

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Rezumatul tezei de doctorat

Proiectarea și sinteza materialelor pe bază de bio-benzoxazine din fenoli naturali: către compozite și sisteme hibride sustenabile și orientate spre aplicații

Autor:

Ing. Mădălina-Ioana NECOLAU (PISCANU)

Conducator:

Prof.dr.ing. Horia IOVU

Cuprins

1. Cadrul conceptual și problema de cercetare fundamental	2
2. Cadrul științific și sinteza literaturii de specialitate	3
2.1. Bio-benzoxazine	4
2.2. Materiale compozite pe bază de benzoxazină	6
2.3. Compozite pe bază de benzoxazină bio	7
3. Obiective generale si specifice.....	8
4. Contributii originale.....	9
5. Concluzii generale	12
6. Lista publicațiilor incluse în teză	13
7. Bibliografie selectivă.....	15

1. Cadrul conceptual și problema de cercetare fundamental

Această teză explorează proiectarea și sinteza unor noi monomeri derivați din surse regenerabile de tip benzoxazină, ca alternative sustenabile la rășinile termoreactive convenționale derivate din resurse petroliere. Prin utilizarea materiilor prime regenerabile și a unui design molecular rațional, au fost obținute și caracterizate benzoxazine cu o diversitate structurală ridicată, care au demonstrat proprietăți termice și mecanice excelente. Pe lângă dezvoltarea acestor monomeri, cercetarea s-a concentrat și pe transpunerea inovației moleculare în materiale orientate spre aplicații. Astfel, au fost fabricate nanocompozite pe bază de benzoxazine nou-sintetizate pentru aplicații specifice, inclusiv pentru ecranarea împotriva interferențelor electromagnetice. De asemenea au fost dezvoltate rețele hibride prin combinarea benzoxazinelor bio cu ulei de in epoxidat și tioli cu funcționalitate diferită. Aceste sisteme hibride au exploatat interacțiunile sinergice dintre componentele regenerabile și cele sintetice, oferind caracteristici ajustabile și o flexibilitate sporită în procesare.

Această lucrare evidențiază nu doar noutatea științifică a obținerii unor polimeri de înaltă performanță din surse regenerabile, ci și relevanța lor industrială. Benzoxazinele bio și compozitele lor sunt compatibile cu procesele de fabricație existente, ceea ce reduce barierele de implementare. Ele se aliniază cerințelor tot mai stricte ale reglementărilor și ale societății pentru materiale sustenabile, menținând în același timp stabilitatea termică, rezistența mecanică și multifuncționalitatea necesare în sectoare avansate precum aeronautica, industria auto, electronica și construcțiile. Mai mult, prin valorificarea materiilor prime regenerabile, această abordare oferă avantaje economice potențiale și contribuie la reducerea dependenței de substanțele chimice derivate din petrol. În ansamblu, cercetarea demonstrează că benzoxazinele bio nu sunt doar promițătoare din punct de vedere academic, ci și de o importanță strategică pentru industriile care caută să îmbine performanța ridicată cu responsabilitatea față de mediul înconjurător.

2. Cadrul științific și sinteza literaturii de specialitate

Rășinile polibenzoxazinice constituie o clasă modernă de materiale termoreactive fenolice, obținute prin polimerizarea monomerilor de tip benzoxazină. Acestea au atras un interes deosebit în ultimele decenii, deoarece nu doar că îmbină, dar adesea și depășesc avantajele rășinilor clasice precum cele epoxidice și fenolice. Datorită proprietăților lor termice, chimice și mecanice excepționale, polibenzoxazinele au jucat un rol central în dezvoltarea unor tehnologii de vârf care stau la baza unor industrii esențiale, precum aeronautica, acoperirile de protecție, sistemele balistice și microelectronica [1–3].

Monomerii de tip benzoxazină pot fi sintetizați cu ușurință prin bine-cunoscuta reacție Mannich, o reacție chimică simplă între trei componente, ce implică fenoli, amine primare și formaldehidă. Prin ajustarea funcționalității reactanților, se poate obține o mare diversitate de monomeri. În funcție de caracteristicile structurale și de rutele sintetice, acești monomeri sunt clasificați, în general, în patru mari generații [4,5]:

- (i) prima generație,
- (ii) generația a doua,
- (iii) generație a treia, și
- (iv) generație a patra de benzoxazine.

Polibenzoxazinele se disting ca o nouă generație de materiale termoreactive, care depășesc numeroasele limitări ale sistemelor convenționale, precum resolii, novolacurile și epoxidicele. Materialele termoreactive tradiționale prezintă frecvent performanțe mecanice limitate, necesită catalizatori pentru inițierea reacțiilor de reticulare și eliberează subproduși nedorți în timpul tratamentului termic. În contrast, polibenzoxazinele evită aceste dezavantaje datorită configurației lor moleculare unice și mecanismelor de reticulare autocatalitice [6].

Una dintre cele mai remarcabile trăsături ale polibenzoxazinelor este contracția aproape nulă la reticulare, ceea ce garantează stabilitatea dimensională și minimizează tensiunile reziduale, un avantaj deosebit în aplicațiile de înaltă precizie. În plus, aceste materiale prezintă o rezistență chimică excelentă, temperaturi de tranziție vitrosă (T_g) ridicate, stabilitate termică superioară, ceea ce le face extrem de rezistente în condiții de exploatare solicitante. Energia

superficială redusă și absorbția minimă de apă consolidează și mai mult durabilitatea lor, asigurând o performanță pe termen lung chiar și în medii severe. De asemenea, reacția de reticulare are loc, de regulă, fără catalizatori externi și nu generează subprodusi, ceea ce simplifică procesarea și îmbunătățește atât siguranța operațională, cât și compatibilitatea cu cerințele de mediu [3,6].

Această combinație unică de proprietăți face ca rășinile polibenzoxazinice să fie extrem de versatile și adaptabile. Ele sunt tot mai mult recunoscute ca materiale avansate, capabile să răspundă cerințelor stricte din multiple sectoare industriale. Domeniile de aplicare se extind de la industria auto și aeronautică, unde componentele ușoare, rezistente și termostabile sunt indispensabile până la acoperiri și adezivi care necesită durabilitate și rezistență chimică, dar și la electronică, unde stabilitatea termică și absorbția scăzută a umidității sunt critice [7–9]. În acest context, polibenzoxazinele se conturează ca o platformă-cheie pentru generația următoare de materiale performante, atât în aplicații structurale, cât și funcționale.

2.1. Bio-benzoxazine

Impulsionate de cererea pentru materiale prietenoase cu mediul și sustenabile, benzoxazinele bio au apărut ca o clasă promițătoare de monomeri, așa cum s-a menționat și în discuțiile anterioare. Cererea tot mai mare pentru materiale cu performanțe ridicate, împreună cu conștientizarea crescândă a importanței protejării mediului, a generat un puternic imbold pentru dezvoltarea unor alternative sustenabile și cu costuri reduse ale polimerilor convenționali, prin utilizarea resurselor naturale în locul substanțelor chimice derivate din petrol.

În ultimul deceniu, proiectarea rasinilor de tip benzoxazină a devenit din ce în ce mai orientată spre principiile chimiei verzi, implicând în reacția de tip Mannich resurse de biomasă care au înlocuit fenolul, amina primară și formaldehida convenționale. În prezent, substituirea precursorilor derivați din petrol prin alternative naturale a deschis noi posibilități pentru obținerea de materiale „verzi” sau cel puțin bio, capabile să depășească performanțele benzoxazinelor convenționale. Versatilitatea acestor materiale polimerice reprezintă unul dintre avantajele centrale în jurul căruia pot fi ajustate proprietățile dorite. Până în prezent, compuși naturali precum vanilina [10], guaiacolul [11], eugenolul [12], resorcinolul [13],

furfurilamina [14], salicilaldehida [15] și lignina [16] au fost utilizați cu succes în sinteza rețelilor avansate de tip polibenzoxazine, care și-au demonstrat potențialul ca alternative promițătoare la materialele termoreactive convenționale derivate din petrol [17].

Proprietățile termice și mecanice superioare, combinate cu posibilitatea de a regla caracteristicile de suprafață și electrice, respectând în același timp principiile chimiei verzi, reprezintă cele mai importante progrese realizate prin dezvoltarea unor noi monomeri de tip benzoxazină raportați în ultimii doi ani [18–20]. Aceste inovații evidențiază modul în care strategiile de proiectare moleculară se concentrează din ce în ce mai mult nu doar pe performanță, ci și pe sustenabilitate, creând o nouă generație de sisteme termoizolabile cu valoare adăugată ridicată.

În ciuda acestor avantaje, acoperirile pe bază de polibenzoxazină sunt adesea limitate de un dezavantaj fundamental: fragilitatea. Această limitare i-a determinat pe cercetători să acorde prioritate dezvoltării unor sisteme mai flexibile. O strategie promițătoare constă în realizarea de copolimeri benzoxazină-epoxid, care au atras recent o atenție considerabilă, în special în formulările derivate din monomeri bio. Prin integrarea materiilor prime regenerabile, aceste sisteme se aliniază obiectivelor de protecție a mediului și, în același timp, își extind spectrul funcțional. În special, s-a demonstrat că încorporarea uleiurilor vegetale epoxidate (precum uleiul de in și cel de ricin) nu doar îmbunătățește flexibilitatea, ci și conferă funcționalități avansate, inclusiv efect de memorie a formei și capacitate de auto-vindecare [21–23]. Astfel de materiale multifuncționale sunt deosebit de valoroase pentru acoperiri performante, adezivi inteligenți și filme de protecție, unde durabilitatea și adaptabilitatea sunt la fel de importante.

O altă strategie eficientă pentru depășirea fragilității și îmbunătățirea versatilității mecanice constă în încorporarea unităților uretanice în rețele copolimerice de tip benzoxazină. Această abordare valorifică punctele forte complementare ale celor două componente: rășinile benzoxazinice oferă stabilitate termică și mecanică excepțională, în timp ce poliuretanii contribuie cu aderență, tenacitate și flexibilitate. Important de remarcat, structura chimică a ambilor monomeri este bogată în grupări funcționale capabile să formeze multiple legături de hidrogen. Aceste interacțiuni supramoleculare acționează ca un mecanism de armare la nivel molecular, conferind copolimerilor rezultați un echilibru unic între rigiditate și elasticitate, precum și o rezistență sporită la degradarea mediului [24–26].

Luete împreună, aceste progrese recente demonstrează modul în care ingineria moleculară strategică, fie prin utilizarea materiilor prime bio, fie prin co-rețele epoxidice sau încorporarea unităților uretanice poate extinde semnificativ spectrul de proprietăți al sistemelor pe bază de benzoxazină. Materialele rezultate nu doar că depășesc limitările tradiționale, precum fragilitatea, dar deschid și noi direcții către acoperiri și rășini inteligente, multifuncționale, adaptate aplicațiilor industriale emergente. În acest context, sinergia dintre optimizarea performanței și designul sustenabil poziționează polimerii pe bază de benzoxazină drept o platformă promițătoare pentru următoarea generație de materiale termoizolabile avansate.

2.2. Materiale compozite pe bază de benzoxazină

Compozitele pe bază de benzoxazină reprezintă o clasă valoroasă de materiale, cu aplicații în industrii avansate unde durabilitatea, stabilitatea termică ridicată și rezistența la flacără sunt cerințe esențiale [27, 28]. Există patru tipuri principale de formulări compozite, bazate pe următorii agenți de armare:

- (i) nanostructuri pe bază de carbon,
- (ii) argile,
- (iii) fibre,
- (iv) particule anorganice.

Fiecare dintre aceste tipuri de armături conferă avantaje specifice. Nanostructurile pe bază de carbon, inclusiv derivați de grafenă, nanotuburi de carbon și fibre de carbon, oferă o armare mecanică superioară și conductivitate electrică, ceea ce le face atractive pentru aplicații aeronautice și pentru ecranarea electromagnetică în electronică. Argilele îmbunătățesc proprietățile de barieră și sporesc rezistența la flacără, în timp ce umpluturile anorganice, precum silica sau oxizii metalici, contribuie la creșterea stabilității dimensionale și a performanței termice. Fibrele de armare – de la fibre de sticlă sau aramidice de înaltă performanță, până la fibre bio de origine naturală aduc o contribuție semnificativă la rezistența mecanică și la tenacitatea materialelor, extinzând astfel domeniul de aplicabilitate al compozitelor pe bază de benzoxazină.

2.3. Compozite pe bază de benzoxazină bio

În ultimii ani, un număr tot mai mare de cercetări s-au concentrat pe integrarea principiilor de sustenabilitate în proiectarea compozitelor, ceea ce a condus la apariția compozitelor benzoxazinice bio. În mod tradițional, discuțiile despre materialele „bio-bazate” din acest domeniu s-au axat pe originea regenerabilă a monomerului de tip benzoxazină. Totuși, o perspectivă mai largă și la fel de importantă vizează agenții de armare, care pot proveni, de asemenea, din resurse naturale.

Fibre naturale precum cânepa, inul, iuta și sisalul au fost încorporate cu succes în matrici de benzoxazină, conducând la obținerea unor compozite ușoare și regenerabile [29–31]. Aceste fibre nu doar că oferă armare mecanică, dar contribuie și la reducerea amprentei ecologice a materialelor finale. Mai mult, compatibilitatea chimică dintre fibrele naturale bogate în grupări hidroxil și matricea de benzoxazină facilitează adesea interacții interfațiale favorabile, îmbunătățind aderența și integritatea mecanică.

Dincolo de fibre, alte armături naturale, precum nanoparticulele derivate din lignină, și celuloză, atrag tot mai mult atenția datorită capacității lor de a îmbina sustenabilitatea cu funcționalități avansate. De exemplu, celuloza poate îmbunătăți rigiditatea și proprietățile de barieră, în timp ce umpluturile pe bază de lignină pot contribui la rezistența la flacără. Integrarea unor astfel de armături regenerabile completează principiile intrinseci de chimie verde ale rășinilor benzoxazinice, deschizând calea către compozite performante, pe deplin sustenabile.

Cuplarea chimiei benzoxazinelor cu agenți de armare avansați sau bio a permis dezvoltarea unui spectru larg de compozite multifuncționale. Pe de o parte, agenți de armare precum oxidul de grafenă sau fibrele de carbon, conferă acestor sisteme performanțe de ultimă generație pentru aplicații aeronautice, auto și electronice. Pe de altă parte, fibrele regenerabile și nanostructurile naturale conturează o direcție către compozite sustenabile și eco-eficiente, fără a compromite rezistența mecanică sau stabilitatea termică.

Privind spre viitor, cercetările se vor orienta, cel mai probabil, către strategii hibride care să combine agenți de armare sintetici de înaltă performanță cu agenți de armare naturali, în cadrul matricilor benzoxazinice. Astfel de abordări ar putea conduce la materiale care să satisfacă simultan cerințele de performanță industrială și obiectivele economiei circulare și ale sustenabilității de mediu. Această convergență între funcționalitate, procesabilitate și design eco-

responsabil poziționează compozitele pe bază de benzoxazină drept una dintre cele mai promițătoare platforme pentru generația următoare de materiale structurale și funcționale avansate.

3. Obiective generale si specifice

Obiectivul principal al planului de cercetare a fost dezvoltarea unor formulări viabile, cu arhitectură moleculară complexă și proprietăți configurabile. **Obiectivul general** al prezentei teze constă în proiectarea, sinteza și caracterizarea detaliată a monomerilor de tip benzoxazină bio-bazați, precum și a compozitelor și hibridilor acestora, alături de evaluarea lor ca potențiali înlocuitori ai termoizolabililor convenționali derivați din petrol. Pentru atingerea acestui scop, cercetarea a fost structurată în **două obiective majore**, cu activități specifice definite împreună cu metodologiile corespunzătoare.

În acest cadru, prima direcție a tezei a vizat proiectarea, sinteza și caracterizarea bio-benzoxazinelor obținute pe bază de polietilenimină și fenoli naturali (sesamol, vanilină și eugenol), precum și evaluarea beneficiilor aduse de diferitele structuri chimice asupra performanțelor finale.

A doua direcție de cercetare s-a concentrat pe dezvoltarea de noi compozite și rețele hibride prin explorarea versatilității benzoxazinelor bio pe bază de polietilenimină, cu grupări amino libere, punându-se un accent deosebit pe proiectarea de formulări cu aplicabilitate în diverse industrii avansate. Obiectivul principal a fost evaluarea capacității monomerilor complecși de tip benzoxazină de a interacționa chimic cu oxidul de grafenă și fibrele de carbon, în scopul obținerii unui sistem compozit avansat, ușor, ca un candidat puternic pentru aplicații de ecranare împotriva interferențelor electromagnetice.

Ca extensie complementară, dar integrată ca o a treia direcție, a fost investigată utilizarea monomerului bio-benzoxazinic pe bază de polietilenimină ca generator al componentei aminice pentru uleiul de in epoxidat, iar tiolii au fost utilizați ca a doua rețea, pentru dezvoltarea unor hibridi inovatori. Influența tipului și concentrației tiolilor asupra proprietăților termice, mecanice și nanomecanice a fost studiată prin intermediul unor tehnici avansate de caracterizare.

4. Contributii originale

Primul articol **“Insightful characterization of sesamol-based polybenzoxazines: Effect of phenol and amine chain type on physical and nanomechanical properties”** prezintă un studiu sistematic asupra influenței structurii moleculare asupra performanțelor polibenzoxazinelor bio. Sesamolul, un compus fenolic natural, a fost utilizat ca bloc de construcție regenerabil central pentru sinteza unei serii de monomeri de tip benzoxazină cu substituenți aminici variați. Polimerii obținuți au fost supuși unor analize spectroscopice, termice, morfologice și nanomecanice detaliate pentru a stabili relații complexe între structură și proprietăți.

Rezultatele au arătat că tipul de lanț al aminei are un efect pronunțat asupra comportamentului la polimerizare, densității de reticulare, stabilității termice și temperaturii de tranziție vitroasă. Studiile mecanice la scară nano au evidențiat că rigiditatea, duritatea și modulul polibenzoxazinelor depind puternic de natura substituenților alifatici. Structurile rigide și aromatice au conferit proprietăți termice și mecanice îmbunătățite, în timp ce substituenții alifatici flexibili au permis reglarea tenacității și procesabilității. Corelând parametrii de proiectare moleculară cu performanța materialelor la scară macro și nano, studiul oferă informații valoroase privind modul în care benzoxazinele derivate din sesamol pot fi rațional proiectate pentru aplicații avansate. Concluziile subliniază potențialul benzoxazinelor bio ca alternative sustenabile la rășinile derivate din petrol, cu niveluri de performanță adecvate pentru sectoare industriale de vârf. Al doilea articol **“Synthesis and thermo-mechanical characterization of vanillin-based polybenzoxazines with complex architecture”** raportează prepararea unor monomeri de tip benzoxazină bio utilizând fenoli naturali – vanilina și eugenolul – în reacție cu paraformaldehidă și polietilenimină ramificată (PEI). Integrarea acestor resurse fenolice regenerabile urmărește extinderea bibliotecii de polimeri termoizolabili sustenabili, abordând în același timp limitări precum temperaturile ridicate de reticulare și fragilitatea caracteristică benzoxazinelor convenționale.

Caracterizarea structurală prin FT-IR, ¹H-NMR și GPC a confirmat grefarea cu succes a ciclurilor oxazinice pe lanțul PEI, deși efectele de împiedicare sterică au limitat conversia grupărilor aminice primare în structuri oxazinice. Analiza DSC a relevat temperaturi de reticulare relativ scăzute (166–218 °C), monomerii derivați din eugenol polimerizând la temperaturi mai mici decât cei pe bază de vanilină, datorită probabil implicării grupării alilice din structura acestuia.

Analiza TGA a demonstrat degradări în mai multe etape cu randamente semnificative de masa reziduala (~32%), corespunzătoare unor valori LOI de aproximativ 30, indicând un comportament intrinsec ignifug.

Evaluările mecanice prin nanoindentare au evidențiat diferențe clare între cele două sisteme: polibenzoxazina pe bază de eugenol a prezentat duritate și rigiditate mai ridicată, datorită implicării grupării alilice în reticulare, în timp ce analogul pe bază de vanilină a manifestat performanțe nanomecanice mai reduse, dar proprietăți de suprafață mai bune. Măsurătorile unghiului de contact au confirmat caracterul hidrofob moderat al rășinilor pe bază de vanilină comparativ cu cele pe bază de eugenol, ambele menținând hidrofobicitate scăzută datorită funcționalităților polare din PEI. În ansamblu, studiul demonstrează că fenolii naturali precum vanilina și eugenolul pot fi utilizați pentru a proiecta polibenzoxazine cu proprietăți termice, mecanice și de suprafață reglabile, poziționând aceste materiale termoreactive bio ca alternative promițătoare pentru aplicații industriale avansate.

Al treilea articol **“A ternary multiscale nanocomposite system based on functionalized graphene oxide, carbon fibers and bio-based polybenzoxazine for electromagnetic shielding”** prezintă un nanocompozit ternar multiscalar pentru ecranare electromagnetică, bazat pe o matrice de polibenzoxazină bio (SP-PBz) armată cu fibre de carbon (CF) și oxid de grafenă redus funcționalizat cu tetraetilen-pentaamină (GT).

Studiul demonstrează că nanocompozitele ternare pe bază de polibenzoxazină bio, fibre de carbon și oxid de grafenă redus funcționalizat pot combina cu succes sustenabilitatea cu performanța ridicată. Incorporarea GT a avut un efect catalitic asupra procesului de reticulare, reducând temperatura și energia de activare a polimerizării, facilitând o reticulare mai eficientă. Fibrele de carbon au îmbunătățit semnificativ stabilitatea termică și randamentul de masa reziduală obținută în urma analizei TGA, conferind materiale cu proprietăți ignifuge puternice. Din punct de vedere mecanic, nanocompozitele au prezentat o întărire semnificativă față de polibenzoxazina neat, fibrele de carbon crescând rigiditatea cu peste două ordine de mărime. Performanța optimă a fost obținută la o încărcare cu GT de 2% în masă, unde materialele au manifestat cel mai mare modul de stocare și cea mai bună duritate, susținute de o dispersie uniformă și o aderență interfațială puternică (prin legături de hidrogen, interacții π - π și legături covalente). Testele de ecranare electromagnetică au confirmat eficiența ridicată în banda X (8–12 GHz), cu o eficiență de peste 18 dB la un conținut de 3% GT, unde conductivitatea a atins până la

40 S/m. În concluzie, un conținut de 2% GT oferă cel mai bun echilibru între stabilitatea termică, întărirea mecanică și compatibilitatea interfacială, în timp ce 3% GT maximizează performanța de ecranare electromagnetică.

Al patrulea articol **“Multi-functional hybrid terpolymer thermosets based on thiols bio-based epoxy and benzoxazine monomers”** raportează proiectarea unor rețele hibride terpolimerice construite dintr-un oligomer de tipă benzoxazină pe bază de eugenol (EPB), ulei de in epoxidat (ELO) și agenți de reticulare tiolici de diferite funcționalități (di-tioli 2SH și tri-tioli 3SH). Căile și cinetica de reticulare au fost elucidate prin FTIR și DSC. Studiul arată că benzoxazina pe bază de eugenol poate fi compatibilizată cu ulei de in epoxidat și agenți de reticulare tiolici pentru a crea rețele hibride bio, cu proprietăți reglabile în funcție de funcționalitatea și concentrația tiolului. Datorită multitudinii de specii active și grupe reactive reticularea are loc printr-o schemă de reacții multiple și anume: deschiderea ciclurilor benzoxazinice și epoxidice, reacții tiol-epoxi și tiol-ene – catalizate de amine și grupe OH fenolice, cu temperaturi și energii de activare mai scăzute la conținuturi mai mari de tiol. Această controlabilitate compozițională se traduce direct în arhitectura rețelei: niveluri scăzute de tiol (~0,25% masic) maximizează rigiditatea și densitatea de reticulare, în timp ce nivelurile mai mari (0,5–1% masic) conferă un comportament mai elastomeric și temperaturi T_g reduse, datorită formării de legături flexibile tio/eter. Tri-tioli (3SH) tind să construiască rețele mai dense și uniforme decât di-tioli (2SH). Toate formulările și-au păstrat stabilitatea termică robustă (T_d 5% ~290–310 °C) și au demonstrat indici LOI > 22, sugerând aplicații ca acoperiri ignifuge. Nanoindentarea și DMA au confirmat corelațiile structură-proprietate, iar unghiurile de contact au arătat o hidrofobicitate progresiv mai mare odată cu creșterea conținutului de tiol (~104° la 1% masic).

În ansamblu, teza de față a explorat proiectarea, sinteza și aplicarea unor noi monomeri bio-benzoxazinici și a materialelor hibride și nanocompozitelor aferente, cu scopul general de a demonstra că polimerii termoreactivi sustenabili pot egala sau chiar depăși performanțele sistemelor convenționale derivate din petrol. Prin utilizarea resurselor fenolice regenerabile precum sesamolul și eugenolul, alături de uleiul de in epoxidat și agenți de reticulare tiolici, a fost dezvoltată o platformă versatilă de materiale cu comportament de reticulare reglabil, arhitectură de rețea controlată și proprietăți multifuncționale.

Prima direcție de cercetare a vizat relațiile fundamentale structură–proprietăți, demonstrând modul în care natura componentelor fenolice și aminice dictează performanțele termice, mecanice și nanomecanice ale polibenzoxazinelor pe bază de sesamol. A doua direcție a extins sistemele bio-bazate către nanocompozite multifuncționale, integrate cu fibre de carbon și oxid de grafenă redus funcționalizat, obținând creșteri semnificative ale rigidității și eficienței de ecranare electromagnetică. O a treia direcție a investigat hibridi terpolimerici compatibilizați cu uleiuri epoxidate și tioli, cu proprietăți reglabile prin compoziție.

Rezultatele acestei teze oferă un cadru favorabil pentru dezvoltarea polimerilor termoreactivi bio de nouă generație. Strategiile combinate de proiectare moleculară, formare de rețele hibride și inginerie a nanocompozitelor demonstrează că performanțele mecanice, termice și funcționale pot fi reglate sistematic prin compoziție și procesare, confirmând relevanța acestor materiale pentru aplicații industriale avansate în aeronautică, industria auto, electronică și acoperiri de protecție.

5. Concluzii generale

Pentru prima dată, s-a demonstrat că arhitectura chimică intrinsecă a surselor fenolice regenerabile și a aminelor guvernează decisiv formarea ciclului oxazinic, influențând astfel performanțele termice și mecanice ale benzoxazinelor bio.

În plus, au fost dezvoltate bio-benzoxazine amino-funcționalizate utilizând polietilenimina ramificată, ale cărei numeroase grupări amino libere au permis multiple interacții. Această inovație deschide o nouă bază pentru proiectarea rășinilor termoreactive versatile și a rețelelor polimerice hibride.

Sesamolul a fost validat drept un candidat regenerabil și sustenabil pentru a obține monomeri de tip benzoxazină, oferind performanțe ridicate și fiind în același timp aliniat obiectivelor de sustenabilitate ambientală.

Nanocompozitele pe bază de bio-benzoxazină, armate cu oxid de grafenă funcționalizat și fibre de carbon, au fost stabilite drept materiale de ultimă generație pentru ecranarea EMI, deschizând calea către aplicații avansate în electronică și aeronautică.

S-a demonstrat că oxidul de grafenă funcționalizat reduce temperatura de polimerizare, îmbunătățind astfel eficiența procesării. În paralel, agenții de reticulare de tip tiol permit un control

fin asupra rezistenței mecanice și a hidrofobicității – caracteristici care fac aceste materiale extrem de atractive pentru scalarea industrială.

Împreună, această lucrare introduce o „trusă de instrumente” de materiale pe bază de benzoxazină regenerabilă, multifuncțională și ușor procesabilă, cu un potențial clar pentru compozite sustenabile, acoperiri de înaltă performanță și dispozitive electronice avansate.

În concluzie, această lucrare demonstrează că, chimia bio-benzoxazinelor nu reprezintă doar o alternativă sustenabilă la rășinile derivate din petrol, ci și o cale către materiale multifuncționale cu un potențial larg de aplicare. Prin îmbinarea chimiei regenerabile cu designul materialelor avansate, teza contribuie atât la înțelegerea științifică a materialelor termoreactive obținute din compusi bio-derivați, cât și la avansul practic al unor sisteme polimerice mai sustenabile și performante.

6. Lista publicațiilor incluse în teză

Necolau M.I., Biru E.I., Ghitman J., Stavarache C., Iovu H., (2022). “Insightful characterization of sesamol-based polybenzoxazines: Effect of phenol and amine chain type on physical and nanomechanical properties”, **Polymer Testing**, 110, 107578, **Q1, IF 6**

Necolau M.I., Grigore D., Stavarache C., Ghitman J., Biru E.I., Iovu H., (2023).” Synthesis and thermo-mechanical characterization of vanillin-based polybenzoxazines with complex architecture”, **UPB Sci. Bull. Ser. B**, Vol. 85, Iss. 1, **Q4, IF 0.3**

Necolau M.I., Biru E.I., Aldrigo M., Olăreț E., Zaharia A., Ciuprina G., Iovu H., (2025). “A ternary multiscale nanocomposite system based on functionalized graphene oxide, carbon fibers and bio-based polybenzoxazine for electromagnetic shielding”, **Accepted for publication in Materials Advances**, **Q1, IF 4.7**

Necolau M.I., Biru E.I., Olăreț E., Iovu H., (2025).” Multi-functional hybrid terpolymer thermosets based on thiols bio-based epoxy and benzoxazine monomers”, **Polymers**, 17, 2389, **Q1, IF 4.9**

7. Bibliografie selectivă

1. R. P. Subrayan and F. N. Jones, "Condensation of Substituted Phenols with Hexakis(methoxymethyl)melamine: Synthesis, Characterization, and Properties of Substituted 2,4,6-Tris[3,4-dihydro-1,3-(2H)-benzoxazin-3-yl]-s-triazine Derivatives," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 11, pp. 3506-3512, 1998/11/01 1998, doi: 10.1021/cm980284a.
2. N. N. Ghosh, B. Kiskan, and Y. Yagci, "Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 11, pp. 1344-1391, 2007/11/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.002>.
3. W. Bessa, D. Trache, M. Derradji, and A. F. Tarchoun, "Morphological, thermal and mechanical properties of benzoxazine resin reinforced with alkali treated alfa fibers," *Industrial Crops and Products*, vol. 165, p. 113423, 2021/07/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113423>.
4. V. V. Shutov, E. A. Gorbunova, I. Y. Gorbunova, and I. S. Sirotin, "Isoconversional kinetic analysis of bisphenol A benzoxazine cure," *Thermochimica Acta*, vol. 748, p. 179984, 2025/06/01/ 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2025.179984>.
5. J. Escobar, M. Poorteman, L. Dumas, L. Bonnaud, P. Dubois, and M.-G. Olivier, "Thermal curing study of bisphenol A benzoxazine for barrier coating applications on 1050 aluminum alloy," *Progress in Organic Coatings*, vol. 79, pp. 53-61, 2015/02/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.004>.
6. L. Van Renterghem, R. Malekhouyan, L. Bonnaud, M.-G. Olivier, and J.-M. Raquez, "Design of Benzoxazine Coatings to Further Advance Acid Resistance of Aluminium Substrates," *Coatings*, vol. 15, no. 1, p. 67, 2025. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2079-6412/15/1/67>.
7. Y. Lyu and H. Ishida, "Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 99, p. 101168, 2019/12/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101168>.
8. V. García-Martínez, M. R. Gude, S. Calvo, and A. Ureña, "Enhancing an Aerospace Grade Benzoxazine Resin by Means of Graphene Nanoplatelets Addition," *Polymers*, vol. 13, no. 15, p. 2544, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/15/2544>.
9. L. Van Renterghem, R. Malekhouyan, L. Bonnaud, R. Tavernier, M. Olivier, and J.-M. Raquez, "Solvent-free coatings based on bio-sourced benzoxazines resins with healing, repair, and recycling capabilities," *Progress in Organic Coatings*, vol. 189, p. 108316, 2024/04/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108316>.
10. S. Soudjrari et al., "Novel vanillin-based benzoxazine containing phthalonitrile thermosetting system: Simple synthesis, autocatalytic polymerization and high thermomechanical properties," *High Performance Polymers*, vol. 34, 05/14 2022, doi: 10.1177/09540083221088738.
11. G. A. Phalak, D. M. Patil, and S. T. Mhaske, "Synthesis and characterization of thermally curable guaiacol based poly(benzoxazine-urethane) coating for corrosion protection on mild steel," *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 93-108, 2017/03/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.030>.
12. H. Yao, X. Lu, Z. Xin, X. Li, C. Chen, and Y. Cao, "Two novel eugenol-based difunctional benzoxazines: Synthesis and properties," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects, vol. 616, p. 126209, 2021/05/05/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126209>.
13. L. Dumas, L. Bonnaud, M. Olivier, M. Poorteman, and P. Dubois, "High performance bio-based benzoxazine networks from resorcinol and hydroquinone," *European Polymer Journal*, vol. 75, pp. 486-494, 2016/02/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.021>.
 14. C.-M. Lin, C.-H. Chen, C.-H. Lin, and T.-Y. Juang, "High-performance bio-based benzoxazines derived from phosphinated biphenols and furfurylamine," *European Polymer Journal*, vol. 108, pp. 48-56, 2018/11/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.024>.
 15. K. I. Aly, M. G. Mohamed, O. Younis, M. H. Mahross, M. Abdel-Hakim, and M. M. Sayed, "Salicylaldehyde azine-functionalized polybenzoxazine: Synthesis, characterization, and its nanocomposites as coatings for inhibiting the mild steel corrosion," *Progress in Organic Coatings*, vol. 138, p. 105385, 2020/01/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105385>.
 16. A. Adjaoud, L. Puchot, C. E. Federico, R. Das, and P. Verge, "Lignin-based benzoxazines: A tunable key-precursor for the design of hydrophobic coatings, fire resistant materials and catalyst-free vitrimers," *Chemical Engineering Journal*, vol. 453, p. 139895, 2023/02/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139895>.
 17. Y. Lu, J. Liu, W. Zhao, and K. Zhang, "Bio-benzoxazine structural design strategy toward highly thermally stable and intrinsically flame-retardant thermosets," *Chemical Engineering Journal*, vol. 457, p. 141232, 2023/02/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141232>.
 18. Y. C. Kao, M. G. Abuosoaud, C. H. Chiang, and S.-W. Kuo, "Design and Construction of Furan-Based and Thiophene-Based Salicyladazine Bisbenzoxazine Resins with High Thermal Stability and Tunable Surface Properties," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 226, 06/07 2024, doi: 10.1002/macp.202400091.
 19. Z. Yang, Z. Xie, Y. Zhang, H. Chen, Z. Tang, and X.-L. Sha, "Fully Bio-Based Benzoxazine Adhesive with Enhanced Strength via Synergistic Supramolecular and Covalent Cross-Linking," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 6, no. 20, pp. 12897-12905, 2024/10/25 2024, doi: 10.1021/acsapm.4c02842.
 20. R. Yang and K. Zhang, "Synthesis of isoliquiritigenin-based bio-benzoxazine and its role of latent curing agent for achieving high-performance epoxy thermosetting systems," *Materials Today Communications*, vol. 45, p. 112374, 2025/04/01/ 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112374>.
 21. L. Amornkitbamrung et al., "Effects of glutaric anhydride functionalization on filler-free benzoxazine/epoxy copolymers with shape memory and self-healing properties under near-infrared light actuation," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 7, no. 3, p. 100446, 2022/09/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100446>.
 22. P. Mora, S. Rimdusit, and C. Jubsilp, "Near-infrared light-induced sustainable self-healing polymer composites from glass fabric reinforced benzoxazine/epoxy copolymers," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 33, pp. 7808-7817, 2024/11/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.11.136>.
 23. A. Joseph et al., "Development of a magnified sunlight responsive shape memory bio-composite: effects of titanium nitride (TiN) nanoparticles on a bio-based benzoxazine/epoxy copolymer††Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4na00360h>," *Nanoscale Advances*, vol. 6, no. 17, pp. 4407-4416, 2024/08/20/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1039/d4na00360h>.

24. S. Sriharshitha, K. Krishnadevi, S. Devaraju, V. Srinivasadesikan, and S.-L. Lee, "Eco-Friendly Sustainable Poly(benzoxazine-co-urethane) with Room-Temperature-Assisted Self-Healing Based on Supramolecular Interactions," *ACS Omega*, vol. 5, no. 51, pp. 33178-33185, 2020/12/29 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c04840.
25. A. Krishnan, S. Ramachandran, L. Govindaraj, and A. Muthukaruppan, "Card-bisphenol based bio-silica reinforced poly(urethane-co-benzoxazine) foam for an electrical insulation," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 3, p. 112556, 2024/06/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112556>.
26. W. Jamnongpak, S. Tiptipakorn, H. Arumugam, K. Charoensuk, P. Karagiannidis, and S. Rimdusit, "Development of NIR light-responsive shape memory composites based on bio-benzoxazine/bio-urethane copolymers reinforced with graphene," *Nanoscale Advances*, vol. 6, no. 2, pp. 499-510, 2024/01/16/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1039/d3na00647f>.
27. S. Winroth, C. Scott, and H. Ishida, "Structure and Performance of Benzoxazine Composites for Space Radiation Shielding," *Molecules*, vol. 25, no. 18, p. 4346, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/18/4346>.
28. I. Biru, C. M. Damian, S. A. Gărea, and H. Iovu, "Benzoxazine-functionalized graphene oxide for synthesis of new nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 83, pp. 244-255, 2016/10/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.024>.
29. A. Pisupati, L. Bonnaud, M. Deléglise-Lagardère, and C. H. Park, "Influence of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Flax Fiber Reinforced Thermoset Composites," *Applied Composite Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 633-649, 2021/06/01 2021, doi: 10.1007/s10443-021-09885-z.
30. S. Tragoonwichian, N. Yanumet, and H. Ishida, "A study on sisal fiber-reinforced benzoxazine/epoxy copolymer based on diamine-based benzoxazine," *Composite Interfaces*, vol. 15, no. 2-3, pp. 321-334, 2008/01/01 2008, doi: 10.1163/156855408783810911.
31. I. Lawan, H. Argunam, M. Okhawilai, C.-H. Ahn, and S. Rimdusit, "Bio-based treatment of hemp fiber for use as reinforcement of a composite: An effort towards development of green and sustainable polybenzoxazine brake pad," *Tribology International*, vol. 193, p. 109394, 2024/05/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109394>.