



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

TEZĂ DE ABILITARE

TITLUL: *Arhitecturi macromoleculare conținând cicluri 1,3,4-oxadiazolice sau/și imidice pentru materiale înalt performante*

Domeniul fundamental: CHIMIE

Domeniul de abilitare: CHIMIE

Autor: Mariana-Dana Dămăceanu

Teză elaborată în vederea obținerii atestatului de abilitare în scopul conducerii

lucrărilor de doctorat în domeniul **CHIMIE**

IASI, 2016

REZUMAT

Teza de abilitare intitulată "**Arhitecturi macromoleculare conținând cicluri 1,3,4-oxadiazolice sau/și imidice pentru materiale înalt performante**" evidențiază rezultatele activității de cercetare efectuate de către autorul său după susținerea tezei de doctorat (iunie 2005) și este compusă din trei părți principale.

Partea I (Realizări științifice) este pilonul central al acestei teze, reflectând interesul științific pentru domeniul "*Polimeri aromatici și heteroaromatici de înaltă performanță pentru tehnologii avansate (electronică, optoelectronică, biomedicină, protecția mediului și energii alternative)*". **Contribuția originală** constă în descoperirea de **materiale inovatoare** prin dezvoltarea de noi concepte și metode științifice de înaltă tehnologie pentru evidențierea proprietăților specifice arhitecturilor macromoleculare investigate care le recomandă în aplicații de înaltă performanță, în acord cu cerințele stricte ale tehnologiilor moderne. Conceptul de bază al contribuțiilor autorului este proiectarea, sinteza și caracterizarea riguroasă a noilor compuși macromoleculari pe bază de diverși heterociclii stabili termic, demonstrând abilități de transport a sarcinilor electrice sau proprietăți dielectrice, capacitate de a emite lumină de diferite culori, transparentă optică înaltă, activitate electrochimică sau comportament de cristal lichid. Această teză oferă o imagine de ansamblu a principalelor realizări științifice organizate pe trei direcții tematice.

a) Arhitecturi polimerice conținând cicluri 1,3,4-oxadiazolice și diverse grupe funcționale pentru materiale avansate

Au fost sintetizate două serii distincte de polioxadiazol-amide cu scopul de a dezvolta polimeri înalt performanți, ușor prelucrabili și cu potențiale aplicații ca materiale foto- și electroluminiscente sau membrane de separare a gazelor. Polimerii investigați sunt înalt termostabili, iar unii dintre ei sunt semicristalini și formează mezofaze plastice. Ei prezintă fotoluminescență în domeniul albastru, proprietăți de injecție electronică foarte bune și pot fi prelucrați în filme fără defecte, transparente și hidrofobe, care au constante dielectrice mici. Membranele obținute din acești polimeri au bune proprietăți de transport și separare a gazelor, pe care și le mențin la temperaturi ridicate.

O altă direcție abordată în acest capitol a fost prepararea unor noi copolimeri ai acidului maleic cu stiren sau *N*-vinilpirolidonă funcționalizați cu derivați de oxadiazol și studiul proprietăților de fluorescență în corelație cu morfologia și cristalinitatea lor. Prin iradiere cu lumină UV de lungimi de undă diferite, acești copolimeri semicristalini au prezentat emisie de lumină UV și/sau albastră. Filmele foarte subțiri preparate din aceștia au fost omogene, două dintre ele prezentând morfologie microporoasă sau de tip sferulitic. Doi dintre acești copolimeri, derivați din *N*-vinilpirolidonă, au fost testați pe celule de osteosarcom, prezentând un efect citotoxic de până la 56%. În plus, a fost studiată în profunzime capacitatea de sinteză biomimetică de particule de CaCO₃ din soluții apoase în prezența uneia dintre aceste conjugate polimerice ca matrice și capacitatea lor de adsorbție.

b) Progrese în arhitecturi polimerice de tip imidic

Au fost preparate două serii distincte de poliimide înalt fluorurate care, pe lângă stabilitatea termică înaltă, peste 490°C, manifestă transparentă optică ridicată și capacitate de emisie de lumină albastră sau verde-galben, în funcție de natura cromoforului. Filmele subțiri înalt hidrofobe preparate din astfel de polimeri au prezentat morfologii complet netede, cu structuri segregate pe verticală sau poroase.

O altă direcție abordată a constat în realizarea și caracterizarea unor amestecuri de poliimide fluorurate. Astfel, au fost implicate diferite tehnici de caracterizare pentru a demonstra amestecarea omogenă la nivel molecular, demonstrându-se că atât interacțiunile cu transfer de sarcină de tip intramolecular cât și intermolecular au contribuit la buna miscibilitate. Diferite morfologii au fost găsite pentru aceste filme de amestec: unele au fost amorfe cu entități sferice dispersate pe suprafețe, în timp ce altele au prezentat structuri organizate pe verticală, cu segregare interlamelară sau interfibrilară. Toate amestecurile de poliimide fluorurate au prezentat stabilitate termică ridicată, proprietăți mecanice bune, transparentă înaltă în domeniul vizibil, valori mici ale constantei dielectrice și proprietăți bune de transport a diferitelor gaze. Astfel de amestecuri de poliimide pot fi

utilizate în aplicații cum ar fi membrane pentru separarea gazelor, dielectrici interstrat sau substraturi flexibile și transparente.

Pe de altă parte, au fost sintetizate poliimid-amide având un nou design structural în care unitățile naftilimidice și amidice au fost conectate direct printr-o legătură de tip N-N, care au prezentat proprietăți neașteptate, multifuncționale. Acești polimeri formează agregate nanometrice în soluții și pot fi prelucrate în filme subțiri cu structuri auto-asamblate de tip micelar. Filmele prezintă proprietăți bune de injectare și transport de electroni, având capacități de dopaj electrochimic. Mai mult, polimerii au o bună stabilitate termică, până la 370°C, și potențial pentru emisie de lumină albă și albastră în soluție și, respectiv, film.

c) Arhitecturi polimere conținând heterocicluri de tip imidic și 1,3,4-oxadiazolic pentru aplicații de înaltă tehnologie

Au fost obținute numeroase poliimide modificate conținând inele 1,3,4-oxadiazolice, special concepute pentru a fi utilizate ca materiale de înaltă performanță în electronică și optoelectronică. Fiind ușor solubile în solvenți amidici polari, a fost posibilă prelucrarea lor în filme subțiri și flexibile, cu bună rezistență mecanică. Principalul maxim de absorbție al polioxadiazol-imidelor este centrat la aprox. 300 nm, în timp ce emisia fotoluminescentă în urma iradierii cu lumină UV are loc în domeniul spectral albastru. Măsurătorile de raze X au indicat o stare semicristalină a filmelor de poliperilenimide oxadiazolice constând în coloane de unități perilenice aranjate față-în-față, cu diferite orientări, distribuite statistic în masa amorfă a polimerului. Poliimidele conținând cicluri oxadiazolice au valori mici ale constantelor dielectrice, chiar mai mici decât a poliimidei Kapton. Unele filme de sine stătătoare prezintă transparență optică ridicată, cu o transmitanță medie în regiunea vizibilă de 76%, cu potențial aplicativ în domeniul optic. Prezența unităților oxadiazolice în aceste poliimide conduce la proprietăți foarte bune de injectare și de transport a electronilor. Ablația statică a filmelor cu un excimer laser care operează la 248 nm (KrF) a rezultat în depunerea unui strat de carbon la suprafața filmului care acționează ca o barieră pentru radiația laser, protejând materialul poliimidic. Mai mult, suprafețele au devenit superhidrofobe și pot fi utilizate ca materiale cu putere de auto-curățare. O altă aplicație demonstrată pentru filmele de polioxadiazol-imide este aceea de a orienta cristale lichide pe suprafețe microstructurate prin frecare.

Partea II (Perspective, direcții de cercetare viitoare, evoluția carierei și planuri de dezvoltare) evidențiază pe scurt principalele realizări profesionale și academice ca cercetător postdoctoral. Astfel, activitatea mea științifică de după susținerea tezei de doctorat este reflectată în numărul mare de publicații realizate în domeniul polimerilor heterociclici termostabili și a materialelor obținute din aceștia pentru aplicații înalt performante, după cum urmează: 64 de articole recenzate (majoritatea ISI), 2 cărți și 2 capitole de carte, 29 de lucrări în volume de manifestări științifice și 61 prezentări orale (conferințe sau comunicări), coordonarea a 3 proiecte (contracte) de cercetare, precum și participarea în calitate de membru al echipei în alte 14 proiecte. În prezent, am un indice Hirsch = 16 (cumulativ Damaceanu MD sau Iosip MD) iar lucrările proprii au fost citate în 448 de articole ISI de prestigiu (fără auto-citări). În plus, mi-au fost acordate 2 premii: "Nicolae Teclu" al Academiei Române (2012) și premiul Fundației Naționale pentru Știință și Artă (2013).

Evoluția carierei și a planului de dezvoltare se bazează pe cinci obiective generice și evidențiază teme de cercetare care vor fi continuate sau dezvoltate în viitor, vizând în special ramura aplicativă a polimerilor heterociclici și heterocatenari. Această parte a tezei prezintă strategiile principale, indicatorii de cuantificare a activităților profesionale și academice, precum și activitățile viitoare astfel încât obiectivele propuse să fie îndeplinite. Unul dintre acestea prevede atragerea studenților masteranzi și a doctoranzilor în activitățile de cercetare legate de polimerii de înaltă performanță.

Trebuie să subliniez că menținerea și crearea de relații durabile cu viitorii membri ai echipei mele, cu entități externe, cum ar fi companiile și cu membrii comunității academice, promovarea ideilor de progres științific și transparență, dezvoltarea unui domeniu modern și competitiv sunt principalele direcții pe care le voi parcurge în următorii ani.

Teza de abilitare se încheie cu ***Partea III (Bibliografie)*** care listează principalele date de literatură consultate pe parcursul elaborării primelor două părți ale tezei.