



ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Macromoleculară
“Petru Poni” Iași



POLIMERI AROMATICI FUNCȚIONALI

CU CICLURI IMIDICE

PENTRU TEHNOLOGII AVANSATE

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător științific,
Dr. Habil. Mariana-Dana DĂMĂCEANU
Cercetător științific gradul I

Doctorand,
Adriana-Petronela CHIRIAC

Iași
2021

Academia Română
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Departamentul Filiala Iași
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași

Nr. 5237/5.7.2021

Doamnei, Domnului.....

Vă aducem la cunoștință faptul că pe data de **28 octombrie 2021**, ora **12:00**, în sala de conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată *„Polimeri aromatici funcționali cu cicluri imidice pentru tehnologii avansate”*, autor **Adriana-Petronela Chiriac**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Dr. Valeria Harabagiu, Cercetător Științific gradul I, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Conducător de doctorat:

Dr. Habil. Mariana-Dana Damaceanu, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Referenți:

1. **Prof. Dr. Gabriela Lisa**, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
2. **Dr. Iustinian-Gabriel Bejan**, Cercetător Științific gradul II, ICI-CERNESIM, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași
3. **Dr. Andrei Honciuc**, Cercetător Științific gradul II, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

Susținerea publică a tezei va avea loc în conformitate cu reglementările în vigoare la data susținerii, iar link-ul de acces pentru susținerea online va fi publicat pe site-ul SCOSAAR.

Textul integral al tezei de doctorat în format tipărit poate fi consultat la Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași.

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie, vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



DIRECTOR,

Dr. Valeria HARABAGIU

Mulțumiri

Doresc să adresez sincere mulțumiri doamnei **Dr. Habil. Mariana-Dana Dămăceanu** pentru munca imensă depusă în calitate de conducător științific, pentru răbdarea, încurajarea și sprijinul de pe tot parcursul stagiului de doctorat, fără de care studiile din această teză nu ar fi fost posibile. Profesionalismul dumneaei în privința creșterii nivelului de cunoaștere în știință m-a motivat în timpul doctoratului și mi-a stimulat pasiunea pentru chimia macromoleculară, pe care o voi păstra pentru viitoarea carieră de cercetare.

Mulțumesc doamnei **Dr. Irina Butnaru**, căreia îi sunt recunoscătoare pentru toate sfaturile constructive și suportul acordat în fiecare moment din stagiul doctoral, atât în timpul activităților realizate în laborator, cât și la elaborarea și finalizarea rapoartelor de cercetare.

Deosebite mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare **Dr. Irina Butnaru, Dr. Ion Sava, Dr. Mihai Asandulesa**, cărora le sunt recunoscătoare pentru observațiile și sprijinul profesional acordat în fiecare etapă, pe parcursul stagiului de doctorat.

Mulțumiri colegilor din laborator, **Andra, Cătălin și Radu**, pentru energia, spiritul pozitiv, încurajările și pentru că au răpit din timpul lor pentru a-mi împărtăși din cunoștințe și a-mi oferi sfaturi de fiecare dată când a fost necesar, iar nu în ultimul rând le mulțumesc pentru prietenia acordată.

De asemenea, doresc să mulțumesc tuturor colegilor, atât din cadrul **Laboratorului Policondensare și Polimeri Termostabili**, cât și din cadrul **Laboratorului Polimeri Electroactivi și Plasmochimie** pentru sfaturi și îndrumare, dar și colegilor din **Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** pentru colaborări.

Alese mulțumiri le adresez stimaților referenți, **Prof. Dr. Gabriela Lisa, Dr. Iustinian-Gabriel Bejan și Dr. Andrei Honciuc** pentru analiza tezei de doctorat.

Mulțumesc **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de doctorat și **UEFISCDI** (prin proiectele **PCE 66/2017, 438PED/2020 și 485PED/2020**) pentru suportul financiar suplimentar acordat pe parcursul stagiului de pregătire.

Mulțumesc din suflet prietenului meu **Laurențiu**, pentru răbdare, înțelegere, încurajare, pentru cele mai bune sfaturi și pentru că întotdeauna a crezut în mine.

CUPRINS

Introducere	7
I. DATE DE LITERATURĂ	
CAPITOLUL 1. Poliimide aromatice modificate cu diferite grupări funcționale	
1.1. Aspecte generale.....	12
1.2. Poliimide funcționalizate cu diverse grupe flexibile/flexibilizante.....	13
1.2.1. Poliimide modificate cu grupe alifatice și cicloalifaticice.....	13
1.2.2. Poliimide modificate cu grupe carbonilice.....	17
1.2.3. Poliimide modificate cu grupe eterice.....	18
1.2.4. Poliimide modificate cu grupe alchilenoxidice.....	20
1.2.5. Poliimide modificate cu grupe sulfonice.....	25
1.2.6. Poliimide modificate cu grupe siloxanice.....	27
1.3. Poliimide funcționalizate cu grupe cu polaritate ridicată.....	29
1.3.1. Poliimide funcționalizate cu grupe amidice.....	29
1.3.2. Poliimide funcționalizate cu grupe esterice.....	31
1.3.3. Poliimide funcționalizate cu grupe hidroxilice.....	33
1.3.4. Poliimide funcționalizate cu grupe nitril.....	37
1.3.5. Poliimide funcționalizate cu grupe carboxilice.....	42
1.3.6. Poliimide funcționalizate cu grupe sulfonacide.....	45
1.4. Poliimide cu grupe laterale voluminoase	48
1.4.1. Poliimide fluorurate.....	48
1.4.2. Poliimide modificate cu unități voluminoase <i>tert</i> -butil.....	51
1.4.3. Poliimide cu unități aromatice/heteroaromatice voluminoase.....	53
1.4.4. Poliimide cu unități azobenzenice în catena laterală.....	58
1.5. Poliimide modificate cu structuri rigide, zig-zag sau spiro.....	61
1.6. Poliimide hiperramificate.....	65
1.7. Concluzii.....	68
II. CONTRIBUȚII PERSONALE	
CAPITOLUL 2. Poliimide modificate cu unități de eter coroană cu afinitate pentru recunoașterea ionilor metalelor alcaline	
2.1. Introducere	70
2.2. Sinteză și caracterizare structurală.....	72
2.2.1. Sinteza diaminei pe bază de trifenilmetan (TPM-C).....	72
2.2.2. Caracterizarea structurală a diaminei TPM-C.....	72
2.2.3. Sinteza poliimididelor pe baza diaminei TPM-C.....	75
2.2.4. Caracterizarea structurală a poliimididelor PI1 - PI4.....	76
2.2.5. Solubilitate și mase moleculare.....	78

2.3. Caracterizarea termică a poliimidelor PI1 - PI4.....	79
2.4. Proprietăți redox.....	81
2.5. Proprietăți foto-optice.....	83
2.6. Investigații privind detectarea de ioni ai metalelor alcaline.....	91
2.6.1. Studii de spectroscopie de absorbție UV-Vis în prezența ionilor metalelor alcaline.....	91
2.6.2. Studiul complexării ionilor metalelor alcaline prin spectroscopie de fluorescență.....	95
2.7. Concluzii.....	101

CAPITOLUL 3. Poli(eter-imide) funcționalizate cu grupe hidroxil utilizate ca senzori moleculari pentru detectarea anionilor fluorură

3.1. Introducere.....	103
3.2. Sinteză și caracterizare structurală.....	105
3.3. Proprietăți termice.....	112
3.4. Proprietăți foto-fizice.....	113
3.5. Proprietăți redox.....	119
3.6. Studiul capacității de recunoaștere a anionului fluorură.....	123
3.6.1. Modificarea spectrală UV-Vis în prezență de diferiți anioni.....	124
3.6.2. Investigarea fluorescenței poliimidelor în prezența anionului F ⁻	128
3.6.3. Modificări ¹ H-RMN induse de ionul F ⁻	130
3.6.4. Studii de voltametrie ciclică (CV) în prezență de anioni F ⁻	132
3.7. Mecanismul propus pentru detectarea anionului F ⁻	133
3.8. Concluzii.....	134

CAPITOLUL 4. Filme pe bază de poliimide modificate cu grupări hidroxil și punți eterice destinate utilizării ca substraturi flexibile în aplicații electronice

4.1. Introducere.....	136
4.2. Sinteză și caracterizarea filmelor pe bază de poli(eter-imide).....	138
4.3. Proprietăți termice.....	139
4.3.1. Studiul tranziției sticloase.....	140
4.3.2. Studii de analiză termogravimetrică (ATG).....	140
4.3.3. Studiul cinetic al degradării termice.....	142
4.4. Proprietăți mecanice.....	145
4.5. Proprietăți dielectrice.....	146
4.5.1. Studii privind constanta și pierderea dielectrică.....	146
4.5.2. Prelucrarea datelor de pierdere dielectrică prin intermediul modelului Havriliak-Negami.....	150
4.5.3. Studii de conductivitate.....	154
4.6. Proprietăți optice și rezistența chimică.....	156
4.7. Studii electrochimice.....	158
4.8. Concluzii.....	160

CAPITOLUL 5. Compozite pe bază de poliimide și nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT) pentru utilizare ca electrozi flexibili în supercondensatoare

5.1. Introducere.....	162
5.2. Sinteza de filme compozite poliimidice.....	164
5.3. Studii privind interacțiunea nanotuburilor de carbon (MWCNT) cu matricea.....	165
5.3.1. Studiul interacțiunii dintre MWCNT și diamina TPM-OH.....	165
5.3.2. Studiul interacțiunii MWCNT cu acidul poliamidic (PAA-OH).....	168
5.3.3. Studiul interacțiunii dintre MWCNT și poliimidă în filmele compozite.....	171
5.4. Morfologia filmelor compozite poliimidice.....	174
5.5. Proprietăți mecanice.....	176
5.6. Studiul stabilității termice.....	177
5.7. Conductivitatea electrică.....	179
5.8. Performanța electrochimică a compozitelor PI-OH/MWCNT ca electrozi flexibili într-o celulă electrochimică cu trei electrozi.....	181
5.8.1. Studii de voltametrie ciclică.....	181
5.8.2. Studii de încărcare - descărcare galvanostatică.....	186
5.9. Micro-supercondensatoare (mSC) pe bază de PI-OH/ 10% MWCNT.....	189
5.10. Concluzii.....	195

CAPITOLUL 6. Poliimide modificate cu elemente structurale de tip nitril și Jeffamine pentru utilizare ca materiale elastomere cu constantă dielectrică mare

6.1. Introducere.....	197
6.2. Sinteza și caracterizarea structurală a diaminelor aromatice substituie cu gruparea nitril (CN).....	199
6.3. Sinteza și caracterizarea structurală a copoliimidelor.....	203
6.4. Obținerea de filme de sine stătătoare și morfologia lor.....	209
6.5. Studiul filmelor prin difracție de raze X.....	211
6.6. Stabilitatea termică.....	213
6.6.1. Calorimetria cu scanare diferențială.....	213
6.6.2. Analiza termogravimetrică.....	215
6.7. Proprietăți mecanice.....	216
6.8. Studii de spectroscopie dielectrică de bandă largă (BDS).....	221
6.8.1. Parametrii dielectrici globali – diagrame izoterme (evoluția cu frecvența la temperaturi selectate).....	222
6.8.2. Diagrame izocrone (evoluția cu temperatura la frecvențe selectate).....	224
6.8.3. Dinamica moleculară (relaxări detectate în regiunea temperaturilor scăzute).....	224
6.8.4. Conductivitatea purtătorilor de sarcină (detectarea relaxărilor în regiunea temperaturilor ridicate).....	227
6.8.4.1. Conductivitatea DC.....	228
6.8.4.2. Polarizarea interfacială Maxwell-Wagner-Sillars.....	230
6.9. Rezistența la străpungere electrică și capacitatea de stocare de energie.....	232

6.10. Concluzii.....	235
CAPITOLUL 7. Partea experimentală	
7.1. Materiale de plecare.....	236
7.2. Sinteza de monomeri și polimeri.....	237
7.2.1. Sinteza diaminei TPM-C și a poliimidelor PI1 - PI4.....	237
7.2.2. Sinteza diaminei TPM-OH, a dianhidridelor cu punți eterice 6HDA, 6F-DA, FI-DA, Ch-DA și a poliimidelor PI-6H, PI-6F, PI-FI și PI-Ch.....	240
7.2.3. Sinteza diaminelor aromatice cu grupe CN și a copoliimidelor coPI-1, coPI-2 și coPI-3.....	245
7.3. Prepararea de materiale poliimidice.....	249
7.3.1. Obținerea de filme poli(eter-imidice) utilizate ca substraturi flexibile.....	249
7.3.2. Obținerea de filme compozite pe bază de poliimide și MWCNT utilizate ca electrozi flexibili în condensatoare electrochimice.....	250
7.3.3. Prepararea filmelor elastomere din copoliimidele coPI-1 – coPI-3.....	251
7.4. Realizarea de dispozitive de stocare a energiei.....	251
7.5. Echipamente folosite pentru studiul poliimidelor și al materialelor poliimidice.....	252
Concluzii generale.....	258
Listă de abrevieri.....	267

Anexa 1. Bibliografie

Anexa 2. Activitatea științifică

Anexa 3. Reprinturi ale lucrărilor științifice

INTRODUCERE

Polimerii cu cicluri imidice formează una dintre cele mai importante clase de polimeri heterociclici cu aplicații practice, fiind cunoscuți și sub denumirea de polimeri de înaltă performanță.^{1,2} Conform definiției, aceștia sunt compuși macromoleculari caracterizați printr-un complex de proprietăți fizico-mecanice excelente, cum ar fi rezistența mecanică, rigiditate și rezistența la impact, stabilitate termică superioară, rezistivitate electrică înaltă, constantă dielectrică joasă, rezistență la chimicale, solvenți și radiații, inflamabilitate redusă, indice de refracție mic, proprietăți pe care și le mențin și la temperaturi extreme.³⁻⁵ Proprietățile superioare ale poliimididelor aromatice se datorează în general interacțiunilor puternice dintre lanțurile polimerice sau transferului intramolecular de sarcină care are loc între segmentele de diamină donoare de electroni și cele de dianhidridă acceptoare de electroni.^{15,20} Introducerea structurilor stabile termic aromatice sau non-aromatice, de tip spiro, a grupărilor ce conțin fluor sau a structurilor multiciclice (cum ar fi adamantan), a grupărilor voluminoase sau flexibile în catena principală sau laterală ale poliimididelor, etc. conduce în general la modificarea proprietăților, cum ar fi schimbarea culorii, a constantei dielectrice, scăderea/creșterea temperaturii de descompunere și a temperaturii de tranziție sticloasă, etc. Modificările structurale vizează atât îmbunătățirea capacității de prelucrare a poliimididelor, fără a le fi alterată semnificativ stabilitatea termică, cât și introducerea de funcțiuni specifice care să le facă atractive pentru aplicații avansate.²⁰ Astfel, polimerii de tip imidic au fost utilizați sub diferite forme, ca materiale rezistente la căldură, adezivi, fibre, filme, spume, compozite și emailuri în industria aerospațială, părți componente ale automobilelor, plăci de circuite și izolatori electrici în microelectronică, straturi inter-dielectrice în dispozitive electronice, substraturi pentru ecrane flexibile, celule solare sau senzori, straturi active în dispozitive de memorie, semiconductori în dispozitive fotovoltaice, dielectrici în tranzistori cu efect de câmp, materiale active în dispozitive electrocrome sau diode emițătoare de lumină, dar și ca membrane de separare a gazelor, pile de combustie sau materiale biocompatibile.^{3,9,15,20-28}

În ultimii ani, odată cu dezvoltarea rapidă a multor industrii de înaltă tehnologie, există o cerere continuă atât de cunoștințe academice, cât și ingineresti cu privire la materialele avansate de tip poliimidic. Datorită dificultăților de prelucrare a poliimididelor și a necesității de a le conferi funcțiuni noi, atractive pentru tehnologiile actuale, obiectivul general al activităților de cercetare în acest domeniu care fac subiectul prezentei teze de doctorat a fost acela de a modifica structura poliimididelor aromatice pentru a obține solubilitate în solvenți organici, fără a altera proprietățile caracteristice acestei clase de polimeri, dar și pentru a le face atractive pentru utilizare

în aplicații moderne ca senzori, suporturi flexibile în electronica plastică, dielectrice elastomeri pentru condensatoare sau electrozi flexibili în supercondensatoare.

Teza de doctorat intitulată “**Polimeri aromatici funcționali cu cicluri imidice pentru tehnologii avansate**” este organizată în două părți, o parte teoretică și o parte care conține contribuțiile personale aduse la dezvoltarea domeniului. Prima parte (**Capitolul 1**) cuprinde *date de literatură* și realizează o trecere în revistă a principalelor tipuri de modificări structurale aduse poliimididelor, cum ar fi funcționalizarea cu diverse grupe flexibile, polare sau voluminoase, precum și cu unități rigide, zig-zag sau spiro. Partea a II-a care cuprinde *contribuțiile personale* este structurată în cinci capitole și prezintă sinteza, caracterizarea și posibilele aplicații ale unor poliimide sau compozite poliimidice pe bază de trifenilmetan funcționalizate cu unitatea de eter coroană sau hidroxil, dar și ale altor structuri poliimidice modificate ce conțin în același lanț polimeric gruparea polară -CN și unități alifatică pe bază de polipropilen- și polietilenoxid (Jeffamine).

CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL 2. Poliimide modificate cu unități de eter coroană cu afinitate pentru recunoașterea ionilor metalelor alcaline

Dezvoltarea senzorilor pentru detectarea sensibilă și dinamică a ionilor metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, precum sodiu, potasiu, calciu sau magneziu este extrem de importantă pentru monitorizarea mediului și a sănătății.^{161,162} Deși câteva poliimide care conțin fragmente de eter coroană sunt cunoscute în literatura de specialitate, acestea au fost raportate în special ca materiale dielectrice,⁶¹ membrane pentru separarea CO₂ din amestecuri de gaze,^{62,163} sau membrane pentru baterii cu ioni de litiu.¹⁶⁴ De-a lungul timpului au fost realizate extrem de puține studii pentru a explora capacitatea poliimididelor de a detecta cationi metalici,^{165,166} deoarece atingerea atât a unei sensibilități, cât și a unei selectivități ridicate este extrem de dificilă datorită structurii rigide a lanțurilor macromoleculare. Prin urmare, **Capitolul 2** al acestei teze de doctorat se concentrează pe sinteza și caracterizarea a patru polimeri cu cicluri imidice de cinci și șase termeni care conțin un fragment de eter benzo-15-coroană-5 greșat pe nucleul de trifenilmetan (TPM), cu accent pe evaluarea afinității acestor polimeri pentru ionii metalelor alcaline și evidențierea altor fenomene care au loc în complexii formați.¹⁶⁹

În acest scop, a fost sintetizată o nouă diamină aromatică denumită TPM-C care încorporează fragmentul de eter 15-coroană-5 greșat pe nucleul de trifenilmetan prin reacția dintre aldehida 4-formilbenzo-15-coroană-5 și *orto*-toluidină în prezență de HCl diluat. Structura diaminei TPM-C (**Figura 1**) a fost confirmată prin spectroscopie de masă (MALDI-TOF MS), FTIR și RMN.

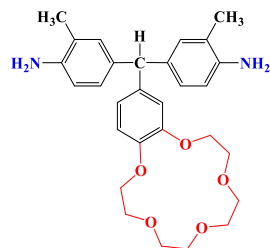


Figura 1. Structura diaminei TPM-C

Diamina sintetizată a fost supusă reacției de policondensare cu diferite dianhidride aromatice comerciale - anhidrida 4,4'-(hexafluoroizopropiliden) diftalică (6FDA), dianhidrida piromelică (PMDA), dianhidrida perilen-3,4,9,10-tetracarboxilică (PTCDA) și dianhidrida 1,4,5,8-naftalentetracarboxilică (NTDA), în scopul obținerii de poliimide funcționalizate cu eter 15-coroană-5, **PI1 - PI4** (**Figura 2**). Funcționalizarea cu eter coroană a conferit polimerilor o solubilitate bună în solvenți aprotici polari și o stabilitate termică destul de ridicată, de până la 346°C.

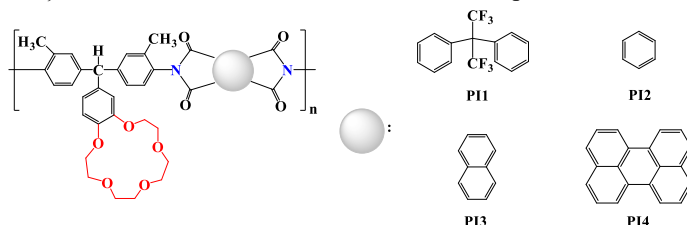


Figura 2. Structurile poliimidelor funcționalizate cu eter 15-coroană-5

Combinarea scheletului de trifenilmetan modificat cu eter coroană cu segmente de diimidă având capacități diferite de atragere a electronilor s-a dovedit a fi o cale potrivită pentru a modela comportamentul opto-electronic al poliimidelor obținute (**Figura 3**). Caracteristicile optice diferite au provenit în primul rând din

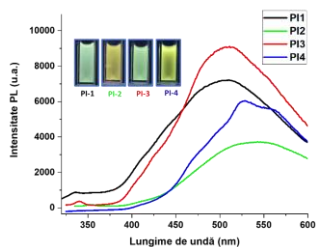


Figura 3. Spectrele de fluorescență ale poliimidelor **PI1 - PI4** în soluție de THF

complexul cu transfer intermolecular de sarcină (CT) format între eterul benzocoroană donor de electroni și segmentele de diimidă acceptoare de electroni, precum și din tranzițiile electronice produse de unitățile monomere, după cum au evidențiat spectrele de absorbție UV-Vis și de fluorescență (PL). Astfel, poliimidele studiate au prezentat o emisie fluorescență verde-galbenă de diferite nuanțe, a cărei intensitate a fost puternic afectată de polaritatea solventului.

La aplicarea unui potențial electric au fost observate atât oxidarea macrociclului de eter benzo-coroană, cât și reducerea ciclului imidic la valori de potențial dependente de capacitatea de atragere a electronilor a unității diimidice și de planaritatea lanțului polimeric.

Poliimidele obținute, **PI1 - PI4** au fost supuse unor studii pentru detectarea ionilor de Li^+ , Na^+ și K^+ prin metode foto-optice. Cu excepția poliimidei **PI4**, pentru care nu s-a înregistrat nicio modificare spectrală în prezența ionilor investigați, sărurile metalice (perclorat de litiu, sodiu sau potasiu) au avut un efect difuz în termeni de absorbție electronică. Doar **PI2** a dat un răspuns optic diferit în prezența ionilor de Li^+ , în timp ce în cazul altor polimeri au avut loc modificări spectroscopice minore sau deloc. Adăugarea cationilor de Na^+ au indus efecte optice distincte numai în cazul poliimidelor **PI2** și **PI3**, care au constat în principal în formarea de noi benzi de absorbție și dispariția benzilor inițiale, în timp ce K^+ a fost complexat de toate poliimidele modificate cu eter coroană, cu excepția poliimidei **PI4**.

Spre deosebire de spectrele de absorbție UV-Vis, în spectrele de fluorescență înregistrate după adăugarea de Li^+ , Na^+ și K^+ au apărut modificări vizibile generate de interacțiunea acestor cationi cu cavitatea de eter coroană. O interacțiune mai puternică cu cationii investigați a fost observată în cazul poliimidei **PI2** la adăugarea de ioni de Na^+ , în cazul **PI3** la adăugarea de ioni de Li^+ și Na^+ și pentru **PI4** în cazul adăugării ionilor de Na^+ și K^+ . Ca exemplu reprezentativ se ilustrează spectrele PL înregistrate pentru **PI2** în timpul titrării cu Na^+ (a), **PI3** în timpul titrării cu ioni de K^+ (b) și pentru **PI4** în timpul titrării cu K^+ (Figura 4).

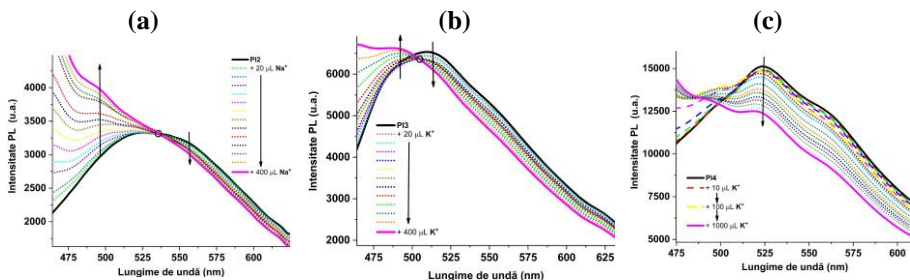


Figura 4. Spectrele PL înregistrate pentru **PI2** în timpul titrării cu Na^+ (a), **PI3** în timpul titrării cu ioni de K^+ (b) și pentru **PI4** în timpul titrării cu K^+ (c)

Modificarea spectrelor de fluorescență în prezența ionilor metalelor alcaline a constat în deplasarea hipsocromă a tranzițiilor intermoleculare cu transfer de sarcină. În mod special, în cazul polimerului pe bază de perilendiimidă, a fost observată scăderea intensității fluorescenței datorită formării de excimeri în urma complexării.

Cu toate că poliimidele investigate au prezentat o selectivitate modestă pentru ionii metalelor alcaline, diferențele care există în efectele optice induse de acești cationi

au scos în evidență câteva fenomene interesante legate de formarea complexului cu transfer de sarcină, care sunt o consecință clară a diferitelor conformații polimerice și a afinității electronice variabile a segmentului diimidic. Proprietățile acestor poliimide modificate cu eter coroană obținute în urma complexării ionilor metalelor alcaline pot sta la baza proiectării de noi materiale poliimidice cu capacitate de detecție mult mai eficientă pentru aplicații în senzori.

CAPITOLUL 3. Poli(eter-imide) funcționalizate cu grupe hidroxil utilizate ca senzori moleculari pentru detectarea anionilor fluorură

Chemosenzorii de tip imidic pentru detecția anionului fluorură au fost dezvoltați plecând de la presupunerea că aceștia sunt capabili să formeze legături de hidrogen și pot participa la transferul intermolecular de protoni către anionul fluorură. Până în prezent au fost realizați o serie de chemosenzori pentru anionul fluorură pe bază de compuși imidici mic-moleculari,²⁰⁹⁻²¹² în timp ce compușii imidici macromoleculari sunt aproape necunoscuți ca și chemosenzori pentru anionul fluorură. Având în vedere că dezvoltarea de chemosenzori pe bază de poliimide pentru recunoașterea anionului fluorură cu sensibilitate, selectivitate și fiabilitate ridicată este de mare interes, atenția noastră s-a îndreptat către sinteza și caracterizarea unor noi poliimide care încorporează gruparea hidroxil ca receptor pentru anionul fluorură. Capacitatea de detecție a anionului F⁻ de către senzorul poliimidic a fost investigată pentru prima dată prin spectrometrie de fluorescență și voltametrie ciclică, în plus față de metodele spectroscopice UV-Vis și ¹H-RMN deja cunoscute, demonstrând că prezența unei singure grupări OH / unitate monomerică este suficientă pentru recunoașterea anionului F⁻.¹⁶⁷

Un nou monomer de tip diamină, denumit *4-[bis-(4-amino-3-metilfenil)-4'-hidroxi-fenilmetan* (TPM-OH) (**Figura 5**) a fost obținut în urma reacției dintre 4-hidroxi-benzaldehidă și *orto*-toluidină, în prezență de acid clorhidric și supus reacției de policondensare cu diferite dianhidride aromatice cu punți eterice și diverse grupări flexibile sau voluminoase, cum ar fi: izopropiliden (6HDA), ciclohexiliden (Ch-DA), fluoreniliden (Fl-DA) sau hexafluoroizopropiliden (6F-DA). Poliimidele rezultate (**Figura 6**) au prezentat mase moleculare mari și o solubilitate diferită, dar excelentă în solvenți aprotici polari, dar și în solvenți mai puțin polari, cum ar fi tetrahidrofuranul (THF), în funcție de modificarea structurală din segmentului de dianhidridă. Prezența grupării OH nu a afectat stabilitatea termică ridicată caracteristică acestei clase de polimeri, descompunerea lor începând la temperaturi de peste 425°C. În schimb, după

cum au arătat datele UV-Vis, aceasta a determinat apariția legăturii intermoleculare de hidrogen în formă de film.

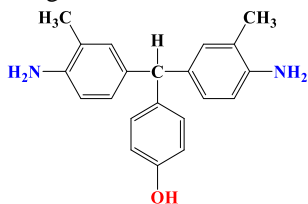


Figura 5. Structura monomerului TPM-OH

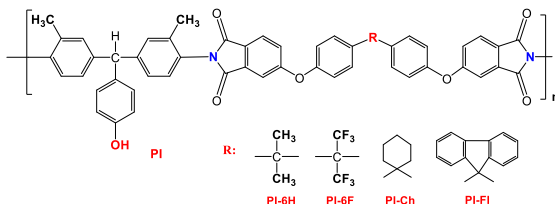


Figura 6. Structurile poliimidelor pe bază de TPM-OH

Combinarea grupării OH și a nucleului TPM în aceeași unitate structurală s-a dovedit a fi o metodă eficientă pentru modularea proprietăților optice și electrochimice ale polimerilor de tip imidic care pot constitui subiectul unor dezbateri ulterioare dacă se au în vedere comportamentele complexe înregistrate. *Spectrele de absorbție UV-Vis* au evidențiat prezența benzii CTC tipice pentru poliimide, dar și a unor interacțiuni polimer-solvent care au dat naștere la o absorbție în domeniul vizibil (**Figura 7a**), de altfel responsabilă pentru culoarea roz neobișnuită a acestor poliimide. Spre deosebire de emisia albastră prezentată de moleculele izolate în soluție datorită tranzițiilor $n-\pi^*$ (**Figura 7b**), în stare solidă emisia a fost total stinsă datorită legăturilor intermoleculare de hidrogen.

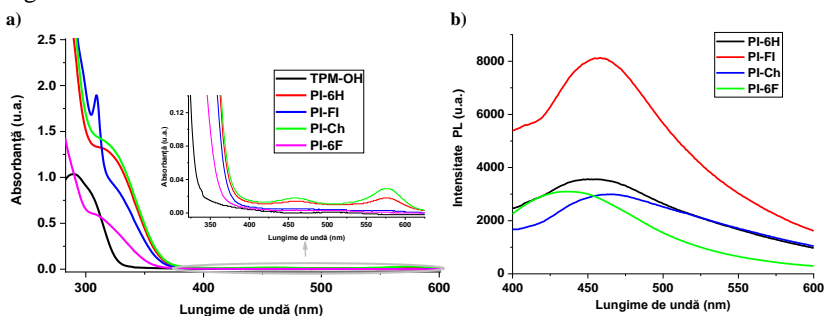


Figura 7. Spectrele de absorbție UV-Vis (a) și de fluorescență (b) în soluție ale poliimidelor modificate cu grupe OH

În mod neașteptat, poliimidele au avut un comportament diferit în soluție față de cel observat pentru film în prezența curentului electric, demonstrând dependența semnificativă a activității electrochimice de starea fizică și mediul înconjurător. Comportamentul redox complex observat în formă de film după oxidare în zona anodică ne-a determinat să considerăm fezabile două mecanisme concurente, și anume: formarea unui polimer reticulat prin intermediul grupării fenoxi la suprafața filmului

electroactiv și evoluția formei tautomere cetonice care după reducere regenerează forma enolică.

Capacitatea receptorului OH grefat pe nucleul TPM de a detecta anionul fluorură a fost investigată prin mai multe tehnici, cum ar fi *spectroscopiile RMN*, *UV-Vis* și de *fluorescență și voltmetria ciclică*.

Figura 8 prezintă ca exemplu ilustrativ răspunsul optic dat de poliimida **PI-FI** în prezența diferiților anioni utilizați în acest studiu prin spectroscopie de absorbție UV-Vis.

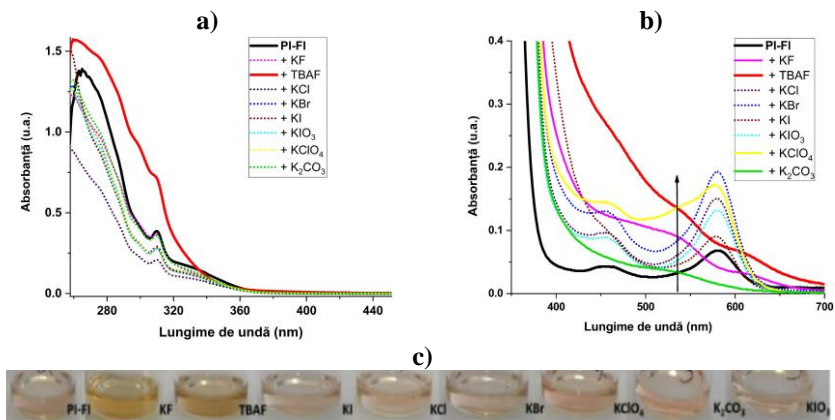


Figura 8. Spectrele UV-Vis înregistrate pentru poliimida **PI-FI** în prezența diferiților anioni: a) domeniul UV, b) domeniul vizibil, c) evoluția culorii la adăugarea a 100 μL soluție de anioni F^-

Rezultatele obținute au indicat o selectivitate destul de ridicată a acestor senzori poliimidici pentru anionul fluorură în soluție de DMSO/H₂O, reflectată prin modificarea evidentă a culorii soluției de la roz la galben (**Figura 8c**), precum și a fluorescenței soluției, de la albastru la galben-verde (**Figura 9**). Aceasta ne-a permis să distingem anionul F^- de alți anioni, cum ar fi Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , ClO_4^- și CO_3^{2-} , chiar și cu ochiul liber. Chiar dacă anionii CO_3^{2-} au dat un răspuns fluorescent distinct prin variația culorii de emisie de la albastru la albastru-verde, acesta se poate corela mai degrabă cu formarea fenolatului într-un proces acido-bazic dintre gruparea hidroxil și anionul CO_3^{2-} .



Figura 9. Fluorescența vizuală sub o lampă UV ale soluțiilor de polymer **PI-FI** în prezența diferiților anioni

Pentru a confirma capacitatea de recunoaștere a anionilor F^- , au fost realizate titrări prin spectroscopie UV-Vis, de fluorescență și voltametrie ciclică (**Figura 10**). Toate poliimidele au avut un comportament similar, prin scăderea în intensitate până la dispariția a benzii CTC (**Figura 10a**), a celei de emisie (**Figura 10b**) și respectiv, a celei de oxidare (**Figura 10c**), modificări însoțite de apariția unui punct izosbestic care indică tranziția dintre cele două stări polimerice diferite, respectiv forma protonată și deprotonată. În același timp, prin adăugarea progresivă de anioni F^- , o nouă bandă de absorbție, de emisie și respectiv de oxidare are tendința de a evolua datorită complexării anionului F^- (**Figura 10**).

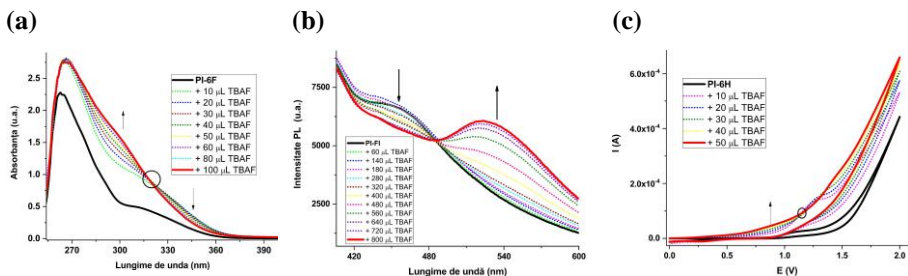


Figura 10. Evoluția spectrelor de absorbție în domeniul UV (a), spectrelor de fluorescență (b) și ale curbelor CV (c) în timpul titrării poliimidei cu o soluție de TBAF

Așa cum este ilustrat în **Figura 11** pentru poliimida **PI-FI**, după adăugarea a 0,25 echivalenți de ioni F^- , semnalul 1H -RMN corespunzător receptorului OH a suferit o scădere importantă a intensității. Prin adăugarea treptată de anioni F^- , banda a devenit mai largă, pentru ca la adăugarea a 1 Eg de anioni F^- să dispară complet.

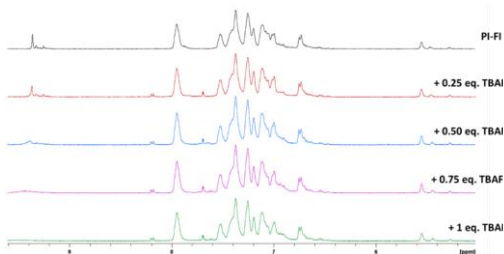


Figura 11. Evoluția spectrelor 1H -RMN ale poliimidei **PI-FI** în $DMSO-d_6$ în timpul titrării cu TBAF

Deși unitatea CH din nucleul TPM are un caracter acid, ea nu este implicată în mod direct în mecanismul de detectare a anionului F^- , dar indirect, contribuie la detectarea acestuia, fiind responsabilă pentru formarea moleculelor de polymer solvate care sunt implicate în procesul de detecție. Deși complex, mecanismul de detecție a anionului F^- dovedit de acești polimeri este unul eficient, demonstrând importanța structurii chimice asupra sensibilității și selectivității anionului F^- . Acest studiu poate constitui pe viitor un punct de plecare pentru dezvoltarea de senzori colorimetrici, fluorescenți sau electrochimici pentru detectarea anionului F^- .

CAPITOLUL 4. Filme pe bază de poliimide modificate cu grupări hidroxil și punți eterice destinate utilizării ca substraturi flexibile în aplicații electronice

Printre polimerii care se pretează pentru aplicații ca substraturi flexibile se numără și poliimidele aromatice, remarcându-se ca importanță pentru dispozitivele (opto)electronice datorită sintezei lor facile, a proprietăților mecanice și electroizolante foarte bune, a stabilității termice de lungă durată și a temperaturilor de tranziție sticloasă ridicate.^{2,26,52} Având în vedere că în capitolul anterior al tezei s-a prezentat o serie de poli(eter-imide) funcționalizate cu gruparea hidroxil ca senzori moleculari pentru detectarea anionului fluorură, fără a se face referire la proprietățile lor sub formă de filme de sine stătătoare,¹⁶⁷ în acest capitol se vor prezenta în detaliu caracteristicile fizico-chimice ale acestor filme polimerice, cu accent pe stabilirea de corelații între arhitectura moleculară și proprietățile lor termice, mecanice, dielectrice și optice. Pentru a demonstra că aceste filme sunt adecvate pentru utilizare ca substraturi/electrozi flexibili în electronica plastică s-a efectuat un studiu privind rezistența lor chimică la acizi și baze și proprietățile de electrod sub formă de filme acoperite cu un strat de pastă conductoare de grafit.²⁷⁷

Structurile polimerilor din care s-au preparat filmele supuse studiului în capitolul de față sunt arătate în **Figura 12**. Spectrele FTIR au evidențiat integritatea chimică a filmelor obținute prin intermediul prezenței grupelor funcționale avute în vedere, demonstrând în plus absența legăturilor de hidrogen intermoleculare dintre grupările hidroxil.

Temperatura de tranziție sticloasă a filmelor polimerice a fost determinată de elementele structurale ale fiecărei poliimide. Astfel, valoarea cea mai mică de 259°C a fost obținută pentru filmul polimeric ce încorporează unitatea alifatică izopropiliden, în timp ce filmul poliimidic ce conține unitatea voluminoasă fluoreniliden a înregistrat cea mai mare valoare, de 293°C. Degradarea termică a acestor filme a avut loc în două etape, cu o temperatură inițială de descompunere de peste 400°C.

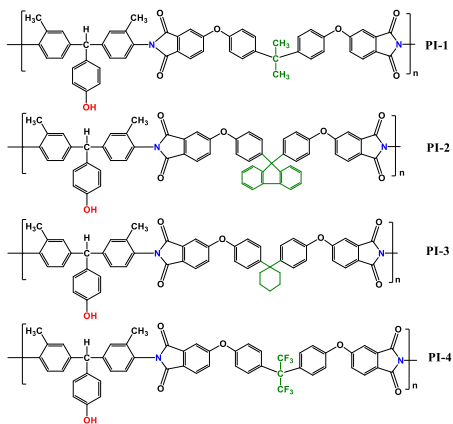


Figura 12. Structurile chimice ale poli(eter-imidelor) cu grupe hidroxil utilizate în obținerea de filme

În prima etapă de descompunere, cea mai mare valoare a pierderii de masă a fost înregistrată pentru poliimida cu grupe 6F, dar într-un interval de temperatură mai larg în comparație cu celelalte filme ale seriei, sugerând că grupele 6F sunt mai stabile termic.



Figura 13. Imaginile filmelor poli(eter-imidice) la îndoire

Filmele și-au menținut integritatea mecanică atunci când au fost îndoite, fără a crăpa la aplicarea unei forțe externe, ceea ce a demonstrat că au o flexibilitate înaltă și sunt potrivite pentru utilizare ca substraturi polimerice în electronica plastică. Pentru o evaluare cantitativă a proprietăților mecanice necesară la utilizarea lor în dispozitive electronice, au fost efectuate teste de tracțiune. Așa cum se poate observa din **Tabelul 1**, valorile pentru rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul Young sunt cuprinse în intervalul 36–70 MPa, 4,3–4,6 % și respectiv, 1,0–1,8 GPa, indicând proprietăți mecanice bune.

Tabel 1. Proprietățile mecanice ale filmelor poli(eter-imidice)

Polimer	Rezistența la tracțiune, MPa	Alungirea la rupere, %	Modulul lui Young, GPa	Grosimea filmului, μm
PI-1	70 ± 2	$4,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	57
PI-2	50 ± 2	$4,6 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,1$	85
PI-3	40 ± 1	$4,3 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,1$	71
PI-4	36 ± 1	$4,5 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,2$	82

Filmele investigate au prezentat valori ale constantei dielectrice în intervalul 3,21–3,72 la 1 Hz și 25°C, în funcție de structura chimică a fiecărui film polimeric. Astfel, valori mai mari au fost obținute pentru filmul poli(eter-imidic) **PI-1** (**Figura 14**) care conține gruparea izopropiliden în lanțurile principale ($\epsilon' = 3,56$). Poli(eter-imidele) care conțin fragmente de fluoreniliden sau ciclohexiliden au înregistrat valori mai mici ale ϵ' decât filmul **PI-1** (**PI-2**: $\epsilon' = 3,32$; **PI-3**: $\epsilon' = 3,26$), deoarece introducerea acestor segmente voluminoase în lanțurile principale crește volumul liber și astfel diminuează numărul grupelor polarizabile pe unitatea de volum. Cele mai mici valori ale ϵ' au fost obținute pentru poli(eter-imida) **PI-4** care încorporează grupări 6F ($\epsilon' = 3,03$).

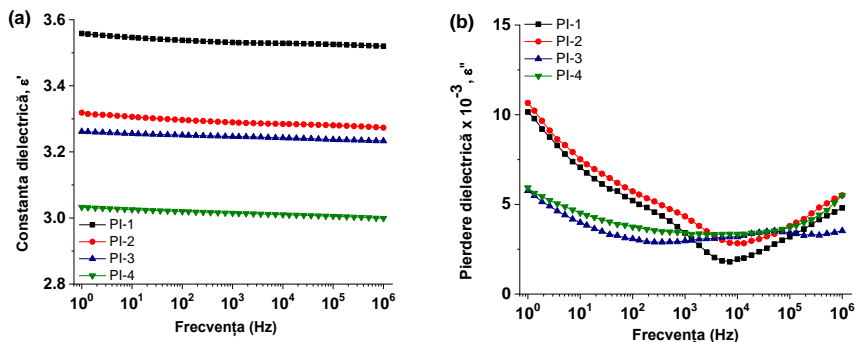


Figura 14. Evoluția constantei dielectrice (a) și a pierderii dielectrice (b) în funcție de frecvență pentru filmele poli(eter-imidice) investigate, la temperatura camerei, în cel de-al doilea ciclu de încălzire

Valorile reduse ale constantei și pierderii dielectrice într-un interval larg de temperatură au demonstrat stabilitatea dielectrică bună ale acestor filme polimerice. Prelucrarea datelor de pierdere dielectrică prin intermediul modelului Havriliak-Negami a evidențiat valori scăzute ale energiei de activare corespunzătoare relaxării γ , între 44,0 și 48,7 kJ/mol și valori mai mari pentru energia de activare a procesul de relaxare β (între 79,1 și 95,5 kJ/mol), în concordanță cu semnificația lor. În schimb, toate filmele au prezentat valori scăzute ale conductivității DC, de ordinul 10^{-11} - 10^{-12} S/cm la 1 Hz, care au demonstrat natura electroizolatoare a acestor materiale.

Pentru a evidenția rezistența lor chimică, filmele poli(eter-imidice) au fost imersate și păstrate pentru mai multe perioade de timp, de la 5 minute până la 24 ore, în condiții ambientale, în soluții de metil etil cetonă (MEK) și hidroxid de sodiu 10% (NaOH). Toate filmele poli(eter-imidice) au prezentat o bună rezistență chimică, nefiind observate schimbări evidente ale aspectelor fizice, cum ar fi culoarea sau transparența nici după 24 ore, ceea ce a indicat potențialul lor aplicativ ca substraturi flexibile în industria electronică.

Pentru a explora capacitatea filmelor investigate pentru utilizare ca substraturi flexibile, filmul obținut din polymerul **PI-2** a fost acoperit omogen cu o pastă pe bază de grafit (**PI-2-grafit**) și testat ca electrod de lucru într-o celulă electrochimică clasică cu trei electrozi, folosind ferocen ca specie electroactivă în ACN. Așa cum se poate observa în **Figura 15**, **PI-2-grafit** și-a menținut flexibilitatea și stabilitatea dimensională inițială după îndoiri repetate, nefiind afectată de acoperire.

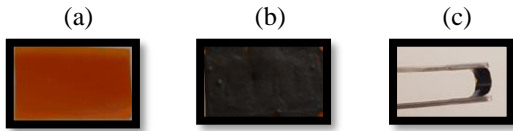


Figura 15. Imagini ale (a) filmului PI-2, (b) electrodului PI-2-grafit și (c) al electrodului PI-2-grafit îndoit

În timpul experimentului (**Figura 16**), a fost detectată o creștere bruscă a curentului corespunzător oxidării ferocenuului sub forma unui umăr centrat la 0,62 V, în timp ce reducerea corespunzătoare cationului feroceniu la starea neutră a fost evidențiată printr-un pic clar la 0,34 V. Potențialul de separare dintre picul anodic și cel catodic în curbele CV a fost de 0,28 V, fiind o dovadă clară pentru capacitatea acestui material de a fi utilizat ca electrod flexibil în dispozitive electrochimice.

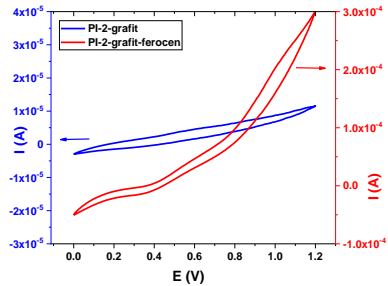


Figura 16. Curbele CV ale PI-2-grafit în absența și prezența ferocenuului

Caracteristicile atrăgătoare ale acestei serii de filme polimerice obținute prin proiectarea minuțioasă a structurii moleculare pot fi puse pe seama sinergismului dintre ciclul imidic și diferitele grupări funcționale alese. Acesta a conferit polimerilor o prelucrabilitate excelentă în filme flexibile cu stabilitate termică și mecanică ridicate, rezistență chimică și proprietăți dielectrice bune, necesare pentru îmbunătățirea timpului de funcționare al diferitelor dispozitive în care este generată căldură. Studiul efectuat recomandă filmele poli(eter-imidice) investigate pentru utilizare ca materiale avansate în aplicații electronice, cum ar fi substraturi flexibile sau dielectrice interstrat.

CAPITOLUL 5. Compozite pe bază de poliimide și nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT) pentru utilizare ca electrozi flexibili în supercondensatoare

Poliimidele aromatice pe bază de trifenilmetan prezintă o bună solubilitate și prelucrabilitate, stabilitate termică ridicată și proprietăți optice interesante, motiv pentru care pot fi matrici excelente pentru dispersia CNT.^{152,167,168,277} Atunci când acest tip de polimeri încorporează diferite funcționalități pe unitatea de trifenilmetan ca de exemplu hidroxil, carboxil, amino, etc., ei pot interacționa cu MWCNT modificate/nemodificate prin intermediul legăturilor de hidrogen, a forțelor Van der Waals sau a interacțiunilor π - π ,³⁰¹ asigurând astfel dispersia omogenă a MWCNT și conducând la materiale cu proprietăți înalt performante. Acest capitol al tezei de doctorat face referire la sinteza

unor compozite pe bază de nanotuburi de carbon (MWCNT) nemodificate și o poliimidă cu structura de TPM pe care s-a grefat gruparea hidroxil. Design-ul structural ales a fost justificat atât de densitatea ridicată a norilor de electroni π indusă de inelele benzenice ale TPM și segmentului diimidic, cât și de prezența promotorilor de legături de hidrogen, cum ar fi grupările OH sau C=O. Deși compozite poliimidice pe bază de MWCNT au fost sintetizate și studiate pe larg pentru proprietățile lor îmbunătățite, compozite pe bază de poliimide cu structura de TPM ranforsate cu MWCNT nemodificate sunt încă necunoscute, iar proprietățile fizico-chimice ale acestor materiale sunt încă neexplorate. Având în vedere că filmele compozite flexibile de sine stătătoare potrivite pentru utilizare directă ca electrozi în supercondensatoare cu un preț de producție scăzut sunt încă la început de drum și necesită studii suplimentare, noi am considerat oportun să explorăm performanțele electrochimice ale materialelor compozite obținute ca electrozi flexibili în micro-supercondensatoare (mSC).

Procedura de sinteză a compozitelor notate PI-OH/MWCNT a constat în reacția de policondensare a unui amestec de diamină TPM-OH și dianhidrida benzofenon-tetracarboxilică (BTDA) în prezență de 1, 3, 5 și 10 % MWCNT. Pentru comparație, un film fără MWCNT (PI-OH) a fost preparat în condiții similare, plecând de la TPM-OH și BTDA în cantități echimoleculare.

Studii preliminare asupra compozitelor diamină (TPM-OH)/MWCNT, acid poliamicid (PAA-OH)/MWCNT și poliimidă (PI-OH)/MWCNT au fost efectuate cu scopul de a se investiga interacțiunea matricei cu MWCNT în soluție sau în stare solidă, după caz. Astfel, au fost utilizate tehnici ca FTIR, $^1\text{H-RMN}$, spectroscopie Raman, UV-Vis și fluorescență care au demonstrat dispersarea omogenă a MWCNT în matricea folosită ca urmare a formării de legături de hidrogen și/sau a interacțiunilor de tip π - π între matrice și MWCNT.

Imaginile SEM ale filmelor compozite au indicat o bună aderență interfacială a MWCNT la matricea poliimidică, fără agregare vizibilă, ceea ce a condus la o dispersie omogenă a MWCNT (**Figura 17**). Dispersia MWCNT în matricea PI-OH este evidentă din morfologia ca de filament în care nanotuburile protuberează spre exterior din matricea polimerică.

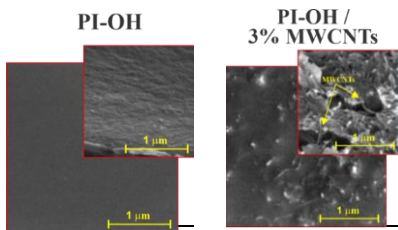


Figura 17. Imaginile SEM ale suprafețelor filmelor PI-OH și PI-OH/3% MWCNT și ale secțiunilor transversale corespunzătoare (imagini inserate)

Toate filmele au fost flexibile și și-au menținut integritatea în timpul procesului de rulare, demonstrând o bună rezistență la efortul mecanic. Doar în cazul filmelor compozite cu 1 și 3% MWCNT, încorporarea MWCNT în matricea PI-OH a condus la valori mai mari pentru rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul Young în comparație cu filmul de referință PI-OH. Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale acestor filme compozite poate fi pusă pe seama interacțiunilor puternice dezvoltate între nucleele aromatice ale PI-OH și MWCNT. La cantități mai mari de MWCNT (5% și 10%), parametrii mecanici au scăzut, înregistrând valori mai mici chiar și în comparație cu cele ale filmului de referință PI-OH. Acest lucru poate fi pus pe seama distanței reduse dintre nanotuburile de carbon din matricea poliimidică, care determină rigidizarea filmului poliimidic.^{324,325}



Figura 18. Imagini ale filmului de referință PI-OH și ale filmului nanocompozit cu 10% MWCNT

Degradarea poliimidei de referință a avut loc în două etape, datorită ruperii legăturii C-OH din nucleul TPM și degradării lanțurilor macromoleculare propriu zise. În cazul filmelor compozite PI-OH/MWCNT, etapa de descompunere corespunzătoare ruperii legăturii C-OH a fost mai puțin vizibilă, diagramele DTG ilustrând doar prezența unei benzi largi cu un maxim la 555-562°C. Spre deosebire de filmul PI-OH care a prezentat o temperatură de tranziție sticloasă (T_g) la 249°C, filmele compozite nu au prezentat niciun T_g până la 300°C. Conductivitatea electrică evaluată prin metoda „probei în patru puncte”, a variat de la $1,14 \times 10^{-2}$ S/cm pentru PI-OH cu 1% MWCNT până la 1,11 S/cm pentru PI-OH cu 10% MWCNT. Conductivitatea ridicată a PI-OH/MWCNT poate fi pusă pe seama unei dispersii omogene a MWCNT în matricea PI-OH favorizată de o bună aderență interfacială nanotub de carbon-poliimidă, indusă de structura aleasă pentru poliimidă prin conținutul ridicat de inele aromatice.

Filmele PI-OH/MWCNT au fost studiate ca material de electrod în configurația celulei cu trei electrozi prin intermediul voltametriei ciclice și măsurătorilor de încărcare-descărcare galvanostatică în soluție apoasă de KCl sau într-un electrolit organic hexafluorofosfat de tetrabutilamoniu (TBAF)/carbonat de propilenă (CP). *Voltamogramele ciclice (CV)* ale tuturor filmelor compozite au păstrat o formă dreptunghiulară, ușor distorsionată chiar și la o viteză de scanare ridicată (500 mV/s), sugerând o capacitate bună de stocare de energie. Aceasta a fost atribuită suprafeței specifice mare a MWCNT și a bunei lor conductivități electrice care a înzestrat filmele compozite cu performanțe electrochimice adecvate. Filmele compozite

PI-OH/ 5% MWCNT și PI-OH/ 10% MWCNT au dispus de o capacitate mai bună de stocare a sarcinii comparativ cu PI-OH/ 1% MWCNT și PI-OH/ 3% MWCNT.

Cea mai mare valoare a capacității gravimetrice specifice de 177 mF/g a fost atinsă pentru filmul cu 10% MWCNT în electrolitul apos, în timp ce în electrolitul organic TBAF/PC, acest film compozit a prezentat o capacitate gravimetrică specifică de aprox. 20 ori mai mică (9,02 mF/g), explicată prin volumul mai mare al ionilor sării electrolitice organice în comparație cu ionii de KCl, care împiedică o difuzie adecvată a ionilor și transportului eficient de sarcină prin întreaga masă a electrodului.

Experimentele de încărcare-descărcare galvanostatică (GCD) au arătat că electrozii PI-OH cu 1 și 3% MWCNT suferă procese de descărcare mai rapide, în timp ce electrozii cu 5% și 10% MWCNT necesită timpi mai mari pentru a fi descărcați complet, dar și pentru a stoca sarcina maximă. Valoarea maximă a capacității areale a fost găsită pentru PI-OH/ 10% MWCNT, fiind de 2,49 mF/cm² în electrolitul KCl apos și de 0,17 mF/cm² în TBAF/PC, la o densitate de curent de 10 μA/cm².

Filmul compozit cu cea mai bună performanță de stocare a sarcinii electrice a fost testat într-un mSC simetric și flexibil, unde a avut atât rolul de material activ, cât și de colector de curent. Practic, doi electrozi paraleli au fost asamblați într-o structură sandwich, utilizând ca gel electrolitic TBAF/PMMA și hârtie de filtru ca separator, fără utilizare de liant, colector de curent sau material de încapsulare. Curbele CV înregistrate la viteze de scanare cuprinse între 10 și 100 mV/s au avut un profil aproape dreptunghiular, când s-a obținut capacitatea areală specifică de 0,017 mF/cm² la 2,27 μA/cm², indicând o performanță slabă de stocare de sarcină electrică.

Pentru a crește eficacitatea de stocare a energiei, acest film compozit cu 10% MWCNT a fost acoperit cu un strat subțire de pastă conductivă pe bază de grafit, fiind denumit PI-OH_g. Capacitatea gravimetrică specifică maximă obținută din curbele CV la 10 mV/s a fost de 119,1 mF/g. În același timp, capacitatea areală maximă calculată din curbele GCD a fost de 2,64 mF/cm² la 25 μA/cm². Acoperirea filmului de sine stătător PI-OH / 10% MWCNT cu pastă pe bază de grafit a condus la o creștere remarcabilă, de 13,2 ori, a capacității electrodului de a stoca energie comparativ cu electrodul inițial. Capacitatea de stocare a sarcinii electrice a fost comparabilă cu cea obținută pentru electrodul inițial PI-OH/ 10% MWCNT în soluția electrolitică apoasă de KCl.

Cu acest electrod a fost realizat un mSC simetric flexibil, în care o folie de aluminiu a fost folosită ca și colector de curent, având configurația prezentată în **Figura 19**. Acest mSC a relevat o funcționare mai bună, demonstrând o capacitate areală de 0,183 mF/cm² la o densitatea de curent de 3,67 μA/cm².

Capacitatea obținută a fost de aproximativ 11 ori mai mare comparativ cu cea a mSC pe bază de PI-OH / 10% MWCNT. În plus, acesta a avut o stabilitate destul de bună a ciclurilor de încărcare/descărcare și densități de energie și putere comparabile sau chiar superioare materialelor pe bază de grafenă.

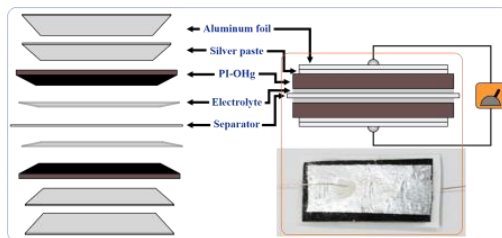


Figura 19. Structura de bază a mSC pe bază de PI-OHg (inserat: imaginea digitală corespunzătoare)

Cu toate că performanța generală a mSC este modestă în acest moment, există încă loc pentru îmbunătățiri suplimentare printr-o inginerie mai potrivită a mSC. Având în vedere că acesta este primul studiu cu privire la performanța electrochimică într-un mSC a unui electrod de sine stătător pe bază de compozit poliimida/MWCNT care nu a implicat prelucrare specială, ca de exemplu electrofilare în microfibre, carbonizare sau alte procese consumatoare de resurse și timp, putem spune că el poate deschide noi căi către dezvoltare în viitor de materiale pentru electrozi flexibili pentru SC.

CAPITOLUL 6. Poliimide modificate cu elemente structurale de tip nitril și Jeffamine pentru utilizare ca materiale elastomere cu constantă dielectrică mare

Dezvoltarea cu succes de materiale înzestrate simultan cu constantă dielectrică mare, factor de disipare mic, proprietăți mecanice bune, rezistență ridicată la străpungere, precum și stabilitate termică superioară constituie o adevărată provocare pentru obținerea de condensatoare performante. Deși există structuri poliimidice care pot îndeplini simultan câteva dintre cerințele enumerate mai sus, este imposibil să se obțină toate în același timp, motiv pentru care sunt necesare compromisuri. Mai mult, majoritatea studiilor referitoare la modificarea structurală a poliimididelor, cum ar fi încorporarea de secvențe aromatice sau alifatice de interes pentru obținerea de materiale dielectrice pentru condensatoare, evidențiază performanțele polimerilor ca membrane de separare a gazelor,^{59,357-362} sau materiale de tip electrod/membrane de separare în baterii,^{54,363-365} fără a face referire la comportarea lor dielectrică. În cazul particular al poliimididelor modificate cu Jeffamine, datele de literatură au evidențiat că astfel de polimeri au primit puțină atenție pentru aplicații dielectrice cunoscându-se doar un singur studiu cu privire la proprietățile lor dielectrice, rezistența la străpungere și capacitatea de stocare de energie.⁵⁹

Deși proprietăți atrăgătoare pot fi obținute cu poliimide pe bază de Jeffamine, combinarea grupărilor polare nitril și Jeffamine în aceeași unitate structurală poliimidică este necunoscută, în timp ce potențialul acestor materiale pentru aplicații în condensatoare dielectrice este complet neexplorat. Prin urmare, pentru noi a constituit o provocare să investigăm efectul sinergic al acestor elemente structurale asupra proprietăților termice, mecanice, dielectrice și de stocare a energiei ale materialelor poliimidice.

Astfel, în acest capitol al tezei se prezintă sinteza și studiul unei serii de copoliimide care încorporează atât segmente moi, cât și segmente dure, plecând de la diamine aromatice pe bază de nitril, o diamină alifatică pe bază de polipropilen- și polietilen-oxid (Jeffamine® ED-2003, J-2000) și o dianhidridă aromatică ce conține gruparea carbonil (BTDA).³⁶⁶ Diaminele aromatice, notate **M1**, **M2** și **M3**, care încorporează două unități fenoxi și un inel fenilenic substituit în diferite poziții cu gruparea nitril au fost obținute prin reacția dintre *m*-aminofenol și 2,6-diclorobenzonitril, 3,5-difluorobenzonitril sau 2,4-difluorobenzonitril.

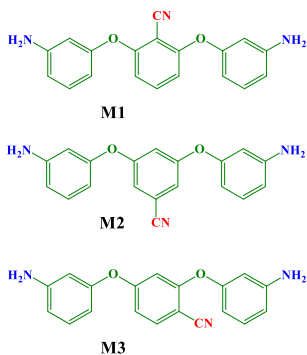


Figura 20. Structurile diaminelor aromatice care conțin gruparea nitril

Pentru sinteza copoliimidelor **coPI-1**, **coPI-2** și **coPI-3**, dianhidrida BTDA a fost supusă reacției de policondensare în soluție, în raport echimolecular, cu un amestec dintre o diamină aromatică substituită cu CN și diamina alifatică cu fragmente de polietilen-oxid și polipropilen-oxid (J-2000), luate în raport molar 0,7 : 0,3 (**Figura 21**). Pentru comparații, s-a sintetizat și o copoliimidă de referință, nesubstituită cu gruparea CN, folosind aceeași metodă de sinteză, dar plecând de la diamina 4,4'-(1,3-fenilendioxi)dianilina.

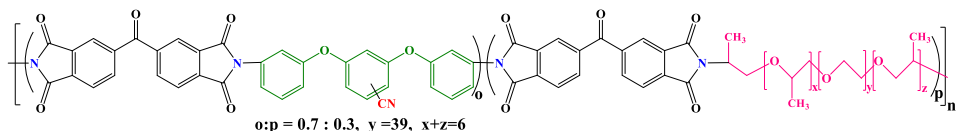


Figura 21. Structurile copoliimidelor **coPI-1**, **coPI-2** și **coPI-3**

Confirmarea structurală a polimerilor sintetizați a fost realizată prin spectroscopie FTIR (**Figura 22a**) și ¹H-RMN (**Figura 22b**). Aceste studii au sugerat că o parte din grupările NH₂ libere ale segmentelor terminale de J-2000 formează legături de hidrogen cu grupele carbonilice din segmentul de dianhidridă favorizând astfel

dizolvarea segmentelor dure de imidă în domeniile de segmente moi de J-2000 și generarea de rețele semi-interpenetrante (SIPN).

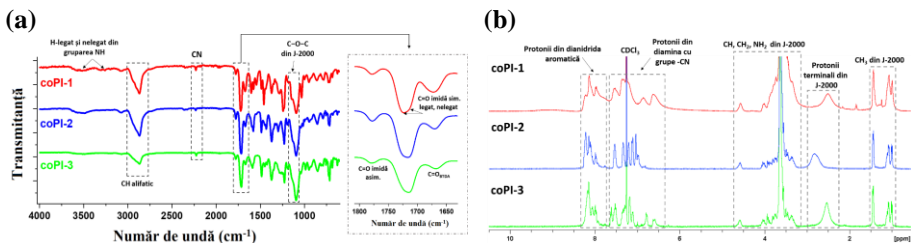


Figura 22. (a) Spectrele FTIR și (b) ¹H-RMN ale copolimerilor *coPI-1*, *coPI-2* și *coPI-3*

Din acești polimeri au fost preparate filme de sine stătătoare cu proprietăți mecanice excelente datorită solubilității lor remarcabile la temperatura camerei în solvenți aprotici polari, cum ar fi NMP, DMAc, DMSO, dar și mai puțin polari, precum CHCl₃ și THF. Au fost efectuate și teste de umflare cu toți polimerii în solvenții selectați. Astfel, **coPI-1** și **coPI-2** au prezentat un comportament similar în DMF, DCM și CHCl₃, când o parte de polimer s-a dizolvat, iar cealaltă parte s-a umflat, în timp ce în ACN polimerii doar s-au umflat, indicând un comportament caracteristic de rețea polimerică semi-interpenetrantă. În schimb, **coPI-3** s-a dizolvat complet în toți solvenții menționați. Morfologia suprafeței filmelor copoliimidice a fost investigată prin tehnica AFM, care au arătat că segmentele de imidă ce conțin segmente moi de J-2000 (regiunea mai închisă) apar încorporate în segmentele rigide de imidă derivate din diamina cu grupe CN (regiunea mai luminoasă) (**Figura 23**). În cazul **coPI-1**, nu a fost observată nicio separare de fază. Cu toate că în cazul poliimididelor **coPI-2** și **coPI-3** cele două faze apar mai clar conturate, separarea completă de fază nu a avut loc. Acest comportament poate fi corelat cu masa moleculară relativ mică a componentei J-2000 și interpenetrarea sa eficientă cu fragmentele rigide din lanțul imidic prin interacțiuni dipolare sau legături de hidrogen.^{368,369} În plus, în cazul filmelor **coPI-1** și **coPI-3**, prezența unei morfologii fără separare de fază a fost demonstrată prin variația de contrast mai mică de 10°, indicând o bună miscibilitate la nivel molecular între cele două componente poliimidice, similară cu cea întâlnită la blendurile miscibile.³⁷⁰

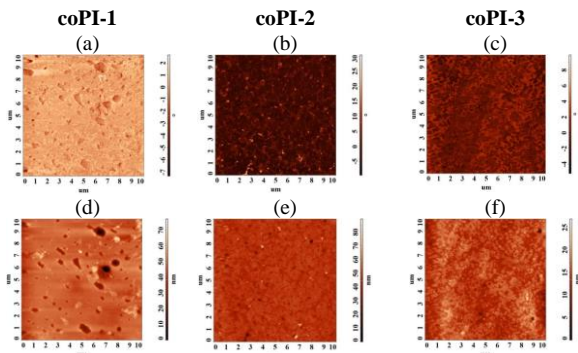


Figura 23. Imagini AFM ale filmelor **coPI-1 - coPI-3:**
de contrast de fază (a-c); topografice (d-f)

În spectrele de difracție cu raze X (WAXD) nu au fost identificate picuri de difracție la $2\theta = 19,3^\circ$ și $23,4^\circ$ corespunzătoare domeniilor cristaline ale polietilenoxidului.³⁷² Profilul spectral WAXD a fost similar cu cel al unui film poliimidic amorf,^{152,168} unde lanțurile polimere sunt împachetate aleatoriu în domenii amorse datorită variației conformaționale în jurul axelor catenare. Distanțele intercatenare au fost cuprinse între 4,23 Å și 4,39 Å, fiind mult mai mici decât în cazul poliimididelor clasice sau a celor înrudite, sugerând că acești polimeri formează rețele semi-interpenetrante.

Pentru fiecare polimer s-a înregistrat doar un singur T_g , indicând absența separărilor de fază, spre deosebire de poliimida de referință care a prezentat un comportament caracteristic unui polimer cristalin cu picuri între 20 și 50°C, specifice topirii și cristalizării segmentelor J-2000. Cu toate că T_g -ul a fost mult sub temperatura camerei ($T_g = -36 \div -29^\circ\text{C}$), stabilitatea termică ridicată în termeni de temperatură inițială de descompunere ($T_{\text{onset}} > 366^\circ\text{C}$) situează acești copolimeri în categoria materialelor avansate de înaltă performanță.

Toate filmele s-au dovedit a fi rezistente la întindere, extrem de flexibile și cu elasticitate înaltă, fără pierderea integrității (**Figura 24**), conducând astfel la utilizarea lor potențială în diferite aplicații avansate, ca de exemplu straturi dielectrice în electronica flexibilă.

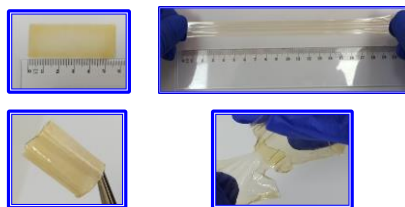


Figura 24. Imagini ale filmului **coPI-2** în forma inițială, în timpul întinderii, rulării și a lipirii

Trebuie de menționat și faptul că filmele **coPI-1 - coPI-3** prezintă o caracteristică inteligentă, de auto-adezivitate fără intervenția unor factori externi atunci când două filme sunt puse în contact sau când un film este pus în contact cu un alt material, ca de

ex. hârtia. La contactul cu hârtia, moleculele de la suprafață interacționează puternic, dând naștere la forțe de adeziune puternice prin legături de hidrogen, între grupările eterice ale Jeffaminei din filmul copoliimidic și grupările hidroxil de pe suprafața hidrofilă a celulozei.³⁷⁶

Toate filmele copolimerice au prezentat alungiri mari la rupere, de la 200% pentru **coPI-3** până la 367% pentru **coPI-1** și 516% pentru **coPI-2**, demonstrând o capacitate de alungire ridicată la aplicarea unei forțe mecanice. Valorile obținute pentru acest parametru sunt printre cele mai mari raportate în literatură pentru acest tip de materiale copoliimidice. Caracteristicile mecanice ale acestor filme copolimerice sunt detaliate în **Tabelul 2**.

Tabel 2. Proprietățile mecanice ale copoliimididelor coPI-1 - coPI-3

Polimer	Alungirea la rupere [%]	Rezistența la tracțiune [MPa]	Modulul lui Young ^{a)} [MPa]	Reziliența [MJ/m ³]
coPI-1	367	31,01	461,1	62,9
coPI-2	516	6,76	72,9	23,5
coPI-3	200	2,94	114,6	5,4

^{a)}Modulul lui Young determinat la o alungire de 0,5 %

Deoarece copoliimidele sintetizate prezintă proprietăți mecanice excelente și stabilitate termică ridicată, filmele obținute din acestea au fost investigate și din punct de vedere al proprietăților dielectrice cu scopul de a evalua potențialul lor pentru aplicații electronice. Acest studiu este de un interes deosebit, deoarece este de așteptat ca efectul sinergic al unităților polare carbonil, nitril și J-2000 să înzestreze materialele investigate cu constante dielectrice ridicate, făcându-le astfel adecvate pentru utilizare în aplicații de stocare a energiei. Modificarea încatenării unității benzonitrilice din pozițiile 2,6 în **coPI-1** în pozițiile 3,5- și 2,4- în filmele **coPI-2** și **coPI-3** a condus la o îmbunătățire semnificativă a constantei dielectrice, de la 5,1 la 13,3 și respectiv, 19,2 (**Figura 25**), reprezentând una dintre cele mai mari valori raportate până în prezent pentru poliimide în stare nativă. Valorile ridicate ale constantei dielectrice obținute pentru acești copolimeri reprezintă o dovadă a activității dipolare crescute indusă de sinergismul dintre elementele structurale CN și J-2000 prezente în copoliimidele studiate. În plus, în cazul acestor filme polimerice s-a evidențiat și prezența procesului de polarizare interfacială Maxwell-Wagner-Sillars, obținându-se valori mari pentru conductivitatea DC. Acestea au fost de $\sim 10^{-7}$ S/cm pentru filmul **coPI-1** și $\sim 10^{-6}$ S/cm pentru filmele **coPI-2** și **coPI-3**, la aproximativ 10^4 Hz, fiind mult mai mari decât cele raportate pentru poliimidele sau copoliimidele clasice, ale căror valori σ_{DC} variază între 10^{-13} și 10^{-14} S/cm,¹⁵² ceea ce demonstrează natura semiconductoare a acestor materiale.

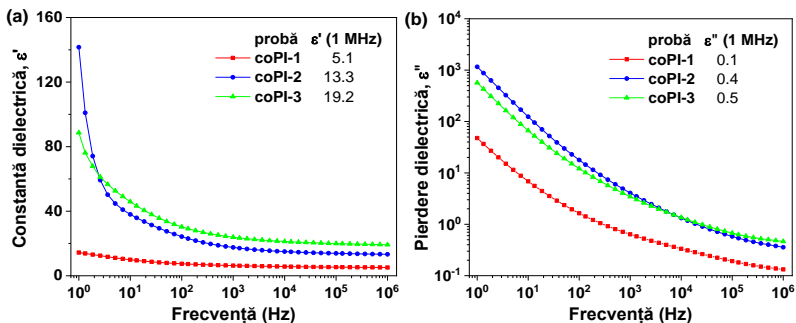


Figura 25. Evoluția constantei dielectrice (a) și a pierderii dielectrice (b) în funcție de frecvență, la temperatura camerei pentru filmele **coPI-1**, **coPI-2** și **coPI-3**

Capacitatea de izolare electrică a unui material este determinată de rezistența sa dielectrică care reprezintă câmpul electric maxim ce poate fi aplicat unui mediu izolator fără a provoca străpungerea electrică. Valorile parametrului scalar Weibull au indicat că există diferențe semnificative între cei trei copolimeri sintetizați: la o probabilitate de 63,2%, **coPI-1** a prezentat cea mai mare valoare a rezistenței la străpungere electrică (E_b), de 220 V/ μm , în timp ce pentru **coPI-2** și **coPI-3**, aceasta a scăzut semnificativ la 78 V/ μm și respectiv, 51 V/ μm . Un parametru important ce caracterizează un condensator dielectric de tip film este densitatea de stocare a energiei care oferă informații cu privire la performanța de stocare a sarcinii electrice de către un material dielectric. Luând în considerare valorile pentru ϵ' obținute din măsurătorile de spectroscopie dielectrică (5,1, 13,3 și 19,2 la 1 MHz pentru **coPI-1**, **coPI-2** și respectiv, **coPI-3**) și cele pentru E_b (220 V/ μm^{-1} , 78 V/ μm^{-1} și 51 V/ μm^{-1} pentru aceeași ordine a polimerilor) a fost obținută o densitate de stocare a energiei de 1,092 J/cm³, 0,358 J/cm³ și 0,221 J/cm³ pentru **coPI-1**, **coPI-2** și respectiv, **coPI-3**.

Pe baza caracteristicilor dielectrice și a rezistenței la străpungere electrică, **coPI-1** poate fi privit ca un material dielectric promițător pentru condensatoare dielectrice, în plus și datorită faptului că s-a atins un compromis între proprietățile complexe ale acestui material și prepararea lui facilă. Dar de departe, meritul acestui material poliimidic provine din elasticitatea și rezistența sa mecanică ridicată, pe lângă constanta dielectrică mare, caracteristici ce pot deschide noi perspective în utilizarea poliimididelor ca materiale dielectrice în electronica flexibilă. Acest studiu reprezintă un punct de plecare pentru dezvoltarea în viitor de condensatoare dielectrice flexibile de tip film ce pot fi utilizate la temperaturi înalte cu eficiență ridicată.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată “*Polimeri aromatici funcționali cu cicluri imidice pentru tehnologii avansate*” cuprinde două părți: prima parte realizează o trecere în revistă a datelor de literatură la zi existente pe subiectul tezei (**Capitolul 1**), iar ce-a doua parte prezintă contribuția personală (**Capitolele 2 - 7**) la domeniul abordat. Analiza minuțioasă a materialului detaliat în această teză a permis desprinderea următoarelor concluzii generale:

1. Au fost sintetizate, caracterizate fizico-chimic și evaluate din punct de vedere aplicativ **cinci clase de poliimide și materiale poliimidice**, după cum urmează: poliimide pe bază de TPM funcționalizate cu macrociclul de eter coroană (**PI1 - PI4**), sau cu gruparea OH (**PI-6H, PI-FI, PI-Ch și PI-6F**); filme poli(eter-imidice) funcționalizate cu gruparea OH și diferite grupe flexibile/voluminoase (**PI-1 - PI-4**); compozite poliimidice (**PI-OH / MWCNT**) conținând 1, 3, 5 și 10% MWCNT; copoliimide funcționalizate cu grupări polare nitril și segmente alifatic de Jeffamine (**coPI-1 – coPI-3**).

2. Pentru prepararea polimerilor și a materialelor polimere menționate, **au fost sintetizate 5 diamine aromatice** funcționalizate cu: eter coroană (**TPM-C**), hidroxil (**TPM-OH**) și nitril (**M1, M2 și M3**). **Structurile monomerilor** au fost confirmate prin spectroscopie $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ sau FTIR, care au evidențiat prezența grupelor funcționale specifice fiecărui monomer, confirmând structura chimică.

3. **Metodele de sinteză** abordate pentru obținerea monomerilor, polimerilor și a materialelor polimere studiate în cadrul acestei teze au constat în:

✚ reacția dintre aldehida 4-formilbenzo-15-coroană-5 sau *p*-hidroxibenzaldehidă cu *orto*-toluidină, pentru obținerea diaminelor **TPM-C** și respectiv, **TPM-OH**; reacția de substituție nucleofilă aromatică dintre *m*-aminofenol și 2,6-diclorobenzonitril, 3,5-difluorobenzonitril sau 2,4-difluorobenzonitril în prezență de K_2CO_3 pentru sinteza diaminelor aromatice substituie cu gruparea nitril, **M1, M2 și M3**.

✚ policondensarea în două etape, în soluție, a diaminelor aromatice **TPM-C** și **TPM-OH** cu diferite dianhidride (6FDA, PMDA, FI-DA, Ch-DA, 6F-DA, 6HDA) sau a unui amestec molar 0,7: 0,3 dintre **M1, M2** sau **M3** și J-2000 cu dianhidrida BTDA.

✚ policondensarea într-o singură etapă la temperaturi înalte, în soluție de NMP, fără izolarea acidului poliamidic intermediar, a diaminei **TPM-C** cu dianhidridele aromatice NTDA și PTCDA.

✚ policondensarea în două etape, prima în soluție, între diamina **TPM-OH** și dianhidridele aromatice cu punți eterice și grupări izopropiliden, ciclohexil, fluoren sau hexafluoroizopropiliden, iar a doua, în stare solidă, constând în ciclodeshidratarea termică a soluțiilor de acid poliamidic depuse pe plăcuțe de sticlă pentru a obține filmele poli(eter-imidice) corespunzătoare, **PI-1 - PI-4**.

✚ policondensarea în două etape asistată de prezența MWCNT pentru prepararea materialelor compozite **PI-OH/MWCNT** care a implicat reacția în soluție de DMAc a diaminei TPM-OH cu BTDA în prezență de diferite cantități (1, 3, 5 și 10%) de MWCNT și imidizarea în stare solidă, sub formă de film, prin aplicarea unui regim termic controlat suspensiilor de acid poliamidic /MWCNT obținute intermediar.

4. Caracterizarea structurală a polimerilor a fost realizată atât prin spectroscopie FTIR, cât și prin spectroscopie RMN. În spectrele FTIR s-au identificat benzile de absorbție caracteristice ciclului imidic prin vibrații de întindere asimetrice și simetrice ale grupării C=O imidice. În spectrele RMN s-au evidențiat semnalele caracteristice protonului alifatic al nucleului de TPM, protonului din gruparea OH, protonilor unității de eter coroană, precum și semnalele corespunzătoare protonilor din grupările CH, CH₂, NH₂ și CH₃ din diamina alifatică J-2000.

5. Masele moleculare au fost determinate prin tehnica MALDI-TOF în cazul poliimididelor **PI-6H**, **PI-FI**, **PI-Ch** și **PI-6F** când s-au obținut valori cuprinse între 58142–234207 Da. În cazul copolimerilor **coPI-1** - **coPI-3** s-a folosit cromatografia pe gel permeabil (GPC), când s-au înregistrat valori în intervalul 155800–404000 Da pentru M_n , 218300–1008600 Da pentru M_w , cu indici de polidispersitate (M_w/M_n) între 1,40 și 2,49, fiind parametrii caracteristici polimerilor obținuți prin policondensare.

6. Funcționalizarea poliimididelor cu unitatea de eter coroană, cu gruparea hidroxil sau cu grupe CN și segmente de Jeffamine a condus la o **solubilitate bună** în solvenți aprotici polari, ca DMAc, DMF sau NMP, dar și în solvenți mai puțin polari cum ar fi THF sau CHCl₃.

7. Poliimidele modificate cu grupe OH sau grupe CN au prezentat o **capacitate bună de a forma filme de sine stătătoare**. Filmele obținute din **coPI-1** – **coPI-3** s-au comportat ca materiale elastomere, autoadezive, datorită formării de rețele semi-interpenetrante (SIPN) în timpul preparării lor. În plus, s-au obținut și filme compozite pe bază de poliimide și MWCNT cu o bună flexibilitate și rezistență mecanică.

8. Morfologia filmelor poliimidice a fost investigată folosind tehnicile SEM și AFM. Imaginile SEM ale compozitelor cu MWCNT au indicat o dispersie bună a MWCNT în matricea polimeră, fără o agregare vizibilă, suprafața filmelor fiind acoperită uniform de nanotuburi datorită unei bune aderență interfaciale a MWCNT la matricea poliimidică. În cazul copoliimidei **coPI-1**, imaginile AFM de contrast de fază nu au indicat prezența unei separări de fază, în timp ce în cazul copoliimididelor **coPI-2** și **coPI-3**, deși cele două faze au apărut mai clar conturate, separarea de fază nu a fost constatată, variația de contrast fiind mai mică de 10°.

9. Spectrele de difracție de raze X realizate pe filmele copoliimidice de sine stătătoare **coPI-1** - **coPI-3** au indicat lipsa picurilor de difracție, confirmând că acești copolimeri sunt complet amorfii. Distanțele intercatenare au fost cuprinse între 4,23 Å

și 4,39 Å, fiind mult mai mici decât în cazul poliimididelor clasice sau a celor înrudite, sugerând că acești polimeri SIPN.

10. Proprietățile termice ale poliimididelor și materialelor poliimidice sintetizate evaluate prin analiză termogravimetrică (ATG) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) au evidențiat în general o stabilitate termică ridicată. Astfel, poliimidele **PI1 - PI4** încep să se descompună la temperaturi cuprinse între 346 și 364°C, în timp ce poliimidele **PI-6H, PI-FI, PI-Ch și PI-6F** sunt mai stabile termic, temperatura inițială de descompunere fiind cuprinsă între 425 și 488°C. Poliimida PI-OH a suferit o degradare în două etape, la 496°C și la 577°C, în timp ce în cazul filmelor compozite cu MWCNT obținute pe baza ei, cele două procese au fost suprapuse. Descompunerea termică a copoliimididelor **coPI-1 - coPI-3** a început în intervalul 366–376°C. Temperaturile de tranziție sticloasă au fost în general ridicate, fiind cuprinse între 214 și 293°C, cu excepția copoliimididelor pe bază de Jeffamine pentru care s-a înregistrat un singur T_g la temperaturi negative ($T_g = -36 \div -29^\circ\text{C}$).

11. Procesele electrochimice care au loc în poliimidele funcționalizate cu eter coroaă sau grupe hidroxil au fost evaluate prin voltametrie ciclică (CV). Acestea au indicat prezența în regiunea anodică a unui proces de oxidare ireversibil dat de unitatea de eter benzocoroaă (pentru poliimidele **PI1-PI4**) sau gruparea OH (pentru **PI-6H, PI-FI, PI-Ch și PI-6F**), iar în domeniul catodic a unui proces de reducere asociat cu formarea de anioni radicalici la unitatea imidică.

12. Proprietățile optice ale poliimididelor în soluție au fost monitorizate prin *spectroscopie de absorbție UV-Vis și de fluorescență (PL)*. Spectrele de absorbție UV-Vis ale poliimididelor investigate au evidențiat prezența complexului cu transfer intermolecular de sarcină (CT), care este responsabil pentru emisia fluorescență majoră a acestor polimeri.

13. Proprietățile mecanice ale tuturor filmelor poliimidice au fost evaluate prin teste de rezistență la tracțiune care au indicat în general o rezistență mecanică bună. Rezistența la rupere, alungirea și modulul lui Young au fost cuprinse în intervalul 36–70 MPa, 4,3–4,6 % și respectiv, 1,0–1,8 GPa în cazul filmelor **PI-1 - PI-4**. Filmele compozite cu 1 și 3% MWCNT au prezentat o bună rezistență la tracțiune (72 MPa și respectiv, 69 MPa), dar la cantități de 5% și 10% MWCNT, parametrii mecanici au scăzut, înregistrând valori mai mici (25 MPa și respectiv, 17 MPa), chiar și în comparație cu cele ale filmului de referință. Filmele obținute din **coPI1 - coPI3** au înregistrat o alungire mare la rupere, de la 200% pentru **coPI-3** până la 367% pentru **coPI-1** și 516% pentru **coPI-2**, demonstrând proprietăți de elasticitate excelente.

14. Studiul proprietăților dielectrice ale filmelor poli(eter-imidice) **PI-1 - PI-4** a demonstrat natura izolatoare a acestor materiale, constanta lor dielectrică variind între 3,21 și 3,72 la 1 Hz și 25°C. Modificarea încatenării unității benzonitrilice din pozițiile 2,6 în **coPI-1** în pozițiile 3,5- și 2,4- în filmele **coPI-2** și **coPI-3** a condus la o

îmbunătățire semnificativă a constantei dielectrice, de la 5,1 la 13,3 și respectiv, 19,2, una dintre cele mai mari valori raportate până în prezent pentru poliimide, fiind o dovadă a activității dipolare crescute indusă de sinergismul dintre elementele structurale CN și Jeffamine prezente în copoliimidele studiate. În plus, în cazul acestor filme polimerice s-au evidențiat valori mari pentru conductivitatea DC care a indicat natura semiconductoare a acestor materiale.

15. Conductivitatea electrică a filmelor compozite pe bază de MWCNT a fost evaluată prin metoda „probei în patru puncte”. Curbele curent (I) - tensiune (V) au prezentat un profil liniar, demonstrând un comportament ohmic. Conductivitatea filmelor compozite a variat de la $1,14 \times 10^{-2}$ S/cm pentru PI-OH/ 1% MWCNT până la 1,11 S/cm pentru PI-OH/ 10% MWCNT.

16. Filmele PI-1 - PI-4 modificate cu grupe OH au prezentat o bună **rezistență chimică** în soluții de metil etil cetonă (MEK) și NaOH 10%, fără schimbări ale culorii sau a transparenței, ceea ce demonstrează că pot fi utilizate ca substraturi flexibile cu rezistență chimică ridicată în industria electronică.

17. Poliimidele PI1 - PI4 funcționalizate cu eter coroaă au fost studiate ca senzori moleculari pentru detecția ionilor metalelor alcaline (Li^+ , Na^+ și K^+), folosind spectroscopia de absorbție UV-Vis și cea de fluorescență. Cu toate că polimerii au prezentat doar modificări difuze ale spectrelor de absorbție UV-Vis în prezența ionilor metalelor alcaline, modificarea spectrelor de fluorescență a fost mult mai concludentă, fiind reflectată de deplasarea hipocromă ale tranzițiilor CT intermoleculare.

18. Polimidele PI-6H, PI-FI, PI-Ch și PI-6F modificate cu grupe OH au fost investigate în privința **capacității de a detecta anionul fluorură**. În acest scop s-au folosit mai multe tehnici, ca spectroscopiile RMN, UV-Vis și de fluorescență și voltametria ciclică, care au indicat o selectivitate ridicată a acestor senzori pentru anionul fluorură, demonstrată prin modificarea evidentă a culorii soluției de la roz la galben, precum și a fluorescenței soluției de la albastru la galben-verde.

19. Pentru a explora **capacitatea filmelor PI-1 – PI-4** funcționalizate cu grupe OH **pentru aplicații în electronica flexibilă**, filmul **PI-2** a fost acoperit omogen cu o pastă pe bază de grafit și **testat ca electrod de lucru** într-o celulă electrochimică clasică. Astfel, s-a evidențiat capacitatea acestui material de a fi utilizat ca electrod flexibil în dispozitive electrochimice.

20. Filmele compozite PI-OH/MWCNT au fost studiate ca material de electrod prin intermediul voltametriei ciclice și măsurătorilor de încărcare-descărcare galvanostatică în soluție apoasă de KCl sau într-un electrolit organic - TBAF/PC. Filmele cu 5% și 10% MWCNT au dispus de o capacitate mai bună de stocare a sarcinii electrice comparativ cu cele care conțin 1% și 3% MWCNT. În electrolitul apos, cea mai mare valoare a capacității gravimetrice specifice, de 177 mF/g fost atinsă pentru filmul cu 10% MWCNT la o viteză de scanare de 10 mV/s, în timp ce în electrolitul

organic, PI-OH/ 10% MWCNT a prezentat o capacitate gravimetrică specifică de 9,02 mF/g. Experimentele de încărcare-descărcare galvanostatică au arătat că electrozii PI-OH cu 1 și 3% MWCNT suferă procese de descărcare mai rapide, în timp ce electrozii cu 5% și 10% MWCNT necesită timpi mai mari pentru a fi descărcați complet, dar și pentru a stoca sarcina maximă. Valoarea maximă a capacității areale a fost găsită pentru PI-OH/ 10% MWCNT, fiind de 2,49 mF/cm² în electrolitul KCl apos și de 0,17 mF/cm² în TBAF/PC, la o densitate de curent de 10 μA/cm².

21. Filmul compozit cu cea mai bună performanță de stocare a sarcinii electrice (PI-OH/ 10% MWCNT) a fost testat într-un mSC simetric și flexibil. Pentru a îmbunătăți capacitatea de stocare de energie, acest film compozit a fost acoperit cu vopsea conductivă pe bază de grafit și testat într-un mSC flexibil, în care o folie de aluminiu a fost folosită ca și colector de curent. Acesta a prezentat o performanță mai bună, cu o capacitate areală de 0,183 mF/cm² la o densitatea de curent de 3,67 μA/cm², o stabilitate destul de bună a ciclurilor și densități de energie și de putere comparabile sau chiar superioare materialelor pe bază de grafenă.

22. Filmele copoliimidice coPI-1 – coPI-3 au fost testate cu privire la capacitatea lor de a stoca energie în condensatoare de tip film. Cea mai mare valoare a rezistenței la străpungere electrică a fost de 220 V_{μm} pentru **coPI-1**, care a prezentat și cea mai bună densitate de stocare a energiei, de 1,092 J/cm³.

23. Rezultatele obținute în cadrul acestei teze pot constitui o bază de date și un punct de plecare pentru dezvoltarea pe viitor de noi materiale poliimidice ce pot fi aplicate cu succes în diverse domenii, cum ar fi senzori chimici, suporturi/electrozi flexibili în (opto)electronică, materiale de electrod flexibile în super-condensatoare, condensatoare dielectrice flexibile de tip film utilizabile la temperaturi ridicate sau în alte domenii înrudite din tehnologiile avansate.

24. Rezultatele originale din cadrul acestei teze de doctorat au constituit obiectul a **4 articole** publicate în reviste de specialitate, a unui articol trimis spre publicare și a 6 comunicări orale prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale. De asemenea, o parte din cercetările prezentate în această teză au primit **suportul financiar a 3 proiecte** de cercetare națională (PCE 66/2017, 438PED/2020 și 485PED/2020).

Bibliografie selectivă

1. Gouzman, I.; Grossman, E.; Verker, R.; Atar, N.; Bolker, A.; Eliaz, N.; *Adv. Mater.* **2019**, 1807738.
2. Ji, D.; Li, T.; Hu, W.; Fuchs, H.; *Adv. Mater.* **2019**, 1806070.
3. Ghosh, M.K.; Mittal, K.L. *Polyimides: Fundamentals and applications*, New York: Marcel Dekker, **1996**.
4. Hergenrother, P.M.; *High Perform. Polym.* **2003**, 15, 3–45.

5. Hsiao, S.H.; Kung, Y.R.; *Polym. Int.* **2012**, *62*, 573–580.
9. Zhang, Y.; Huang, W. Soluble and Low- κ Polyimide Materials. in: *Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier, **2018**, 385–463.
15. Georgiev, A.; Dimov, D.; Spassova, E.; Assa, J.; Dineff, P.; Danev, G. *High Perform. Polym. - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*, Ed. M.J.M. Abadie, ISBN 978-953-51-0899-3, Chapter 4, p 65-85, InTech, **2012**.
20. Liaw, D.J.; Wang, K.L.; Huang, Y.C.; Lee, K.R.; Lai, J.Y.; Ha, C.S.; *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 907-974.
21. Choi, M.C.; Wakita, J.; Ha, C.S.; Ando, S.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 5112–5120.
22. Kozma, E.; Catellani, M.; *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 160–179.
23. Damaceanu, M.D.; Constantin, C.P.; Bruma, M.; Pinteala M.; *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 228–239.
24. Ni, H.; Liu, J.; Wang, Z.; Yang, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *28*, 16–27.
25. Constantin, C.P.; Aflori, M.; Damian, R.F.; Rusu, R.D.; *Mater.* **2019**, *12*, 3166.
26. Constantin, C.P.; Bejan, A.E.; Damaceanu, M.D.; *Macromolecules* **2019**, *52*, 8040–8055.
27. Ma, P.; Dai, C.; Wang, H.; Li, Z.; Liu, H.; Li, W.; Yang, C.; *Compos. Commun.* **2019**, *16*, 84–93.
28. Hicyilmaz, A.S.; Bedeloglu, A.C.; *SN Appl. Sci.* **2021**, *3*, 363. doi: 10.1007/s42452-021-04362-5.
52. Song, Z.; Zhan, H.; Zhou, Y.; *Angew.Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8444–8448.
54. Hernández, G.; Casado, N.; Coste, R.; Shanmukaraj, D.; Rubatat, L.; Armand, M.; Mecerreyes, D.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17096–17103.
59. Ma, R.; Baldwin, A.F.; Wang, C.; Offenbach, I.; Cakmak, M.; Ramprasad, R.; Sotzing, G.A.; *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 10445–10451.
61. Yang, T.; Xu, W.; Peng, X.; Hou, H.; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23309–23312.
62. Wu, D.; Yi, C.; Wang, Y.; Qi, S.; Yang, B.; *J. Membr. Sci.* **2018**, *551*, 191–203.
152. Sava, I.; Damaceanu, M.D.; Constantin, C.P.; Asandulesa, M.; Wolińska-Grabczyk, A.; Jankowski, A.; *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 554–569.
161. Giovannitti, A.; Nielsen, C.B.; Rivnay, J.; Kirkus, M.; Harkin, D. J.; White, A.J.P.; Siringhaus, H.; Malliaras, G.G.; McCulloch, I.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 514–523.
162. Ahmed, A.; Ali Hashmi, M.; Ayub, K.; *J. Mol. Liq.* **2020**, *302*, 112577.
163. Wu, D.; Yi, C.; Doherty, C. M.; Lin, L.; Xie, Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 14357–14367.
164. Lindsay, G.A.; Miles, M.H.; Zarras, P.; Fallis, S.; Yee, R.Y.; Chafin, A.P.; Merwin, L.H.; *Fourteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of the Conference* **1999**, 43-46.

165. Pethrick, R.; *Polymer* **2000**, *41*, 7111–7121.
166. Chan, S.H.; Wong, W.T.; Chan, W.K.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4635–4641.
167. Chiriac, A.P.; Butnaru, I.; Damaceanu, M.D.; *Electrochim. Acta* **2020**, *353*, 136602.
168. Butnaru, I.; Sava, I.; Damaceanu, M.D.; *Polymer* **2020**, *200*, 122621.
169. Chiriac, A.P.; Damaceanu, M.D.; *J. Mol. Liq.* **2021**, *322*, 114929.
209. Li, Z.; Zhang, J.P.; *Chem. Phys.* **2006**, *331*, 159–163.
210. Jin, R.; Zhang, J.P.; *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *124*, 225–234.
211. Bamesberger, A.; Schwartz, C.; Song, Q.; Han, W.W.; Wang, Z.; Cao, H.S.; *New J. Chem.* **2014**, *38*, 884–888.
212. Ben, H.J.; Ren, X.K.; Song, B.; Li, X.; Feng, Y.; Jiang, W.; Chen, E. Q.; Wang, Z.; Jiang, S.; *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2566–2576.
225. Loison, C.; Antoine, R.; Broyer, M.; Dugourd, P.; Guthmuller, J.; Simon, D.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7351–7357.
226. Campo, J.; Painelli, A.; Terenziani, F.; Regemorter, T.V.; Beljonne, D.; Goovaerts, E.; Wenseleers, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16467–16478.
277. Butnaru, I.; Chiriac, A.P.; Asandulesa, M.; Sava, I.; Lisa, G.; Damaceanu, M.D.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *93*, 436–447.
301. Basheer, B.V.; George, J.J.; Siengchin, S.; Parameswaranpillai, J.; *Nano-Struct. NanoObjects* **2020**, *22*, 100429.
324. Broek, D. *Elementary Engineering Fracture Mechanics*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1986**.
325. An, L.; Pan, Y.Z.; Shen, X.W.; Lu, H.B.; Yang, Y.L.; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4928–4941.
357. Maya, E.M.; Munoz, D.M.; Lozano, A.E.; de Abajo, J.; de La Campa, J.G.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 8170–8178.
358. Tena, A.; Marcos-Fernández, A.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Lozano, A.E.; de Abajo, J.; Hernández, A.; *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 26–34.
359. Tena, A.; Marcos-Fernández, A.; de la Viuda, M.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Lozano, Á.E.; de Abajo, J.; Hernández, A.; *Eur. Polym. J.* **2015**, *62*, 130–138.
360. Luo, S.; Stevens, K.A.; Park, J.; Moon, J.D.; Liu, Q.; Freeman, B.D.; Guo, R.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 2306–2317.
361. Smith, Z.P.; Bachman, J.E.; Li, T.; Gludovatz, B.; Kusuma, V.A.; Xu, T.; Hopkinson, D.P.; Ritchie, R.O.; Long, J.R.; *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1484–1495.
362. Escorial, L.; de la Viuda, M.; Rodríguez, S.; Tena, A.; Marcos, A.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Lozano, A.E.; Hernández, A.; *Eur. Polym. J.* **2018**, *103*, 390–399.
363. Hernandez, G.; Mecerreyes, D.; Lago, N.; Shanmukaraj, D.; Armand, M.; *Mater. Today Energy* **2017**, *6*, 264–270.
364. Yao, D.; Yang, Y.; Deng, Y.; Wang, C.; *J. Power Sources* **2018**, *379*, 26–32.

365. Aldalur, I.; Armand, M.; Zhang, H.; *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, e1900133 (1 of 17).
366. Butnaru, I.; Chiriac, A.P.; Tugui, C.; Asandulesa, M.; Damaceanu, M.D.; *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 7558-7579.
368. Yoshino, M.; Ito, K.; Kita, H.; Okamoto, K.I.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 1707–1715.
369. Chen, H.; Xiao, Y.; Chung, T.S.; *Polymer* **2010**, *51*, 4077-4086.
370. Damaceanu, M.D.; Constantin, C.P.; Bruma, M.; Belomoina, N.M.; *Polymer* **2014**, *55*, 4488-4497.
372. Xu, J.T.; Yuan, J.J.; Cheng, S.Y.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2091-2098.
376. Zhang, Q.; Shi, C.Y.; Qu, D.H.; Long, Y.T.; Feringa, B.L.; Tian, H.; *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat8192.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

Articole științifice:

- Chiriac, A.P.;** Butnaru, I.; Damaceanu, M.D. Electrochemically Active Polyimides Containing Hydroxyl-Functionalized Triphenylmethane as Molecular Sensors for Fluoride Anion Detection. *Electrochimica Acta* **2020**, *353*, 136602. **FI = 6.901**
- Chiriac, A.P.;** Damaceanu, M.D. A novel approach towards crown-ether modified polyimides with affinity for alkali metal ions recognition. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *322*, 114929. **FI = 6.165**
- Butnaru, I.; **Chiriac, A.P.;** Asandulesa, M.; Sava, I.; Lisa, G.; Damaceanu, M.D. Tailoring poly(ether-imide) films features towards high performance flexible substrates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2021**, *93*, 436–447. **FI = 6.064**
- Butnaru, I.; **Chiriac, A.P.;** Tugui, C.; Asandulesa, M.; Damaceanu, M.D. The synergistic effect of nitrile and Jeffamine structural elements towards stretchable and high-*k* neat polyimide materials. *Materials Chemistry Frontiers* **2021**, *5*, 7558-7579. **FI = 6.482**
- Butnaru, I.; **Chiriac, A.P.;** Constantin, C.P.; Damaceanu, M.D. Insights into MWCNTs/polyimide nanocomposites: from synthesis to application as free-standing flexible electrodes in low-cost micro-supercapacitors, submitted to *Materials Today Chemistry*. **FI = 8.301**

Comunicări științifice:

- Chiriac, A.P.;** Butnaru, I.; Sava, I.; Damaceanu, M.D. *Poliimide ionocrome cu grupări hidroxil: sinteză și caracterizare*, a 27-a Sesiune de comunicări științifice

“Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari”, Iasi – Romania, 2-4 octombrie **2019**, program p. 14, Co29.

2. Damaceanu, M.D.; **Chiriac, A.P.** *Heterocyclic Polymers Modified With Crown Ether For Alkaline Metal Ions Detection*, 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC 2019), Prague, Czech Republic, 30 iunie- 5 iulie **2019**, program. p. 12, OC23B.

3. Butnaru, I.; **Chiriac, A.P.**; Sava, I.; Damaceanu, M.D. *Ionochromic polyimides: synthesis and characterization*, STEPI 11 Polyimides & High Performance Polymers, Montpellier, France, 2-5 iunie **2019**, program. p. 33.

4. Butnaru, I.; **Chiriac, A.P.** *MWCNT-composites incorporating functionalized polyimides*, Seminar organized by the Laboratory of Polycondensation Materials & Engineering and the Laboratory of Polymer Materials for Optoelectronic and Nonlinear Optics, Zabrze, Poland, October **2018**.

5. **Chiriac, A.P.**; Constantin, C.P.; Damaceanu, M.D. *Poliimide funcționalizate pentru aplicații ionocrome*, A XXXV-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, 2-5 octombrie **2018**, program ID: C.S.III – 6.

6. **Chiriac, A.P.**; Constantin, C.P.; Damaceanu, M.D. *Crown-ether containing polyimides for alkaline ion metals sensing*, 7th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers (IC-MAST 2018), Bratislava, Slovakia, 24-27 septembrie **2018**, Program ID - Oral session C: Bio-Applications and Electrochromics, No. 3.

Proiecte de cercetare (membru în echipă):

1. Titlu proiect: “*Ingineria de ultimă generație a unor dispozitive electrocrome polimerice cu funcționare la tensiune joasă destinate economisirii de energie*”, acronim **EngEChrom**, tipul proiectului: **PN-III-P2-2.1-PED-2019-3520**, contract nr. 438PED/2020.

2. Titlu proiect: “*Dispozitive polimerice emițătoare de lumină îmbunătățite prin metode chimice*”, acronim **LEPDICT**, tipul proiectului: **PN-III-P2-2.1-PED-2019-3993**, contract nr. 485PED/2020.

3. Titlu proiect: “*Materiale inteligente dezvoltate prin inginerie macromoleculară cu răspuns cromatic variat la stimuli externi*”, acronim **SMARTCrom**, tipul proiectului: **PN-III-P4-ID-PCE-2016-0708**, contract nr. 66/2017.