Școala de Studii Avansate a Academiei Române
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni Iași
Domeniul CHIMIE

POLIMERI HIPERRAMIFICAȚI PENTRU APLICAȚII ELECTRONICE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:
Dr. Habil. Mariana-Dana DĂMĂCEANU

Student-doctorand:
Farm. Ioana-Alexandra Călin (căs. TROFIN)

2026

ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 12.11.2026, ora 11^{00}, în Sala de Conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat ***Polimeri hiperramificați pentru aplicații electronice***, autor farm. Ioana-Alexanra TROFIN, în vederea acordării titlului științific de doctor.

Componența comisiei:
Președinte:

CSI Dr. Valeria HARABAGIU
Director al Institutului de Chimie Macromoleculară

Conducător științific:

CSI Dr. Habil. Mariana-Dana DĂMĂCEANU
Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni Iaşi

Referenți:

Prof. Dr. Constantin CIOCĂNEL
Northern Arizona University
Department of Mechanical Engineering

Conf. Univ. Dr. Aurelian ROTARU
Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava
Prorector cu activitate științifică

CSI Dr. Habil. Sergiu COȘERI
Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni
Membru corespondent al Academiei Române

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea studiilor de doctorat pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă transmitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica aprecierile și observațiile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Director ICMPP,
CSI Dr. Valeria HARABAGIU

MULȚUMIRI

În primul rând, adresez cele mai sincere mulțumiri și deosebita mea considerație ***Doamnei Dr. Habil. Mariana-Dana Dămăceanu***, în calitate de conducător științific al acestei teze de doctorat. Îi mulțumesc pentru încrederea pe care mi-a acordat-o încă de la început, pentru îndrumarea riguroasă, profesionalismul desăvârșit și răbdarea cu care m-a ghidat pe parcursul anilor de studii doctorale. Sfaturile sale prețioase și standardele academice înalte au fost pilonii esențiali pe care s-a clădit această lucrare.

Mulțumiri deosebite se îndreaptă către comisia de îndrumare: ***Dr. Cătălin Paul Constantin, Dr. Radu-Dan Rusu și Dr. Irina Barzic.*** Le sunt profund recunoscătoare pentru colaborarea excelentă, pentru discuțiile științifice constructive, sprijinul tehnic și moral pe care mi l-au oferit necondiționat în activitatea zilnică din laborator. Experiența și entuziasmul lor au reprezentat o constantă sursă de inspirație și ajutor.

De asemenea, doresc să îmi exprim mulțumirea față de colectivul ***Laboratorului de Polimeri Electroactivi și Plasmochimie***, precum și față de întregul colectiv al ***Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”*** Iași. Atmosfera de lucru caldă, colegialitatea și spiritul de echipă întâlnite aici au creat mediul ideal pentru desfășurarea activităților experimentale și academice.

Alese mulțumiri le adresez stimaților referenți, ***Prof. Dr. Constantin Ciocănel***, ***Conf. Univ. Dr. Aurelian Rotaru*** și ***CS I Dr. Sergiu Coșeri*** pentru analiza tezei de doctorat și pentru efortul de a fi astăzi aici.

Mulțumesc ***Academiei Române*** și ***UEFISCDI*** pentru suportul instituțional acordat. Realizarea acestei cercetări a beneficiat de sprijinul financiar a șapte proiecte de cercetare finanțate de Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării și de Comisia Europeană (HaDEA).

Nemărginită dragoste familiei mele, părinților mei și fratelui meu care au trăit alături de mine fiecare emoție a acestor ani. Mulțumesc pentru suportul moral și financiar. Calde mulțumiri se îndreaptă și către soțul meu, Marin pentru iubirea și sprijinul necondiționat oferite pe tot parcursul stagiului de doctorat. Dedic această teză fiicei mele, Maria.

Vă mulțumesc!

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Listă de abrevieri.....

Introducere..... **1**

PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII..... **4**

CAPITOLUL 1. POLIMERI HIPERRAMIFICAȚI: DE LA CONCEPT LA SINTEZĂ ȘI PROPRIETĂȚI **4**

1.1. Considerații generale..... **4**

1.2. Strategii sintetice **7**

1.2.1. Electropolimerizarea **12**

1.2.2 Policondensarea „clasică”..... **16**

1.2.3 Policondensarea Suzuki **21**

1.3 Modificarea structurală post-polimerizare..... **25**

CAPITOLUL 2. POLIMERI HIPERRAMIFICAȚI: DE LA PROPRIETĂȚI LA APLICAȚII (OPTO)ELECTRONICE..... **27**

2.1. Polimeri hiperramificați cu proprietăți electrocrome..... **29**

2.1.1. Comportamentul electrocrom..... **29**

2.1.2. Polimeri cu structură hiperramificată cu răspuns electrocrom..... **31**

2.2. Polimeri hiperramificați cu proprietăți de stocare a energiei..... **36**

2.2.1. Capacitatea de stocare a energiei: considerații generale, evaluare.... **36**

2.2.2. Polimeri cu structură hiperramificată cu capacitate de stocare a energiei..... **40**

2.3. Polimeri hiperramificați cu proprietăți dielectrice **45**

2.3.1. Comportamentul dielectric: considerații generale, evaluare..... **45**

2.3.2. Polimeri cu structură hiperramificată cu proprietăți dielectrice..... **47**

PARTEA II. CONTRIBUȚII PERSONALE **52**

CAPITOLUL 3. POLIMERI AROMATICI HIPERRAMIFICAȚI OBȚINUȚI PRIN ELECTROPOLIMERIZARE **52**

3.1. Introducere..... **52**

3.2. Macromeri..... **53**

3.2.1. Sinteză. Confirmare structurală..... **53**

3.2.2. Caracteristici optice..... **56**

3.2.3. Proprietăți electrochimice..... **59**

3.3 Polimeri **61**

3.3.1 Electropolimerizarea macromonomerilor. Confirmare structurală **61**

3.3.2. Studiul proprietăților optice ale polimerilor **63**

3.3.3. Proprietăți electrochimice..... **63**

3.3.4. Caracteristici electrocrome **65**

3.3.5. Proprietăți de stocare a energiei..... **68**

3.3.6. Caracteristici morfologice..... **71**

3.4. Prototipuri cu funcții integrate electrocrome și de stocare a energiei..... **73**

3.4.1. Răspunsul electrocrom..... **74**

3.4.2. Capacitatea de stocare a energiei..... **75**
3.5. Concluzii..... **78**
CAPITOLUL 4. POLIIMIDE HIPERRAMIFICATE OBȚINUTE PRIN POLICONDENSARE „CLASICĂ”..... **80**
4.1. Introducere..... **80**
4.2. Sinteza polimerilor și confirmarea structurală..... **81**
4.3. Evaluarea solubilității **85**
4.4. Proprietăți termice **86**
4.5. Caracteristici optice **88**
4.6. Investigarea filmelor de sine stătătoare **92**
4.6.1. Caracteristici de transmitanță **93**
4.6.2. Morfologia filmelor **94**
4.6.3. Capacitatea de umectare **95**
4.6.4. Comportamentul dielectric..... **96**
4.7. Proprietăți electrochimice. Caracteristici electrocrome..... **97**
4.7.1. Voltametrie ciclică..... **97**
4.7.2. Spectroelectrochimie..... **98**
4.8. Detecția iodului din soluție și în stare de vapori..... **99**
4.8.1. Detecția dinamică de vapori de iod **99**
4.8.2. Absorbția iodului din soluție **101**
4.8.3 Desorbția iodului din PI–HB în etanol **105**
4.9. Concluzii **106**
CAPITOLUL 5. POLIARILENE HIPERRAMIFICATE PE BAZĂ DE TRIFENILAMINĂ, TIOFEN ȘI FLUOREN OBȚINUTE PRIN POLICONDENSARE SUZUKI..... **108**
5.1. Context. Obiective..... **108**
5.2. Sinteză. Confirmare structurală **109**
5.3. Solubilitatea și masele moleculare..... **113**
5.4. Morfologia filmelor..... **114**
5.5. Proprietăți termice..... **116**
5.6. Caracteristicile optice **117**
5.7. Comportamentul electrochimic **121**
5.8. Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică **124**
5.9. Capacitatea de stocare a energiei **126**
5.10. Caracteristici electrocrome..... **130**
5.11. Evaluarea performanțelor electrocrome și de stocare a energiei în prototipuri **132**
5.11.1. Performanțele electrocrome **133**
5.11.2. Capacitatea de stocare a energiei..... **135**
5.12. Concluzii..... **138**
CAPITOLUL 6. POLIMERI AROMATICI CONJUGAȚI CONȚINÂND UNITĂȚI DE PROPILENDIOXITIOFEN CU STRUCTURĂ HIPERRAMIFICATĂ **140**

6.1. Introducere **140**
6.2. Sinteză. Confirmare structurală **141**
6.3. Solubilitatea și masele moleculare **144**
6.4. Morfologia filmelor **146**
6.5. Proprietăți termice **147**
6.6. Proprietăți optice..... **149**
6.7. Comportamentul electrochimic **152**
6.8. Capacitatea de stocare a energiei **156**
6.9. Caracteristici electrocrome **159**
6.10. Evaluarea performanțelor electrocrome și de stocare a energiei în prototipuri **162**
6.11. Concluzii..... **166**
CAPITOLUL 7. PARTEA EXPERIMENTALĂ..... **168**
7.1. Materiale de plecare **168**
7.2. Metode de sinteză ale compușilor investigați **169**
7.2.1. Sinteza 1,3,5-tris(3-amino-9H-carbazol-9-il)benzenului **169**
7.2.2. Sinteza macromonomerilor **171**
7.2.3. Sinteza monomerilor pe bază de tiofen **174**
7.2.4. Sinteza compușilor model **175**
7.2.5. Sinteza polimerilor pe bază de carbazol prin electropolimerizare **176**
7.2.6. Sinteza poliimidelor hiperramificate..... **177**
7.2.7. Sinteza polimerilor hiperramificați pe bază de tiofen..... **178**
7.2.8. Sinteza polimerilor hiperramificați pe bază de ProDOT..... **179**
7.3. Obținerea de acoperiri și filme **180**
7.3.1. Acoperiri..... **180**
7.3.2. Filme de sine stătătoare..... **180**
7.4. Asamblarea prototipurilor..... **181**
7.5. Tehnici de caracterizare..... **181**
7.6. Ecuații matematice **183**
CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE..... **185**
BIBLIOGRAFIE..... **191**
ANEXE **217**
Anexa AT1. Tabele și grafice suplimentare pentru Capitolul 3 al tezei..... **217**
Anexa AT2. Tabele și grafice suplimentare pentru Capitolul 4 al tezei..... **222**
Anexa AT3. Tabele și grafice suplimentare pentru Capitolul 5 al tezei..... **223**
Anexa AT4. Tabele și grafice suplimentare pentru Capitolul 6 al tezei..... **227**
Anexa 1. Diseminarea rezultatelor obținute în perioada de pregătire doctorală..... **228**
Anexa AT6. Articole publicate în perioada de pregătire doctorală .....

Listă de abrevieri (selectiv)

Abreviere	Semnificație
6FDA	dianhidrida 4,4’-(hexafluoroizopropiliden) diftalică
ACN	acetonitril
ATG	analiză termogravimetrică
CBZ	carbazol
CE	eficiența colorației
CV	voltametrie ciclică
DPV	voltametrie cu impuls diferențial
DSC	calorimetrie diferențială de scanare
EC	electrocrom
EDOT	3,4-etilendioxitiofen
EPZ	electropolimerizare
ESSW	fereastră inteligentă
Fl	fluoren
FTIR	spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
GCD	încărcare–descărcare galvanostatică
HR	hiperramificat / hiperramificată
ICT	transfer intramolecular de sarcină
IDT	temperatură inițială de descompunere
ITO	oxid de indiu dopat cu staniu
NIR	infraroșu apropiat
NLPFOK	model cinetic neliniar de ordinul I
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilendioxitiofen):poli(stirensulfonat)
PHR	polimeri hiperramificați
PI	poliimidă
PI–HR	poliimidă hiperramificată
PL	fotoluminescență
ProDOT	3,4-propilendioxitiofen
RMN	rezonanță magnetică nucleară
SEC	spectroelectrochimie
SEM	microscopie electronică de baleiaj
TBAP	perclorat de tetrabutilamoniu
TCBZ	1,3,5-tris(3-amino-9H-carbazol-9-il)benzen
Th	tiofen
TPA	trifenilamină
UV–Vis	ultraviolet–vizibil

INTRODUCERE

Dezvoltarea continuă a tehnologiei, industriei și inteligenței artificiale din ultimele decenii a condus rapid la necesitatea de introducere pe piață a unor noi materiale polimere care să furnizeze o serie de soluții inovatoare pentru aplicații de înaltă tehnologie. Motivată de cerințele tot mai complexe, comunitatea academică a abordat noi strategii sintetice care să permită integrarea materialelor polimere în dispozitive cu funcții multiple, aliniate cerințelor din electronica flexibilă, stocarea de energie sau dispozitive optoelectronice avansate. Printre aceste materiale, polimerii hiperramificați (PHR) au generat un interes deosebit datorită arhitecturii lor unice și versatilității structurale, precum și proprietăților distincte care îi recomandă pentru astfel de aplicații. Principala motivație în alegerea acestor arhitecturi este dată de prezența ramificațiilor multiple, numărul ridicat de grupări funcționale disponibile, distribuția largă a maselor moleculare, precum și de volumele intra- și intermoleculare mari create, care le oferă un potențial aplicativ semnificativ, motiv pentru care au reprezentat premisele alegerii acestui subiect pentru prezenta teză de doctorat.

Utilizarea PHR în aplicații electronice este fundamentată pe înțelegerea profundă a proceselor de sinteză a acestora, precum policondensarea clasică, policondensarea catalizată de compuși organometalici sau electropolimerizarea (EPZ), care permit obținerea acestor polimeri cu un control riguros al structurii și proprietăților. Versatilitatea metodelor sintetice și adaptarea lor la cerințele din practică permit obținerea unor polimeri cu o arhitectură tridimensională impresionantă și un număr mare de grupări funcționale active. Acestea se caracterizează printr-o stabilitate structurală superioară, esențială pentru performanțele vizate în domeniul (opto)electronicii.

Studiul arhitecturilor înalt ramificate în domeniul aplicațiilor (opto)electronice se aliniază atât cu tendințele internaționale în domeniul materialelor avansate, cât și cu prioritățile naționale în domeniul cercetării științifice aplicate, în concordanță cu cerințele și dinamica rapidă de dezvoltare a tehnologiei și inteligenței artificiale. PHR pot fi obținuți prin metode de sinteză avansate, care să permită obținerea de polimeri în condiții prietenoase mediului, fără reacții secundare, defecte și fără etape multiple de sinteză.

Plecând de la aceste considerente, prezenta teză de doctorat a fost construită pe următoarele obiective principale: (i) aplicarea diferitelor metode pentru sinteza PHR, urmărind avantajele și dezavantajele fiecăreia dintre acestea asupra structurii și proprietăților obținute; (ii) evaluarea impactului diferitelor elemente structurale ale arhitecturilor macromoleculare sintetizate, ca densitatea punctelor de ramificare, compoziția structurală, gradul de conjugare asupra proprietăților morfologice, optice, termice și electrochimice ale materialelor; (iii) evaluarea potențialului aplicativ al polimerilor obținuți ca straturi active în prototipuri cu funcție dual – electrocromă și de stocare a energiei, precum și ca materiale dielectrice sau senzori pentru detecția de compuși volatili; (iv) compararea performanțelor materialelor pe bază de PHR în aplicații electronice cu cele ale altor tipuri de polimeri, în special cu structură liniară.

Teza de față are la bază numeroase abordări experimentale și teoretice inovative, pornind de la sinteza și caracterizarea structurală a monomerilor și polimerilor prin tehnici spectroscopice (RMN, FTIR), analiză morfologică a filmelor prin microscopie (SEM, AFM) și a proprietăților optice (absorbție UV–Vis, PL), la teste avansate de electrochimie pentru evaluarea domeniului optim de potențial, a stabilității efectului electrocrom și a capacității de stocare a energiei atât în sistem de trei electrozi, cât și sub formă de prototip miniaturizat. Totodată, s-a evaluat stabilitatea termică, un parametru esențial pentru polimerii integrați în dispozitive cu funcționalitate de lungă durată.

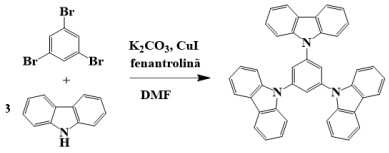
Teza este structurată **în două părți principale**, organizate **în opt capitole**. **Prima parte** include **două capitole** și prezintă o analiză a datelor din literatură privind PHR, de la concept și sinteză până la proprietăți și aplicații. **A doua parte a tezei** cuprinde **șase capitole** în care sunt prezentate contribuțiile proprii aduse la dezvoltarea domeniului. **Capitolul 3** prezintă o serie de trei PHR obținuți prin electropolimerizarea unor macromeri pe bază de carbazol, pentru care s-a evidențiat relația dintre performanța electrocromă (EC) și de stocare a energiei și elementele structurale, precum natura conjugată/neconjugată a catenei, numărul și tipul unităților electroactive. **Capitolul 4** abordează o serie de cinci poliimide hiperramificate (PI–HR) obținute prin policondensare „clasică” pentru care s-a variat raportul molar al monomerilor în scopul studierii impactului compoziției acestora asupra comportamentului dielectric, electrocrom și a capacității de a detecta iod. **Capitolul 5** și **capitolul 6** fac subiectul a două serii de PHR pe bază de tiofen (Th) și propilendioxitiofen (ProDOT) obținuți prin policondensare Suzuki, pentru care s-a variat densitatea centrelor de ramificare, cu obținerea de polimeri cu morfologii, proprietăți optice și electrochimice modulate de structura chimică, cu impact asupra performanței ca materiale de electrod în ferestre electrocrome și capacitive destinate utilizării în electronica flexibilă. Teza continuă cu **Capitolul 7**, care prezintă partea experimentală, și se încheie cu **Capitolul 8**, în care se trasează principalele concluzii asupra cercetărilor efectuate. Natura inter- și transdisciplinară a studiului din cadrul tezei de față a urmărit o abordare liniară, integrând studii de chimie și fizica materialelor polimere cu studii de optoelectronică și inginerie energetică, esențiale pentru inovarea tehnologică.

CAPITOLUL 3. POLIMERI AROMATICI HIPERRAMIFICAȚI OBȚINUȚI PRIN ELECTROPOLIMERIZARE

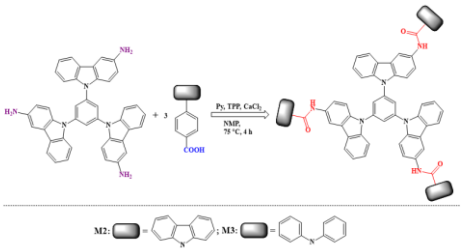
Obiectivul principal al studiului de față a vizat sintetiza, caracterizarea și evaluarea potențialului aplicativ al unei serii de PHR pe bază de carbazol, cu structură heteroaromatică conjugată sau parțial conjugată (cu legături de tip amidă). Polimerii au fost obținuți prin electropolimerizarea unor macromeri cu unități de carbazol și trifenilamină, caracterizați din punct de vedere structural și fizico-chimic și utilizați ulterior drept materiale de electrod în prototipul unui dispozitiv electrocrom cu funcție integrată de stocare a energiei. Astfel, prin acest studiu se certifică utilitatea practică a polimerilor obținuți și se deschide calea spre creșterea nivelului de maturitate tehnologică (Rusu et al.,2026).

Arhitecturile polimere care fac subiectul acestui capitol de teză au fost obținute direct pe un substrat conductor, plecând de la trei macromeri electroactivi cu structură complet conjugată (**M1**) sau parțial conjugată, cu unități amidice (**M2-M3**), care au fost supuși reacției de electropolimerizare (EPZ).

M1, un compus complet conjugat având trei brațe de carbazol (CBZ) atașate direct de un nucleu central benzenic 1,3,5-trisubstituit a fost sintetizat prin reacția de cuplare Ullmann (Schema 3.1). **M2** și **M3** cu o structură parțial conjugată, în care unitățile terminale de CBZ (**M2**) sau trifenilamină (TPA, **M3**) au fost conectate de nucleul central triaminic prin legături de tip amidă, s-au obținut prin reacția de condensare Yamazaki-Higashi (Schema 3.3).



Schema 3.1. Sinteza macromonomerului **M1**



Schema 3.3. Calea de sinteză a macromonomerilor amidici **M2** și **M3**.

Confirmarea structurală a **M1-M3** s-a realizat prin spectroscopie RMN (^{1}H, ^{13}C, COSY, HSQC, HMBC) și FTIR. În spectrele ^{1}H RMN, protonii aromatici ai **M1** au fost evidențiați prin semnalele din intervalul 8,23-7,35 ppm, precum și de singletul de la 8 ppm, care confirmă atașarea unităților de CBZ la 1,3,5-tribrombenzen. Pentru ceilalți doi macromonomeri, legăturile amidice au fost identificate prin prezența singletului de la 10,62 ppm (**M2**) și 10,24 ppm (**M3**). Spectroscopia FTIR a evidențiat

benzile specifice Amidă I (C=O) la 1657–1655 cm^{-1} și Amidă II (N–H) la 1539–1532 cm^{-1}.

Studiile de absorbție UV-Vis a macromonomerilor au evidențiat prezența benzilor caracteristice tranzițiilor π–π* (291–294 nm) din inelele aromatice individuale și/sau segmentele conjugate ale macromonomerilor și tranzițiilor n–π* (299 - 328 nm) caracteristice CBZ / TPA prezente pe capetele terminale ale **M2** / **M3**. La lungimi de undă mai mari au fost identificate tranziții n–π*corespunzătoare unității de carbazol, cu amprentă caracteristică vibrațională mai evidentă în cazul **M1** datorită cuplării stărilor electronice cu unele moduri vibraționale specifice. Pentru **M2** și **M3**, prezența grupărilor amidice acceptoare de electroni alături de unitățile donoare de tip CBZ/TPA au determinat apariția unei benzi de transfer intramolecular de sarcină (ICT) cu maxime la 338 și 357 nm.

Pentru elucidarea comportamentului redox, s-au efectuat studii de voltametrie ciclică (CV) înregistrate în fereastra de potențial 0–1,5 V la o viteză de scanare de 100 $mV \cdot s^{-1}$. Figura 3.5 ilustrează diagramele CV obținute în timpul procesului de electropolimerizare (EPZ) a macromonomerilor și indică principalele procese redox ale **M1** și **M2**. Pentru aceștia, s-a înregistrat un singur maxim de oxidare la 1,41 V caracteristic unităților de CBZ, în timp ce **M3** a prezentat două maxime la 1,11 V (oxidare TPA) și 1,29 V (oxidare CBZ). Când potențialul a fost adus la 0, toți compușii au evidențiat două maxime de reducere.

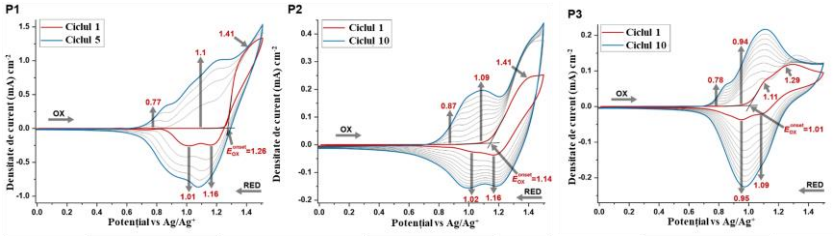


Figura 3.5. Voltamogramele obținute la EPZ macromonomerilor **M1**−**M3** în timpul a 5 (**M1**) sau 10 cicluri (**M2 și M3)** de baleiere a potențialului între 0 și 1,5 V la o viteză de scanare de 100 $mV \cdot s^{-1}$ în TBAP/DCE.

Electrosinteza polimerilor **P1**−**P3** este dovedită de apariția și intensificarea a două maxime de oxidare în intervalul 0,77-0,87 V, și respectiv, 0,94-1,1. Amplitudinea acestor două cupluri redox a crescut pe parcursul mai multor cicluri CV, odată cu deplasarea la valori mai mari a potențialelor maxime, ceea ce indică depunerea electrochimică de filme subțiri pe suprafața electrodului.

Structura chimică propusă pentru compușii macromoleculari astfel obținuți este prezentată în Figura 3.6. Confirmarea structurală s-a realizat prin spectre FTIR care au evidențiat benzi de absorbție mai largi caracteristice structurilor polimere, dar similare macromonomerilor de plecare și cu toate semnalele caracteristice unităților constituente. Pentru **P2** și **P3** s-au observat benzi de absorbție caracteristice

legăturilor amidice în intervalul 1658-1653 cm^{-1} (vibrația de alungire a legăturii C=O, amida I).

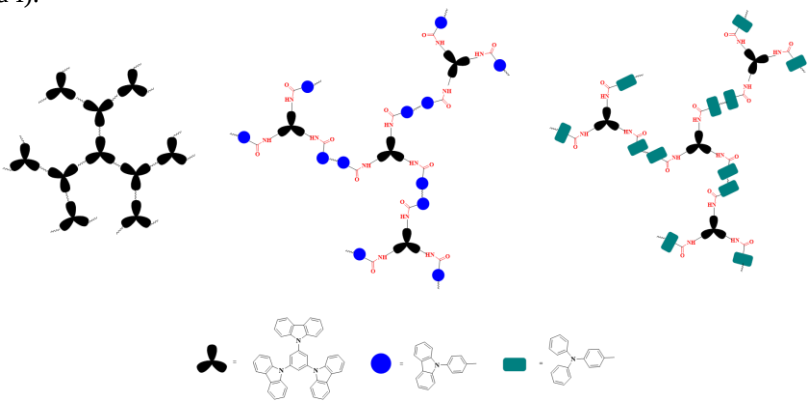


Figura 3.6. Reprezentare grafică a structurilor propuse pentru polimerii **P1–P3** obținuți prin EPZ.

Comportamentul electrochimic și activitatea redox a polimerilor au fost investigate prin studii de CV, utilizând un sistem cu trei electrozi și un suport electrolit compus din DCE și TBAP. Figura 3.9 ilustrează diagramele CV ale filmelor polimere obținute în domeniul de potențial 0−1,3 V, la o viteză de scanare de 100 $mV \cdot s^{-1}$. Toți polimerii au prezentat un cuplu redox între 1,12 și 1,28 V caracteristic procesului de oxidare, respectiv între 0,81 și 1,21 V pentru procesul de reducere. Principalele maxime observate în regiunea anodică apar ca urmare a unor procese cumulative în timpul oxidării, fie prin cedarea unui singur electron cu generarea de cationi radicalici urmat de un al doilea proces de oxidare cu generarea de specii dicationice de tipul biscarbazol (pentru **P1** și segmentul acid din **P2**), fie prin oxidarea TPA în cazul **P3**).

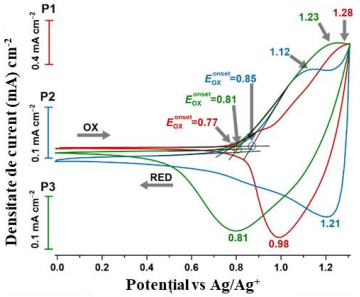


Figura 3.9. Curbele CV ale polimerilor **P1–P3** obținuți prin EPZ

La baleierea potențialului pe domeniul anodic în sistemul cu trei electrozi s-a observat modificarea culorii, ceea ce a determinat efectuarea de experimente avansate pentru a evalua performanțele electrocrome ala acestor polimeri. Modificările spectrale și de culoare obținute (**P1** și **P2** virează spre verde, **P3** virează spre turcoaz) sunt ilustrate în Figura 3.12, rezultatele obținute evidențiind următoarele:

- **P3** a înregistrat cel mai mare contrast optic (Δ%T = 66,9% la 718 nm) și cea mai mare eficiență de colorare (CE = 137 $cm^2 \cdot C^{-1}$), având o retenție excelentă a contrastului (scădere de doar ~6% după 100 cicluri) datorită efectului de stabilizare al grupărilor amidice.

- **P1** a prezentat cei mai rapizi timpi de răspuns ($t_{colorare}$ = 0,78 s/$t_{decolorare}$ = 1,83 s).

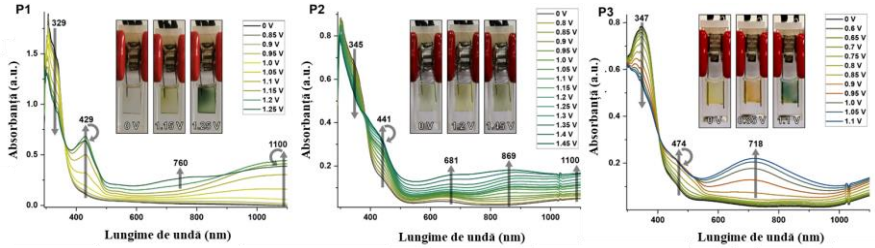
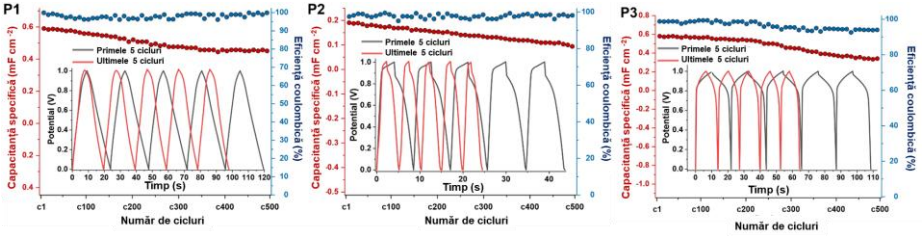


Figura 3.12. Curbele SEC ale filmelor **P1**–**P3** electrodepuse și modificarea corespunzătoare a culorii (imaginea inserată).

În continuare, pentru a pune în evidență funcționalitatea lor dual, aceste arhitecturi macromoleculare au fost evaluate din punct de vedere al performanțelor de stocare a energiei folosind teste de încărcare/descărcare galvanostatică (GCD) la diferite densități de curent de încărcare (1–100 μA·cm^{-2}). Astfel, **P1** a condus la o capacitanță areală specifică maximă de 5,62 mF·cm^{-2} la 1 μA·cm^{-2}, o valoare semnificativ mai mare față de **P2** (1,85 mF·cm^{-2}) și **P3** (2,55 mF·cm^{-2}), cu o densitate de energie de 781,2 μWh·cm^{-2} și o eficiență Coulombică de peste 99%, datorită rețelei sale complet conjugate.

La examinarea stabilității capacității de stocare a energiei în timpul ciclurilor repetate de încărcare/descărcare la 50 μA·cm^{-2}, s-a estimat o scădere a capacitanței de 23,6% (**P1**), 50,8% (**P2**) și 41,2% (**P3**) pe parcursul a 500 de cicluri și o valoare constantă de peste 95% a eficienței Coulombice pentru toți polimerii (Figura 3.15).



Figurii 3.15. Evoluția eficienței Coulombice și a capacitanței pe parcursul a 500 de cicluri de încărcare-descărcare la 50 μA·cm^{-2}.

Având în vedere că **P3** a prezentat cel mai bun echilibru al proprietăților electrochimice evaluate în sistem de trei electrozi, acesta a fost selectat pentru testarea în dispozitive prototip de tip „sandwich” cu funcție dual, electrocromă și capacitivă (Figura 3.18). Au fost asamblate atât dispozitive pe suport rigid, de dimensiuni mici pentru evaluarea performanțelor (Figura 3.18b), cât și de dimensiuni mai mari pentru a demonstra scalabilitatea acestora (Figura 3.18c), atât pe supot rigid, cât și pe suport flexibil (Figura 3.18d). Astfel s-au demonstrat fezabilitatea și versatilitatea tehnică posibile pentru aceste dispozitive.

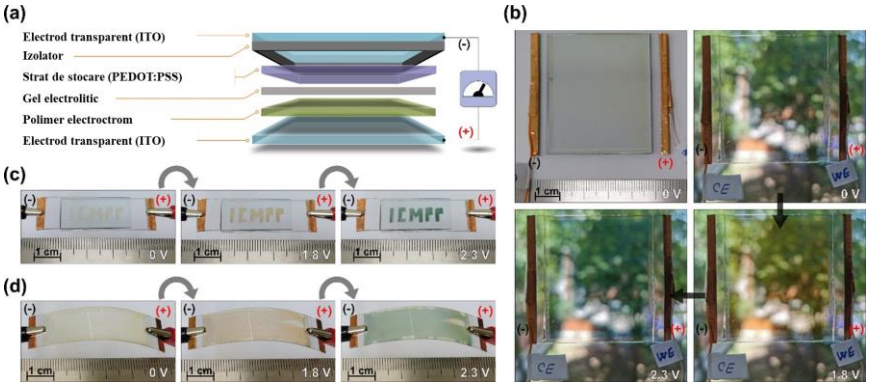


Figura 3.18. Dispozitive prototip pe bază de **P3**: Reprezentare schematică (a); dispozitiv realizat la dimensiuni mari (5×5 cm) (b); dispozitiv model construit pe suport rigid utilizat la măsurători (1×2,5 cm) (c) și dispozitiv model construit pe suport flexibil (1,5×4,5 cm) (demonstrativ) (d).

Modificarea spectrelor de absorbție ale dispozitivului la aplicarea unui potențial electric a fost monitorizată în intervalul 0,0 și 2,3 V, baleiat cu un increment de 100 mV. La atingerea unei tensiuni de 1,8 V, dispozitivul și-a modificat culoarea de la galben deschis la portocaliu, iar ulterior, la 2,3 V, când culoarea a evoluat spre turcoaz. Tranziția completă între formele colorată și decolorată s-a realizat în 0,41 s și, respectiv 3,82 s, conducând la un contrast optic maxim de 31,33% și o eficiență de colorare (EC) de 125 $cm^2 \cdot C^{-1}$. Pe parcursul a 100 de cicluri repetitive, prototipul a prezentat o scădere maximă a densității optice de 25,18%.

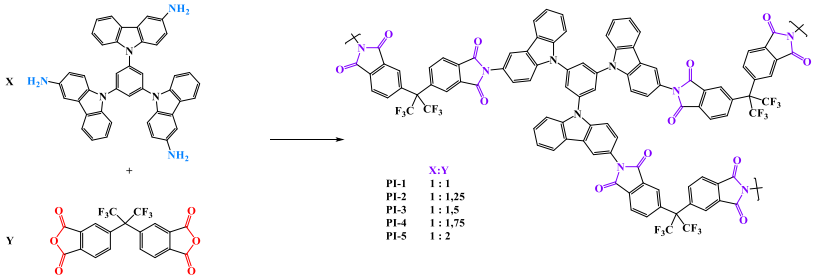
Prototipul funcționează ca un micro-supercondensator hibrid, iar valorile calculate în urma studiilor de GCD au indicat o eficiență Coulombică de 98,2% și o capacitanță de 0,62 $mF \cdot cm^{-2}$ la 10 $\mu A \cdot cm^{-2}$ și 0,46 $mF \cdot cm^{-2}$, la o densitate de curent mult mai mare, de 1000 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Pe baza diagramelor Ragone, densitatea de energie pentru prototipul pe bază de polimer **P3** a fost de 542 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ la densități scăzute de curent. În studiile de stabilitate la cicluri repetate de încărcare/descărcare prototipul a păstrat >92% din capacitate după 150 cicluri GCD și a prezentat o conductivitate de 0,34 $S \cdot cm^{-1}$. În plus, eficiența Coulombică a rămas peste 97%.

În concluzie, rezultatele Capitolului 3 dovedesc că electropolimerizarea directă a macromonomerilor pe bază de carbazol reprezintă o rută sintetică eficientă pentru generarea de filme hiperramificate multifuncționale, ce combină cu succes reversibilitatea răspunsului electrocrom cu o capacitate ridicată de stocare a energiei în prototipuri reale de ferestre inteligente multifuncționale.

CAPITOLUL 4. POLIIMIDE HIPERRAMIFICATE OBȚINUTE PRIN POLICONDENSARE „CLASICĂ”

Obiectivul principal al studiului prezentat în acest capitol al tezei a constat în sinteza, caracterizarea și evaluarea potențialului aplicativ al unei serii de PI–HR obținute prin combinarea unui fragment donor de electroni pe bază de CBZ cu o unitate voluminoasă, acceptoare de electroni, reprezentată de segmentul imidic derivat din dianhidrida hexafluoroizopropiliden-diftalica (6FDA). O astfel de abordare structurală deschide calea spre dezvoltarea de materiale inteligente, funcționale, capabile să răspundă cerințelor tot mai stringente ale tehnologiilor avansate. În capitolul de față ne-am propus să investigăm în detaliu influența conformației și a compoziției polimerilor asupra proprietăților morfologice, optice, termice și electrochimice, precum și asupra capacității lor de detecție a iodului în stare gazoasă sau în soluție, demonstrând că designul macromolecular este un instrument adecvat pentru a obține o sensibilitate ridicată față de un anumit analit (I.A. Trofin, C.P. Constantin, M.D. Damaceanu, R.D. Rusu, Tuning the properties of hyperbranched polyimides by the gradual modification of the starburst core ratio, manuscris în pregătire).

Sinteza polimerilor din acest capitol s-a bazat pe reacția de policondensare clasică a unui monomer triaminic (A_3, TCBZ, sintetizat în cap. 3) cu un monomer de tip dianhidridă (B_2, 6FDA), luate în cinci rapoarte molare diferite, cu formarea intermediară a unui acid poliamidic precursor. Imidizarea acestuia s-a realizat atât în soluție, conducând la PI–HR sub formă de pudră, cât și în stare solidă, când s-au obținut filme de sine stătătoare. Astfel, au fost obținute cinci PI–HR în care s-a crescut progresiv conținutul de unități 6F prin modificarea raportului molar TCBZ:6FDA: **1:1** (PI-1, cel mai mic număr de unități fluorurate), 1:1,25 (PI-2), 1:1,5 (PI-3, stoechiometric ideal), 1:1,75 (PI-4) și 1:2 (PI-5, cel mai mare număr de unități fluorurate) (Schema 4.1).

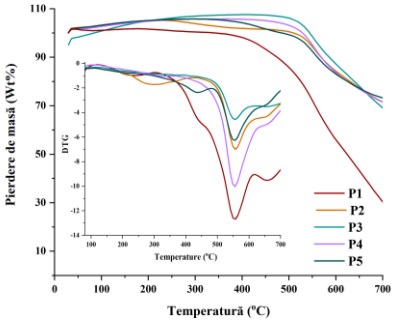


Schema 4.1. Schema de sinteză a PI–HR

Structura chimică acestor cinci PI-HR a fost confirmată prin analiză ^{1}H RMN și FTIR. Spectrele FTIR au dovedit imidizarea completă prin prezența benzilor de la 1783 cm^{-1} (vibrații de alungire asimetrică a legăturii C=O, imidă), 1722 cm^{-1} (vibrații de alungire simetrică a legăturii C=O, imida), 1375 cm^{-1} (vibrații de alungire a

legăturii C-N, imidă) și 721 cm^{-1} (vibrații de deformare a ciclului imidic). În cazul PI-5 a fost identificată banda de la 1858 cm^{-1} (grupări anhidridă terminale), iar în cazul PI-1, banda de la 3395 cm^{-1} (-NH_2 terminal). Studiile EDX au confirmat creșterea treptată a conținutului de fluor (până la 10,1% în PI-5). Din analiza spectrelor RMN s-a observat absența semnalelor caracteristice protonilor grupărilor -NH_2 din structura TCBZ, confirmând astfel cuplarea lor cu unitățile dianhidridă 6FDA în toate cele trei poziții disponibile. La valori ppm mai mari (8,6–8,1 ppm), au fost identificați protonii ciclului imidic proveniți din monomerul 6FDA, în timp ce protonii caracteristici segmentului TCBZ s-au regăsit în intervalul 8,1–7,1 ppm.

Una din proprietățile importante ale poliimidelor este stabilitatea termică a acestora la temperaturi înalte. Astfel, aceasta a fost evaluata prin analiza ATG și DSC, care au evidențiat o stabilitate excepțională a polimerilor investigați, cu temperaturi de descompunere (IDT) de 413 °C pentru PI-1 și de peste 519 °C pentru PI-2–PI-5 (Figura 4.5), fără prezența unei tranziții sticloase (T_g) până la 350 °C.



Polimer	*IDT* (°C)	T_{max} (°C)	W_{800} (%)
PI-1	413	553	10,3
PI-2	523	555	64
PI-3	519	556	45,3
PI-4	519	553	60
PI-5	524	552	70

IDT = temperatura inițială de descompunere;
T_{max} = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere;
W_{800} = reziduul de carbon la 800 °C.

Figura 4.5. Curbele ATG și DTG (figura inserată) ale poliimidelor PI-1 – PI-5 și datele de stabilitate termică ale acestora.

Studiile de spectroscopie de absorbție UV-Vis au indicat prezența a două benzi principale de absorbție, cu maxime între 285–293 nm și 339–341 nm, caracteristice tranzițiilor π–π* și *n*–π*, precum și o absorbție slabă, sub forma unei „cozi", provenită din complexul cu transfer intramolecular de sarcină (ICT).

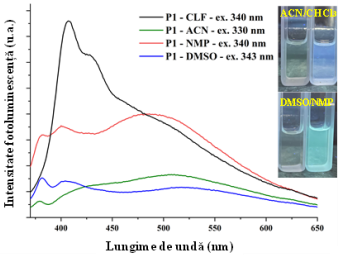


Figura 4.7 (selectiv). Spectrele de emisie ale **PI-1** în solvenți de polarități diferite

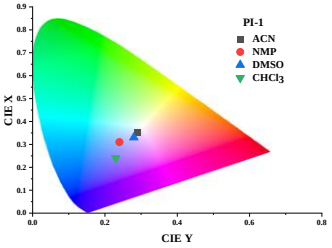


Figura 4.8 (selectiv). Diagrama de cromaticitate ale **PI-1** în solvenți de polarități diferite

La excitare cu 340 nm, s-au obținut benzi de fluorescență suprapuse cu intensități diferite în funcție de solventul utilizat, datorate atât emisiei din stările vibronice excitate ale segmentelor de carbazol (în domeniul albastru), cât și emisiei ICT (în domeniul galben-verde), care conduc la variații importante ale culorii de emisie (Figura 4.7) și poziționarea diferită în diagramele de cromaticitate (Figura 4.8).

Pentru obținerea de filme de sine stătătoare, soluțiile de acid poliamidic au fost prelucrate prin turnare pe plăcuțe de sticlă și supuse procesului de imidizare termică la temperaturi ridicate, aplicând un program care implică atingerea temperaturii de 200 °C pe parcursul a 8 h. Doar polimerii **PI-2**–**PI-5** au condus la filme cu integritate mecanică, în timp ce filmul obținut din PI-1 a fost fragil, casant (Figura 4.13).

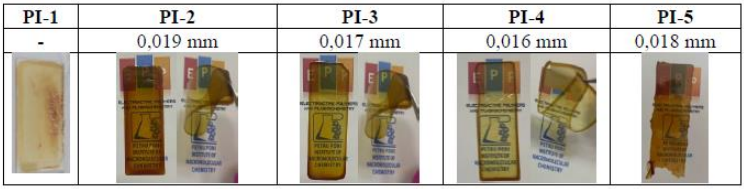


Figura 4.13. Imagini ale filmelor de PI–HR obținute și grosimea lor

Filmele obținute au fost studiate din punct de vedere al proprietăților dielectrice, când s-au obținut valori scăzute ale constantelor dielectrice, respectiv 2,81 (**PI-2**), 2,57 (**PI-3**) și 1,87 (PI-5) la o frecvență de 10^6 Hz, fiind mult mai mici decât cele ale filmului Kapton (~3,2 la 10^6 Hz) (X. Wu, Cai, et al., 2022). Aceste valori au rămas invariabile pe un domeniu larg de frecvență (Figura 4.12a).

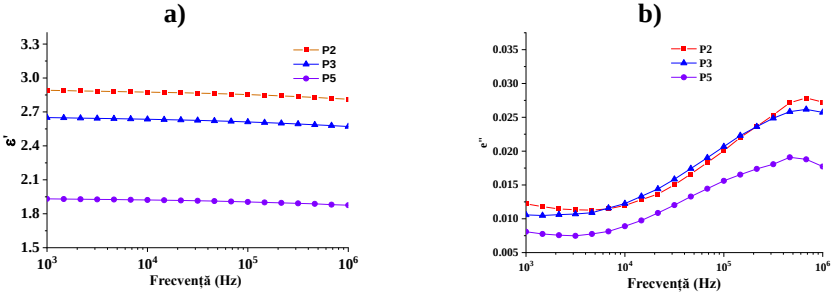


Figura 4.12. Variația constantei dielectrice (a) și a pierderii dielectrice (b) cu frecvența la temperatura camerei pentru PI–HR.

Pentru polimerul **PI-5** s-a înregistrat atât cea mai mică constantă dielectrică (1,87), cât și cea mai mică pierdere dielectrică (0,017) (Figura 4.12b), rezultate care pot fi corelate cu încorporarea celui mai mare număr de unități 6F și volumul liber determinat de geometria moleculară și morfologia distinctă a acestei PI-HR.

Filmele de sine stătătoare au prezentat suprafețe hidrofile, netede sau cu domenii neregulate și microcavități, în funcție de raportul dintre monomeri și

capacitatea de împachetare moleculară. Modul diferit de împachetare și topografia polimerilor a fost confirmat și prin studii de umectabilitate.

Având în vedere proprietățile diferite ale PI-HR sintetizate în aceasta serie, care se bazează în principal pe volumul liber variabil, topologia și modul distinct de împachetare moleculară, a fost studiată capacitatea acestor polimeri de a capta iodul, atât sub formă de acoperiri (detecție de vapori de iod), cât și sub formă de pudră (detecție de iod din soluție). (Tian et al., 2022). Acoperirile de polimeri depuse pe plăcute de cuarț au fost expuse într-o incintă închisă la vapori de I_2, la presiune atmosferică și temperatura de 80 °C, urmând un protocol descris în literatură (Qian et al., 2016). Această expunere a condus la apariția unei benzi de absorbție intense, cu un maxim la 389–403 nm (complex cu transfer de sarcină CBZ-I_2), în spectrele UV-Vis și un viraj corespunzător de culoare de la galben la maro închis, **PI-3** și **PI-4** oferind cel mai rapid și intens răspuns (Figura 4.15). Capacitatea de regenerare a filmelor polimere a fost demonstrată prin desorbție termică la 80 °C, în timp ce reexpunerea la I_2 a condus la rezultate similare primului ciclu de expunere.

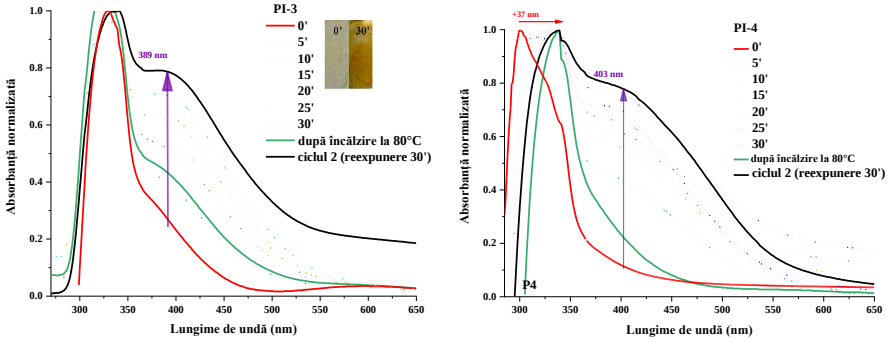


Figura 4.15 (selectiv). Evoluția spectrelor de absorbție UV–Vis ale acoperirilor obținute din **PI–3** si **PI-4** în urma expunerii la vapori de I_2.

Pentru o evaluare cantitativă a capacității de detecție a I_2 de către **PI-1**–**PI-5**, a fost investigat și procesul de sorbție a I_2 din soluție de ciclohexan. Evoluția procesului de sorbție a I_2 a fost monitorizată prin spectroscopie UV-Vis pe parcursul a 24 h, interval în care s-a observat atingerea unui maxim de absorbție care poate fi asociat cu starea de echilibru a sistemului. Pentru a înțelege dinamica procesului de sorbție și a propune un mecanism corespunzător, datele experimentale au fost prelucrate folosind trei expresii cinetice diferite: modelul de ordinul I (Lagergren), modelul de ordinul II (Ho, neliniar) și modelul de difuzie intra-particulă (Elovich). Pentru o modelare matematică riguroasă, s-a utilizat regresia neliniară. Validarea modelelor teoretice s-a realizat prin compararea valorilor coeficientului de determinare (R2) și a funcției erorii procentuale (%SSE) corespunzătoare datelor cinetice obținute experimental. Toți polimerii au atins o capacitate ridicată de adsorbție la echilibru (Qe ~ 160 $mg \cdot g^{-1}$) în 24 h. Calculele matematice au indicat că modelul cinetic de ordinul I

(NLPFOK) descrie cel mai fidel procesul (R^2 = 0,94–0,96), confirmând prezența unui mecanism de chemosorbție pe o suprafață eterogenă.

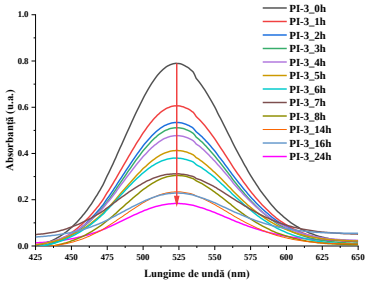


Figura 4.16 (selectiv). Evoluția spectrelor de absorbție UV–Vis ale soluției de I2 în ciclohexan în prezența PI–HR

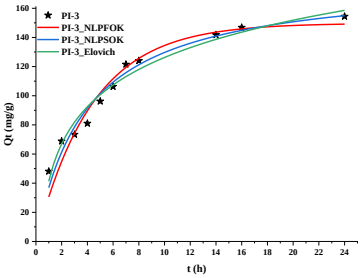


Figura 4.17 (selectiv). Reprezentarea grafică a datelor experimentale *vs.* modele matematice în funcție de timp

Capacitatea de regenerare a pulberilor de PI–HR a fost studiată prin monitorizarea procesului de desorbție a I_2 în etanol anhidru și recuperarea materialului polimeric inițial. Imersarea probelor încărcate în etanol anhidru a condus la eliberarea iodului, proces urmărit spectrofotometric în dinamică pentru două ore. Dintre toți polimerii testați, **PI-3** a prezentat cea mai ridicată valoare a absorbanței (1,78) indicând o capacitate superioară de desorbție. În contrast, **PI-4** și **PI-5** nu au eliberat cantități detectabile de I_2, în timp ce **PI-1** și **PI-2** au prezentat comportamente comparabile, cu o eliberare moderată a I_2. Aceste date validează potențialul polimerului **PI-3** de a fi utilizat în procese ciclice de captare și eliberare a I_2, printr-un mecanism simplu de regenerare, bazat pe desorbție într-un lichid prietenos mediului.

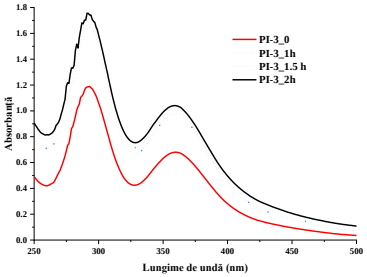




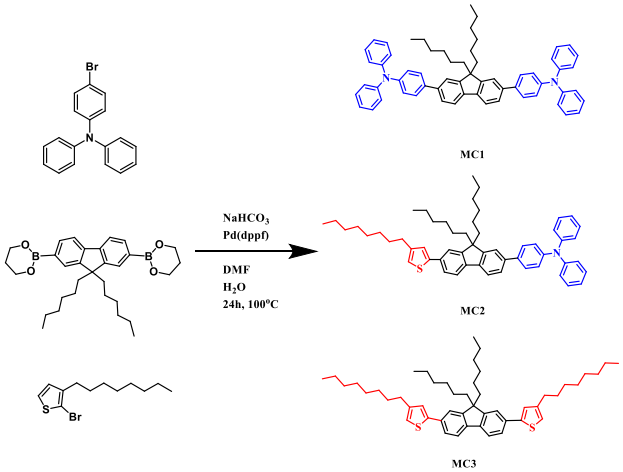
Figura 4.17. Spectrele de absorbție UV-Vis ale PI–HR obținute la desorbția I_2 în etanol

Studiile de față demonstrează că, printr-o strategie structurală simplă, se pot obține materiale multifuncționale pe bază de PI–HR cu proprietăți controlabile în funcție de aplicația vizată, în cazul de față pentru utilizare în senzori.

CAPITOLUL 5. POLIARILENE HIPERRAMIFICATE PE BAZĂ DE TRIFENILAMINĂ, TIOFEN ȘI FLUOREN OBȚINUTE PRIN POLICONDENSARE SUZUKI

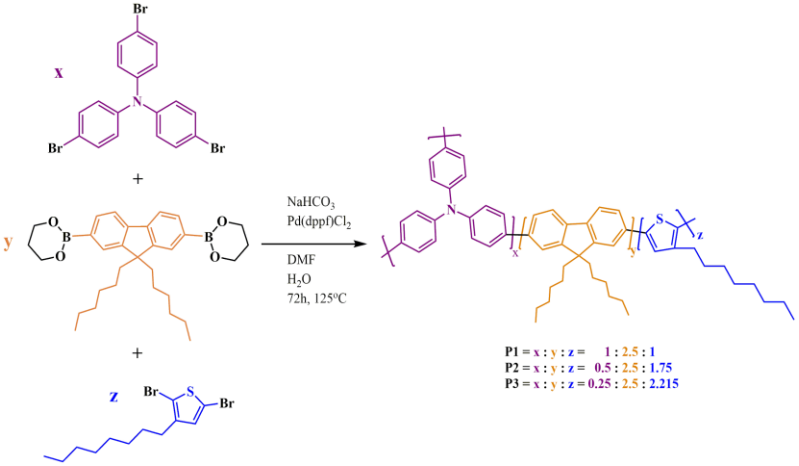
Obiectivul studiului de față a fost acela de a explora noi structuri HR conținând unități electroactive ca tiofen și trifenilamină pentru aplicații electronice (Trofin et al., 2025, Constantin et al., 2025) și de a deschide noi perspective practice pentru acest tip de polimeri cu topologie specifică. Direcția principală de cercetare s-a concentrat asupra conceptului de diluare a punctelor de ramificare prin introducerea sistematică a unor segmente liniare de diferite dimensiuni și a constat în stabilirea de corelații între elementele structurale sau combinațiile lor distincte în cadrul arhitecturii ramificate și o serie de caracteristici, cum ar fi cele termice, optice și electrochimice relevante pentru domeniul aplicativ vizat. Pe baza investigațiilor detaliate ale proprietăților electronice și optice intrinseci ale acestor polimeri cu structura conjugată s-a propus și testat potențialul aplicativ, prin includerea în dispozitive prototip construite atât pe suport rigid, cât și pe suport flexibil, cu funcții duale electrocrome și de stocare a energiei.

Polimerii pe bază de tiofen (Th), fluoren (Fl) și trifenilamină (TPA) dezvoltați în cadrul acestui studiu sunt arhitecturi macromoleculare noi cu structură hiperramificată, motiv pentru care investigarea topologiei și a proprietăților fizico-chimice a constituit o provocare din cauza complexității lor structurale. De aceea s-a apelat la obținerea a trei compuși model cu structuri simplificate, reprezentative pentru segmentele de polimer liniare și hiperramificate, care au permis stabilirea mecanismului de reacție, identificarea structurii macromoleculare multidimensionale, interpretarea proprietăților foto-optice și electrochimice ale polimerilor în corelație cu structura lor chimică. Cei trei compuși model (**MC1**, **MC2**, **MC3**) au fost sintetizați conform Schemei 5.1.



Schema 5.1. Sinteza compușilor model **MC1–MC3**

Sinteza polimerilor HR **PTh1**, **PTh2** și **PTh3** a fost realizată prin reacția de policondensare Suzuki a tris(4-bromfenil)aminei (centru de ramificare) cu esterul bis(pinacolic) al acidului 9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-diboronic și 2,5-dibromo-3-octiltiofen, ca elemente constituente ale segmentelor liniare. S-a recurs la modificarea raportului molar dintre cei trei monomeri, cu scopul de a controla densitatea și distanța dintre punctele de ramificare (Schema 5.2).



Schema 5.2. Reacția de obținere a seriei de PHR pe bază de Th, TPA și Fl

Polimerii sintetizați au fost confirmați structural prin spectroscopie RMN și FTIR cu ajutorul spectrelor corespunzatoare ale compușilor model **MC1-MC3** care simulează segmentele ramificate si liniare din structura polimerilor. Astfel, semnalele din zona aromatică sub formă de multipleți din intervalul 7,83–7,63 ppm și 7,52–7,38 ppm au fost asociate cu protonii unității de Fl, în timp ce protonii unității de TPA au fost evidențiați prin multipletul de la 7,64–7,51 ppm. Spectrele RMN au permis și evaluarea densității de ramificare prin analiza raportului intensității semnalelor provenite de la protonii grupărilor metilenice legate direct de unitățile de Th și Fl. Astfel, s-au identificat rapoartele Th:Fl cu valorile 1:2 (**PTh1**), 1:2.5 (**PTh2**) și, respectiv, 1:3 (**PTh3**), care confirmă legarea monomerilor în rapoartele dorite.

Proprietățile termice ale acestor polimeri evaluate prin analiza ATG și DSC au demonstrat că aceștia prezintă o stabilitate termică bună și îndeplinesc criteriile necesare utilizării lor în dispozitive electronice, valorile temperaturii inițiale de descompunere variind între 339 și 418 °C.

Fracțiile solubile ale acestor polimeri au permis prelucrarea lor sub formă de acoperiri pe diferite suporturi. Micrografiile SEM și AFM (Figura 5.3) au arătat că **PTh1** are o suprafață granulară, aglomerată și înalt poroasă, **PTh2** prezintă o topografie mai uniformă și mai puțin poroasă, în timp ce **PTh3** se caracterizează printr-o suprafață mult mai netedă, cu pori de dimnesiuni reduse, dar denși. Astfel, s-a evidentiat faptul că modificarea densității de ramificare permite controlul morfologiei de suprafață a filmului polimeric.

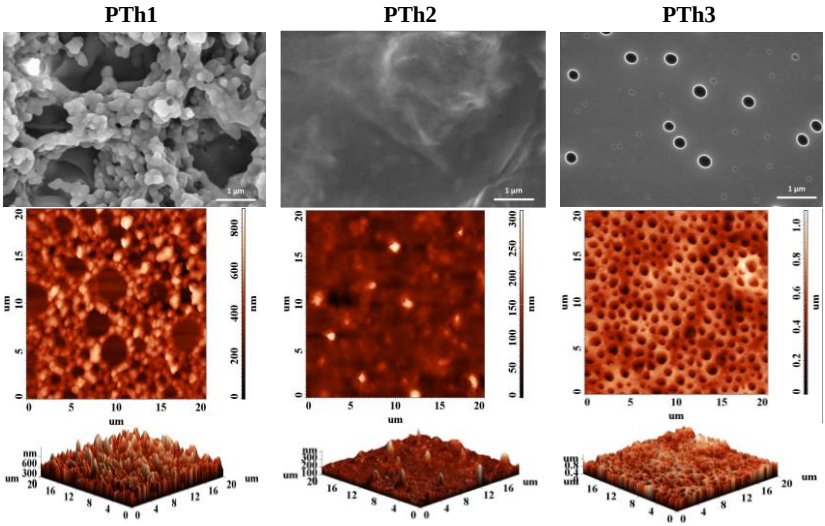


Figura 5.3. Morfologia acoperirilor obținute din soluții de DCM evaluată prin SEM (rândul 1) și AFM (rândul 2: imagini 2D, rândul 3: imagini 3D).

Toți polimerii studiați au prezentat o bandă principală de absorbție cu un maxim la aproximativ 390 nm, indiferent de natura solventului, determinată de prezența unor tranziții suprapuse, cum ar fi π–π* specifice inelelor aromatice, n–π* provenite din unitățile de TPA, precum și tranziții π–π* sau ICT specifice segmentelor conjugate de lanț. Prin excitarea la această lungime de undă, atât în soluție, cât și în stare solidă s-a obținut o emisie fluorescentă în domeniul albastru-verde (Figura 5.7), determinată în principal de prezența unităților de fluoren în diferite sisteme conjugate. Randamentele cuantice de fotoluminescență în stare solidă au fost cuprinse între 0,5 și 0,9%, iar în soluție de NMP au fost cuprinse între 28,8 și 44,5%.

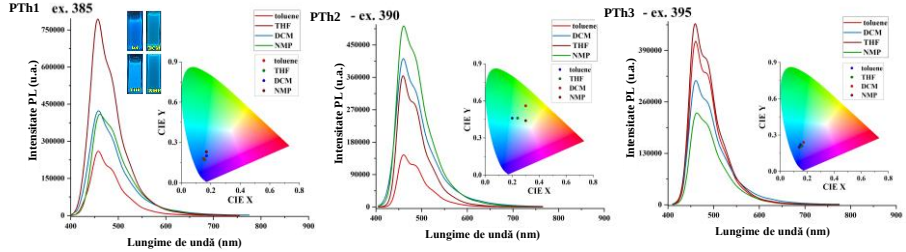


Figura 5.7. Spectrele PL ale polimerilor **PTh1–PTh3** în diferiți solvenți și diagramele de cromaticitate asociate (imagini inserate).

Studiile electrochimice au evidențiat contribuția unităților de Th și TPA la procesele redox în cazul tuturor polimerilor studiați, elucidarea acestora realizându-se prin compararea curbelor CV ale polimerilor cu cele ale compușilor model (Figura

5.9). Polimerul **PTh3** care încorporează cel mai mare conținut de unități Th și cel mai mic conținut de unități TPA a prezentat un maxim de oxidare la 1,07 V și două umere la 0,83 și respectiv, 1,21 V. Maximul de la 1,07 V și umărul de la 1,21 V au fost asociate cu oxidarea a două unități de Th intercalate cu o unitate de Fl, în timp ce umărul la 0,83 V a fost atribuit oxidării TPA, fapt confirmat și de profilul comparativ al curbelor DPV ale celor trei polimeri (Figura 5.9b). Pe măsură ce numărul unităților de TPA au crescut, iar cel de Th au scăzut, intensitatea procesului de oxidare de la 0,83 V s-a intensificat (**PTh1**), simultan cu apariția unui alt proces de oxidare la o valoare de potențial mai mică. În același timp, procesul de oxidare de la 1,07 V, precum și umărul de la 1,21 V (**PTh3**) au scăzut în intensitate.

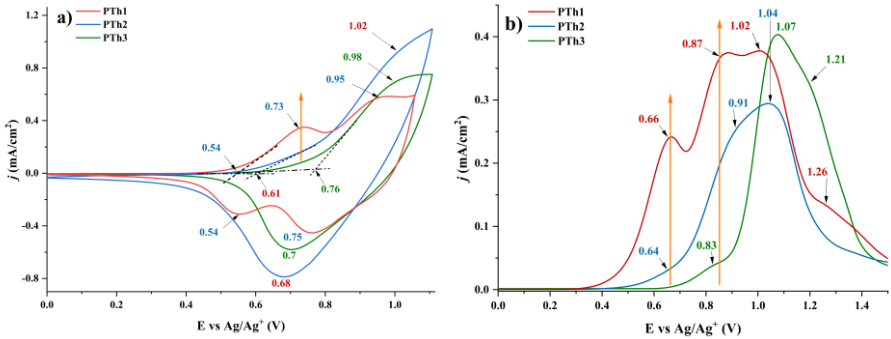


Figura 5.9 (selectiv). Curbele CV (a) și DPV (b) ale **PTh1–PTh3**

Astfel, polimerul **PTh1** a prezentat până la 4 procese de oxidare, la 0,66, 0,87, 1,02 și, respectiv, 1,26 V. Primele două procese pot fi corelate cu oxidarea a două unități de TPA conectate prin cel puțin o unitate de Fl. Evident, comportamentul electrochimic al polimerului **PTh2** se situează între cele ale **PTh1** și **PTh3**. Pentru a valida aceste observații, s-au analizat comparativ curbele CV ale polimerilor cu cele ale compușilor model (Figura 5.10).

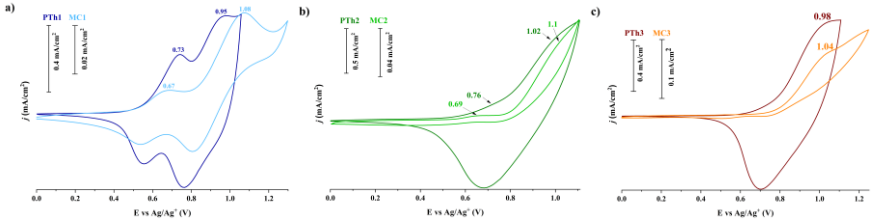


Figura 5.10. Curbe CV comparative ale acoperirilor **PTh1–PTh3** și ale compușilor model corespunzători, **MC1–MC3**.

Capacitatea de stocare a energiei a acestor polimeri a fost evaluată prin studii de CV (Figura 5.12) la diferite viteze de scanare în sistem de trei electrozi. Astfel, valorile obținute pentru capacitanța areală specifică au fost de 4,8–10,9 mF·cm^{-2} la o viteză de scanare de 10 mV·s^{-1}.

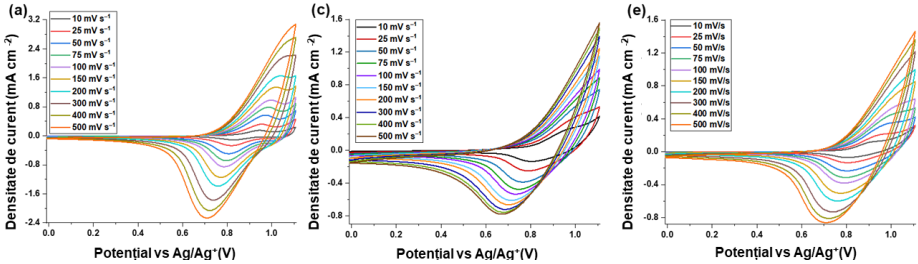


Figura 5.12. Curbele CV la diferite viteze de scanare ale **PTh1** (a); **PTh2** (c); **PTh3** (e).

Când polimerii au fost studiați prin măsuratori GCD (Figura 5.13), s-a obținut o capacitanță areală maximă în intervalul 1,01–2,25 mF·cm^{-2} la o densitate de curent de 0,01 mA·cm^{-2}. Rezultatele au demonstrat creșterea capacitanței și a capacității de a stoca energie odată cu creșterea densității de ramificare și, în consecință, cu integrarea mai multor unități TPA.

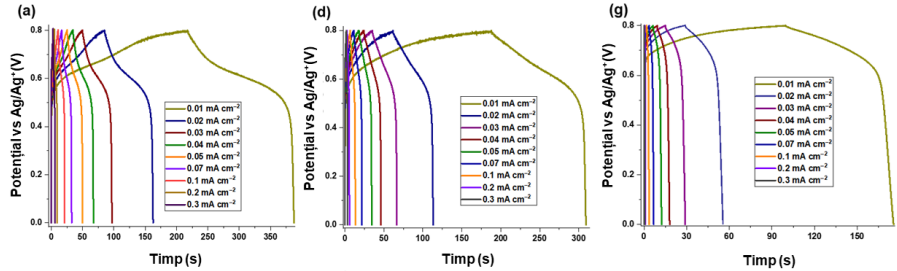


Figura 5.13 (selectiv). Curbele GCD la diferite densități de curent: **PTh1** (a); **PTh2** (d); **PTh3** (g).

Toți polimerii au prezentat comportament electrocrom, cu timpi de răspuns cuprinși între 0,35 s și 1,35 s la colorare și, respectiv, între 0,89 s și 7,74 s la decolorare, precum și valori ale eficienței colorării (CE) de 514 cm^2·C^{-1} (**PTh1**), 555,4 cm^2·C^{-1} (**PTh2**), respectiv 590 cm2·C^{-1} (**PTh3**), parametri care sunt printre cei mai mari raportați până în prezent pentru polimeri obținuți prin policondensare Suzuki.

Având în vedere rezultatele obținute în sistem de trei electrozi, cu precădere asupra comportamentului electrocrom și de stocare a energiei, unde polimerul **PTh1** a fost cel mai performant, s-a recurs la testarea acestuia în dispozitive prototip asamblate pe suport rigid (ITO-sticlă) sau flexibil (ITO-PET), cu următoarea configurație: (+)sticlă(PET) / ITO/PTh1 // gel electrolitic / PEDOT:PSS / ITO / sticlă(PET)(–) (Figura 5.18).

La aplicarea unui potential de 2,3 V, ambele dispozitive și-au schimbat culoarea din galben deschis în verde, datorită oxidării unitatilor de TPA. Acestea au prezentat timpi scurți de comutare a culorii, de 2,95 s (rigid)/8,55 s (flexibil) pentru colorare, respectiv de 4,95 s (rigid)/4,41 s (flexibil) pentru decolorare și o eficiență la colorare

de 195 $cm^2 \cdot C^{-1}$ (rigid) și, respectiv, 175 $cm^2 \cdot C^{-1}$ (flexibil). Dispozitivul asamblat pe suport rigid a prezentat o scădere a eficienței EC de doar 5,5% după 500 de cicluri.

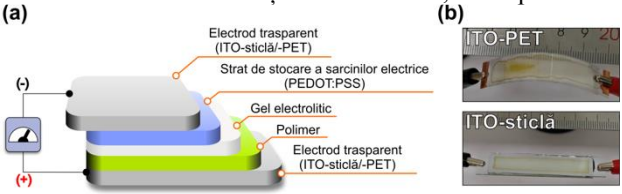


Figura 5.18. Reprezentarea schematică a dispoztivului prototip (a) și imaginile dispozitivelor rigide/flexibile asamblate pe ITO/sticlă și, respectiv, ITO-PET (b).

Același prototip a prezentat parametri mai buni de stocare a energiei (comparativ cu studiile realizate în sistem de trei electrozi): capacitanța specifică areală de 0,58 $mF \cdot cm^{-2}$ (CV, viteza de scanare de 5 $mV \cdot s^{-1}$) și 0,22 $mF \cdot cm^{-2}$ (GCD, curent de încărcare de 0,02 $mA \cdot cm^{-2}$), eficiență Coulombică de 95,06%, densitate de putere de 400 $\mu W \cdot cm^{-2}$ și o scădere a capacitanței de doar 6,01% după 150 de cicluri (Figura 5.23).

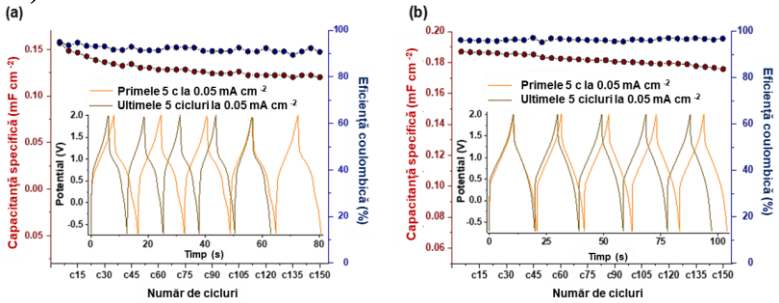


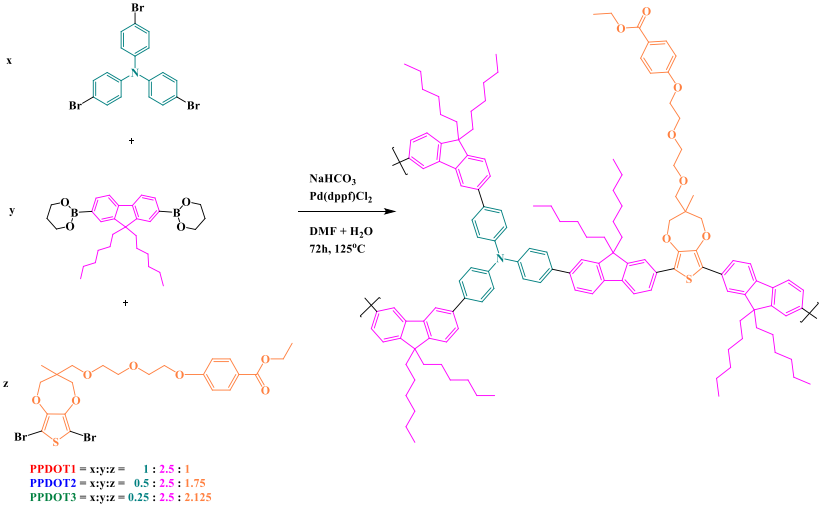
Figura 5.23. Evoluția capacitanței și a eficienței Coulombice pe parcursul a 150 de cicluri la o densitate a curentului de încărcare/descărcare de 0,05 $mA \cdot cm^{-2}$ pentru dispozitivul realizat pe ITO-PET (curbat) (a) și ITO-sticlă (b).

Polimerul cu cea mai mare densitate de ramificare și cele mai scurte segmente liniare a prezentat o conductivitate electronică mai bună dată de o conjugare mai extinsă, o stabilitate redox superioară, o capacitanță specifică areală superioară și timpi de comutare electrocromi mai rapizi. Experimentele de încărcare/descărcare galvanostatică au evidențiat un comportament mixt, de tip capacitiv și controlat prin difuzie, indicând o performanță hibridă de tip supercapacitor cu caracteristici de baterie. Ca atare, acest polimer s-a numărat printre puținii polimeri HR obținuți prin policondensare Suzuki, capabili să îndeplinească o functie dual într-un singur dispozitiv, a carui nivel de încărcare electrică poate fi monitorizat prin modificarea culorii. Studiul de față poate contribui la extinderea înțelegerii relațiilor structură-proprietate în domeniul polimerilor conjugați înalt ramificați și poziționează astfel de materiale în categoria candidaților viabili pentru sisteme electrocrome și/sau de stocare a energiei.

CAPITOLUL 6. POLIMERI AROMATICI CONJUGAȚI CONȚINÂND UNITĂȚI DE PROPILENDIOXITIOFEN CU STRUCTURĂ HIPERRAMIFICATĂ

Obiectivul studiului prezentat în acest capitol a fost de a dezvolta noi materiale de electrod pe bază de PHR conjugați prin combinarea de unități voluminoase de propilendioxitiofen (ProDOT) cu unități de TPA, ca unități electroactive, în vederea îmbunătățirii comportamentului electrochimic și electrocrom, precum și a stabilității pe termen lung (Trofin et al., 2026) a acestor materiale în dispozitive electrochimice. Polimerii liniari care încorporează unități de ProDOT sunt recunoscuți în literatură pentru performanțele electrochimice remarcabile (Bejan et al., 2024; Chiriac et al., 2023). De asemenea, copolimerii de tip ProDOT-TPA-EDOT (Karazehir et al., 2020; Topal et al., 2024) au demonstrat o eficiență bună a colorării și o capacitanță areală ridicată, ceea ce a încurajat studiul de față. Un alt obiectiv urmărit în studiul de față a constat în explorarea avantajelor oferite de arhitectura HR cu unități ProDOT pentru aplicații (opto)electronice, cum ar fi solubilitate, prelucrabilitate și transport de sarcină îmbunătățite față de seriile anterioare de polimeri sintetizați în cadrul stagiului de doctorat.

Polimerii care fac subiectul capitolului de față (**PPDOT1**, **PPDOT2** și **PPDOT3)** au fost obținuți prin policondensare Suzuki, urmând aceeași strategie de reducere a centrelor de ramificare (prezentată în cap. 5), prin ajustarea raportului comonomerilor într-o reacție de cuplare de tip A_3+B_2+C_2 (Schema 6.1).



Schema 6.1. Sinteza PHR care încorporează unități de ProDOT.

Integrarea unității de ProDOT substituit cu grupări benzoester-oligo-oxietilienice a avut drept scop: (i) îmbunătățirea solubilității și prelucrabilității din

soluție a polimerilor rezultați; (ii) creșterea volumului liber intra- și intermolecular; (iii) modificarea morfologiei filmelor de polimeri și (iv) obținerea unui transfer mai rapid de sarcină care să conducă la un răspuns redox îmbunătățit și, implicit, performanțe electrocrome și capacitive superioare ale polimerilor sintetizați.

Masele moleculare medii (M_w) ale polimerilor obținuți au variat în intervalul 5,4 kDa și 14,4 kDa, iar valorile indicelui de polidispersitate (M_w/M_n) au fost cuprinse între 1,56 și 3,62. Structura chimică a polimerilor a fost confirmată prin spectroscopie RMN și FTIR. Astfel, semnalele date de protonii din polimerii sintetizați au fost identificate la deplasări chimice specifice, fiind ușor deplasate față de cele ale monomerilor datorită naturii polidisperse a probelor investigate. Spectrele FTIR au confirmat, împreună cu analiza ^{1}H RMN, obținerea cu succes a structurilor chimice propuse.

Datorită solubilității parțiale în solvenți uzuali, polimerii au fost fracționați prin extracție Soxhlet, iar fracția solubilă a fost utilizată în obținerea de acoperiri subțiri prin tehnica depunerii din soluție. Acestea au prezentat o morfologie tridimensională, alcătuită din granule interconectate într-o rețea densă sau mai afânată, în funcție de gradul de ramificare. Polimerii în stare solidă au prezentat stabilitate termică înaltă, de până la 227 °C, care s-a îmbunătățit prin creșterea densității de ramificare.

Spectrele de absorbție UV–Vis au evidențiat prezența unei singure benzi principale, cu un maxim cuprins între 385 și 397 nm, care nu a înregistrat deplasări în funcție de polaritatea solvenților utilizați. Polimerii au prezentat în soluție emisie de lumină albastră (evidențiată sub lampa UV, prin spectre PL și diagrame de cromaticitate), cu randamente cuantice de fotoluminescență cuprinse între 0,41 și 0,56. În stare solidă, s-a constatat o stingere semnificativă a fluorescenței, însoțită de deplasarea maximului de emisie către energii mai joase.

Polimerii obținuți au prezentat în regiunea anodică unul sau două cupluri redox reversibile cu distribuții și intensități corelate cu densitatea centrelor de ramificare. În primul ciclu CV, toți polimerii au evidentiat un maxim de oxidare bine definit la 0,82 V, 0,80 V și 0,81 V pentru **PPDOT1**, **PPDOT2** și, respectiv, **PPDOT3**, atribuit oxidării unităților ProDOT și TPA. În timpul baleierii potențialului s-a observat modificarea culorii tuturor polimerilor de la galben la violet, sugerând faptul că acești polimeri prezintă proprietăți electrocrome.

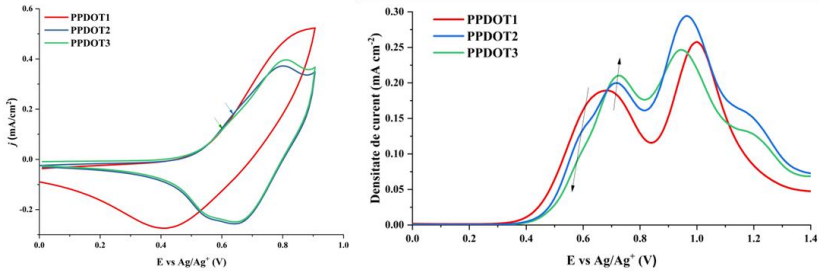


Figura 6.9. Curbele CV (a) și DPV (b) ale polimerilor **PPDOT1–PPDOT3** în regiunea anodică

Datorită prezenței mai multor unități electroactive susceptibile procesului de oxidare la potențiale foarte apropiate, nu s-a putut observa o separare clară a maximelor specifice oxidării fiecărei unități, obținându-se o singură bandă largă. Totuși, la încorporarea mai multor unități de ProDOT, a apărut un maxim de oxidare suplimentar la 0,65 V (**PPDOT2**) și 0,61 V (**PPDOT3**). Pentru a clarifica originea acestor procese redox adiționale, s-au realizat experimente suplimentare de DPV la o viteză de scanare foarte redusă.

Pentru a evalua performanța de stocare a energiei a acestor polimeri, s-au realizat măsurători de CV și GCD la diferite viteze de scanare și densități de curent. Astfel, capacitanța specifică areală estimata din curbele CV a prezentat valori cuprinse între 0,212 și 1,77 $mF \cdot cm^{-2}$ la o viteză de scanare de 10 $mV \cdot s^{-1}$ și cuprinse între 0,02 și 0,62 $mF \cdot cm^{-2}$ la 500 $mV \cdot s^{-1}$. Valorile pentru capacitanța specifică areală au crescut odată cu scăderea densității de ramificare, ca urmare a integrării unui număr mai mare de unități ProDOT (**PPDOT3** > **PPDOT2** > **PPDOT1**) care a condus la un grad mai înalt de uniformitate al filmelor obținute și o îmbunătățire semnificativă a suprafeței de contact și a interfeței electrod-material activ. Valorile calculate din măsurători GCD pentru capacitanța areală specifică au variat între 0,26 și 0,56 $mF \cdot cm^{-2}$. Pentru cel mai mic curent de încărcare (0,002 mA pentru **PPDOT1** și 0,02 mA pentru **PPDOT2** și **PPDOT3**), densitățile de energie au fost calculate la 0,048 (**PPDOT1**), 0,56 (**PPDOT2**) și 0,036 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ (**PPDOT3**), care corespund unei densități de putere de 8 $\mu W \cdot cm^{-2}$ pentru toți polimerii. Eficiența Coulombică a polimerilor **PPDOT1–PPDOT3** la un curent aplicat de 0,05/0,005 mA a variat între 93,3% și 99,13% (**PPDOT1**: 99,13% la 0,005 mA, **PPDOT2**: 97,91% la 0,05 mA și **PPDOT3**: 93,3% la 0,05 mA). Figura 6.13. ilustrează retenția capacitanței și a eficienței Coulombice a polimerilor investigați pe parcursul a 100 de cicluri repetate GCD. **PPDOT1** a reținut 96,5% din valoarea inițială a capacitanței, demonstrând un potențial ridicat la utilizare pe termen lung. În contrast, **PPDOT2** și **PPDOT3** cu un conținut mai ridicat de unități ProDOT au menținut doar 45,26% și, respectiv, 37,6% din capacitatea inițială.

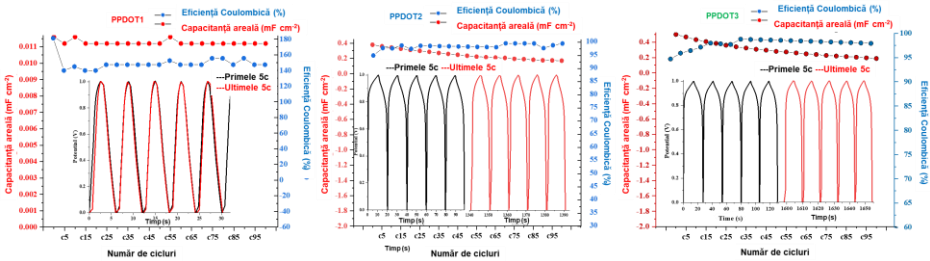


Figura 6.13. Evoluția capacitanței și a eficienței Coulombice la 0,005 $mA \cdot cm^{-2}$ (**PPDOT1**) și 0.05 $mA \cdot cm^{-2}$ (**PPDOT2** și **PPDOT3**) pe parcursul a 100 de cicluri de comutare încărcat/descărcat

În Figura 6.14 sunt redate curbele SEC ale **PPDOT1**–**PPDOT3** înregistrate la un potențial cuprins între 0 și 1,1 V. În formă neutră, polimerii au prezentat o singură bandă principală de absorbție în intervalul 371–401 nm, atribuită tranzițiilor $\pi - \pi^*$ și

n–*π** din unitățile de TPA, Fl și ProDOT, dar și segmentelor conjugate din structura polimerilor. Odată cu aplicarea de potențial și apariția formelor oxidate, s-a constatat evoluția unor noi benzi de absorbție în spectrele UV–Vis, la energii mai scăzute, în domeniul 500–530 nm, dar și în regiunea NIR, datorită formării de specii polaronice/bipolaronice. Un alt aspect important observat este prezența unui punct isosbestic la 437 nm (**PPDOT1**), 481 nm (**PPDOT2**) și 470 nm (**PPDOT3**), care marchează tranziția filmelor polimere din stare neutră în stare oxidată și, implicit, virajul de culoare corespunzător celor două stări.

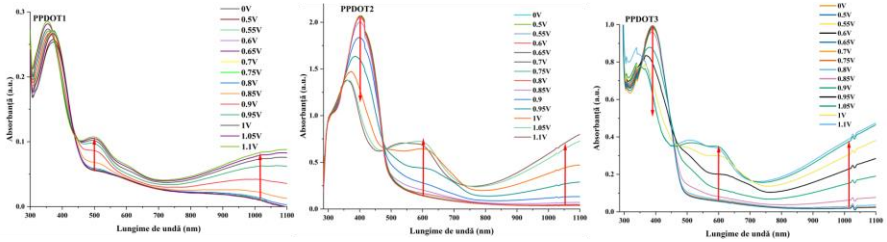


Figura 6.14. Curbele SEC înregistrate pentru polimerii **PPDOT1**–**PPDOT3** în configurația cu trei electrozi.

Pentru a evalua performanțele electrocrome, s-a urmărit variația transmitanței (Δ%T) în timp, la baleierea potențialului între 0 și 1 V, cu un impuls de 20 s pentru 100 de cicluri de comutare a culorii pentru banda cu maximul de absorbție la 371 (**PPDOT1**), 401 (**PPDOT2**) și 390 nm (**PPDOT3**) (Figura 6.15).

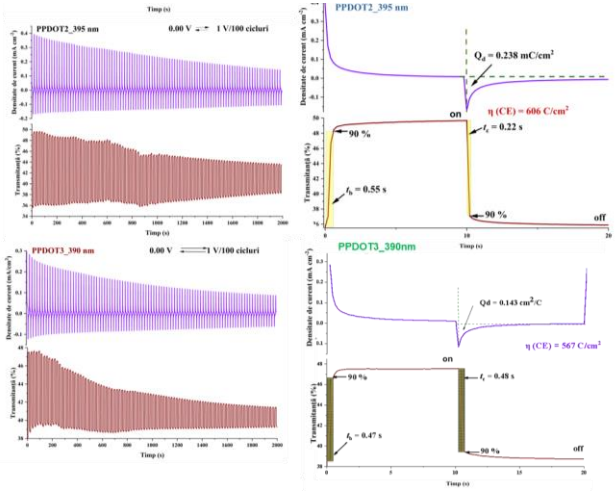


Figura 6.15. Curbele de cronoamperometrie și evaluarea principalilor parametri electrocromi ai polimerilor **PPDOT1**–**PPDOT3.**

PPDOT2 a prezentat cele mai bune performanțe pseudocapacitive, dar și cea mai mare eficiență electrocromă (606 $cm^2 \cdot C^{-1}$), cu timpi extrem de rapizi la colorare (0,22 s) și decolorare (0,55 s), performanțe puse pe seama unei împachetări

macromoleculare optime datorită raportului echilibrat între lungimea segmentelor liniare și densitatea punctelor de ramificare, precum și a unei activități electrochimice ridicate ca urmare a raportului optim dintre unitățile electroactive. Polimerii prezintă valori excepționale ale eficienței electrocrome, care se disting în rândul PHR obținuți prin policondensare Suzuki și subliniază importanța gestionării unui raport optim dintre monomeri pentru a obține materiale electrocrome înalt performante.

Pentru a demonstra potențialul aplicativ al acestor polimeri, **PPDOT2**, care a prezentat cele mai bune rezultate electrocrome și capacitive în sistem de trei electrozi, a fost selectat pentru testare într-un prototip ESSW asambalat in configurația ITO/polimer//gel electrolitic/PEDOT:PSS/ITO (Figura 6.16).

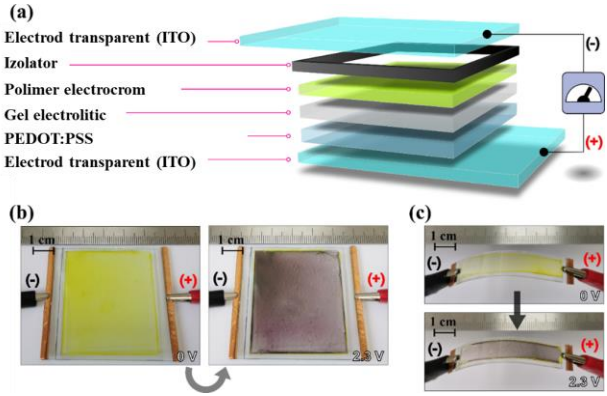


Figura 6.16. Configurația prototipurilor ESSW (a), imagini ale dispozitivelor realizate pe substraturi rigide ITO/sticlă (5×5 cm) (b) și substraturi flexibile ITO/PET (1×5 cm, sub îndoire) (c).

La un potențial de 2,3 V, dispozitivul și-a schimbat culoarea din galben în violet (Figura 6.17), cu o eficiență de colorare de 435 $cm^2 \cdot C^{-1}$, timpi de comutare foarte rapizi (0,57 s și, respectiv, 2,27 s) și o stabilitatea EC în urma a 500 de cicluri de comutare a culorii remarcabilă, de 99%. Aceste performanțe îmbunătățite au fost puse pe seama utilizării PEDOT:PSS ca strat adițional de stocare de sarcini electrice.

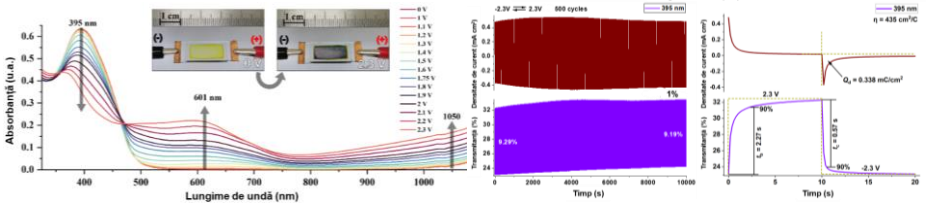


Figura 6.17. Curbele SEC (sus) și de cronoamperometrie (jos, stânga) obținute pentru prototipul rigid pe bază de polimer PPDOT2 și modul de evaluare a principalilor parametri electrocromi (jos, dreapta).

Prototipul ESSW a depășit performanțele de stocare a energiei înregistrate în sistemul cu trei electrozi, atingând o capacitanță de 2,07 $mF \cdot cm^{-2}$ la un curent de

încărcare de 0,01 mA, o densitate de energie de 1,79 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, o densitate de putere de 14,7 $\mu W \cdot cm^{-2}$ și o eficiență Coulombică de 98,5%.

Pentru a evalua eficiența prototipului la utilizare îndelungată, s-au realizat teste repetate de încărcare/descărcare galvanostatică la un curent de 0,075 mA. După 500 de cicluri, valoarea capacitanței a scăzut cu 47%, iar eficiența Coulombică a rămas constantă, peste 94% (Figura 6.20.a).

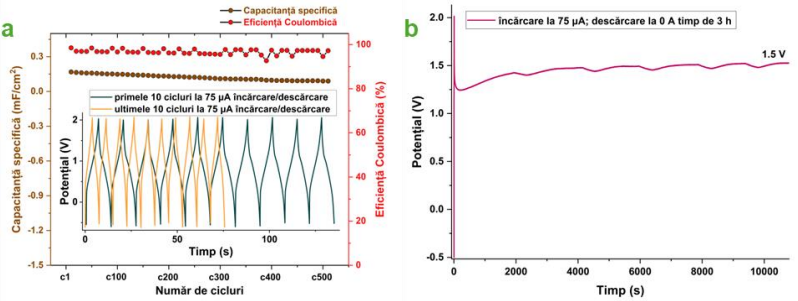


Figura 6.20. Stabilitatea eficienței Coulombice și a capacitanței prototipului ESSW pe parcursul a 500 de cicluri de încărcare/descărcare galvanostatică (a) și curba de autodescărcare (b).

Un alt aspect important pentru aplicatii practice constă în evaluarea comportamentul la autodescărcare a disozitivului în timp (Figura 6.20.b). Astfel, prototipul ESSW a fost inițial încărcat până la 2 V cu o densitate de curent de 0,075 $mA \cdot cm^{-2}$, find apoi urmat de un proces de autodescarcare. Inițial, s-a observat o descărcare rapidă în primele 40 s, marcată de scăderea potențialului de la 2 V la 1,3 V, urmată de un proces stabil reprezentat printr-un profil aproape constant de tensiune pe parcursul a 3 h (scădere minimă de potențial), care s-a menținut la 1,5 V.

Având în vedere capacitatea ridicată de stocare a energiei și eficiența electrocromă atinsă, polimerii hiperramificați pe bază de ProDOT pot fi considerați materiale de electrod cu potențial aplicativ real. Numărul limitat de studii de specialitate privind polimerii cu grad ridicat de ramificare de acest tip, în special în contextul aplicațiilor ESSW, evidențiază relevanța și caracterul original al abordării propuse, deschizând direcții promițătoare pentru cercetări viitoare în domeniul materialelor de electrod pe bază de polimeri HR conjugați.

CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată „Polimeri hiperramificați pentru aplicații electronice” cuprinde 228 de pagini și este organizată în două părți principale, structurate în opt capitole. Partea I (Capitolele 1 și 2) prezintă o analiză a literaturii de specialitate privind strategiile de sinteză și domeniile aplicative ale polimerilor hiperramificați. Partea a II-a (Capitolele 3–7) include contribuțiile originale aduse în cadrul acestei teze de doctorat. Pe baza rezultatelor obținute, pot fi evidențiate următoarele concluzii.

Au fost obținute **patru serii de PHR** prin metode diferite de sinteză, de la electropolimerizare la policondensare clasică sau Suzuki, fiecare clasă de polimeri evidențiindu-se prin modificări structurale noi, cu scopul de a ajusta proprietățile și îmbunătăți aplicațiile vizate, după cum urmează:

- 3 PHR pe bază de CBZ (**P1–P3**) au fost obținuți prin electropolimerizarea macromonomerilor (**M1–M3**) în TBAP/DCE și fereastra de potențial de 0–1,5 V;
- 5 PI–HR pe bază de CBZ (**PI-1**–**PI-5**) au fost sintetizate prin policondensare „clasică” plecând de la triamina M1 și dianhidrida 6FDA în diferite rapoarte molare;
- 6 PHR pe bază de tiofen (**PTh1–PTh3**) sau 3,4-propilendioxitiofen (**PPDOT1-PPDOT3**) au fost preparați prin policondensare Suzuki, apelând la strategia de sinteză $A_3+B_2+C_2$ și creșterea treptată a distanței dintre punctele de ramificare (”diluție a ramificațiilor”).

Sinteza polimerilor mai sus menționați a fost precedată de obținerea unor intermediari și monomeri pe bază de CBZ, *bi- sau trifuncționali*, cu unități de tip nitril, acid carboxilic, nitro sau amină, a unor derivați de tiofen dibromurați, precum și de prepararea unor compuși model cu scopul de a simula unitățile dendritice, liniare și terminale aferente arhitecturilor polimere sintetizate.

Identificarea structurală a compușilor sintetizați efectuată prin metode spectrale precum RMN și FTIR a confirmat obținerea structurilor dorite.

În spectrele RMN ale intermediarilor și monomerilor au fost evidențiați protonii grupelor funcționale, ca de ex. COOH (13,2–12,5 ppm, semnal larg) pentru intermediarii **2a** și **2b**, $–NH_2$ (3,8 ppm) pentru **3b**, și protonii aromatici sau alifatici, ca de exemplu protonii aromatici ai macromonomerilor **M2** și **M3** (8,79–7,3 ppm), protonii alifatici din lanțul hexil al intermediarului 2BrOT (2,54–0,87 ppm). În cazul polimerilor, protonii unității structurale au fost identificați prin comparații cu spectrele RMN ale monomerilor sau compușilor model. Astfel, pentru seriile de polimeri **PTh1–PTh3** și **PPDOT1–PPDOT3**, protonii aromatici ai unităților de Fl au fost identificați la 7,75–7,65 ppm și 7,85–7,55 ppm, cei aparținând TPA la 7,64–7,51 ppm și 7,35/6,98 ppm, în timp ce protonii de la 7,05–6,95 ppm și 8,05–7,97/7,01–6,98 ppm au fost asociați cu unitatea de Th și respectiv, ProDOT. În zona alifatică au fost identificați protonii grupărilor metil legate de Th (2,71–2,67 ppm) și, respectiv, ProDOT (1,45–1,35 ppm), Fl (2,00–1,96 ppm și respectiv, 2,15–1,9 ppm), în timp ce semnalele tipice grupării propilendioxi și unităților de oligo-oxietilenice au fost identificate în intervalul 4,25–3,3 ppm. Polimerii de tip imidic, **PI-1–PI-5**, au fost

confirmați structural cu succes prin prezența semnalelor protonilor aromatici ai unităților monomere și absența protonilor grupelor acide și amidice din acidul poliamidic intermediar.

În **spectrele FTIR** au fost identificate benzi de absorbție specifice, cum ar fi legătura C–N aromatică din CBZ/TPA la 1332–1327 cm^{-1} sau din TPA la 1314 cm^{-1}, gruparea amidică în intervalul 1657–1655 cm^{-1} (C=O, amida I) și 1539–1532 cm^{-1} (N–H, amida II), ciclul imidic la 1783 cm^{-1} (vibrații de alungire asimetrică a grupării C=O), 1722 cm^{-1} (vibrații de alungire simetrică a grupării C=O), 721 cm^{-1} (vibrații de deformare a ciclului imidic) și 1375 cm^{-1} (vibrații de alungire a legăturii C–N), vibrațiile de alungire ale legăturii C–F la 1100 cm^{-1} și 1300 cm^{-1}, unitatea de tiofen (1258 cm^{-1}, C–S–C; vibrație de deformare în plan la 642 cm^{-1} și vibrație de deformare în afara planului - 618 cm^{-1}), legătura C=O (ester) la 1707 cm^{-1}, gruparea propilendioxi la 1056 cm^{-1} (C–O–C) și 1255 cm^{-1} (=C–O), etc.

Solubilitatea polimerilor sintetizați a fost în concordanță cu caracteristicile conformaționale ale acestora. Datorită arhitecturii hiperramificate a polimerilor studiați, aceștia au fost parțial solubili sau insolubili în marea majoritate a solvenților investigați. Astfel, PHR au fost parțial solubili în solvenți aprotici polari (NMP, DMF, DMAc) și insolubili în $CHCl_3$ sau THF, în timp ce **PTh1–PTh3** au fost parțial solubili atât în solvenți aprotici polari, cât și în toluen, THF și $CHCl_3$ și total insolubili în ACN (fracțiile rezultate din extracția Soxhlet). Introducerea unității de ProDOT substituită cu grupe oligooxietilenice a determinat o solubilitate superioară, astfel că fracțiile rezultate din extracția Soxhlet au fost solubile atât în acetonă, THF, DCM, cloroform, toluen, cât și în solvenți mai polari. Particularitățile de solubilitate a polimerilor investigați au permis prelucrarea lor în acoperiri subțiri pe diferite suporturi, ca sticlă, quartz, sticlă/PET acoperit cu ITO, iar în cazul PI–HR obținerea de filme de sine stătătoare cu o bună integritate mecanică.

Valorile **maselor moleculare** (M_w), acolo unde a fost posibilă evaluarea lor, au variat între 5,4 și 14,4 kDa, cu indici de polidispersitate cuprinși între 1,56 și 3,62. Acestea au evidențiat încorporarea monomerilor în structuri macromoleculare în funcție de reactivitate și prezența împiedicărilor sterice.

Marea majoritate a polimerilor au prezentat **o stabilitate termică înaltă**, degradarea lor începând la temperaturi de peste 421°C în cazul poliimidelor HR, și de peste 339 °C, în cazul polimerilor pe bază de tiofen, **PTh1–PTh3**. Polimerii care încorporează unități de ProDOT au evidențiat o stabilitate termică mai scăzută, cu temperatura de descompunere situată în intervalul 227–390 °C, datorită prezenței segmentelor alifatice mai sensibile la descompunerea termică. În plus, nu s-a observat prezența **tranziției sticloase** pentru niciunul dintre polimerii studiați în domeniul de temperatură selectat datorită conținutului ridicat de unități aromatice și al multiplelor puncte de ramificare.

Proprietățile optice evaluate prin **spectroscopie de absorbție UV–Vis** au evidențiat prezența tranzițiilor electronice π–π^* din nucleele benzenice sau aromatice (TPA, imidă), precum și caracteristicile vibraționale ale unităților CBZ sau fluoren din segmente conjugate de lanț. Astfel, toți polimerii au prezentat o bandă de absorbție în domeniul UV sau vizibil, cu un maxim la 437 nm (**P1–P3**, polimerii

obținuți prin electropolimerizare), 339–341 nm (**PI-1–PI-5**, polimerii cu ciclu imidic), aproximativ 390 nm (**PTh1–PTh3**, polimerii pe bază de tiofen) și 385–397 nm (**PPDOT1–PPDOT3** polimerii pe bază de ProDOT). Datorită prezenței unității de carbazol, PI–HR au prezentat **fluorescență** în domeniul albastru-verde de intensități diferite, în funcție de solventul utilizat, în timp ce unitatea de fluoren a decorat polimerii **PTh1–PTh3** și **PPDOT1–PPDOT3** cu proprietăți emisive semnificative în domeniul albastru (randamente cuantice între 28,8% și 56%), care s-au menținut și în stare solidă, dar cu o intensitate mai redusă.

Comportamentul redox al polimerilor sintetizați s-a datorat prezenței diferitelor unități electroactive. Toți PHR sintetizați s-au remarcat printr-un comportament redox reversibil intens, caracterizat prin curbe CV bine definite. Astfel, activitatea redox atribuită unității de CBZ (P1–P3, polimerii obținuți prin electropolimerizare) a fost evidențiată printr-un cuplu redox la 1,12/1,28V pentru oxidare și 0,81/1,21V pentru procesul de reducere, în timp ce pentru PI-1–PI-5 (poliimidele HR), aceasta a fost identificată la 1,66–1,8 V. PIHR au prezentat și procese de reducere în regiunea catodică asociate cu reducerea ciclului imidic, în timp ce PTh1–PTh3 (polimerii pe bază de tiofen) și PPDOT1–PPDOT3 (polimerii pe bază de ProDOT) au prezentat procese de oxidare suprapuse în intervalul de potențial 0,8–1,07 V, datorită diferitelor segmente conjugate de lanț conținând tiofen sau ProDOT. Polimerii au prezentat diferite grade de stabilitate redox pe parcursul scanărilor multiple, în funcție de structura și gradul de ramificare.

Capacitatea de stocare a energiei a putut fi studiată datorită caracterului pseudocapacitiv (cu excepția PI–HR), după cum a fost evidențiat de către măsurătorile de CV la diferite viteze de scanare și GCD la diferite densități de curent efectuate în sistemul cu trei electrozi.

- **P1–P3** obținuți prin electropolimerizare au atins o capacitanță areală specifică maximă de 5,62 $mF \cdot cm^{-2}$ pentru un curent de încărcare de 1 $\mu A \cdot cm^{-2}$, o densitate maximă de energie de 781,2 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ la densități mici de curent și o densitate maximă de putere de aproximativ 50 $mW \cdot cm^{-2}$ la densități mai mari de curent;
- Pentru **PTh1–PTh3,** capacitanța areală specifică maximă a fost de 10,9 $mF \cdot cm^{-2}$ la o viteză de scanare de 10 $mV \cdot s^{-1}$, respectiv de 2,25 $mF \cdot cm^{-2}$ la o viteză de scanare de 500 $mV \cdot s^{-1}$, observându-se o îmbunătățire a acesteia odată cu creșterea densității de ramificare induse de integrarea mai multor unități TPA. Densitatea maximă de energie a fost determinată ca fiind între 0,09 (**PTh3**) și 0,2 (**PTh1**) $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, în timp ce densitatea maximă de putere a atins valori cuprinse între 4,25 și 4,28 $\mu W \cdot cm^{-2}$, pentru o densitate de curent de 0,01 $mA \cdot cm^{-2}$;
- Capacitanța areală specifică pentru polimerii pe bază de ProDOT, **PPDOT1–PPDOT3**, a fost evaluată ca fiind de 0,212–1,77 $mF \cdot cm^{-2}$ la o viteză de scanare de 10 $mV \cdot s^{-1}$, respectiv între 0,26 și 0,56 $mF \cdot cm^{-2}$ la curenți de încărcare de 0,002/0,02 mA. Densitatea de energie maximă a fost calculată 0,3 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ la un curent de 0,3 mA, iar densitatea de putere maximă a fost de 120 $\mu W \cdot cm^{-2}$. În acest caz, **PPDOT2** s-a remarcat cu cea mai bună capacitate de a stoca energie datorită arhitecturii și

împachetării macromoleculare optime, dar și unei contribuții echilibrate din elementele structurale electroactive pe bază de TPA și ProDOT.

Toți polimerii studiați au prezentat **comportament electrocrom** reversibil, cu timpi de răspuns și eficiență de colorare în funcție de structura, compoziția și gradul de ramificare al polimerului. Astfel, **P1–P3** (polimerii obținuți prin electropolimerizare) au prezentat o variație maximă a transmitanței de 66,9% și o eficiență a colorării de până la 137 $cm^2 \cdot C^{-1}$, cu modificarea culorii din transparent sau galben deschis în verde sau turcoaz. Pentru **PI-1**–**PI-5** (poliimidele HR), proprietățile electrocrome, evidențiate prin modificarea culorii de la galben-verde la albastru intens, au fost modeste datorită absenței conjugării extinse în lanțul polimeric. În schimb, polimerii conjugați obținuți prin policondensare Suzuki s-au evidențiat printr-un comportament electrocrom remarcabil, reflectat de virajul culorii de la galben la verde sau violet, atingând o eficiență a colorării de 590 $cm^2 \cdot C^{-1}$ pentru seria **PTh1–PTh3** (polimerii pe bază de tiofen) și, respectiv, 606 $cm^2 \cdot C^{-1}$ pentru seria **PPDOT1–PPDOT3** (polimerii pe bază de ProDOT). Timpii de răspuns la colorare/decolorare au fost mai mici (0,22/0,55 s) în cazul polimerilor pe bază de ProDOT. Acești polimeri au prezentat și cea mai bună stabilitate a efectului EC, de până la 47 % după 100 de cicluri de comutare a culorii.

Datorită proprietăților remarcabile de stocare a energiei și modificării proprietăților optice sub acțiunea potențialului electric, PHR conjugați **au fost testați în prototipuri de dispozitive electrocrome cu capacitate de stocare a energiei** asamblate atât pe suport rigid, cât și pe suport flexibil, care permit evidențierea nivelului de energie stocat de polimer prin modificarea culorii prototipului. Pentru fiecare serie de polimeri a fost selectat pentru testare un singur polimer, care a demonstrat cele mai bune performanțe în urma experimentelor realizate în celula cu trei electrozi.

- **P3** a fost ales ca reprezentant al seriei polimerilor obținuți prin electropolimerizare și testat ca material de electrod într-un prototip cu o structură rigidă. Acesta a prezentat o tranziție între forma colorată/decolorată în 0,41 s, respectiv 3,82 s, un contrast optic de 31,33% și o eficiență de colorare de 125 $cm^2 \cdot C^{-1}$. Din punct de vedere al capacității de stocare a energiei, prototipul a furnizat o valoare a capacitanței areale specifice de 0,62 $mF \cdot cm^{-2}$ la 10 $\mu A \cdot cm^{-2}$, o densitate maximă de putere de 1453 $\mu W \cdot cm^{-2}$ și o densitate maximă de energie de 542 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, încadrându-se în categoria microcondensatoarelor;
- În cazul seriei **PTh1–PTh3** (polimerii pe bază de tiofen), polimerul **PTh1** a fost selectat pentru realizarea de prototipuri realizate atât pe suport rigid, cât și pe suport flexibil. Contrastul optic maxim atins a fost de 16,5%, iar eficiența de colorare a fost de 195 $cm^2 \cdot C^{-1}$. Prototipul realizat pe suport flexibil a condus la o capacitanță areală specifică de 0,22 $mF \cdot cm^{-2}$ pentru un curent de încărcare de 0,02 $mA \cdot cm^{-2}$, fiind ușor mai scăzută comparativ cu prototipul rigid care a atins o valoare de 0,46 $mF \cdot cm^{-2}$ (0,02 $mA \cdot cm^{-2}$). Ambele prototipuri au prezentat o densitate maximă de putere de aproximativ 400 $\mu W \cdot cm^{-2}$ și densități maxime de energie de 0,23 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ (dispozitiv flexibil) și 0,47 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$ (dispozitiv rigid);

- **PPDOT2** ca reprezentant al seriei de PHR pe bază de ProDOT, a fost testat cu succes într-un prototip cu bune performanțe electrocrome și de stocare a energiei, atingând o capacitanță areală specifică de 2,07 $mF \cdot cm^{-2}$ (0,01 mA), o densitate de energie de 1,79 $\mu Wh \cdot cm^{-2}$, o densitate de putere de 14,7 $\mu W \cdot cm^{-2}$ și o eficiență Coulombică de 98,5%. Acesta a prezentat o eficiență de colorare excelentă, de 435 $cm^2 \cdot C^{-1}$, timpi de comutare foarte rapizi și o scădere maximă a transparenței (Δ%T) de doar 1% după 500 de cicluri de comutare a culorii.

Având în vedere capacitatea ridicată de stocare a energiei și eficiențele electrocrome obținute, PHR pe bază de tiofen și ProDOT se încadrează în categoria materialelor de electrod cu potențial aplicativ real.

Datorită arhitecturii poroase, seria de polimeri **PI-1–PI-5** a fost testată din punct de vedere al capacității de a **detecta vapori de I_2 în stare solidă**. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru **PI-3** și **PI-4**, care au condus la cele mai intense modificări spectrale UV–Vis, concretizate prin apariția unei noi benzi de absorbție la 389–403 nm. Acest răspuns a fost corelat cu morfologia lor poroasă care a favorizat difuzia moleculelor de I_2. Studiile de desorbție au evidențiat capacitatea de regenerare parțială a acestor polimeri prin încălzire la 80 °C, timp de 30 min. Studiul capacității de adsorbție a I_2 din soluție, analizat prin diferite modele cinetice, a evidențiat cea mai bună concordanță cu datele experimentale (R^2 = 0,94–0,96) pentru modelul cinetic de ordinul I (PFO).

Filmele de sine stătătoare preparate din **PI-1**–**PI-5** au prezentat **proprietăți dielectrice** excelente, cu o valoare a constantei dielectrice între 1,87 și 2,81, care a scăzut foarte ușor, liniar, odată cu creșterea frecvenței, ceea ce recomandă utilizarea lor ca materiale dielectrice într-un domeniu larg de frecvență.

Rezultatele discutate în cadrul prezentei teze de doctorat sunt de așteptat să contribuie la dezvoltarea domeniului polimerilor hiperramificați și pot sta la baza proiectării de noi materiale multifuncționale, fie pentru utilizare ca materiale de electrod în dispozitive cu funcții electrocrome și/sau de stocare de energie, cât și pentru utilizare în senzori pentru detecția de gaze sau compuși volatili.

Bibliografie selectivă

Bejan, A.-E., Constantin, C.-P., & Damaceanu, M.-D. (2024). ProDOT-containing polyamides: On the road from energy storage materials to perspective electrochromic capacitive windows. Journal of Power Sources, 613, 234829.

Chiriac, A.-P., Constantin, C.-P., & Damaceanu, M.-D. (2023). ProDOT-Based Polymers: From Energy Storage to Smart Window Applications. Energies, 16(10), 3999.

Constantin, C.-P., Trofin, I.-A., Damaceanu, M.-D., & Rusu, R.-D. (2025). From a highly branched design to multiple functionalities proof of concept: rigid/flexible electrochromic prototypes with integrated energy storage capabilities. Journal of Power Sources, 644, 237098.

Karazehir, T., Sarac, B., Gilsing, H.-D., Eckert, J., & Sarac, A. S. (2020). Oligoether Ester-Functionalized ProDOT Copolymers on Si/Monolayer Graphene as Capacitive Thin Film Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 167(7), 070543.

Qian, X., Zhu, Z.-Q., Sun, H.-X., Ren, F., Mu, P., Liang, W., Chen, L., & Li, A. (2016). Capture and Reversible Storage of Volatile Iodine by Novel Conjugated Microporous Polymers Containing Thiophene Units. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(32), 21063–21069.

Rusu, R.-D., Trofin, I.-A., Damaceanu, M.-D., & Constantin, C.-P. (2026). Starburst macromonomers with carbazole arms: From electropolymerization to electrochromic prototypes with energy storage capability. Journal of Energy Storage, 153, 120901.

Tian, P., Ai, Z., Hu, H., Wang, M., Li, Y., Gao, X., Qian, J., Su, X., Xiao, S., Xu, H., Lu, F., & Gao, Y. (2022). Synthesis of Electron-Rich Porous Organic Polymers via Schiff-Base Chemistry for Efficient Iodine Capture. Molecules, 27(16), 5161.

Topal, S., Topal, S., Sezer, E., Ustamehmetoglu, B., & Ozturk, T. (2024). Flexible energy storage device fabricated by electrochromic smart copolymer based on thienothiophene-triphenyamine and EDOT. Journal of Energy Storage, 99, 113272.

Trofin, I.-A., Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D., & Rusu, R.-D. (2024). “Diluting branches” put to work: from synthesis to properties control of multifunctional polymers derived from triphenylamine, fluorene and thiophene. Polymer Chemistry, 15(37), 3763–3778.

Trofin, I.-A, Rusu, R.-D., Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D. (2026). Highly branched conjugated polymers integrating 3, 4-propylenedioxythiophene, fluorene and triphenylamine: From same building blocks to distinct properties. Reactive and Functional Polymers, 106768.

Wu, X., Cai, J., & Cheng, Y. (2022). Synthesis and characterization of high fluorine-containing polyimides with low-dielectric constant. Journal of Applied Polymer Science, 139(16).

ANEXA 1.
DISEMINAREA REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN PERIOADA DE PREGĂTIRE DOCTORALĂ

1. Lucrări științifice publicate în reviste științifice cotate ISI (rezultate incluse în teză):

1.1. **Trofin, I.-A**., Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D., Rusu, R.-D. "*Diluting branches" put to work: from synthesis to properties control of multifunctional polymers derived from triphenylamine, fluorene and thiophene*; Polymer Chemistry, 15(37), 3763–3778, (2024) **(FI = 4,1, Q1) (AIS = 0,765, Q1).**

1.2. Constantin, C.-P., **Trofin, I.-A**., Damaceanu, M.-D., Rusu, R.-D. *From a highly branched design to multiple functionalities proof of concept: rigid/flexible electrochromic prototypes with integrated energy storage capabilities*; Journal of Power Sources, 644, 237098, (2025) **(FI = 8,4, Q1) (AIS = 1,4, Q1).**

1.3. Rusu, R.-D., **Trofin, I.-A.,** Damaceanu, M.-D., Constantin, C.-P. *Starburst macromonomers with carbazole arms: From electropolymerization to electrochromic prototypes with energy storage capability.* Journal of Energy Storage, 153, 120901, (2026) **(FI =10,7, Q1) (AIS = 1,338 , Q1).**

1.4. Trofin, I.-A, Rusu, R.-D., Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D. *Highly branched conjugated polymers integrating 3, 4-propylenedioxythiophene, fluorene and triphenylamine: From same building blocks to distinct properties*. Reactive and Functional Polymers, 106768, (2026) **(FI = 5,4, Q1) (AIS = 0,56, Q2).**

1.5. Trofin, I.-A., Rusu, R.-D., Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D. *Electrochromic energy storage performance of highly branched conjugated polymers with variable structural composition.* Solar Energy Materials and Solar Cells, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2026.114798 **(FI = 6,6, Q1) (AIS = 0.927 , Q1).**

1.6. **Trofin, I.-A**. Constantin, C.-P., Damaceanu, M.-D., Rusu, R.-D. *Tuning the properties of hyperbranched polyimides by the gradual modification of the starburst core ratio,* manuscris în pregătire.

2. Comunicări orale la manifestări științifice naționale și internaționale

2.1. **Trofin I. A. ***, Rusu R. D. , Constantin C. P., Damaceanu M. D. *Macromolecular engineering of thiophene-containing hyperbranched architectures exhibiting electrochromic properties.* MacroYouth 2023, 4th Edition, Iasi, Romania, 17.11.2023.

2.2. **Trofin I. A. ***, Rusu R. D. , Constantin C. P., Damaceanu M. D. *Hyperbranched thiophene-based polymers with integrated electrochromic and energy storage functions*. 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15), Sharm El-Sheikh, Egypt, 19-26.11.2023.

2.3. **Trofin I. A.** *, Rusu R. D. , Constantin C. P., Damaceanu M. D. *Flexible polyimide films obtained from fluorinated hyperbranched architectures*. 6th

Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-6), Sharm El Sheikh, Egypt, 18-26.11.2023.

2.4. Trofin I. A. *, Rusu R. D. , Constantin C. P., Damaceanu M. D. *Thiophene based hyperbranched polymers for electrochromic and energy storage applications*. International Conference CHIMIA 2024 "New Trends in Applied Chemistry", Constanța, 30.05 – 01.06.2024.

2.5. Rusu R. D. *****, **Trofin I. A.,** Constantin C. P., Damaceanu M. D. *Turning the morphological, dielectric, and wetting properties of hyperbranched polyimides through structural engineering of rigid and flexible moieties*, 18th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-18), Praga, 5-13 septembrie 2026.

Rezultate care nu sunt incluse în teză

2.6. Trofin I. A. *, Rusu R. D. , Constantin C. P. *Solution and solid-state white light emission from polyfluorene-based organic blends*, MacroYouth 2022, 3rd Edition, Iași, România, 18.11.2022.

3. Comunicări poster la manifestări științifice naționale și internaționale

3.1. Trofin I. A. *, Constantin C. P., Rusu R. D., Damaceanu M. D. *Propylenedioxythiophene-based hyperbranched polymers for electrochromic and energy storage applications*, PolyChar World Forum on Advanced Materials 30th Edition, Iasi, România, 11-13.09.2024.

3.2. Fluorinated hyperbranched polyimides for free-standing membranes; I.-A. Trofin, R.-D. Rusu, C.-P. Constantin, M.-D. Damaceanu; CHIMIA 2024 "New Trends in Applied Chemistry", Constanta, România, 30.05– 01.06.2024.

Rezultate care nu sunt incluse în teză

3.3. Trofin I. A. *, Rusu R. D. , Constantin C. P. *Organic polymeric blends for solution and solid-state white light emission*, 1st Baltic Symposium on Polymer and (Bio) Materials Science (Baltic BioMat), Szczecin, Polonia, 22-23.09.2022.

4. Membru în echipe de implementare pentru proiecte de cercetare naționale

4.1. Membru doctorand (perioada 1.02.2025-31.05.2025) în cadrul proiectului *Phenoxazine-based polyamides for hybrid prototype devices with near infrared electrochromism and energy storage capability*, PN-IV-P2-2.1-TE-2023-0213, NIReCSD.

4.2. Membru doctorand (perioada 30.12.2024-01.06.2025) în cadrul proiectului *Co - Integration of Microelectronics and Photonics for Air and Water Sensors*, HORIZON-CL4-2023-DIGITAL-EMERGING-01, COMPAS.

4.3. Membru doctorand (perioada 02.03.2023 - 31.12.2023) în cadrul proiectului *Exceeding the limits of polyimide membranes for less-energy intensive CO_2 separation and capture by employing the PIM concept and blending technique*, PN-III-P2-2.1-PED-2021-1666, memPIM-PIs.

4.4. Membru doctorand (perioada 1.11.2022-20.12.2024) în cadrul proiectului *Energy storage smart windows: from material development to engineering single*

flexible device with integrated electrochromic and capacitive functions, PN-III-P4-PCE-2021-1728, EnStoreSW.

4.5. Membru doctorand (perioada 1.11.2022-30.04.2024) în cadrul proiectului *Engineering high-k dielectric materials based on copolyimides for energy-storage devices*, PN-III-P1-1.1-TE-2021-1110, High-k-coPI.

4.6. Membru doctorand (perioada 9.11.2021-31.10.2022) în cadrul proiectului *State-of-the-art engineering of energy saving polymer-based electrochromic devices with low voltage operation*, PN-III-P2-2.1-PED-2019-3520, EngEChrom.

4.7. Membru doctorand (perioada 9.11.2021-31.10.2022) în cadrul proiectului *Light Emitting Polymeric Devices Improved by Chemical Tools*, PN-III-P2-2.1-PED-2019-3993, LEPDICT.

5. Stagii de cercetare și formare profesională

5.1. Stagiu scurt de cercetare la Centrul de Polimeri și Materiale pe bază de Carbon, Zabrze, Polonia 24–30.10.2022, participare finanțată din proiectul *Light Emitting Polymeric Devices Improved by Chemical Tools*, PN-III-P2-2.1-PED-2019-3993, LEPDICT.

5.2. Școala de vară 6th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-6), Sharm El Sheikh, Egypt, November, 18-26, 2023., participare finanțată din proiectul *Exceeding the limits of polyimide membranes for less-energy intensive CO2 separation and capture by employing the PIM concept and blending technique*, PN-III-P2-2.1-PED-2021-1666, memPIM-PIs.

6. Premii obținute la manifestări științifice

6.1. Honorary mention for innovative research pentru lucrarea *Macromolecular engineering of thiophene-containing hyperbranched architectures exhibiting* prezentată *în cadrul* ICMPP – Open door to the future scientific communications of young researchers (MacroYouth 2023), 4th Edition, Iasi, Romania, 17.11.2023.

6.2. Gheorghe Rusu prize pentru lucrarea Flexible polyimide films obtained from fluorinated hyperbranched architectures (short oral presentation) prezentată în cadrul *6th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-6)*, Sharm El Sheikh, Egypt, 18-26.11.2023.

7. **Brevete**

Cerere de brevet: Procedeu de obținere a unui derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină cu emisie de lumină în domeniul portocaliu, R. D. Rusu, C. P. Constantin, I. A. Trofin, Nr. OSIM: A/00676 din 25.10.2022;

8. Alte activități:

Membru doctorand în Consiliul pentru Studiile Universitare de Doctorat (**CSUD**) în cadrul Școlii de Studii Avansate a Academiei Române (**SCOSAAR**) în perioada 2023-prezent.