

PROIECT COMPLEX EMERG2Ind Etapa I/2018

informație generică -raport

Proiect 1: ”Tehnologii noi și emergente pentru reducerea greutateii autovehiculelor și a consumurilor energetice (necesare scăderii emisiilor de CO₂)

Obiectivul general al proiectului 1 constă în dezvoltarea unor tehnologii noi și emergente utilizabile la obținerea unor repere auto care să permită reducerea greutateii mașinii și a consumului energetic în vederea atingerii uneia dintre tendințele emergente importante în dezvoltarea materialelor polimerice pentru industria auto și anume eficientizarea consumului de combustibil și reducerea emisiilor de CO₂. Obiectivul specific al proiectului 1 constă în dezvoltarea de tehnologii pentru obținerea unor (nano) materiale (bio)polimerice pe bază de structuri 2D (grafenă și/sau hidroxizi dublu stratificați (LDH)). Obiectivele etapei I au constat în efectuarea următoarelor activități specifice: Act 1.1 - Evaluarea tehnico-științifică și teste preliminare privind tehnologiile emergente de obținere de compozite polimerice cu structuri 2D cu relevanță industrială (CO-ICECHIM). Act 1.2 - Evaluarea tehnico-științifică și teste preliminare privind tehnologia de obținere a unor noi agenți de ranforsare 2D (P1-UB). Act 1.3 - Evaluarea tehnico-științifică privind utilizarea plasmei la modificarea suprafețelor matrițelor de prelucrare a compozițiilor termoplastice în vederea creșterii duratei de utilizare. Teste privind modificarea cu plasma a unor suprafețe metalice similare celor din matrițele de injecție (P2-INFLPR). Act 1.4 - Evaluarea tehnico-științifică și teste preliminare privind utilizarea unor tehnici relevante pentru evaluarea riscurilor toxicologice potențiale în aplicarea tehnologiilor noi și emergente propuse (P3-ITIM). Act 1.5 - Evaluarea tehnico-științifică și teste preliminare privind evaluarea calității și a performanțelor compozitelor polimerice cu structuri emergente în domeniul auto prin metode nedestructive (P4-INCESA). Act 1.6 - Diseminarea rezultatelor cercetării

Cercetările efectuate în etapa a I au condus la elaborarea studiilor tehnico-științifice privind (1) tehnologiile emergente de obținere de compozite polimerice cu structuri 2D cu relevanță industrială (CO), (2) tehnologia de obținere a unor noi agenți de ranforsare 2D (P1), (3) utilizarea plasmei la modificarea suprafețelor matrițelor de prelucrare a compozițiilor termoplastice în vederea creșterii duratei de utilizare (P3), (4) utilizarea unor tehnici relevante pentru evaluarea riscurilor toxicologice potențiale în aplicarea tehnologiilor noi și emergente propuse (P4) și (5) evaluarea calității și a performanțelor compozitelor polimerice cu structuri emergente în domeniul auto prin metode nedestructive (P5). S-au elaborat și realizat conceptele, strategiile și modelele/ procedeele experimentale de obținere și de testare a compozitelor polimerice cu structuri 2D: schema de lucru și model experimental privind obținerea de compozite polimerice pe bază de biopoliamidă cu structuri 2D grafenice și non-grafenice (CO), schema de lucru și procedeu experimental privind. Determinarea activității enzimatică în celulele bacteriene folosind clorura de 2,3,5-trifeniltetrazoliu (TTC) (P3). Au fost diseminate rezultatele prin publicarea a 2 articole și prin participarea la manifestări științifice naționale/ internaționale cu 7 comunicări științifice. Au fost create 5 locuri noi de muncă, 3 la CO, 1 loc la P2 și 1 loc la P4.

Activitățile au fost realizate integral, iar din punct de vedere științific s-au făcut progrese în cercetarea și dezvoltarea unor noi compozite pentru aplicații în domeniul auto. Utilizarea compozitelor polimerice în industria auto contribuie la scăderea greutateii mașinii cu aproximativ 10%, fiind mai ușoare ca aluminiul cu până la 35% și decât oțelul cu 60%. Conform studiilor de piață efectuate se preconizează că cererea de materiale ușoare, polimeri și compozite pe piața auto va crește cu aproximativ 8,5% în următorul an, iar până în anul 2030 atât industria de automobile, cât și societatea va admite noi materiale plastice și compozite polimerice ca soluții optime pentru atingerea noilor standarde auto fără sacrificarea calității lor. Compozitele polimerice ranforsate cu fibre constituie soluția pentru materiale de construcție auto ușoare datorită flexibilității, funcționalității și formabilității lor în repere cu design complicat. De ceva timp se utilizează fibrele carbon ca ranforsanți pentru materialele polimerice, deoarece sunt de două ori mai rezistente și cu 30% mai ușoare ca fibra de sticlă. Datorită prețului lor de cost foarte ridicat, în ultimul timp s-a trecut la utilizarea ca agenți de ranforsare a unor hibride fibre carbon-fibre de sticlă. Tendințele emergente în dezvoltarea de materiale ușoare sunt de creștere a capacității de producție a fibrelor carbon și de dezvoltare pentru industria auto de compozite polimerice ranforsate cu agenți de ranforsare performanți dar mai ieftini. Actualmente se fac eforturi considerabile de înlocuire a părților metalice ale cadrelor de scaun cu compozite polimerice care, spre deosebire de metale, datorită flexibilității lor, se pretează

laprelucrarea în repere complicate (diferite dimensiuni și forme), contribuind atât la reducerea greutateii, cât și la îmbunătățirea formei reperului. Unele companii au făcut deja încercări de utilizare a poliamidei (PA12, PA6 și PA6,6) ranforsată cu fibră carbon și/sau fibră de sticlă.

Lucrările experimentale au avut un pronunțat caracter industrial, au presupus diferite tipuri de structuri grafenice, accesibile economic pentru aplicații industriale, iar procesele tehnologice utilizate au fost similare din punct de vedere al naturii și capacității cu cele din industria de materiale plastice pentru domeniul auto. În cadrul acestei etape am realizat un model experimental privind obținerea de compozite polimerice pe bază de biopoliamidă cu structuri 2D grafenice și non-grafenice. S-au utilizat două tipuri comerciale de grafenă multistrat cu dimensiuni diferite de nanoparticule, un hidroxid dublu stratificat comercial (LDH) sub formă de carbonat și o poliamidă (PA) obținută din surse bioregenerabile. Prin procedeul de prelucrare în topitură în condiții dinamice s-au obținut nanocompozite pe bază de PA cu diferite concentrații de structuri 2D. Omogenizarea în topitură s-a făcut în condiții diferite de temperatură, de durată a șnecului pentru etapa tehnologică de extrudare. S-au utilizat atât un extruder de tip monosnec, cât și un extruder dublu șnec. S-a studiat influența tipului și a concentrației de umplutură asupra proprietăților poliamidei. Totodată, s-a evidențiat efectul efortului de forfecare asupra gradului de omogenizare în topitură reflectat în proprietățile compozitului final. Caracterizarea compozitelor rezultate s-a făcut pe epruvete injectate cu ajutorul unei mașini de injecție tip ENGEL. S-au determinat proprietățile mecanice la tracțiune (rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul de elasticitate Young), conform ISO 527, cu ajutorul mașinii universale de testare Instron 3382 (INSTRON, SUA) și rezistența la șoc Charpy, conform ISO 179-1, cu o mașină de tip HIT 5.5P Pendulum Impact Tester (ZWICK-ROELL, Germany). Rezultatele obținute au permis continuarea planului de realizare a tehnologiei de obținere a materialului pentru repere auto. Proprietățile mecanice ale compozitelor obținute au fost influențate de tipul de umplutură folosit. Cele mai bune rezultate, mai ales în ceea ce privește rezistența la șoc și modulul de elasticitate s-au obținut pentru compozitele cu grafena cu cea mai accesibilă suprafață specifică. Prelucrarea la temperaturi și viteze de forfecare ridicate are efect negativ asupra proprietăților mecanice. Dispersia uniformă a umpluturii în matricea polimerică și obținerea unor compozite omogene cu proprietăți îmbunătățite se realizează optim cu ajutorul unui extruder dublu șnec, deși există potențial tehnologic pentru reducerea consumurilor energetice și pentru sistemele monosnec. Proprietățile termice au fost studiate prin analiza termogravimetrică (TGA) folosind un echipament TGA Q5000IR (TA INSTRUMENTS USA). Probele au fost încălzite cu 10°C /min, până la 710°C în azot (99.999%). S-a observat o ușoară scădere a temperaturii de descompunere a PA ranforsată cu grafenă sau LDH. S-au determinat temperatura de tranziție vitrosă și temperatura de topire prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) folosind un echipament DSC Q2000 (TA INSTRUMENTS USA). Ambele umpluturi influențează orientarea lanțurilor macromoleculare de PA. Atât grafena, cât și LDH afectează temperatura de topire a polimerului. S-au efectuat teste de nanoindentare și nanozgariere, la temperatura camerei pe un echipament TI Premier (Hysitron Inc., SUA) utilizând un vârf piramidal tip Berkovich. Proprietățile nanomecanice au fost obținute prin valorile durității (H) și modulului redus (Er). După zgâriere, s-au analizat coeficientul de frecare, rugozitatea suprafeței și adâncimea zgârierilor. Rezultatele comportării compozitelor la nanoindentare și nanozgariere, comparativ cu PA martor, permit continuarea cercetărilor în direcția stabilită inclusiv pentru piese auto cu cerințe estetice sau generale de aspect deosebite (piese de interior sau exterior).

În același timp s-au realizat contribuții în direcția obținerii unor noi agenți de ranforsare 2D pe baza oxidului de grafenă care se utilizează ca agent de ranforsare 2D, plecând de la reciclarea electrozilor de grafit. Au fost testate 5 metode de preparare, în urma cărora s-au obținut 5 probe de GO utilizând diferite procedee sinteză și adaptări ale acestora. Sursa de grafit utilizată în toate cele 5 cazuri a fost aceeași din care s-a prelucrat până la fracția de pulbere de grafit (300-400 mesh). În urma analizei spectrale s-a ales metoda experimentală carea condus la proba de GO cea mai apropiată de sortul grafenic comercial cu relevanță industrială (evidențiat cu rezultate optime în cercetările paralele ce au implicat extrudarea și injecția cu PA). Această metodă a fost selectată pentru obținerea materialelor hibride pe bază de LDH și GO.

Una dintre cele mai mari probleme întâlnite în procesele de prelucrare a polimerilor și materialelor termoplastice prin injecție, este durata limitată de viață a suprafețelor matrițelor de injecție datorită creșterii rugozității și a aderenței reziduurilor.

Menținerea unei suprafețe curate, dar și îmbunătățirea proprietăților suprafeței acestor matrițe este de mare interes economic având în vedere faptul că se pot afecta proprietățile produsului final, în special în cazul pieselor de aspect utilizate la interior sau în exteriorul automobilului. Tratarea cu plasmă la presiune atmosferică face posibilă o tratare uscată a suprafețelor, iar necesitatea utilizării substanțelor toxice, solvenților sau a altor substanțe ulterior volatile este eliminată. Tratamentele cu plasmă (în special cu plasmă generate la presiune atmosferică în atmosferă deschisă) au numeroase avantaje precum: tratarea unor probe cu geometrii complexe; prelucrarea rapidă și costuri reduse; menținerea proprietăților în volumul matriței; randament ridicat; procesări ecologice; siguranță în exploatare; fiabilitate pe o gamă largă de materiale; sursele de plasmă pot fi ușor de integrat într-o linie de fabricație. Toate aceste avantaje explică necesitatea tratării cu plasmă în detrimentul proceselor mecanice sau chimice.

În această etapă a proiectului raportăm testarea unor surse de plasmă ce funcționează la presiune atmosferică și folosirea acestor surse la tratarea unor suprafețe metalice din inox, inclusiv pe suprafața unei matrițe (utilizată anterior în procesul de injecție a compozitelor termoplastice). În scopul modificării proprietăților de suprafață au fost efectuate tratamente cu plasmă la presiune atmosferică (atmosferă deschisă) cu două tipuri de surse, pe diferite substraturi de oțel inoxidabil, precum și o torță cu plasmă de putere ridicată, toate sursele plasmă folosite în această etapă funcționând la presiune atmosferică în atmosferă deschisă. Probele au fost scanate cu diferite surse de plasmă după un program prestabilit. Au fost realizate 2 tipuri de experimente și anume: într-o prima etapă pastilele de inox (de diametru 20 mm și grosime de aproximativ 2 mm șlefuite optic în prealabil) au fost acoperite “contaminate intenționat” cu diferite filme carbonice (carbon amorf, carbon de tip diamant, film subțire de teflon, filme subțiri de poliamidă etc), iar în cea de-a doua etapă am realizat curățarea cu plasmă a acestor materiale, inclusiv rezidurile acumulate în timp pe o matriță de injecție. Atât pastile de inox, cât și matrița contaminată au fost examinate din punctul de vedere al morfologiei, topografiei, compoziției chimice și energiei de suprafață, atât înainte, cât și după tratarea în plasmă. Pentru aceste investigații am folosit microscopia optică-MO; de electroni -SEM; de forță atomică -AFM-ul; profilometria, spectroscopia de dispersie cu raze X -EDX și investigațiile de unghi de contact unde au fost utilizate 2 lichide (apa distilată și di-iodometan) pentru calcularea energiei de suprafață. Tratamentul cu sursă de tip DBD a fost efectuat pe pastile de oțel inoxidabil. Suprafața probei a fost scanată de 10 ori cu plasmă. O imagine a sursei multijet precum și o diagramă și traseul acesteia pentru scanare se pot observa în figura de mai jos.

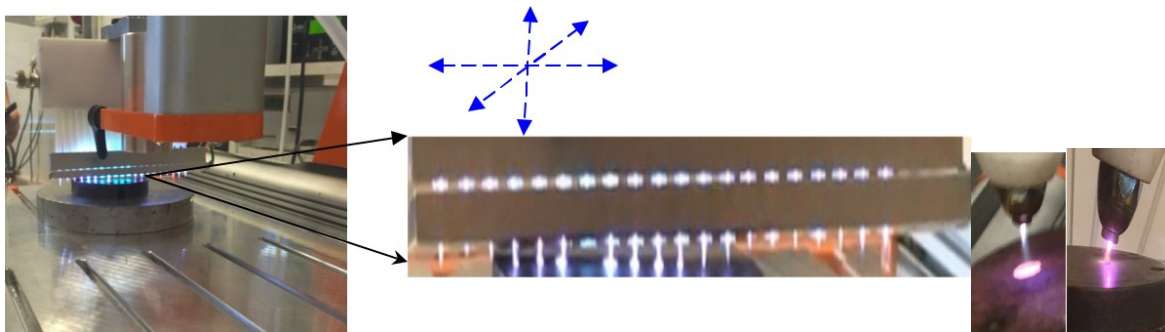


Figura 1 Imagine a sursei DBD multijet și a torței

Rezultatele au arătat o eficiență mai mare a tratamentelor cu plasma de aer (în comparație cu descărcarea simplă în azot), atât în ceea ce privește natura suprafeței, dar și la nivelul scăderii rugozității sau procentului de carbon de la suprafața.

Analizele microbiologice realizate prin determinarea numărului de UFC pe mediu de cultură cu sorturile de grafenă au prezentat diferite procente de inhibare a dezvoltării coloniilor bacteriene între 34,64% și 52,94% în cazul mediului suplimentat cu grafenă procentul este sensibil la natura sortului utilizat. Analizând mediile de cultură cu granule de poliamidă compozită s-a putut observa că nici un material nu posedă proprietăți antimicrobiene.

Analizele biologice au fost realizate și în ceea ce privește determinarea activității enzimice (metoda cu TTC), respectiv impactul asupra culturilor celulare dermice și pulmonare. Expunerea celulelor epidermice de tipul HaCaT și BJ expuse la nanoparticulele grafenice și nanogrfenice utilizate, nu prezintă modificări morfologice distincte. Statusul oxidativ intracelular al celulelor HaCaT și BJ, nu se modifică semnificativ după expunerea la sorturile 2D utilizate.

Masuratorile experimentale executate la Universitatea din Craiova, INCESA, au fost realizate pe probe poliamidice, umpluturi și compozitele acestora. Pentru început s-au realizat masuratori de raze X folosind difractometrul SZIMADZU 6000 în configurația Bragg-Bretanno. Au fost realizate masuratori de SEM și EDX și masuratori de spectroscopie Raman cu spectrometrul tip Renishaw și laser 781 nm în configurația extended mode. Probele (esantioane) au fost folosite în masuratori amănunțite privind dimensiunea de coerență pe direcția de împachetare a straturilor grafenice. S-a analizat numărul de straturi grafenice în funcție de natura sorturilor de structuri 2D utilizate. S-a analizat în același timp și efectul prelucrării la care au fost supuse compozițiile.

Diseminarea parțială sau totală a datelor s-a reușit în mai multe lucrări de specialitate în publicații ISI prestigioase sau în cadrul manifestărilor științifice:

1. Vizireanu, S; Panaitescu, DM; Nicolae, CA; Frone, AN; Chiulan, I; Ionita, MD; Satulu, V; Carpen, LG; Petrescu, S; Birjega, R; Dinescu, G; "Cellulose defibrillation and functionalization by plasma in liquid treatment"; SCIENTIFIC REPORTS 8, 15473 2018.
2. E. C. Stancu, S. Vizireanu, A. Quade, A. M. Stanciuc, L. Moldova, G. Dinescu, Modification of Carbon Nanowalls using Low Pressure Plasma to Enhance the Fibroblast Attachment, Romanian Journal of Physics, Accepted Manuscripts septembrie 2018
1. Mihai Cosmin Corobea, Zina Vuluga, Dorel Florea, Michaela Iorga, Bio-Based Polyamide with Graphene Nanoplatelets using a Simple Polymer Processing Approach, A XXXV-a Conferință Națională de Chimie, cu participare internațională, 02-05 octombrie 2018 Călimănești-Căciulata, jud. Valcea.
2. MÂINEA (DINU) Andreea-Alexandra, VULUGA Zina, IORGA Michaela, FLOREA Dorel, LEVINȚA Nicoleta, TEODORESCU George-Mihail, COROBEA Mihai Cosmin, Bio-Based Polyamide Melt-Processing with 2D Emerging Materials, Ediția XIV a Simpozionului internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM, 10-12 Octombrie 2018, București.
3. LEVINȚA Nicoleta, VULUGA Zina, NICOLAE Cristian-Andi, IORGA Michaela, FLOREA Dorel, TEODORESCU George-Mihail, MÂINEA (DINU) Andreea-Alexandra, COROBEA Mihai Cosmin, Thermal Properties of Bio-Based Polyamide Nanocomposites with Layered Structures, Ediția XIV a Simpozionului internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM, 10-12 Octombrie 2018, București.
4. TEODORESCU George Mihail, COROBEA Mihai Cosmin, VULUGA Zina, FLOREA Dorel, IORGA Michaela, MÂINEA (DINU) Andreea Alexandra, LEVINȚA Nicoleta, The Nanomechanical and Tribological Properties of Bio-Polyamide/Graphene Nanocomposites, Ediția XIV a Simpozionului internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM, 10-12 Octombrie 2018, București. Lucrarea a fost apreciată cu "Mențiune specială" din partea organizatorilor.
5. M. Zarif, S. Vizireanu, C. Corobea, V. Satulu, V. Marascu, B. Bită, D. Dumitru and G. Dinescu, Atmospheric pressure plasma treatment of moulds used in polymer composites injection process, poster nr 4 secțiunea 5 (Materials science), P.5.4. pagina 23, 6th INTERNATIONAL COLLOQUIUM PHYSICS OF MATERIALS, 15-16/11/2018.
6. Dinescu G, Vizireanu S, Acsente T, Lazea A, Mitu B, Marascu V, Stancu C, Ionita E R, Teodorescu M, Ionita M D, Stoica S D, Satulu V, Carpen L, Plasma processing of nanomaterials at low and atmospheric pressure, Invited lecture, ESCAMPIG XXIV, Glasgow, Scotland, 17-21/07/2018.
7. S.Vizireanu, M. D. Ionita, S. D. Stoica, L. G. Carpen, I. Ion, G. Dinescu, Functionalization of Graphene Through Plasma Treatment of Their Liquid Suspension, poster, IBWAP, Constanta, Romania, 10-13/07/2018

Proiect 2 - Tehnologii noi și emergente pentru îmbunătățirea proprietăților termice a unor noi materiale auto (necesare în prelucrare, exploatare sau incendiu)

În anul 2018, la proiectul 2 coordonat de partenerul UB s-au desfășurat activitățile de cercetare industrială 1.7-1.12. Partenerul UB a realizat *un studiu* referitor la tehnologiile emergente pentru obținerea de noi materiale hibride bazate pe structuri 2D de tip

grafenă-LDH, grafenă-LDH modificat pentru utilizarea acestora ca inhibitori de ardere în cadrul activității 1.7., iar prin activitățile 1.9. și 1.10 s-a elaborat *schema de principiu a tehnologiei de sinteză* a noilor materiale și s-au obținut *4 noi materiale hibride* pe bază de oxid de grafenă/(oxid grafenă redus) și LDH (simplu și modificat) plecând de la grafenă de sinteză sau comercială. S-au stabilit *metodele de lucru* pentru caracterizarea celor 4 materiale prin DRIFT, analiză texturală și determinări de acido-bazicitate. Pentru realizarea celor 3 activități la UB au fost create *2 noi locuri de muncă*, unul începând cu 01.07.2018 și al doilea începând cu 01.12.2018. În cadrul activității 1.8. partenerii INCDPC-ICECHIM și INCDTIM au realizat *un studiu* privind evaluarea tehnico-științifică a tehnologiilor emergente pentru obținerea aditivilor cu structură 2D cu rol de inhibitori de aprindere pentru biopolimeri și o *documentație* privind compatibilitatea hibridelor sintetizate de UB cu biopolimerii. La activitatea 1.11. partenerul INFLPR a stabilit *metoda de lucru* și a caracterizat prin difracție de raze X (XRD) solidele sintetizate de UB, iar la activitatea 1.12 partenerul UCV a stabilit *metodele de lucru* pentru caracterizarea acestor solide prin metode nedestructive (spectroscopie confocală Raman, SEM-EDX). Pentru realizarea activității 1.12, la UCV a fost creat *un nou loc de muncă*, și s-a efectuat o *vizită de lucru la UB*. De asemenea, ca urmare a activității 1.12.UCV și-a consolidat *oferta de servicii* cărora li s-a adăugat efectuarea de măsurători prin spectroscopie confocală Raman.

Evaluarea tehnico-științifică și teste privind tehnologiile emergente de obținere de noi materiale hibride bazate pe structuri 2D de tip grafenă și/sau LDH modificat inhibitori de ardere. (Activitatea 1.7.) – UB. Sintezele de compuși hibridi bazați pe structuri de tip grafenă și/sau LDH modificat cu inhibitori de ardere au pornit de la ideea că s-a constatat că un material hibrid rGO-LDH-și o structura oxidică a unui metal tranzițional (MOx) are proprietatea de a diminua inflamabilitatea polimerilor poliuretanic și ar scădea cantitatea de fum emanat la aprinderea acestora, datorită proprietăților MOx de a acționa drept catalizator pentru carbonizare care conduce la formarea rezidurilor carbunoase. Un alt avantaj al acestui tip de material hibrid este faptul că reduce riscurile de mediu aduse de grafenă aceasta fiind stabilizată între lamelele de LDH prin forțe de atracție electrostatice și punți de hidrogen. Conform datelor de literatură prepararea solidelor hibride de tipul HT-GO se poate realiza prin coprecipitarea directă cât și prin autoasamblarea LDH cu GO. Analizele solidelor obținute prin metoda autoasamblării au evidențiat o scădere dramatică a cristalinității comparativ cu solidele preparate prin co-precipitarea LDH-ului în prezență de GO la care s-a observat modificarea distanței dintre straturile LDH ca urmare a intercalării compusului grafenic.

Evaluarea tehnico-științifică și teste privind utilizarea unor tehnologii emergente pentru obținerea de aditivi cu structură 2D cu rol de inhibitori de aprindere pentru biopolimeri (Activitatea 1.8.) INCDP-ICECHIM și INCDTIM. Testele toxicologice pentru sistemul hibrid LDH GO MOx au fost realizate la INCDTIM utilizând tulpinile bacteriene: *Staphylococcus aureus* subsp. aureus ATCC 25923 (numită în continuare *S. aureus*, bacterie Gram-pozitivă), *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*, bacterie Gram-pozitivă) și *Escherichia coli* TOP 10 (*E. coli*, bacterie Gram-negativă). S-a aplicat metoda cu clorura de 2,3,5-trifeniltetrazoliu (TTC) care este transformată în prezența echivalenților reducători la formazan (un compus de culoare roșie care poate fi determinat spectrofotometric) și acid clorhidric. Creșterea concentrației de formazan indică intensificarea activității enzimatică și scăderea toxicității materialului testat pentru celulele bacteriene. Rezultatele au indicat faptul că natura sistemului grafenic precum și a procedurii de obținere pot contribui la loturi cu producție importantă de formazan pentru pe tulpina de *E. faecalis* pentru care aparent activitatea enzimatică, chiar mai intensă decât la proba martor.

Pentru evaluarea eficienței ca ignifugant a unui LDH comercial și a efectului asupra proprietăților mecanice în compozite pe bază de bio-poliamida cât și evaluarea eficienței ca ignifuganți pentru bio-poliamida a unor aditivi cu structura 2D ICECHIM a utilizat LDH sub formă de carbonat sau modificat (LDHm). S-au utilizat 3 aditivi cu structură 2D pe bază de oxid de grafenă și LDH și/sau LDH modificat (diferite sorturi obținute de UB) și o poliamidă „bio-based”. Prin procedeul de prelucrare în topitură în condiții dinamice s-au obținut nanocompozite, s-au determinat proprietățile mecanice la tracțiune (rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul de elasticitate Young), conform ISO 527, cu ajutorul mașinii universale de testare Instron 3382 (INSTRON, SUA), rezistența la șoc Charpy, conform ISO 179-1, cu o mașină de tip HIT 5.5P Pendulum Impact Tester (ZWICK-ROELL, Germany) și indicele de oxigen (LOI), la temperatura camerei, conform SR EN ISO 4589-2:2017. Obținerea materialelor hibride pe bază de GO și LDH și/sau LDH modificat (MOx) (Activitatea 1.9.) UB Pe baza testelor preliminare efectuate la activitatea 1.7. s-a selectat

metoda de obținere a materialelor hibride pe bază de MOx modificat. În toate preparările s-a preconizat o concentrație constantă de compus grafenic raportată la compusul de tip LDH. În toate sintezele s-a atins un randament de obținere a solidului mai mare de 95%.

Caracterizarea materialelor hibride obținute prin DRIFT, analize texturale și acido-bazicitate (Activitatea 1.10.) UB - metode de lucru Spectrele DRIFTS ale probelor au fost înregistrate pe un aparat Varian 3100 Excalibur echipat cu accesoriu de reflexie difuză Harrick Praying Mantis. Viteza de înregistrare a fost de 128 scan/min și s-a utilizat ca referință KBr. Pentru stabilirea metodei de lucru spectrele probelor au fost înregistrate atât fără diluarea lor cu KBr cât și diluându-le cu KBr la diferite rapoarte solid/KBr cum ar fi: 1/10 respectiv 1/20. Comparându-se spectrele obținute în cele 3 condiții, s-a observat că deși cele obținute fără diluare au fondul mai mare, poziția și intensitatea maximelor de absorbție nu este modificată. S-au tras o serie de concluzii funcționale pentru planul de lucru, confirmându-se anumite aspecte compoziționale, de puritate și parcurs în timpul tehnologiei de obținere. Datele au fost completate cu *Metoda pentru determinarea acidității și bazicității*. Concentrația de centri acizi de pe suprafața solidului s-a determinat prin metoda Boehm. Pe baza cantității de acid consumate pentru titrare se pot calcula concentrațiile de grupări funcționale din fiecare categorie. Sistemele grafenice comerciale modificate pot atinge dublarea bazicității totale a solidelor hibride, iar cele de sinteză chiar o triplare a bazicității totale a hibridelor comparativ cu formele inițiale. Cei doi compuși grafenici au bazicitatea totală relativ apropiată în schimb sortul comercial prezintă un caracter bazic mai accentuat decât cel de sinteză. Caracterizarea materialelor hibride obținute prin difracție de raze X (XRD) (Activitatea 1.11.) INFLPR Pentru caracterizarea probelor prin XRD s-a utilizat sistemul PANalytical X'Pert MPD theta-theta echipat cu monocromator curbat de grafit și deschidere de fantă variabilă ce permite iradierea constantă a suprafeței de lucru ($\lambda=0.15418$ nm, 45kV, 40mA). Difractogramele au fost înregistrate în modul de scanare continuă cu o viteză de $0.02^\circ/\text{min}$ pe domeniul 2θ 5 - 80° . Dimensiunile de cristalit s-au calculat folosind cunoscuta formulă a lui Scherrer $D_{hkl} = (K\lambda/\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl})$ unde K este un factor de forma, λ este lungimea de undă a radiației X incidente, β_{hkl} este lățimea la semi-înălțime a reflexiei hkl, iar θ_{hkl} este unghiul Bragg al aceleiași reflexii. Difractogramele probelor de materiale hibride preparate în cadrul proiectului, confirmă o structură 2D. Coerența cristalografică, ceea ce se înțelege prin caracteristica de dimensiuni de cristalit, s-a evaluat pe două direcții cristalografice. Pentru fazele LDH dimensiunile s-au determinat pe: i) direcția (003) care este direcția de împachetare a structurilor brucitice respectiv, pe direcția (110) legată exclusiv de stratul brucitic; ii) iar pentru structurile carbonice s-au calculat L_c care dă lungimea medie a straturilor grafitice pe direcția (002)/(00l) folosind un factor de forma $K=0.9$ ca în cazul materialelor de tip LDH, iar pentru dimensiunea medie a cristalitelor de grafit L_a s-a folosit maximumul (10) ce suprapune reflexiile (100) și (110) și un factor de formă de 1.84. Din rezultatele analizei XRD se observă în condițiile de sinteză utilizate, atât formarea fazei principale, cât și formarea unei faze secundare în solidele hibride preparate cu grafene de sinteză.

Caracterizarea hibridelor obținute prin spectroscopie confocală RAMAN, SEM-EDX (Activitatea 1.12.) UCV Spectrele Raman s-au înregistrat cu un microscop confocal Renishaw, folosind laserul cu lungimea de undă 780nm. Puterea laserului poate fi diferită în funcție de probă. Cele mai multe probe au fost măsurate în modul extended între $100-3500\text{ cm}^{-1}$ cu puterea de 20% și 10 scanuri pentru fiecare punct pentru a elimina zgomotul. Spectrul Raman al probei de oxid de grafenă prezintă banda D la 1326.5 cm^{-1} (caracteristică structurilor carbonice nanocristaline, cu atomi de carbon hibridizați sp^3), banda G la 1596 cm^{-1} (caracteristică structurilor carbonice planare, amorfe, cu atomi hibridizați sp^2) și banda G' la 2632 cm^{-1} (bandă specifică materialelor 2D, notată și banda 2D), raportul dintre intensitățile benzilor $I_D/I_G=0,98$. Intensitatea mult mai mare a benzii G' față de intensitatea benzii G denotă un număr mic de straturi carbonice. Spre diferență de acesta, spectrul Raman al probei de grafenă redusă are banda largă centrată la 2315 cm^{-1} cu cel mai intens maxim la 2532.6 cm^{-1} , iar maximele pentru banda D și G apar la 1313.8 și respectiv la 1573.8 cm^{-1} , $I_D/I_G=0.75$. În spectrele materialelor hibride LDH (LDH-MOx)/GO, semnalul datorat componentei grafenice (benzile D și G) ecranează benzile caracteristice componentelor pure de tip LDH sau LDH-modificat din regiunea $1100-100\text{ cm}^{-1}$, chiar dacă concentrația acestora în produsul

hibrid a fost mai mare decât concentrația componentei grafenice. Pe de altă parte scade intensitatea benzii G' denotând formarea de legături chimice a foliilor de oxid de grafenă cu compusul LDH-MOx, ceea ce conduce la creșterea defectelor structurale.

Spectrul Raman al oxidului de grafenă redus prezintă benzile D la 1321 cm^{-1} , G la 1580 cm^{-1} și G' la 2652 cm^{-1} . Intensitatea foarte mică a benzii G' față de banda G arată că materialul poate fi considerat grafene multistrat, fiind foarte apropiat de structura grafitului. Raportul $I_D/I_G=0.84$ denotă o structură sp^2 predominantă, asociată carbonului amorf cu un număr mic de defecte. În spectrele Raman ale hibridelor preparate cu oxid de grafenă redus benzile D, G și G' ale grafenei sunt prezente (1311 cm^{-1} ; 1576 cm^{-1} și 2619 cm^{-1} ; $I_D/I_G=1,01$ pentru LDH-rGO și respectiv 1302 cm^{-1} ; 1580 cm^{-1} și 2619 cm^{-1} ; $I_D/I_G=1.21$ pentru LDH-MOx-rGO). Creșterea raportului I_D/I_G indicând prezența unui număr mai mare de defecte structurale (C hibridizat sp și sp^3) și o concentrație mai mare de carbon nanocristalin în urma ruperii grupărilor cu C hibridizat sp^2 .

Analiza probelor prin SEM cuplat cu EDS s-a efectuat pe un aparat Hitachi cu tub de electroni SU8010 și microscop SE(U). Probele au fost analizate la diferite tensiuni pe tubul de electroni și diferite mărimi ale microfotografiilor. În raport au fost prezentate doar microfotografiile probelor preluate la aceeași tensiune pe tubul de electroni (2 kV) și mărime de 5.0k (5000 de ori) pentru 6 probe și respectiv de 6000 de ori pentru una dintre probe. La probele LDH-GO și LDH-MOx-GO s-a observat o structură stratificată mai accentuată decât a GO, în cazul probei cu LDH-MOx observându-se o aglomerare mai accentuată a plachetelor hexagonale comparativ cu proba ce conține LDH nemodificat.

În concluzie, cercetările efectuate în cadrul proiectului 2 au dus la propunerea schemei de principiu a tehnologiei de sinteză a materialelor hibride de tip LDH(MOx)-GO/rGO prin metoda de co-precipitare și stabilirea metodelor de analiză pentru caracterizarea solidelor obținute prin DRIFTS, Raman, analize texturale, determinarea caracterului acido-bazic, XRD și SEM-EDX. De asemenea, s-a pus în evidență care dintre cele 4 materiale hibride are cele mai bune proprietăți pentru îmbunătățirea rezistenței termice a de bio-poliamidei și nu prezintă riscuri evidente din punct de vedere toxicologic. Caracterizarea materialelor prin tehnicile de analiză texturale și structurale a confirmat posibilitatea intercalării celor 2 tipuri de materiale stratificate 2D în mod special pentru probele hibride cu GO la care dispersia compusului carbonic în structura LDH este la nivel nano, neputându-se vizualiza faza cristalină a GO în spectrele XRD. Pentru atingerea obiectivelor asumate în Acordul ferm de colaborare nr. 7242/30.03.2018 au fost create două noi locuri de muncă, Asistent de Cercetare Științific (Ionel POPESCU, Alexandra-Elisabeta STAMATE) la UB și un nou loc de muncă ACS (Valentina POPESCU) la UCV.

Proiect 3 „Tehnologii noi și emergente pentru securizarea și trasabilitatea pieselor auto”

Act 1.13 - Evaluarea tehnico-științifică și teste privind sistemele fotocromice și substratele utilizabile pentru sistemele de securitate

Act 1.14 – Evaluarea tehnico-științifică și testarea sistemelor de tip nanocompozit LDH modificat cu un colorant fotocromic

Act 1.15 - Evaluarea tehnico-științifică și testarea metodelor de depunere prin tehnici laseri a elementelor de marcare

Act 1.16 - Evaluarea tehnico-științifică și testări pentru utilizarea tehnicii de litografiere de tip nanoimprint (NIL). Proiectarea și utilizare unor matrițe

Act 1.17 - Caracterizarea eșantioanelor din activitățile 1.13-15

În cadrul primei etape a proiectului, coordonatorul ICECHIM a efectuat teste și a produs mai multe seturi de substrat care vor fi utilizate în cadrul proiectului (Ref proiect 1). S-au obținut compozite pe baza de bio - poliamidă și poliamidă armată cu structuri de tip 2D grafenă și/sau hidroxizi dublu stratificați (LDH). Au fost testate diferite eșantioane de grafenă comercială și înglobate în poliamidă. Hidroxizii dublu stratificați testați au fost pe bază de Mg și Al și a fost aleasă compoziția optimă din punct de vedere al omogenității.

S-a folosit un extruder dublu șnecc, cu o geometrie modulară și interschimbabilă a melcilor, putând funcționa în echisens sau contrasens și la diferite viteze de rotație a melcilor în funcție de gradul de omogenizare și amestecare dorit. Pentru injecția compozitelor, s-a folosit o mașină de injecție de ultimă generație, capabilă să prelucreze materiale cu o plajă largă de viscozități în topitură.

Pentru obținerea inscripțiilor de siguranță s-a obținut un colorant cu structura predefinită. Colorantul este sensibil la polaritatea mediilor în care se aplică și interacționează cu matricile în care se înglobează. Din acest motiv colorantul a fost microincapsulat, astfel încât să se obțină saturatia maximă a culorii la excitarea cu radiația la o anumită lungime de undă.

În cadrul activității 1.14, partenerul 1 (UB) a efectuat lucrări de cercetare în vederea testării sistemelor de tip nanocompozit LDH modificat cu un colorant fotocromic. S-a ales drept colorant fotocromic un compus heptanoid diarilic. Colorantul în solvenți organici se prezintă sub forma enolică, iar în apă, deși are o solubilitate scăzută, adoptă forma cetonică.

Adăugarea NaOH în apă a permis solubilizarea completă a colorantului, indicat de schimbarea culorii soluției de la portocaliu la roșu purpuriu. Ținând cont de faptul că sinteza compușilor de tip LDH se realizează, de regulă utilizând soluții apoase, s-a decis ca pentru prepararea lor să se folosească o soluție bazică de curcumină.

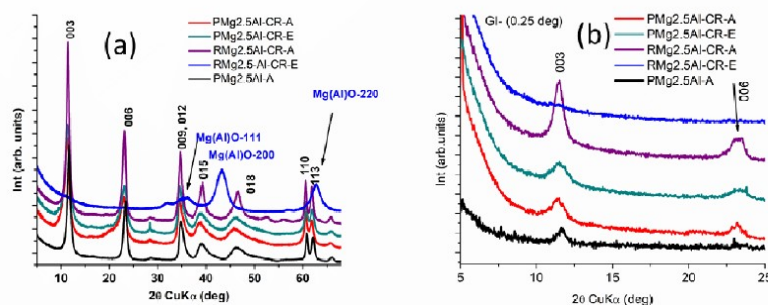
În cadrul activității 1.14 la proiectul 3 au fost sintetizate 4 probe de solide tip LDH cu colorant, folosind metodele de preparare prin co-precipitare și reconstrucție. Cele două tipuri de preparări s-au realizat folosind colorantul solubilizat în soluție alcalină și extras în etanol. Probele au fost notate: PMg2.5Al-CR-A, PMg2.5Al-CR-E, RMg2.5Al-CR-A și RMg2.5Al-CR-E. Prezența colorantului în probele menționate a fost verificată prin analize spectrale ATR-FTIR și DR-UV-VIS.

În cadrul primei etape a proiectului, au fost realizate studii de creștere a filmelor subțiri de coloranți prin tehnica evaporare laser pulsată asistată de o matrice (MAPLE).

Tehnica MAPLE este o variantă a depunerii laser pulsate (PLD), modificată pentru materiale organice și sensibile. Coloranții testați în această etapă au fost: colorantul (CR) (solvent – DMSO); chinacridona (CH) (solvent – DMSO); colorant fotocromic (SO) (solvent – apă/ etanol). Filmele subțiri depuse prin MAPLE au fost investigate din punct de vedere al morfologiei suprafeței și al compoziției chimice (FTIR, AFM). Din spectrul UV-VIS se poate observa răspunsul colorantului la iradierea cu radiația UV. Proprietățile de luminiscentă au fost examinate prin excitarea cu o undă luminoasă de 360 nm.

Evaluarea tehnico-stiințifică și testarea metodelor de depunere prin tehnici laseri a elementelor de marcă – nanocompozite LDH modificat cu un colorant preparate în Act.1.14

Filmele subțiri de PMg2.5Al-A (referință), PMg2.5Al-CR-A, PMg2.5Al-CR-E, RMg2.5Al-CR-A și RMg2.5Al-CR-E au fost depuse prin tehnica MAPLE utilizând laserul cu Nd: YAG care funcționează la lungimea de undă de 266 nm. Pulberile PMg2.5Al-A, PMg2.5Al-CR-A, PMg2.5Al-CR-E, RMg2.5Al-CR-A și RMg2.5Al-CR-E au fost dispersate în apă deionizată (5%). Soluțiile au fost ținute înghețate pentru obținerea tinte. Filmele subțiri au fost depuse pe substraturi de siliciu plasate în fața țintei. Înregistrările XRD ale pulberilor LDH modificate cu curcumină prezentate în figura următoare au evidențiat formarea structurii LDH similară cu cea a martorului PMg2.5Al-A cu excepția reconstrucției în soluția etanolică (pulbere RMg2.5Al-E) pentru care este păstrată structura oxidilor micști periclase Mg(Al)O corespunzătoare CMg2.5Al.



Tabel 2. Datele structurale ale pulberilor CR-LDH și ale filmelor subțiri depuse prin MAPLE

Exantion	Pulberi						Filme subțiri		
	faza	a (Å)	c (Å)	ID (Å)	D ₀₀₃ (nm)	I ₀₀₃ /I ₁₁₀	faza	c (Å)	D ₀₀₃ (nm)
	LDH						c-orientat LDH		
PMg2.5Al-A		3.047	22.818	2.81	10.7	3.72		22.811	11.5
PMg2.5Al-CR-A		3.054	23.669	3.09	6.4	2.78		23.200	8.5
PMg2.5Al-CR-E		3.051	23.385	3.00	6.4	2.89		22.984	6.8
RMg2.5Al-CR-A		3.055	23.272	2.96	10.5	3.89		23.124	11.2
RMg2.5Al-CR-E	Mg(ADO)	a (Å)			D ₂₀₀ (nm)		amorf		
		4.18			3.4				

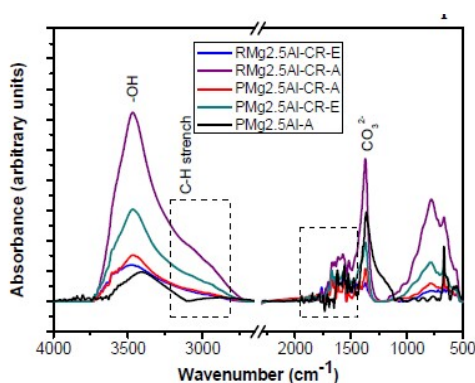
Spectre XRD pulberi si filme depuse prin MAPLE [*Hybrid layered double hydroxides-curcumin thin films deposited via Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-MAPLE with photoluminescence properties F. Andrei, A. Vlad, R. Birjega, T. Tozar, M. Secu, I. Urzica, M. Dinescu, R. Zavoianu, Applied Surface Science, Volume 478, 1 June 2019, Pages 754-761*]

Prezența curcuminei intercalate conduce la urmatoarele rezultate:

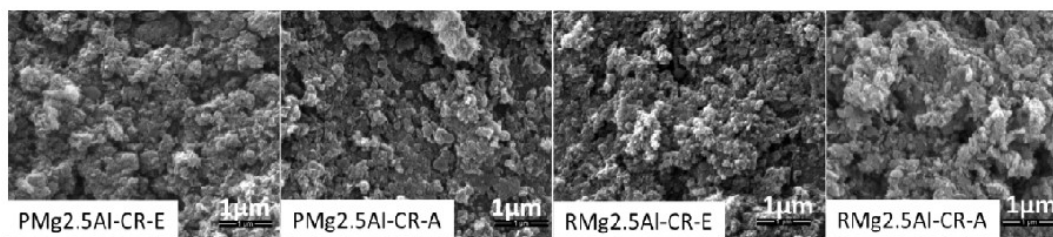
- a) o ușoară creștere a constantelor de rețea c , deci a distanțelor între straturi (ID)
- b) o scădere a I_{003} / I_{110} , I_{003} depinde si de compoziția inter-stratului, în timp ce I_{110} este exclusiv asociată cu stratul brucitic
- c) o scădere a dimensiunilor Scherrer D_{003} (domenii cristaline de-a lungul axei c).

Pulberea RMg2.5Al-CR-E prezinta o valoare mai mică a spațiului inter-strat datorită procedurii de reconstrucție implicand un număr mai mare de grupări OH și un număr scazut de anioni mai mari de CO_2^{-3} și o "cristalinitate" generală crescuta, conform raportului mai mare I_{003}/I_{110} și a dimensiunii de cristalite mai mari. Aceasta dimensiune este apropiată de cea a probei de referință PMg2.5Al-A fără CR. Filmele subțiri corespunzătoare prezintă o structura lamelară cristalină, pentru filmele obținute din cele trei pulberi LDH modificate cu CR și pulberea LDH inițială, în timp ce filmul RMg2.5Al-CR-E este amorf. Tehnicile laser folosite conduc la obținerea filmelor subtiri cu orientare dupa axa c , pentru care numai reflexiile (001) pot fi observate. Valorile constantei de rețea c și dimensiunea cristalitelor corespund in linii mari valorilor obținute pentru pulberile de la care s-a pornit. Conform înregistrărilor XRD, filmele subțiri de RMg2.5Al-CR-A manifestă cea mai mare cristalinitate în concordanță cu pulberea RM2.5Al-CR-A.

Spectrele FT-IR ale filmelor depuse conțin aceleași picuri dominante caracteristice LDH ca și pulberile din care provin (figura următoare).



Imaginile SEM ale filmelor sunt prezentate in figura urmatoare. In general, filmele sunt dense, uniforme și au o aderență puternică la substratul de siliciu. Suprafața filmelor subțiri este compusă din grăunțe globulare care par agregate datorită creșterii.



Pentru măsurătorile de fotoluminescență probele au fost excitate la două lungimi de undă: 375 nm folosind un laser de picosecunde și la 420 nm folosind un aparat de fotoluminescență Horiba Jobin–Yvon dotat cu un monocromator. Au fost măsurate atât pulberile de LDH intercalate cu curcumină (PMg_{2.5}Al-CR-A, RMg_{2.5}Al-CR-A, PMg_{2.5}Al-CR-E, RMg_{2.5}Al-CR-E) cât și filmele subțiri depuse din respectivele pulberi prin tehnica MAPLE. Florescența acestora a fost comparată cu cea a soluției apoase ce conține pulbere de curcumina dizolvată în metanol (1% curcumina) și cu pulberea de curcumină pură. Toate filmele prezintă fotoluminescență în excitație la 375 nm și 420 nm.

Partenerul P3-INCDTIM a propus utilizarea codurilor QR bazate pe suprafețe cu reflectivitate selectivă fabricate din nanostructuri 3D obținute prin tehnica de litografie de nanoimprint.

Folosind litografia de nanoimprint (NIL), s-a testat o arhitectură de piloni în diferite substraturi flexibile și transparente, cu posibilități de fabricare a etichetelor, cu ajutorul NIL prin transferul termic de pe matrița cu nanomodele în substratul de interes. Nanopilonii au fost transferați de pe matrița de Si atât pe un substrat flexibil cu grosimea prestabilită, cât și pe Plexiglas și policarbonat, pe cale termică. Nanopilonii sunt destul de bine orientați după normala la suprafață, rezultatul este unul pozitiv și face ca acest substrat să fie un bun candidat pentru fabricarea etichetelor.

Diseminare

1 lucrare depusă în 2018 și apărută în 2019 Hybrid layered double hydroxides-curcumin thin films deposited via Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation - MAPLE with photoluminescence properties F. Andrei, A. Vlad, R. Birjega, T. Tozar, M. Secu, I. Urzica, M. Dinescu, R. Zavoianu, Applied Surface Science, Volume 478, 1 June 2019, Pages 754-761

Concluzii:

În cadrul acestei etape, echipa proiectului a realizat următoarele:

- obținere și testare sisteme fotocromice
- obținere și testare substraturi utilizabile pentru sistemele de marcare
- obținere și testare sisteme de tip nanocompozit LDH modificat cu curcumină
- obținere filme subțiri cu diferiți coloranți depuse prin MAPLE și investigarea acestora
- testare metoda MAPLE pentru obținerea filmelor subțiri de coloranți
- obținere filme subțiri de nanocompozit LDH modificat cu curcumină depuse prin MAPLE și investigarea acestora
- testare metoda MAPLE pentru obținerea filmelor subțiri de LDH modificat cu curcumină
- evaluare și testare tehnica de litografiere de tip nanoimprint