



Materiale sustenabile pe bază de polibenzoxazine cu proprietăți de autoreparare pentru aplicații electronice (Eco-HEAL)

Raportul științific intermediar nr. 2

August – Decembrie 2024

Colectivul de cercetători:

1. Bîru Elena Iuliana – Director de proiect, Dr. Ing. Conferențiar universitar, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
2. Necolau Mădălina Ioana – Asistent de cercetare (doctorand), As.univ. Drd. Ing., Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
3. Ștefan Ana Roxana – Asistent de cercetare (doctorand), As.univ. Drd. Ing., Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
4. Pauliuc Cosmin Gabriel – Asistent de cercetare (doctorand), As.univ. Drd. Ing., Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București

Rezumatul cercetării:

Proiectul Eco-HEAL își propune să dezvolte și să testeze modele demonstrative pentru un nou produs și tehnologia aferentă: un material simplu, accesibil, ecologic și eficient, cu proprietăți de autoreparare, destinat aplicațiilor electronice. Eco-HEAL abordează o problemă de actualitate, și anume necesitatea urgentă de materiale inteligente, capabile să reziste la cicluri repetate de oboseală, zgârieturi, lovituri și deteriorări, oferind în același timp autoreparare. Aceste materiale ar putea înlocui, pe termen lung, componentele electronice de unică folosință, fiind concepute ca substraturi reciclabile.

Obiectivele acestui proiect au fost stabilite din punctul de vedere al atingerii excelenței tehnologice în dezvoltarea de materiale alternative ecologice reutilizabile ca înlocuitori ai materialelor polimerice de unică folosință utilizate în electronică.

Astfel, în perioada august - decembrie 2024 am urmărit îndeplinirea obiectivului O1 din cererea de finanțare ce face referire la:

O1.Stabilirea condițiilor de sinteză a sistemelor PBO/PU:

În cadrul acestei etape ne-am propus să folosim materii prime ecologice pentru sinteza monomerilor de tip benzoxazină (BO) și a prepolimerului poliuretanic (PU). Pentru prima dată, extractul de semințe de susan a fost utilizat drept componentă fenolică pentru condensarea cu amine din surse naturale și cu toxicitate redusă pentru prepararea monomerilor BO care vor fi ulterior supuși reacției de adiție cu prepolimerul PU pe bază de polietilenglicol. În acest scop, au fost stabilite condițiile adecvate pentru sinteză și au fost efectuate teste de compatibilitate între componente.

Rezultate obținute: Protocol la scară de laborator pentru sinteza monomerilor (bio)benzoxazină și poliuretani cu impact redus asupra mediului; Participare la o conferință științifică internațională; Raportul științific al etapei.

Activitatea 1.1. Sinteza monomerilor BO și a prepolimerilor PU

În continuare, în această etapă a proiectului s-a utilizat furfurilamină ca amină naturală. Monomerul benzoxazinic a fost obținut printr-o reacție de condensare Mannich, folosind fenol din surse naturale (eugenol sau sesamol), furfurilamină și paraformaldehidă. Pentru a optimiza condițiile de sinteză a monomerilor BO cu randament maxim, au fost testate două metode: sinteza cu solvent organic (cloroform) și sinteza fără solvent (în topitură), aceasta din urmă fiind o opțiune mai puțin toxică.

Prepolimerii poliuretani sunt intermediari obținuți prin reacția dintre un polioli și un diizocianat, având grupe izocianat (-NCO) la capetele lanțului polimeric. Pentru obținerea unui prepolimer cu masă moleculară ridicată și terminal izocianat, s-a utilizat un exces de diizocianat. Segmentele moi ale polimerului derivă din polioli, iar cele dure din legături uretan și inele aromatice ale izocianatului. În acest proces, s-a utilizat 4,4'-metilen difenil diizocianat (MDI) și polietilenglicol (PEG) cu masă moleculară de 400 g/mol. Apa reziduală din PEG a fost eliminată cu ajutorul sitelor moleculare, iar masa de reacție a fost ulterior barbotată cu azot pentru a preveni impuritățile și reacțiile secundare. Prepolimerul a fost sintetizat fără catalizator.

Activitatea 1.2. Confirmarea structurii chimice a monomerilor BO sintetizați și a prepolimerilor PU

Compoziția fiecărui compus sintetizat a fost caracterizată riguros utilizând tehnici avansate de spectroscopie și analiză termică: analize FT-IR pentru identificarea grupărilor funcționale prezente în compuși, confirmând prezența legăturilor specifice din structura chimică a monomerilor și a polimerilor sintetizați, precum și analize RMN structura chimică și puritatea materialelor sintetizate.

Activitatea 1.3. Teste de compatibilitate pentru sisteme BO + PU

Pentru validarea obiectivului, s-a utilizat programul Materials Studio pentru analiza compatibilității dintre monomerul BO și prepolimerul PU prin simulări de dinamică moleculară. Monomerii au fost modelați molecular, iar structurile lor au fost optimizate energetic și geometric pentru a atinge o conformație cu energie minimă. Aceste structuri optimizate au fost folosite pentru construirea copolimerului, care a fost supus, la rândul său, unei optimizări geometrice și energetice. Compatibilitatea dintre monomerii BO și PU a fost determinată utilizând modulele specializate ale softului Materials Studio, care permit analiza structurii și interacțiunilor materialelor polimerice.

Activitatea 1.4. Prepararea poliuretanilor cu funcțiuni terminale de benzoxazină

Monomerii BO au fost supuși unei reacții de poliadiție cu prepolimerul PU pe bază de polietilenglicol (PEG), având grupe terminale izocianat (-NCO). Această reacție a condus la formarea copolimerului BO+PU prin legături covalente puternice, rezultând un material cu proprietăți specifice de autoreparare și compatibilitate chimică. Monomerii BO și prepolimerul PU vor fi purificați pentru eliminarea oricăror urme de umiditate sau impurități, pentru a preveni reacțiile nedorite. Grupele izocianat (-NCO) ale prepolimerului PU au fost supuse reacției cu monomerii BO, conform unui mecanism chimic bine controlat, favorizat de condițiile termodinamice și de raportul molar precis între reactanți. În final, materialele au fost caracterizate prin analize fizico-chimice FT-IR pentru a identifica prezența sau dispariția grupelor funcționale specifice, confirmând reacția de adiție. A fost monitorizată evoluția grupărilor izocianat (-NCO), fenolice (-OH) și formarea de legături -NH-CO-. De asemenea, materialele au fost investigate prin analize RMN pentru a confirma puritatea și structura chimică a acestora.

Activitatea 1.5. Diseminarea rezultatelor științifice obținute

Rezultatele obținute de către echipa proiectului au fost diseminate prin participarea la 2 conferințe științifice utilizând afilierea *Academy of Romanian Scientists, Ilfov 3, 050044 Bucharest, Romania*.

Lucrări prezentate la conferințe și simpozioane:

1. Conferința ***23rd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE23)*** cu o prezentare tip poster. Titlul lucrării: ***Exploiting Thiol-Ene Click for Biocompatible Benzoxazine-Thiol Copolymers: Unveiling Synergistic Effects on Mechanical Properties***, autori: Mădălina Ioana Necolau, Cosmin Pauliuc, Ana Roxana Ștefan, Elena Iuliana Bîru, Constanța, România, 4-7 septembrie 2024.
2. **Simpozionul Internațional „Prioritățile Chimiei Pentru O Dezvoltare Durabilă”** cu o prezentare orală: Titlul lucrării: ***Bio-based polybenzoxazine resins with potential medical applications***, autori: Elena Iuliana BIRU, Mădălina Ioana Necolau, Sorina Gârea, Horia Iovu, ICECHIM, București, România, 16-18 octombrie 2024.

Astfel, Obiectivul 1 al proiectului prevăzut în anul 2024 a fost realizat în totalitate, iar în perioada următoare, echipa proiectului va urmări îndeplinirea Obiectivelor 2 și 3 privind

Conf. Dr. Ing. Bîru Elena Iuliana

Membrii echipă de cercetare:

As. Drd. Ing. Necolau Mădălina Ioana

As. Drd. Ing. Ștefan Ana Roxana

As. Drd. Ing. Pauliuc Cosmin Gabriel