



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 01016

(22) Data de depozit: 17.12.2012

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

(71) Solicitant:
• ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE
CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU
PONI" DIN IAȘI,
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ NR.41 A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• HAMCIUC CORNELIU,
GRIGORE URECHE NR.1,
BLOC VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO;

• CARJA IONELA DANIELA,
CALEA NAȚIONALĂ NR.73, BL. G8, SC.A,
ET.4, AP.18, BOTOȘANI, BT, RO;
• HAMCIUC ELENA,
STR.GRIGORE URECHE NR.1,
BL.VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO;
• BUBULAC VLAD TĂCHIȚĂ,
COMUNA SCÎNTEIA, IAȘI, IS, RO;
• IGNAT MIRCEA, STR.ROȘIA MONTANĂ
NR.4, BL.O 5, SC.B, AP.62, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR PE BAZĂ DE
POLIMERI CONȚINÂND UNITĂȚI FTALONITRIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unor filme pe bază de polimeri, utilizate în domeniul actua-
toarelor. Procedeu conform invenției constă din reacția
de policondensare în soluție a unei dicloruri acide și,
respectiv, a unor dianhidride aromatice cu o diamină, în
solvenți amidici polari, după care polimerii rezultați se
toarnă pe plăcuțe de sticlă și sunt supuși unui tratament

termic controlat, pentru eliminarea solventului, din care
se obțin filme polimerice având proprietăți de nanoac-
tuație în domeniul 100...500 nm.

Revendicări: 3



PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR PE BAZĂ DE POLIMERI CONȚINÂND UNITĂȚI FTALONITRIL

Corneliu Hamciuc, Ionela-Daniela Carja, Elena Hamciuc, Tăchiță Vlad-Bubulac, Mircea Ignat

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor pe bază de polimeri conținând unități ftalonitril, cu proprietăți de nanoactuație, utilizate ca materiale în domeniul nanoactuatorilor.

Se cunosc procedee de obținere a polimerilor electroactivi folosiți în aplicații care implică conversia energiei electromecanice, incluzând senzori electromecanici și actuatori, traductori, dispozitive medicale, materiale pentru controlul zgomotului și a vibrațiilor. Mecanismul care conferă proprietăți electroactive unui polimer poate fi ionic sau electronic. Polimerii electroactivi care acționează prin mecanism electronic includ polimeri cu proprietăți piezoelectrice, electrostrictive, electrostatice, feroelectrice și polimeri cu proprietăți de cristal lichid [1]. Din datele de literatură s-a arătat că poliviniliden fluorura și copolimerii cu trifluoretilenă și tetrafluoretilenă prezintă un răspuns piezoelectric mare. Dezavantajele acestor polimeri constau în stabilitate chimică redusă în medii corozive și nu pot fi folosiți în aplicații ce necesită temperaturi ridicate. De aceea, există un interes deosebit în dezvoltarea altor clase de polimeri piezoelectrice amorfi pentru utilizare la temperaturi înalte.

Se cunosc poliimide aromatice care sunt polimeri ce se remarcă prin stabilitate termică mărită și prin proprietăți electro-izolatoare. Acești polimeri sunt utilizați în principal în industria electronică dar și în cea aerospațială, sub formă de filme sau plăci. Poliimidele pot fi obținute în două etape: în prima etapă se obține un acid poliamidic care este solubil și poate fi procesat ușor în materiale cum ar fi filme, acoperiri, materiale impregnate. În a doua etapă aceste materiale sunt supuse unui tratament termic controlat în care are loc ciclizarea acizilor poliamidici la structura poliimidică corespunzătoare [2].

Au fost sintetizate poliimide care conțin grupe nitril cu proprietăți piezoelectrice, care se utilizează la temperaturi ridicate [3-5]. Puține publicații raportează polimeri care conțin unități laterale ftalonitril [6, 7]. O poliamidă aromatică a fost preparată dintr-o diamină ce conține unitatea ftalonitril și clorură de izoftaloil. Rezistența la solvenți și proprietățile termice au fost îmbunătățite prin tratamentul termic în jurul temperaturii de tranziție sticloasă pentru o perioadă mai lungă de timp datorită reticulării prin polimerizare termică a unităților ftalonitril [6].

Pentru a obține filme polimerice termostabile cu proprietăți de nanoactuație, polimerii utilizați trebuie să prezinte anumite caracteristici, cum ar fi: prelucrabilitate bună, capacitate de a forma filme flexibile, rezistență termică și mecanică foarte bune, concentrație ridicată de grupe polare pe unitatea structurală.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de obținere a filmelor poliamidimide și poliimidice ce conțin unități polare ftalonitril, care se caracterizează prin stabilitate termică ridicată și abilitate de a forma filme flexibile, rezistente la acțiunea solvenților. Aceasta se realizează prin:

- utilizarea reacțiilor de copolicondensare și ciclocopolicondensare, prin folosirea de comonomeri care permit controlul concentrației de grupe laterale ftalonitril în catena macromoleculară;
- introducerea în catenele macromoleculare a unor grupe de legătură (eter, cetonă, amidă, hexafluorizopropiliden etc.) care măresc flexibilitatea polimerului fără a reduce în mod semnificativ stabilitatea termică.

Procedeu conform invenției, de obținere a filmelor pe bază de polimeri conținând unități ftalonitril, cu proprietăți de nanoactuație, prin prepararea unor polimeri heterociclici termostabili, poliamidimide și poliimide care conțin unități laterale ftalonitril, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, se obțin în prima etapă poliamidimide și acizi poliamidici prin reacția de policondensare în soluție a unei dicloruri acide și respectiv a unor dianhidride aromatice cu o

diamină, și anume 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)trifenilmetan, **1**, sau cu un amestec format din diamina **1** și alte diamine aromatice, în solvenți amidici polari; în etapa a doua se prepară filme subțiri prin turnarea soluțiilor polimerilor obținuți pe plăcuțe de sticlă, urmată de un tratament termic controlat în vederea eliminării solventului și realizării reacției de ciclodeshidratare a precursorilor de acizi poliamidici la structura poliimidică corespunzătoare; filmele de polimeri obținute conform procedurii au proprietăți de nanoactuație în domeniul 100-500 nm.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- se obțin polimeri, poliamidimide și poliimide, cu stabilitate termică ridicată;
- se poate controla concentrația de unități laterale ftalonitril prin utilizarea de comonomeri în procesul de policondensare. O concentrație foarte mare de unități ftalonitril conduce la polimeri care au proprietăți mai reduse de a forma filme flexibile. De aceea controlul concentrației de grupe ftalonitril este foarte important, pe de o parte pentru obținerea de filme flexibile și rezistente, iar pe de altă parte pentru obținerea unei concentrații optime de grupe polare ftalonitril care îmbunătățesc proprietățile de nanoactuație;
- în urma tratamentului termic aplicat pentru obținerea filmelor, poliamidimidele inițial solubile în solvenți organici devin insolubile căpătând astfel o rezistență superioară la solvenți. Acest lucru se datorează reticulării unităților ftalonitril din polimeri la temperaturi situate în jurul temperaturii de tranziție sticloasă.

Se dau în continuare patru exemple de realizare a invenției în legătură cu fig. 1 care reprezintă:

Fig. 1 - Structura poliamidimidelor **3** și a poliimidelor **4**.

Procedeu conform invenției constă în faptul că prin introducerea de unități ftalonitril de-a lungul catenei macromoleculare are loc o creștere a concentrației de grupe polare din polimeri și se obțin filme care prezintă proprietăți de nanoactuație în domeniul 100-500 nm.

Exemplul 1. Prepararea poliamidimidei **3a (Fig. 1) și a filmelor polimerice pe baza acesteia.**

Într-un balon de reacție cu trei găuri și capacitatea de 100 mL, prevăzut cu sistem de agitare magnetică și refrigerent, s-au adăugat sub atmosferă inertă (azot) 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)trifenilmetan (**1**) (0,707 g; 1,7 mmoli), *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) (13 mL) și piridină (0,4 mL). Amestecul de reacție a fost răcit la -10 °C după care s-a adăugat 2,2-bis[*N*-(4-clorofenil)ftalimidil]hexafluoropropan (**2**) (1,222 g; 1,7 mmoli) sub agitare energetică, menținând temperatura sub 0 °C pentru 15 minute. S-a îndepărtat baia de răcire și s-a continuat agitarea pentru încă 8 ore, la temperatura mediului ambiant. Soluția vâscoasă rezultată a fost turnată pe plăcuțe de sticlă și supusă unui tratament termic controlat, încălzind la 80, 120, 140 și respectiv 240 °C, timp de o oră pentru fiecare temperatură. S-au obținut astfel filme flexibile care s-au desprins de pe plăcuțele de sticlă prin imersare în apă. Filmele obținute s-au uscat la 100 °C pentru 12 ore. Poliamidimida **3a** a prezentat stabilitate termică înaltă. Din analiza termogravimetrică, efectuată în aer, la o viteză de încălzire de 10 °C/min, s-au determinat temperaturile corespunzătoare pierderilor a 5% și 10% din greutate, acestea fiind 427 °C și respectiv 475 °C. Reziduul de cărbune la 700 °C a fost de 29,3%. Deplasarea nanometrică a filmelor de polimeri a fost măsurată prin aplicarea unui câmp electric pe suprafața acestora. Această deplasare a fost măsurată cu ajutorul unui interferometru Michelson, folosind un sistem Agilent 5529A, un instrument utilizat la măsurarea deplasărilor în domeniul micro- sau nanometrilor, având o rezoluție remarcabilă de 2 nm [8]. Măsurătorile de nanoactuație ale filmelor poliamidimide cu grosimea de 45 μm au relevat o nanoactuație de 450 nm atunci când s-a aplicat o tensiune de 220V.

Exemplul 2. Prepararea copoliamidimidei **3b (Fig. 1) și a filmelor polimerice pe baza acesteia.**

Pentru prepararea copoliamidimidei **3b** s-a utilizat același procedeu de sinteză prezentat în exemplul 1 cu deosebirea că în loc de 0,707 g (1,7 mmoli) compus **1** s-au luat în lucru 0,353 g (0,85 mmoli) compus **1** și 0,248 g (0,85 mmoli) 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzen. S-au obținut filme polimerice cu proprietăți similare celor din exemplul 1, cu stabilitate termică ridicată, având temperaturile corespunzătoare pierderilor a 5% și 10% din greutate egale cu 430 °C și respectiv 480 °C. Reziduul

de cărbune la 700 °C a fost de 25,1%. În cazul acestui polimer s-a obținut o nanoacuație de 300 nm atunci când s-a aplicat o tensiune de 220V.

Exemplul 3. Prepararea copoliimidei 4a (Fig. 1) și a filmelor polimerice pe baza acesteia.

Pentru prepararea copoliimidei 4a s-a utilizat același procedeu de sinteză prezentat în exemplul 1 cu deosebirea că în loc de 1,222 g (1,7 mmoli) compus 2 s-au utilizat 0,527 g (1,7 mmoli) anhidridă 4,4'-oxidifthalică, iar în loc de 0,707 g (1,7 mmoli) compus 1 s-au luat în lucru 0,353 g (0,85 mmoli) compus 1 și 0,313 g (0,85 mmoli) 4,4'-bis(4-aminofenoxibifenil). În acest caz reacția de policondensare a avut loc la temperatura mediului ambiant. Acidul poliamidic rezultat a fost turnat pe plăcuțe de sticlă care au fost supuse unui tratament termic controlat, încălzind la 100, 130, 160, 200 și respectiv 250 °C, timp de 30 de minute pentru fiecare temperatură, rezultând filme poliimidice complet ciclizate. Valoarea maximă a nanoacuației a fost de 480 nm atunci când s-a aplicat o tensiune de 220V.

Exemplul 4. Prepararea copoliimidei 4b (Fig. 1) și a filmelor polimerice pe baza acesteia.

Pentru prepararea copoliimidei 4b s-a utilizat același procedeu de sinteză prezentat în exemplul 3 plecând de la 0,1763 g (0,425 mmoli) compus 1 și 0,469 g (1,275 mmoli) 4,4'-bis(4-aminofenoxibifenil). Soluția de acid poliamidic rezultată a fost turnată pe plăcuțe de sticlă care au fost supuse unui tratament termic controlat, încălzind la 100, 130, 160, 200 și respectiv 250 °C, timp de 30 de minute pentru fiecare temperatură. Valoarea maximă a nanoacuației a fost de 250 nm atunci când s-a aplicat o tensiune de 220V.

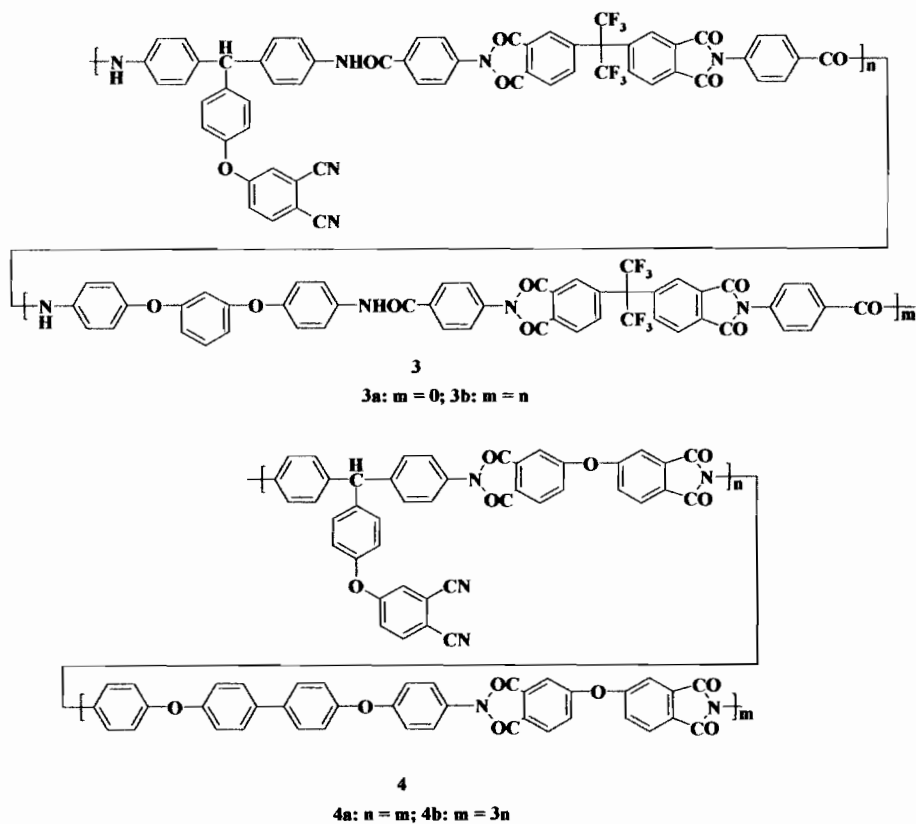


Fig. 1 - Structura poliamidimidelor 3 și a poliimidelor 4.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a filmelor pe bază de polimeri conținând unități ftalonitril, cu proprietăți de nanoactuație, prin prepararea unor polimeri heterociclici termostabili, poliamidimide și poliimide care conțin unități laterale ftalonitril, caracterizat prin aceea că, se obțin în prima etapă poliamidimide și acizi poliamidici prin reacția de policondensare în soluție a unei dicloruri acide și respectiv a unor dianhidride aromatice cu o diamină, și anume 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)trifenilmetan, **1**, sau cu un amestec format din diamina **1** și alte diamine aromatice, în solvenți amidici polari; în etapa a doua se prepară filme subțiri prin turnarea soluțiilor polimerilor obținuți pe plăcuțe de sticlă, urmată de un tratament termic controlat în vederea eliminării solventului și realizării reacției de ciclodeshidratare a precursorilor de acizi poliamidici la structura corespunzătoare poliimidică; filmele de polimeri obținute conform procedurii au proprietăți de nanoactuație în domeniul 100-500 nm.

2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, se obțin filme poliamidimide, având grosimi în domeniul 30-120 μm , cu proprietăți de nanoactuație în domeniul 100-500 nm, prin reacția de policondensare a unei diamine, 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)trifenilmetan, **1**, sau a unui amestec format din diamina **1** și alte diamine aromatice, cum ar fi 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzen sau 4,4'-bis(4-aminofenoxibifenil), cu o diclorură aromatică fluorurată, și anume 2,2-bis[N-cloroformilfenil]ftalimidil]hexafluorpropan; în etapa a doua, soluțiile în diferiți solvenți (N-metil-2-pirolidonă, N,N-dimetilacetamidă) ale poliamidimidelor rezultate sunt turnate pe plăci de sticlă și apoi sunt supuse unui tratament termic de la 25°C până la 250°C obținându-se filme flexibile cu bună rezistență termică.

3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, se obțin filme poliimidice, având grosimi în domeniul 30-120 μm , cu proprietăți de nanoactuație în domeniul 100-500 nm prin reacția de ciclopolicondensare în două etape a unui amestec format din diamina **1** și alte diamine aromatice, cum ar fi 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzen sau 4,4'-bis(4-aminofenoxibifenil), cu o serie de dianhidride aromatice, cum ar fi anhidrida 4,4'-oxidiftalică sau dianhidrida 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluorpropan, cu obținerea acizilor poliamidici corespunzători; în etapa a doua, soluțiile în diferiți solvenți (N-metil-2-pirolidonă, N,N-dimetilformamidă, N,N-dimetilacetamidă) ale acizilor poliamidici sunt turnate pe plăci de sticlă care sunt apoi supuse unui tratament termic de la 25°C până la 250°C obținându-se filme poliimidice flexibile, cu bună rezistență termică.