

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

1. Obiectivul general al proiectului 1 constă în dezvoltarea unor tehnologii noi și emergente utilizabile la obținerea unor repere auto care să permită reducerea greutății 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.

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 III au constat în efectuarea următoarelor activități specifice:

- **Activitatea: Act 3.1** - Studiul preliminar privind ridicarea la scară pentru obținerea structurilor de armare 2D (**P1-UB**).
- **Activitatea: Act 3.2** - Optimizare preliminară a procedurii de obținere a compoziției polimerice pe bază de biopoliamidă cu structuri grafenice și nongrafenice în scopul obținerii proprietăților dorite (**IC-ICECHIM**).
- **Activitatea: Act 3.3** - Elaborare preliminară a unei soluții pentru integrarea sistemului cu plasmă de presiune atmosferică într-un lanț tehnologic de injecție (**P2-INFLPR**).
- **Activitatea: Act 3.4** - Protejarea drepturilor de proprietate intelectuală privind compoziția materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH, respectiv a procedurii de obținere pentru utilizare a acestora la injecție pentru component auto (**IC-ICECHIM**).
- **Activitatea: Act 3.5** - Studiul toxicologic preliminar privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor epidermice. Elaborare Ghid metodologic privind prevenirea riscurilor legate de lucrul cu nanoparticule grafenice. (**P3-ITIM**).
- **Activitatea: Act 3.6** - Corelații preliminare morfostructurale/proprietăți în diferitele faze ale lanțului tehnologic (necesare în domeniul auto) (**P4-INCESA**).
- **Activitatea: Act 3.7** - Integrare preliminară a procedurii de obținere și de utilizare a materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH (**IC-ICECHIM**).

3. Rezumatul etapei III

Cercetările efectuate în etapa a III-a au condus la obținerea unui *eșantion* (structuri de armare 2D) pentru evaluarea eficienței sale asupra proprietăților PA1010, dezvoltarea *unui procedeu de laborator* pentru obținerea de materiale compozite pe bază de poliamidă „biobased” (poliamidă obținută integral din surse bioregenerabile) (PA1010) și structuri 2D (grafenice și non grafenice), elaborarea *unei soluții preliminare* pentru integrarea sistemului cu plasmă de presiune atmosferică într-un lanț tehnologic de injecție, depunerea la OSIM a *unei cereri de brevet de invenție*, elaborarea *preliminară a unui ghid* privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor epidermice, realizarea *preliminară a unui studiu* referitor la corelații morfostructurale/proprietăți în diferitele faze ale lanțului tehnologic (necesare în domeniul auto) și elaborarea *unei tehnologii de laborator* pentru integrarea preliminară a procedurii de obținere și de utilizare a materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH la obținerea de probe injectate.

4. Descrierea științifică și tehnică

4.1. Act 3.1 - Studiul preliminar privind ridicarea la scară pentru obținerea structurilor de armare 2D (P1-UB).

S-au realizat experimentări pentru îmbunătățirea structurilor de armare pe baza efectului studiat pentru structurile 2D de armare din etapele anterioare. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizare unor noi nanoumpluturi hibride ce vor face obiectul diseminărilor viitoare.

4.2. Activitatea: Act 3.2 - Optimizare preliminară a procedurii de obținere a compoziției polimerice pe bază de biopoliamidă cu structuri grafenice și nongrafenice în scopul obținerii proprietăților dorite (IC)

În această etapă *obiectivul principal* al ICECHIM a fost de dezvoltare a unui *procedeu de laborator* pentru obținerea de materiale compozite pe bază de poliamidă „biobased” (poliamidă obținută integral din surse bioregenerabile) (PA1010) și structuri 2D (grafenice și non grafenice). *Obiectivele specifice* au constat în:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice ale PA1010, solicitate de domeniul de utilizare în industria auto (în special a rezistenței la șoc), prin încercări de modificare a suprafeței unei nanografene multistrat comercială și utilizare de agent de compatibilizare pentru realizarea adeziunii la interfața PA1010-structuri 2D;

- îmbunătățirea rezistenței la flacără a PA1010, prin utilizarea unui sistem de ranforsare cu structură 2D, grafenică și non grafenică, obținut de partenerul P1.

Proprietățile materialelor compozite obținute s-au evaluat prin încercări mecanice la tracțiune, șoc, analiză mecanic-dinamică, analiză termică și teste de rezistență la flacără. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în Fig. 4.2.1-4.

Rezultatele obținute au condus la următoarele concluzii:

- Raportul dintre componenți, ordinea de amestecare și condițiile de compundare au fost stabilite astfel încât compozitul final, obținut prin extrudare, să mențină min 40 % din elasticitatea PA1010, să aibă o rezistență la șoc îmbunătățită cu min 40 %, la un conținut de nanografenă de 5 %, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și stabilitatea termică să scadă față de PA1010.
- Cu sistemul de ranforsare obținut de P1 s-au realizat compozite cu rezistență la tracțiune și rigiditate îmbunătățite cu 38%, respectiv 54%, dar cu o rezistență la flacără diminuată cu 14%, față de PA1010.
- Lucrările vor continua în etapa următoare cu optimizarea procedurii de obținere a compozitelor pe bază de PA1010 și structuri 2D.

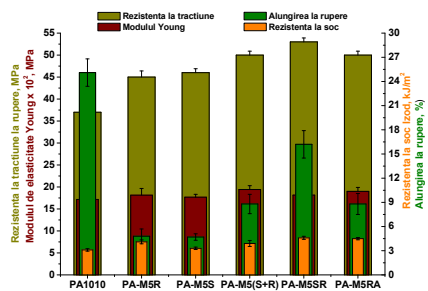


Fig. 4.2.1. Proprietăți mecanice

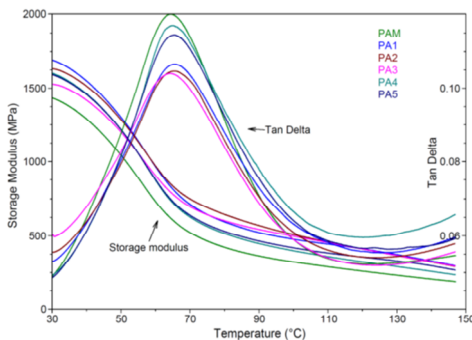


Fig. 4.2.2. Proprietăți mecanic-dinamice

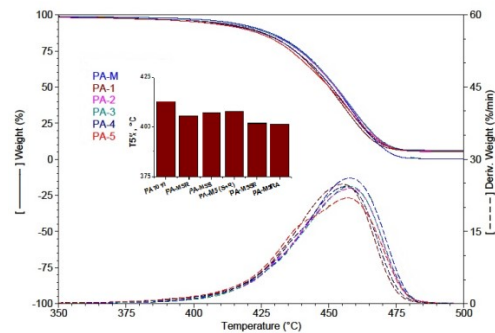


Fig. 4.2.3. Proprietăți termice

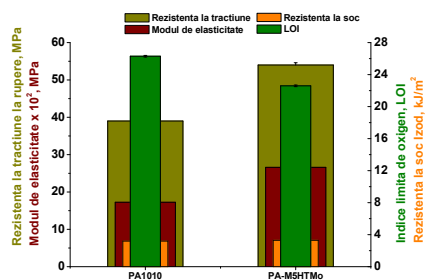


Fig. 4.2.4. Proprietățile mecanice și rezistența la foc

4.3. Activitatea: Act 3.3 - Elaborare preliminară a unei soluții pentru integrarea sistemului cu plasma de presiune atmosferică într-un lanț tehnologic de injecție (P2)

În anul 2020 au fost realizate serii de experimente de curățare cu plasma la presiune atmosferică folosind surse de plasma de tip „plasma gun”. Tratamentele cu plasma au fost aplicate unor tipuri de suporturi diferite confecționate din materiale similare celor din care sunt fabricate matricele de injecție (Al, Duraluminiu sau Inox). Suportii au fost acoperiți în prealabil cu Poliamida. Am găsit condițiile de curățare a unui film de poliamida, gros de 1 mm (un film gros-greu de întalnit în urma procesului de injecție pe o matrită) chiar și după o singură scanare cu o sursă de plasma la presiune atmosferică, în atmosferă deschisă. Au fost aplicate tratamente și unor dispozitive specifice, cum ar fi cutite de strung și chiar și o matrită de injecție primită de la coordonator. S-au optimizat condițiile de tratament prin variația parametrilor de lucru (puteri injectate în descărcare, utilizarea de amestecuri de gaze la debite diferite, modificarea numărului de scanări, a distanței dintre sursa de plasma și suportii, utilizarea de suportii cu rugozități diferite, etc). Am observat că distanța dintre sursa de plasma și proba scanată este unul din cei mai importanți parametri în procesul de curățare, pe lângă numărul de scanări și pasul cu care este făcută scanarea. Suprafețele tratate (acoperite sau neacoperite de poliamida) au fost analizate prin tehnici de caracterizare specifice materialelor în vederea evaluării modificării stării lor și a stabilirii gradului de curățare cu diferite plasmă ce funcționează la presiunea atmosferică, în atmosferă deschisă. După tratarea cu plasma a suprafețelor metalice acestea devin hidrofili, dar datorită fenomenului de îmbătrânire cunoscut în literatura de “hidrophobic recovery” (întalnit în general la materiale polimerice), aceste suprafețe devin hidrofobice sau chiar super hidrofobice în cazul suprafețelor de durAluminiu tratate cu o plasma de aer comprimat. În acest an am trecut de la soluția anterioară, scanarea suportilor de la mișcarea cu ajutorul unei mese de translație prin fața sursei de plasma, la experimente cu mișcare complexă, tridimensională ale surselor de plasma cu ajutorul unui dispozitiv CNC-STEP-CRAFT420-3D, dar și cu ajutorul unui braț robotic (DOBOT Magician) ambele achiziționate pe PCCDI80. Astfel au fost identificate soluții de montare a surselor de plasma la presiune atmosferică pe aceste dispozitive de scanare și au fost realizate experimente de tratare cu plasma pentru diferite condiții de tratament, a unei matrite reale de injecție, utilizată în producție, așa cum se poate observa din Figura 4.3.1. de mai jos.

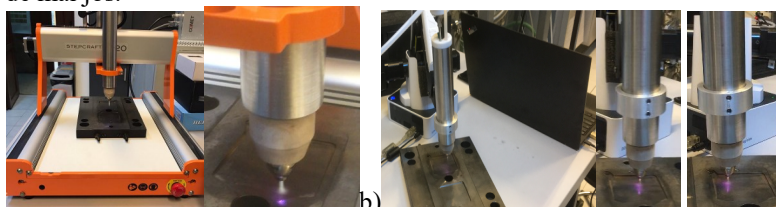


Figura 4.3.1. Imagini din timpul filmărilor într-un experiment de curățare cu plasma a) scanare cu masa CNC, b) configurația cu braț robotic

4.4. Activitatea: Act 3.4 - Protejarea drepturilor de proprietate intelectuală privind compoziția materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH, respectiv a procedurii de obținere pentru utilizare a acestora la injecție pentru component auto (IC)

Drepturile de proprietate intelectuală, privind compoziția materialelor compozite polimerice pe bază de poliamida „biobased” și nanografenă multistrat, respectiv procedurii de obținere și de utilizare la obținerea unor compozite pe bază de PA 1010 cu proprietăți termice și mecanice îmbunătățite, utilizabile la producerea de repere injectate pentru industria auto, au fost protejate prin *înregistrarea*

4.5. Activitatea: Act 3.5 - Studiul toxicologic preliminar privind acțiunea nanoparticulelor grafenice și nongrafenice asupra celulelor epidermice. Elaborare Ghid metodologic (P3)

Obiectivul activității a fost realizarea unui studiu toxicologic privind acțiunea nanoparticulelor grafenice M5S asupra keratinocitelor, fibroblastelor și celulelor pulmonare de tip A549 precum și evaluarea morfologică și funcțională prin microscopie fonică și tehnici biochimice, a celulelor pulmonare, keratinocitelor și fibroblastelor tratate cu nanoparticule grafenice. În urma determinării valorii concentrației medii inhibitoare (IC₅₀) de nanoparticule grafenice de tip M5S, responsabile pentru inhibarea celor trei tipuri de celule umane testate, s-au investigat modificările morfologice și biochimice induse. Astfel a reieșit că celulele nu sunt afectate din punct de vedere morfologic semnificativ, comparativ cu celulele control netratate, în schimb rezultatul MTT arată că inhibiția este dozo-dependantă. Din punct de vedere biochimic, statusul antioxidant al celor trei tipuri de celule umane (HaCat, BJ și A549) se menține în parametri fiziologici. Activitatea enzimelor antioxidante (catalaza și superoxid dismutaza) nu prezintă modificări statistice semnificative, iar concentrația glutationului redus (GSH) este relativ constantă la toate grupurile experimentale.

4.6. Activitatea: Act 3.6 - Corelații preliminare morfostructurale/proprietăți în diferitele faze ale lanțului tehnologic (necesare în domeniul auto) (P4)

În perioada ianuarie-decembrie 2020 la UCV au fost efectuate măsurători structurale prin difracție de raze X pentru probe de poliamidă 1010 obținute cu complexul de melamină și de acid galic. S-au pus în evidență cele două plane de difracție corespunzătoare, alfa și gama pentru poliamidă și planele de difracție pentru complexul melamină/acid galic în funcție de concentrația complexului. Tot în această perioadă au fost efectuate măsurători structurale XRD pentru poliamida PA1010 în "grazing incidence" (film-subțire) pentru probe realizate prin diferite metode de prelucrare, respectiv în interiorul probei (configurația Bragg-Bretano). Pentru experimentele structurale în această perioadă au participat și angajați doctoranzi M.S. Radu și V. Popescu.

4.7. Activitatea: Act 3.7 - Integrare preliminară a procedurii de obținere și de utilizare a materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH (IC)

În această etapă *obiectivul principal* al ICECHIM a fost de elaborare a unei *tehnologii de laborator* pentru integrarea preliminară a procedurii de obținere și de utilizare a materialelor compozite polimerice pe bază de grafenă și/sau LDH la obținerea de probe injectate. *Obiectivele specifice* au constat în:

- obținerea unui concentrat pe bază de poliamidă „biobased” (poliamidă obținută integral din surse bioregenerabile) (PA1010), nanografenă multistrat (M5) modificată și agent de compatibilizare (FN);
- diluarea concentratului și obținerea unor compozite pe bază de PA1010 cu proprietăți termice și mecanice îmbunătățite, fie prin extrudare, fie direct în timpul producerii de probe injectate.

S-a obținut un concentrat pe bază de PA1010 și 39% nanografenă modificată, sub formă granulară. Concentratul se dispersează ușor și uniform în matricea de PA1010 și permite obținerea unor compozite polimerice cu proprietăți îmbunătățite care își găsesc utilizări în industria auto.

La elaborarea tehnologiei de laborator privind obținerea și diluarea concentratului pentru producerea unor probe injectate de calitate s-a ținut cont de câțiva parametri cheie: caracteristicile tehnice ale utilajului de extrudare (geometria melcilor), uscarea componentelor, profilul de temperatură, atât la prelucrarea prin extrudare, cât și la prelucrarea prin injecție.

Rezultatele determinărilor efectuate, pe compozitele obținute prin diluția concentratului cu PA1010, atât prin extrudare-injecție (LPAGm), cât și direct în timpul injecției (IPACGm) sunt prezentate în Fig. 4.7.1-3, comparativ cu PA1010.

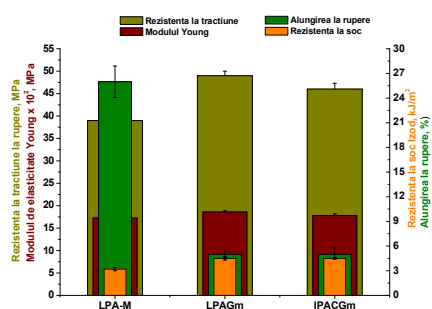


Fig. 4.7.1. Proprietăți mecanice

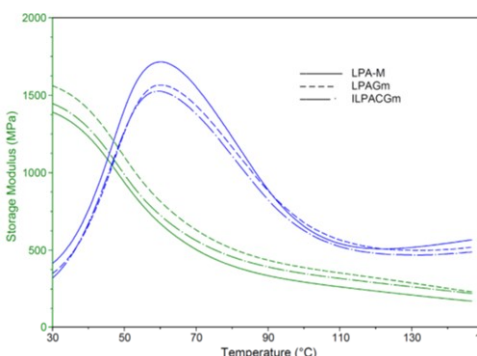


Fig. 4.7.2. Proprietăți mecanic-dinamice

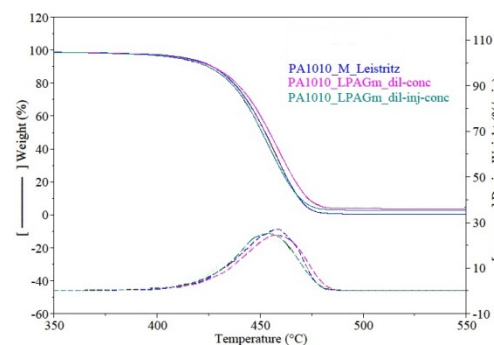


Fig. 4.7.3. Proprietăți termice

Rezultatele obținute au condus la următoarele concluzii:

- Probe injectate, cu performanțe mecanice îmbunătățite (creșterea rezistenței la șoc cu aprox. 40%, a rezistenței la tracțiune la rupere cu aprox. 25% și a rigidității cu aprox. 10%), se pot obține prin dispersia a 5% nanografenă în topitura de PA1010, prin intermediul unui concentrat.
- Concentratul cu 39% nanografenă modificată este sub formă de granule, este stabil la temperatura de prelucrare a PA1010 și poate fi dispersat ușor și omogen în matricea de PA1010, prin diluție cu poliamida, atât prin extrudare și apoi injecție, cât și direct în timpul obținerii de probe injectate.
- Lucrările vor continua în etapa următoare cu integrarea și optimizarea finală a procedurii de obținere a compozitelor pe bază de PA1010 și structuri 2D.
- Expunerea celulelor pulmonare de tipul A549, keratinocitelor de tipul HaCaT și fibroblastelor de tipul BJ, la nanoparticule grafenice nu prezintă modificări morfologice distincte, iar statusul biochimic intracelular se menține în parametri fiziologici.

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

Rezumat proiect 2.

Pentru anul 2020 ca urmare a modificării finanțării și a planului de realizare al proiectului EMERG2IND, **obiectivul proiectului 2** este de a face o serie de cercetări preliminare în scopul de a optimiza performanța compozitelor obținute din poliamidă folosind categoria de noi aditivi ignifuganți selectată pe baza experimentelor efectuate în etapele anterioare. Conform planului de realizare modificat al proiectului în acest an s-au abordat activitățile de dezvoltare experimentală **3.8-3.11** și activitatea de diseminare **3.12**. Partenerii **UB** și **INCDPC-ICECHIM** au colaborat la realizarea activității **3.8** ce a avut ca scop selectarea compoziției de LDH modificat care conduce la cele mai bune proprietăți de ignifugant. În acest scop la UB au fost sintetizate 5 eșantioane de compus LDH-modificat și pe care partenerul INCDP-ICECHIM le-a utilizat la obținerea a 5 eșantioane de compozit PA-LDH-modificat cărora le-a fost determinat comportamentul la ardere. Pe baza rezultatelor obținute a fost selectată valoarea optimă a lui x . Apoi, UB a sintetizat prin coprecipitare și un aditiv hibrid format din compus LDH modificat cu compoziția optimă și GO. În cadrul activității **3.9**, partenerul INFLPR a efectuat depuneri de filme subțiri ce conțin acest aditiv hibrid pe 3 substraturi: Si, substrat poliamidic și substrat poliamidic modificat cu grafenă comercială C500. Au fost obținute 4 eșantioane de filme subțiri pe substrat poliamidic simplu și modificat, deoarece pentru ambele substraturi s-a lucrat la două lungimi de undă diferite ale radiației incidente la 1064 și respectiv 532 nm. Atât aditivul hibrid cât și filmele depuse pe Si au fost caracterizate prin difracție de raze X, SEM și XPS. Partenerul INCDTIM a efectuat activitatea **3.10**, executând analize morfostructurale preliminare de suprafață și caracterizarea prin spectroscopie Raman ale aditivilor precursori pentru filmele subțiri cu rol protector pe strat poliamidic. La partenerul UCV s-a efectuat activitatea **3.11** constând în investigări structurale și morfologice în masa precursorilor de materiale hibride pentru corelarea cu proprietățile termice și ignifuge ale acestora. Indicatorii de rezultat pentru activitățile 3.10 (Analize morfostructurale preliminare de suprafață a filmelor subțiri cu rol protector pe strat poliamidic) și 3.11 (Investigări structurale și morfologice în masa noilor materiale hibride pentru corelarea cu proprietățile termice și ignifuge) sunt prevăzuți la raportarea din 2021. Activitatea de diseminare **3.12** a constat pentru UB în publicarea a 2 articole ISI și a unui articol într-o revistă open acces indexată scopus în timp ce INCDTIM a publicat un articol ISI. De asemenea echipa UB a efectuat o **viziună de lucru** la UCV prin cecurile de dezvoltare a capacității instituționale.

1. Cercetări preliminare privind optimizarea și performanța aditivilor cu matricile de tip bioplastice pe bază de poliamidă (**Activitatea 3.8.**) – **UB și INCDPCP-ICECHIM**

Un prim set de experimente a constat în prepararea unor probe de compus LDH cu diferite concentrații de modificator care să fie intercalat sub formă de specii anionice în regiunea interstrat. Raportul atomic Mg/Al a fost același în toate sintezele. Concentrația de anion modificator în sinteză a variat astfel încât să se asigure un exces față de cantitatea stoichiometric necesară pentru a obține solide cu diferite compoziții. Valoarea excesului a fost selectată pe baza experimentelor efectuate în etapa 1 a proiectului. Coprecipitarea s-a realizat la pH=10 în condițiile descrise în raportul din etapa 1. Datele referitoare la compozițiile amestecului de reacție și randamentele atinse pentru fiecare sinteză din tabel fac obiectul brevetării și nu se fac publice.

Pentru evaluarea eficienței ca ignifuganți pentru bio-poliamida PA1010 a aditivilor anorganici LDH-modificat sintetizați de UB, partenerul INCDPC-ICECHIM a sintetizat prin prelucrare în topitură în condiții dinamice nanocompozite pe bază de PA1010 cu aditiv cărora le-a fost determinat indicele de oxigen (LOI), la temperatura camerei, conform SR EN ISO 4589-2:2017. Rezultatele obținute, au permis selectarea celui mai performant aditiv din acest punct de vedere. Prin urmare această compoziție a LDH modificat a fost selectată pentru obținerea unui compozit 2D hibrid care datorită prezenței componentei grafenice să prezinte o afinitate mai mare pentru polimerul poliamidic conducând astfel la obținerea unor compozite care să aibă și performanțe mecanice ameliorate. S-a optat pentru obținerea unui aditiv 2D hibrid și s-a aplicat metoda de sinteză descrisă în raportul de la etapa 1. Datele privind compoziția amestecului de reacție, randamentul sintezei și valorile LOI fac obiectul brevetării și nu se fac publice.

Compoziția chimică a celor 6 eșantioane de aditivi ignifuganți sintetizați face obiectul brevetării și nu se face publică.

S-a efectuat caracterizarea aditivilor ignifuganți prin spectroscopie IR punându-se în evidență perturbarea existenței grupelor caracteristice compusului LDH în prezența modificatorului și ale compusului organic în cazul aditivului hibrid.

2. Depunere preliminară pe substrat poliamidic de filme subțiri pe bază de aditivi ignifuganți (**Activitatea 3.9.**) – **INFLPR**

În cadrul etapei 3, colectivul de la INFLPR a efectuat experimente de depunere laser pulsată (PLD) pornind de la ținte presate (pentru PLD) de hidroxizi dubli lamelari modificate cu metal tranzițional și oxid de grafenă. În acest scop a fost selectată proba de material hibrid sintetizată de UB deoarece aceasta prezintă o mai bună compatibilitate cu substratul poliamidic. În continuare sunt prezentați parametrii de depunere considerați.

Condiții pentru realizarea depunerii laser pulsate (PLD):

- 1) Lungimi de undă ale radiației incidente: 532 nm, 1064 nm
- 2) Rată de repetiție: 10 Hz
- 3) Fluență: 1-2 J/cm²
- 4) Presiune inițială: 10⁻⁵ mbar
- 5) Distanța țintă-substrat: 5 cm

6) Număr de pulsuri: 24000

7) Substrat: Si(001), poliamidă (PA10), poliamidă dopată cu grafenă (4% C500)

Experimentele anterioare efectuate pentru materiale lamelare (studiul influenței temperaturii substratului, presiunii de depunere (gaz reactiv sau inert) și utilizarea descărcării de radiofrecvență) au condus la concluzia că pentru a conserva stoichiometria țintei se pot utiliza următorii parametri: RT (temperatura camerei), vid, fără a adăuga descărcarea de radiofrecvență.

Pentru caracterizarea filmelor subțiri obținute prin PLD s-au făcut analize ale proprietăților structurale și morfologice. S-a folosit microscopia electronică cu baleiaj (SEM) pentru investigarea suprafeței. Analizele structurale s-au făcut prin difracție de raze X (XRD). Structura chimică a fost investigată prin spectroscopie cu fotoelectroni (XPS) și FTIR. Analizele s-au realizat pe probele depuse pe Si(001). Filmele depuse pe poliamidă și poliamidă dopată cu grafenă prezintă aceeași bună aderență așteptată de la depunerile prin PLD.

Studiile morfologice SEM au evidențiat filme cu un aspect compact, acoperind în întregime substratul, cu clustere și structuri tridimensionale. De asemenea, se remarcă o rugozitate crescută pentru filmele depuse PLD, respectiv o suprafață activă mare.

La lungimea de undă 1064 nm (IR), adâncimea de penetrare a fasciculului laser este mai mare și, în consecință, sunt depuse agregate mai mari care provin din țintă, formându-se filme mai groase și cu o rugozitate crescută. În cazul filmelor depuse la 532 nm, la mărirea de 100000x se observă plachete ovoidale subțiri între care sunt intercalate nanoparticule sferice.

Pe lângă imaginile de electroni secundari (SE) (care dau informații asupra morfologiei de suprafață) au fost efectuate simultan analize cu electroni retroîmprăștiați (BSE) unde contrastul oferă informații asupra compoziției chimice a materialului după numărul atomic (Z).

S-au efectuat și analizele filmelor depuse pe Si prin difracție de raze X și prin FTIR și s-au corelat rezultatele obținute punându-se în evidență modificările structurale ce apar datorită condițiilor de lucru la depunerea prin PLD.

S-au efectuat și analizele XPS utilizând echipamentul ESCALAB Xi⁺ (Thermo Scientific). Au fost înregistrate spectrele extinse (survey) și spectrele de înaltă rezoluție. Cele dintâi au fost achiziționate folosind tunul Al K α , dimensiunea spotului 900 μ m, fereastra energetică (energy pass) 100,0 eV și pasul de achiziție 1,00 eV, în timp ce pentru spectrele XPS de înaltă rezoluție, fereastra energetică (energy pass) a fost stabilită la 10,0 eV, pas de achiziție de 0,10 eV și au fost acumulate 10 scanări. **Rezultatele care nu pot fi făcute publice înaintea publicării/brevetării** au permis evaluarea compoziției chimice superficiale a probelor analizate și modificările care apar în urma depunerii prin PLD.

3. Analize preliminare morfostructurale de suprafață a filmelor subțiri cu rol protector pe substrat poliamidic preparate la activitatea 3.9 (Activitatea 3.10.) – INCDTIM

În cadrul acestei etape, partenerul INCDTIM a efectuat caracterizarea prin spectroscopie Raman și analize morfostructurale preliminare de suprafață prin microscopie SEM ale aditivilor precursori pentru filmele subțiri cu rol protector pe strat poliamidic.

Spectrele Raman s-au înregistrat folosind un spectrometru confocal Renishaw InVia Reflex Raman cu o linie de excitație la 532 nm furnizată de cobalt, cu diodă în stare solidă (DPSS) și cu o putere de 200 mW. Semnalul a fost colectat pe domeniile 100-1800 cm^{-1} și 100-3200 cm^{-1} utilizând un filtru cu margine $> 100 \text{ cm}^{-1}$. Rezoluția spectrală a fost de 1 cm^{-1} . S-a utilizat un obiectiv de microscop 20 \times pentru a focaliza semnalul colectat și pentru a vizualiza imaginea microscopică a compozitelor. Puterea laserului poate fi diferită în funcție de probă. Cele mai multe spectre au fost achiziționate pe domeniul extins de numere de undă cu puterea laserului de 10%, timp de achiziție 10 s și 10 scanări pe fiecare punct, pentru o mai bună rezoluție a spectrului și eliminarea zgomotului. Acestea au fost prelucrate cu programul Origin, efectuându-se substragerea background-ului și normalizarea spectrelor după peak-ul cel mai intens. Au fost puse în evidență modificările de compoziție în aditivii anorganici și aditivul hibrid sintetizate.

Examinarea topografică a pulberilor și aditivului hibrid a fost realizată folosind ca tehnică microscopia electronică cu baleiaj (scanning electron microscopy - SEM) utilizând un echipament SEM Hitachi SU 8230 cu emisie în câmp rece, cuplat cu un detector EDX (Oxford Instruments, software-ul AZtec). Probele au fost examinate la o tensiune de accelerație de 30 kV cu diferite trepte de mărirea de la 5.0k \times până la 1.0 k \times . Prepararea probelor pentru analiză s-a făcut prin acoperire cu film de aur.

Această activitate are indicatorul de rezultat în etapa din 2021 a proiectului, când INCDTIM va completa măsurătorile efectuate pe precursorii de aditivi de ignifugare cu analizele de suprafață ale filmelor subțiri depuse pe substrat poliamidic de INFLPR.

4. Investigări structurale și morfologice în masă a noilor materiale hibride pentru corelarea cu proprietățile termice și ignifuge (Activitatea 3.11.) – UCV

Difractogramele probelor de pulberi de hidrotalcit modificat cu diferite concentrații de modificador preparate de UB sunt prezentate în figura 4.1 și au fost înregistrate la UCV pe un difractometru Shimadzu 6000 cu sursa de Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA) în mod de scanare continuu cu un pas de $0.02^\circ/\text{min}$ și un timp de achiziție de 4 secunde/pas.

Difractograma pentru analiza structurală prin difracție de raze a pulberii de aditiv hibrid din care s-a preparat ținta folosită la depunere prin PLD de filme/acoperiri s-a înregistrat la partenerul INFLPR pe un difractometru X'pert Panalytical MPD.

Pe lângă constantele de rețea a și c s-au determinat prin formula Scherrer și dimensiunile de cristalit/ dimensiunile de coerență cristalografică pe direcția (003) care este direcția de împachetare a structurilor brucitice, D_{003} , respectiv pe direcția (110) legată exclusiv de stratul brucitic, D_{110} . Datele **nu pot fi făcute publice înaintea publicării/brevetării**.

Această activitate are indicatorul de rezultat în etapa din 2021 a proiectului, când UCV va continua investigările structurale și morfologice în masa noilor materiale hibride obținute prin combinarea aditivilor cu polimer poliamidic în vederea corelării rezultatelor cu proprietățile termice și ignifuge.

5. Diseminarea pe scară largă a rezultatelor cercetării (Activitatea 3.12.) – UB și INCDTIM

- a) **UB Review ISI publicat** „Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review”, autori Alexandra-Elisabeta Stamate, Octavian Dumitru Pavel, Rodica Zăvoianu, Ioan-Cezar Marcu, *Catalysts* 10 (2020) 57; <https://doi.org/10.3390/catal10010057>
- b) **UB și INFLPR articol ISI publicat** „Mechano-chemical versus co-precipitation for the preparation of Y-modified LDHs for cyclohexene oxidation and Claisen-Schmidt condensations”, autori: Octavian Dumitru Pavel, Alexandra-Elisabeta Stamate, Rodica Zăvoianu, Ioana Cristina Bucur, Ruxandra Birjega, Emilian Angelescu, Vasile I. Pârvulescu, *Applied Catalysis A, General* 605 (2020) 117797; <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117797>
- c) **UB, INCDP-ICECHIM și UCV articol open-access indexat scopus publicat** “LDH-GO composites as catalysts for the oxidative removal of indigo carmine dye from wastewater”, autori: Alexandra-Elisabeta Stamate, Rodica Zăvoianu, Octavian Dumitru Pavel, Anca Cruceanu, Mihai Cosmin Corobea, Mariana Osiac, Nicoleta Cioatera, *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry* 2(2) (2020) 6-16, <https://doi.org/10.21698/rjeec.2020.201>
- d) **INCDTIM articol ISI publicat** „High-Throughput Fabrication of Anti-Counterfeiting Nanopillar-Based Quick Response (QR) Codes Using Nanoimprint Lithography”, autori: Alia Colniță, Daniel Marconi, Ioana Brezeștean, Roxana-Diana Pașca, Irina Kacso, Lucian Barbu-Tudoran, Ioan Turcu, 2020, *Analytical Letters*, apărut on line din Mai 2020 <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1769123>

6. Concluzii

Cercetările efectuate în cadrul proiectului 2 în etapa din 2020 au dus la selectarea compoziției de aditiv anorganic de ignifugare cu cele mai bune proprietăți în ceea ce privește comportamentul la ardere în urma testelor efectuate pe 5 compoziții cu concentrație diferită de metal tranzițional modificator în structura LDH. Această compoziție selectată a fost utilizată pentru obținerea unui aditiv hibrid, constatându-se că introducerea oxidului de grafenă în compoziția LDH are ca efect o ușoară scădere a performanțelor în ceea ce privește comportamentul la ardere. Depunerea prin metoda PLD aditivului hibrid pe suport poliamidic și pe suport poliamidic modificat cu C500 la două lungimi de undă ale radiației a condus la obținerea de filme subțiri compacte, a căror grosime a fost mai mare (500 nm) atunci când iradierea țintei s-a făcut la 1064 nm. Analizele morfostructurale prin SEM ale filmelor obținute au pus în evidență aspectul rugos al acestora, în timp ce analizele de difracție de raze X au scos în evidență faptul că folosind această metodă nu se reconstituie structura lamelară a aditivului. La toate probele de aditivi anorganici, prin analizele Raman s-a pus în evidență existența speciilor de modificator, dar și existența carbonatului, a cărui concentrație a scăzut odată cu creșterea concentrației de modificator, în timp ce la proba de aditiv hibrid, semnalul intens datorat prezenței GO a ecranat o parte din benzile caracteristice compusului de tip LDH. Au fost publicate 4 articole dintre care 3 ISI și unul indexat BDI și s-a efectuat o vizită de lucru prin cezurile de dezvoltare a capacității instituționale. Prin urmare, s-au atins toate obiectivele și indicatorii de realizare asumate/asumați prin planul de realizare al proiectului EMERG2IND conform actului adițional pe 2020.

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

Rezumat proiect 3

Activitatea: Act 3.13 - Prepararea și caracterizarea preliminară de nanocompozite LDH modificate cu sistem fotocromic

Activitatea: Act 3.14 - Caracterizare preliminară a nanocompozitelor preparate la act. 3.13

Activitatea: Act 3.15 - Depunere preliminară de filme metalice subțiri cu grosimi controlabile prin MBE în vid ultra-înalt

Activitatea: Act 3.16 - Activitatea: Act 3.16 - Depunere prin PLD de filme subțiri din ținte/nanocompozite preparate la act 3.13 pe substratele preparate la act.2.16

Activitatea: Act 3.17 - Caracterizare preliminară a filmelor subțiri depuse 3.16

Activitatea: Act 3.18 - Verificarea preliminară a proceselor de depunere pe alte suprafețe și caracterizarea filmelor depuse la activitățile 3.15 și 3.16

Activitatea: Act 3.19 - Optimizarea preliminară a proprietăților structurale și topografice ale filmelor obținute la activitatea 3.15 în urma caracterizării structurale morfologice prin tehnici avansate

Activitățile au fost realizate integral cu depășirea indicatorilor asumați pe mai multe direcții.

În cadrul subproiectului 3, contract EMERG2IND în etapa a 3-a (anul 2020), au fost obținute și caracterizate nanocompozite LDH modificate cu sistem fotocromic, materiale ce ulterior au fost procesate sub forma de film subțire prin tehnici laser.

A fost elaborat *procedul de lucru* pentru sinteza unor structuri LDH modificate cu un colorant fotocromic, structuri caracterizate din punct de vedere structural și chimic. În sinteze s-a utilizat atât colorantul fotocromic sub formă de pudră (neprotejat) cât și colorantul fotocromic sub formă de microcapsule (obținute prin acoperirea nanoparticulelor de colorant cu un film polimeric protector)

Filmele subțiri au fost obținute prin tehnici laser pe diferite substraturi (siliciu dublu polizat, cuarț etc.). Astfel, au fost depuse filme uniforme, cu grosimi plecând de la zeci de nm până la sute de nm (≈ 200 nm), aderente la substrat, fără crăpături sau defecte. Compoziția chimică a fost verificată prin analize FTIR și XPS, iar proprietățile optice au fost puse în evidență prin înregistrarea

spectrelor de fotoluminescență PL și a spectrelor UV-VIS. Răspunsul fotoluminescent (PL) a fost evidențiat pentru toate filmele depuse, dovadă a păstrării structurii chimice în urma transferului laser.

Au fost obținute prin tehnica de epitaxie cu fascicul molecular, în condiții de vid ultra-avansat filme de Ag cu grosimi controlabile de 30 nm, 60 nm și 90 nm pe codurile QR fabricate în substraturi transparente și flexibile de IPS[®]. Pentru obținerea unor filme de Ag fără defecte, omogene și de rugozitate mică, depunerile metalice s-au efectuat pe substratele aflate la temperatura camerei și au fost optimizați parametrii de depunere, cum ar fi: temperatura de evaporare a materialului depus (temperatura celulei de efuzie), rata de depunere, timpul de depunere și pozițiile de depunere în urma caracterizării morfologice prin SEM.

Diseminare la proiectul 3

- “Curcumin Incorporation into Zn₃Al Layered Double Hydroxides—Preparation, Characterization and Curcumin Release”, autori Octavian D. Pavel, Ariana Șerban, Rodica Zăvoianu, Elena Bacalum, Ruxandra Birjega, *Crystals* 10 (2020) 244; <https://doi.org/10.3390/cryst10040244>
- “Stearic Acid/Layered Double Hydroxides Composite Thin Films Deposited by Combined Laser Techniques”, Ruxandra Birjega, Andreea Matei, Valentina Marascu, Angela Vlad, Maria Daniela Ionita, Maria Dinescu, Rodica Zăvoianu, Mihai Cosmin Corobea, *Molecules* 2020, 25(18), 4097; <https://doi.org/10.3390/molecules25184097>