuă conform mecanismului impus de tipul monomerilor și se formează o fază solidă (figura 2d) care, în anumite condiții, poate conține pori. Pe măsura avansării polimerizării monomerul se consumă, porii de la suprafață se colmatează, iar cei din interior se închid, rezultând polimerul sub formă de perlă.

Temperatura de polimerizare depinde de specificul sistemului de inițiere și nu trebuie să depășească temperatura de descompunere a inițiatorului. Pentru definitivarea reticulărilor care formează rețeaua heterogenă a perlelor, temperatura și timpul de reacție se stabilesc în funcție de cantitatea și calitatea produșilor de plecare.

Factori care influențează formarea structurilor poroase reticulate în forma de perlă

Formarea perlelor impune unele condiții dintre care esențiale sunt:

- obținerea de suspensii uniforme ale picăturilor de monomer în fază apoasă;
- reducerea coalescenței picăturilor în timpul polimerizării.

O dispersie stabilă a picăturilor în faza continuă este asigurată prin stabilizare și agitare. Cel mai important factor care influențează procesul de polimerizare în suspensie este stabilizatorul de suspensie

Efectul stabilizatorului

În studiul prezentat s-au utilizat ca stabilizator două tipuri de alcool polivinilic (PVA) cu mase moleculare și grade de hidroliză diferite: $M_w = 146000 / 99\%$ hidrolizat, respectiv $M_w = 88000 / 88\%$ hidrolizat.

Pentru ambele sisteme de reactanți rezultatele evidențiază că alcoolul polivinilic cu grad de hidroliză foarte ridicat, 99% ($M_w=146000$) generează sisteme mai puțin stabile în raport cu cel având un grad de hidroliză mai mic.

Figura 3 prezintă câteva imagini referitoare la influența calității agentului de suspensie asupra stabilității sistemului de reacție.

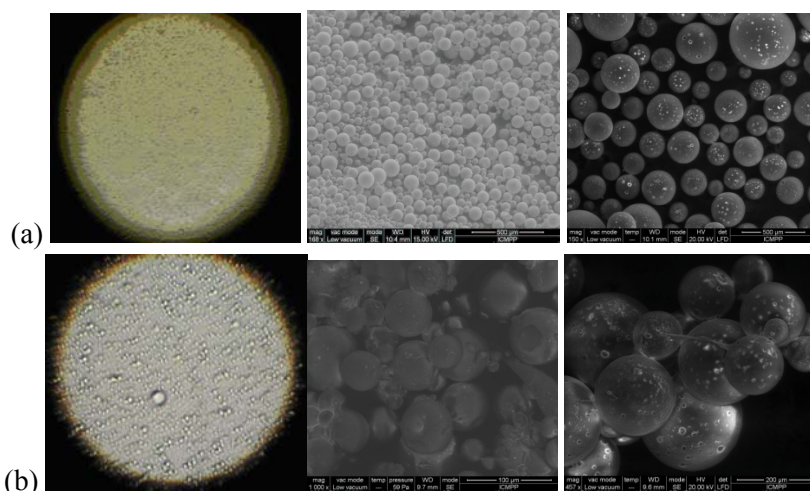


Figura 3. Efectul calității agentului de suspensie asupra stabilității sistemului:
(a) M_w PVA = 146000 / 99% ; (b) M_w PVA = 88000/ 88 %

Un sistem cu o bună stabilitate a dispersiei prezintă picături de dimensiuni mici, datorită unei tensiuni interfaciale care asigură echilibrul necesar între rata de rupere/coalescență a picăturii. Stabilitatea dispersiei sistemului de reacție implică mai mulți factori și anume:

- *balanța de polaritate - hidrofil/hidrofob - a amestecului de polimerizare studiat* (CPMI- monomer cu caracter puternic polar (hidrofil) și CPI- polimer cu un pronunțat caracter hidrofob datorită secvențelor aliciclice nepolare și a punții 6F din structura lanțului polimeric);
- *gradul de hidroliză a stabilizatorului (PVA)* (afectează hidrofobicitatea, implicit conformația și activitatea de suprafață a PVA la interfața monomer/apa, afectând stabilitatea suspensiei și implicit dimensiunea medie a picăturilor)
- *masa moleculară a stabilizatorului* (PVA având $M_w = 88000$ acționează ca stabilizator mai eficient comparativ cu PVA cu $M_w = 146000$, datorită unei suprafețe mai active la interfața picăturii, cât și caracterului mai hidrofil (grad de hidroliză 88 %) care permite reglarea dimensiunii particulelor prin poziționarea mai eficientă la suprafața acestora).

În concluzie:, PVA cu $M_w = 88000$ realizează o suspensie stabilă, inhibă coalescența picăturilor, formează un film mecanic rezistent la interfața monomer/apă, asigurând creșterea optimă a viscozității mediului și o bună dispersare a monomerilor.

Efectul diluanților

În polimerizarea reticulantă monomerii acționează ca diluanți, separarea de faze și implicit morfologia structurilor polimere formate depinzând esențial de cantitatea și calitatea acestora. Diluanții, denumiți și pirogeni, pot fi: solvenți sau nesolvenți pentru catenele polimere, polimeri liniari sau amestecuri ale acestora.

Ei determină formarea de structuri permanent heterogene (care conțin pori după uscare) cu rolul de a rămâne în interiorul perlelor reticulate formate. După terminarea procesului de polimerizare, porogenul este îndepărtat, locurile ocupate de acesta devenind practic “porii” structurii respective.

Probele sintetizate și prezentate în tabelele 1 și 2 au fost stabilizate cu PVA având un grad de hidroliză 88% și $M_w=88000$. Din tabelul 1 se constată că monomerul reticulant CPII conduce la obținerea de compuși reticulați doar dacă se află în proporție de 50 -60 % în sistemul de reacție (probele 2, 3), spre deosebire de situația când reticulant este MEG (Tabel 2).

Tabelul 1. Sistem de reacție pentru prepararea poli(CPII-co- CPII)

Cod	CPII%	CPII%	NMP : BzOH	Obs.
1	25	75	1 : 3	48h nu retic
2	40	60	1 : 3	24 h retic
3	50	50	1 : 3	22 h retic
4	60	40	1 : 3	48h nu retic

Tabelul 2. Sistem de reacție pentru prepararea poli(CPII-co- MEG)

Cod	CPII%	MEG %	DMAc : BzOH : NMP	Obs.
5	25	75	1,25 :5 : 1	14 h retic
6	40	60	1,25:1,5 :1	18 h retic
7	50	50	1,25:1,5 :1	25h retic
8	60	40	1,25:1,5 :1	25 h retic

Deoarece procesul de sinteză (care are loc în prezența diluanților) își schimbă compoziția pe tot parcursul polimerizării, parametrul de solubilitate se va schimba permanent astfel încât, distribuția mărimii porilor va depinde de valoarea momentană a parametrului de solubilitate solvent-polimer .

Parametrul de solubilitate a amestecului inițial (δ_{am}) de polimerizare a fost calculat cu ajutorul formulei:

$$\delta_{am} = \frac{\delta_1 M_1 X_1 + \delta_2 M_2 X_2}{M_1 X_1 + M_2 X_2}$$

unde indexul 1 se refera la monomer și indexul 2 se refera la mediul porogen utilizat în procesul de sinteză (δ - parametrul de solubilitate; M - masa moleculara ; X - fractia molară utilizată în sinteza).

Tabelul 3. Valorile parametrilor de solubilitate ale componentelor utilizati in sinteze

Porogen	δ (MPa ^{1/2})*	Masa molară (g/mol)	Densitate (g/ml)
BzOH	23.8	108.14	1.044
NMP	22.9	99.14	1.028
1,4 Dx	20.5	88.11	1.033
CPII	24,04	1828	1,204
MEG	18.81	198,22	1,05
CPII	17,33	217	1,5

Pentru copolimerii preparați conform tabelelor 1 și 2, valorile parametrilor de solubilitate ale amestecurilor de porogeni utilizați au fost calculate cu formula:

$$\delta_{am} = \sum \frac{\delta_1 M_1 X_1 + \dots \delta_n M_n X_n}{M_1 X_1 + \dots M_n X_n}$$

unde δ - parametrul de solubilitate; M - masa moleculară și X - fractia molară a porogenilor din amestecul inițial utilizat în sinteza.

Conform rezultatelor prezentate în tabelul 4, se remarcă o foarte bună compatibilitate între:

- valorile parametrilor de solubilitate ale amestecului polimerizabil (23.55) respectiv porogen (23,59) ($\delta_{am} = \delta_{por} - 0,04$) pentru *proba 2, sistem CPI/CPMI*; și respectiv
- valorile parametrilor de solubilitate ale amestecului polimerizabil și cel porogen, pentru *proba 6, sistem CPI/MEG* ($\delta_{am} = \delta_{por} + 0,07$)

Tabelul 4. Valorile parametrilor de solubilitate (porogen, amestec de polimerizare) in sintezele efectuate

probă	Amestec porogen	Amestec polimerizabil		
poli(CPI –co- CPMI)	NMP/BzOH:	CPI/CPMI		
	1/ 3	Cod proba	Raport molar	δ_{am}
	($\delta_{por}=23,59$)	1	25/75	22,98
		2	40/60	23,55
		3	50/50	23,34
		4	60/40	23,56
poli(CPI –co- MEG)	NMP/DMAc/BzOH:	CPI/MEG		
	1/1,25/1,5	Cod proba	Raport molar	δ_{am}
	($\delta_{por}=23,23$)	5	25/75	22,76
		6	40/60	23,30
		7	50/50	23,52
		8	60/40	23,68

Aspecte morfologice

Prin crearea de condiții termodinamice favorabile se pot obtine structuri poroase cu suprafețe specifice mari. Tabelul5 prezintă caracteristici morfologice [porozitate (P), volum pori (V_{pori}), suprafață specifică (S_{sp}), densitate aparentă (D_{ap})] pentru unele probe sintetizate.

Tabelul 5. Caracteristici morfologice pentru unele probe sintetizate

Cod probă	P	V_{pori}	S_{sp}	D_{ap}
2*	71.03	1.69	360	0.3733
3*	43	0.5	298	0.7099
6**	38,87	0.48	352	0.7455
7**	73,93	2.30	195	0.3179

*poli(CPI –co- CPMI) ; ** poli (CPI –co- MEG)

Se constată că *suprafața specifică* pentru ambele sisteme **poli(CPI –co- CPMI)** și respectiv **poli (CPI –co- MEG)** atinge o valoare maximă pentru raportul molar CPI/reticulant : 40/60 (probele 2, 6, Tabelul5).

Volumul total de pori (VP) a fost determinat conform relației:

$$VP = V_{pori} / M_{perle} = V_{sp} - V_{ap} / 1 = 1/D_{ap} - 1/D_{sp}$$

Porozitatea probelor (P) reprezintă volumul porilor conținuți într-o cantitate “m” de perle, raportat la volumul total ocupat de perle:

$$P = V_{pori} / V_{perlelor} = (V_{ap} - V_{sp}) / V_{ap} = 1/D_{ap} - 1/D_{sp} = 1 - D_{ap}/D_{sp}$$

Porozitatea probelor depinde de dimensiunea porilor, *diametrul porilor* (2r) fiind invers proporțional cu suprafața specifică conform ecuației:

$$2r = (4VP / S_{sp}) 10^3 \text{ nm}$$

Optimizarea morfologiei

Caracterizarea morfologică a probelor sintetizate s-a realizat cu aparatura specifică determinărilor optice de mare precizie, microscopie de forță atomică (AFM), microscopie electronică de scanare (SEM), respectiv microscopie cu transmisie de electroni (TEM).

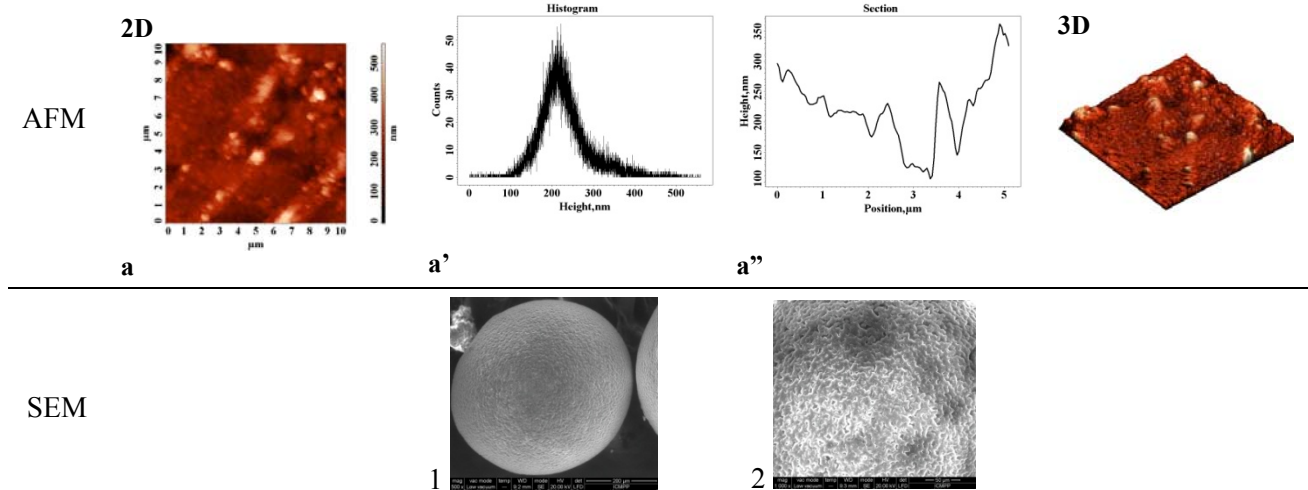
Analizele AFM confirmă mecanismul de formare a copolimerilor reticulați propus pentru prima dată de Kun și Kunin și dezvoltat de Dusek:

- (1) producerea și aglomerarea microsferelor de gel foarte reticulate;
- (2) legarea împreună cu aglomeratele și fixarea structurii matricei.

Din această perspectivă, porozitatea perlelor poate fi considerată rezultatul separării de faza care are loc în timpul polimerizării în prezența porogenului.

Analize de microscopie optică (AFM, SEM)

Proba 3 [poli(CPI –co- CPMI)]



Proba 7 [poli (CPI –co- MEG)]

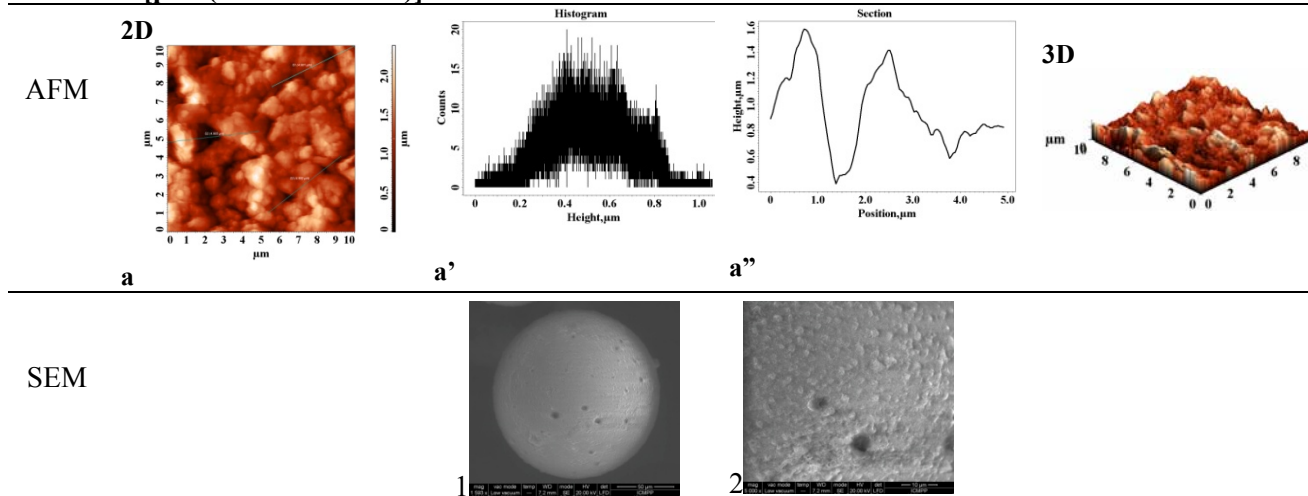


Figura 4. Imagini topografice AFM 2D (a,b), profilul în secțiune luat de-a lungul liniei din imaginile 2D (a', b') și histogramele topografice cu imaginile 3D (a'',b'') ca figura a suprafețelor de microperele reticulate a probelor nr.3. și 7; imagini SEM : (1) suprafața externă a perlei; (2) structura internă.

Formarea particulelor submicroscopice depinde de calitatea termodinamică a amestecului de reacție (diluante), determinând o ordonare diferită a edificiului structural. Cantitatea și calitatea mediului inert influențează caracteristicile produșilor finali. Mediul inert nu schimbă gradul de reticulare al rețelei, dar modifică mecanismul formării structurii poroase. Condițiile de solvatare ce apar în sistem pe parcursul reticulării depind de interacțiile solvent-polimer.

Obținerea de nanocapsule polimerice

Toate cele trei stări ale materiei (solidă, lichidă, gazoasă) pot fi micro-încapsulate. Microcapsulele polimerice au diametre cuprinse între 1 și 20 μm și sunt recunoscute ca fiind sisteme de transport pentru oricare dintre aceste tipuri de materiale.

Microcapsulele sunt particule sferice fine cu structuri:

- *omogene sau monolitice (microsfere)* în care substanța activă este dizolvată sau dispersată în toată rețeaua polimerului;
- *de tip rezervor (microcapsule propriu-zise)* în care substanța activă este înconjurată de matricea polimerului.

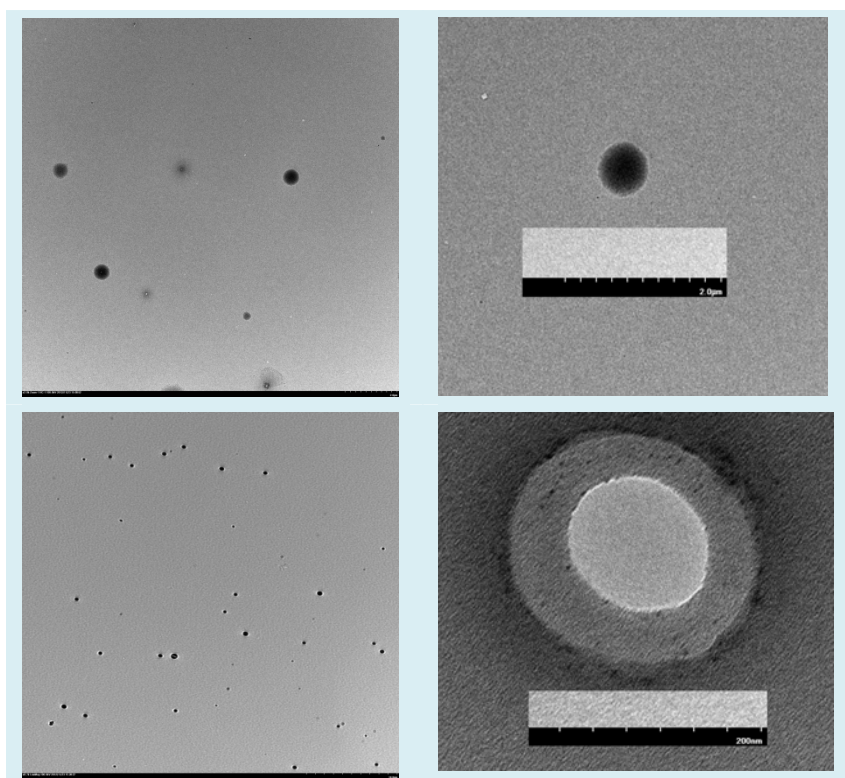
Structura microcapsulelor este foarte diversă și depinde în majoritatea cazurilor de tehnologia folosită.

Nanosferele sunt particule submicronice, echivalente morfologic cu microsferile și respectiv cu microcapsulele, dar care, datorită dimensiunii lor mai mici, au un potențial ridicat de utilizare.

Faptul că perlele sunt structuri reticulate, rezistente chimic, termic și mecanic, justifică scopul propus de a obține perle poliimidice funcționalizate, potențial utilizabile ca micro- sau nanocontainere pentru temperaturi ridicate. Alegerea și utilizarea unei poliimide ca suport polimeric este justificată prin balanța de proprietăți favorabile ale acestui tip de polimer: stabilitate termică, stabilitate chimică, oxidativă și la radiații, rezistența mecanică și proprietăți dielectrice foarte bune (constanta dielectrică mică, rezistivitate mare).

Introducerea de monomeri cu grupări funcționale specifice (-COOH, -COO) permite un reglaj al proprietăților și obținerea de micro- și nanocapsule polimerice adaptate pentru aplicații diverse.

Sinteza de nanocapsule utilizând copoliimida CPI și reticulanți CPMI, respectiv MEG constituie o noutate, nanosferele obținute fiind din categoria polimerilor de înaltă performanță cu potențial de utilizare în microelectronică.



**Figura 5. Imagini TEM pentru a) poli (CPI-co-MEG) (CPI/MEG=1/1; medii diluante DMAc, BzOH, NMP)
b) poli (CPI-co-CPMI) (CPI/CPMI=1/1); medii diluante BzOH, NMP)**

Tehnologia de obținere a acestor sisteme polimerice, modificată față de rețeta clasică, va face obiectul unei cereri de brevet.

Teste de reținere a solventilor

Tabelul 6 prezintă coeficienții de reținere a solventilor la probele funcționalizate 3, 2, 7, 6, comparativ cu două probe nefuncționalizate (3.I, 4.I) selectate dintr-un studiu anterior al aceluiași proiect (etapa 2014, “New polyimide-based porous crosslinked beads by suspension polymerization: physical and chemical factors affecting their morphology” *J Polym Res*, 21(9), 2014, DOI:10.1007/s10965-014-0514-4).

Gradul de umflare (**B**) în apă și metanol a fost determinat la stabilirea echilibrului și calculat cu ajutorul formulei:

$$B = (V_s - V_d) / V_d \cdot 100\%$$

unde V_s și V_d sunt volumele copolimerilor umflați și respectiv neumflați.

Greutatea de solvent reținut (**W**) a fost estimată cu ajutorul relației:

$$W = (W_s - W_d) / W_d.$$

Tabelul 6. Coeficienții de reținere și umflare

Cod probă	Reticulant %	in apa		in metanol	
		B%	Wg/g	B%	Wg/g
3.I	35 BMI	34	0.28	106	0.77
4.I	40 BMI	67	0.48	195	1.03
3	50 CPPI	62	0.44	183	1.34
2	60 CPPI	69	0.50	215	1.82
7	50 MEG	73	0.81	302	2.31
6	60 MEG	77	0.93	346	2.49

Funcționalizarea a determinat creșterea sensibilă a proprietăților de reținere a solventilor.

Studiul degradării termice

Descompunerea termică a polimerilor funcționali reticulați depinde de parametrii reacției de sinteză (natura și cantitatea co-monomerilor, existența grupărilor funcționale, temperatura de lucru, inițiator, etc.). Numărul stadiilor de degradare, pierderea în greutate precum și alți parametri cinetici rezultați în urma studiului termogravimetric arată mecanismul complex care caracterizează reacțiile termice ale polimerilor reticulați.

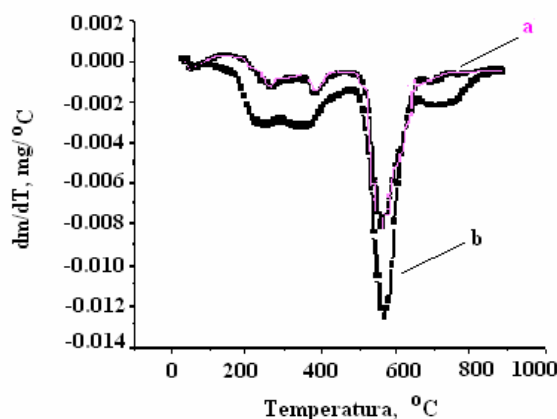


Figura 6. Curbe de degradare termică: (a) poli(CPI-co-MEG); (b) poli(CPI-co-CPPI)

Datele prezentate în tabelul 7 confirmă teoria și sunt în același timp o dovadă a faptului că prin acest mecanism de polimerizare rezultă rețele tridimensionale reticulate, cu ordine de reacție fracționare și temperaturi ridicate de degradare.

Tabel 7. Parametri cinetici ai stadiul principal de degradare termică pentru probele 3, 7

Cod probă	Pierderea în greutate (%)	Ordine de reacție n	Ea (kJ/mol)
3	38	2.52	285.56
7	30	2.51	345

CONCLUZII

- ✓ S-au obținut perle reticulate funcționale conținând secvențe aliciclice.
- ✓ Optimizarea proprietăților referitor la realizarea porozității, s-a efectuat prin calcularea și ajustarea parametrilor de solubilitate utilizați în sinteze (alegerea și dozarea diluanților).
- ✓ În contextul actual, porozitatea perlelor este rezultatul separării de fază care are loc în timpul polimerizării în prezența porogenului.
- ✓ S-a propus o schemă pentru mecanismului de formare a suspensiilor și a fost pus în evidența rolul factorilor care concură la formarea unor perle uniforme.
- ✓ Perlele au fost caracterizate sub aspect morfologic (AFM, SEM, TEM) în scopul optimizării structurilor obținute și acumulării de informații despre rolul funcționalizării copolimerilor.
- ✓ Analizele AFM confirmă mecanismul de formare a (co)polimerilor reticulați, propus de Kun și Kunin și dezvoltat de Dusek prin (1) producerea și aglomerarea microsferelor de gel foarte reticulate, (2) legarea împreună cu aglomeratele și fixarea structurii matricei.
- ✓ Au fost obținute nanocapsule cu structuri poliimidice, potențial utilizabile ca nanocontainere pentru temperaturi ridicate.
- ✓ Probele sintetizate au fost testate prin rețineri de solvenți. Acești polimeri pot forma nanocontainere hidrofobice în solvenți polari și nanocontainere hidrofilice în solvenți apolari.

Caracteristicile chimice, fizice și biologice care definesc nanocapsulele pot decide potențiale utilizări ale acestora în aplicații performante ca: vehicule de transport a medicamentelor, adjuvanți în vaccinare, agenți de solubilizare și matrici suport pentru diferite ingrediente în cosmetică, etc.

Rezultatele discutate, corespunzătoare obiectivelor propuse pentru Etapa 2015, reprezintă parte din conținutul unor lucrări științifice și a unei teze de doctorat.

Lucrări apărute / acceptate în reviste cu factor de impact:

[Influence of two structural phases of Fe₃O₄ and -Fe₂O₃ on the properties of polyimide/iron oxide composites](#)

Nica, Simona-Luminita; Nica, Valentin; Grigoras, Vasile Cristian; et al.; *POLYMER INTERNATIONAL Volume: 64 Issue: 9 Pages: 1172-1181 Published: SEP 2015*

[Surface topography effect on fibroblasts population on epichlorohydrin-based polyimide films](#)

Stoica, Iuliana; Barzic, Andreea Irina; Butnaru, Maria; et al.

JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY Volume: 29 Issue: 20 Pages: 2190-2207 Published: OCT 18 2015

[Polyimide precursor pattern induced by banded liquid crystal matrix: Effect of dianhydride moieties flexibility](#)

Barzic, Andreea Irina; Hulubei, Camelia; Avadanei, Mihaela Iuliana; et al.

JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE Volume: 50 Issue: 3 Pages: 1358-1369 Published: FEB 2015

Capitole cărți:

[Antibacterial Drugs: From Basic Concepts to Complex Therapeutic Mechanisms of Polymer Systems](#), in "Antibacterial Agents", ISBN 978-953-51-4274-4, Editura INTECH

Andreea Irina Barzic and Silvia Ioan

Postere:

[Electrical resistivity under humidity conditions for plasma-treated and gold- sputtered polyimide films](#); Simona-Luminita Nica, Camelia Hulubei, Iuliana Stoica, Emil Ghiocel Ioanid,

Valentin Nica, Silvia Ioan ; *Zilele Academice Iesene, Progrese in stiinta compusilor organici si macromoleculari* , Iași, 24 - 26 septembrie 2015;

[Functionalized polymers for new applications](#); Luminita I. Buruiana, Raluca M. Albu, Silvia Ioan; *Conferinta Facultatii de Chimie-Zilele Universitatii*, Iași, 29 oct. -30 octombrie 2015

[Synthesis of a functional polymer as porous crosslinked beads containing alicyclic groups potentially useful as high temperature microcontainers](#); C.D. Vlad, I. Stoica, S. Nica, A. I. Barzic, C. Hulubei; *Conferinta Facultatii de Chimie-Zilele Universitatii*, Iași, 29 oct. -30 octombrie 2015

Teza de doctorat cu titlul „ STUDIUL TERMODINAMIC AL UNOR SISTEME POLIMERE COMPLEXE SUB INFLUENȚA FACTORILOR EXTERNI”, susținută de drd. Simona Luminița Nica, Conducător științific Dr. S. Ioan; Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, Iași 29. IX. 2015.

Director proiect,

S. Ioan