



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

Anexa 1 - Raportul științific final

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.

Materialul Eco-HEAL este obținut prin copolimerizarea bio-monomerilor pe bază de benzoxazină (BO) cu prepolimeri poliuretani pe bază de polietilenglicol (PEG-PU), utilizând materii prime ecologice și accesibile. Proprietățile de autoreparare sunt asigurate prin interacțiuni supramoleculare bazate pe legături de hidrogen, conferindu-i o capacitate de autoreparare repetată. Materialele poli(BO-co-U) rezultate vor fi fabricate printr-o tehnologie scalabilă, care înlocuiește compușii fenolici toxici derivați din petrol cu derivați naturali din extract de susan, pentru a produce monomeri BO ce reacționează cu prepolimerii PEG-PU netoxici. Prin copolimerizare, se vor forma rețele dense de legături de hidrogen slabe, dar numeroase, ce oferă rezistență mecanică și capacitate de autoreparare excelente.

Astfel, în perioada ianuarie – decembrie 2025 am urmărit îndeplinirea obiectivului O2 din cererea de finanțare ce face referire la:

O2. Proiectarea și dezvoltarea tehnologiilor predictive pentru pregătirea sistemelor PBO / PU auto-vindecabile:

În cadrul acestei etape s-au sintetizat 3 variante de copolimeri poli(BO-co-U) pentru a determina compoziția optimă cu proprietăți de autoreparare. Acestea au fost obținute prin reacții de copolimerizare între monomerul benzoxazinic și prepolimerul poliuretanic. Compoziția structurală a fost evaluată prin FT-IR. Capacitatea de autoreparare a poli(BO-co-U) depinde de interacțiile supramoleculare și de interacțiunile inter- și intramoleculare ale legăturilor de hidrogen, care au fost evidențiate prin studii structurale complexe. Proprietățile termice au fost investigate prin TGA, DSC, DMA, iar cele (nano) mecanice, prin tehnica de nanoindentare. Compoziția

optimizată a copolimerului a fost stabilită prin teste de tracțiune la tensiune, alungire la rupere și calculul densității de reticulare. În etapa următoare, analizele AFM și investigarea SEM vor fi utilizate pentru a observa morfologiile copolimerilor. Formarea fisurilor și vindecarea vor fi, de asemenea, investigate prin imagini micro-CT. Eficiența vindecării (%) vor fi calculate din testele de tăiere și vindecare în urma măsurătorile proprietăților de rezistență la tracțiune. Testele de autoreparare vor fi efectuate prin aplicarea diferitelor tratamente dăunătoare (zgârieturi superficiale, ruptură, tăiere) modelului Eco-HEAL și se va stabili mecanismul de recuperare.

Rezultate obținute: metodă optimizată pentru dezvoltarea poli(BO-co-U) cu proprietăți de autoreparare; corelarea performanțelor morfo-structurale, termice și mecanice cu comportamentul de autoreparare; tehnologie de obținere a modelului Eco-HEAL; Participare la o conferință științifică internațională; Raportul științific al etapei.

Etape de lucru:

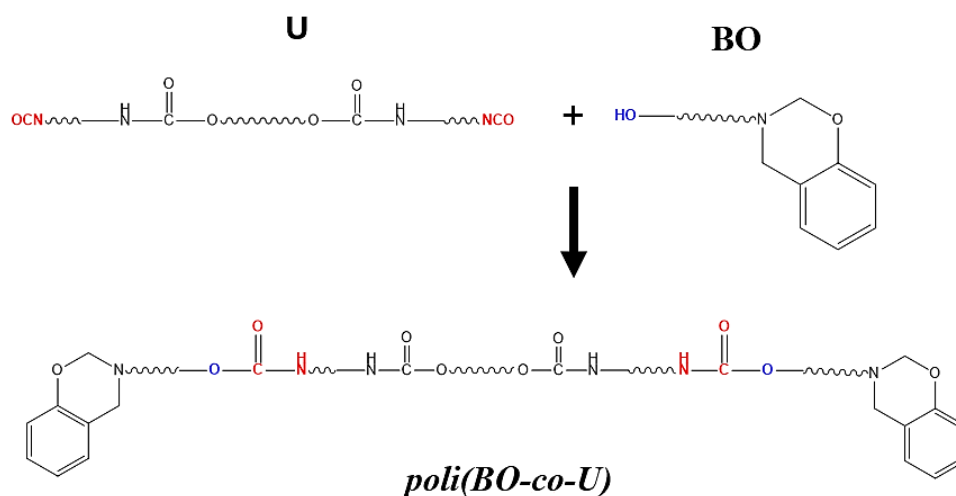
Activitatea 2.1. Sinteza materialelor poli(BO-co-U) cu proprietăți de autoreparare

În continuare, în această etapă a proiectului, s-au obținut 3 formulări în care s-a variat compoziția monomerului benzoxazinic (BO) și a prepolimerului poliuretanic (U), conform tabelului de mai jos:

Denumire	Compoziție	
	BO	U
<i>poli(BO-co-U)-1</i>	0.25%	0.75%
<i>poli(BO-co-U)-2</i>	0.5%	0.5%
<i>poli(BO-co-U)-3</i>	0.75%	0.25%

Monomerul benzoxazinici (BO) a fost supus unui proces de poliadiție cu prepolimerul poliuretanic (U), sintetizat pe bază de polietilenglicol (PEG) și funcționalizat cu grupe terminale izocianat (-NCO). Reacția de adiție a grupărilor izocianat la funcționalitățile nucleofile (OH) ale monomerului BO a condus la formarea unui copolimer reticulat de tip rețea interpenetrată (poli(BO-co-U), caracterizat prin prezența unor legături covalente stabile în rețeaua macromoleculară. Structura obținută conferă materialului proprietăți specifice de autoreparare, rezultate din mobilitatea segmentelor polimerice și capacitatea acestora de a reface rețeaua după solicitări mecanice, precum și o compatibilitate chimică ridicată, care favorizează integrarea în diverse matrici polimerice sau aplicații funcționale avansate.

Pentru sinteza copolimerilor, s-a amestecat prepolimerul poliuretanic (U) cu monomerul benzoxazinic la temperatura camerei, după care amestecurile astfel obținute au fost turnate în forme siliconice. Aceste amestecuri au fost menținute în etuva de vid, pentru a împiedica formarea bulelor de CO₂ și blocarea acestora în matricea polimerică, permițând astfel grupărilor N=C=O să reacționeze cu grupele OH ale monomerului BO, conducând la obținerea unor materiale cu suprafețe netede.



Schema 1. Reactia de copolimerizare dintre monomerul benzoxazinic si prepolimerul poliuretanic

Pentru determinarea timpului de gelificare al sistemelor analizate dar și a condițiilor optime de rețiculare s-au efectuat analize reologice pentru care s-a utilizat un reometru Kinexus Pro echipat cu o celulă Peltier, care a permis un control termic precis și stabil. Secvențele s-au făcut în regim oscilatoriu la o frecvență fixă (1 Hz) și sub un efort de forfecare constant (20 Pa), în condiții izoterme/semi-izoterme, în funcție de încălzirea treptată a platanelor. În timpul testelor, s-au înregistrat evoluțiile modulului de stocare (G') și ale modulului de pierdere (G'') în funcție de timp și temperatură (figura 1).

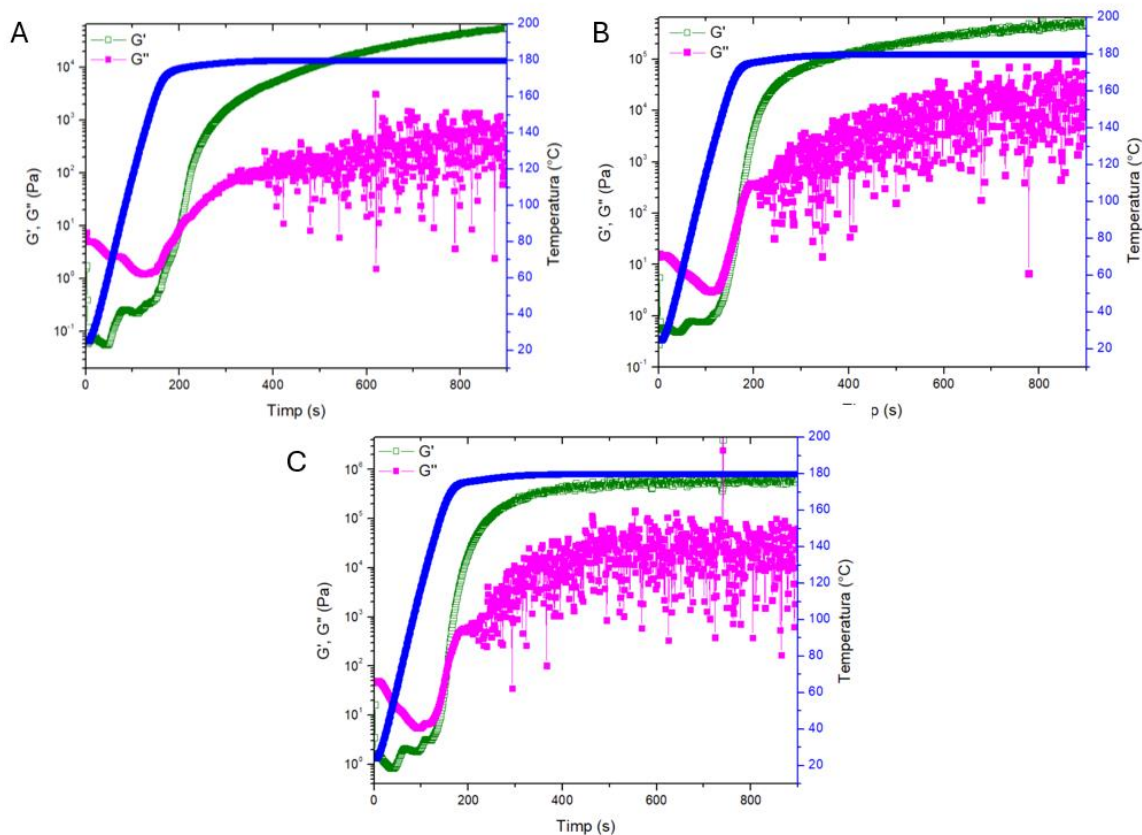


Figure 1: Modulul de stocare (G') și modulul de pierdere (G'') funcție de timp (efort de forfecare 20 Pa, frecvența 1 Hz) crescând temperatura de la 25 °C la 180 °C. A- poli(BO-co-U)-1; B- poli(BO-co-U)-2; C- poli(BO-co-U)-3

La începutul experimentului, pentru toate cele trei formulări analizate, modulul de pierdere G'' este mai mare decât modulul de stocare G' , ceea ce indică un comportament predominant viscos lichid al sistemului (caracteristic unui amestec nereticulat). Pe măsură ce temperatura crește, se observă o creștere semnificativă a valorilor lui G' , asociată cu începerea reacțiilor de reticulare (în special polimerizarea rășinii benzoxazinice), până la punctul în care G' se intersectează cu G'' , moment care marchează timpul de gelificare (gel time).

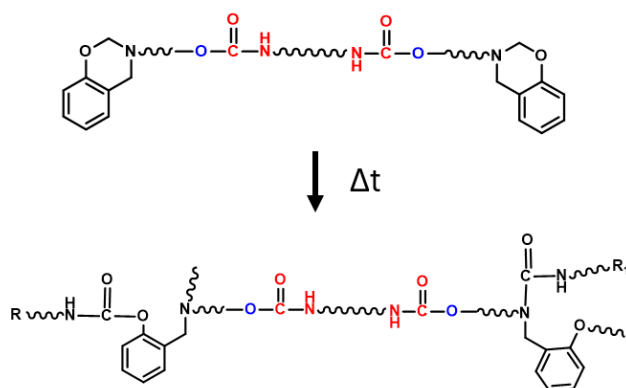
Comparativ, se observă că timpul de gelificare scade odată cu creșterea conținutului de rășină benzoxazinică, după cum urmează: 196 s (proba 1), 168 s (proba 2), respectiv 150 s (proba 3). Acest comportament indică o reacție de reticulare accelerată în prezența unui conținut mai ridicat de monomer benzoxazinic, ceea ce favorizează formarea unui număr mai mare de legături chimice. De asemenea, valorile mai mari ale lui G' la momentul gelificării pentru probele cu conținut crescut de rășină sugerează formarea unei rețele tridimensionale mai dense și mai rigide, ceea ce este benefic pentru performanțele mecanice finale ale materialului.

Un aspect important de luat în considerare este timpul necesar pentru ca platanul inferior să atingă temperatura de 180 °C pornind de la 25 °C, proces care durează aproximativ 150 de

secunde. Astfel, în cazul probei A, timpul de gelifiere este atins la circa 16 secunde după ce sistemul a ajuns la temperatura țintă de 180 °C, în timp ce în cazul probelor B și C, gelificarea se produce înainte de atingerea temperaturii maxime, ceea ce confirmă cinetica mai rapidă a reacției în formulările cu concentrații mai mari de benzoxazină.

În concluzie, aceste rezultate demonstrează influența semnificativă a compoziției asupra reactivității și asupra proprietăților reologice în timpul procesului de întărire. Metoda reologică utilizată s-a dovedit a fi sensibilă și fiabilă pentru monitorizarea tranziției de la starea lichidă la starea solidă, oferind informații relevante despre formarea rețelei polimerice și stabilirea timpului optim de procesare.

În continuare, materialele astfel obținute au fost supuse tratamentului termic pentru a iniția reacția de reticulare a monomerului benzoxazinic. În această etapă, simultan cu deschiderea inelului benzoxazinic și formarea legăturilor OH pot avea loc reacții secundare care pot duce la generarea de legături suplimentare în material.



Schema 2. Reprezentarea schematică a procesului de reticulare a copolimerilor poli(BO-co-U)

Activitatea 2.2. Confirmarea chimică a sistemului supramolecular al poli(BO-co-U)

Compoziția fiecărui copolimer sintetizat dar și a monomerilor utilizați în sinteza a fost caracterizată riguros utilizând tehnici avansate de spectroscopie FT-IR pentru identificarea grupărilor funcționale prezente în fiecare probă, confirmând prezența legăturilor specifice din structura chimică a copolimerilor sintetizați.

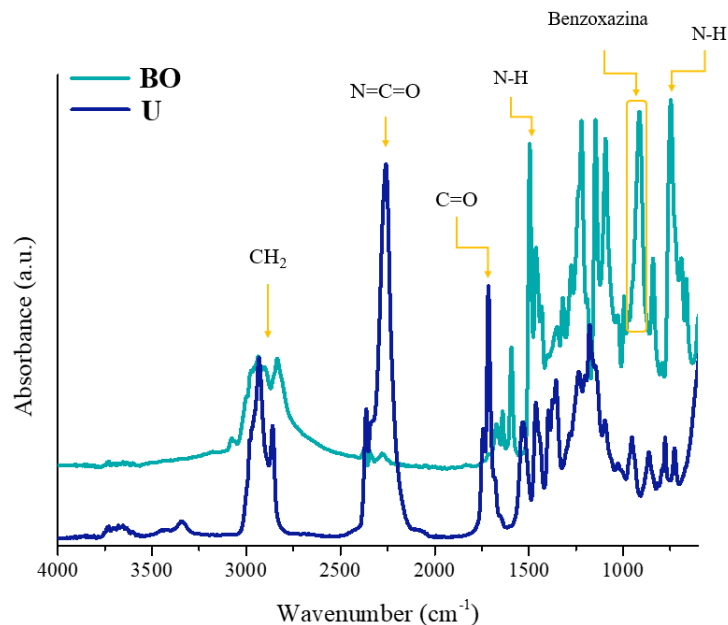


Figura 2. Spectrele FT-IR ale monomerilor BO și U utilizați în sinteza copolimerilor

Spectrul FT-IR al monomerului BO pe baza de eugenol (Fig. 1) evidențiază semnale caracteristice ale inelului oxazinic la 914 cm^{-1} , alături de benzi de întindere pentru legăturile C-O-C și C-N, localizate la 1288 și 1356 cm^{-1} . De asemenea, sunt prezente semnale specifice eugenolului (C=C aromatic la 1600 cm^{-1} , grupare metoxi la 1250 cm^{-1}).

Componenta U se caracterizează prin prezența semnalelor specifice grupării uretanice: 1730 cm^{-1} (C=O) și 1550 cm^{-1} (N-H), împreună cu urme de grupe izocianat reziduale. În plus, semnalul intens de la 1100 cm^{-1} este atribuit legăturilor eterice din structura componentei poliolice (Fig. 2).

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. Spectrele celor trei copolimeri sintetizați se regasesc în figura 3 (poli(BO-co-U)-1), figura 4 (poli(BO-co-U)-2) și figura 5 (poli(BO-co-U)-3).

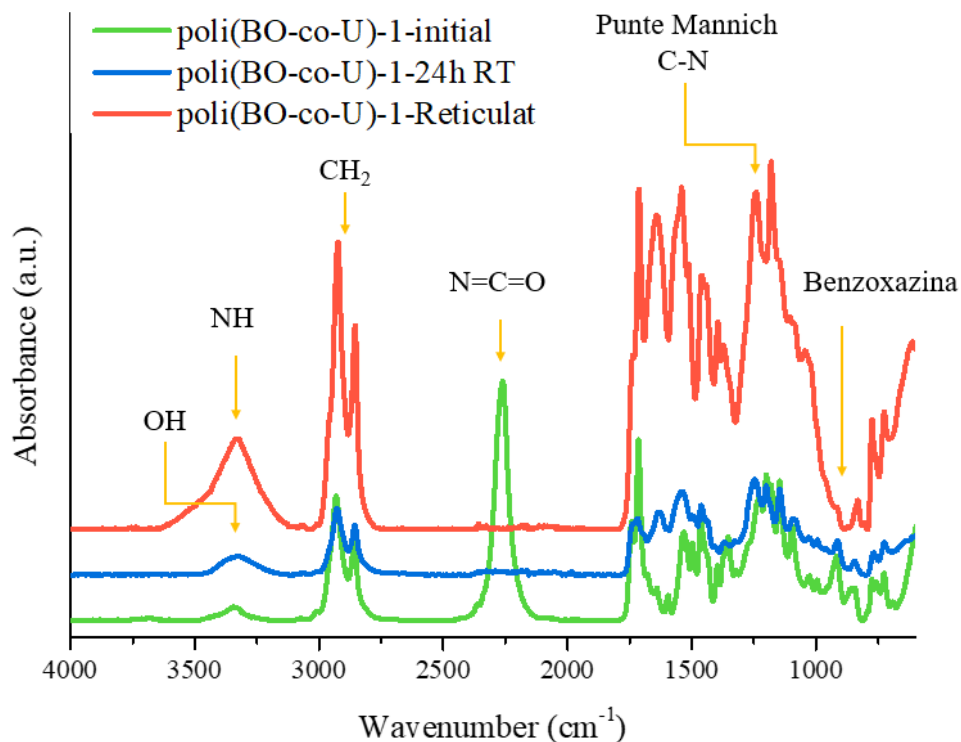


Figura 3. Evoluția spectrelor FTIR pentru poli(BO-co-U)-1 înainte și după reacția cu prepolimerul izocianat și reticularea termică

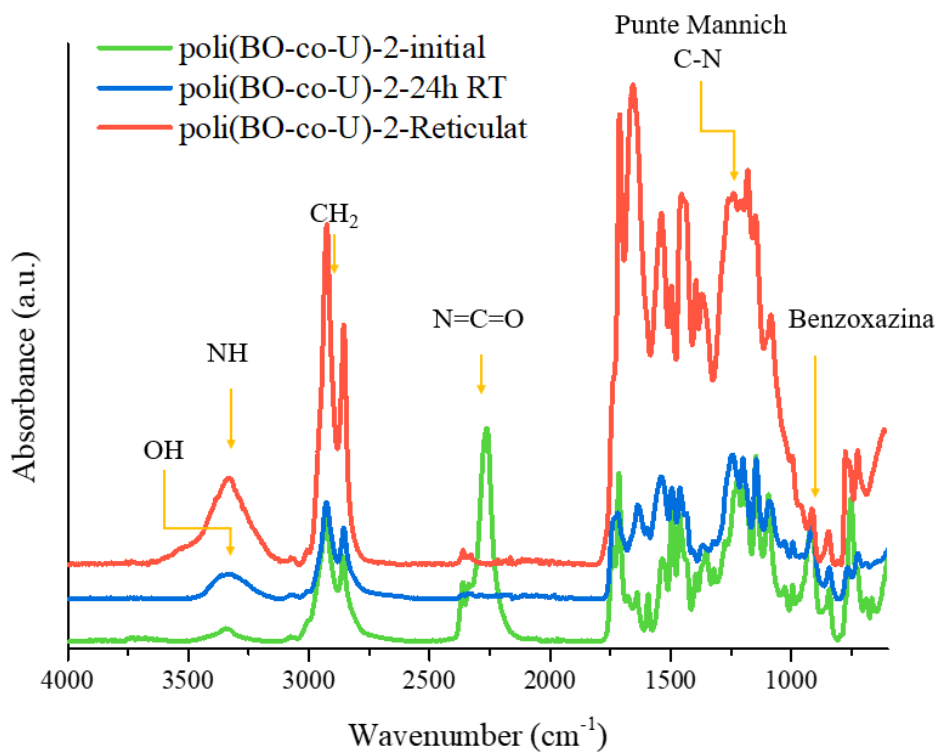


Figura 4. Evoluția spectrelor FTIR pentru poli(BO-co-U)-2 înainte și după reacția cu prepolimerul izocianat și reticularea termică

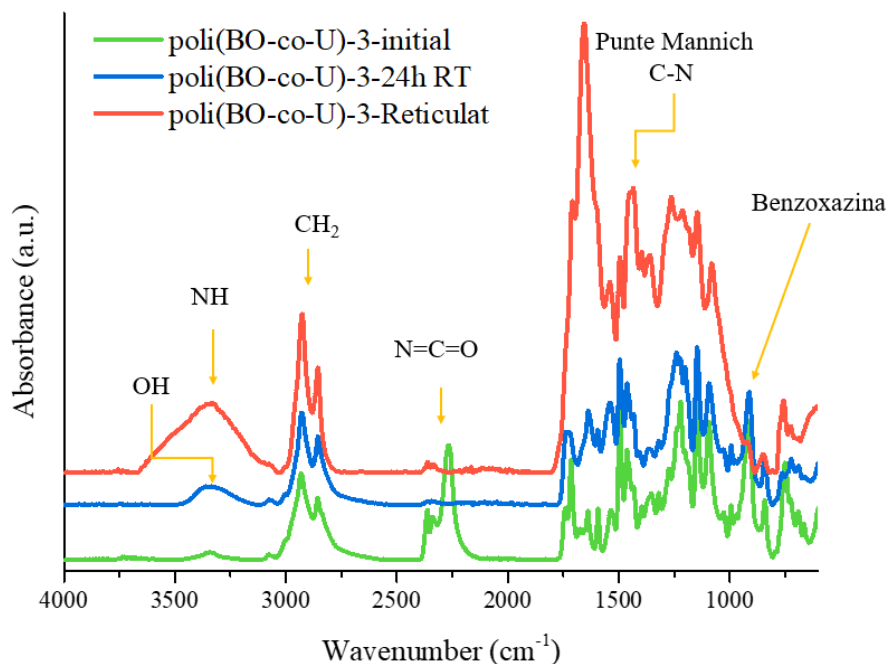


Figura 5. Evoluția spectrelor FTIR pentru poli(BO-co-U)-3 înainte și după reacția cu prepolimerul izocianat și reticularea termică

A fost monitorizată evoluția grupărilor izocianat (-NCO), fenolice (-OH) și formarea de legături -NH-CO- în toate cele 3 formulări sintetizate. Interpretarea benzilor caracteristice evidențiază evoluția reacțiilor chimice succesive dintre grupările reactive ale prepolimerului izocianat și monomerul benzoxazinic.

În spectrul compoziției inițiale în cazul fiecărui esanțion analizat, se observă o bandă proeminentă în domeniul $\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrației de întindere a grupărilor izocianat ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). Prezența acestei benzi confirmă faptul că prepolimerul poliuretanic este funcționalizat corespunzător cu grupe terminale izocianat disponibile pentru reacție. De asemenea, se identifică o bandă largă în regiunea $3300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$, specifică vibrației de întindere O-H, evidențiind prezența grupărilor hidroxil din structura benzoxazinică.

În spectrele materialelor reacționate după 24 de ore la temperatura camerei, se constată o diminuare semnificativă a intensității benzii izocianat ($\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$), confirmând consumul grupărilor NCO prin reacția de poliadiție cu grupările hidroxil. Simultan, în regiunea $1700\text{--}1730 \text{ cm}^{-1}$ apare o bandă caracteristică grupărilor carbonil ale legăturilor uretanice nou formate. Această evoluție spectrală atestă formarea legăturilor covalente de tip uretan între componentele sistemului.

În cazul spectrelor copolimerilor complet reticulați, se observă dispariția aproape completă a semnalului specific ciclului benzoxazinic, evidențiat anterior în regiunea $930\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$. În paralel,

intensitatea benzilor din domeniul 1200–1350 cm^{-1} , asociate vibrațiilor de întindere C–N, crește semnificativ, indicând deschiderea ciclului benzoxazinic și formarea de punți Mannich (C–N–CH₂–Ar). Aceste punți reprezintă legături covalente stabile, ireversibile în condiții normale de utilizare, și contribuie decisiv la reticularea rețelei polimerice.

Compararea evoluției spectrelor FTIR pentru probele cu concentrații progresiv crescute de monomer benzoxazinic (de la proba 1 la proba 3) evidențiază o tendință clară de intensificare a proceselor de reticulare prin deschiderea ciclurilor oxazinice și formarea punților Mannich. Probele cu conținut ridicat de BO prezintă consum aproape complet al grupărilor izocianat și dispariția benzilor caracteristice inelului benzoxazinic, însoțită de creșterea marcantă a intensității vibrațiilor C–N ($\sim 1200\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$). Această evoluție confirmă formarea unei rețele polimerice covalente extinse, cu un grad superior de reticulare comparativ cu probele cu concentrație mai redusă de monomer benzoxazinic.

Activitatea 2.3. Comportamentul termic al sistemelor supramoleculare poli(BO-co-U)

În vederea caracterizării complete a copolimerilor sintetizați, a fost realizată o serie de analize menite să coreleze structura chimică, morfologia și proprietățile funcționale ale rețelelor reticulate.

Analiza DSC a fost utilizată pentru a evalua stabilitatea termică, compatibilitatea și comportamentul de întărire al rețelelor hibride, iar rezultatele corespunzătoare sunt prezentate în Figura 5. Este bine cunoscut faptul că monomerii benzoxazinici polimerizează prin mecanisme de deschidere a ciclului activate termic la temperaturi peste 180 °C, prin urmare, este important să se evalueze stabilitatea termică a componentei U implicate în sinteza copolimerilor. După cum se poate observa din figura 6, termograma DSC a monomerului BO prezintă un eveniment exotermic cu un maxim la 207,4 °C, reprezentativ pentru procesul de reticulare. În același timp, se poate observa și o mică tranziție pe termograma CP în jurul valorii de 168 °C, care poate fi asociată cu reacția indusă termic a grupărilor N=C=O libere cu formarea grupărilor uree.

Analizând termogramele DSC pentru copolimeri, se poate observa că forma curbelor este determinată de componenta majoritară din formulare. Atunci când conținutul de benzoxazină este mai mare (poli(BO-co-U)-3), al doilea vârf exotermic se deplasează la o temperatură mai scăzută, ca o consecință a activității catalitice exercitate de grupările OH suplimentare aduse de monomer în timpul procesului de polimerizare. În același timp, conținutul mai mare de izocianat utilizat pentru sinteza copolimerului poli(BO-co-U)-1 deplasează temperatura de polimerizare a oxazinei la valori mai mari, posibil din cauza reacțiilor concurente.

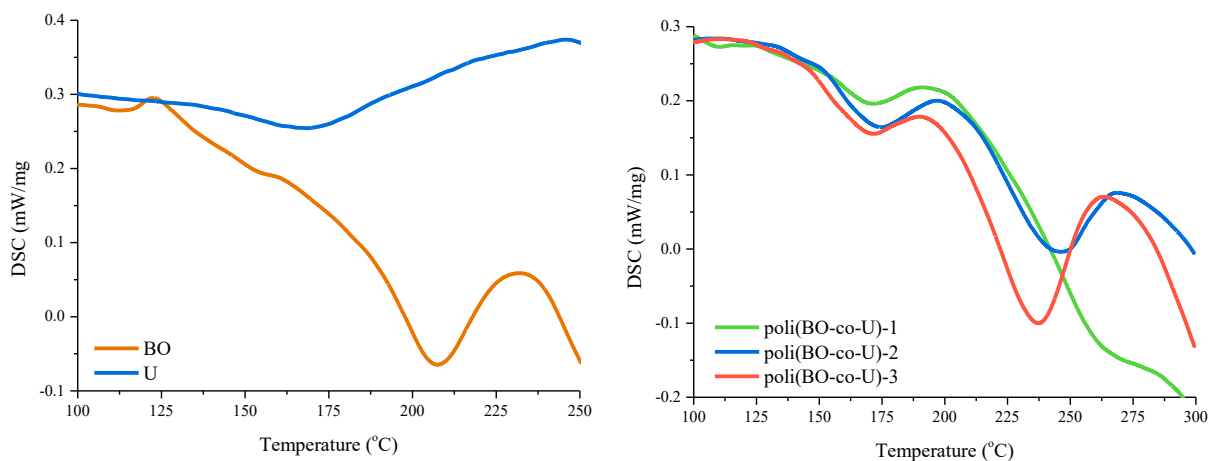


Figura 6. Analiza DSC a monomerilor BO și U și a copolimerilor corespunzători

Analiza termogravimetrică (TGA) și derivata acesteia (DTG) au fost utilizate pentru a evalua stabilitatea termică a copolimerilor poli(BO-co-U). Curbele TGA evidențiază o degradare termică în două etape, comună tuturor celor trei probe analizate. Până la aproximativ 250°C, toate probele prezintă o pierdere masică nesemnificativă, indicând o bună stabilitate termică la temperaturi moderate. Între 250°C și 450°C se observă o scădere bruscă a masei, asociată cu principalele procese de degradare termică ale rețelei polimerice. Aceasta se atribuie probabil descompunerii grupărilor uretanice și a segmentelor pe bază de benzoxazină.

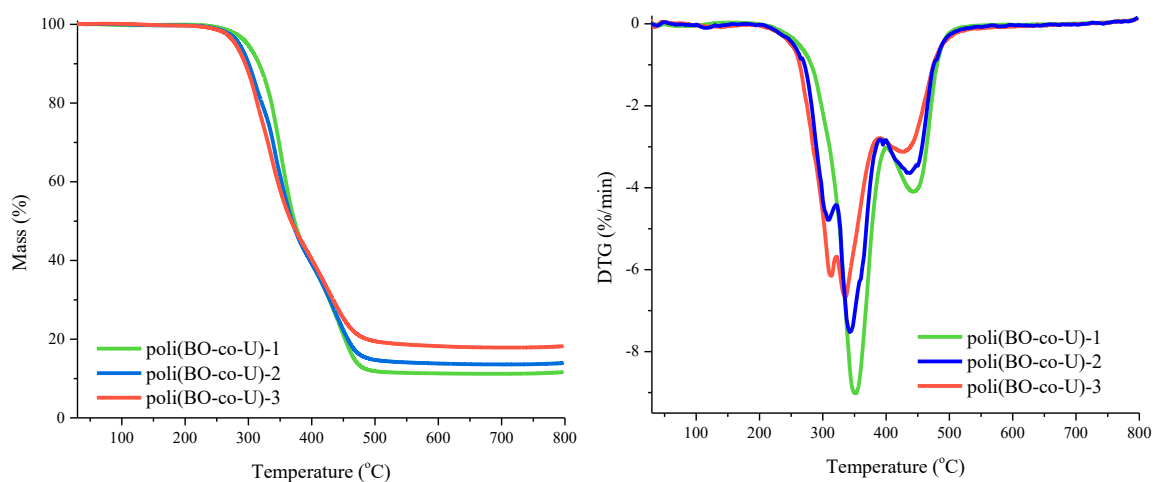


Figura 7. Analiza termogravimetrică a copolimerilor pe baza de BO și U

Curbele DTG confirmă acest comportament, evidențiind două maxime de degradare: un prim vârf în intervalul 330–350°C, corespunzător degradării segmentelor uretanice, și un al doilea vârf în jurul valorii de 400°C, asociat degradării segmentelor benzoxazinice. Intensitatea acestor maxime

diferă între probe, ceea ce sugerează o influență directă a raportului de copolimerizare BO/U asupra stabilității termice. Poli(BO-co-U)-1 prezintă cea mai pronunțată pierdere de masă (vârf DTG maxim negativ), indicând o structură mai puțin stabilă termic, posibil datorită conținutului mai mare de componenta uretanica. În contrast, probele poli(BO-co-U)-2 și -3 arată o degradare mai graduală și o cantitate mai mare de reziduu la 800°C (~15–20%), ceea ce sugerează un conținut mai ridicat de segmente aromatice stabilizatoare provenite din unitățile de benzoxazină. Aceste rezultate indică faptul că modificarea compoziției copolimerilor influențează semnificativ comportamentul lor termic, cu implicații importante pentru aplicații care necesită rezistență la temperaturi ridicate.

Rezultatele DMA (Figura 8) confirmă diferențele structurale dintre copolimerii analizați. Modulul de stocare scade semnificativ în jurul temperaturii de tranziție vitreoasă (T_g), valoare evidențiată clar și prin maxima curbei $\tan \delta$. T_g crește în ordinea poli(BO-co-U)-1 < poli(BO-co-U)-2 < poli(BO-co-U)-3, ceea ce indică o rigiditate și o densitate de reticulare crescândă. Comportamentul termomecanic evidențiat corelează foarte bine cu compoziția chimică a copolimerilor și cu rezultatele TGA, sugerând că o proporție mai mare de benzoxazină contribuie la o structură mai rigidă și mai stabilă termic.

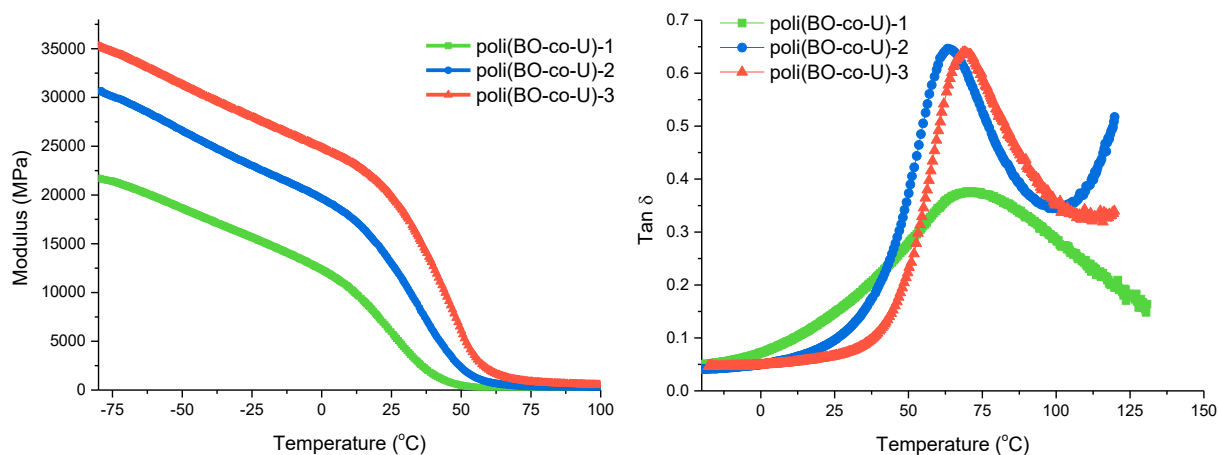


Figura 8. Modulul de stocare si curbele $\tan \delta$ obtinute pentru copolimerii sintetizati

Tabel 1. Valorile temperaturii de tranziție sticlă (T_g) și densitățile ed reticulare corespunzătoare copolimerilor sintetizati

Proba	T_g (°C)	Densitate de reticulare mol/m ³
poli(BO-co-U)-1	63.04	2.98
poli(BO-co-U)-2	64.69	3.14
poli(BO-co-U)-3	69.22	4.26

Comportamentul de umezire al copolimerilor a fost evaluat prin măsurarea unghiului de contact cu apă și determinarea energiei libere de suprafață (SFE) (figura 9). Copolimerii poli(BO-co-U)-1 și -2 prezintă unghiuri de contact ridicate ($\sim 85\text{--}88^\circ$), caracteristice unor suprafețe slab hidrofobe, în timp ce mostra poli(BO-co-U)-3 prezintă un unghi de contact mai mic ($\sim 83^\circ$), indicând o umezire îmbunătățită și o suprafață mai hidrofilă.

Scăderea concomitentă a valorilor SFE de la ~ 26 la ~ 22 mN/m sugerează o modificare a structurilor la suprafață, care poate influența interacțiunile dintre lanțurile polimerice și mediu. Această evoluție este în acord cu tendințele structurale și de reticulare identificate anterior, indicând că raportul BO/U are impact nu doar asupra proprietăților termomecanice, ci și asupra comportamentului interfacial.

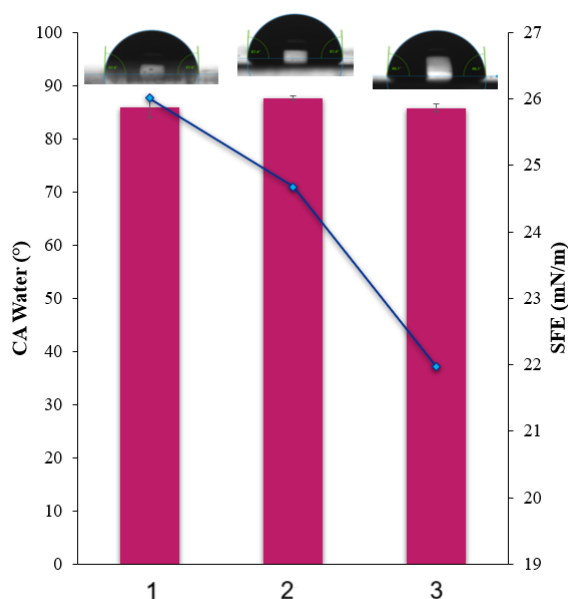


Figura 9. Proprietatile de suprafata ale copolimerilor pe baza de Bo si U

Activitatea 2.4. Comportamentul mecanic al sistemelor supramoleculare poli(BO-co-U)

În această etapă, caracterizarea mecanică a copolimerilor poli(BO-co-U) a fost realizată prin analiza de tractiune și nanoindentare, furnizând informații preliminare esențiale despre comportamentul elastic și viscoelastic al sistemelor studiate. Rezultatele evidențiază diferențe clare în rigiditate și capacitate de disipare a energiei, în funcție de compoziția copolimerului, sugerând un potențial diferit pentru aplicabilitatea în materiale autovindecabile.

Testele de tractiune au confirmat diferențele semnificative în comportamentul mecanic al copolimerilor poli(BO-co-U). Modulul lui Young crește semnificativ de la ~ 150 MPa pentru poli(BO-co-U)-1 la ~ 480 MPa pentru poli(BO-co-U)-3, indicând o rigidizare progresivă a rețelei

polimerice. În paralel, alungirea la rupere scade de la ~27% la ~8%, evidențiind o reducere a flexibilității și o tranziție spre un comportament mai fragil.

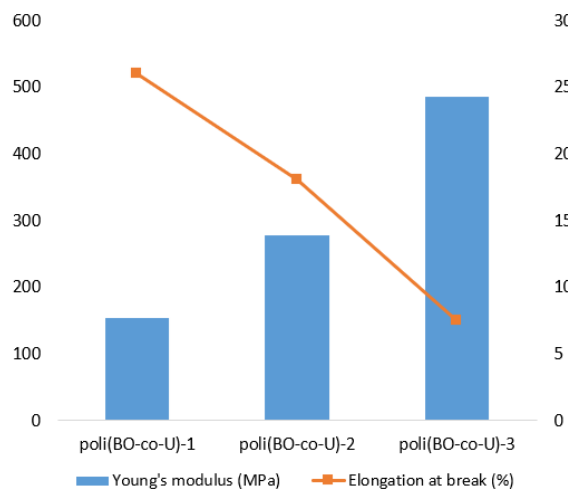


Figura 10. Proprietatile mecanice ale copolimerilor pe baza de BO si U obtinute prin teste de tractiune

Rezultatele obținute prin nanoindentare sunt în acord direct cu cele din analiza DMA, confirmând tendințele privind rigiditatea și comportamentul viscoelastic al copolimerilor. Copolimerul poli(BO-co-U)-3 prezintă cel mai ridicat modul de stocare și cel mai redus factor de pierdere, indicând un caracter pronunțat elastic și o densitate mare de reticulare. În contrast, poli(BO-co-U)-1 are o rigiditate redusă și un comportament viscoelastic pronunțat, ceea ce sugerează o structură mai flexibilă și mai puțin reticulată. Aceste diferențe reflectă influența compoziției chimice și a morfologiei asupra proprietăților mecanice locale și generale.

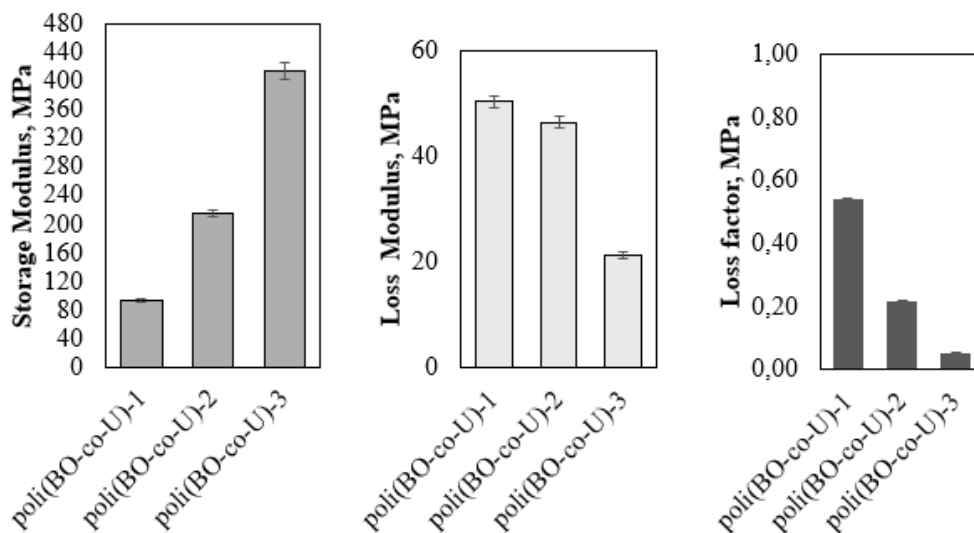


Figura 11. Proprietatile nanomecanice ale copolimerilor pe baza de BO si U

Activitatea 2.5. Comportamentul de autovindecare al sistemului supramolecular de poli(BO-co-U)

Pentru evaluarea capacității de autovindecare, au fost selectate două dintre materialele supramoleculare obținute, evitându-se compoziția cu conținut majoritar de benzoxazină datorită rigidității sale ridicate, care limitează mobilitatea lanțurilor și, implicit, procesul de vindecare.

Mostrele au fost supuse unui test de zgâriere controlată, urmat de tratarea termică la 100 °C, temperatură aleasă pentru a facilita reorganizarea interacțiilor supramoleculare și reconstrucția zonei deteriorate. Evoluția vindecării a fost monitorizată optic în intervale de timp succesive (10, 20 și 30 min), imaginile obținute arătând o reducere treptată a neregularităților de-a lungul zonei zgâriate și o tendință de închidere a fisurii.

Compararea celor două materiale analizate indică diferențe în viteza și gradul de refacere, sugerând că structura supramoleculară și flexibilitatea segmentelor polimerice au un rol esențial în procesul de autovindecare. Rezultatele confirmă faptul că materialele cu mobilitate mai ridicată prezintă o capacitate superioară de reorganizare termică, ceea ce conduce la o vindecare mai eficientă a suprafeței.

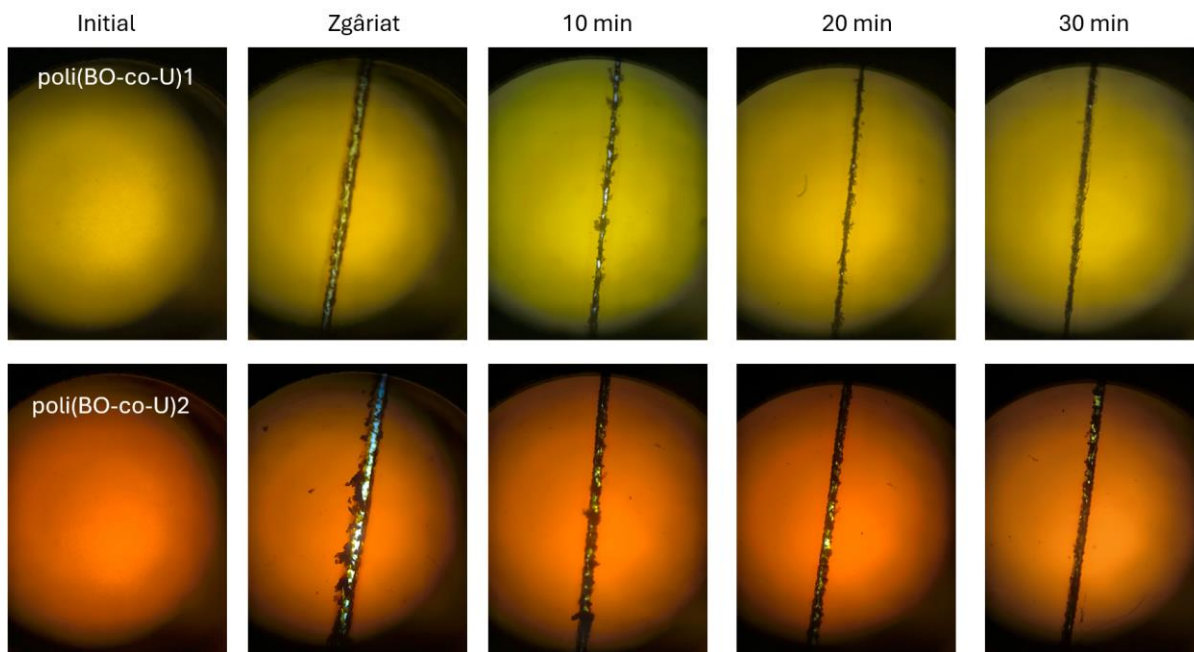


Figura 12. Evoluția procesului de autovindecare după zgâriere și tratament termic la 100 °C.

Proprietățile de autovindecare ale sistemelor supramoleculare obținute derivă din capacitatea atât a segmentelor pe bază de benzoxazină, cât și a celor poliuretanică, de a forma rețele dense și reversibile de legături de hidrogen. Grupările funcționale specifice acestor două componente — structurile heterociclice ale benzoxazinelor și grupările uretanice ($-\text{NH}-\text{COO}-$) din poliuretani — acționează ca donori și acceptori de protoni, generând interacțiuni intermoleculare stabile, dar dinamice.

La aplicarea unui stimul termic, aceste legături de hidrogen se pot rupe și reformula într-un mod controlat, ceea ce permite lanțurilor polimerice să capete mobilitate și să se reorganizeze în zona deteriorată. Acest proces de disociere-reasociere este esențial pentru autovindecare, deoarece facilitează migrarea segmentelor active spre suprafața fisurată și reconstrucția structurii supramoleculare inițiale.

Astfel, eficiența autovindecării depinde în mod direct de densitatea și accesibilitatea grupărilor capabile să formeze legături de hidrogen, de flexibilitatea lanțurilor polimerice și de energia necesară pentru activarea proceselor de rearanjare moleculară. În sistemele în care componenta benzoxazinică este prezentă în proporție ridicată, rigiditatea matricei crește, reducând mobilitatea segmentelor și limitând semnificativ capacitatea de autovindecare. În schimb, structurile ce includ o proporție adecvată de segmente poliuretanică favorizează o dinamică supramoleculară mai pronunțată, conducând la un comportament de autovindecare mai eficient.

Activitatea 2.6. Selectarea formulării optimizate pentru a produce modelul Eco-HEAL

Pentru selectarea formulării optime necesare obținerii modelului Eco-HEAL, au fost analizate mai multe compoziții supramoleculare pe bază de benzoxazină și poliuretan. Dintre acestea, proba ce conține cele două componente în proporții egale, **poli(BO-co-U)₂** a demonstrat comportamentul cel mai favorabil, motiv pentru care a fost aleasă ca formulare optimă. Această compoziție oferă un echilibru adecvat între rigiditatea indusă de structurile benzoxazinice și flexibilitatea segmentelor poliuretanică, proprietăți esențiale pentru manifestarea autovindecării. Prin combinarea în proporții egale, materialul prezintă o densitate suficientă de legături de hidrogen, atât puternice, cât și dinamice, capabile să se rupă și să se reorienteze sub acțiunea temperaturii. În timp ce benzoxazina contribuie la stabilitatea structurală și la formarea unor interacții intermoleculare robuste, poliuretanul asigură mobilitatea lanțurilor polimerice, facilitând rearanjarea rețelei supramoleculare în zona deteriorată. Astfel, această formulare oferă un compromis optim între stabilitate și dinamism, aspect confirmat și de faptul că materialele cu conținut ridicat de benzoxazină s-au dovedit mult prea rigide pentru a putea manifesta un comportament eficient de autovindecare.

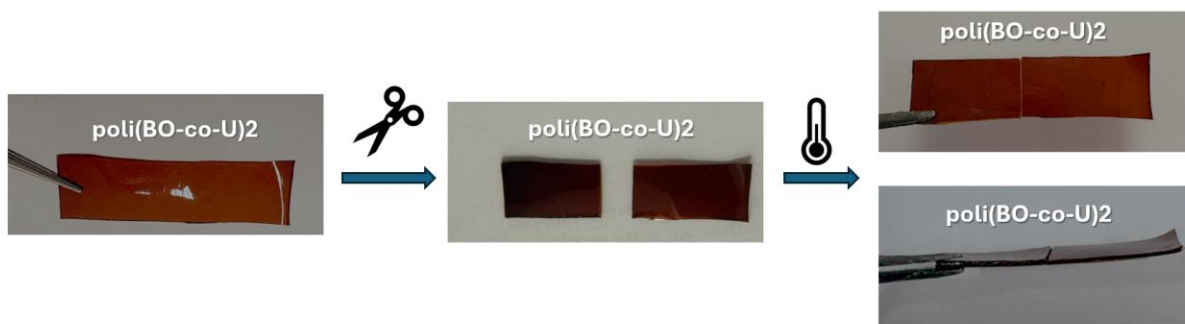


Figura 13. Demonstrarea procesului de autovindecare pentru proba poli(BO-co-U)2

În figura 12, materialul poli(BO-co-U)2 este prezentat inițial sub formă de bandă continuă, după care este secționat complet în două fragmente, simulând o deteriorare severă. Fragmentele sunt apoi readuse în contact și supuse unui tratament termic la 100 °C, necesar pentru activarea reorganizării interacțiilor supramoleculare. După încălzire, se observă reconstituirea continuității structurale, linia de tăiere devenind sudată, iar materialul recăpătându-și integritatea mecanică. Această evoluție confirmă eficiența procesului de autovindecare și validează selecția acestei formulări ca fiind cea mai potrivită pentru dezvoltarea modelului Eco-HEAL.

Analiza FTIR realizată pentru formularea selectată, ce conține benzoxazină și poliuretan în proporții egale, a permis evidențierea și caracterizarea detaliată a rețelei de legături de hidrogen care stă la baza comportamentului de autovindecare. Deconvoluția benzilor corespunzătoare grupărilor C=O și N–H a arătat existența mai multor tipuri de interacții supramoleculare, fiecare contribuind în mod diferit la proprietățile funcționale ale materialului.

În domeniul vibrațiilor C=O, spectrul indică prezența atât a grupărilor carbonilice libere, cât și a celor implicate în legături de hidrogen ordonate și dezordonate. Prezența benzilor corespunzătoare legăturilor de hidrogen ordonate sugerează existența unor zone supramoleculare stabile, în timp ce componentele dezordonate reflectă segmente flexibile ale lanțului polimeric, capabile să se reorienteze și să se reorganizeze. Această distribuție echilibrată între structuri stabile și regiuni dinamice este esențială pentru ca materialul să își poată restabili integritatea structurală după deteriorare.

Domaniul vibrațiilor N–H completează această imagine, evidențiind existența mai multor tipuri de interacții specifice segmentelor poliuretanic. Grupările N–H libere indică faptul că anumite centre active din material rămân disponibile pentru a participa la noi legături de hidrogen, contribuind la procesul de vindecare. Benzile asociate legăturilor de hidrogen dezordonate reflectă flexibilitatea lanțurilor poliuretanic, iar cele corespunzătoare interacțiilor ordonate arată existența unor

structuri supramoleculare bine definite. De asemenea, identificarea contribuției specifice N–H asociat legăturilor –C–O–C– indică interacții suplimentare între componentele de benzoxazină și poliuretan, consolidând rețeaua internă a materialului.

Prin urmare, analiza FTIR confirmă faptul că această formulare prezintă un profil supramolecular complex, caracterizat printr-o combinație optimă de interacții puternice, responsabile pentru stabilitatea structurală, și interacții dinamice, care permit reorganizarea lanțurilor polimerice sub acțiunea temperaturii. Această sinergie între segmentarea flexibilă și capacitatea de formare a multiplelor tipuri de legături de hidrogen explică în mod direct comportamentul excelent de autovindecare observat experimental și justifică selecția probei ca material optim pentru dezvoltarea modelului Eco-HEAL.

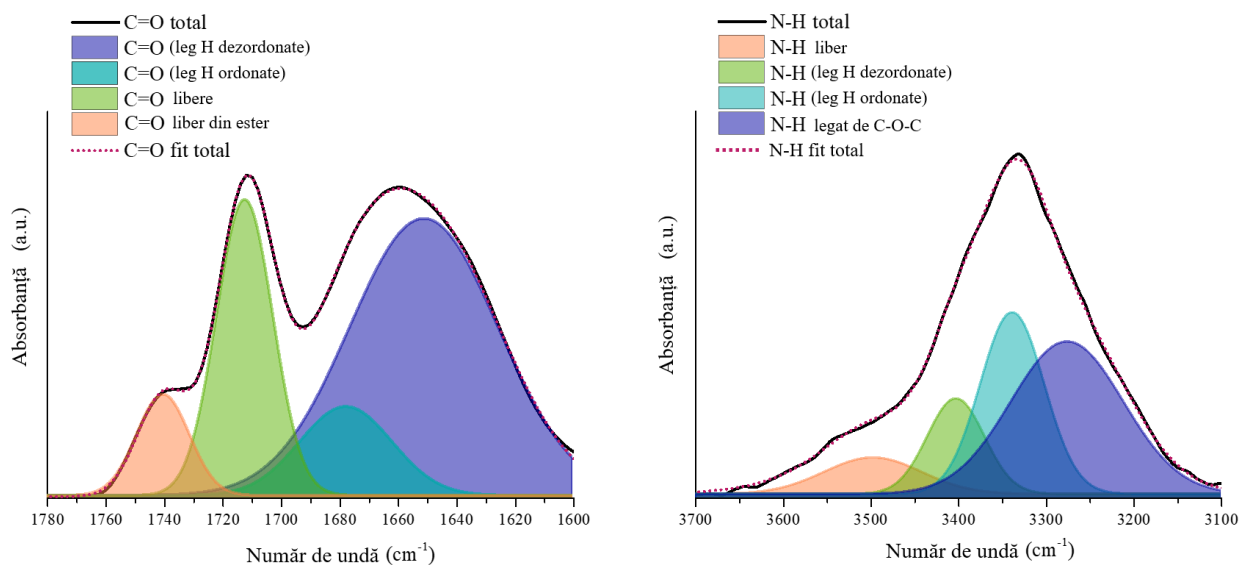


Figura 13. Deconvoluția benzilor C=O și N–H pentru evidențierea legăturilor de hidrogen în proba poli(BO-co-U)2

Activitatea 2.7. Diseminarea rezultatelor științifice obținute

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

O3. Creșterea prestigiului cercetării românești prin diseminarea rezultatelor la conferințe internaționale și publicarea în cel puțin 2 jurnale internaționale de prestigiu.

Lucrări prezentate la conferințe și simpozioane:

1. Conferința **8th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**, prezentare tip orală. Titlul lucrării: **Bio-derived polybenzoxazines for advanced applications. Insightful thermal and mechanical characterization**, autori: Madalina Ioana Necolau, Iuliana Elena Biru, Horia Iovu, Montpellier, Franta, 3-6 martie 2025, <https://virtual.oxfordabstracts.com/event/44200/program>
2. Conferința **8th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**, prezentare tip poster. Titlul lucrării: **Ternary multiscale nanocomposite systems based on functionalized graphene oxide, carbon fibers and bio-based polybenzoxazine**, autori: Madalina Ioana Necolau, Iuliana Elena Biru, Horia Iovu, Montpellier, Franta, 3-6 martie 2025, <https://virtual.oxfordabstracts.com/event/44200/program>
3. Conferința **4th International Conference on Bioengineering and Polymer Science** cu o prezentare tip poster. Titlul lucrării: **Multi-Functional Hybrid Terpolymer Thermosets with Tunable Properties Based on Thiols and Bio-Based Epoxy and Benzoxazine Monomers**, autori: Madalina Ioana Necolau, Elena Iuliana Biru, Elena Olaret, Horia Iovu, Brașov, România, 2-5 iunie 2025, https://www.bpc-apmg.upb.ro/Book_of_Abstracts.pdf

Articole publicate, utilizând afilierea **Academy of Romanian Scientists, Ilfov 3, 050044 Bucharest, Romania:**

1. **Reactive Nanofiller Reinforced Hybrid Polyurea: The Role of CNC in Material Preparation and Characterization**, Kadir Duman, Madalina Ioana Necolau, Elena Iuliana Biru, Anamaria Zaharia, Horia Iovu, *Polymers* 2025, 17(11), 1527; <https://doi.org/10.3390/polym17111527>, IF=4.9
2. **Cellulose Nanomaterial-Reinforced Polylactic Acid Composites**, Faik Bolat, Madalina Ioana Necolau, Elena Iuliana Biru, Anamaria Zaharia, Horia Iovu, *Polymers* 2024, 16(23), 3406; <https://doi.org/10.3390/polym16233406>, IF=4.9
3. **Enhancing mechanical properties of polyurea through cellulose nano crystals (CNF) reinforcement**, Kadir DUMAN, Madalina Ioana NECOLAU, Anamaria ZAHARIA, Horia IOVU, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 87, Iss. 1, 2025, https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/rez2ed_345529.pdf
4. **A ternary multiscale nanocomposite system based on functionalized graphene oxide, carbon fibers and bio-based polybenzoxazine for electromagnetic shielding**, Necolau, Madalina-Ioana, Biru, Elena Iuliana, Aldrigo, Martino, Olaret, Elena, Zaharia, Anamaria, Ciuprina, Gabriela, Iovu, Horia, **Materials Advances, Royal Society of Chemistry**. 2025,6, 8968-8987, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/ma/d5ma00343a>

5. *Multi-functional hybrid terpolymer thermosets with tunable properties based on thiols and bio-based epoxy and benzoxazine monomers*, Madalina Ioana Necolau; Iuliana Biru; Elena Olaret, Horia Iovu, *Polymers* **2025**, *17*(17), **2389**, <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/17/2389>

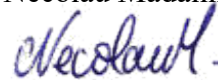
Astfel, obiectivele de cercetare ale proiectului au fost realizate în totalitate conform graficului de activități.

Conf. dr. ing. Biru Elena Iuliana



Membrii echipă de cercetare:

As. Drd. Ing. Necolau Mădălina Ioana



Drd. Ing. Ștefan Ana Roxana



Drd. Ing. Pauliuc Cosmin Gabriel

