RAPORT ŞTIINŢIFIC FINAL

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-1595, Contract numarul: PCE 33/2021

Perioada de execuţie: 01.01.2022-31.12.2022

Etapa 1 - Optimizarea protocoalelor de sinteză existente ale polimerilor, şi modificări chimice ale acestora

Etapa 2 - Reacţii de copolimerizarea ale polimerilor

Activitatea 2.1. Sinteza copolimerilor; Activitatea 2.2. Caraterizarea structurală a polimerilor rezultaţi prin spectroscopie RMN şi RMN în stare solidă, spectrometrie de masă, spectroscopie XPS, spectroscopie FTIR şi Raman, Activitatea 2.3. Caracterizarea termică a polimerilor sintetizaţi utilizând TGA şi măsurători ale conductivităţii termice

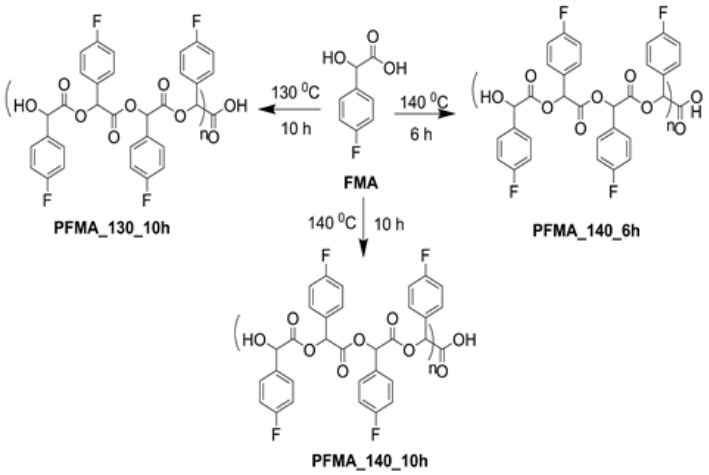
Utilizarea polimerilor cu conductivitate termică ridicată câștigă tot mai multă atenție în aplicațiile electronice de larg consum și auto, fie pentru costuri mai mici, fie pentru reducerea greutății și dimensiunilor. Copolimerii pot avea diferite aranjamente de unități repetate în structura polimerului, clasificându-le în categorii care includ copolimeri alternativi, aleatori, bloc și grefați. Pe baza aranjamentului unităților repetate în lanțul polimeric, se observă diferite proprietăți care sunt benefice pentru multe aplicații. Copolimerii sunt esențiali pentru industria materialelor plastice, industria electronică dar nu numai, deoarece oferă mijloace de a combina proprietățile materialelor diferite, creând noi materiale distinctive. Copolimerii oferă beneficii care nu sunt de obicei observate în polimerii creați din specii unice de monomeri (homopolimeri). Diverse proprietăți care sunt indigene unei clase individuale de monomeri sunt combinate pentru a forma un singur polimer. Secvența monomerului influențează proprietățile multiple ale materialelor copolimerice, cum ar fi morfologia complexă, diferite tipuri de tranziții și interacțiunile electrostatice care toate se răsfrâng asupra proprietăţilor totale ale materialului copolimeric. O anumită secvență de monomeri de copolimeri va permite sau va duce la o eficiență termică conductivă maximă.

Copolimerii cu structură bloc, datorită capacității lor de a se auto-asambla în morfologii ordonate, au fost recunoscuți de mult timp ca o platformă sintetică convenabilă pentru diferite materiale polimerice. În această etapă au fost sintetizate serii de copolimeri ai poli(benzofuran-co-acidul arilacetic) (**PBAAA**), acidul politartaric (**PTA**) şi acidul poli(tartronic-co-glicolic) (**PTGA**). Astfel au fost sintetizaţi trei polimeri cunoscuţi din literatură: acidul polilactic (PLA), acidul polimalic (**PMA**) şi polipirolul (**PPy**) şi un nou polimer obţinut prin policondensarea acidului 4-fluoromandelic) (**PFMA**). Marea realizare în această etapă pe lângă obţinerea **PFMA** un nou polimer

termoplastic şi cu proprietăţi fluorescente a fost descoperirea faptului ca acidul polimadelic şi poliitaconic au valori mari ale conductivităţii termice.

În această etapă pe lângă obţinerea de copolimeri ai **PBAAA**, **PTA** respectiv **PTGA** atât cu structură aleatorie cât şi bloc având valorii ridicate ale conductivităţii (λ) şi difuzivităţii termice, am obţinut şi alte rezultate importante. Un exemplu elocvent în acest sens este sinteza **PFMA** un nou polimer din categ.oria polimerilor termoplastici cu valoarea λ de 0,135 W/mK şi un caracter puternic hidrofob. Deoarece punctul de topire al acestui polimer este 108°C, am putut demonstra că prin metoda de răcire a acestui polimer putem influenţa gradul de cristalinitate a acestuia, ajungând până la 92% cristalinitate în structur acestui polimer. Binenţeles că odată cu modificarea gradului de cristalinitate se modifică şi valoarea λ. Cei trei polimeri **PBAAA**, **PTA** şi **PTGA** au un caracter puternic hidrofil, dar prin combinarea lor cu alţi polimeri am obţinut copolimeri care au un caracter aproape hidrofob sau hidrofob. Totodată prin combinarea **PFMA** cu ceilalţi trei polimeri au fost obţinuţi copolimeri care topesc la diferite temperaturi şi nu se degradează, ceea ce înseamnă că prin copolimerizare se transformă din polimeri termorigizi în polimeri termoplastici.

Acest nou polimer a fost analizat atât din punct de vedere al structurii cât şi al proprietăţilor fiind subiectul unui articol publicat în revista ***Polymer***. Astfel, am realizat policondensarea termică a acidului 4-fluoromandelic la o temperatură controlată de 130°C și 140°C, puțin sub punctul de topire și la timpi de reacție diferiți (adică 6h și 10h), urmărind formarea și izolarea poliesterilor fluorurati. prin homo-condensare (Schema 1). Materiile prime s-au transformat într-un lichid gălbui în timpul acestui tratament. Polimerul, având un punct de topire scăzut, poate fi turnat în forme la 120°C sub formă de lichid. După răcire, polimerul a fost obținut ca solid sub diferite forme pastile. Polimerul este solubil doar în solvenți hidrofobi, cum ar fi diclormetanul sau toluenul. Când sinteza **PFMA** a fost efectuată la 120°C, nu a avut loc nicio reacție. Diferențele structurale dintre polimerul final sintetizat la 130 °C și cel la 140 °C pot fi observate în spectrele ^{13}C-ss-RMN și FTIR.



Schema 1. Sinteza **PFMA** prin policondensare termică

Spectrul ^{13}C CP-MAS-NMR dezvăluie că la 130°C încă există materialul de pornire, adică reacția nu a fost completă nici după 10 ore, așa cum se poate vedea în spectrul ^{13}C CP-MAS-NMR al PFMA_130_10h (Figura 1), unde pot fi observate atât semnalele date de atomii de carbon alocați monomerului, cât și semnalele date de atomii de carbon prezenți în lanțul polimeric. În cazul spectrelor ^{13}C CP-MAS-RMN ale **PFMA_140_10h** și, respectiv, **PFMA_140_6h**, semnalele de carbon sunt mai largi și specifice pentru lanțul polimeric. Vârful de aproximativ 75 ppm în spectrele 13C CP-MAS-RMN ale PFMA sintetizate la 140 °C pentru ambele probe la 10 ore și 6 ore sunt tipice pentru -CH prezent în lanțul polimeric în spectrele 13C CP-MAS-RMN de PFMA_140_10h și PFMA_140_6h (poziția f din Figura 1). De asemenea, vârful la 162 ppm aparține atomului de carbon din inelul benzenic legat de atomul de fluor (poziția b în Fig. 11). În comparație, vârful la 169 ppm (poziția a în Fig. 1) aparține atomului de carbon prezent în grupa carbonil din lanțul polimeric. Semnalele ^{13}C-CP-MAS-RMN de la 115 ppm și 130 ppm (pozițiile c, d și e din Fig. 1) sunt de asemenea prezente în ambele spectre ale probelor **PFMA_140_10h** și **PFMA_140_6h** sunt date de atomii de carbon prezenți în benzen. inelul lanțului polimeric.

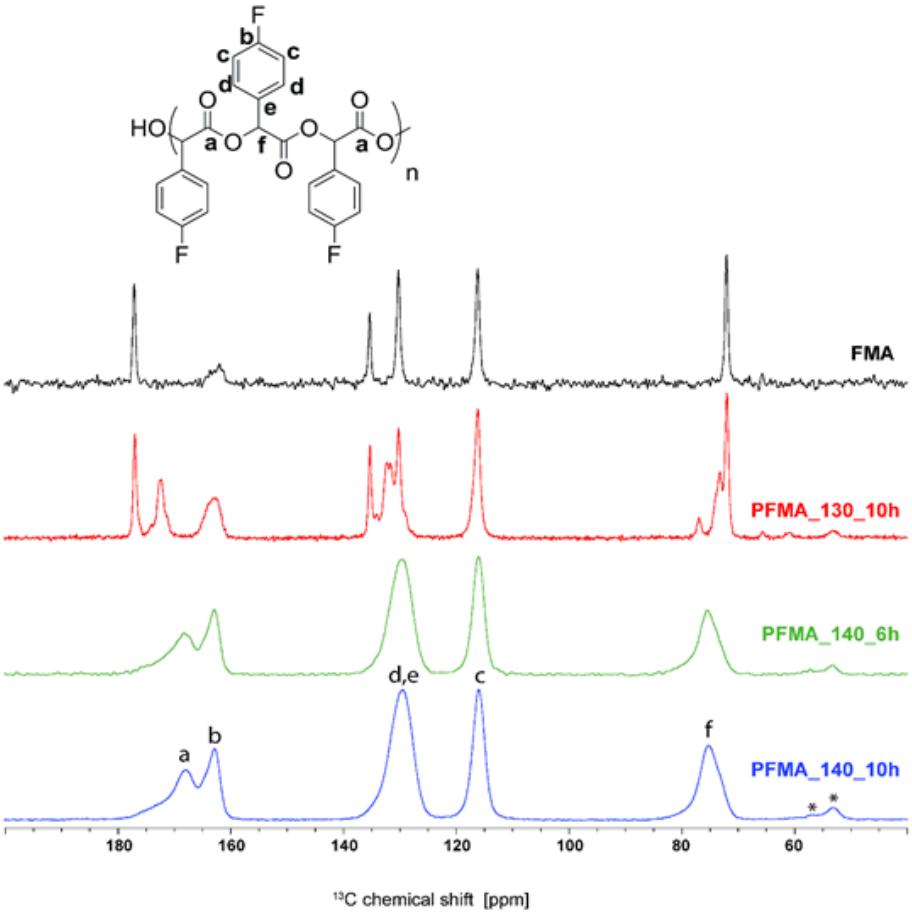


Figura 1. Spectrele CP-MAS^{13}C -RMN ale probelor de **PFMA** preparate la diferite temperaturi și timpi. Asteriscul indică benzi laterale care se rotesc.

Analizele termogravimetrice (TGA) au permis perspective interesante asupra proprietăților **PFMA_140_6h** (Fig. 2a). Curba TGA nu a arătat o pierdere de masă

înainte de temperatura de topire (107°C), indicând natura sa anhidră. Vârful de topire, care poate fi văzut în curba DTA la 125ºC, este urmat în continuare de descompunere, prezentând o pierdere semnificativă în greutate a polimerului începând de la o temperatură de aproximativ 230°C. Acest comportament permite PFMA pentru aplicații de până la 150 °C fără descompunere. Figura 2b ilustrează curba DSC a probei **PFMA_140_6h** măsurate de la 5 la 200°C sub aer static cu o rată de încălzire de 20°C/min. Pe curbă se pot observa două vârfuri pentru **PFMA_140_6h**. Primul, vârful exotermic între 19-32ºC cu maxime de vârf la 25,7ºC și ΔH=1,18 J g^{-1}, este atribuit temperaturii de cristalizare la rece a polimerului, al doilea este un vârf endotermic în Interval de temperatură 63-83ºC cu maxime la 70,3ºC și ΔH=-13,42 J g^{-1} datorită topirii matricei **PFMA**.

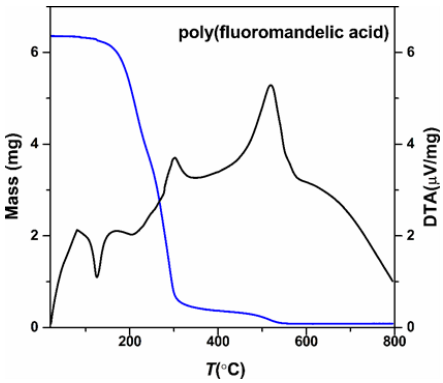


Figura 2a: Curba TGA/DTA a **PFMA_140_6h**

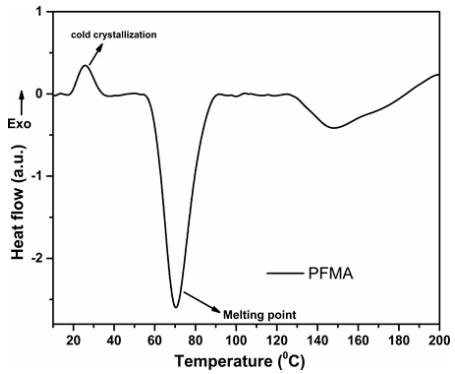


Figura 2b. Curba DSC a **PFMA_140_6h**

Pentru ca măsurătorile de conductivitate termică să fie corelate cu datele extrase din măsurătorile cu raze X în pulbere, au fost pregătite trei tipuri de probe **PFMA_140_6h**. Probele au fost preparate prin topirea polimerului PFMA și apoi răcirea acestuia în trei moduri diferite: (i) răcire rapidă la -5 °C (**PFMA_fc**), (ii) răcire la temperatura camerei de aproximativ 24 °C (**PFMA_rt**) și (iii)) răcire lentă în cuptor (**PFMA_sc**). Figura 13a prezintă conductivitatea termică a probelor investigate la temperatura camerei și 50°C. Conductivitatea termică a **PFMA_sc** la temperatura camerei are o valoare puțin mai mare (0,156 W/mK) decât probele **PFMA_fc** și **PFMA_rt** (0,1267 și 0,1347 W/mK). Cu toate acestea, la T=50 °C, valoarea sa scade ușor, similar cu proba **PFMA_fc**. În cazul probei **PFMA_rt**, s-a obținut o creștere a valorii conductibilității termice de aproximativ 33% la T=50°C față de valoarea obținută la temperatura camerei, ceea ce indică faptul că pentru această probă specială cu creșterea temperaturii s-au format căi de conducție termică. în structura eșantionului. De asemenea, in cazul **PFMA_sc**, polimerul cu un procent mai mare de cristalinitate in structura, conductivitatea termica variaza usor si aproape imperceptibil cu temperatura. Prin urmare, putem concluziona că conductivitatea termică a polimerului este stabilă până la o temperatură de 50°C. O creștere a valorii λ se poate datora alinierii și aranjamentului lanțului crescut în interiorul matricei la creșterea temperaturii

datorită eliberării tensiunii interne acumulate cauzate de răcirea neomogenă a volumului probei în timpul preparării.

Totuși, pentru a înțelege mai bine rezultatele obținute, s-au făcut măsurători de difuzivitate termică (Figura 3b) pe aceleași probe. Difusivitatea termică descrie cât de bine poate un material să împrăștie căldura, luând în considerare atât cât de repede poate fi condusă căldura (λ), cât și cât de repede se poate schimba temperatura atunci când materialul este încălzit (capacitatea de căldură). În general, în faza amorfă cu creșterea temperaturii, mișcarea lanțurilor moleculare reduce considerabil calea liberă medie a fononului și, astfel, difuzivitatea termică. În schimb, în regiunile cu cristalinitate mai mare, calea liberă medie crește distinct. Adică, cristalinitatea mărită are ca rezultat valori mai mari ale difuzivitatii termice. După cum se arată în Figura 3b, s-au găsit diferențe semnificative între cele trei eșantioane. Valorile **PFMA_fc** și **PFMA_sc** le depășesc pe cele ale **PFMA_rt** la ambele temperaturi investigate. În timp ce creșterea temperaturii are ca rezultat o scădere așteptată a difuzivității termice în primele cazuri, se observă o creștere în cazul **PFMA_rt**. Acest fapt contează din nou pentru o creștere a cristalinității **PFMA_rt**. cu temperaturi în creștere. Astfel, pe baza acestor rezultate experimentale, se poate argumenta că, la temperatura camerei, proba **PFMA_sc** are o structură mai cristalină decât probele **PFMA_fc** și, respectiv, **PFMA_rt**.

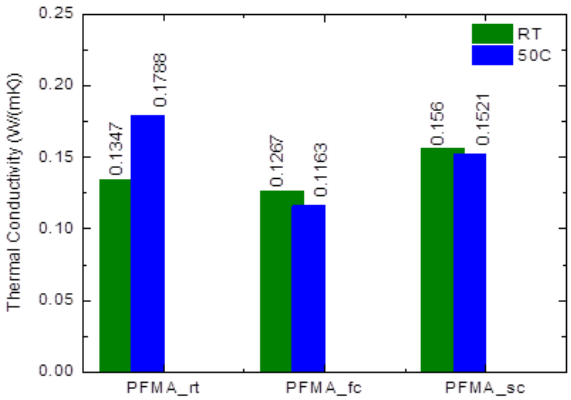


Figura 3a. Valorile λ ale probelor **PFMA**

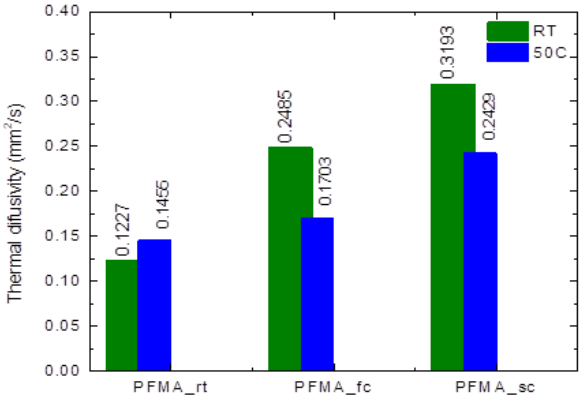


Figura 3b. Valorile α ale probelor **PFMA**

O altă caracteristică a acestui nou polimer sintetizat în cadrul acestui proiect este hidrofobicitatea. Este bine cunoscut faptul că polimerii fluoruraţi se caracterizează prin energie de suprafață scăzută, ceea ce demonstrează că polimerii fluoruraţi sunt materiale eficiente și disponibile pentru reducerea energiei de suprafață și creșterea anti-umectabilității suprafeței materialelor. Cea mai simplă metodă cantitativă de a caracteriza gradul de hidrofobic al materialului de suprafață este prin măsurarea unghiului de contact format între o picătură de apă și suprafața materialului investigat. Pentru a determina unghiul de contact, forma meniscului picăturii de apă a fost analizată utilizând un sistem de iluminare adecvat și o cameră foto. În funcție de unghiul de contact al picăturilor de apă, materialul este clasificat fie ca: hidrofil (Θ < 90°), hidrofob (90°< Θ < 150°) sau superhidrofob (Θ > 150°). Structura **PFMA** conține acid carboxilic hidrofil și grupări hidroxil și fragmente fluorofenil hidrofobe. Grupările hidrofile ale polimerului permit ancorarea la o suprafață de sticlă lamelă, formând o peliculă uniformă. Prin adăugarea unei picături pe suprafața polimerului (Figura 4), s-

a observat un unghi de contact de 111,7±0,3 grade după contactul imediat dintre picătura de apă și suprafața polimerului. Forma picăturii de apă și, astfel, unghiul de contact rămâne constantă pentru o lungă perioadă de timp, luând în considerare un polimer hidrofob.

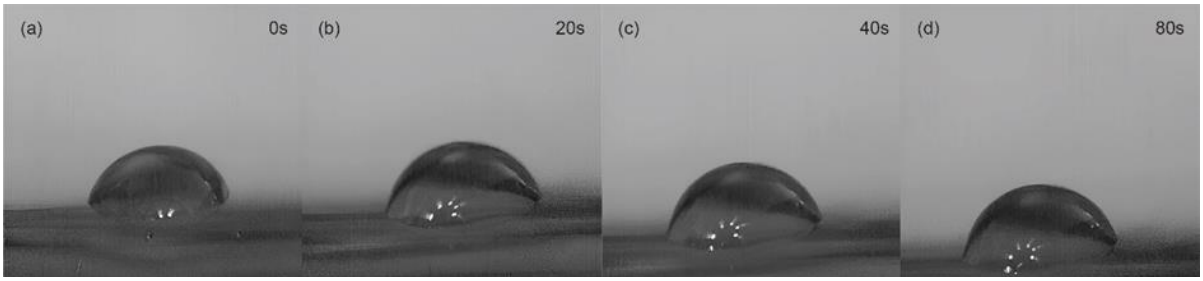


Figura 4. Imagine succesivă care arată stabilitatea picăturii de apă pe suprafața lui **PFMA_140_6h** în timp 0 s cu a Θ=111,7±3º (a), 20 s cu a Θ=109,4±3º (b), 40 s cu a Θ=107,9±3º (c) și 80 s cu a Θ=105,3±3º (d), fără răspândire.

Folosirea celor trei polimeri ca şi dopanţi ai structurii **PPy** este de asemenea un rezultat seminificativ care a dius la obţinerea de copolimeri cu conductivitate termic şi electrică mare. Sa observat că λ nu este influenţată întotdeauna de catitatea de polimer dopant adăugat. Pentru obţinerea materialelor polimerice dopate a fost utilizată metoda chimică oxidativă de polimerizare a monomerului pirolic (**Py**) în prezența unui agent dopant, în cazul nostru polimerii **PBAAA**, **PTA** si **PTGA** (schema 13) și a unui agent de oxidare, persulfat de amoniu (**APS**), reacția fiind efectuată în mediu apos, la temperatura camerei, conform unei metode clasice de polimerizare modificate. Pentru fiecare polimer dopant **PBAAA**, **PTA** respectiv **PTGA**, au fost considerate trei grade diferite de dopare, definite ca și raportul masic între masa de monomer pirolic și masa de polimer dopant (wt % Monomer **Py** : Polimer dopant). Într-o reacţie tipică de polimerizare o cantitate cunoscută de polimer dopant (PTA, PBA,PTG) (conform Tabelului de mai jos) a fost dizolvat în apă prin ultrasonare și/sau agitare magnetică la temperatura de 50°C, până la solubilizarea completă a polimerului.

Proba	Cantitate Py (g)	polimer dopant	Cantitate polimer dopant (g)	Raport (wt %) Py:Polimer dopant	oxidant (g)
PPY 0	0.77	-	-	-	0,52
PTA-PPY- 2	0,77	PTA	0,77	1	0,52
PTA-PPY- 3	0,77	PTA	1,54	0,5	0,52
PTA-PPY- 4	0,77	PTA	0,51	1,5	0,52
PBA-PPY-3	0,77	PBAAA	0,77	1	0,52
PBA-PPY-4	0,77	PBAAA	1,54	0,5	0,52
PBA-PPY-5	0,77	PBAAA	0,51	1,5	0,52

PTG-PPY- 1	1,54	PTG	1,02	1,5	1,04
PTG-PPY- 2	0,77	PTG	0,77	1	0,52
PTG-PPY- 3	1,03	PTG	2,07	0,5	0,52

În figura 5 avem doar conductivităţile termice măsurate la temperatura camerei (verde) şi la 50°C (albastru) ale copolimerilor de tip bloc ale **PPy** dopat cu **PBAAA** (figura 5a), a **PPy** dopat cu **PPy** (figura 5b) respectiv **PPy** dopat cu **PTGA** (figura 5c).Oricum λ al polipirolului este extrem de mică deci contribuţia de creştere a λ nu vine din ordonarea structurală a polimerilor dopanţi sau a structurii ordonate a **PPy**, această creştere provine de la interacţiunea electrostatică care apare între polimeri **PBAAA**, **PTA** şi **PTGA** şi lanţurile de **PPy**. Această observaţie este extrem de importantă, deoarece de regulă doar ordonarea structurală a lanţurilor polimerice contează, dar se pare că mai sunt şi alte efecte care pot influenţa valoarea λ. Conductivitatea termică în cazul copolimerilor **PTGA** este mai scăzută decât în cazul polimerului pur **PTGA**, dar valoarea λ creşte direct porporţional cu creşterea cantităţii de **PTGA** care dopează lanţurile **PPy**. Oricum influenţa λ nu este foarte mare. În cazul **PTA** efectul este aproape similar doar că în acest caz valoarea λ creşte odată cu scăderea cantităţi de **PTA** care dopează lanţurile **PPy**. Singurul caz de îmbunătăţire a λ pentru polimerii este cel al **PBAAA** care dopează **PPy**. Iar creşterea λ este direct proporţională cu creşterea cantităţi de polimer **PBAAA** ca dopant al lanţurile **PPy**. O altă observaţie în cazul tuturor probelor este faptul că prin măsurarea conductivităţi la 50°C valoarea λ nu se modifică seminificativ, deci sunt copolimeri stabili termic. De asemenea pentru copolimerii **PBAAA-PPy**, **PTA-PPy** şi **PTGA-PPy** au valoarea conductivităţi electrice mai mare decât cea a **PPy** pur. Combinând cele două proprietăţi determinate conductivitate termică respectiv conductivitate electrică, în acest caz al **PPy** dopat cu cei trei polimeri putem afirma că materialele rezultate îşi pot găsii aplicabilitate practică în industria electronică.

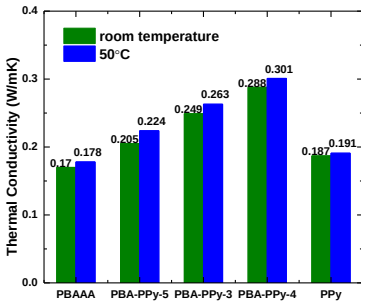


Fig. 5a. Conductiviateta termică a copolimerilor cu structură bloc **PBAAA** şi **PPy.**

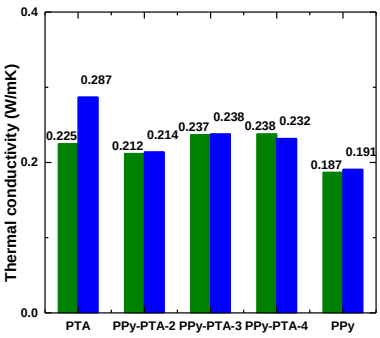


Fig. 5b. Conductiviateta termică a copolimerilor cu structură bloc **PTA** şi **PPy.**

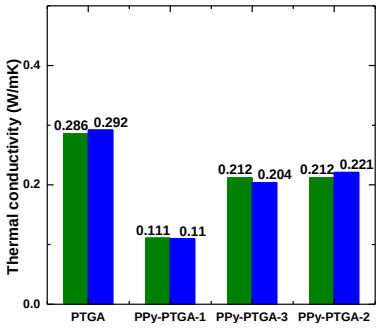


Fig. 5c. Conductiviateta termică a copolimerilor cu structură bloc **PTGA** şi **PPy.**

Deşi rezultatele legate de conductivitatea termică a polimerilor obţinute folosind-ui ca dopanţi pentru **PPy** nu au fost foarte atrăgătoare, în acest caz conductivitatea electrică a dat rezultate mult mai bune, din acest motiv cu toate datele ştiinţifice coagulate pentru cei trei polimeri am reuşit pregătirea unui nou manuscris.

Copolimerul cu structură aleatorie **PTA-*ran*-PLA** a fost sintetizat prin reacţia de esterificare dintre unităţile monomerice ale acidului lactic (**LA**) şi acidului tartaric (**TA**) iar copolimerul cu structură bloc **PTA-*b*-PMA** a fost obţinut prin reacţia de esterificarea dintre grupările carboxil şi hidroxil ale **PTA** respectiv **PMA**. Ambele reacţii de esterificare au loc la temperatură ridicată dar fără utilizarea solvenţilor sau a catalizatorilor. Conductivitatea şi difuzivitatea termică măsurată la temperatura camerei şi la 50 ºC ale celor două tipuri de copolimeri menţionaţi anterior în comparaţie cu polimerul pur PTA a cărui conductivitate termică am urmărit să o îmbunătăţim. O creştere majoră de aproape 80% a conductivităţii termice se observă în cazul polimerului cu structură bloc **PTA-*b*-PMA**. Deci, teoria conform căreia copolimerii cu structură bloc au o structură mai ordonată este din nou confirmată. În cazul copolimerului cu structură aleatorie **PTA-*ran*-PLA** creşterea nu este atât de seminificativă doar de 20% dar probabil prin optimizarea condiţiilor de copolimerizare creşterea ar putea fi mai mare, apropiându-se de 0,3 W/mK. Însă în ambele cazuri conductivitatea termică nu se modifică seminificativ cu temperatura ceea ce înseamnă o anumită stabilitate termică a celor doi copolimeri, căldura nu induce modificări ale conductivităţii sau difuzivităţii termice.

În cazul copolimerului cu structură aleatorie obţinut între **PBAAA** şi **PMA** **PBAAA-*ran*-PMA** are conductivitatea termică cu 98% mai mare decât cea a **PBAAA** iar conductivitatea copolimerului cu strucutură bloc **PBAAA-*b*-PMA** este de 147% mai mare decât cea a polimerului de plecare **PBAAA**. De asemenea, copolimerul cu structură bloc aşa cum era de aşteptat are o conductivitate mai mare decât cea a copolimerului cu structură aleatorie, conductivitatea mai mare fiind datorată structurii mult mai ordonate în cazul formării copolimerului bloc unde lanţurile polimerice sintetizate anterior se autoasamblează. Pentru **PTGA**, **PTGA-*ran*-PMA** şi **PTGA-*b*-PLA** conductivitatea termică şi difuzivitatea a fost determinată în comparaţie cu polimerul folosit ca referinţă **PTGA**, la temperatura camerei şi la 50ºC. Valoarea conductivităţii termice în cazul ambilor copolimeri creşte dar nu foarte seminificativ, oricum o valoare a conductivităţii termice mai mare de 0.3 W/mK este considerată mare pentru un polimer. De asemenea în cazul copolimerului bloc **PTGA-*b*-PLA** valoarea conductivităţii termice la temperatura camerei (λ = 0.383 W/mK) este mai mare decât cea a copolimerului cu structură aleatorie **PTGA-*ran*-PMA** (λ = 0.344 W/mK). Atât valoarea conductivităţii termice cât și a difuzivităţii termice a copolimerilor finali au fost mai mari decât valorile obţinute pentru **PTGA**. O altă observaţie care trebuie menţionată este faptul că odată cu creşterea temperaturi, conductivitatea termică a copolimerilor nu este influenţată foarte mult, deci structura şi proprietatea de conductivitate termică a acestora este stabilă şi la creşterea temperaturi. O diferenţă foarte mare între difuzivitatea polimerului pur şi a copolimerului cu structură aleatorie

şi copolimerul cu structură bloc. În cazul **PTGA-*b*-PLA** valoarea difuzivităţi creşte de 10 ori, ceea ce indică un transport foarte bun de căldură a copolimerului.

Un alt rezultat important obţinut în cadrul acestei etape, pe care dorim sa-l menţionam este valoarea surprinzător de mare a conductivităţii şi difuzivităţi termice obţinută la temperatura camerei în cazul **PMA**. Deşi este un polimer extrem de dezbătut în articolele ştiinţifice nu am găsit nici un articol unde să se discute conductivitatea lui termică. Valoriile obţinute pentru **PMA** sintetizat prin procesul de poliondensare termică, deci un protocol de sinteză în care nu poate fi controlată structura rezultată, valoriile conductivităţii a fost λ=0,818 W/mK fiind una extrem de mare pentru un polimer, iar difuzivitatea termică de 1,54 mm2/s este la fel o valoare extrem de mare pentru un polimer. De asemenea toţi copolimeri sintetizaţi în combinaţie cu acest polimer au ambele valori îmbunătăţite faţă de polimeri puri **PBAAA**, **PTA** sau **PTGA**. Rezultatul legat de conductivitatea **PMA** face subiectul unei publicaţii ştiinţifice care este în pregătire, după ce acesta va fi analizat structural mult mai profund.

Director Proiect,
Nan Alexandrina