

Polybenzoxazine – Based Hybrid Composite Materials

– Rezumat –

Teza de doctorat este cuprinde următoarele capitole principale: 1. Prezentarea tematicii de doctorat, a metodelor și conceptelor folosite în cercetarea originală; 2. Articolele în extenso publicate ca rezultate științifice ale tezei de doctorat; 3. Concluzii generale; 4. Contribuții personale; 5. Diseminarea rezultatelor; 6. Bibliografie.

Cuvinte cheie: polibenzoxazine, oxid de grafenă, polimerizare, nanocompozite.

În primul capitol al tezei este prezentată tema de doctorat și este realizat un studiu critic asupra literaturii din domeniu pentru prezentarea proprietăților materialelor pe bază de oxid de grafenă și polibenzoxazine. În continuarea acestui capitol sunt definite obiectivele acestei teze de doctorat astfel și conceptele, respectiv metodele utilizate pentru dezvoltarea cercetării originale:

Obiectivul 1: Studiul privind influența diferitelor tipuri de oxid de grafenă funcționalizat asupra polimerizării termice a inelelor benzoxazinice

Obiectivul 2: Sinteza monomerilor de benzoxazină direct suprafața oxidului de grafenă pentru obținerea de noi tipuri de nanocompozite

Obiectivul 3: Caracterizarea prin analize fizico-chimice a noilor tipuri de nanocompozite pe bază de polibenzoxazine și oxid de grafenă

Pentru realizarea obiectivelor menționate au fost utilizate **două concepte de sinteză**, cu accent în principal pe funcționalizarea covalentă a monomerilor benzoxazină direct pe structura oxidului de grafenă funcționalizat.

Primul concept de preparare a materialelor nanocompozite utilizat face referire utilizarea metodei de dispersare fizică într-un solvent a straturilor de oxid de grafenă funcționalizat cu diverse grupări organice, urmată de omogenizarea acestora în matricea benzoxazinică. În acest fel, au fost preparate nanocompozite pe bază de polybenzoxazine conținând 1% wt. GO prin introducerea directă a agentului de ranforsare în matricea polimeră.

Cel de-al doilea concept utilizat face referire la modificarea chimică a suprafeței oxidului de grafenă în vederea formării directe a inelelor benzoxazinice pentru stabilirea de legături covalente între cele două componente. În acest sens, au fost utilizate mai multe tipuri de oxid de grafenă și au fost dezvoltate mai multe strategii de funcționalizare covalentă pentru decorarea oxidului de grafenă cu numeroase structuri benzoxazinice ce ulterior pot fi polimerizate pentru obținerea de noi tipuri de nanocompozite cu structură exfoliată.

În cel de-al doilea capitol al tezei de doctorat sunt prezentate articolele în extenso publicate în urma rezultatelor de cercetare originale obținute în cadrul acestei lucrări.

1. I. Bîru, C.M. Damian, S.A. Gârea, H. Iovu, Benzoxazine-functionalized graphene oxide for synthesis of new nanocomposites, *European Polymer Journal*, 83 (2016), 244-255, IF=3.862.
2. E. I. Bîru, C. Andronescu, S. A. Gârea, H. Iovu, Polybenzoxazine based nanocomposites reinforced with modified graphene oxide, *U.P.B. Scientific Bulletin Series B*, 79, 4 (2017), ISSN 1454-2331.
3. E. I. Bîru, S. A. Gârea, A. Nicolescu, E. Vasile, H. Iovu, Advanced Polybenzoxazine Structures Based on Modified Reduced Graphene Oxide, *Polymers*, 10, 4 (2018), 941, IF=3.426.
4. E. I. Bîru, S.A. Gârea, H. Iovu, Innovative hyperbranched polybenzoxazine-based graphene oxide – poly(amidoamines) nanomaterials, *Polymers*, 12, (2020), 2424, IF=3.426.

În cel de-al treilea capitol al tezei sunt prezentate concluziile generale ale tezei de doctorat cu privire la sinteza nanocompozitelor pe bază de polibenzoxazine și oxid de grafenă funcționalizat. Rezultatele experimentale publicate în articolele menționate anterior au arătat că oxidul de grafenă reprezintă un agent de ranforsare cu rezultate promițătoare pentru îmbunătățirea proprietăților termice sau mecanice ale polibenzoxazinelor. Prin introducerea de doar 1% wt. oxid de grafenă funcționalizat în matricea benzoxazinică s-au observat modificări asupra temperaturii de deschidere a inelelor benzoxazinice pentru crearea de structuri reticulate ce conțin foile de grafenă dispersate în masa de polibenzoxazină. Mai mult, s-a observat că oxidul de grafenă reprezintă o platformă optimă pentru sinteza de noi tipuri de monomeri benzoxazinice direct pe suprafața acestor straturi carbonice, prin utilizarea oxidului de grafenă ca reactant principal în sinteză. În acest mod, au fost realizate studii pentru îmbunătățirea compatibilității dintre matricea polybenzoxazinică și oxidul de grafenă în vederea obținerii de nanocompozite cu structură exfoliată. Astfel că s-a observat că utilizarea oxidului de grafenă corespunzător modificat chimic în matricea polibenzoxazinică influențează proprietățile termice astfel că stabilitatea termică a materialelor este crescută considerabil. Mai mult decât atât, oxidul de grafenă poate cataliza procesul de polimerizare conducând la utilizarea unor temperaturi mai scăzute pentru deschiderea inelelor benzoxazinice. Aranjarea straturilor de grafenă în matricea polibenzoxazinică și gradul de exfoliere este determinat de tipul de polimerizare realizat în cadrul acestor structuri. Astfel că monomerii benzoxazină formați pe structura oxidului de grafenă pot polimeriza fie în interiorul straturilor de grafenă (*in-graphene polymerization*) sau înafara straturilor de grafenă (*out-graphene polymerization*). Aceste două noi concepte de polimerizare au fost stabilite în baza rezultatelor experimentale obținute pentru materialele sintetizate și aduc contribuții majore domeniului de nanocompozite pe bază de polibenzoxazine și oxid de grafenă. Comportamentul la polimerizare a monomerilor benzoxazină sintetizați influențează major proprietățile mecanice ale materialelor și a fost dezvoltate noi strategii pentru crearea de multiple inele benzoxazinice pe suprafața oxidului de grafenă pentru îmbunătățirea performanțelor finale ale materialelor.

Cel de-al patrulea capitol al tezei prezintă contribuțiile originale ale tezei în domeniul nanocompozitelor pe bază de polibenzoxazine și oxid de grafenă. Contribuțiile personale aduse acestor studii sunt structurate astfel:

1. Prepararea de nanocompozite pe bază de polibenzoxazine și oxid de grafenă funcționalizat și studiul privind influența tipului de oxid de grafenă asupra proprietăților termice pentru un monomer benzoxazină di-funcțional.

În acest studiu, a fost sintetizat un monomer benzoxazinic di-funcțional prin reacția de condensare dintre anilină, bisfenol A și formaldehidă, iar pentru prima dată în literatură a fost studiată influența a patru tipuri diferite de oxid de grafenă asupra temperaturii de polimerizare a monomerului și proprietățile termice ale nanocompozitelor finale.

Originalitatea acestui studiu constă în introducerea în matricea polibenzoxazinică a două noi tipuri de oxid de grafenă redus funcționalizat cu diferite grupări amină: oxidul de grafenă redus funcționalizat cu lanțuri de polietilenglicol și amine primare (rGO-NH₂), respectiv oxidul de grafenă redus funcționalizat cu grupări piperazinice (rGO-NH), conținând structuri cu amine secundare și terțiare. Așadar, studiul comportamentului la polimerizare pentru monomerul benzoxazină sintetizat pe bază de bisfenol-A (BA-a) a fost extins în vederea evaluării influenței tipului de funcționare ale oxidului de grafenă asupra procesului de polimerizare. Proprietățile termice ale materialelor polibenzoxazinică conținând 1% wt. oxid de grafenă redus funcționalizat cu grupări amino au fost evaluate prin analize termice TGA, DMA și DSC și comparate cu materialele polibenzoxazinică ce conțin 1% wt. oxid de grafenă cu grupări oxidate.

În cadrul acestui studiu s-a arătat faptul că natura funcțiunilor organice de pe suprafața foilor de grafenă are un rol major în procesul de polimerizare a monomerului. Din rezultatele DSC asupra materialelor sintetizate s-a observat o scădere a temperaturii de polimerizare pentru monomerul BA-a de la 241.5°C la 237.7°C pentru nanocompozitele conținând oxid de grafenă cu numeroase grupări oxidate (GO) și până la 239°C pentru compozitele ce conțin oxid de grafenă cu grupări carboxil (GO-COOH). În schimb, această scădere a temperaturii de polimerizare este foarte redusă atunci când oxidul de grafenă redus funcționalizat cu grupări amino este introdus în matricea benzoxazinică. Din rezultatele DSC s-a observat faptul că oxidul de grafenă de tip GO și GO-COOH se comportă ca un catalizator pentru deschiderea inelelor benzoxazinică, contribuind la reducerea temperaturii de polimerizare. În cazul utilizării rGO-NH₂ și rGO-NH nu s-au observat contribuții majore în accelerarea polimerizării, dar s-a evidențiat faptul că grupările amină sunt consumate în timpul reacției cu monomerul BA-a, acestea contribuind la reticularea materialelor polibenzoxazinică.

S-a observat de asemenea prin analizele DMA că temperatura de tranziție sticloasă a polibenzoxazinei sintetizate este îmbunătățită prin introducerea de doar 1% wt. oxid de grafenă pentru toate cele patru nanocompozite. Cu toate acestea, s-au observat diferențe de omogenitate în compoziția probelor comparativ cu materialul simplu pe bază de polibenzoxazină. Rezultatele TGA au arătat o creștere a termo-stabilității nanocompozitelor finale, în special pentru compozitele ce conțin rGO-NH datorită conținutului de cicluri piperazinice care pot lua parte la procesul de rigidizare a materialelor. Acest studiu aduce contribuții domeniului materialelor polibenzoxazinică

prin stabilirea influenței fiecărui tip de oxid de grafenă asupra polimerizării monomerului benzoxazinic pe bază de bisfenol-A.

2. *Noi nanocompozite pe bază de oxid de grafenă funcționalizat cu monomeri benzoxazină*

În cadrul acestui studiu au fost dezvoltate noi metode de sinteză a monomerilor benzoxazină direct pe suprafața oxidului de grafenă funcționalizat cu grupări carboxilice (GO-COOH). Pentru prima dată, suprafața straturilor de GO-COOH au fost utilizate direct în sinteza monomerilor de benzoxazină și au fost stabilite noi strategii pentru îmbunătățirea randamentului de formare a monomerilor direct pe suprafața planurilor de grafenă. Acest studiu propune metode originale de sinteză a monomerilor benzoxazină legați direct de funcțiunile oxidului de grafenă prin legături covalente.

Grupările carboxil situate pe suprafața GO au fost modificate prin reacția cu o hidroxiamină (tiramină) în vederea formării de numeroase grupări fenolice pe suprafața planurilor de grafenă. Acest proces a fost realizat prin 2 metode inovative: 1) activarea grupărilor carboxilice pentru a reacționa cu grupările amină din structura tiraminei, utilizând sistemul de activare EDC/NHS și 2) clorinarea grupărilor carboxilice în prezență de clorură de tionil (SOCl_2), urmată de reacția cu tiramină. Succesul reacției de modificare a oxidului de grafenă cu unități tiramină ce conțin structuri fenolice a fost confirmat prin analiza FT-IR, unde s-a arătat că utilizând metoda cu EDC/NHS doar 12% dintre grupările -COOH au fost transformate în grupări amidă. În schimb, utilizarea metodei cu SOCl_2 a condus la un randament mult mai crescut de reacție (70%), influențând proprietățile materialelor finale. Formarea monomerilor benzoxazină a fost confirmată prin analizele $^1\text{H-NMR}$ și XPS care au arătat diferențe între cele două tipuri de monomeri hibridi, cel obținut prin metoda cu SOCl_2 având o tendință crescută de polimerizare. Proprietățile termice ale materialelor au fost investigate prin TGA arătând o mai bună termostabilitate a materialelor benzoxazince comparativ cu materiile prime și intermediare. O creștere mai pronunțată a stabilității termice s-a observat pentru materialele obținute utilizând metoda cu SOCl_2 , datorită introducerii unui număr mai crescut de inele aromatice în structură, rezultatele fiind în acord cu analiza FT-IR. Exfolierea acestor materiale a fost studiată și modalitatea de polimerizare a monomerilor chimic legați de suprafața oxidului de grafenă a fost stabilită. S-a observat o tendință mai crescută de exfoliere a straturilor de grafenă în matricea polibenzoxazinică în cazul materialelor obținute prin metoda cu SOCl_2 . Aceste rezultate obținute prin analize XRD și imagini TEM sunt în concordanță cu rezultatele $^1\text{H-NMR}$ care au arătat că materialele obținute prin această metodă au o tendință crescută de polimerizare prin deschiderea inelelor benzoxazince. Originalitatea acestui studiu este completată prin stabilirea comportamentului la polimerizare pentru aceste noi tipuri de monomeri hibridi. În acest caz, monomerii benzoxazinici situați pe același plan al oxidului de grafenă pot polimeriza în interiorul planurilor de grafenă (in-graphene polymerization) sau înafara straturilor de grafenă, polimerizarea având loc între monomeri situați pe suprafața unor planuri diferite de grafenă (out-graphene polymerization). Aceste două noi concepte au fost introduse pentru prima dată în literatura de specialitate și oferă informații valoroase asupra comportamentului termic și mecanic al materialelor finale.

3. *Sinteza de nanocompozite avansate pe bază de oxid de grafenă redus*

În cadrul acestui studiu au fost realizate materiale hibride pe bază de oxid de grafenă redus și monomeri benzoxazină. Noutatea acestui studiu constă în utilizarea oxidului de grafenă redus funcționalizat cu lanțuri de polietilenglicol și amine primare (rGO-NH₂) și oxid de grafenă funcționalizat cu grupări tetra-pentilamină (rGO-TEPA) direct în sinteza monomerilor benzoxazină, drept componenta de amină necesară formării ciclului oxazinic. Pentru prima dată, aceste structuri de oxid de grafenă redus au fost utilizate în reacția de condensare de tip Mannic specifică benzoxazinelor. Prezentând amine primare pe suprafață, ambele tipuri de oxid de grafenă redus au fost supuse reacției cu fenol și formaldehidă, în final obținându-se structurile benzoxazinice. Succesul reacției de funcționalizare a fost dovedit prin analizele chimice FT-IR, XPS și ¹H-NMR care au arătat prezența semnalelor caracteristice monomerilor benzoxazină. Proprietățile termice ale materialelor sintetizate au fost investigate prin analizele termice DSC și TGA arătând o mai bună stabilitate termică comparativ cu materiile prime. Mai mult, procesul de exfoliere a straturilor de grafenă după funcționalizare a fost investigat prin analize XRD și imagini TEM. Modificările structurale ale straturilor carbonice au fost investigate prin spectrometria RAMAN arătând un grad ridicat de dezordine a planurilor de grafenă în nanocompozitele obținute, rezultate corelate cu analizele XRD și TEM.

4. *Sinteza de monomeri benzoxazină hiper-ramificați pe suprafața oxidului de grafenă*

În cadrul acestui studiu au fost dezvoltate strategii originale pentru sinteza de multiple inele benzoxazinice pe suprafața oxidului de grafenă. În acest sens, oxidul de grafenă a fost supus unei reacții de carboxilare pentru formarea unui conținut mai ridicat de grupări carboxilice pe suprafața planurilor de grafenă. Grupările carboxilate astfel obținute au fost supuse unor reacții de amidare în prezența dendrimerilor de tip poliamidoamină de diferite generații (G0, G1, G2) pentru mărirea conținutului de grupări amino primare pe suprafața GO. În continuare grupările amino obținute au fost supuse reacției de condensare cu fenol și formaldehidă pentru formarea de multiple inele benzoxazinice. Această metodă prezintă un grad ridicat de originalitate, în literatura de specialitate nemaifiind raportate materiale pe bază de GO decorate cu monomeri benzoxazină cu structuri ramificate. Formarea inelelor benzoxazinice pe suprafața planurilor de grafenă a fost confirmată prin analizele chimice FT-IR, XPS și ¹H-NMR, arătând decorarea straturilor de GO cu monomeri benzoxazină legați covalent. Mai mult, comportamentul termic al acestor materiale a fost analizat prin TGA și DSC, arătând o termo-stabilitate superioară materiilor prime și o temperatură de polimerizare mai scăzută comparativ cu benzoxazinele clasice, temperatură ce scade pe măsură ce generația de dendrimer crește. Propagarea procesului de polimerizare poate avea loc în acest caz între benzoxazine din structura aceluiași dendrimer (*in-dendrimer polymerization*) sau între benzoxazine situate pe structuri diferite de dendrimeri (*out-dendrimer polymerization*). În cadrul acestui studiu s-a arătat că generația de dendrimer utilizată pentru funcționalizarea oxidului de grafenă influențează semnificativ proprietățile mecanice ale materialelor finale. Pe măsură ce

generația de dendrimer a fost crescută, multiple inele benzoxazinice au fost obținute, cu tendință de reticulare a structurii finale, îmbunătățind major proprietățile finale ale nanocompozitelor.

Teza de doctorat *Polybenzoxazine – Based Hybrid Composite Materials* prezintă un grad ridicat de originalitate prin dezvoltarea de noi strategii de sinteză a monomerilor benzoxazină direct pe suprafața diferitelor tipuri de oxid de grafenă modificat chimic. Mai multe procedee de sinteză a monomerilor hibridi au fost dezvoltate, iar rezultatele obținute vor influența major metodele de obținere a materialelor pe polibenzoxazine și oxid de grafenă.

În cel de-al cincilea capitol al tezei de doctorat sunt prezentate publicațiile rezultate în cadrul acestei lucrări și diseminarea rezultatelor la conferințe naționale și internaționale.