

**PROIECT COMPLEX EMERG2Ind Etapa II/2019**  
*informație generică –raport*

**Proiect Component 1: ”Tehnologii noi și emergente pentru reducerea greutateii autovehiculelor și a consumurilor energetice (necesare scăderii emisiilor de CO2) Etapa II/ 2019**

1. 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 CO<sub>2</sub>.

1. 1. 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)).

2. Obiectivele etapei II au constat în efectuarea următoarelor activități specifice:

- Activitatea: Act 2.1- Obținere de mostre de materiale compozite pe bază de materiale cu structuri 2D (grafenice și non grafenice) (IC-ICECHIM).
- Activitatea: Act 2.2 - Obținere de noi structuri de armare 2D pe bază de LDH și structuri grafenice necesare matricilor polimerice selectate (P1-UB).
- Activitatea: Act 2.3 - Identificarea soluției constructive pentru sursa de plasmă și a parametrilor optimi de tratament cu plasmă (putere, amestecuri de gaze, distanțe) (P2-INFLPR).
- Activitatea: Act 2.4- Modificarea cu plasmă și caracterizarea unor mostre de suprafețe metalice utilizate în procesul de injecție a compozitelor polimerice (P2-INFLPR).
- Activitatea: Act 2.5- Selectarea soluției optime (adecvarea sursei de plasmă la forma matriței) și teste de modificare superficială cu plasmă a unei matrițe de injecție a compozitelor polimerice (P2-INFLPR).
- Activitatea: Act 2.6- Studiu toxicologic privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor bronșice și pulmonare (P3-ITIM).
- Activitatea: Act 2.7- Studiul compozitelor obținute prin metode nedestructive (spectroscopie confocală RAMAN, SEM-EDX, etc) (P4-INCESA).
- Activitatea: Act 2.8 - Diseminarea rezultatelor cercetării (IC-ICECHIM și P3-ITIM).

3. Rezumatul etapei II

Cercetările efectuate în etapa a II au condus la realizarea unui *model experimental* pentru obținerea de mostre de materiale compozite pe bază de structuri 2D (grafenice și non grafenice), elaborarea a 3 studii (identificarea soluției constructive pentru sursa de plasmă și a parametrilor optimi de tratament cu plasmă, studiu toxicologic privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor bronșice și pulmonare și studiul compozitelor obținute prin metode nedestructive). S-au obținut *eșantioane* pentru caracterizarea morfologică, termică și fizico-mecanică și *micro(fotografii)* pentru punerea în evidență a modificărilor morfologice. S-a creat *1 nou loc de muncă* prin angajarea unui tânăr de către P3 și s-au diseminat rezultatele științifice prin participarea cu 8 *lucrări științifice* la conferințe naționale/internaționale.

4. Descrierea științifică și tehnică

4.1. Obținere de mostre de materiale compozite pe bază de materiale cu structuri 2D (grafenice și non grafenice) (IC)

În această etapă *obiectivul principal* al ICECHIM a fost de realizarea unui *model experimental* pentru obținerea de mostre de materiale compozite pe bază de structuri 2D (grafenice și non grafenice). *Obiectivul specific* a constat în îmbunătățirea adeziunii la interfața poliamidă (PA)-structuri 2D, pe de o parte, prin încercări de modificare a suprafeței agenților de ranforsare comerciali și utilizare de agenți de compatibilizare și pe de altă parte, prin utilizarea unor sisteme de ranforsare cu structuri 2D, grafenice și non grafenice, obținute de partenerul P1. Eficiența agenților de ranforsare modificați și a agenților de compatibilizare s-a evaluat prin determinarea proprietăților termice, mecanice, mecanic-dinamice și de rezistență la flacără.

4.1.1. Materii prime și metode

Ca matrice polimerică s-a folosit un sort comercial de poliamidă (PA), iar ca agenți de ranforsare s-au utilizat 2 tipuri comerciale de grafenă GNP și un hidrotalcit comercial sub formă de carbonat (HT). Pentru îmbunătățirea dispersiei agenților de ranforsare în matricea de PA s-au și o serie de aditivi. Partenerul P1 a furnizat 2 sisteme de ranforsare și anume un sistem pe bază de grafenă și HT modificat.

S-au determinat proprietățile mecanice la tracțiune (rezistența la tracțiune 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), proprietățile dinamic-mecanice (modul de înmagazinare, modul de pierdere și tangenta de delta), folosind un DMA Q800 (TA Instruments, USA), în modul multi-frecvență, cu o viteză de încălzire de 3 °C/min, în domeniul de temperatură de 30–150 °C, la o frecvență de 1 Hz și stabilitatea termică prin TGA, cu ajutorul TGA Q5000IR (TA Instruments, USA), cu o viteză de încălzire de 10°C min<sup>-1</sup>, până la 710°C în azot (99.999%). Eficiența ca ignifuganți pentru PA s-a evaluat prin determinarea indicelui de oxigen (LOI), la temperatura camerei, conform SR EN ISO 4589-2:2017.

4.1.2. Echipamente de prelucrare

Pentru obținerea nanocompozitelor pe bază de PA cu agenți de ranforsare s-a utilizat un extruder dublu șnec, echisens. Nanocompozitele pe bază de PA și HT s-au obținut pe un extruder tip DSE 20 Brabender, iar cele pe bază de PA și grafenă s-au obținut pe un extruder tip Leistritz LSM 30.34.

#### 4.1.3. Model experimental pentru obținerea de mostre de materiale compozite pe bază de structuri 2D (grafenice și non grafenice)

Modelul experimental pentru obținerea de mostre de materiale compozite pe bază de structuri 2D (grafenice și non grafenice) este compus din următoarele utilaje de prelucrare:

- Amestecător intensiv tip Fluid Mischer;
- Malaxor Brabender;
- Extruder dublu-șnec, echisens;
- Bandă transportoare pentru firele extruse;
- Granulator de fire montat în flux cu extruderul
- Mașina de injecție Engel 40/22.

Cu acest model experimental s-au obținut mostre pe bază de PA și agenți de ranforsare:

- un set cu diferite procente de HT, ca atare sau modificat cu un agent de tip stearyl derivat;
- un set pe baza unui procent ales de grafenă, dar din diferite sorturi comerciale, ca atare sau modificată cu derivați silanici, respectiv cu aditivi de prelucrare;
- un set pe bază de structură grafenică redusă, respectiv HT modificat cu oxid de grafenă și oxidul unui metal tranzitional.

Înainte de utilizare, PA și agenții de ranforsare se supun diferitelor tratamente de condiționare. Agenții de ranforsare se tratează în prealabil în condiții de temperatură și amestecare intensivă. Datele legate de procedeul de tratare/modificare a suprafeței agenților de ranforsare constituie idei noi, originale, care vor fi brevetate.

#### 4.1.4. Concluzii

- Prin tratarea suprafeței HT cu agentul/agenții de modificare s-a obținut o îmbunătățire a proprietăților mecanice, comparativ cu compozitele cu HT netratat.
- Rezistența la foc a compozitelor cu HT tratat este similară celor cu HT netratat.
- Tratarea suprafeței grafenei cu agenți modificatori s-a reflectat în creșterea modulelor de elasticitate și de înmagazinare.
- În cazul sistemelor de aditivare obținute de P1 și utilizate ulterior de CO pentru obținere de compozite pe bază de PA/sau PA modificat, s-a reușit o îmbunătățire simultană a proprietăților

#### 4.2. Obținere de noi structuri de armare 2D pe bază de LDH și structuri grafenice necesare matricilor polimerice selectate (P1)

S-au preparat 2 eșantioane de compozite pe bază de oxid de grafenă și respectiv oxid de grafenă redus (10%) și LDH modificat prin metoda coprecipitarii.

#### 4.3. Identificarea soluției constructive pentru sursa de plasmă și a parametrilor optimi de tratament cu plasmă (putere, amestecuri de gaze, distanțe) (P2)

Torța de mare putere a fost aleasă pentru procesele de curățare a matrițelor deoarece cu suprafețe metalice putem lucra la temperaturi și puteri mari. Comparativ cu celelalte surse, randamentul de curățare este mult mai mare deoarece, la aceste puteri mari, numărul de specii din plasmă este ridicat. Cu acest tip de sursă se poate ajunge la temperaturi ridicate, până la topirea metalelor, plasma putând fi folosită chiar la tăierea plăcilor metalice de până în 20 mm. Această sursă folosește elemente de focalizare a jetului de plasmă (duze/electrozi) din comete (foarte ieftine), a fost adaptată să funcționeze în radiofrecvență la 13.56 MHz și să lucreze stabil cu diferite gaze de lucru (Ar, N<sub>2</sub>, Ar/N<sub>2</sub>, aer comprimat etc). Imagini cu diferitele surse dezvoltate în laborator sunt prezentate în figura 4.3.1.

În urma cercetărilor am stabilit ca intervalul de operare al torței de mare putere este destul de larg. Am observat că în anumite intervale de putere și pentru un anumit raport al amestecurilor de gaze sursa lucrează în regim stabil/uniform și silențios fără să dea spark-uri/scântei. Sursa lucrează în regim stabil: pentru puteri de 150-400 W; fluxuri de gaze: Ar simplu 10000-14000 sccm, Ar/N<sub>2</sub> cu 8000-12000 sccm Ar și N<sub>2</sub> în intervalul 4000-6000 sccm, N<sub>2</sub> simplu sau aer comprimat simplu într-un interval de fluxuri de 12000-16000 sccm. Fluxurile testate au avut valori ridicate deoarece gazele folosite contribuie și la răcirea electrozilor, nu doar la menținerea descărcării.

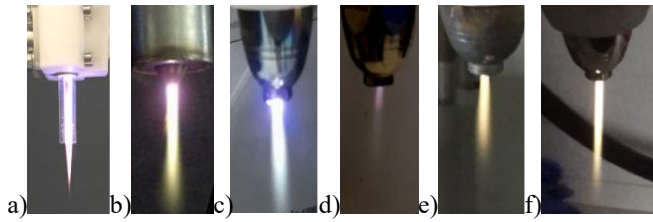


Fig. 4.3.1 a) Imagini ale surselor de tip DBD, b) DBE de putere medie și c-f) de mare putere în Ar, N<sub>2</sub>, Ar/Aer comprimat.

#### Curățarea filmelor de poliamidă de pe substraturi de inox

În vederea identificării unui tratament optim pentru îndepărtarea eficientă a filmelor depuse pe matrițele de injecție în timpul prelucrării materialelor polimerice, am folosit ca probe pastile de inox acoperite cu filme polimerice. Condițiile tratamentelor de curățare cu plasmă ale pastilelor de inox sunt trecute în Tabelul 4.3.1. În experimentele prezentate am păstrat constant amestecul de gaze, fluxul acestora, precum și puterea, în timp ce numărul de scanări a fost variat. S-a observat o îndepărtare eficientă a filmului de polimer de pe substratul de inox chiar și după o singură scanare a probei. Creșterea numărului de scanări determină modificarea culorii substratului de inox, indicând un proces de oxidare.

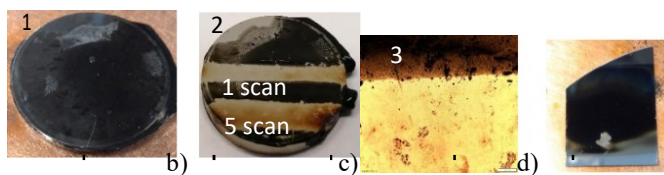


Fig. 4.3.2. Imagine probă pastilă de inox acoperită cu poliamidă 1 (a) și curățată cu plasmă 2 (b) imagine de microscopie optică a substratului de inox curățat 3(c) și (d) probă grafene verticale pe Si curățat cu plasmă în partea de jos

Spectrele EDX (spectroscopia de dispersie cu raze X) indică o curățare eficientă a filmelor de polimer.

#### 4.4. Modificarea cu plasmă și caracterizarea unor mostre de suprafețe metalice utilizate în procesul de injecție a compozitelor polimerice (P2)

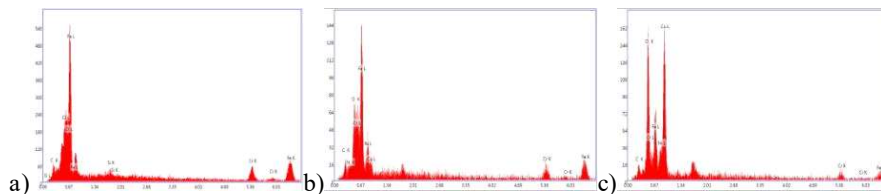


Fig. 4.4.5. Spectre EDX substraturi de inox: netratat (a) și tratat -20 de scanări în plasmă de Ar/N<sub>2</sub> (b) și aer comprimat AC-(c)

#### Mostre de suprafețe metalice din inox

Mai multe probe de inox au fost tratate cu plasmă în diferite condiții (Tabel 4.3.1). Au fost utilizate două mari tipuri de tratamente, cu aer comprimat și cu Ar/N<sub>2</sub>. Numărul de scanări a fost variat pentru fiecare tip de tratament.

Analiza de profilometrie: Analiza de profilometrie a fost necesară pentru a determina evoluția rugozității suprafețelor. Rezultatele indică o creștere a rugozității (Fig. 4.4.4.) cu numărul de scanări. Rugozitatea crește de la 0.029 μm (probă inițială) la 0.106 μm în cazul tratamentelor cu aer comprimat.

În cazul pastilelor de inox șlefuite și curățate/spălate, de rugozitate redusă (RMS: 0.029 μm; suprafață oglindă), tratamentele cu plasmă au decurs complet diferit comparativ cu cele utilizate pentru matrița de injecție, cu rugozitatea inițială crescută (RMS: 5.90 μm; suprafață rugoasă). În urma mai multor testări, am observat că eficiența tratamentului cu plasmă depinde de rugozitatea inițială a suprafeței. Fenomene similare cu cele descrise de noi sunt raportate în cazul tratamentului cu un jet de plasmă al unui substrat de sticlă (neted/oglină) și metal. [S. Bornholdt, M. Wolter, and H. Kersten, *Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition*, Eur. Phys. J. D 60, 653–660 (2010)].

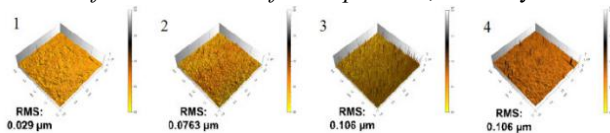


Fig. 4.4.4. Topografiile suprafețelor: inițial (1), tratamente plasma a.c 5 scanări (2) și 20 scanări (3) și tratament cu Ar/N<sub>2</sub> 20 de scanări (4)

Analizele EDX din figura 4.4.5 ale pastilelor de inox (simple și tratate) au arătat o schimbare a compoziției chimice pe aceste pastile.

În urma tratării, o parte din carbonul rezidual este îndepărtat (mai eficient în a.c.), iar suprafața de inox se oxidează, mai puțin în cazul tratamentului în azot, caz în care în probă este introdus 3.6 % azot. Umectabilitate suprafeței tratate se schimbă după tratarea cu un jet de plasmă de aer comprimat. Unghiurile de contact au crescut de la 85,01 (pastilă inox polisată și netratată), spre valori de 105.75 (5 scanări plasmă a.c.) și 125.21 grade pe (inox cu 20 de scanări în plasmă de aer comprimat). Acest comportament este de mare interes în aplicații, este opus celui observat la suprafețele de polimer, și sunt necesare investigații detaliate pentru elucidarea lui.

Mostre de suprafețe metalice din duraluminiu

În prima etapă am pregătit mai mulți suporturi de duraluminu (DurAl), prelucrați prin șlefuire abrazivă cu diferite granulații. Aceștia au fost curățați prin ultrasonare, în acetonă, timp de 15 minute. Influența tratamentelor cu plasmă asupra proprietăților de suprafață s-a făcut în funcție de numărul de scanări (5 și 20), tipul de gaz (N<sub>2</sub> și a.c. sau netratat:ini) și de granulația utilizată pentru prelucrarea suporturilor de DurAl (120, 320 și suprafață oglindă),

Analiza unghiului de contact: Raportat la valorile inițiale ale unghiului de contact se poate observa o creștere în cazul tratamentelor cu aer comprimat și o scădere în cazul tratamentelor cu N<sub>2</sub> (Figura 4.4.7).

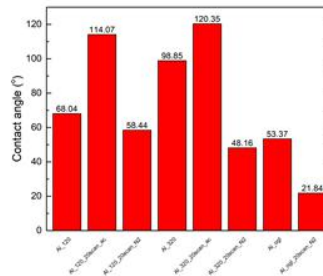


Fig. 4.4.7. Unghi de contact pe probele de DurAl inițiale și tratate cu plasmă de N<sub>2</sub> și aer comprimat.

În Fig. 4.4.8-15 se pot observa imaginile SEM precum și spectrele EDX ale probelor de DurAl inițiale (Al\_120\_ini, Al\_320\_ini și Al\_ogl\_ini), precum și cele ale probelor scanate de 20 de ori cu plasmă de aer comprimat sau N<sub>2</sub>. În cazul probelor cu suprafață oglindă, nu se observă modificarea morfologiei suprafeței după tratamentul cu plasmă de azot. Imaginile SEM ale probelor inițiale prezintă morfologii foarte diferite.

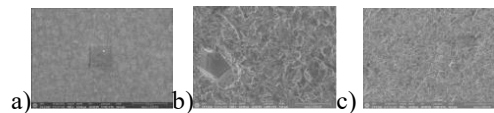


Fig. 4.4.8. Imagini SEM ale suporturilor inițiale a) Al\_ogl\_ini, b) Al\_120\_ini, c) Al\_320\_ini.

Probele prelucrate Al\_120 și tratate în plasmă de aer comprimat sau N<sub>2</sub>, prezintă modificări considerabile ale morfologiei suprafeței. Se observă o nanostructurare a suprafețelor. În cazul tratamentului cu aer comprimat se observă formarea unor structuri de tip „conopidă”, în timp ce tratamentul cu N<sub>2</sub> implică formarea unor structuri de tip „viermișori” (worms figura 4.4.9 b).

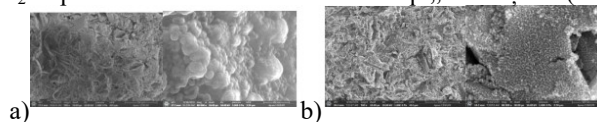


Fig. 4.4.9. Imagini SEM pentru a) Al\_120\_20sc\_ac și b) Al\_120\_20sc\_N<sub>2</sub>

Pe substraturile Al\_320 (prelucrate cu granulație intermediară RMS: 1.33 μm) și tratate în plasmă de aer comprimat sau N<sub>2</sub>, imaginile SEM indică de asemenea o modificare considerabilă a morfologiei suprafeței, figura 4.4.10. Morfologia observată în imaginile SEM pentru proba tratată cu N<sub>2</sub> indică o topire a suprafeței, dar și o nanostructurare a acestei suprafețe. Tratamentul cu aer comprimat determină formarea unor structuri de tip „viermișori”, spre deosebire de morfologia de tip „conopidă” observată pentru suportii cu rugozități crescute.

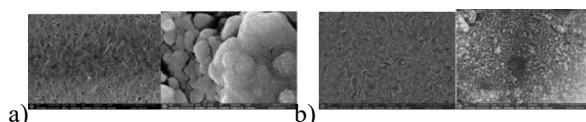


Fig. 4.4.10. Imagini SEM și spectru EDX pentru Al\_320\_20sc\_N<sub>2</sub> și b) Al\_320\_20sc\_ac

#### 4.5. Selectarea soluției optime (adecvarea sursei de plasmă la forma matriței) și teste de modificare superficială cu plasmă a unei matrițe de injecție a compozitelor polimerice (P2)

În urma testelor făcute pe parcursul celor 2 etape am reușit selectarea sursei de plasmă cât și a condițiilor optime de tratare a unei matrițe de injecție. Îndepărtarea filmului de poliamidă s-a putut realiza chiar și după o scanare în anumite condiții de tratament. Distanța optimă pentru care tratamentul cu plasmă nu afectează suprafața metalică a fost stabilită de 4 mm, chiar și în cazul pastilelor de DurAl. Măsurătorile de profilometrie de-a lungul zonei cu 20 de scanări arată că nu există denivelări semnificative în suprafața tratată cu plasmă, doar mici modificări de rugozitate, prezentate anterior. Plasma la presiune atmosferică, în atmosferă deschisă, permite o mare flexibilitate și abilitate în tratarea de diverse forme, suprafețe, precum și modificarea diverselor materiale. În cazul de față, pentru geometrii simple ale matriței și folosirea unei surse de plasmă la presiune atmosferică, testele de modificare a suprafețelor s-au făcut pe două tipuri de materiale: inox și duraluminiu. Aceste materiale au fost oferite de firma ALSECA, producător de astfel de matrițe de injecție. Folosirea unei mese de scanare de tip XYZ, programabilă, a înlesnit adecvarea tratamentelor pe suporturi de diferite dimensiuni. În funcție de parametrii aleși putem scana suprafețe de dimensiuni diferite, vezi figura 4.5.11.



Fig.4.5.11. Imagini ale jetului de plasmă folosit la tratarea suporturilor de inox (a, b) și din duraluminiu c) la capătul din stânga unde sursa se întoarce la marginea cubului, d) în poziție intermediară și e) în poziția din dreapta unde se întoarce iar până la terminarea numărului de scanări

Această masă poate fi programată să urmărească geometria matriței, iar în figura 11 avem exemple din filmări cu sursa de plasmă ce scanează după setarea numărului de scanări și a distanței de 2 cm (diametrul cercului sau latura cubului). De asemenea, sursa de plasmă poate fi înclinată la unghiuri diferite și poate pătrunde în orificii și canale de diferite dimensiuni.

Modificarea suprafeței matriței de injecție a compozitelor polimerice a fost demonstrată prin mai multe tehnici de investigare și anume: profilometrie, SEM XDX, XPS și unghi de contact așa cum am descris mai sus în acest raport.

În concluzie am demonstrat posibilitatea curățării și modificării suprafețelor din oțel inoxidabil și din duraluminiu folosind o torță de radiofrecvență de mare putere care lucrează la presiune atmosferică, dezvoltată și adaptată la INFLPR. Carbonul rezidual, dar și filmele de poliamidă, grafene verticale etc. au putut fi îndepărtate chiar și după o scanare a suprafeței, randamentul de înlăturare al carbonului fiind mai bun în cazul tratamentelor cu plasmă de aer comprimat. Ambele tipuri de tratamente cu plasmă la presiune atmosferică au condus la oxidarea superficială a suprafețelor metalice.

În cazul modificării suprafețelor metalice neacoperite am văzut că rugozitatea inițială a suprafeței este esențială pentru tratamentele cu plasmă. Pentru toate tratamentele și suportii testați, rugozitatea crește după tratarea în plasmă și depinde de numărul de scanări. Tratamentele cu un număr mare de scanări au condus la nanostructurarea suporturilor de DurAl.

Tratamentele în plasmă de azot au condus la hidrofilizarea suprafețelor de duraluminiu, în schimb tratamentele cu plasmă de aer comprimat au condus la hidrofobizarea ambelor suprafețe (oțel inoxidabil și duraluminiu), obținându-se unghiuri de contact de peste 120°.

Atât îndepărtarea carbonului rezidual, cât și hidrofobizarea suprafețelor tratate, îmbunătățesc proprietățile de suprafață ale matriței de injecție în vederea scăderii aderenței ulterioare a materialului plastic injectat în timpul procesului de injecție.

#### 4.6. Studiu toxicologic privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor bronșice și pulmonare (P3)

##### 4.6.1. Creșterea celulelor în cultură (*in vitro*)

Celulele utilizate pentru a testa biocompatibilitatea/citotoxicitatea sunt celule epiteliale din plămânul uman (linia A549) izolate din adenocarcinom. Celulele au ca sursă ATCC (American Type Cell Culture Collection) și au fost crescute *in vitro* conform cerințelor producătorului, în Laboratorul de Culturi de Celule și Microbiologie din cadrul INCDTIM, în condiții BioSafety Level 2.

##### 4.6.2. Test preliminar pentru determinarea domeniului de concentrații optim

Pentru a determina domeniul de concentrație optim la care celulele nu sunt complet moarte, dar nu sunt nici indiferente de prezența materialelor de test, am realizat o analiză a viabilității prin metoda MTT. Aceasta este o metodă colorimetrică prin care se observă activitatea metabolică a celulei. Deoarece pentru majoritatea populațiilor de celule activitatea mitocondrială totală este legată

de numărul de celule viabile, această analiză este utilizată în general pentru măsurarea efectelor citotoxice *in vitro* ale medicamentelor pe liniile celulare sau pe celulele primare ale pacienților (Meerlo și colab., 2011).

#### 4.6.3. Analiza morfologică utilizând microscopia optică

Celulele tratate cu materialele de test în concentrație de 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  au fost analizate imagistic folosind microscopul optic inversat.

#### 4.6.4. Analiză biochimică a celulelor pulmonare de tip A549 expuse nanoparticulelor grafenice și nanografenice

Catalaza (CAT) este o enzimă peroxizomală exprimată în majoritatea țesuturilor și care catalizează descompunerea apei oxigenate în apă și oxigen, fiind o enzimă specifică pentru apa oxigenată (nu descompune alți peroxizi). Scăderea concentrației  $\text{H}_2\text{O}_2$  este monitorizată prin scăderea absorbanței la  $\lambda=240$  nm. Mediul de reacție este tampon fosfat de potasiu 50 mM, pH 7.0, în care se adaugă  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (aprox. 9.4 M) pentru a obține o concentrație finală a  $\text{H}_2\text{O}_2$  de aproximativ 10 mM. Reacția se desfășoară într-o cuvă de cuarț sau alt material penetrabil pentru radiația UV, într-un volum final de 3.0 mL.

#### Determinarea activității superoxid dismutazei (SOD)

SOD este o enzimă antioxidantă care protejează celulele vii împotriva efectelor nocive ale radicalilor liberi de superoxid care reprezintă una din formele cele mai nocive ale speciilor reactive de oxigen. Radicalul de superoxid este generat prin reducerea univalentă a  $\text{O}_2$  în cursul diferitelor reacții enzimatică sau sub acțiunea radiațiilor ionizante. Întrucât SOD este prezentă în toate organismele aerobe și în majoritatea compartimentelor subcelulare care generează oxigen activat, se consideră că această oxidoreductază deține un rol central în protecția contra stresului oxidativ care este asociat cu producerea de specii reactive de oxigen.

Principiul metodei. Activitatea superoxid dismutazei se determină pe baza capacității enzimei de a inhiba reducerea Nitro Blue Tetrazoliului (NBT) de către radicalii superoxid generați în mediul de reacție prin fotoreducerea riboflavinei (vitamina  $\text{B}_2$ ). Gradul de inhibiție produs de enzimă în condiții standard se estimează prin determinarea extincțiilor probei și matorului la 560 nm, față de apa distilată.

Determinarea glutatationului redus (GSH), sistem antioxidant neenzimatic, care are rolul de a elimina apa oxigenată prin intermediul glutatation peroxidazei. Prezența unor compuși intermediari rezultați în condiții de stres, pot avea o afinitate crescută față de anumiți compuși proprii celulelor, precum glutatationul, care joacă un rol esențial în apărarea față de oxidanți. Determinarea concentrației GSH-ului se realizează folosind reactivul Ellman. Rezultatele se calculează folosind ecuația dreptei de etalonare. Concentrația glutatationului se exprimă în  $\mu\text{mol}/\text{mL}$ .

## 2 Analiza morfologică utilizând microscopia optică

Modificările morfologice reprezintă un aspect important în studii de evaluare, însă de cele mai multe ori observațiile morfologice sunt doar indicatori calitativi și nu cantitativi. La nivel optic se poate observa forma și distribuția normală a celulelor în cultură, în imaginile „control, netratate”, 20x, respectiv 40x.

### 3 Analiza biochimică a celulelor expuse nanoparticulelor grafenice și nanografenice

Evidențiază activitatea catalazei din lizatele celulare, care au fost expuse nanoparticulelor de tip grafenic, dar și apei oxigenate, în acest caz în calitate de control pozitiv. În comparație cu celulele control, nu se observă o modificare a unităților enzimatică după expunerea la  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aceasta fiind substratul enzimei.

Concluzii: Expunerea celulelor pulmonare de tipul A549 la nanoparticule grafenice și nongrafenice (C500 și M5), nu prezintă modificări morfologice distincte. Statusul oxidativ intracelular al celulelor pulmonare, nu se modifică semnificativ după expunerea la grafene, însă o sensibilitate crescută a celulelor la nanoparticule de tip M5 poate fi observată. În urma analizelor efectuate, cele două tipuri de grafene, C500 și M5, nu prezintă un comportament oxido-agresiv sau toxic asupra culturilor celulare umane.

## 4.7. Studiul compozitelor obținute prin metode nedestructive (spectroscopie confocală RAMAN, SEM-EDX, etc) (P4)

Probele obținute de ICECHIM au fost analizate, iar caracterizările fac obiectul publicării sau brevetării rezultatelor.

## 4.8. Diseminarea rezultatelor cercetării (IC și P3)

### 4.8.1. Diseminarea rezultatelor cercetării (IC)

1.Z. Vuluga, M. C. Corobea, Progress in Developing New Thermoplastic Nanocomposites for Automotive Parts, Sixth International Workshop on Advanced Nano- and Biomaterials and Their Device Applications”, Mai 12 - 16, 2019, Cluj-Napoca-Lucrare invitată.

2. A.A. Mainea, R. A. Gabor, Z. Vuluga, M. Iorga, N. Levinta, G. M. Teodorescu, M. C. Corobea, Dynamic mechanical properties of nanocomposites based on bio-polyamide and graphene, Exploratory Workshop NeXT-Chem, 1st edition, București, 6-7 Mai 2019 (Poster)

3. N. Levinta, Z. Vuluga, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, G. M. Teodorescu, A. A. Mainea, D. Florea, M. C. Corobea, Bio-based polyamide nanocomposites with layered double hydroxide, Exploratory Workshop NeXT-Chem, 1st edition, București, 6-7 May 2019 (Prezentare orală)

4. A.A. Măineia, N. Levința, G. M. Teodorescu, Z. Vuluga, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, D. Florea, S. A. Stoian, M. C. Corobea, 2D Graphene Nanostructures-New Challenges for PA6/Glass Fibers Composites, RICCCE, 21st edition, Constanta, 4-7 Sept. 2019 (Poster)

5. N. Levința, Z. Vuluga, F. Miculescu, M. C. Corobea, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, A. A. Măineia, G. M. Teodorescu, Nanocomposites based on polyamide 6/halloysite versus polyamide 6/hydroxycalcite, RICCCE, 21st edition, Constanta, 4-7 Sept. 2019 (Poster)

6. G. M. Teodorescu, Z. Vuluga, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, C. M. Corobea, N. Levinta, A. A. Mainea, The nanomechanical and tribological properties of polyamide/hydroxycalcite nanocomposites, PRIOCHEM 15th edition, Bucuresti, 30 October - 01 November 2019-work awarded with the 1st prize (Prezentare orală)

#### 4.8.2. Diseminarea rezultatelor cercetării (P3)

Rezultatele obținute în această activitate au fost diseminate în 2 contribuții științifice la conferințe după cum urmează:

1. A. Farcaș, M. Suci, V. Toma, M. C. Corobea and I. Turcu, Toxicological evaluation of graphene-based nanoparticles on epithelial cells, 12th International Conference PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES Cluj-Napoca 2019, prezentare poster

2. Vlad Al. Toma, Anca Farcaș, Adrian Florea, Lucian Barbu-Tudoran, Septimiu Tripon, Ioana Bâldea, Adriana Filip, Alexandra Sevastre-Berghian, Bogdan Sevastre, Bogdan Țigu, Ioana Roman, Marcel Parvu, Towards Ultrastructural, Molecular and Behavioral Features of Autism-Like Disorders (ASD) Induced by Valproate Exposure and the Prophylactic Effect of Allicin - A Probable Mechanism for ASD, 12th National Pathology Symposium, Bucharest, 2019, prezentare poster

### **Proiect Component 2 „Tehnologii noi și emergente pentru îmbunătățirea proprietăților termice a unor noi materiale auto (necesare în prelucrare, exploatare sau incendiu)” Etapa II/ 2019**

Rezumat proiect component 2.

În anul 2019, la proiectul 2 coordonat de partenerul UB s-au desfășurat activitățile de cercetare industrială 2.9-2.15. La activitatea 2.9, colectivul de lucru de la UB format din (Pavel Octavian Dumitru, Zăvoianu Rodica, Cruceanu Anca, Bradu Corina, Popescu Ionel și Stamate Alexandra Elisabeta) a elaborat *metoda experimentală și rețetele* de preparare pentru obținerea materialelor LDH-OA (organofil), sintetizând 4 eșantioane LDH-OA(organofil) ce au fost predate partenerului INCDPCP-ICECHIM în vederea utilizării ca agent de umplutură necesar compozitelor poliamidice. Activitatea 2.10 efectuată de UB a constat într-un *studiu* privind caracterizarea celor 4 eșantioane de pulberi prin DRIFT, Raman, analize texturale și acido-bazicitate. De asemenea echipa UB a efectuat o *vizită de lucru* la UCV prin cezurile de dezvoltare a capacității instituționale. Partenerul INFLPR a realizat un *studiu* privind caracterizarea celor 4 eșantioane prin XRD și o *vizită de lucru* la UCV în cadrul activității 2.11. La activitatea 2.12, partenerul INCDPCP-ICECHIM a pus la punct *procedeul experimental* și a produs 3 eșantioane de materiale hibride preliminară polimer-sistem de ignifugare. Partenerul UCV a elaborat un studiu privind caracterizarea eșantioanelor prin spectroscopie confocală Raman și SEM-EDX și a efectuat o *vizită de lucru* la UB în cadrul activității 2.13. În cadrul activității 2.14, partenerul INCDTIM a efectuat un studiu privind caracterizarea morfostructurală de suprafață a eșantioanelor obținute la activitatea 2.12. La activitatea 2.15 s-a efectuat diseminarea rezultatelor cercetării care a constat în participarea cercetătorilor de la UB și ITIM Raman analysis la 7 manifestări științifice internaționale cu 3 prezentări orale (2 de la UB și una de la ITIM), 4 postere (3 de la UB și unul de la INCDTIM), publicarea unui articol în Proceeding la o manifestare ISI și trimiterea spre publicare a unui articol într-o revistă ISI cu factor de impact ridicat (Catalysis Today-Elsevier).

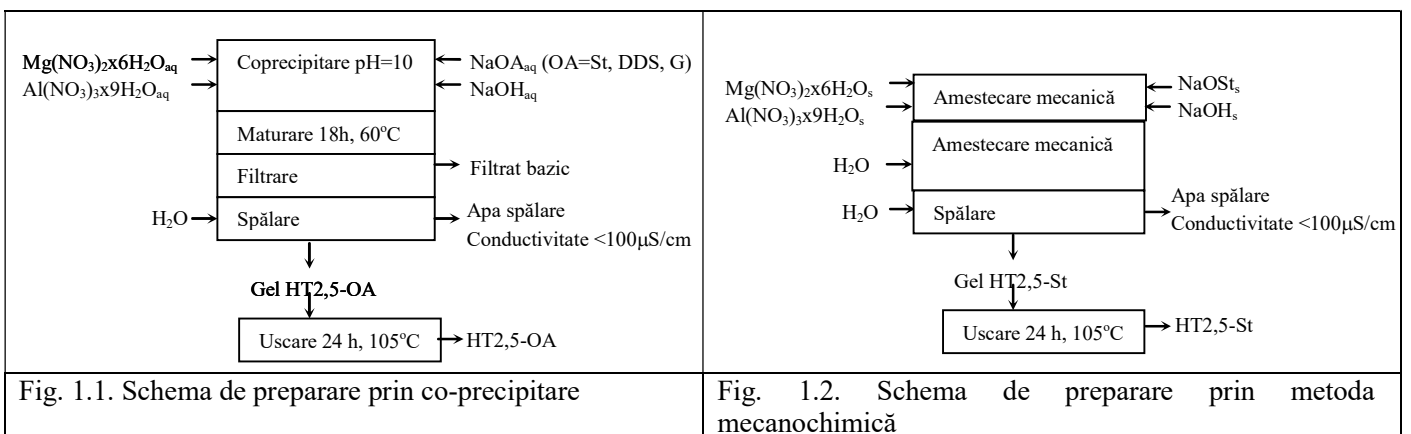
1. Obținere de materiale de LDH-OA(organofil) pentru a fi folosite ca filler la prepararea substratului poliamidic. (Activitatea 2.9.) – UB

Sintezele de compuși hibridi bazați pe structuri de tip LDH-OA (organofil) în scopul utilizării lor ca inhibitori de ardere ai polimerilor au pornit de la ideea că prezența anionului organic ar crește compatibilitatea aditivului LDH (care de obicei este anorganic) cu polimerul și ar duce totodată la îmbunătățirea proprietăților termice ale materialelor hibride polimer-LDH [1-3]. În ceea ce privește utilizarea LDH ca aditiv pentru poliamide PA6 a fost studiată utilizarea LDH Mg<sub>2</sub>Al modificat cu: acid 4-dodecilbensensulfonic introdus ca umplutură prin extrudare (în topitură) [4], stearat [5]  $\alpha$ -alanină [6] și taurat (2-aminoetansulfonat) introduse ca aditivi prin polimerizare in situ și a LDH Mg<sub>3</sub>Al modificat cu dodecilsulfat introdus ca aditiv în topitură [8]. Introducerea anionului organic în structura LDH se poate realiza prin coprecipitare [4, 8], schimb ionic [6] sau reconstrucție [7]. Recent s-a raportat și introducerea anionului dodecilsulfat în LDH Cu/Al prin metoda mecanochimică [9]. Dintre cele 4 metode menționate anterior, preparările prin schimb ionic sau reconstrucție se remarcă printr-o durată mult mai lungă și consumuri energetice și de utilități ridicate, în timp ce cea mai rapidă și avantajoasă din punct de vedere economic (număr de operații și utilaje, consum energetic și de utilități scăzut) este metoda mecanochimică pe locul al doilea situându-se metoda coprecipitării care este totodată și cea mai folosită pentru sinteza solidelor LDH. Prin urmare, în lucrarea de față s-a utilizat metoda coprecipitării (fig. 1.1) pentru obținerea tuturor structurilor LDH-OA selectate și s-a testat posibilitatea aplicării metodei mecanochimice (fig. 1.2.) doar în cazul unuia dintre anionii organici la care această metodă nu s-a mai aplicat până în prezent. Astfel s-a ales să se efectueze modificarea unui solid LDH cu raport Mg/Al=2,5 cu anionii organici: stearat (St), dodecilsulfat (DDS) și glutamat (G). Au fost preparate 3 eșantioane prin metoda precipitării (denumite PHT2,5-St, PHT2,5-DDS și PHT2,5-G) și 1 eșantion cu stearat prin metoda mecanochimică (AMHT2,5-St).

*Rețeta 1.* La prepararea PHT2,5-St s-au utilizat: o soluție apoasă A ce conține cantitățile necesare de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·x6H<sub>2</sub>O și de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·x9H<sub>2</sub>O (concentrații molare: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.84 M și Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.33 M), o soluție apoasă de stearat de sodiu (0.21 M) și NaOH pentru reglarea pH-ului la 10. Soluția de stearat de sodiu s-a obținut prin dizolvarea NaSt în 1,2 L apă distilată fierbinte. Peste această soluție s-au adăugat sub agitare energetică 0,5 L de soluție A. După adăugarea soluției de azotați, pH-ul amestecului de reacție a fost 5,5. Pentru realizarea precipitării s-a reglat pH-ul la 10 cu NaOH. Gelul obținut a fost supus maturării la 60°C timp de 18 ore după care a fost separat prin filtrare și spălat cu apă distilată până când conductivitatea apei de spălare a scăzut sub 100  $\mu$ S/cm. Solidul a fost apoi uscat la 105°C timp de 24 de ore.

*Rețeta 2.* La prepararea PHT2,5-DDS s-a utilizat o soluție apoasă ce conține cantitățile necesare de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·x6H<sub>2</sub>O și de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·x9H<sub>2</sub>O și NaDDS (concentrații molare: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.58 M și Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.23 M, NaDDS 0.35M), și o soluție de NaOH (2.29 M). În reactorul de precipitare, se dizolvă mai întâi NaDDS în cantitatea necesară de apă, după care se adaugă sub agitare cantitățile necesare de azotați, și se agită până la dizolvarea completă a acestora. Apoi peste soluția astfel obținută se adaugă sub agitare energetică soluția de NaOH până când pH-ul ajunge la 10. Gelul obținut este maturat, spălat și uscat la fel ca în rețeta 1.

*Rețeta 3.* În vederea obținerii solidului PHT2,5-G s-a preparat o soluție apoasă A ce conține cantitățile necesare de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·x6H<sub>2</sub>O și de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·x9H<sub>2</sub>O (concentrații molare: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.06 M și Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.42 M) și o soluție bazică B ce conține acid L-glutamic 0.64 M și NaOH 3.21 M. Volume egale din soluțiile A și B au fost adăugate simultan, sub agitare energetică (300 rot/min), cu un debit de 25 mL/min în reactorul de precipitare în care s-au introdus inițial 100 mL apă distilată. După ce s-au adăugat cele două soluții, s-au adăugat 100 mL de apă pentru a prelua de pe pereții reactorului particulele de gel aflate deasupra nivelului suspensiei. Pe parcursul coprecipitării pH-ul a fost menținut constant la 10. Gelul obținut a fost maturat și uscat la fel ca în rețeta 1. Spre diferență de cazurile precedente, spălarea s-a făcut doar până la o conductivitate mai mică de 350  $\mu$ S/cm deoarece precipitatul foarte fin înfunda porii hârtiei de filtru ceea ce a condus la o viteză foarte mică a eliminării apelor de spălare, durata procesului fiind de 5 zile.



În tabelul 1.1. sunt prezentate compozițiile finale ale amestecurilor de reacție corespunzătoare rețetelor 1-3.

Tabelul 1.1. Compoziția amestecului de reacție, consumul de apă și randamentul de obținere a solidelor LDH-OA

Denumire solid	Concentrații molare în masa de reacție (mol/L)					Consum apă spălare mL/g solid obținut	Conductivitate finală apă spălare ( $\mu\text{S/cm}$ )	Randament obținere solid (%)	Raport molar Mg/Al/OA
	Mg	Al	N	NaOH	OA <sup>#</sup>				
PHT2,5-St	0,225	0,09	0,7	0,7	0,135	219,2	82,5	99	2,5/1/1,5
PHT2,5-DDS	0,30	0,12	0,92	0,89	0,18	232,7	85	99	2,5/1/1,5
PHT2,5-G	0,45	0,18	1,46	1,38	0,27	176,8	326	53	2,5/1/1,5

<sup>#</sup>OA=St, DDS, G

*Rețeta 4.* Pentru prepararea compusului LDH modificat cu anion stearat prin metoda mecanochemică s-au amestecat în moara cu bile timp de 1 oră cantitățile necesare de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , NaOH și NaSt asigurând un raport molar între cei 4 reactanți de 2,5/1/7,6/1,5, după care s-a adăugat o cantitate de apă egală cu 17% din masa amestecului de solide introdus și s-a continuat amestecarea pentru încă o oră obținându-se o suspensie densă din care se separă solidul prin filtrare și se spală cu apă distilată până când conductivitatea apei de spălare scade sub  $100 \mu\text{S/cm}$ . Solidul s-a uscat apoi la  $105^\circ\text{C}$  timp de 24 de ore obținându-se astfel eșantionul AMHT2,5-St. Randamentul preparării a fost 98%, iar consumul de apă de spălare 255,3 mL/g solid obținut.

## 2. Caracterizarea materialelor hibride obținute (DRIFT, Raman, analize texturale și acido-bazicitate) obținute la activitatea 2.9. (Activitatea 2.10.) UB

Cele 4 eșantioane LDH-OA (organofil) au fost caracterizate de colectivul de la UB prin spectroscopie IR, analize texturale și determinarea numărului de centrii acizi și bazici. Spectrele DRIFTS ale solidelor LDH-OA (figurile 2.1-3) prezintă anumite benzi specifice anionului organic modificator pe lângă benzile caracteristice hidrotalcitului de referință HT2,5. Deși spectrul probei cu stearat preparată prin precipitare are aceleași benzi caracteristice cu cel al probei preparate prin metoda mecanochemică, intensitatea și demarcarea benzilor este mai mare pentru proba preparată prin precipitare, ceea ce sugerează o cristalinitate mai ridicată a PHT2,5-St comparativ cu AMHT2,5-St. Benzile de la  $2930$  și  $2859 \text{ cm}^{-1}$  caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-H ( $\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ ) sunt foarte intense în spectrele probelor modificate cu stearat și dodecilsulfat, la probele cu stearat sunt chiar cele mai intense benzi din tot spectrul. Toate spectrele prezintă banda largă caracteristică  $\nu_{\text{OH}}$  în solidele de tip LDH maximul acesteia fiind situat la  $3457 \text{ cm}^{-1}$  la probele cu stearat,  $3564 \text{ cm}^{-1}$  la PHT2,5-DDS și respectiv  $3443 \text{ cm}^{-1}$  la PHT2,5-G. În spectrele PHT2,5-St și PHT2,5-G sunt vizibili 2 umeri la  $3279$  și respectiv  $3114 \text{ cm}^{-1}$  datorati punților de hidrogen ce apar între moleculele de apă și grupările carboxilice ale anionilor din regiunea interstrat. Absența acestui umăr în spectrul PHT2,5-DDS indică faptul ca nu există interacții prin punți de hidrogen între anionii DDS și moleculele de apă din interstrat [10]. În regiunea  $1800-400 \text{ cm}^{-1}$ , benzile IR caracteristice compușilor organice se suprapun cu benzile caracteristice structurii lor LDH de la  $1637 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) datorată moleculelor de apă situate în interstrat,  $1368 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  carbonat),  $870 \text{ cm}^{-1}$  (vibrație de îndoire neplanară carbonat), și  $667 \text{ cm}^{-1}$  (vibrație de îndoire angulară carbonat) și benzile din regiunea  $600-400 \text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrațiilor de translație în legăturile Al-OH, Mg-OH [11,12]. În spectrele probelor cu stearat se observă următoarele benzi caracteristice anionilor carboxilat:  $1560 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asim}} \text{COO}^-$ ),  $1416 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim}} \text{COO}^-$ ),  $1110 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$  din carboxilat), banda de la  $1470 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), benzi caracteristice deformării legăturilor -C-H la  $726 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$  în plan) și  $445 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$  în afara planului) și nu apare banda de la  $1710 \text{ cm}^{-1}$  caracteristică acidului liber ( $\nu_{\text{C=O}}$  în -COOH), ceea ce sugerează faptul că anionul s-a legat în structura LDH. Banda caracteristică ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) este deplasată spre numere de undă mai mari ( $1647 \text{ cm}^{-1}$ ) indicând interacții puternice datorate anionilor din interstrat [13]. Spectrul probei PHT2,5-DDS prezintă pe lângă benzile caracteristice deformării legăturilor -C-H și ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 2 benzi intense caracteristice anionilor sulfat la  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  S-O) și  $1065 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  S-O), iar banda ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) este deplasată spre numere de undă mai mici ce sugerează existența unor interacții mai slabe în interstrat [10]. În spectrul PHT2,5-G, cea mai intensă bandă din regiunea  $1800-400 \text{ cm}^{-1}$  apare la  $1368 \text{ cm}^{-1}$  și se poate datora fie vibrației de balansare ( $\rho_{\text{-CH}_2}$ ), fie contaminării cu anioni carbonat. Mai apare și o bandă largă destul de intensă cu maximul la  $1572 \text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1620 \text{ cm}^{-1}$  și altul la  $1765 \text{ cm}^{-1}$ . Acest aspect se poate datora suprapunerii mai multor benzi (cea de la  $1637 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) în LDH, cu cea de la  $1615 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as-COO-}}$  la carboxilul vecin cu  $\text{NH}_2$ ), cea de la  $1670 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as-COO-}}$  la ambele grupe carboxil) și cea de la  $1730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  în -COOH)) [14].

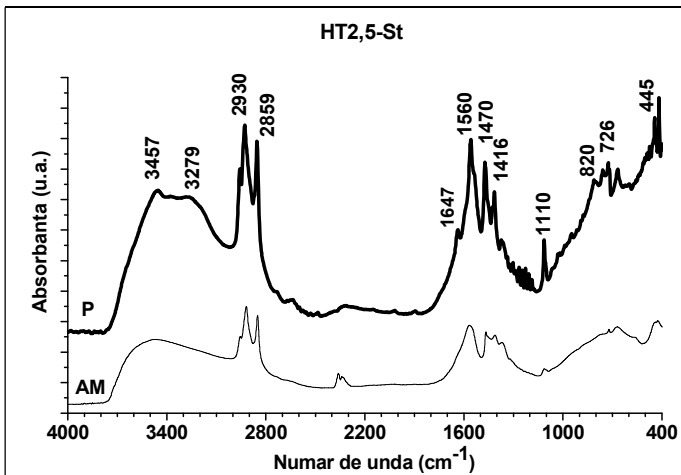


Fig. 2.1. Spectrele DRIFT ale probelor HT2,5-St obtinute prin precipitare (P) sau mecanochimic (AM)

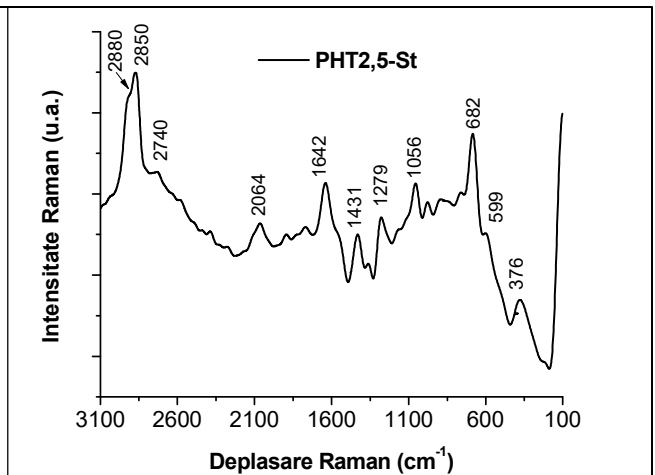


Fig. 2.4. Spectrul Raman al probei PHT2,5-St

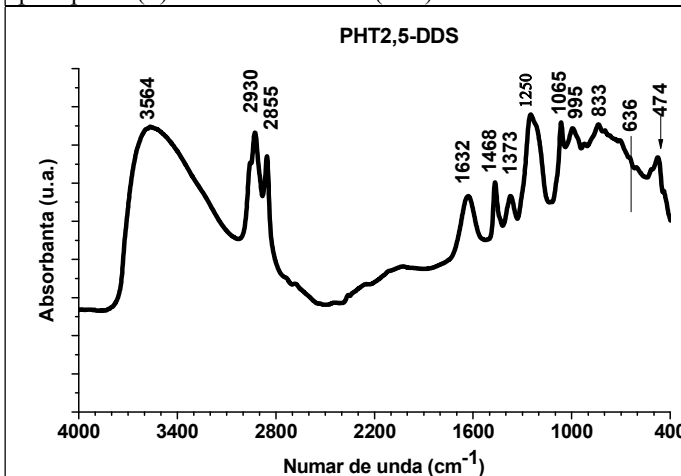


Fig. 2.2. Spectrul DRIFT al probei PHT2,5-DDS

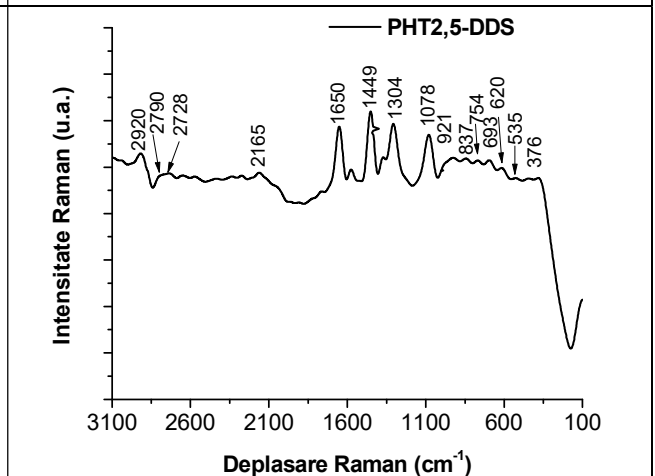


Fig. 2.5. Spectrul Raman al probei PHT2,5-DDS

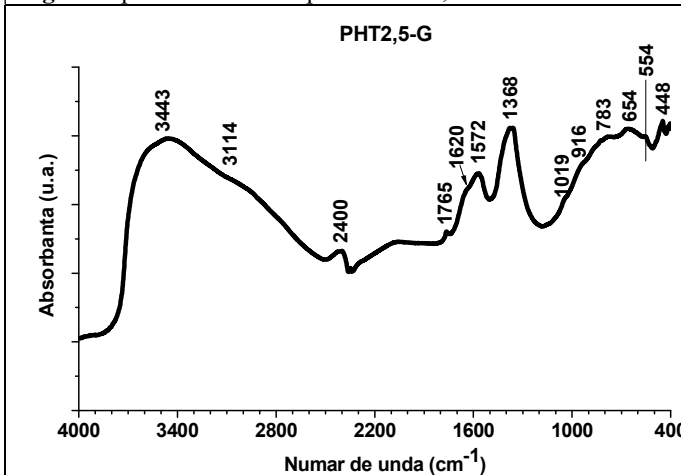


Fig. 2.3. Spectrul DRIFT al probei PHT2,5-G

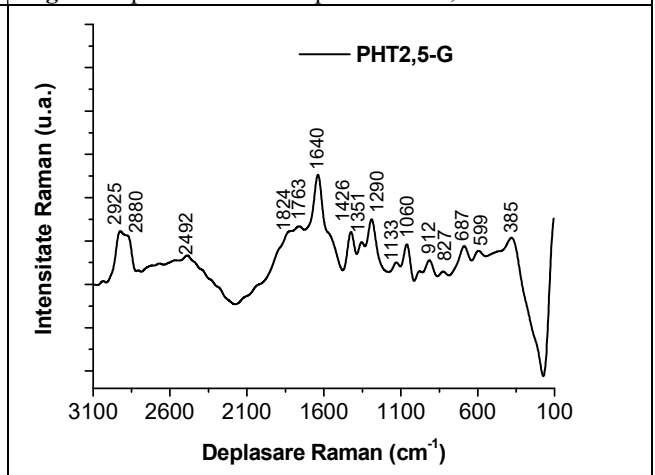


Fig. 2.6. Spectrul Raman al probei PHT2,5-G

Spectrele Raman ale probelor preparate prin precipitare au fost înregistrate în modul extended cu un microscop confocal Renishaw, folosind laserul cu lungimea de undă 514 nm, pe domeniul de la 100-3100  $\text{cm}^{-1}$ , puterea laserului fiind pentru toate probele de 10 %, timpul de expunere 10 secunde, 1 achiziție și sunt prezentate în figurile 2.4-2.6. În regiunea 1050-1080  $\text{cm}^{-1}$ , toate spectrele prezintă banda specifică anionului intercalat în structura LDH [12]. De asemenea în regiunea 600-550  $\text{cm}^{-1}$  apare banda caracteristică structurii octaedrice Al-O-Mg din straturile brucitice (la 599  $\text{cm}^{-1}$  pentru probele PHT2,5-St și PHT2,5-G și la 535  $\text{cm}^{-1}$  pentru PHT2,5-DDS [12]. Pentru proba PHT2,5-St cel mai intens semnal caracteristic anionului organic corespunde  $\nu_{\text{sCH}_2}$  (2880 $\text{cm}^{-1}$ ) și (2850  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\rho_{\text{CH}}$  (1056  $\text{cm}^{-1}$ ) [13]. Pentru proba PHT2,5-DDS, semnalul caracteristic anionului organic este vizibil la 2920 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCH}_2}$ ), în regiunea 1450-1200  $\text{cm}^{-1}$ , și la 837  $\text{cm}^{-1}$  [15]. În spectrul PHT2,5-G nu s-au putut observa benzile asociate grupelor  $\text{NH}_2$  și  $\text{NH}_3^+$  deoarece acestea apar peste 3100  $\text{cm}^{-1}$  în afara domeniului analizat, dar s-au observat benzile intense corespunzătoare  $\nu_{\text{s}(\text{CH}_2)}$  la 2925  $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{asCH}_2}$  la 2880  $\text{cm}^{-1}$  [16,17].

Rezultatele analizelor texturale și ale determinărilor de centri acizi și bazici sunt prezentate în tabelul 2.1. Caracterizarea texturală a probelor de LDH-modificate cu anioni organici s-a efectuat determinând densitatea reală a probelor cu metoda picnometrului, porozitatea stratului cu ajutorul porozimetrului cu mercur și suprafața specifică cu metoda Blaine, descrisă de standardul european EN 196-6 (2010). În cazul probelor de LDH modificate cu anion organic nu s-a aplicat metoda BET de determinare a suprafeței specifice deoarece această metodă presupune degazarea probelor sub vid la temperatură mai mare de 100°C ceea ce ar conduce la îndepărtarea parțială a compusului organic. Conform metodei Blaine, valoarea suprafeței specifice (SSA) este determinată cu ajutorul formulei:

$$SSA = \frac{SSA_{ref} \rho_{ref} (1 - \varepsilon_{ref}) \sqrt{T \varepsilon^3}}{\rho (1 - \varepsilon) \sqrt{T_{ref}}} \text{ m}^2/\text{g}$$

în care  $\rho$  este densitatea reală ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho_{ref} = 2.9 \text{ g/cm}^3$  pentru proba de referință),  $\varepsilon$  este porozitatea stratului ( $\varepsilon_{ref} = 0.5$  pentru proba de referință),  $T$  este timpul măsurat în secunde, ( $T_{ref} = 88.03$ ). Măsurătorile au arătat că în urma modificării cu DDS suprafața specifică a solidului hibrid este semnificativ mai mică decât a solidului nemodificat ( $SSA 99,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) demonstrând blocarea porilor structurii lamelare, modificarea cu glutamat nu conduce la modificări esențiale ale volumului de pori și suprafeței specifice datorită dimensiunii sensibil mai mici a anionului glutamat comparativ cu DDS sau stearat. Neașteptat, suprafața specifică a solidelor modificate cu stearat conduce la creșterea suprafeței specifice, cel mai probabil datorită creării unei structuri poroase secundare.

Bazicitatea solidelor a fost determinată prin adsorbția ireversibilă a acidului acrilic ( $pK_a=4.2$ ) conform metodei descrise [18]. Pentru determinarea acidității s-a efectuat titrarea cu n-butilamină în prezență de indicator para-dimetilaminoazobenzen ( $pK_a=3.3$ ) în solvent benzen [19]. Din datele prezentate în Tabelul 2.1. se evidențiază faptul că bazicitatea solidului hibrid cu anion organic L-glutamat este semnificativ superioară față de cea a solidelor ce conțin anioni organici mai voluminoși (stearat sau dodecilsulfat) care cel mai probabil datorită dimensiunii sensibil mai mari a lanțului hidrocarbonat ecranează centrii bazici ai solidului. În ceea ce privește aciditatea, probele modificate cu stearat au cel mai mare număr de centrii acizi, proba modificată cu dodecilsulfat având cel mai mic număr de centrii acizi. Faptul că proba modificată cu glutamat are mai mulți centrii acizi decât cea modificată cu DDS se poate explica prin prezența celor două grupări carboxilice din modificator și se corelează cu rezultatul analizei DRIFT care a indicat existența urmelor de grupări carboxilice libere.

Tabelul 2.1. Proprietăți acido-bazice și suprafețe specifice

	Bazicitate totală	Aciditate totală	Densitate reală	Densitate strat	Volum pori	Suprafața specifică Blaine
	mmoli acid acrilic/g	mmoli n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> /g	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /g	m <sup>2</sup> /g
PHT2,5-St	2,236	2,522	1,361	0,640	0,81	190,2
AMHT2,5-St	1,711	2,215	1,581	0,540	0,61	141,9
PHT2,5-DDS	2,354	1,045	1,196	0,809	0,27	78,9
PHT2,5-G	3,184	1,553	1,815	0,656	0,38	89,5

### 3. Caracterizarea materialelor hibride (XRD) obținute la activitatea (2.9) (Activitatea 2.11.) INFLPR

Colectivul de cercetători de la partenerul INFLPR s-a ocupat de caracterizarea prin difracție de raze X a probelor LDH-OA sintetizate de UB. Difractogramele celor 4 eșantioane sunt prezentate în figurile 3.1-4, iar rezultatele prelucrării difractogramelor în tabelul 3.1.

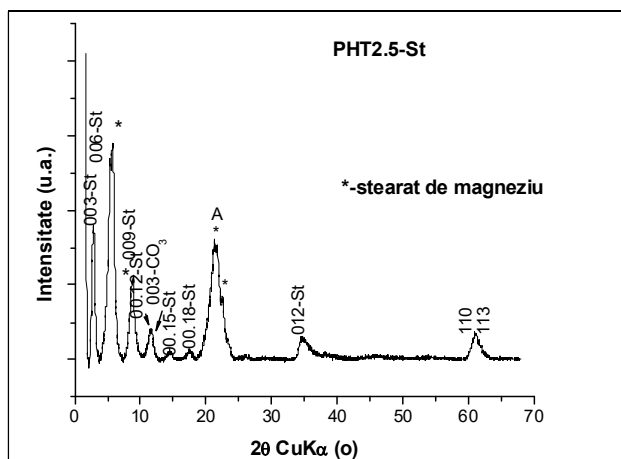


Fig. 3.1. Difractograma probei PHT2,5-St

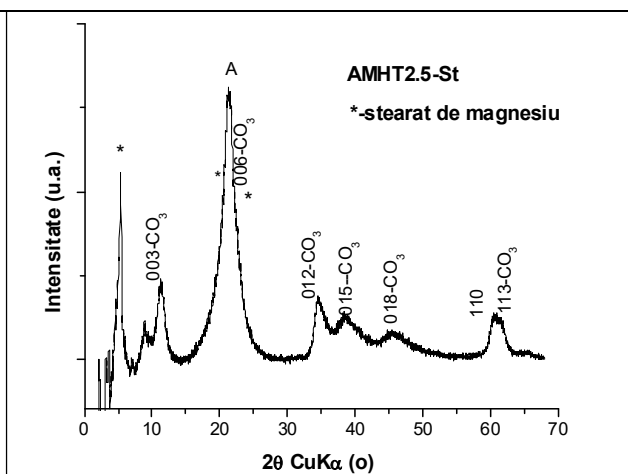


Fig. 3.2. Difractograma probei AMHT2,5-St

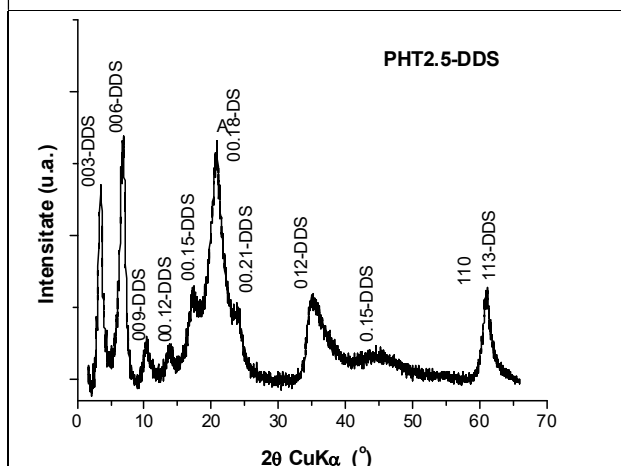


Fig. 3.3. Difractograma probei PHT2,5-DDS

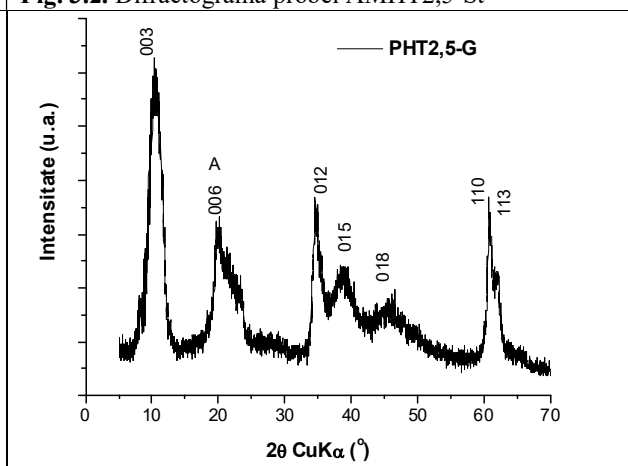


Fig. 3.4. Difractograma probei PHT2,5-G

Difractogramele obținute arată că doar în cazul modificării cu DDS și glutamat se obțin structuri LDH-pure chiar dacă PHT2,5-G cristalinitatea mai scăzută. În cazul celor două eșantioane modificate cu stearat, se observă apariția unui amestec de faze constând din LDH-cu stearat intercalat și LDH-CO<sub>3</sub> și urme de stearat de magneziu la proba preparată prin precipitare PHT2,5-St și respectiv un amestec de stearat de magneziu și LDH-CO<sub>3</sub> la proba preparată prin metoda mecanochimică AMHT3-St care este și cea mai puțin cristalină. În toate probele apare un maxim în jur de 2θ=21° care se datorează difracției pe materialul organic atât interstrat cât și deșus exterior și difracției pe straturile de brucit delamelate. Acesta este de natură quasi-amorfă și este foarte vizibil în proba AMHT3-St.

Tabelul 3.1. Rezultatele analizei structurale a eșantioanelor LDH-OA comparativ cu cele ale hidrotalcitului de referință PHT2.5

Probe	Compoziția de fază	a (nm)	c (nm)	IS (nm)	D <sub>003</sub> (nm)	D <sub>110</sub> (nm)	Dimensiune anion organic [20] (nm)
Mg <sub>2.5</sub> Al-CO <sub>3</sub>	LDH-CO <sub>3</sub>	0.3048	2.288	0.28	16	37	
Mg <sub>3</sub> Al-CO <sub>3</sub>	LDH-CO <sub>3</sub>	0.3056	2.310	0.30	11	18	
HT2.5-DDS	LDH cu anion DDS intercalat	0.3042	7.706	2.09	9	11	2,08
PHT2.5-St	Faza dominantă LDH cu anion stearat intercalat	0.3037	9.436	2.67	13	7	2,63
	LDH-CO <sub>3</sub>	0.3037	2.286	0.28	11	7	
	Stearat de magneziu /Mg(C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (ICDD card 005-0292)						
AMHT2.5-St	Slab cristalizat/mult amorf LDH-CO <sub>3</sub>	0.3032	2.301	0.29	6	6	
	Stearat de magneziu /Mg(C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (ICDD card 005-0292)						2,63

## Urme de LDH cu anion stearat intercalat

HT2.5-G	LDH cu anion glutamat intercalat	0.3046	2.522	0.36	4	13	0,65
---------	----------------------------------	--------	-------	------	---	----	------

Rezultatele analizei structurale, evidențiază faptul că în cazul probei modificate cu DDS creșterea parametrului de rețea  $c$  este sensibil mai mare decât la compusul PHT2,5 considerat ca referință (7,706 nm comparativ cu 2,288 nm) iar distanța între straturi este 2,09 nm (foarte apropiată de dimensiunea anionului (2,08nm)). La proba PHT2,5-G se observă o creștere mică a parametrului de rețea  $c$  de la 2,288 la 2,522 nm, și o valoare a distanței interstrat de 0,36 nm mai mică decât lungimea anionului glutamat 0,65 nm ceea ce sugerează că intercalarea acestuia nu s-a realizat perpendicular pe straturile brucitice ci mai probabil orizontal (paralel cu acestea) (distanța 0.325 nm corespunzătoare configurației prezentate în figura 3.5.)

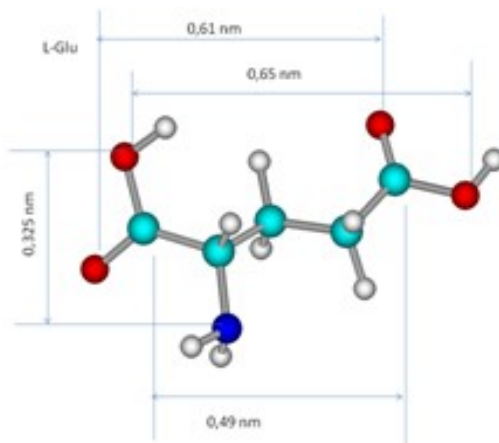


Fig. 3.5. Distanțele interatomice în acidul L-glutamic

### 4. Obținerea materialelor hibride preliminare polimer-sistem de ignifugare (Activitatea 2.12.) INCDPC- ICECHIM

La activitatea 2.12, colectivul de cercetători de la INCDPC-ICECHIM a avut ca obiectiv dezvoltarea procedurii experimentale de obținere a materialelor hibride preliminare polimer-sistem de ignifugare. În acest scop s-au selectat cele trei eșantioane LDH-OA sintetizate de UB prin precipitare, (PHT2,5-St, PHT2,5-DDS, PHT2,5-G) deoarece solidul cu stearat preparat prin metoda mecanochimică AMHT2,5-St nu a prezentat anion organic intercalat, ci un amestec de stearat cu LDH-CO<sub>3</sub> așa cum a reieșit din analiza prin difracție de raze X

#### 4.1. Materiale și metode

S-au utilizat 3 aditivi cu structura 2D (LDH-OA (organofil)-PHT2,5-St, PHT2,5-DDS și PHT2,5-G) obținuți de P1 (Act. 2.9), un hidrotalcit comercial (HT) și un polimer poliamidic comercial.

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). Eficiența ca ignifuganți pentru PA6 s-a evaluat prin determinarea indicelui de oxigen (LOI), la temperatura camerei, conform SR EN ISO 4589-2:2017.

#### 4.2. Echipamente de prelucrare

Pentru obținerea nanocompozitelor pe bază de PA cu 5% aditiv s-a utilizat un extruder dublu șnecc, echisens, tip DSE 20 Brabender (Brabender GmbH & Co KG, Duisburg, Germania).

#### 4.3. Procedeu experimental

Înainte de utilizare, polimerul poliamidic și aditivii se usucă apoi se amestecă în prealabil într-un amestecător de tip Turbula, după care, se omogenizează în topitură, în condiții dinamice. Filamentele extrudate sunt preluate pe o bandă transportoare, răcite cu aer și apoi granulate cu un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele rezultate sunt uscate și apoi sunt injectate pentru a obține epruvete standard pentru caracterizare fizico-mecanică. Cu mașina de injecție ENGEL Victory VC 60/28 TECH s-au obținut epruvete pentru încercarea mecanică la tracțiune și pentru determinarea LOI. Înainte de determinarea proprietăților mecanice și a LOI epruvetele se condiționează 48 h, în pungi sigilate, în excicator. S-a elaborat schema operațiilor principale la obținerea materialelor hibride preliminare polimer-sistem de ignifugare.

S-a constatat că în urma modificării HT cu stearat interfața dintre particulele anorganice și polimer este mult îmbunătățită (în sensul reducerii diferenței de polaritate dintre HT și polimer. Reducerea polarității dintre cei doi parteneri prin intermediul contraionilor stearat conduce la o interacție favorabilă între particulele HT organomodificate și lanțurile macromoleculare, fenomen ce se manifestă printr-un efect de ranforsare mecanică evidențiat de creșterea modulului de elasticitate. Totuși în cazul rezistenței la

tracțiune se înregistrează o ușoară scădere față de proba preparată cu HT nemodificat. La fel se poate observa pentru toți HT2,5 organomodificați (care înregistrează mici scăderi și pentru modulul de elasticitate). Acest fenomen se poate explica prin apariția de aglomerate de particule de aditiv în matricea polimerică ce se comportă ca centrii concentratori de efort ce determină ulterior fracturarea mai facilă a materialului (eprovetei). Compozitele polimer poliamidic-HT modificat cu glutamat și polimer poliamidic – HT-modificat cu dodecil sulfat prezintă valori ale LOI mai mari decât compozitul obținut cu HT-modificat cu stearat.

Îmbunătățirea LOI-ului poate fi explicată prin mai multe fenomene concurente din punct de vedere al mecanismului (*i*-creșterea conținutului de fază organică ce permite un conținut mai ridicat de cenușă în timpul descompunerii, fapt ce inhibă arderea; *ii*-păstrarea unui număr însemnat de molecule de apă provenite din hidratul inițial ce inhibă arderea; *iii*-potențarea centrilor activi pe suprafața HT cu rol de inhibitor pentru arderea PA, prin prezența contraionilor organici; *iv*-caracterul acid al contraionilor cu rol de stabilizanti pentru degradarea lanțurilor poliamidice). În cazul materialului hibrid ce conține glutamat pot acționa mai multe mecanisme de stabilizare a polimerului la degradare (secvențele amino fiind condensabile cu fragmentele de la degradarea polimerului) ceea ce conduce la o îmbunătățire mai sensibilă a LOI-ului comparativ cu celelalte compozite.

#### 4.4. Concluzii

S-a dezvoltat un procedeu experimental de obținere a materialelor hibride preliminară polimer-sistem de ignifugare. Procedeu experimental permite obținerea prin extrudare a unor noi materiale hibride pe baza de polimer poliamidic și aditivi cu structura 2D organofili, destinate prelucrării prin injecție, cu rezistență mecanică, rigiditate și rezistență la flacără similare nanocompozitelor pe bază de polimer poliamidic și hidrotalcit.

### 5. Caracterizarea hibridelor obținute la activitățile 2.9 și 2.12 prin metode nedestructive (spectroscopie confocală, RAMAN, SEM-EDX (Activitatea 2.13.) UCV

#### 5.1. Caracterizarea prin spectroscopie confocală Raman

Spectrele Raman ale celor 3 compozite polimer-agent de ignifugare (HT modificat cu organofil) s-au înregistrat cu un microscop confocal Renishaw, folosind laserul cu lungimea de undă 780 nm. Semnalul a fost colectat pe tot domeniul de la 100-3200  $\text{cm}^{-1}$ , puterea laserului fiind pentru toate probele de 10 %, timpul de expunere 10 secunde, 1 achiziție, toate măsurătorile efectuându-se în modul extended, pentru fiecare probă analizată, pentru o mai bună acuratețe și claritate a spectrelor. Spectrele Raman au fost prelucrate în programul Origin 7.1, pentru fiecare dintre măsurători s-a făcut extragerea background-ului și normalizarea după cel mai intens peak. Datorită concentrației mici de agent ignifugare în compozit, spectrele au fost similare cu ale polimerului poliamidic și nu s-au putut pune în evidență benzi caracteristice agenților de ignifugare.

#### 5.2. Caracterizarea topografiei prin microscopie SEM

Microfotografiile SEM pentru cele trei eșantioane de compozite ce conțin HT modificat cu organofil au arătat o suprafață ușor rugoasă în cazul tuturor probelor. S-a remarcat o densitate mai mare a planurilor de fracturare la proba ce conține dodecilsulfat și ceva mai puține la proba cu stearat. Aceste rezultate s-au remarcat printr-o bună corelare cu proprietățile mecanice ale solidelor prezentate în capitolul 4 și cu analiza texturală a aditivilor prezentată în tabelul 2.1.

### 6. Analize morfostructurale de suprafață a materialelor obținute la activitatea 2.12 (Activitatea 2.14.) INCDTIM

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a investiga morfologia suprafețelor. Morfologia probelor oferă un punct de referință important pentru evaluarea mai clară a efectelor induse de diferite tratamente. Imaginile AFM au fost preluate cu un microscop Ntegra Spectra (NT-MDT, Rusia), la temperatura camerei, în aer, în mod contact intermitent (semicontact), cu cantilever rectangular de siliciu cu suprafață reflectătoare de Au (NSG30-A, NT-MDT), constantă de elasticitate nominală  $k = 40$  N/m, frecvență de rezonanță 240-440 kHz, raza vârfului  $< 10$  nm. După achiziție, imaginile au fost prelucrate folosind programul Nova v1.1.0.1837 (NT-MDT). Măsurătorile AFM au permis obținerea unor informații privitoare la proprietățile topografice și morfologice și evaluarea profilului de înălțime, cu urmărirea efectelor tehnologice asupra topografiei.

Imaginile AFM obținute pe zona de fracturare de la încercările la tracțiune a nanocompozitelor de polimer poliamidic umplute în proporție de 5% cu cei trei aditivi de ignifugare (PHT2,5-DDS, PHT2,5-G și respectiv PHT2,5-St) evidențiază rugozitatea suprafețelor și un efect de deformare plastică, multiplanară, pronunțată. În cazul introducerii PHT2,5-St în matricea poliamidică s-a observat cea mai mare creștere a înălțimii maxime determinată pe imagini de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  de la valori de 200 nm la aproximativ 1000 nm, în timp ce la proba cu PHT2,5-G creșterea este doar până la 600 nm, iar la cea cu PHT2,5-DDS este până la 350 nm. Aceste creșteri ale înălțimii maxime variază în aceeași ordine cu valorile suprafețelor specifice ale aditivilor (vezi tabelul 2.1.)

### 7. Diseminarea rezultatelor cercetării (activitatea 2.15; UB și INCDTIM)

În cadrul activității de diseminare rezultatele obținute la proiectul 2 în etapa anterioară au fost prezentate la diferite manifestări științifice sub forma a 3 comunicări orale (7.1-7.3) și 4 postere (7.4-7.7):

7.1. UB – Prezentare orală Workshop on Layered Materials, Liblice Castle, Czech Republic, September 2-6, 2019, cu lucrarea “Mechanochemical versus co-precipitation evaluated for LDH for the production of fine chemicals”, autori: O.D. Pavel, R. Zăvoianu, R. Bîrjega, E.-A. Stamate, V.I. Pârvulescu, Presentation no. Op11.

7.2. UB - Prezentare orală la 22<sup>nd</sup> International Symposium – SIMI 2019 “The environment and the industry”, Bucharest, Romania, September 26-27, 2019, cu lucrarea “Conversion of lignocellulosic agricultural wastes into adsorbents for pharmaceutical drugs”; autori: A. Cruceanu, M.A. Văideanu, R. Zăvoianu, E. Bacalum, O.D. Pavel, pag. 30. DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2019>

7.3. INCDTIM – Prezentare orală la 12th International Conference PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES Cluj-Napoca 2019 25.09.2019-27.09.2019, cu lucrarea „Raman analysis - perspective for innovative polyamide composites”, autori: I. Brezestean, D. Marconi, A. Colniță, R. Pasca, A. A. Măinea, N. Levința, I. Turcu

7.4. UB. Prezentare poster la The 12<sup>th</sup> International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat2019, 5-7 June 2019, Bucharest, Romania, cu lucrarea “Mechanochemical vs. co-precipitation method in the synthesis of Li-Al-type LDH”; autori: O.D. Pavel, A.E. Stamate, E. Bacalum, B.E. Cojocaru, R. Zăvoianu, V.I. Pârvulescu, poster 22, p. 115-116.

7.5. UB. Prezentare poster la The 12<sup>th</sup> International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat2019, 5-7 June 2019, Bucharest, Romania, cu lucrarea “Mg/Al mixed oxides with nanodispersed Y species obtained from LDH precursors utilized as catalysts for chalcone and flavone synthesis”; autori A.E. Stamate, R. Zăvoianu, O.D. Pavel, E. Bacalum, R. Bîrjega, I.C. Marcu, poster 27, p. 124-125.

7.6. UB Prezentare poster (parțial din PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0387/ 80PCCDI și parțial din PN-III-P1-1.1-TE-2016-0562 TE10/2018) Participare la 14<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, EuropaCat 2019, Aachen, Germany, 18 - 23 August, 2019, cu lucrarea “Mechanochemical method: a key way in the insertion of large cations in the LDH-type structure”, O.D. Pavel, B. Cojocaru, R. Bîrjega, R. Zăvoianu, V.I. Pârvulescu, poster B.1.104.

7.7. INCDTIM Prezentare poster la The 4<sup>th</sup> International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy 4-9 August 2019, Kusadasi, Aydin, Turcia cu lucrarea 2D structures in full-biobased polyamide nanocomposites characterized by Raman spectroscopy, autori: I Brezestean, D Marconi, A Colniță, R Pasca, A A Măinea, N Levința, I Turcu

De asemenea a fost publicat un articol ISI în Proceedings (7.8) și s-a trimis spre publicare un al doilea articol (7.9)

7.8. UB articol ISI publicat Conversion of lignocellulosic agricultural wastes into adsorbents for pharmaceutical drugs”; autori: Anca Cruceanu, Monica Alexandra Vaideanu, Rodica Zavoianu, Elena Bacalum, Octavian Dumitru Pavel; DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2019.fp02>; International Symposium “The Environment and the Industry”, SIMI 2019, Proceedings Book 7.9. UB articol ISI trimis spre publicare (parțial din PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0387/ 80PCCDI și parțial din PN-III-P1-1.1-TE-2016-0562 TE10/2018) Mechano-chemical vs. co-precipitation method in the synthesis of Li-Al-type LDH”; autori: Octavian D. Pavel, Elisabeta A. Stamate, Elena Bacalum, Bogdan E. Cojocaru, Rodica Zăvoianu, Vasile I. Pârvulescu; submis la data de 15.11.2019 la Catalysis Today pentru volumul special intitulat “Catalysis for the sustainable valorization of resources”; Numar submitere: CATTOD-D-19-00701

## 8. Concluzii

În concluzie, cercetările efectuate în cadrul proiectului 2 au condus la:

- selectarea metodei de obținere prin precipitare a compușilor LDH-OA (organofil) ce pot fi folosiți ca aditivi de ignifugare,
- elaborarea procedurii experimentale pentru obținerea compozitelor pe bază de poliamidă cu aditivi de ignifugare de tip LDH-OA(organofil),
- caracterizarea exhaustivă a precursorilor LDH-OA și a compozitelor PA-LDH(OA) obținute și
- corelarea proprietăților lor chimice și morfostructurale cu proprietățile mecanice și de rezistență termică.

Au fost îndeplinite integral toate activitățile prevăzute în planul de lucru contractat pentru această etapă și s-au atins și chiar depășit toate obiectivele propuse (UB a obținut 3 eșantioane viabile de LDH-OA (în loc de unul), INCDCP-ICECHIM a obținut 3 eșantioane de compozite PA-LDH-OA cu proprietăți satisfăcătoare în ce privește rezistența la foc (în loc de unul).

Activitățile de diseminare au depășit de asemenea numărul asumat la contractare.

Au fost folosite resursele pentru cheltuielile de întărirea capacității instituționale (cecuri de mobilitate de tip B - stagii de pregătire tineri cercetători/vizite de lucru cercetători cu experiență).

## 9. Bibliografie

- [1] P. Maheskumar, P. Sathish Kumar, P. Sathiamurthi, R. Rajasekar, Effect of Layered Double Hydroxide in Polymer Nanocomposites: The Review, *Nano Trends: A Journal of Nanotechnology and Its Applications* 16 (2014) 13-29.
- [2] C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M. M. Jimenez-Gasco, C. A. Wilkie, Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkylcarboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4827–4838.
- [3] Y.-Z. Bao, Z.-M. Huang, Z.-X. Weng, Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxides nanocomposite via in situ suspension polymerization, *Journal of Applied Polymer Science.* 102(2) (2006) 1471–1477.
- [4] M. Zammarano, S. Bellayera, J. W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris, S. Meriani, Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing, *Polymer* 47 (2006) 652-662.
- [5] G. Chen, An exfoliated polyamide-6/layered double hydroxide nanocomposite via in situ intercalative polymerization between positively charged inorganic platelets, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 1155–1158.
- [6] Z. Yan-wu, J. Jun-qing, Preparation of low-molecular-weight polyamide 6/hydrotalcite intercalated nanocomposites via insitu
- [7] D. Lennerová, F. Kovanda, J. Brožek, Preparation of Mg-Al layered double hydroxide/polyamide 6 nanocomposites using Mg-Al-aurate LDH as nanofiller, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 265-272.
- [8] L. Du, B. Qu, M. Zhang, Thermal properties and combustion characterization of nylon6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 497-502.
- [9] J. Qu, X. He, Z. Lei, Q. Zhang, X. Liu, Mechanochemical synthesis of dodecyl sulfate anion (DS<sup>-</sup>) intercalated Cu-Al layered double hydroxide, *Solid State Sciences* 74 (2017) 125-130.
- [10] C. Yilmaz, U. Unal, H.Y. Acar, Platelets to rings: Influence of sodium dodecylsulfate on Zn–Al layered double hydroxide morphology. *J. Solid State Chem.* 187 (2012) 295-299.
- [11] J.T.Kloprogge, R.L.Frost, Fourier transform infrared and raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcites, *J. Sol. State Chem.*, 1999, 146, 506-515.
- [12] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, L. Hickey, *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004) 967-974.
- [13] Nakamoto, K., 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* 6th Edition, Chapter 1. Applications in Coordination Chemistry section 1.9.4. Complexes of carboxylic acids, John Wiley & Sons, pp. 64-67.
- [14] J.F. Pearson, M.A. Slifkin, The infrared spectra of aminoacids and dipeptides, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 28 (1972) 2408-2417.
- [15] E. Summerton, M. J. Hollamby, G. Zimbitas, T. Snow, A.J. Smith, J. Sommertune, J. Bettiol, C. Jones, M. M. Britton, S. Bakalis *Journal of Colloid and Interface Science* 527 (2018) 260–266.
- [16] C. Luz-Lima, G.P. Sousa, J.A. Lima Jr., F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A. Polian, P.T.C. Freire, High pressure Raman spectra of  $\beta$  form of L-glutamic acid, *Vibrational Spectroscopy* 48 (2012) 181–187.
- [17] P. Dhamelincourt, F.J. Famirez, Polarized micro-Raman and FT-IR spectra of L-glutamine, *Applied Spectroscopy*; 47 (1993) 446–451.
- [18] R. Ionescu, O.D. Pavel, R. Birjega, R. Zavoianu, E. Angelescu, Epoxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and acetonitrile catalyzed by Mg–Al hydrotalcite and cobalt modified hydrotalcites. *Catal. Lett.* 134 (2010) 309-317.
- [19] K. Parida, K., J. Das, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151 (2000) 185-192.
- [20] J. Liang, Y. Ma, Y. Zheng, H. Ted Davis, H.-T Chang, D. Binder, S. Abbas, F.-L. Hsu, Solvent-induced crystal morphology transformation in a ternary soap system: Sodium stearate crystalline fibers and platelets, *Langmuir* 17 (2001) 6447-6454.

### Proiect Component 3 „Tehnologii noi și emergente pentru securizarea și trasabilitatea pieselor auto” Etapa II/ 2019

Depunerea directă prin tehnici laseri de coloranți fotocromici pe substraturi utilizabile pentru sistemele de siguranță. Obținerea de suprafețe nanostructurate cu arhitectură specifică că element de securizare

Activitatea 2-3-1 (2.16): Obținerea de sisteme fotocromice pentru depunere asistată laser (sistem transportabil) condiționare cu adaoșuri de stabilizare în fascicol

Activitatea 2-3-2 (2.17): Obținere de materiale de LDH modificat un colorant fotocromic pentru a fi folosită ca filler la prepararea substratului poliamidic

Activitatea 2-3-3 (2.18): Depunerea de materiale polimerice prin "spin coating"

Activitatea 2-3-4 (2.19): Depunere de filme subțiri prin MAPLE a sistemelor fotocromice obținute în activitatea 2.3.1

Activitatea 2-3-5 (2.20): Caracterizarea filmelor subțiri depuse la act 2.3.4 (XRD, elipsometrie)

Activitatea 2-3-6 (2.21): Caracterizarea filmelor prin metode nedestructive (spectroscopie confocală RAMAN, SEM-EDX, etc) .Verificarea răspunsului la stimuli (efect fotocromic)

Activitatea 2-3-7 (2.22): Optimizarea procesului de fabricație a suprafețelor nanostructurate pe baza analizei topografiei suprafețelor (AFM, STEM)

Activitatea 2-3-8 (2.23): Diseminarea rezultatelor cercetării

Colorantul a fost produs de coordonatorul - ICECHIM pentru a fi încapsulat în nanocompozite de tip LDH de către UB. Structurile încapsulate au fost utilizate de partenerul INFLPR pentru a produce filme subțiri. Colorantul spiranic a fost produs pentru partenerul ICECHIM pentru a fi încapsulat în nanocompozite de tip LDH și pentru partenerul INFLPR pentru a fi depus sub forma de film subțire.

Partenerul UB a realizat activitatea 2.17. de cercetare industrială ce a constat în sinteza unei structuri de hidrotalcit/hidroxid dublu stratificat (HT/LDH) modificate cu colorant fotocromic spiranic sintetizat de ICECHIM. S-au preparat 2 eșantioane de compozite LDH Mg<sub>2</sub>.5Al modificate cu colorantul fotocromic (C) prin metoda reconstrucției. Întrucât colorantul nu este solubil în apă au fost folosite două metode pentru dizolvarea acestuia. Astfel conform metodei 1, pentru solubilizarea colorantului s-a utilizat un amestec acetonă-apă (3:1 vol/vol), iar în cazul metodei 2 – doar acetonă. Cele două eșantioane de solid obținute au fost denumite C1-RHT2.5 și respectiv C2-RHT2.5.

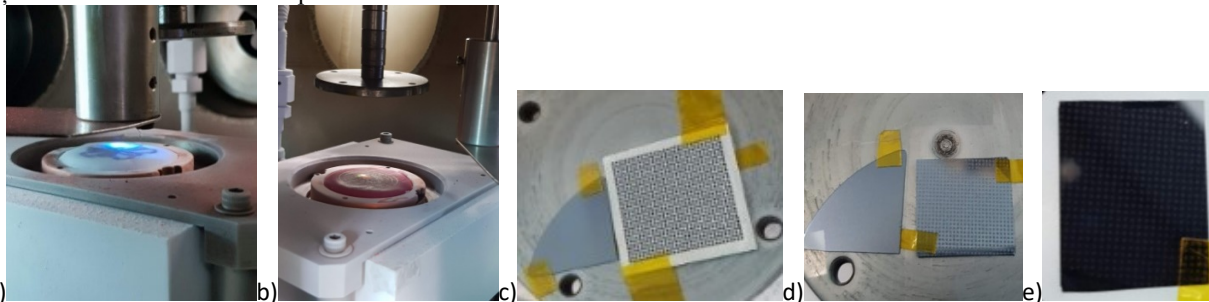
Analiza XRD. În difractograma RX a colorantului încapsulat în rășină nu apar linii de difracție atribuibile colorantului ci, numai reflexii ce provin de la rășină, indiciu ale unei încapsulări bune ale colorantului. De altfel, pulberea de colorant încapsulat în rășină este alba față de culoarea cyclam/roșu a colorantului. În difractogramele de raze X hidrotalcitilor modificați cu colorant se observă structura tipică de LDH, care este structura probei de referință HT2.5, obținută prin precipitare. Apar elemente ce caracterizează “reconstrucția” completă a structurii lamelare. Efectul prezenței colorantului se poate decela în ușoara dezordine structurală. Analizele spectrale (DRIFT, Raman, DR-UV-Vis) confirmă formarea unei structuri de tip LDH și similitudinea celor două probe.

În procesul de depunere în mod automat al filmelor subțiri s-a utilizat un spin coater, model 200 CBX (activitate 2.18, partener INCDTIM). Probele au fost caracterizate ulterior cu microscopul electronic de baleiaj (SEM) Hitachi SU 8230. Polimerii selectați pentru depunere sunt produși și comercializați în stare lichidă de către firma Micro Resist Technology, Berlin, Germany și sunt polimeri termoplastici și pot fi utilizați cu succes în procesul de nanolitografie (NIL).

Polimerul mr-I 7030 este un polimer termoplastic, având o temperatură de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) de 60 °C. Mr-I 7030 este stabil la temperatura camerei (20-25 °C) și are următoarele caracteristici fizice: este un lichid incolor, cu densitatea de 0,985 ± 0,005 g/cm<sup>3</sup>, având vâscozitatea dinamică de 10 ± 2 mPa și un indice de refracție ( $n_D^{25}$ ) de 1,410 ± 0,002, este solubil în acetonă și 1-metoxi-2-propil acetat (PGMEA). Toti cei 3 polimeri testați prezintă filme omogene, de grosime variabilă, în funcție de condițiile de lucru. Cele mai bune rezultate, în aceleași condiții de lucru, au fost obținute pentru polimerul mr-I 7030.

În cadrul acestei etape, au fost obținute filme subțiri prin MAPLE (activitatea 2.19, partener INFLPR). A fost investigată o serie de coloranți încapsulați în diferite structuri organice și anorganice.

Figura următoare a,b) prezintă imagini din timpul experimentelor, împreună cu filmele depuse. Pentru unele experimente s-a folosit o mască, depunerea având loc doar în pătratele cu latura de aproximativ 100 micrometri. Pixelii depuși sunt uniformi, complet delimitați. Tehnica MAPLE poate fi utilizată cu succes pentru depunerea filmelor subțiri aderente, sub forma de pixeli pentru aplicații de elemente de securitate pe substraturi adecvate.



Imagini din timpul depunerilor de colorant spiranic încapsulat în rășina polioxietilenmetaliminica SO-rășina (a), colorant spiranic (SO) (b), precum și imagini filme SO cu mască/ fără mască c,d,e

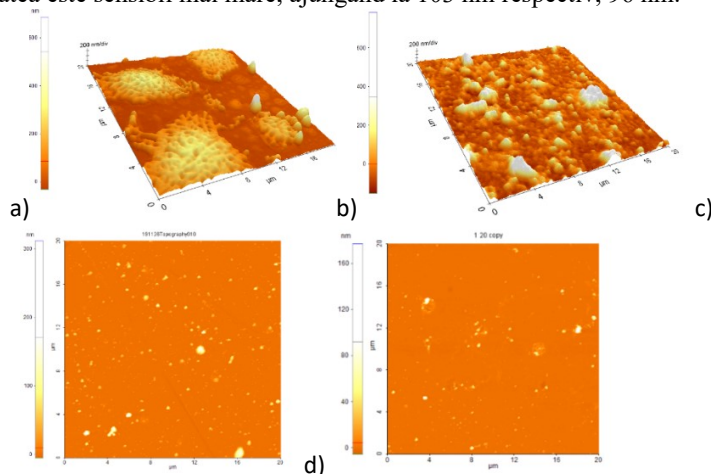
În cadrul activității 2.20 (partener INFLPR) s-au caracterizat filmele subțiri depuse prin MAPLE prin XRD și elipsometrie.

Studiul XRD Difractogramele RX ale filmelor de LDH modificat cu colorant, C1-RHT2.5 și C2-RHT2.5, au fost comparate cu difractograma probei de referință fără colorant, HT2.5 și cu difractograma unei probe de control. C2-HT2.5 depuse prin drop casting. Înregistrările s-au realizat la incidență razantă, la un unghi de  $0.25^\circ$ . În difractogramele filmelor de LDH modificat cu colorant depuse prin MAPLE nu se observă structura lamelară de LDH așa cum se identifica în filmul provenind din proba de referință de LDH nemodificat (HT2.5). Acest fapt ar fi un indiciu al delamelării probelor modificate cu colorant în urma iradierii cu laserul și depunerii pe un substrat. În proba de control depusă prin drop casting se identifica atât structura lamelară a LDH-ului cât și niște reflexii suplimentare care pot proveni din colorantul neînglobat între lamelele hidrotalcitice.

Studiul elipsometric: Proprietățile optice, grosimea straturilor și modificările și rugozității suprafeței după depunere au fost monitorizate prin măsurători spectroscopice de elipsometrie (SE).

Filmele subțiri depuse prin MAPLE au fost investigate și din punct de vedere al morfologiei suprafeței și al compoziției chimice.

Studiul AFM (activitate 2.21): În figura următoare **Error! Reference source not found.** sunt prezentate imaginile AFM pentru filmele de C1-RHT2.5 (Sinteză 1)/ C2-RHT2.5 (Sinteză 2) pe aria de scanare de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Se observă că filmele pe baza de LDH modificat cu colorant sunt mai uniforme, și cu o rugozitate de 5.4 nm (C1-RHT2.5), respectiv 11.2 nm (C2-RHT2.5). Pentru filmele de SO și SO- rășina, rugozitatea este sensibil mai mare, ajungând la 103 nm respectiv, 96 nm.



Studii AFM pe filme de a) SO; b) rășina/SO; c) C1-RHT2.5 (SO-sinteza 1) d) C2-RHT2.5 (SO sinteza 2)

Studiul FTIR (activitate 2.21): Investigațiile FTIR au fost realizate pentru eșantioane depuse prin MAPLE, folosind apa ca matrice (solvent). Pentru verificarea metodei de obținere a filmelor, au fost înregistrate spectrele pentru soluția neiradiată (control), depusă prin dropcast sub forma de film. Spectrele înregistrate pentru filmele depuse prin MAPLE prezintă maximele ce sunt identificate și în probele de control obținute prin dropcast. Pentru filmele depuse prin MAPLE din LDH modificate cu colorant se identifică vibrații ce aparțin colorantului și vibrații ale hidroxidului dublu stratificat.

Analize de spectroscopie confocală RAMAN (activitate 2.21, partener UC): Spectrele Raman ale LDH prezintă două regiuni distincte:  $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$  corespunzând benzii de întindere simetrică pentru gruparea C-O în ionii de carbonat interstrat; și în regiunea  $500-560 \text{ cm}^{-1}$  semnalul se datorează întinderii simetrice a grupului M-O în stratul brucitic al LDH.

Studiul SEM EDX (activitate 2.21): Filmele subțiri depuse prin MAPLE au fost investigate din punct de vedere al morfologiei suprafeței folosind microscopul electronic cu baleiaj (SEM), informațiile obținute fiind în concordanță cu analizele AFM.

Măsurători de fotoluminescență (PL) (activitate 2.21): Spectrele de fotoluminescență ale filmelor subțiri obținute prin MAPLE cât și a pulberilor corespunzătoare filmelor au fost măsurate folosind configurația experimentală ce este compusă dintr-un monocromator Horiba Jobin – Yvon (model 1000 MP), un fotomultiplicator S-20 și un amplificator de blocare SR830 în linie cu un computer. După depunerea filmelor subțiri prin MAPLE au fost investigate proprietățile de fotoluminescență prin excitarea acestora cu un fascicul laser de 420 nm. Toate filmele obținute prezintă fotoluminescență în urma excitației la 420 nm. Cea mai bună fotoluminescență s-a obținut pe filmul SO-rășină.

Studiul de fluorescență (FL) (activitate 2.21): Florescența filmelor a fost comparată cu cea a fotoluminescenței pentru toate probele. Filmele au fost analizate la  $\alpha_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$  cu ajutorul microscopiei de fluorescență unde s-au evidențiat, de asemenea, proprietățile luminescente ale filmelor depuse de MAPLE. Pentru aceste investigații fost utilizat un microscop optic Zeiss (Imager. Z1m) cu un filtru fluorescent ce are o bandă de excitație între (300–900 nm) și o bandă de emisie de 420–900 nm, având o sursă UV cu lampă de mercur. Imaginile au fost achiziționate de o cameră axio Cam MRc 5 (HR) cu o rezoluție de la:  $1388 \times 1040$  la  $4164 \times 3120$  pixeli cu niveluri de 14 biți.

În cadrul activității 2.22 (partener INCDTIM) a avut loc optimizarea procesului de fabricație a suprafețelor nanostructurate pe baza analizei topografiei suprafețelor. S-a demonstrat capacitatea excelentă a tehnicii de litografie prin nanoimpint (NIL) pe cale termică pentru fabricarea rapidă a codurilor de siguranță cu răspuns rapid (QR – quick response) pe mai multe substraturi flexibile și transparente: substratul IPS<sup>®</sup>, policarbonat (PC), polimetilmetacrilat (PMMA), TOPAS și ZEONOR. Codurile QR se bazează pe suprafețe cu reflectivitate selectivă realizate din nanopiloni 3D cu pas de 300 nm/400 nm și înălțime de 500 nm, obținute prin

tehnica NIL. Temperaturile de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) ale substraturilor polimerice flexibile și transparente au fost determinate prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Calitatea procesului de transfer a codului QR a fost evaluată folosind microscopia electronică de baleiaj (SEM) iar temperatura, presiunea și timpul de imprimare utilizate în procesul NIL au fost optimizate pentru o replicare precisă a matriței proiectată și achiziționată în cadrul Activității 1.16. Au fost fabricate coduri QR în substraturi transparente și flexibile prin efectuarea imprimării în cinci substraturi polimerice transparente și flexibile de IPS<sup>®</sup>, PMMA, PC, TOPAS și ZEONOR. Rezultatele obținute fac ca aceste substraturi să fie potrivite pentru fabricarea de *etichete anti-falsificare* pentru a ajuta companiile și consumatorii să identifice *autenticitatea / trasabilitatea produselor*.

#### Articole:

1. Cosmin Farcau, Daniel Marconi, Alia Colniță, Ioana Brezeștean and Lucian Barbu-Tudoran, Gold Nanopost-Shell Arrays Fabricated by Nanoimprint Lithography as a Flexible Plasmonic Sensing Platform, *Nanomaterials* 2019, 9(11), 1519; <https://doi.org/10.3390/nano9111519>.
2. Florin Andrei, Angela Vlad, Ruxandra Birjega, Iuliana Urzica, Tatiana Tozar, Mihai Secu, Maria Dinescu, Rodica Zavoianu, Hybrid layered double hydroxides-curcumin thin films deposited via MAPLE with photoluminescence properties, *Applied Surface Science* 478, 754-761, 2019 (trimis pentru revizie în 2018, publicat 2019)
3. Athanasios Tiliakos, Alexandra M.I. Trefilov, Eugenia Tanasa, Adriana Balan, Ioan Stamatina, "Laser-induced graphene as the microporous layer in proton exchange membrane fuel cells", *Applied Surface Science*, 504 (2020) 144096

#### Prezentări la conferințe internaționale

1. D Marconi, A Colniță, I Brezeștean, R D Pașca, L Barbu-Tudoran, I Kacso and I Turcu, High quality anti-counterfeiting labels fabricated on flexible thermoplastic substrates using nanoimprint lithography, 12th International Conference PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES Cluj-Napoca 2019, prezentare poster
2. A Colniță, D Marconi, I Brezeștean, R D Pașca, L Barbu-Tudoran and I Turcu, High-throughput fabrication of anti-counterfeiting nanopillar-based quick response codes, 12th International Conference PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES Cluj-Napoca 2019, prezentare poster
3. L.N. Dumitrescu, A. Vlad, R. Birjega, A. Matei, M. Dinescu, R. Zavoianu, M. Secu, V. Raditoiu, M.C. Corobea "Photochromic films obtained via Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation", 2019 Spring Meeting - European Materials Research Society (E-MRS) in Nice, France; May 27 to 31, (2019); V P10.25- prezentare poster.
4. L. N. Dumitrescu, A. Vlad, R. Birjega, A. Matei, A. I. Trefilov, M. Dinescu, M. Secu, A. Marinescu, V. Raditoiu, M.C. Corobea, R. Zavoianu; "Applications of Layered Double Hydroxides (LDH's) Thin Films Deposited via Laser Techniques "2019 OSA Frontiers Optics and Laser Science in Washington DC, SUA; September 13 to 21, (2019); September 17 from 1:30 PM to 3:30 PM; -PP JTU4A.115, prezentare poster.
5. Investigation of titanium phosphate-tellurite glass for Faraday rotators, L. Boroica; B. Sava; M. Elisa; S. Iordache; I. Vasiliu; R. Stefan; A. Galca; V. Kuncser; A. Trefilov; R. Pascu; I. Danciu, 25th International Congress on Glass (ICG2019), Phosphate Glasses - General, Jun. 2019 (prezentare orală)
6. Graphene and oxide graphene composite with phosphate glass, Sava Bogdan Alexandru, Boroica Lucica, Vasiliu Ileana Cristina, Elisa Mihail, Alexandra Maria Isabel Trefilov, Ana Filip, Oana Gherasim (Fufa), 2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering - EmergeMAT, Bucharest, Nov. 2019 (prezentare orală)
7. Plasma Functionalized Carbon Nanowalls for PEM Fuel Cell Applications, A.M.I. Trefilov, A.E. Balan, L. Boroica, B. A. Sava, B. Bită, S. Vizireanu, G. Dinescu, 2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering - EmergeMAT, Bucharest, Nov 2019, prezentare poster.
8. Sol-gel preparation of nanocarbons-glass materials, Bogdan Alexandru Sava, Lucica Boroica, Cristina Ileana Vasiliu, Ana Violeta Filip, Alexandra Maria Isabel Trefilov, Andreea Matei, Mihail Elisa, International Sol-Gel Conference, Next Generation, St. Petersburg, Rusia, Aug 2019, prezentare poster.
9. Novel cylindrical glassy-carbon material for energy applications, A. Trefilov; R. Pascu; B. Sava; L. Boroica; A. Tiliakos, 25th International Congress on Glass (ICG2019), Jun. 2019, prezentare poster.
10. Plasma-grown Carbon NanoWalls as Microporous Layer for PEM Fuel Cell Applications, Alexandra M.I. Trefilov, Athanasios Tiliakos, Adriana Balan, Bogdan Bită, Sorin Vizireanu, Gheorghe Dinescu, EMRS Spring Meeting 2019, prezentare poster.
11. Functional Layered Double Hydroxides (LDHs) thin films obtained by laser techniques, A. Vlad, R. Birjega, A. Matei, F. Andrei, L.N. Dumitrescu, M. Secu, R. Zavoianu, M.C. Corobea, EuroNanoForum 12-14 Iunie 2019, Bucuresti, Romania, prezentare poster.
12. Wettability properties of lamellar thin films obtained via laser methods, R. Birjega, A. Matei, A. Vlad, M. D. Ionita, A. Moldovan, V. Marascu, A. Lazea-Stoyanova, EuroNanoForum 12-14 Iunie 2019, Bucuresti, Romania, prezentare poster.

#### Premii

Premiul 2 pentru sesiunea de postere de la 2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering - EmergeMAT 2019 acordat autorilor, A.M.I. Trefilov, A.E. Balan, L. Boroica, B.A. Sava, B. Bită, S. Vizireanu, G. Dinescu