



**ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR**

Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”

TEZĂ DE ABILITARE

**TITLUL: POLIMERI FUNCȚIONALI CONȚINÂND CICLURI CU
FOSFOR ȘI/SAU AZOT PENTRU APLICAȚII AVANSATE**

- Rezumat -

Domeniul fundamental: CHIMIE

Domeniul de abilitare: CHIMIE

Autor: Corneliu HAMCIUC

**Teză elaborată în vederea obținerii atestatului de abilitare în scopul
conducerii lucrărilor de doctorat în domeniul CHIMIE**

IAȘI, 2016

- R e z u m a t -

Teza de abilitare prezintă o parte din rezultatele originale și relevante, obținute ulterior susținerii tezei de doctorat (1996), în domeniul polimerilor heterociclici cu proprietăți speciale pentru aplicații de înaltă performanță, în special cele care privesc dezvoltarea și evaluarea de noi sisteme polimerice multifuncționale ce conțin cicluri cu fosfor și/sau azot.

Teza este împărțită în trei secțiuni. Prima secțiune este formată din trei capitole și cuprinde câteva din contribuțiile proprii privind cercetarea polimerilor cu proprietăți de rezistență la flacără, rezultate semnificative în domeniul polimerilor ce conțin cicluri cu azot, cum ar fi ciclurile imidic, 1,3,4-oxadiazolic, fenilchinoxalinic, precum și noi realizări în domeniul filmelor poliimidice nanocompozite pe bază de compuși anorganici, ca de exemplu silice, zeoliți, nanotuburi de bioxid de titan și nanotuburi de carbon.

Primul capitol descrie rezultatele importante obținute în domeniul polimerilor cu proprietăți ignifuge, cu accent pe compușii în a căror structură se găsesc cicluri cu atomi de fosfor. Plecând de la 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxid (DOPO), s-au sintetizat diferiți monomeri ce conțin fosfor, care au fost folosiți la sinteza unei game largi de polimeri cu proprietăți îmbunătățite: poliesteri aromatici având grupe laterale DOPO, polifosfați și polifosfonați care conțin fosfor atât în catena laterală cât și în catena principală, poliesteri aromatici cu structură de cristal lichid, poliesterimide cu grupe DOPO și segmente polidimetilsiloxanice. Proprietățile fizice ale polimerilor, ca solubilitate, comportare de cristal lichid, stabilitate termică, indice limită de oxigen, au fost investigate prin diferite tehnici și analizate în corelație cu structura lor. S-au stabilit relații structură-proprietăți folositoare pentru proiectarea de noi compuși cu proprietăți prestabilite. S-a realizat un studiu cinetic comparativ al reacțiilor de degradare termică a poliesterilor și poliesterimidelor cu și fără fosfor, utilizând diferite metode: Coats-Redfern, Kissinger și Vyazovkin. Îmbunătățirea rezistenței la flacără a rășinilor epoxidice s-a obținut prin două metode: încorporarea de grupe DOPO și segmente polidimetilsiloxanice în structura lor, sau utilizarea unui polifosfoester drept ignifugant cu eficiență mare și compatibilitate bună cu rășina epoxidică. Studiul proprietăților de rezistență la flacără a fost realizat în cadrul unui Proiect Internațional STREAM în cooperare cu Institutul AIDICO din Novelda-Alicante, Spania. Un procent mic de oligofosfonat (echivalent a 1% fosfor) a condus la o foarte bună rezistență la flacără a rășinilor epoxidice reticulate. Rezultatele cercetărilor efectuate în domeniul polimerilor cu fosfor având rezistență la flacără și/sau proprietăți de cristal lichid au fost publicate în reviste de prestigiu, printre care se pot enumera: Journal of Materials Chemistry A, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Polymer, European Polymer Journal.

Al doilea capitol prezintă cercetări în domeniul polimerilor ce conțin cicluri cu azot. S-au preparat și studiat polieteri aromatici care conțin cicluri 1,3,4-oxadiazol sau fenilchinoxalinic. Proprietățile termice, electrice și optice s-au evaluat în raport cu structura lor. S-a analizat influența solvenților și a amestecurilor de solvenți asupra proprietăților optice a unor polimeri, s-au construit diagramele de cromaticitate și s-a determinat randamentul cuantic. Descompunerea termică a acestor polimeri a fost analizată prin tehnica TG/MS/FTIR și s-a propus un mecanism al inițierii reacțiilor de degradare atât în aer cât și în mediu inert heliu. Poliamide și poliamidimide ce conțin grupe laterale cu oxadiazol au fost preparate utilizând noi monomeri, cum ar fi 2-(4-dimetilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol, sau 4,4'-diamino-4''-[2-(4-fenoxi)-5-(4-dimetilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol]trifenilmetan. Proprietățile optice ale polimerilor au fost investigate atât în soluție cât și în film. Soluțiile polimerilor au prezentat fluorescență în regiunea albastră și valori mari ale randamentului cuantic. Reducerea intensității fluorescenței a fost studiată în prezență de 2,5-dinitrofenol utilizând ecuația Stern Volmer.

Unul dintre cele mai interesante rezultate de cercetare se referă la un polimer ce conține cicluri 4-imidazolidin-2-onă, care a fost obținut plecând de la un monomer ciclic 1,3-diacetilimidazolin-2-onă, printr-un procedeu special de polimerizare în topitură. Acesta a fost utilizat în continuare la sinteza polimetilenaminei, un nou polimer având cea mai mare concentrație de grupe aminice pe unitatea structurală, fiind pentru prima dată raportat în literatură. Polimetilenamina marchează o limită în ceea ce privește gradul de funcționalizare și, în forma sa protonată, densitatea de sarcină. În plus, acest polimer poate conduce la o varietate largă de noi compuși datorită reacțiilor de transformare ale grupelor amină, cum ar fi alchilare, acilare sau ciclizări. Cercetarea a fost realizată în cadrul unui stagiu la Institutul Max-Planck de Cercetare a Polimerilor din Mainz, Germania. Rezultatele au fost publicate într-o revista de specialitate cu factor de impact mare, ceea ce dovedește importanța acestei cercetări: *Angewandte Chemie International Edition*.

Al treilea capitol prezintă câteva rezultate privind prepararea și studiul unor filme poliimidice nanocompozite pe bază de diferiți compuși anorganici. S-a urmărit obținerea unor materiale cu proprietăți îmbunătățite în ceea ce privesc caracteristicile mecanice, termice, separare de gaze și de nanoactuație. Filme care conțin silice, cu o distribuție uniformă a particulelor și o compatibilitate bună între faza organică și cea anorganică, au fost preparate prin tehnica sol-gel. S-a determinat influența conținutului de silice și a structurii chimice a matricei polimerice asupra proprietăților termice, mecanice și electrice ale nanocompozitelor. Filme care conțin zeoliți au fost obținute prin tehnica de amestecare directă din soluție. Calitatea filmelor, morfologia și proprietățile de separare a gazelor au fost studiate. S-a observat că permeabilitatea gazelor a crescut odată cu creșterea conținutului de zeolit în timp ce selectivitatea pentru perechile de gaze O_2/N_2 și CO_2/N_2 s-a menținut la valori ridicate. S-au preparat nanocompozite poliimidice care conțin nanotuburi TiO_2 , sau amestec de nanotuburi de TiO_2 și nanotuburi de carbon. Proprietățile termice și electrice, precum și efectul tipului și conținutului de umpluturi anorganice asupra deplasărilor nanometrice produse prin aplicarea unui curent electric pe suprafața filmului au fost determinate în cooperare cu INCDIE ICPE-CA, București.

A doua secțiune a tezei de abilitare prezintă planul de evoluție și dezvoltare independentă a propriei cariere profesionale. Acesta se referă atât la continuarea temelor aferente proiectelor ce sunt în derulare, cât și la abordarea de noi direcții care prezintă interes din punct de vedere științific și aplicativ. Direcțiile principale de cercetare ce vor fi abordate în viitor sunt descrise succint și în mod documentat, în contextul global al realizărilor științifice semnificative și de actualitate din domeniu. Se va urmări dezvoltarea și descoperirea de: noi polimeri biodegradabili și biocompatibili ce vizează și aplicații biomedicale; noi materiale polimerice cu rezistență la flacără, în principal pe bază de polimeri cu conținut ridicat de fosfor, care să prezinte eficiență maximă și risc minim la utilizare; polimeri și compozite cu constantă dielectrică ridicată; polimeri multifuncționali cu proprietăți de înaltă performanță: optice (fotoluminescente), comportare de cristal lichid, caracteristici superioare pentru membrane de separare a gazelor.

Ultima secțiune a tezei cuprinde lista referințelor bibliografice asociate cu conținutul tezei și prezentate în ordinea menționării pentru prima dată în text. Lista include 312 articole, 54 dintre ele fiind articole proprii (22 ca prim autor).