

## Raport științific Etapa 2016

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

### 1. Copoliimide micro- si nano structurate prin metoda reprecipitarii.

#### Obiective și activități realizate

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

#### 1. Copoliimide micro- si nano structurate prin metoda reprecipitarii

Micro si nanoparticulele polimerice sunt de larg interes în multe aplicații specifice de suprafață, incluzând materiale avansate, eliberarea medicamentelor, imagistica medicală, etc. Controlul dimensiunii și al formei este esențial în dezvoltarea de particule polimerice ca instrumente și produse pentru o varietate de domenii.

**Metoda reprecipitării** este o tehnică convenabilă pentru fabricarea de nanoparticule organice și polimer și / sau nanocristale într-un mediu de dispersie. Această abordare este considerată de unii autori ca fiind o metodă de deplasare de solvent care transferă molecula de la solventul "bun" către solventul "rău", cu condiția ca molecula să aibă o solubilitate limitată.

#### Tehnici de lucru

Datele din literatură prezintă trei direcții principale privind obținerea particulelor poliimidice (PIPs), și anume:

1. **PIPs** preparate pornind de la soluția (sau particulele) de PAA, pe baza diferenței de solubilitate dintre PI și PAA dizolvate în același solvent - de exemplu, 1 metil-2-pirolidona (NMP) sau N, N 'dimetilacetamidă (DMAc) - care acționează ca *solvenți buni pentru PAA și solvenți răi pentru PI*;
2. **PIPs** obținute pornind de la o soluție de PI, prin răcirea sau prin adăugarea în aceasta, în picături, a unui precipitant (apă sau etanol) - metode utile numai pentru poliimidele solubile (fiind recunoscută în general insolubilitatea lor în solvenți uzuali);
3. **PIPs** de tip compozit pe baza de PI și alte materiale (de exemplu PS, silice) prin metoda reprecipitării.

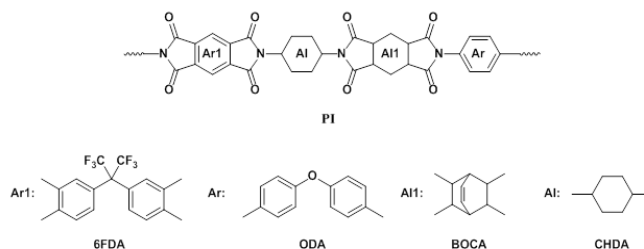
În această etapă s-au realizat noi particule poliimidice (**PIPs**) *prin metoda reprecipitarii*, utilizând drept polimer solubil o copoliimidă parțial aliciclică (**PI**) derivată de la dianhidrida acidului biciclo [2.2.2] oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxilic (**BOCA**).

Morfologia și comportamentul termic al particulelor poliimidice obținute au fost investigate prin tehnici de microscopie, analize de dispersia luminii laser (**LLS**) și termică.

**Tabelul 1.** Materiale utilizate în sinteze

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
<i>trans</i> -1,4-ciclohexan-diamina	Aldrich	CHDA	recristalizare din <i>n</i> -hexan; p.t. = 70 °C
<i>N</i> -metil-2-pirolidona	Aldrich		uscare pe CaH <sub>2</sub> și distilare în vacuum la 10mmHg
<i>N,N'</i> -dimetilacetamidă	Aldrich	NMP	Utilizat ca atare
Alcool polivinilic	Aldrich	PVA	Utilizat fără purificare

**Sinteza copoliimidei.** Copoliimida utilizată a fost sintetizată printr-o reacție de policondensare în două trepte utilizând o combinație specială de monomeri cicloalifatici și aromatici și anume: doi monomeri de tip dianhidridă, dintre care unul aromatic (2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride - 6FDA), și unul aliciclic (BOCA) și respectiv două diamine, dintre care una aromatică 4,4'-oxydianiline (ODA) și una aliciclică. *trans*-1,4-diaminociclohexane (CHDA)/ (Schema 1).



**Schema 1.** Structura chimică a poliimidei (PI) și a monomerilor selectați

**Caracterizare structurală.** 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 și, respectiv, natura chimică a secvențelor monomere (grupuri 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)

Ambele forme structurale, precursorul poliimidic - acidul poliamic (**PAA**) – și respectiv poliimida (**PI**) au fost folosite pentru prepararea particulelor prin reprecipitare din propriile soluții.

Dimensiunea particulelor obținute pe baza acestui polimer a variat de la nano- la micro- datorită diferențelor în termodinamica de separare a fazelor și a eficienței a stabilizatorului utilizat, factori cu rol fundamental asupra formării morfologiei particulelor.

### PI NPs prin reprecipitare din soluțiile de PAA

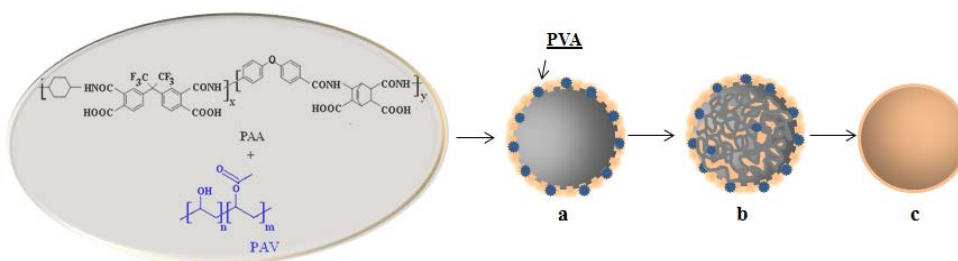
PI NPs au fost preparate mai prin reprecipitarea din soluția de PAA.

Nanoparticulele de PAA obținute au fost convertite la forma de poliimidă, PI NPs, prin imidizarea chimică în mediu de dispersie, la temperatura camerei, folosind ca agenți de ciclodeshidratare anhidrida acidului acetic și piridină.

Au fost utilizați:

- “solvent bun”: un amestec de doi solvenți amidici polari, DMAc / NMP;
- solvent „slab”: ciclohexanu I,
- porogen: alcoolul polivinilic (PVA).

Picăturile inițiale au fost obținute prin injectarea unei soluții DMAc / NMP conținând PAA și PVA (porogen) în ciclohexan (Schema 2). Solvenții utilizați, DMAc / NMP (bun) și ciclohexan (slab) difuzează în interiorul fiecărei picături astfel încât, solventul bun își pierde din puterea încât PAA și PVA încep să precipite formând microphases distincte, începând cu stratul de suprafață al picaturii (Schema 2 a, b).



**Schema 2.** Posibilă reprezentare a formării de PI NPs

Factori care influențează decisiv formarea porilor prin migrarea moleculei de porogen în interiorul picăturii și separarea de microfaze:

- structura chimică a porogenului,
- masa moleculară a porogenului,
- parametrul de solubilitate (porogen / compatibilitate PAA),
- difuzia reciprocă.

Luând în considerare:

- ✓ hidrofobicitatea ridicată a copoliimidei utilizate (structură cu unități non-polare fluorurate și aliciclice),
- ✓ caracterul hidrofil pronunțat al PVA și greutatea sa moleculară ridicată,
- ✓ caracterul de solvent mult mai “sărac” (rău) pentru PVA decât pentru PAA al ciclohexanului (Tabelul 1),

devine plauzibilă ipoteza formării unui strat superficial de PVA în exterior, la interfața dintre picături, pentru ambele concentrații de PVA folosit (25% și 50% procent masic) rezultând NPS PI fără pori (Schema 2c).

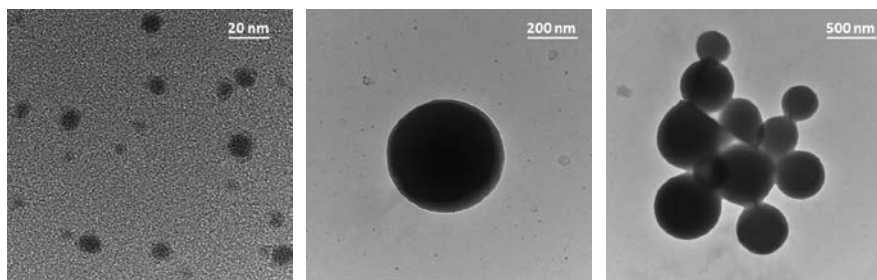
**Tabelul 2.** Parametrul de solubilitate al compușilor utilizați în acest studiu\*

Compus	PAA	PVA	NMP	DMAc	ciclohexan
Parametrul de solubilitate ( $Mpa^{1/2}$ )	24.84	30.5	23.1	23.3	16.8

\* după metoda Van Krevelen

Datele din literatură menționează că un porogen adecvat pentru acest tip de experimente trebuie să fie calitativ compatibil cu PAA sub aspectul parametrului de solubilitate, greutatea moleculară a acestuia având de asemenea un rol deosebit de important. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură.

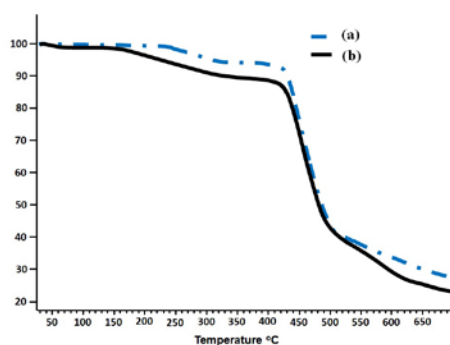
Au rezultat nanoparticule sferice, cu morfologie neporoasă și neschimbată și după imidizare. Morfologia obținută este explicabilă luând în calcul rolul fundamental al parametrului de solubilitate în formarea unei microstructuri, respectiv diferența mare între parametrul de solubilitate al PAA și PVA utilizate în experimentul nostru (Tabelul 1). Morfologia structurilor obținute a fost analizată prin microscopie electronică de transmisie (TEM).



**Figura 1.** Imagini TEM pentru PI NPs preparate din soluție de PAA în amestec DMAc /NMP utilizând drept porogen PVA (50 wt %)

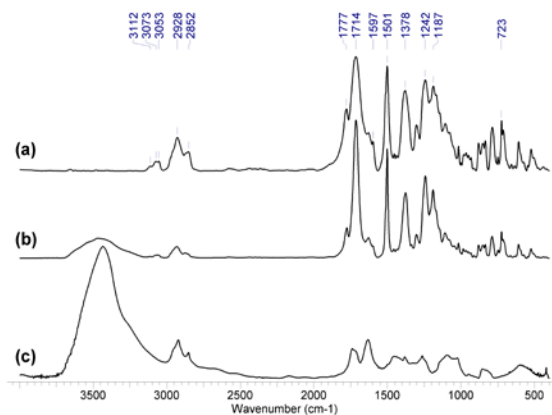
Imaginile TEM (Figura 1) arată că particulele rezultate au formă sferică, cu diametre în domeniul 10 ÷ 700 nm.

Datele măsurătorilor TGA prezentate în Figura 2, confirmă un comportament termic al PN PIs imidizate chimic (PVA 50%), comparabil cu cel al copoliimidei inițiale (CPI), respectiv pierdere în greutate de 5% la aproximativ 275 °C.



**Figura 2.** Analiza TGA (curbe de pierdere în greutate) pentru: (a) CPI ; (b) PI NPs (PVA 50 wt %) imidizate chimic

Aceste rezultate sugerează că în interiorul particulei nu există porogen (PVA), acesta fiind total eliminat. Analiza spectrelor FTIR susține aceeași concluzie (Figura 3).



**Figura 3.** Spectrele FTIR pentru: (a) CPI; (b) PN PIs imidizate chimic (PVA 50 wt %); (c) PVA

Spectrele IR confirmă structurile PN PIs imidizate chimic (PVA 50 wt %) prin prezența de picuri de absorbție caracteristice pentru structura imidică la aprox. 1777 și 1714  $\text{cm}^{-1}$  (asociate vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale C=O imidic), la aprox. 1378  $\text{cm}^{-1}$  (asociate vibrației de întindere C–N în ciclul imidic) - Figura 3b –similare cu cele corespunzătoare copoliimidei inițiale.

Alte semnale similare sunt prezente la 723  $\text{cm}^{-1}$  (asociate cu vibrația de deformare a ciclului imidic), 711  $\text{cm}^{-1}$  (legătura dublă C=C din structura biciclului BOCA) 1242  $\text{cm}^{-1}$  (punte eter), 1378  $\text{cm}^{-1}$  (grup hexafluoroisopropiliden).

### Particule polimerice (PI Ps) prin precipitare din soluție de poliimidă

PI Ps au fost obținute printr-o metodă combinată care constă în adăugarea în picături a unei precipitant într-o soluție de poliimidă, sub sonicare, metodă adoptată pentru a realiza separarea de fază lichid-lichid.

Este recunoscut faptul că mărimea și distribuția mărimii particulelor sunt decisiv influențate de :

- ✓ distribuția inițială a mărimii dispersiei de polimer/apă,
- ✓ procesul de spargere/coalescență,
- ✓ absorbția neegală a polimerului în picături.

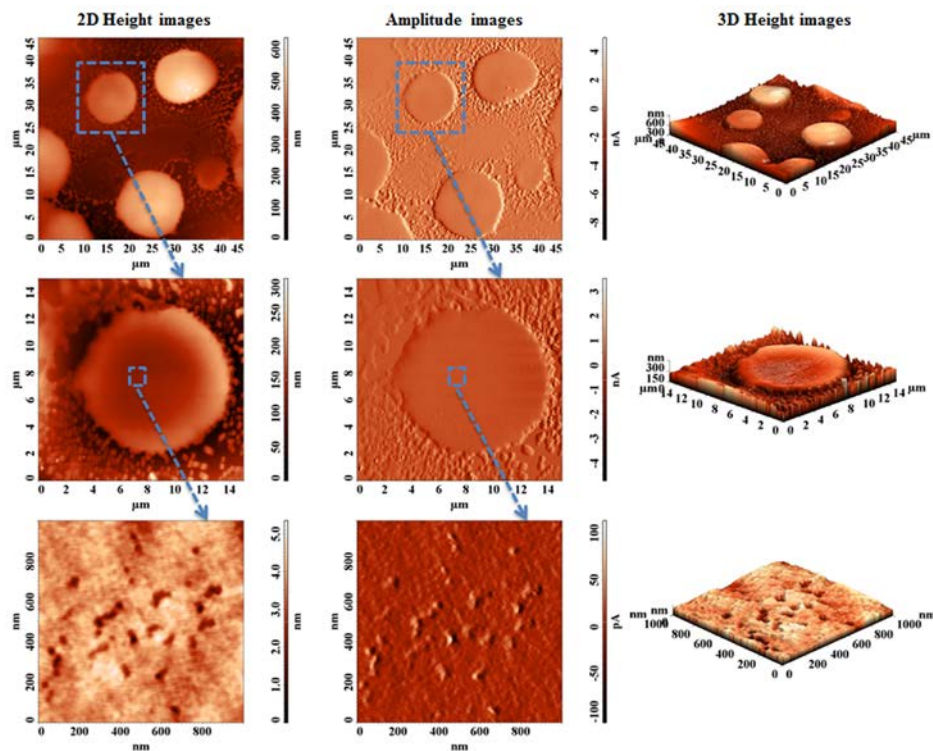
Uniformitatea mărimii picăturii va crește reducând fenomenul de agregare, respectiv coagulare. În acest sens, s-au folosit două metode:

- adăugarea soluției precipitant în soluția de polimer (se a obține efectul de demixare lichid-lichid)
- folosirea PVA ca stabilizator polimeric (acționează ca protecție împotriva coliziunii și agregării picăturilor).

**Tabelul 3.** Condiții experimentale pentru obținerea PI Ps

Codul probei	Concentrația PI (g/mL)	Concentrația PVA (g/mL)	T (°C)	Timp de sonicare (')
PI Ps(a)	0.02	0.02	80	120
PI Ps(b)	0.004	0.02	80	120
PI Ps(c)	0.004	0.04	80	120

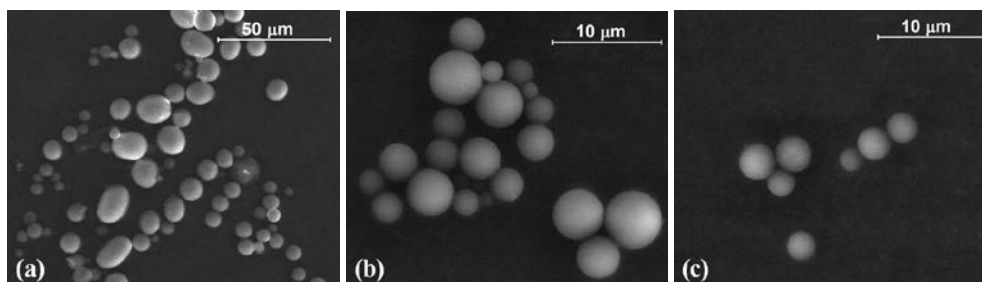
Pentru a asigura o precipitare continuă și completă în sistem, precipitantul a fost adăugat și după începutul separării fazelor, o cantitate mai mare de precipitant oferind o izolare mai bună a picăturilor, facilitând îndepărtarea solventului. Forma și dimensiunea particulelor depind de condițiile de sistem, în special concentrația de polimer și stabilizator. Tabelul 3 prezintă condițiile experimentale pentru prepararea particulelor, iar Figura 4 surprinde câteva aspecte morfologice ale suprafeței microparticulelor investigate prin microscopie de forță atomică (AFM).



**Figura 4.** Înălțimea și amplitudinea corespunzătoare imaginilor AFM ale suprafeței microparticulelor de diferite arii scanare pentru proba PI Ps (a)

Înălțimea și amplitudinea corespunzătoare imaginilor (care furnizează informații suplimentare despre topografia suprafeței) a evidențiat existența de microparticule cu o formă sferică relativă (uneori elipsă sau fără formă) și un diametru mediu de  $12,28 \pm 1,75 \mu\text{m}$ . Fiecare membrană de microparticulă prezintă nanopori, cu un diametru mediu de  $34 \pm 8 \mu\text{m}$ , distribuiți în mod aleatoriu pe toată suprafața. Se remarcă faptul că unii pori sunt individuali și bine definiți, iar alții tind să se apropie unul de altul. Analizând pe cei individuali, și calculând valoarea medie a factorului de formă,  $f_{shape} = 1,21 \pm 0,35$ , prin utilizarea ariei porilor  $A$  și a perimetrului,  $P$  ( $f_{shape} = 4\pi A / 1.064P^2$ ), se poate concluziona că formațiunile poroase au o circumferință netedă. În ceea ce privește nivelul de alungire al porilor, s-a evaluat factorul de alungire folosind diametrul minim  $d_{min}$  și diametrul Feret maxim  $d_{max}$  ( $f_{elong} = d_{min} / d_{max}$ ). Factorul mediu de alungire obținut, cu o valoare de aprox. 1 ( $f_{elong} = 0,89 \pm 0,11$ ) descrie un contur aproape circular al porilor. Toate mediile au fost efectuate pe 10 particule alese arbitrar

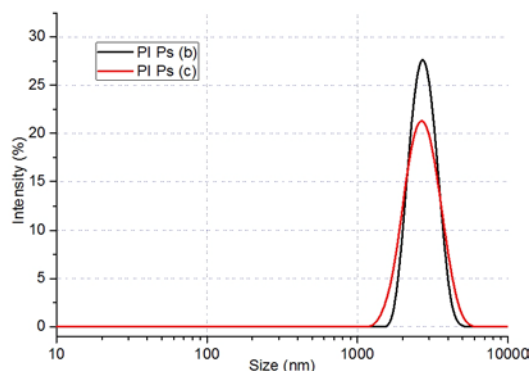
Analizând influența concentrației de polimer asupra morfologiei particulelor, rezultatele SEM arată că, atunci când concentrația de polimer scade de la 0,02 la 0,004 g/ml (Tabelul 2), forma particulelor se schimbă de la cea uneori eliptică - Figura 5a – la una sferică - Figura 5b, c - în timp ce dimensiunea lor scade. Pentru cea mai mică concentrație de PI s-au obținut microsferice cu dimensiuni între  $1,2 \div 3,7 \mu\text{m}$ . Figura 5 prezintă o serie de imagini ilustrative de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a particulelor de PI rezultate.



**Figura 5.** Imagini SEM pentru probele: PI Ps (a), PI Ps (b) and PI Ps (c)

Datele de difracție a luminii laser (LLS) ne permit să observăm că polidispersia sistemelor scade (prin creșterea concentrației soluției de PVA) de la 0.214 pentru sistemul PI Ps (b) la 0.132 pentru sistemul PI Ps (c), în timp ce dimensiunea microsferelor rămâne aproape constantă, în intervalul  $3030 \div 2770 \text{ nm}$  (Figura 6).

Acest lucru ar putea fi asociat cu faptul că practic, concentrația stabilizatorului nu influențează practic numărul picăturilor primare formate în soluție. Dimensiunea relativ mare și distribuția dimensională îngustă pot fi considerate rezultat al mecanismului de formare a particulei, atunci când, în timpul procesului de precipitare, orice picătură poate absorbi polimer din soluție în mod egal.



**Figura 6.** Distribuția dimensiunii particulelor pentru sistemele: PI Ps (b) și PI Ps (c) – din Tabelul 3

Din punct de vedere al stabilității termice, rezultatele au arătat că obținute PI Ps prezintă o pierdere în greutate de 5% la 285 °C, comparativ cu copoliimida inițială care are o pierdere de 5% în greutate la temperatura de 310 °C.

### Concluzii etapă

- ✓ A fost sintetizată o copoliimidă parțial aciclică printr-o reacție de policondensare în două etape, utilizând perechiselectate de monomeri de tip aliciclic/aromatic.
- ✓ Morfologia copoliimidei a fost modificată în micro- și nano- particule, prin metoda reprecipitării; s-au utilizat ambele forme structurale respectiv polimerul precursor, acidul poliamic (PAA) și poliimida (PI).
- ✓ Nanoparticulele de poliimidă (PINPs) - obținute prin reprecipitarea soluției de PAA ( în final imidizate) prezintă:
  - formă sferică cu diametre în intervalul 10 ÷ 700 nm
  - morfologii neporoase care rămân neschimbate și după imidizare și
  - comportament termic comparabil cu copoliimida de bază.
- ✓ Particulele de poliimidă (PI Ps)
  - au fost obținute printr-o metodă combinată care constă în adăugarea în picături a unui precipitant într-o soluție de PI sonicată (pentru a realiza separarea de fază lichid-lichid);
  - când concentrația de polimer în sistem scade (de la 0,02 la 0,004 g/ml)
    - mărimea particulelor și polidispersitatea scad (date SEM & LLS);
    - forma se schimbă de la eliptică la sferică (rezultate TEM);
    - pentru cea mai scăzută concentrație de polimer rezultă microsfele cu diametre între 1,2 ÷ 3,7 μm;
    - nanoporii formați sunt superficiali (măsurători AFM).
- ✓ Selectarea unui sistem porogen / poliimidă cu un grad superior de compatibilitate, este posibil conducă la obținerea de particule de polimer cu porozitate ridicată, adecvate pentru a fi utilizate ca materiale dielectrice performante.

### Lucrari aparute in reviste cu factor de impact:

**Electrical resistivity under different humidity conditions for plasma-treated and gold-sputtered,** Simona-Luminita Nica, Camelia Hulubei, Iuliana Stoica, Emil Ghiocel Ioanid, Valentin Nica, Silvia Ioan, *Polym. Bull.* (2016) 73:1531–1544, DOI 10.1007/s00289-015-1560-8

**Polyimide micro- and nanoparticles via the reprecipitation method,** Camelia Hulubei, Cristina Doina Vlad, Dumitru Popovici, Iuliana Stoica, Andreea Irina Barzic, Daniela Rusu, *Revue Roumaine de Chimie*, 61(10) 2016- acceptata

### Capitole cărți:

**Porous polymer structures by synthesis from liquid two phases systems,** Camelia Hulubei, Cristina Doina Vlad in *Multiphase polymer systems: from micro to nanostructural evolution in advanced technologies*,

ISBN 9781498755634 – **Editura CRC Press Taylor & Francis Group**, Editori Andreea Irina Barzic and Silvia Ioan

**Viscoelastic Behavior of Liquid-Crystal Polymer in Composite Systems,** Andreea Irina Barzic, Silvia Ioan, in *"Viscoelastic and Viscoplastic Materials"*,

ISBN 978-953-51-2603-4, 2016, **Editura: InTech**, Editor: prof. Mohamed Fathy El-Amin, DOI: 10.5772/64074.

### Postere

**Polyimide micro- and nanoparticles via the reprecipitation method:** Camelia Hulubei, Cristina Doina Vlad, Dumitru Popovici, Andreea Irina Barzic, Daniela Rusu, *12<sup>th</sup> International Conference on Colloid and Surface Chemistry*, May 16-18, 2016, Iasi, Romania, Book of abstracts: pg. 57

**Brevet OSIM:** Procedeu de sinteză a unor materiale poliimidice transparente și flexibile; C Hulubei, D Popovici, M Bruma.  
Nr. Brevet: RO131123 - A2 ; data publicării 30 mai 2016 (Cerere de Brevet Nr. A/00864/17.11.2014)

**Director proiect,**  
Dr. Camelia Hulubei