



**Academia Română**  
**Institutul de Chimie Macromoleculară "PETRU PONI"**  
Aleea Grigore Ghica Vodă Nr. 41-A, 700487 Iași, România



**ACADEMIA ROMÂNĂ**  
**SCOSAAR**

## **TEZĂ DE ABILITARE**

### **FLUIDE COMPLEXE**

*de la concepte termodinamice și reologice  
la elaborarea de noi materiale polimere*

**Autor: CS I Dr. Ing. Maria BERCEA**

**Domeniul fundamental: CHIMIE**

**Domeniul de abilitare: CHIMIE**

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

2017  
Iași, România

## REZUMAT

Teza de abilitare intitulată: **Fluide Complexe – de la concepte termodinamice și reologice la elaborarea de noi materiale polimere** prezintă o selecție din rezultatele științifice obținute după susținerea tezei de doctorat (8 aprilie 1994).

Lucrarea este organizată în 3 părți care sunt prezentate succint în continuare.

### Introducere

Teza de abilitare prezintă pe scurt conceptele fundamentale care au stat la baza evoluției și dezvoltării carierei științifice și care vor constitui baza viitoarelor activități de cercetare.

Unele considerații generale referitoare la principiile termodinamice ce guvernează comportarea macromoleculor în soluție sunt trecute în revistă. Cunoștințele dobândite pe parcursul elaborării tezei de doctorat în domeniul soluțiilor de polimeri au fost aprofundate și aplicate în studiile ulterioare. S-a urmărit în primul rând o mai bună înțelegere a comportării macromoleculare într-o varietate structurală și compozițională, și, plecând de la răspunsul specific bazat pe proprietățile intrinseci ale macromoleculor, s-a investigat posibilitatea de obținere de noi (bio)materiale polimere inteligente pentru aplicații țintite.

Activitatea de cercetare desfășurată s-a axat în principal pe următoarele direcții:

- **Aspecte termodinamice ale soluțiilor de (co)polimeri;**
- **Comportarea reologică a fluidelor complexe;**
- **Elaborarea și caracterizarea (bio)materialelor polimere.**

### Secțiunea I. Realizări științifice

Pe parcursul ultimilor 23 de ani (după finalizarea tezei de doctorat), activitatea științifică a fost concentrată în principal pe realizarea unor studii teoretice și experimentale în domeniul termodinamicii și reologiei polimerilor, precum și elaborarea unor materiale polimere performante.

#### 1. Aprofundarea aspectelor termodinamice privind compuşii macromoleculari în soluții diluate

Progresul actual al chimiei macromoleculare nu ar fi fost posibil fără studiul detaliat al aspectelor legate de conformația lanțurilor macromoleculare izolate în interacțiune cu molecule de solvent. Astfel, investigarea proprietăților termodinamice ale soluțiilor de polimeri au reprezentat o provocare continuă în activitatea de cercetare desfășurată, pentru o înțelegere aprofundată a comportării catenelor macromoleculare în diferite condiții de solvent și temperatură. S-au investigat diferite sisteme polimere, cum ar fi (co)polimerii sintetici cu diferite structuri în solvenți buni, marginali și theta, polielectroliți, polizaharide, amestecuri de polimeri, aplicând fie modele teoretice clasice sau moderne, fie relații fenomenologice, pentru o descriere adecvată a comportării termodinamice în soluții diluate.

#### 2. Noi concepte termodinamice referitoare la sistemele polimere

O parte importantă a studiilor originale efectuate a fost axată pe investigarea parametrului de interacțiune Flory-Huggins pe întreg domeniul de concentrații de polimer (de la diluție infinită până la concentrații foarte mari, aproape de polimerul pur), pentru o varietate de sisteme macromoleculare în diferite condiții termodinamice de solvent și temperatură.

Noul concept privind conectivitatea lanțurilor macromoleculare și variabilitatea lor conformațională, model elaborat de **Prof. Bernhard A. Wolf** (Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Germany), a fost analizat în detaliu și validat experimental, exprimând adecvat comportarea termodinamică a (co)polimerilor în soluție. Pentru investigațiile teoretice și experimentale am avut privilegiul de a colabora direct cu autorul acestei teorii și de a iniția și dezvolta mai multe proiecte bilaterale între Academia Română și Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

În prezenta lucrare, o serie de sisteme reprezentative au fost selectate pentru discuție, iar concluziile principale sunt prezentate pe scurt. Unele efecte termodinamice dificil de înțeles, cum ar fi creșterea celui de-al doilea coeficient osmotic virial cu masa moleculară sau existența de multiple puncte critice în sisteme polimere multicomponente, fenomene de cosolvență sau cononsolvență, etc., ar putea fi realistic explicate prin luarea în considerare a dependenței de compoziție a parametrului de interacțiune Flory-Huggins și încorporarea efectelor datorate acestei comportări în tratarea teoretică. Pentru sistemele multicomponente polimer/polimer/solvent sau copolimer/solvent se impune considerarea parametrilor ternari de interacțiune și influența acestora asupra parametrilor binari de interacțiune.

### **3. Materiale polimere: corelații între structura la diferite nivele de organizare și caracteristicile lor reologice**

Investigațiile reologice oferă informații utile prin intermediul parametrilor viscoelastici care, în coroborare cu mărimile termodinamice, permit controlul proprietăților polimerilor și design-ul unor materiale multifuncționale micro- și nanostructurate pentru aplicații țintite.

Comportarea la curgere în diferite condiții de forfecare a fost investigată pentru o varietate de sisteme polimere: soluții, suspensii, (hidro)geluri, sisteme care prezintă fenomene de auto-asamblare. O parte din rezultate obținute au fost deja publicate, altele au fost utilizate pentru rapoarte la proiectele de cercetare și există o multitudine de aspecte în curs de investigare sau care pot fi abordate în viitor.

În prezenta lucrare, pentru discuție s-au selectat 2 sisteme model care au fost investigate în colaborare cu **Prof. Patrick Navard** (CEMEF Sophia-Antipolis, Mines ParisTech, France):

- soluții de hidroxipropilceluloză, pentru a ilustra originea elasticității;
- suspensii de celuloză microcristalină, pentru evidențierea influenței structurii la diferite nivele de organizare asupra proprietăților polimerilor în condiții de curgere.

De un interes științific și practic deosebit se bucură materialele care răspund la acțiunea stimulilor externi. Aceste materiale, bazate pe polimeri sintetici, semi-sintetici sau naturali, suferă o tranziție de fază la o sensibilă modificare a parametrilor termodinamici (calitatea solventului, temperatura), a pH-ului sau a altor condiții de mediu, ori acțiunea specifică a unor alți parametri (factori de natură chimică, câmp electric, câmp magnetic, ultrasunete, biomolecule, etc.). Practic, mici variații ale acestor parametri determină variații semnificative ale proprietăților fizico-chimice ale macromoleculor individuale (solubilitate, structură, formă, dimensiuni), ale soluțiilor concentrate cu macromolecule întrepătrunse sau structurate în rețele tridimensionale (stabilitate structurală, viscoelasticitate, umflare).

Fenomenele de gelifiere fizică și/sau chimică au fost investigate în detaliu în ultimii 12 ani pentru o varietate de sisteme polimere și unele rezultate sunt prezentate pe scurt în această teză. Biomaterialele ocupă un loc aparte și câteva contribuții originale au fost raportate în acest domeniu. S-au conceput în principal materiale pe bază de PVA cu proprietăți termoreversibile sau pH-responsive, sau materiale care se auto-asamblează în condiții bine definite și pot fi utilizate cu succes în ingineria tisulară.

Alte materiale polimerice, sub formă de soluții omogene, suspensii, (hidro)geluri sau materiale hibride, au fost investigate extensiv, aplicându-se conceptele reologice de bază, iar în această lucrare sunt ilustrate doar câteva aspecte. Rezultatele obținute sunt premiza unor dezvoltări ulterioare de materiale polimere multifuncționale pentru diverse aplicații farmaceutice și biomedicale, senzori și actuatori, materiale biomimetice sau pentru aplicații în cosmetică, industria alimentară, etc.

După susținerea tezei de doctorat am fost permanent preocupată de realizarea de proiecte de cercetare participând în calitate de director de proiect la competiții naționale și proiecte bilaterale între Academia Română și DFG (Germania) sau CNRS (Franța); am fost implicată și ca membru în echipa de cercetare la proiecte naționale și europene și am contribuit activ la consolidarea bazei materiale a institutului.

De asemenea, am efectuat stagii de cercetare post-doctorală (22, aprox. 5 ani în total) la universități de prestigiu și centre de cercetare din Franța și Germania, în cadrul cărora mi-am perfecționat pregătirea profesională, am inițiat noi colaborări științifice și am abordat noi teme de cercetare.

Principalele rezultate originale obținute au fost incluse în **128 lucrări științifice publicate ca și coautor în reviste indexate de Web of Science – 122 aparțin domeniilor de cercetare declarate în această teză; 11 capitole** incluse în cărți publicate în edituri din străinătate, **2 cărți elaborate** (o carte de reologie în 2 volume în limba română și o carte în calitate de editor la o editură în străinătate), **11 capitole** în cărți publicate în edituri străine, **peste 100 participări la manifestări științifice naționale și internaționale**. De menționat și publicarea a **38 de lucrări** în reviste științifice cu referenți, indexate în diferite baze de date, și **34 lucrări** în volume ale manifestărilor științifice din țară și străinătate (lista completă se află pe pagina personală: <https://mariabercea.wordpress.com/scientific-publications>).

Impactul rezultatelor originale publicate este reflectat de numărul mare de citări în reviste de prestigiu (peste 600, excluzând autocitările), includerea lor în circuitul științific internațional prin menționarea acestor priorități în cercetare în conferințe plene (IUPAC - Prague 1999, Polymeric Materials - Halle 2006, ACS – Anaheim 2011, Makromolekulares Kolloquium - Freiburg 2011, Material Sciences and Technology – Chengdu, China 2017, etc.), sau preluarea lor în diferite cărți, enciclopedii, articole de sinteză (tip *review*) și teze de doctorat elaborate la universități de prestigiu.

**Premii, distincții:** 1995 – Premiul "Nicolae Teclu" acordat de Academia Română;

2009 – Medalia "Emilian Bratu" acordată de Societatea de Chimie din România.

## **Secțiunea II. Direcțiile viitoare de cercetare: Provocări și posibilități reale**

Perspectivile și evoluțiile viitoare ale activităților de cercetare, care implică doctoranzi, sunt prezentate în ultima parte a lucrării. Se discută, de asemenea, provocările și posibilitățile reale, contextul actual al activităților de cercetare. Următoarele direcții sunt considerate ca bază pentru viitoare abordări teoretice și experimentale:

- **Noi studii teoretice și experimentale în domeniul termodinamicii;**
- **Investigarea comportării la curgere a sistemelor polimere în diferite condiții termodinamice și de forfecare;**
- **Sisteme macromoleculare sensibile la stimuli externi pentru elaborarea unor noi (bio)materiale polimere.**

Îmi propun să promovez activ excelența în activitatea de cercetare și să mă implic la îmbunătățirea standardelor de cercetare cu respectarea eticii profesionale, pentru a menține emblema academică. În mod deosebit, voi încerca să apreciez obiectiv și să stimulez valoarea științifică reală, eforturile pentru cercetarea riguroasă și aprofundată, creativitatea, dinamismul, competitivitatea și spiritul fair-play.