

**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI**

**Școala doctorală de Științe fundamentale și
ingineresti**



**REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT**

**MATERIALE HIBRIDE
MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE
POLIMERI SINTETICI ȘI NATURALI**

**Doctorand,
Ing. Viorica (GHISMAN) PLEȘCAN**

**Conducător științific,
Prof.dr.chim. Viorica MUȘAT**

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 13

GALAȚI

2019

**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI**

**Școala doctorală de Științe fundamentale și
ingineresti**



**REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT**

**MATERIALE HIBRIDE
MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE
POLIMERI SINTETICI ȘI NATURALI**

Doctorand

Ing. Viorica (GHISMAN) PLEȘCAN

Președinte, Prof univ.dr.ing. Gabriela-Elena BHRIM

Conducător științific, Prof univ.dr.chim. Viorica MUȘAT

Referenți științifici CS I dr. chim. Oana CARP

CS I dr. ing. Roxana Mioara PITICESCU

Prof univ.dr.chim. Rodica Mihaela DINICĂ

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 13

GALAȚI

2019

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINTE INGINERESTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINTE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINTE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINTE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINTE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **Medicină**

Mulțumiri

Doamnei Prof.dr.chim. Mușat Viorica sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, pentru răbdarea, bunăvoința și înțelegerea dumneavoastră, precum și pentru întreaga contribuție la formarea mea ca cercetător. Vă mulțumesc pentru faptul că ați acceptat să-mi împărtășiți din bogata dumneavoastră experiență dobândită de-a lungul anilor de studiu, iar fără sprijinul dumneavoastră nu aș fi putut realiza această teză.

Alese mulțumiri membrilor comisiei de evaluare și susținere publică a tezei de doctorat, **D-nei Prof. dr. ing. Bahrim Gabriela-Elena** (Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați), **D-nei C.S. I dr. chim. Carp Oana** (Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" din București), **D-nei C.S. I dr. ing. Piticescu Roxana** (Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare -IMNR) și **D-nei Prof.dr.chim. Dinică Rodica Mihaela** (Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați), care mi-au făcut deosebita onoare de a accepta recenzarea acestei lucrări.

Adresez mulțumiri **D-nei Prof. dr. Fortunato Elvira** de la Universitatea NOVA din Lisabona, Centrul de cercetare CENIMAT/I3N, Portugalia pentru posibilitatea pe care mi-a oferit-o în efectuarea mobilității externe și **d-nei dr. Pimentel Ana** pentru amabilitatea și ajutorul acordat pentru a mă familiariza cu echipamentele din dotarea laboratoarelor.

Mulțumiri **D-nei Prof.dr. medic Zaharia Agripina** de la Facultatea de Medicină Dentară, Universitatea OVIDIUS din Constanța pentru suportul, inclusiv material, în studiul privind obținerea materialelor biocompatibile pentru domeniul biomedical.

De asemenea, doresc să mulțumesc următoarelor persoane:

- D-nei **C.S. I dr. chim. Carp Oana** pentru că ne-a facilitat colaborarea cu Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" din București și **doamnelor Anghel Elena, Atkinson Irina și Mocioiu Oana-Cătălina** pentru caracterizările structurale ale acoperirilor hibride din domeniul biomedical.
- D-nei **Prof.dr.chim. Dinică Rodica Mihaela și drd. Dediu Andreea** pentru analizele FTIR ale materialelor hibride pentru protetică.
- D-nului **Conf.dr.ing. Alexandru Petrică** pentru măsurătorile microdurității acoperirilor biomimetice.
- D-nei **dr.fiz. Cantaragiu Alina** pentru analizele SEM ale materialelor hibride din domeniul biomedical.

Sincere mulțumiri **D-nei Prof.dr.ing. Potecașu Florentina, D-nului Conf.dr.ing. Potecașu Octavian și D-nului Conf.dr.ing. Alexandru Petrică** de la Departamentul Știința și Ingineria Materialelor, Facultatea de Inginerie, Universitatea Dunărea de Jos din Galați, pentru că au făcut parte din comisia de îndrumare și pentru sugestiile și sprijinul oferit în activitatea științifică.

Calde mulțumiri colegelor **S.I. dr. ing. Bușilă Mariana și S.I. dr. chim.-fiz. Herbei Elena Emanuela** pentru colaborare pe toată perioada studiilor doctorale.

Mulțumiri **Proiectului ERASMUS+** pentru finanțarea pe perioada de mobilitate externă, precum și **proiectului de cercetare NANOZON**.

Doresc să mulțumesc **soțului meu** pentru susținerea necondiționată și **familiei** pentru sprijinul moral acordat.

CUPRINS

	Pag.	
	Teză	Rez
Introducere	5	5
Simboluri și Abrevieri	11	
Listă figuri	12	
Listă tabele	19	
Cap. 1. Stadiul actual privind obținerea și aplicațiile unor materialele hibride multifuncționale pe bază de compuși naturali și polimeri acrilici	20	12
1.1 Materiale complexe pe bază de polimeri biocompatibili sintetici și naturali	20	12
1.1.1 Compuși biocompatibili naturali	21	
1.1.2 Polimeri sintetici acrilici și derivați.....	24	
1.1.3 Materiale polimerice complexe.....	27	
1.2 Materiale hibride nanocompozite pe bază de nanoparticule oxidice și matrici polimerice complexe	31	
1.2.1 Tipuri de interacții în materialele hibride	31	13
1.2.2 Materiale hibride nanocompozite pentru aplicații în electronică.....	33	
1.2.3 Materiale hibride nanocompozite pentru aplicații biomedicale.....	39	
Cap. 2. Metodologia cercetării	48	16
2.1 Obținerea de materiale hibride multifuncționale	48	
2.1.1 Filme hibride pe bază de nanoparticule		

oxidice înglobate în chitosan și PMMA.....	48	16
2.1.2 Materiale hibride pe bază de chitosan în matrice acrilică.....	49	17
2.1.3 Materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică.....	49	17
2.1.4 Creșteri biomimetice de straturi hibride chitosan-HAP	51	17
2.2 Caracterizare morfologică și structurală a materialelor obținute.....	52	
2.2.1 Caracterizare morfologică.....	52	
2.2.2 Caracterizare structurală.....	53	
2.3 Stabilitatea termică a materialelor obținute.....	55	
2.4 Caracterizarea funcțională a materialelor hibride obținute.....	55	18
2.4.1 Măsurarea proprietăților optice.....	55	
2.4.2 Măsurarea proprietăților electrice.....	56	18
2.4.3 Măsurarea proprietăților mecanice.....	57	
2.4.4 Determinarea activității antimicrobiene..	57	
Cap. 3. Contribuții la obținerea de filme subțiri pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și PMMA.....	58	19
3.1 Filme subțiri pe bază de ZrO₂NPs-CS- PMMA.....	58	19
3.1.1 Structura chimică a precursorilor.....	58	19
3.1.2 Stabilitatea termică a solului hibrid ZrO ₂ NPs-CS-PMMA	59	
3.1.3 Morfologia filmelor hibride.....	60	20
3.1.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride	64	22

3.1.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride	66	22
3.2 Filme subțiri pe bază de ZnONPs-CS-PMMA.....	70	24
3.2.1 Structura chimică a precursorilor.....	70	
3.2.2 Stabilitatea termică a solului hibrid ZnONPs-CS-PMMA	71	
3.2.3 Morfologia filmelor hibride.....	72	24
3.2.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride	75	25
3.2.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride	76	26
3.3 Filme subțiri pe bază de Ag:ZnONPs-CS-PMMA.....	79	27
3.3.1 Structura chimică a precursorilor.....	79	27
3.3.2 Stabilitatea termică a solului hibrid Ag:ZnONPs-CS-PMMA.....	80	
3.3.3 Morfologia filmelor hibride	81	28
3.3.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride	83	30
3.3.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride	84	30
Cap. 4. Contribuții la obținerea de materiale hibride cu chitosan în matrice acrilică.....	88	32
4.1 Structură și morfologie.....	88	32
4.1.1 Structura precursorilor și a materialelor hibride obținute.....	88	32
4.1.2 Morfologia materialelor hibride obținute	92	34
4.2 Stabilitatea termică a materialelor hibride obținute.....	94	35
Cap. 5. Contribuții la obținerea de materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică.....	105	38
5.1 Structura precursorilor și a materialelor	105	

hibride obținute.....		
5.2 Mecanisme de formare ale materialelor hibride.....	107	38
5.3 Morfologia materialelor hibride obținute.	108	39
5.4 Stabilitatea termică a precursorilor și materialelor hibride obținute...	111	40
5.5 Activitatea antimicrobiană a materialelor hibride obținute.....	118	43
Cap. 6. Contribuții la obținerea de acoperiri hibride biomimetice chitosan-HAP.....	121	45
6.1 Structura acoperirilor biomimetice.....	121	45
6.1.1 Structura cristalină.....	121	
6.1.2 Structura chimică.....	125	47
6.2 Morfologia straturilor biomimetice	129	51
6.3 Proprietățile mecanice ale acoperirilor	135	53
Cap. 7. Concluzii generale, contribuții personale și direcții de cercetare viitoare.....	137	54
Bibliografie.....	142	64

INTRODUCERE

O parte importantă a studiilor recente este focusată pe dezvoltarea de noi materiale polimerice hibride multifuncționale biocompatibile de înaltă performanță, prin utilizarea nanotehnologiei. Materialele pe bază de polimeri biocompatibili și/sau biodegradabili oferă un domeniu fascinant de cercetare interdisciplinară la granița dintre știința materialelor, nanotehnologie și biotehnologie.

Un interes crescut în domeniul științei și ingineriei materialelor prezintă combinarea sinergică a caracteristicilor și performanțelor unor compuși anorganici cu proprietățile specifice unui compus organic în vederea dezvoltării unor materiale hibride având noi proprietăți și funcții.

Materialele hibride pe bază de nanoparticule de oxizi metalici dispersate în polimeri organici au fost studiate intens în ultimii ani datorită faptului că sunt materiale noi cu proprietăți speciale, rezultate ca urmare a legării directe, la nivel molecular, a componentelor organică și anorganică. Componentele anorganice de dimensiuni nanometrice pot prezenta proprietăți optice și electrice, în timp ce polimerii pot aduce avantaje cum ar fi stabilizarea și controlul dimensiunii și dispersabilitatea nanoparticulelor de oxizi metalici.

În ceea ce privește aplicațiile electronice, apariția electronicii organice și flexibile a încurajat căutarea de noi materiale organice semiconductoare și dielectrice, în special materiale hibride organice pentru aplicații în

dispozitive cum ar fi celulele solare și tranzistorii pe bază de filme subțiri.

Compușii naturali prezintă proprietăți importante pentru aplicații biomedicale precum biocompatibilitate, biodegradabilitate, polifuncționalitate, capacitate de sorbție și chelatizare, reactivitate chimică ridicată. Prin modificări chimice controlate ale acestora se pot obține structuri macromoleculare multifuncționale precum geluri și hidrogeluri, rășini polimerice, membrane, fibre și materiale compozite cu aplicații în diverse domenii de activitate.

În această lucrare se abordează sinteza prin metode chimice din soluție a două grupe (filme și materiale profilate) de materiale hibride multifuncționale pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO_2 , ZnO și $Ag:ZnO$) înglobate în matrici complexe de polimeri naturali bioactivi (chitosan) și polimeri sintetici biocompatibili (PMMA), precum și sinteza biomimetică a unor acoperiri hibride chitosan-hidroxiapatită.

Cercetările experimentale prezentate în lucrare au fost inițiate și desfășurate în cadrul *Centrului de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale-CNMF/Laboratorul de Nanotehnologii Chimice* de la Facultatea de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați. Cercetările prezentate în această lucrare reprezintă o continuare a studiilor anterioare privind obținerea unor materiale hibride mai simple conținând acești componenți. O parte dintre studiile privind filmele subțiri hibride pe bază de nanoparticule-CS-PMMA a fost realizată la *Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation -*

Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication) de la Universitatea NOVA din Lisabona,, cu ocazia unei mobilități externe prin Programul ERASMUS+ (Mai-Iulie 2017). Cercetările privind sinteza de materiale hibride funcționale pentru protetică s-au desfășurat în colaborare cu Facultatea de Medicină dentară de la Universitatea OVIDIUS din Constanța. O parte dintre caracterizările acestor materiale a fost efectuată în colaborare cu Institutul de Chimie Fizică "I. G. Murgulescu" din București.

În realizarea tezei, am beneficiat și de sprijinul financiar al Proiectului PN-II-PT-PCCA, Contract Nr.27/2014-NANOZON și al Programului ERASMUS+ (mobilitate externă la CENIMAT/FCT/UNL 2017).

Obiectivul general al cercetării prezentate în lucrare a constat în obținerea de noi materiale hibride pe bază de polimeri naturali (CS) și nanoparticule oxidice înglobate în matrice polimerică, sub formă de filme hibride dielectrice pentru aplicații în electronica transparentă și/sau flexibilă, care pot avea și proprietăți antimicrobiene adecvate utilizării în domeniul biomedical, dar și materiale sau acoperiri multifuncționale pentru protetică.

Obiectivele specifice au constat în:

- Obținerea de filme hibride dielectrice prin metode chimice din soluție și caracterizarea avansată a filmelor obținute pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO) înglobate în chitosan și PMMA.

- Obținerea de materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice (ZnO și Ag:ZnO) înglobate în chitosan și matrice acrilică și caracterizarea acestora în vederea utilizării lor ca proteze dentare cu proprietăți antimicrobiene.

- Obținerea de straturi hibride crescute biomimetice de chitosan-hidroxiapatită pe substrat de smalț dentar demineralizat și caracterizarea acestora în vederea utilizării lor ca acoperiri sintetice de protecție.

Teza de doctorat este structurată în șapte capitole, astfel:

Cap. 1, intitulat **“Stadiul actual privind obținerea și aplicațiile unor materiale hibride multifuncționale pe bază de compuși naturali și polimeri acrilici”**, prezintă rezultate ale studiului bibliografic din literatura de specialitate privind obținerea unor materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici acrilici și polimeri naturali (polizaharide și apatite), precum și compozite ale acestora cu nanoparticule oxidice. Se discută deasemenea aplicații ale acestor materiale în electronica transparentă și în domeniul biomedical.

Cap. 2, intitulat **“Metodologia cercetării”**, prezintă detaliile experimentale privind obținerea filmelor subțiri și materialelor pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO₂, ZnO și Ag:ZnO) încorporate în matrice de chitosan și PMMA, precum și a straturilor biomimetice hibride pe bază de chitosan și hidroxiapatită. Sunt prezentate echipamentele și tehnicile utilizate pentru caracterizarea morfologică,

structurală, termică, optică, electrică și funcțională a materialelor hibride multifuncționale obținute.

Cap. 3, intitulat ***”Contribuții la obținerea de filme subțiri pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și PMMA”***, prezintă rezultate experimentale privind morfologia, structura chimică, stabilitatea termică, proprietățile optice și comportarea electrică a filmelor subțiri pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO_2 , ZnO și $Ag:ZnO$) în chitosan și PMMA.

Cap. 4, intitulat ***”Contribuții la obținerea de materiale hibride cu chitosan în matrice acrilică”***, prezintă rezultate experimentale privind obținerea a două serii de materiale hibride prin amestecarea matricei acrilice comerciale Duracryl Plus cu soluție de chitosan. Se analizează efectul concentrației și ordinea adăugării soluției de chitosan în matricea acrilică asupra morfologiei, structurii și a proprietăților termice ale materialelor hibride obținute.

Cap. 5, intitulat ***”Contribuții la obținerea de materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică”***, prezintă rezultate experimentale privind obținerea a patru serii de materiale hibride prin amestecarea matricei acrilice comerciale Duracryl Plus cu nanoparticule de ZnO și $Ag:ZnO$ și nanoparticule compozit ZnO/CS și $Ag:ZnO/CS$. A fost analizat efectul concentrației și a diferitelor tipuri de nanoparticule oxidice și compozite în matrice acrilică

asupra morfologiei, structurii și proprietăților termice și antimicrobiene ale materialelor hibride obținute.

Cap. 6, intitulat "**Contribuții la obținerea de acoperiri hibride biomimetice chitosan-HAP**", prezintă rezultate experimentale privind obținerea a două serii de acoperiri hibride prin creștere biomimetică de hidroxiapatită în prezența hidrogelului comercial Emdogain (prima serie) și a unui hidrogel pe bază de Emdogain și chitosan (a doua serie). Se analizează efectul hidrogelului utilizat și a timpului de creștere a straturilor biomimetice în salivă artificială asupra morfologiei, structurii și a proprietăților mecanice.

Cap. 7 conține "**Concluziile finale și contribuțiile personale**" rezultate din cercetările proprii prezentate în această lucrare. Sunt prezentate, de asemenea lucrările publicate și participările la conferințe naționale și internaționale, precum și **direcțiile de cercetare viitoare** preconizate a fi dezvoltate pornind de la rezultatele obținute în studiul prezentat.

Lucrarea conține o listă cu notații și abrevieri, lista figurilor și lista tabelelor privind datele științifice prezentate în capitolele 1-6 și lista referințelor bibliografice utilizate în studiul prezentat în lucrare.

Elementele de noutate și originalitate din teză sunt:

- Obținerea de filme subțiri hibride dielectrice pe bază de oxizi (ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO) și polimeri (chitosan și PMMA), cu valori ridicate ale capacității (maxim 1200 nF) la temperaturi sub 200°C. Filmele hibride cu compoziții

complexe similare celor prezentate din această lucrare nu au fost raportate până în prezent în literatura de specialitate.

- Modificarea materialelor comerciale Duracryl Plus cu nanoparticule hibride complexe de (ZnO/CS și Ag:ZnO/CS) cu proprietăți biocompatibile și antimicrobiene îmbunătățite pentru obținerea de noi materiale hibride multifuncționale cu aplicații în protetică.

- Obținerea de straturi biomimetice hibride chitosan-HAP cu structură similară smalțului natural.

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL PRIVIND OBȚINEREA ȘI APLICAȚIILE UNOR MATERIALE HIBRIDE MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE COMPUȘI NATURALI ȘI POLIMERI ACRILICI

În acest capitol este prezentat stadiul actual privind obținerea unor materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici acrilici, polimeri naturali polizaharidici și fosfato-calcici și compozite ale acestora cu nanoparticule oxidice. Se discută deasemenea aplicații ale acestor materiale în electronică transparentă și domenii biomedicale.

1.1 Materiale complexe pe bază de polimeri biocompatibili sintetici și naturali

Materialele polimerice sintetice și naturale reprezintă o clasă foarte importantă de materii prime pentru obținerea de materiale biocompatibile și bioactive proiectate pentru satisfacerea unor cerințe specifice aplicațiilor în electronică transparentă și flexibilă și în domenii biomedicale. Selectarea lor se face în funcție de caracteristicile cheie ale „dispozitivului” cum ar fi solubilitatea, permeabilitatea, degradabilitatea, transparența și rezistența mecanică, dar polimerii disponibili în prezent trebuie îmbunătățiți prin

modificarea proprietăților de suprafață. Prin urmare, proiectarea macromoleculilor trebuie adaptată cu atenție pentru a asigura combinația funcțiilor chimice, biologice și mecanice necesare pentru fabricarea de biomateriale noi multifuncționale [1].

Combinarea polimerilor a devenit o soluție pentru furnizarea de materiale polimerice cu proprietăți noi potrivite pentru aplicații practice.

Materialele hibride pe bază de nanoparticule de oxizi metalici dispersate în polimeri organici au fost studiate intens în ultimii ani datorită faptului că sunt materiale noi cu proprietăți speciale

1.2.1 Tipuri de interacții în materialele hibride

Termenul de *material hibrid* este utilizat pentru multe sisteme diferite care se întind pe o arie largă de materiale diferite, cum ar fi polimerii de coordonare cristalini foarte ordonați, compuși amorfii sol-gel, materiale cu și fără interacțiuni între componentele anorganice și organice [79]. Materialele hibride organic-anorganic pot fi definite ca compuși multicompenți având cel puțin un component organic și unul anorganic în domeniul dimensiunilor submicronice sau nanometrice [80]. Proprietățile materialelor hibride nu reprezintă o simplă însumare a proprietăților componentilor individuali, ci o cumulare sinergică a acestora, creată de prezența unei interfețe hibride cu suprafață foarte mare [81].

Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici și naturali

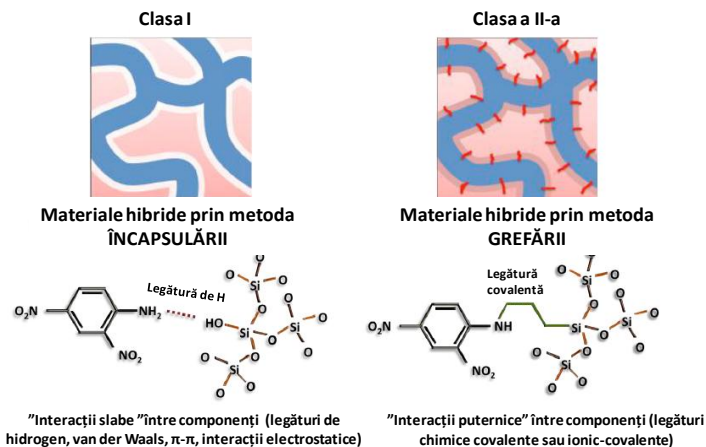


Fig. 1.14 Clasificarea materialelor hibride în funcție de tipul de interacții ("slabe" sau "puternice") și structura aferentă [82]

Interfața organic-anorganic joacă un rol preponderent în ajustarea proprietăților stabilitate chimică și termică, cataliză, optice, mecanice. Materialele hibride au fost clasificate în două familii principale, în funcție de natura interfeței dintre componenta organică (sau biologică) și componenta minerală (Fig. 1.14). Astfel :

- **Clasa I** include sisteme hibride în care componentele organice și anorganice interacționează prin legături slabe de tipul *Van der Waals*, legături de hidrogen sau legături electrostatice.

- **Clasa II** corespunde materialelor hibride în care componentele organice și anorganice sunt legate prin legături chimice mai puternice de tip covalent sau ionic-covalent [83].

Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici și naturali



Fig. 1.15 Aplicații comerciale ale materialelor hibride în toate domeniile [83]

Numărul de aplicații care se referă la nanomateriale hibride a crescut continuu în ultimii 20 de ani și domeniul se extinde și în prezent. Unele dintre cele mai importante domenii de aplicații industriale ale nanomaterialelor hibride sunt prezentate în Fig. 1.15.

CAPITOLUL 2 METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol sunt prezentate detaliile experimentale privind obținerea materialelor hibride complexe pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO) încorporate în matrici de PMMA sau PMMA-chitosan, sub forma de filme subțiri dielectrice și sub formă de materiale compozite pentru protetică. Straturi hibride pe bază de biopolimeri naturali, chitosan (CS) și hidroxiapatită (HAP), au fost crescute biomimetic pe smalț natural demineralizat.

Sunt de asemenea prezentate metodele, tehnicile și echipamentele utilizate pentru caracterizarea morfologică, structurală, termică, optică, electrică și mecanică (în cazul materialelor protetice) a materialelor hibride multifuncționale obținute.

2.1.1 Filme hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și PMMA

În acest studiu s-a urmărit încorporarea nanoparticulelor de ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO în matrici de chitosan și PMMA și depunerea lor sub formă de filme subțiri. Depunerea filmelor subțiri s-a realizat prin metoda sol-gel, tehnica spin-coating, iar parametrul care s-a variat a fost numărul de straturi. Filmele depuse au fost tratate termic și polimerizate în prezența radiației UV.

2.1.2 Materiale hibride pe bază de chitosan în matrice acrilică

S-au obținut două serii de materiale hibride în care chitosanul a fost adăugat în diferite proporții și în diferite moduri de amestecare cu componentele acrilice P și L: adăugarea CS înainte de amestecarea P și L (seria I) și după amestecarea acestora (seria II).

2.1.3 Materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică

Materialele hibride obținute prin modificarea rășinii acrilice Duracryl Plus cu diferite concentrații ale nanoparticulelor de ZnO, Ag:ZnO, ZnO/CS și Ag:ZnO/CS pentru protetică sunt prezentate în Fig. 2.1.

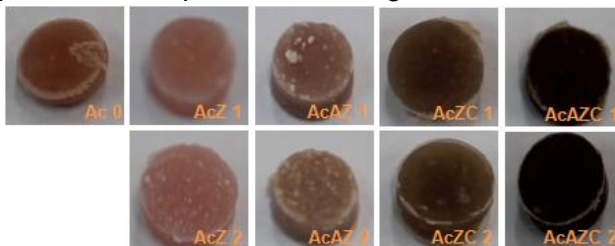


Fig. 2.1 Imagini foto ale materialelor hibride obținute

2.1.4 Creșteri biomimetice de straturi hibride chitosan-HAP

S-au obținut straturi de HAP și HAP-CS prin creștere biomimetică în salivă artificială în prezență de hidrogel EMD și respectiv EMD-CS. Etapele obținerii straturilor hibride sunt prezentate în Fig. 2.2.

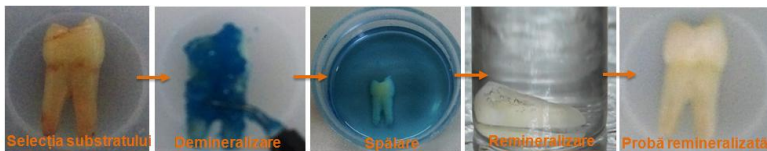


Fig. 2.2 Etapele obținerii prin creștere biomimetică a straturilor hibride HAP-CS pe smalțul dentar natural demineralizat artificial

2.4 Caracterizarea funcțională a materialelor hibride obținute

2.4.2 Măsurarea proprietăților electrice

Pentru caracterizarea electrică a filmelor subțiri obținute s-a realizat o structură Metal-Isolator-Semiconductor (MIS) (Fig. 2.4) în care filmul dielectric obținut a fost amplasat între filme subțiri de aluminiu, depuse prin metoda de depunere fizică din fază de vapori (PVD), cu o grosime de 80 nm, iar electrozii de sus s-au depus utilizând o mască cu diferite diametre.

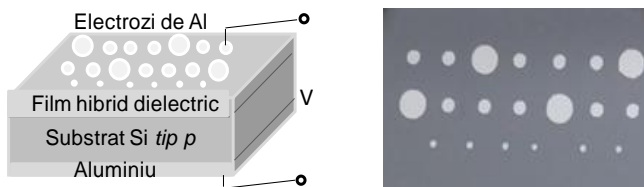


Fig. 2.4 Reprezentarea schematică a structurii Metal-Isolator-Semiconductor (a) și imagine foto pe suprafața acestei structuri MIS (b)

CAPITOLUL 3

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA DE FILME SUBȚIRI PE BAZĂ DE NANOPARTICULE OXIDICE ÎNGLOBATE ÎN CHITOSAN ȘI PMMA

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea morfologică, structurală, termică, optică și electrică a filmelor subțiri hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în matrici mixte de chitosan (CS) și polimetilmetacrilat (PMMA).

S-au înglobat nanoparticulele de ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO în chitosan și PMMA și s-au depus sub formă de filme subțiri prin metoda sol-gel, tehnica centrifugării (spin coating). S-a urmărit influența numărului de straturi pentru toate cele trei sisteme obținute.

3.1 Filme subțiri pe bază de ZrO_2 NPs-CS-PMMA

3.1.1 Structura chimică a precursorilor

În Figura 3.1 sunt prezentate spectrele FTIR ale precursorilor utilizați și a solului hibrid obținut ZrO_2 NPs-CS-PMMA.

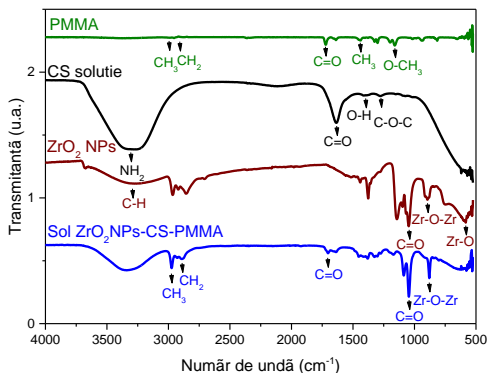


Fig. 3.1 Spectrul FTIR al precursorilor utilizați și al solului hibrid ZrO_2 NPs-CS-PMMA

Pentru solul de ZrO_2 NPs-CS-PMMA se observă peak-ul corespunzător benzii de absorbție din Zr-O-Zr pentru nanoparticulele de zirconiu deplasat de la 895 la 878 cm^{-1} , ceea ce pune în evidență prezența interacțiilor ionului de zirconiu cu ceilalți compuși. Deasemenea, se observă și banda corespunzătoare amidei I la legătura C=O a chitosanului deplasată de la 1634 la 1700 cm^{-1} [115].

3.1.3 Morfologia filmelor hibride

Rugozitatea RMS a filmului de CS-PMMA calculată pe suprafața de 2 x 2 μm cu ajutorul software-ului Gwyddion are valoarea de 0,21 nm (Fig. 3.8).

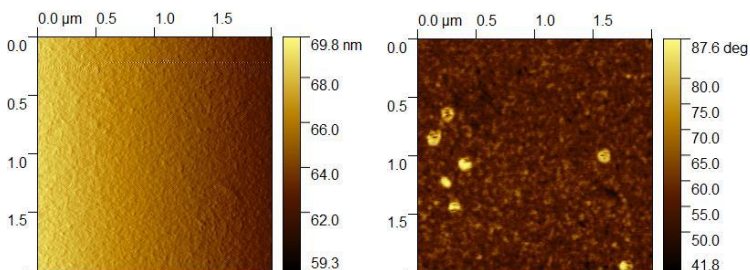


Fig. 3.8 Imagini AFM pentru filmul CS-PMMA cu două straturi.
Imagina 2D (dreapta) indică compoziția de fază

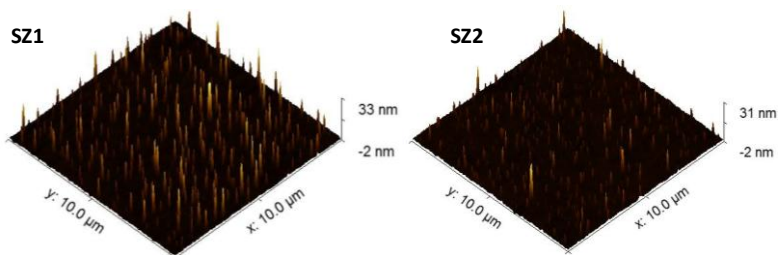


Fig. 3.9 Imagini AFM pentru filmele ZrO₂NPs-CS-PMMA cu un strat (SZ1) și două straturi (SZ2). Imaginile 2D (mijloc) indică compoziția de fază

Imaginile AFM pentru ambele probe (Fig. 3.9), preluate pe o suprafață de 10 x 10 μm , prezintă morfologii asemănătoare și indică o rugozitate RMS a filmelor hibride de 0,24 nm (SZ1) și 0,53 nm (SZ2) .

3.1.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride

Din spectrul optic al filmelor se observă că în cazul probei SZ1 valoarea transmittanței în domeniul vizibil este de 91%, iar pentru proba SZ2 valoarea a scăzut la 88% (Fig. 3.12).

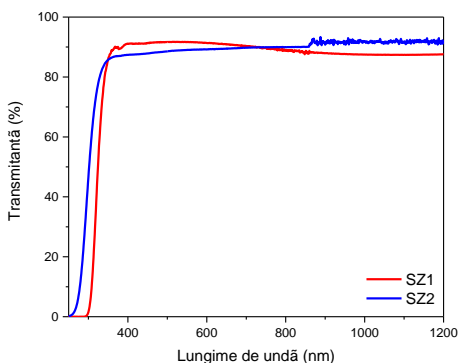


Fig. 3.12 Spectrul transmittanței optice pentru filmele ZrO_2NPs -CS-PMMA cu un strat (SZ1) și două straturi (SZ2)

S-au obținut valori ale energiei benzii interzise (E_g) și 3,645 eV pentru proba SZ1 și 3,551 eV pentru proba SZ2.

3.1.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride

Densitatea de curent pentru filmele hibride este constantă la valoarea de $1,3 A/cm^2$ la tensiunea aplicată între (-8V)-(-4V) și scade continuu cu scăderea tensiunii aplicate în domeniul negativ, atingând și menținând o

valoare nulă pe domeniul pozitiv de tensiune aplicată (Fig. 3.18).

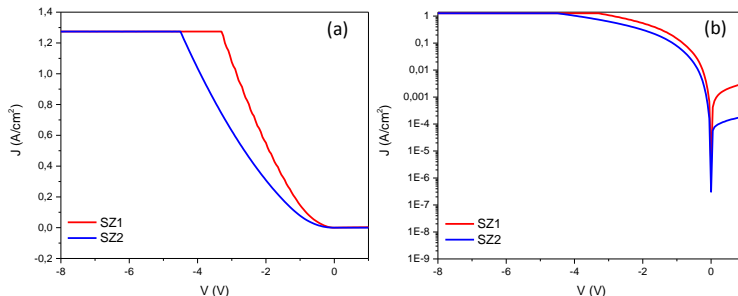


Fig. 3.18 Caracteristica densitate de curent liniară (a) și logaritmică (b) funcție de tensiune pentru filmele ZrO₂NPs-CS-PMMA cu un strat (SZ1) și două straturi (SZ2)

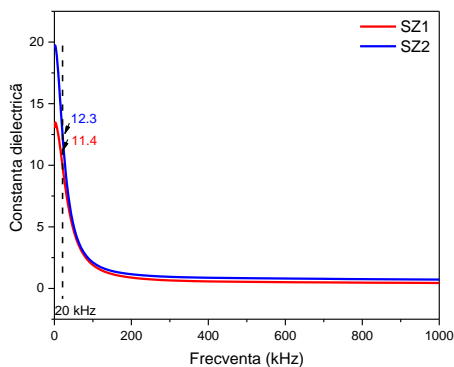


Fig. 3.21 Caracteristica constantă dielectrică-frecvență a filmelor ZrO₂NPs-CS-PMMA cu un strat (SZ1) și două straturi (SZ2)

În curba constantei dielectrice în funcție de frecvență pentru filmele ZrO₂ NPs-CS-PMMA s-au obținut valorile constantei dielectrice de 11,4 și 12,3 pentru probele

SZ1 și SZ2, la frecvența de 20 kHz. Aceste valori sunt mai mari comparativ cu cea obținută pentru filmul de CS-PMMA cu două straturi (8,8) și pentru filmul de PMMA (3,5) [119].

3.2 Filme subțiri pe bază de ZnONPs-CS-PMMA

3.2.3 Morfologia filmelor hibride

Imagina SEM a nanoparticulelor de oxid de zinc este prezentată în Fig. 3.26, observându-se că nanoparticulele sunt aglomerate.

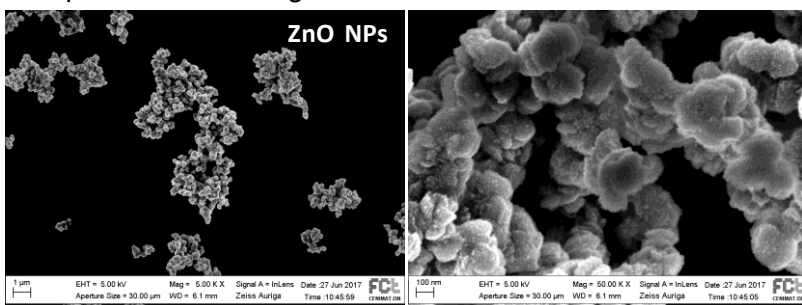


Fig. 3.26 Imagini SEM ale nanoparticulelor de oxid de zinc

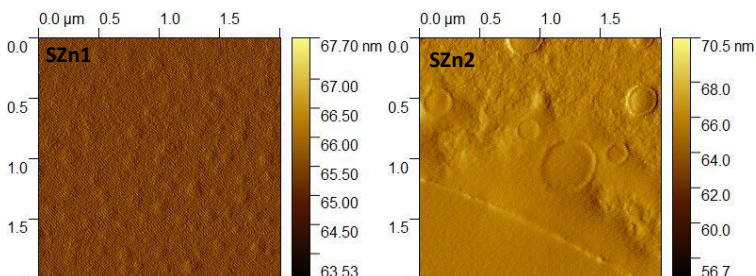


Fig. 3.28 Imagini AFM pentru filmele ZnONPs-CS-PMMA cu un strat (SZn1) și două straturi (SZn2).

Imaginile AFM confirmă distribuția omogenă a nanoparticulelor în masa polimerică (Fig. 3.28). Valoarea rugozității RMS obținută pentru proba SZn1 este de 1,94 nm și crește la 2,79 nm pentru proba SZn2. Suprafață mai netedă și uniformă se poate observa la proba SZn1.

3.2.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride

Pentru ambele probe valoarea transmitanței în domeniul vizibil este de 90%. Aceste valori ridicate ale transmitanței indică utilizarea lor în electronica transparentă (Fig. 3.29).

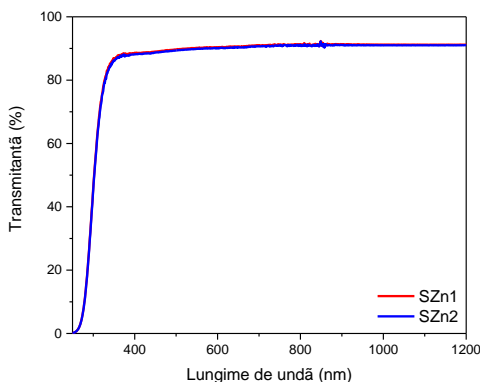


Fig. 3.29 Spectrul transmitanței optice pentru filmele ZnONPs-CS-PMMA cu un strat (SZn1) și două straturi (SZn2)

S-au obținut valori ale E_g de 3,543 eV pentru proba SZn1 și 3,705 eV pentru proba SZn2. Valoarea E_g crește cu creșterea numărului de straturi. Aceste valori ale E_g indică aplicabilitatea filmelor obținute ca strat dielectric în structura unui transistor pe bază de film subțire (TFT).

3.2.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride

Densitatea de curent pentru filmele hibride ZnONPs-CS-PMMA este constantă cu valoarea de $1,3 \text{ A/cm}^2$ la o tensiune aplicată între -8 și -6 V pentru proba SZn2 și între -8 și -4 V pentru proba SZn1.

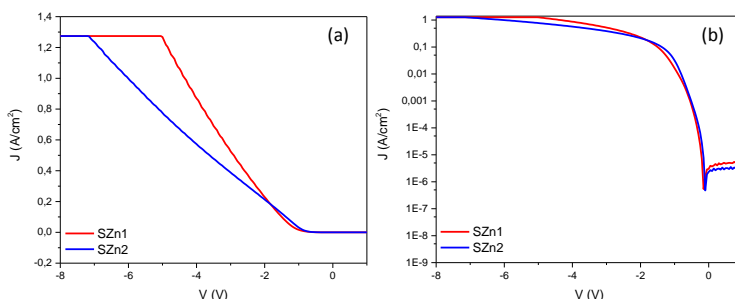


Fig. 3.31 Caracteristica densitate de curent liniară (a) și logaritmică (b) funcție de tensiune pentru filmele ZnONPs-CS-PMMA cu un strat (SZn1) și două straturi (SZn2)

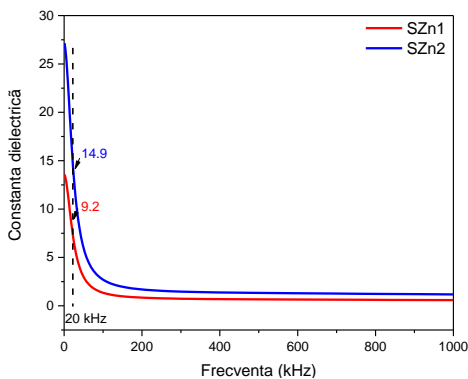


Fig. 3.34 Caracteristica constanta dielectrică-frecvență a filmelor ZnO NPs-CS-PMMA cu un strat (SZn1) și două straturi (SZn2)

Valoarea constantei dielectrice a probei SZn1 este de 9,2 și crește la 14,9 pentru proba SZn2, la frecvența de 20 kHz (Fig. 3.34). Valoarea mai mare pentru proba cu două straturi se poate datorata creșterii numărului de grupărilor hidroxil odată cu creșterea grosimii filmului.

3.3 Filme subțiri pe bază de Ag:ZnO NPs-CS-PMMA

3.3.1 Structura chimică a precursorilor

În spectrul PMMA-ului se observă cele trei peak-uri caracteristice la 1158, 1442 și 1723 cm^{-1} atribuite legăturilor O-CH₃, CH₃ și respectiv C=O [113]. Peak-urile de la 1634 și 1390 cm^{-1} , atribuite benzilor de amidă I și amidă II ale chitosanului, confirmă deacetilarea polymerului (75-85%) [115].

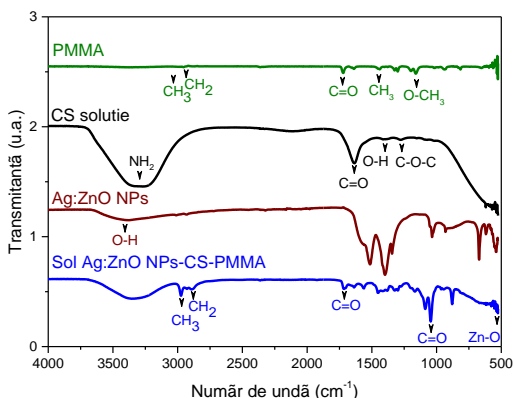


Fig. 3.35 Spectrul FTIR al precursorilor utilizați și a solului obținut de Ag:ZnO NPs-CS-PMMA

În cazul spectrului solului de Ag:ZnO NPs-CS-PMMA se poate vedea o creștere a intensității peak-urilor. Deplasarea peak-ului atribuit benzii de amidă I a chitosanului către valori ale energiei mai mari de la 1634 cm^{-1} la 1652 cm^{-1} se poate datora interacțiilor chimice ce au loc între chitosan și ceilalți compuși [122].

3.3.3 Morfologia filmelor hibride

În imaginile SEM ale nanoparticulelor de oxid de zinc dopate cu argint prezentate în Fig. 3.39 se pot observa aglomerate de nanoparticule.

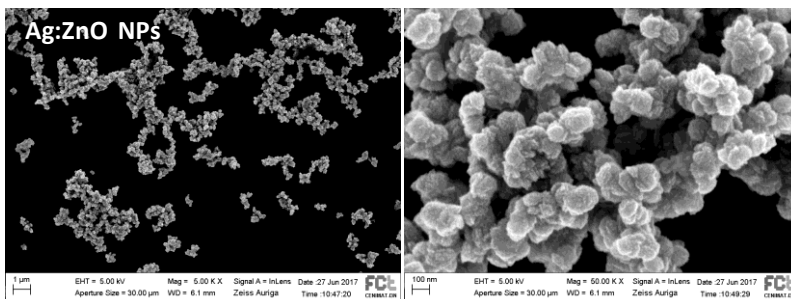


Fig. 3.39 Imagini SEM ale nanoparticulelor de oxid de zinc dopate cu argint

În imaginile SEM ale filmelor hibride se observă distribuția nanoparticulelor de Ag:ZnO în matricea de chitosan și PMMA pe toată suprafața examinată și aglomerări ale nanoparticulelor de Ag:ZnO în cazul probei cu două straturi (SAZn2) (Fig. 3.40)

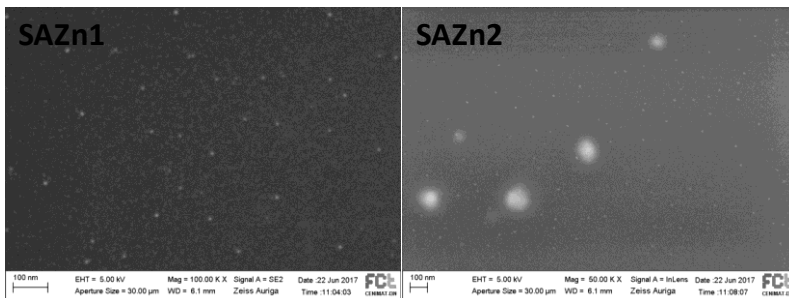


Fig. 3.40 Imagini SEM pentru filmele Ag:ZnO-CS-PMMA cu un strat (SAZn1) și două straturi (SAZn2)

Din imaginile AFM (Fig. 3.41) indicând compoziția de fază se observă o distribuție uniformă a nanoparticulelor de Ag:ZnO în matricea de chitosan și PMMA, în acord cu imaginile SEM. Valoarea rugozității RMS a scăzut de la 1,58 nm pentru proba cu un strat (SAZn1) la 1,04 nm în cazul probei cu două straturi (SAZn2).

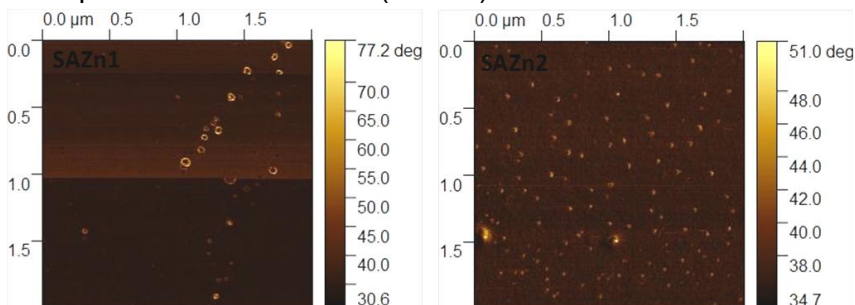


Fig. 3.41 Imagini AFM pentru filmele Ag:ZnO NPs-CS-PMMA cu un strat (SAZn1) și două straturi (SAZn2).

3.3.4 Proprietățile optice ale filmelor hibride

Pentru ambele probe valoarea transmitanței în domeniul vizibil este de 90% (Fig. 3.42). Aceste valori ridicate ale transmitanței permit utilizarea lor în electronica transparentă.

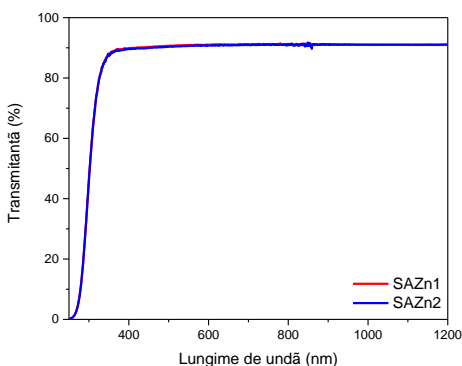


Fig. 3.42 Spectrul transmitanței optice pentru filmele Ag:ZnO NPs-CS-PMMA cu un strat (SAZn1) și două straturi (SAZn2)

Din valorile obținute ale transmitanței optice s-au calculat valorile energiei benzii interzise (E_g) și s-au obținut pentru proba SAZn1 valoarea de 3,737 eV și 3,638 eV pentru proba SAZn2.

3.3.5 Proprietățile electrice ale filmelor hibride

Densitatea de curent are valoarea constantă de 1,3 A/cm² la tensiunea aplicată cuprinsă între (-8V)-(-4V) pentru proba SAZn2 și între (-8V)-(-1V) pentru proba SAZn1, devenind nulă la valori pozitive ale tensiunii aplicate pentru ambele probe (Fig. 3.44).

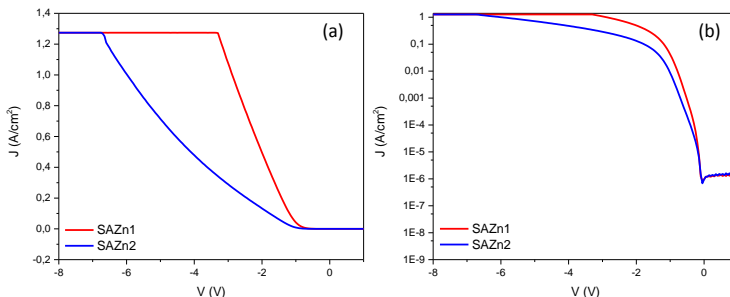


Fig. 3.44 Caracteristica densitate de curent liniară (a) și logaritmică (b) funcție de tensiune pentru filmele Ag:ZnONPs-CS-PMMA cu un strat (SAZn1) și două straturi (SAZn2)

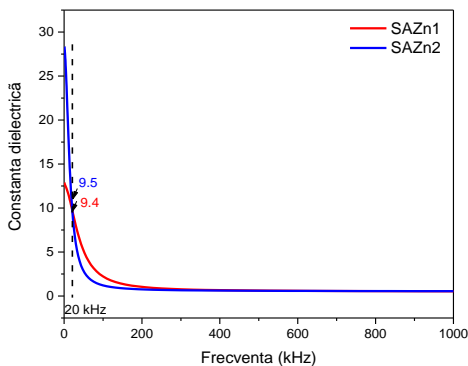


Fig. 3.47 Caracteristica constantă dielectrică-frecvență a filmelor Ag:ZnO NPs-CS-PMMA cu un strat (SAZn1) și două straturi (SAZn2)

Valoarea constantei dielectrice la frecvența de 20 kHz este de 9,4 pentru proba SAZn1 și 9,5 pentru proba SAZn2 (Fig. 3.47).

CAPITOLUL 4

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA DE MATERIALE HIBRIDE CU CHITOSAN ÎN MATRICE ACRILICĂ

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea morfologică, structurală și termică a materialelor hibride cu chitosan în matrice acrilică, pentru aplicații în protetică.

Au fost obținute două serii de materiale hibride prin amestecarea matricei acrilice comerciale Duracryl Plus cu soluție de chitosan. S-a analizat efectul concentrației și ordinea adăugării soluției de chitosan în matricea acrilică asupra morfologiei, structurii și a proprietăților termice ale materialelor hibride obținute.

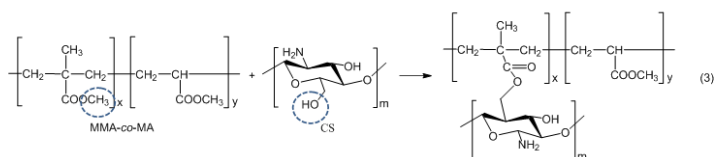
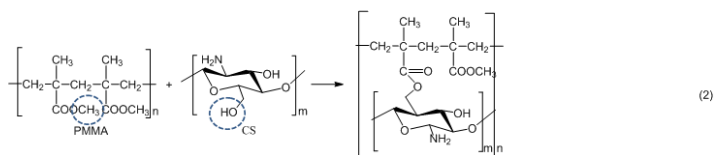
4.1 Structură și morfologie

4.1.1 Structura materialelor hibride

Pulberea (P) de Duracryl® Plus este constituită din copolimerul metilmetacrilat-metacrilat (MMA-co-MA), sub formă de microsferă, în procent mai mare de 95% și 1-5% dibenzoyl peroxid (DBP), iar componenta lichidă (L) conține metilmetacrilat (MMA) 85-90% și dimetil-paratoluidină (DMPT) < 5% [123]. Atunci când microsferă sunt

Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici și naturali

introduse în lichid, la contactul cu agentul inițiator de polimerizare DBP, monomerul MMA polimerizează și formează un film solid transparent de polimetilmetacrilat (PMMA), conform reacției chimice (1), care include microsferile de MMA-co-MA și formează un material compozit hibrid reticulat.



Ecuatiile reacțiilor chimice propuse pentru procesele de obținere a materialului hibrid

În timp ce monomerii acrilici au legături duble de carbon (C=C) și grupări metoxi (-OCH₃), care pot interacționa între ei sau cu alți reactanți prin polimerizare (reacție chimică 1) și/sau condensare, polimerii PMMA și MMA-co-MA au doar grupări reactive metoxi (încercuite în reacțiile chimice 2 și 3) ce duc la reacții de condensare.

4.1.2 Morfologia materialelor hibride

În imaginile SEM ale materialelor hibride (Fig. 4.7) se observă că grefarea chitosanului pe rășină acrilică are loc pe suprafața sferelor MMA-co-MA când s-a adăugat soluția de chitosan înainte de amestecarea componentelor acrilice (proba Ac 2-2) sau pe filmul exterior de polymer PMMA când soluția de chitosan s-a adăugat după amestecarea componentelor acrilice (proba Ac 1-2), fiind în corelație cu spectrele FTIR.

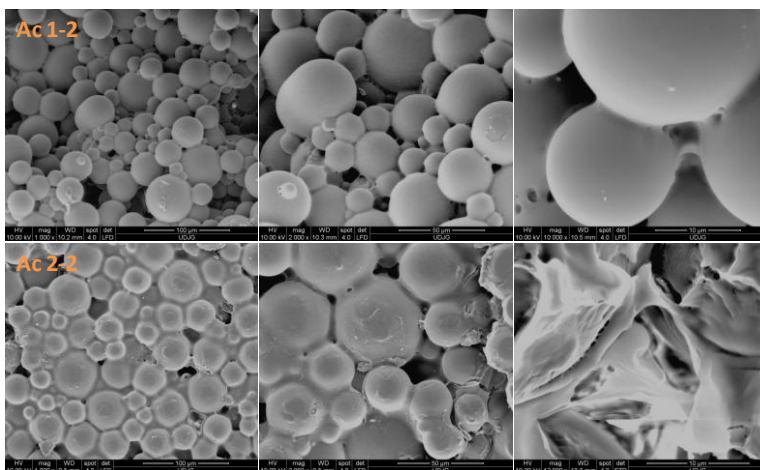


Fig. 4.7 Imagini SEM ale materialelor hibride cu chitosanul adăugat după (Ac 1-2) și înainte (Ac 2-2) de amestecarea componentelor acrilice

4.2 Stabilitatea termică a materialelor hibride obținute

Aliura curbelor DSC pentru probele hibride este diferită comparativ cu matricea acrilică de referință (Fig. 4.17). În cazul probei Ac 1-1 se observă două procese endoterme și două procese exoterme.

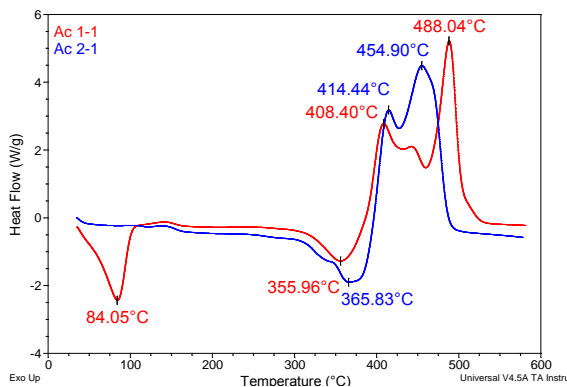


Fig. 4.17 Curba DSC a materialelor hibride cu chitosanul adăugat după (Ac 1-1) și înainte (Ac 2-1) de amestecarea componentelor acrilice

În cazul probei Ac 2-1 primul proces endoterm dispare, iar peak-urile sunt deplasate către valori mai mari comparativ cu proba Ac 1-1, excepție făcând ultimul proces exoterm corespunzător descompunerii termice a chitosanului.

Curba DSC (Rev HF) asociată cu transformările fizice ale materialelor hibride chitosan-matrice acrilică este prezentată în Fig. 4.20. În cazul probei Ac 1-1 se observă apariția peak-ului corespunzător procesului endoterm de

evaporare a apei cu ruperea chimică a grupărilor hidroxil de la carbonii C3 și C6 sau a grupării NH_2 a chitosanului, fiind deplasat către valori mai mici comparativ cu cea a filmului de chitosan.

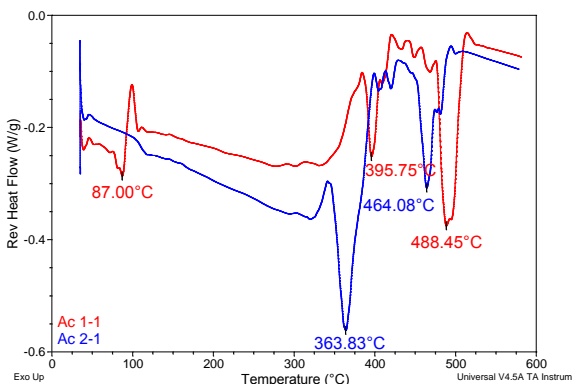


Fig. 4.20 Curba DSC în flux de căldură reversibil (Rev HF) a materialelor hibride cu chitosanul adăugat după (Ac 1-1) și înainte (Ac 2-1) de amestecarea componentelor acrilice

Curba DSC (Nonrev HF) asociată cu transformările chimice care au loc în materialele hibride obținute este prezentată în Fig. 4.23.

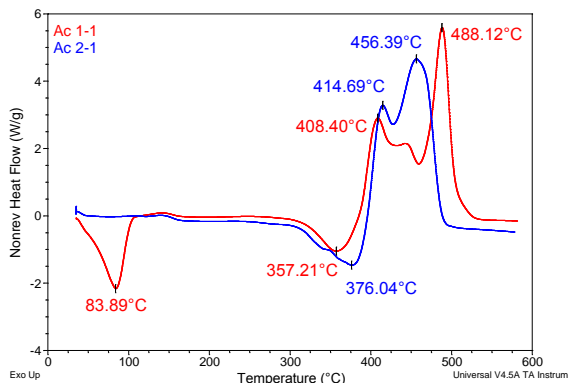


Fig. 4.23 Curba DSC în flux de căldură ireversibil (Nonrev HF) a materialelor hibride cu chitosanul adăugat după (Ac 1-1) și înainte (Ac 2-1) de amestecarea componentelor acrilice

Pentru toate probele hibride, procesele chimice endoterme (200-370 °C) sunt deplasate către valori mai mari și procesele exoterme (400-480 °C) sunt deplasate către valori mai mici, comparativ cu cea a filmului de chitosan, care pot fi explicate prin eliminarea grupării acetil și/sau depolimerizarea chitosanului asociată cu procesul oxidării în aer. Totodată, se poate observa că chitosanul crește stabilitatea termică a matricei acrilice, punându-se în evidență interacția chimică ce are loc între chitosan și matricea acrilică.

CAPITOLUL 5

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA DE MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE OXIDICE ÎNGLOBATE ÎN CHITOSAN ȘI MATRICE ACRILICĂ

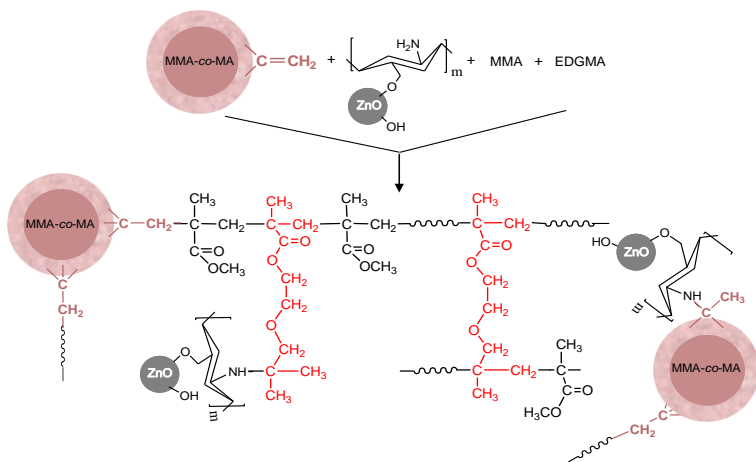
În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea morfologică, structurală, termică și antimicrobiană a materialelor hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică pentru protetică.

Au fost obținute patru serii de materiale hibride prin amestecarea matricei acrilice comerciale Duracryl Plus cu nanoparticule de ZnO și Ag:ZnO și nanoparticule compozit ZnO/CS și Ag:ZnO/CS. Se analizează efectul concentrației și a diferitelor tipuri de nanoparticule oxidice și compozite în matrice acrilică asupra morfologiei și structurii și a proprietăților termice și antimicrobiene ale materialelor hibride obținute.

5.2 Mecanisme de formare ale materialelor hibride

În reacția chimică de mai jos este prezentată o schemă propusă pentru interacțiunile chimice dintre nanoparticulele compozit (ZnO/CS și Ag:ZnO/CS) și matricea acrilică reticulată în formarea materialului hibrid.

Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici și naturali



Această reacție implică gruparea amină a chitosanului și gruparea vinil din matricea acrilică sau cea din molecula agentului de reticulare EDGMA prezent în rășina comercială Duracryl Plus.

5.3 Morfologia materialelor hibride obținute

În imaginile SEM ale materialelor hibride prezentate în Fig. 5.3 se observă un aranjament compact al microsferelor copolimerului matricei acrilice și o dispersie relativ bună a nanoparticulelor în matricea acrilică cu dimensiuni cuprinse între 100-300 nm (NPs fără chitosan) și 60-200 nm (NPs cu chitosan). Se observă de asemenea și aglomerări ale nanoparticulelor în cazul materialelor hibride AcZ1 și AcAZ1.

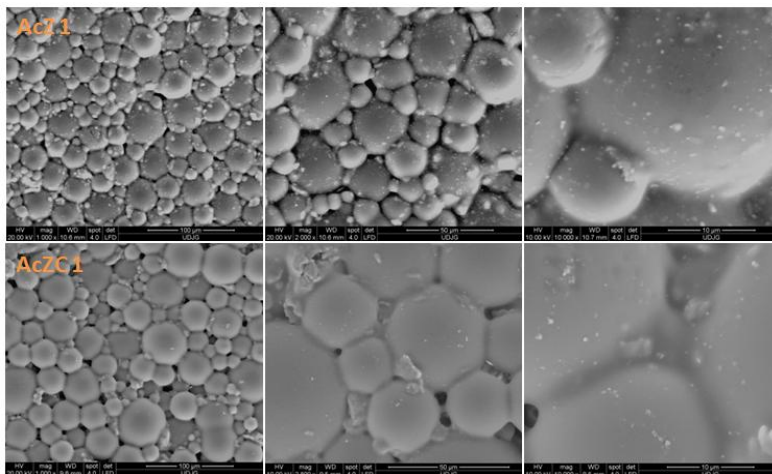


Fig. 5.3 Imagini SEM ale materialelor hibride pe bază nanoparticule de ZnO (AcZ1) și nanoparticule compozit ZnO/CS (AcZC1) în matrice acrilică

5.4 Stabilitatea termică a precursorilor și materialelor hibride obținute

Variația energiei de activare în timpul celor două etape principale de descompunere ale probelor investigate AcZC1 și AcAZC1 este indicată cu cerc și săgeată (Fig. 5.11). S-a calculat energia de activare: pentru procesul din intervalul 150-275°C ($E_a \sim 130-140$ KJ/mol) și a doua etapă 275-500 °C ($E_a \sim 240-260$ KJ/mol) cu o pierdere de masă 90% care corespunde descompunerii matricei PMMA grefată cu chitosan.

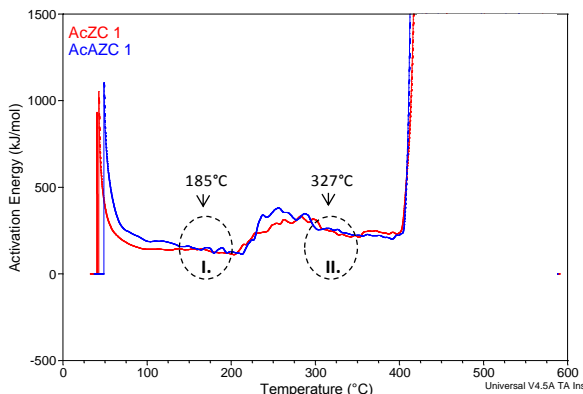


Fig. 5.11 Energia de activare a materialelor hibride cu nanoparticule compozit ZnO/CS (AcZC 1) și Ag:ZnO/CS (AcAZC 1)

Software-ul asociat tehnicii de calorimetrie diferențială cu scanare, care poate separa evenimentele cinetice reversibile și ireversibile, a permis descompunerea fluxului total de căldură (HF, Fig. 5.13) în fluxul de căldură ireversibil (nonrev HF, Fig. 5.15) asociat cu reacțiile chimice ireversibile controlate cinetic și fluxul de căldură reversibil (rev HF, Fig. 5.17) asociat cu transformări fizice reversibile. Astfel, putem presupune că între temperaturile 30 și 120 °C se suprapune procesul endoterm de rupere chimică a grupărilor hidroxil din grupările C3 și C6 cu procesul endoterm de evaporare a apei rezultate [138-140]. În cea de-a doua etapă de descompunere (200-350 °C) procesul fizic endoterm (peak HF rev) și procesul cinetic exoterm (peak non-HF) pot fi explicate

prin eliminarea grupărilor acetil și/sau depolimerizarea chitosanului [122,131] asociate cu degradarea oxidantă.

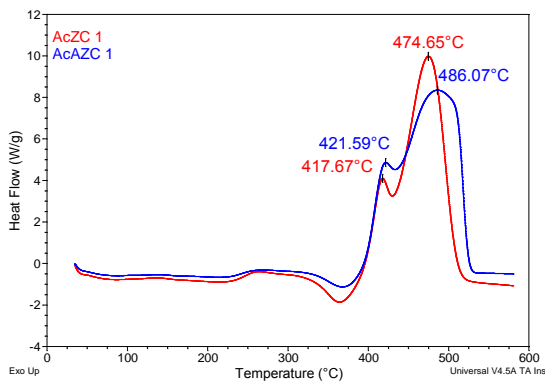


Fig. 5.13 Curba mDSC a materialelor hibride cu nanoparticule compozit ZnO/CS (AcZC1) și Ag:ZnO/CS (AcAZC1)

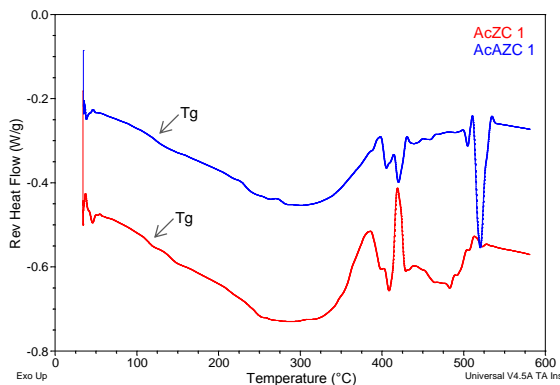


Fig. 5.17 Fluxul de căldură reversibil al materialelor hibride cu nanoparticule compozit ZnO/CS (AcZC1) și Ag:ZnO/CS (AcAZC1)

Pentru materialele hibride, peak-urile DTG și DSC prezintă o primă etapă de descompunere cu o pierdere de masă de aproximativ 12% cu viteze maxime la 246 °C pentru proba AcZC1 și la 238 °C pentru proba AcAZC1, iar etapa principală de descompunere cu o pierdere de masă de aproape 80% în intervalul de temperatură 275-500 °C. Pentru celelalte probe se observă absența peak-urilor DTG și DSC la 100 °C, care ar putea fi o dovadă că nu există grupări libere -OH și -NH₂ sau apă adsorbită.

Deplasarea către valori mai mari, cu mai mult de 50 °C, la etapa principală de descompunere (peak-uri DTG și DSC) și o creștere cu până la 50°C a T50% (temperatura la 50% pierdere de masă) în aer, indică prezența interacțiunilor chimice între matricea PMMA și ceilalți compuși.

5.5 Activitatea antimicrobiană a materialelor hibride obținute

Figura 5.19 prezintă rezultatele testului zonei de inhibiție în condiții de întuneric pentru evaluarea activității antibacteriene a materialelor hibride modificate cu diferite concentrații de nanoparticule Ag:ZnO și Ag:ZnO/CS în comparație cu activitatea materialului acrilic nemodificat, față de două tipuri de bacterii, *S. aureus* gram-pozitiv și gram negativ mai rezistent *E. coli*.

Matricea acrilică de referință (Ac0) nu prezintă activitate antimicrobiană.

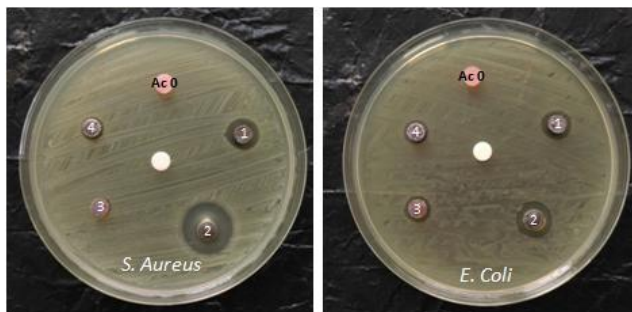


Fig. 5.19 Activitatea antimicrobiană asupra bacteriilor *S.Aureus* și *E.Coli* a matricei acrilice de referință (Ac 0) și a materialelor hibride cu Ag:ZnO NPs: AcAZ1 (1) și AcAZ2 (2) și cu Ag:ZnO/CS NPs: AcAZC1 (3) și AcAZC2 (4)

În Figura 5.19, se poate observa de asemenea că valoarea concentrației nanoparticulelor are un efect mai pronunțat asupra activității antimicrobiene a materialelor fără chitosan (AcAZ1 și AcAZ2) decât în cazul materialelor grefate cu chitosan Ag:ZnO/CS NPs (AcAZC1 și AcAZC2). Testele calitative antimicrobiene realizate, repetate de mai multe ori, au arătat că materialele hibride obținute au activitate antibacteriană și că această activitate este semnificativ afectată de prezența chitosanului.

CAPITOLUL 6

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA DE ACOPERIRI HIBRIDE BIOMIMETICE CHITOSAN-HAP

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea morfologică, structurală și mecanică a acoperirilor hibride biomimetice pe bază de chitosan și hidroxiapatită.

Au fost obținute două serii de acoperiri biomimetice hibride în prezență de hidrogel comercial Emdogain (prima serie) și hidrogel mixt Emdogain-chitosan (a doua serie). A fost investigat efectul hidrogelului utilizat și influența timpului de creștere în salivă artificială asupra morfologiei, structurii și proprietăților mecanice.

6.1 Structura acoperirilor biomimetice

6.1.1 Structura cristalină

Din difractogramele XRD, se poate observa că probele remineralizate fără CS (Fig. 6.2) prezintă peak-uri caracteristice fazei hexagonale HAP, în conformitate cu cardul standard al HAP (fișiere JCPDS, PDF nr 01-072-1243, 01-086-0740). Cu toate acestea, unele dintre peak-

urile de difracție HAP importante sunt obscure, ceea ce indică și prezența fazei amorfe.

Particulele HAP prezintă o tendință ridicată de a se dezvolta de-a lungul axei c cu creșterea continuă a intensității liniei de difracție (002) cu durata de creștere.

Prezența peak-urilor de difracție ascuțite și intense corespunzătoare planelor (002) și (004) indică faptul că cristalele nou crescute se aliniază de-a lungul axei c cristalografice extinse la mezoscală [145].

Prezența cristalelor de hidroxiapatită cu structură hexagonală este confirmată și în cazul probelor obținute în prezența hidrogelului cu CS (Fig. 6.3). În cazul probelor cu CS s-a observat o modificare importantă a raportului dintre intensitățile peak-urilor de difracție. Astfel, scade intensitatea peak-ului (002) și crește în intensitate (211) dominant pentru straturile hibride (EC1 și EC2), sugerând alinierea cristalelor HAP ordonate la scară mică de-a lungul axei c [146]. În cazul probei EC3, peak-ul cu cea mai pronunțată intensitate este (002), sugerând alinierea cristalelor HAP ordonate la scară mare de-a lungul axei c.

Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri sintetici și naturali

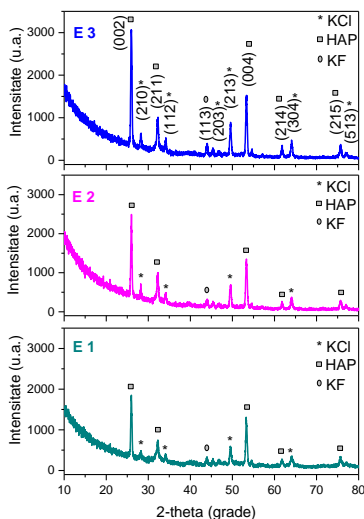


Fig. 6.2 Difractograma de raze X a straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD timp de 4 (E1), 7 (E2) și 10 zile (E3)

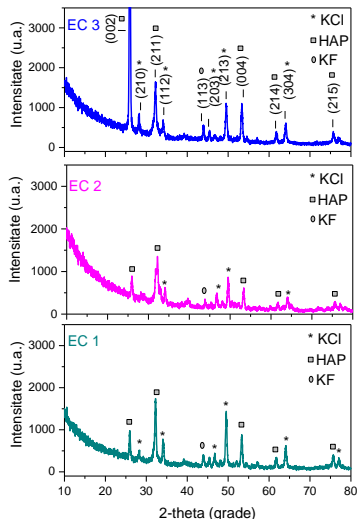


Fig. 6.3 Difractograma de raze-X a straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD-CS timp de 4 (EC1), 7 (EC2) și 10 zile (EC3)

6.1.2 Structura chimică

În cazul probelor remineralizate în prezența hidrogelului EMD (Fig. 6.5), se observă creșterea intensității benzilor hidroxiapatitei (HAP). În spectrul probei E2 benzile PO_4^{3-} au crescut în intensitate, prezentând formarea de cristale noi de HAP la suprafață. Creșterea duratei de menținere la 10 zile a condus la benzi mai intense și bine

definite, corespunzătoare creșterii nivelului de HAP cristalin și scăderea intensității carbonatului. În cazul probei E3, vârfurile corespunzătoare benzii de CO_3^{2-} sunt prezente numai ca umeri la 797 și 830 cm^{-1} .

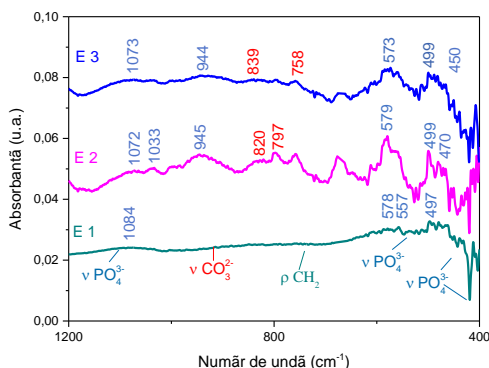


Fig. 6.5 Spectrul FTIR al straturilor biomimetice crescute prin menținere în salivă artificială timp de 4 (E1), 7 (E2) și 10 zile (E3), în prezența hidrogelului cu EMD

Pozițiile benzilor pentru legătura PO_4^{3-} sunt deplasate către valori mai mari în cazul celei de-a doua serie de probe remineralizate în prezența hidrogelului CS-EMD (Fig. 6.6), ceea ce indică că interacțiunile dintre CS și HAP sunt prezente. În spectrele RAMAN (Figurile 6.8-6.9) se observă tipurile de legături ale grupării PO_4^{3-} la 960 cm^{-1} (ν_1), 420-450 cm^{-1} (ν_2), 1000-1100 cm^{-1} (ν_3), 580-610 cm^{-1} (ν_4), ale grupării CO_3^{2-} la 1070 cm^{-1} (ν_1) și ale legăturii de întindere $\nu(\text{OH})$ la aproximativ 3570 cm^{-1} specifice hidroxiapatitei carbonatate [158].

*Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri
sintetici și naturali*

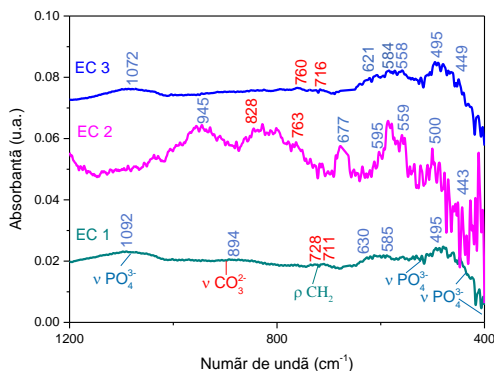


Fig. 6.6 Spectrul FTIR al straturilor biomimetice crescute prin menținere în salivă artificială timp de 4 (EC1), 7 (EC2) și 10 zile (EC3), în prezența hidrogelului mixt EMD-CS

La materialele de tip apatită conținutul grupării CO_3^{2-} este raportat la suprafața benzilor 1070 și 960 cm^{-1} , în timp ce gradul de hidroxilare este raportat la suprafața benzilor 3570 și 960 cm^{-1} . Intensitatea peak-ului de la 427 cm^{-1} oferă informații despre creșterea apatitei în direcția axei c [159]. Banda de la 427 cm^{-1} este vizibil mai intensă pentru proba imersată timp de 10 zile (E3), comparativ cu proba imersată 7 zile în salivă (E2). Banda localizată la 2885 cm^{-1} este banda corespunzătoare chitosanului [160].

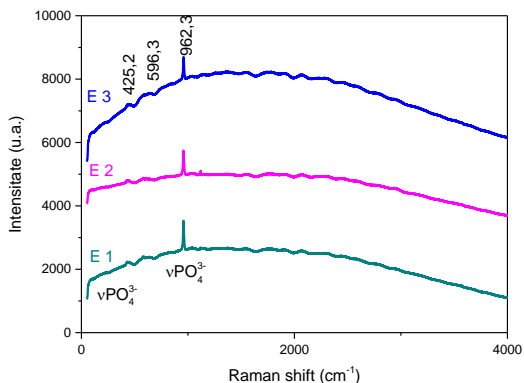


Fig. 6.8 Spectrul RAMAN al straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD menținute în salivă artificială timp de 4 (E1), 7 (E2) și 10 zile (E3)

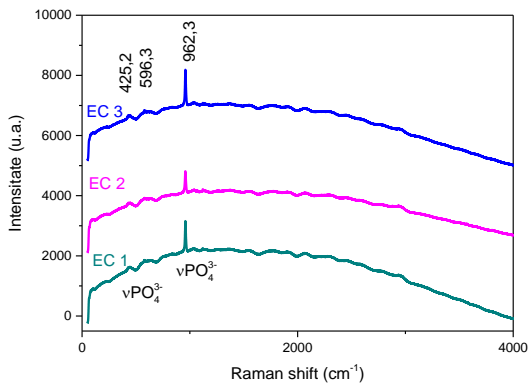


Fig. 6.9 Spectrul RAMAN al straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului mixt EMD-CS menținute în salivă artificială timp de 4 (EC1), 7 (EC2) și 10 zile (EC3)

6.2 Morfologia straturilor biomimetice

Morfologia straturilor biomimetice arată o creștere a lungimii nanocristalelor nou dezvoltate în cazul probelor E1-E2. Atunci când durata de menținere crește de la 7 la 10 zile are loc schimbarea morfologică a cristalele și formarea de particule sferice exterioare (Fig. 6.12) [163-165].

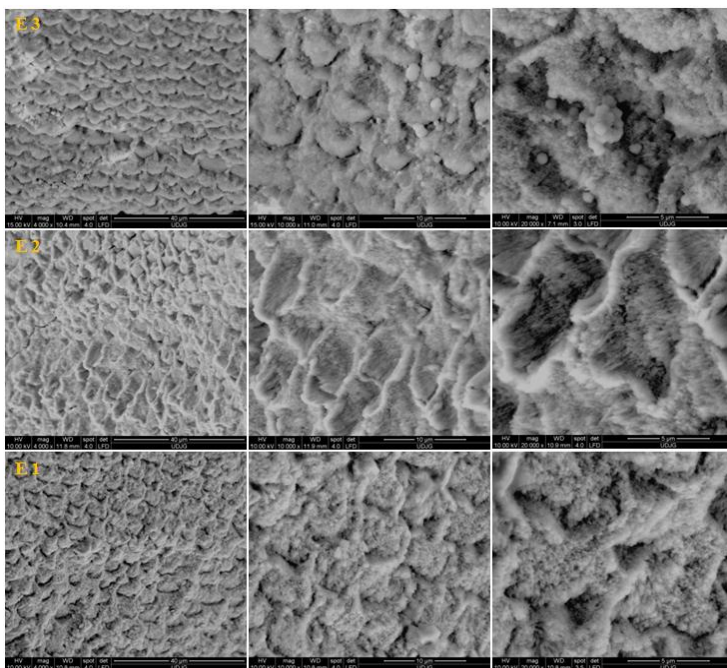


Fig. 6.12 Imagini SEM ale straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD menținute în salivă artificială timp de 4 (E1), 7 (E2) și 10 zile (E3)

În Figura 6.13 se observă modificări morfologice importante pentru probele remineralizate în prezența hidrogelului EMD-CS, comparativ cu probele remineralizate fără chitosan.

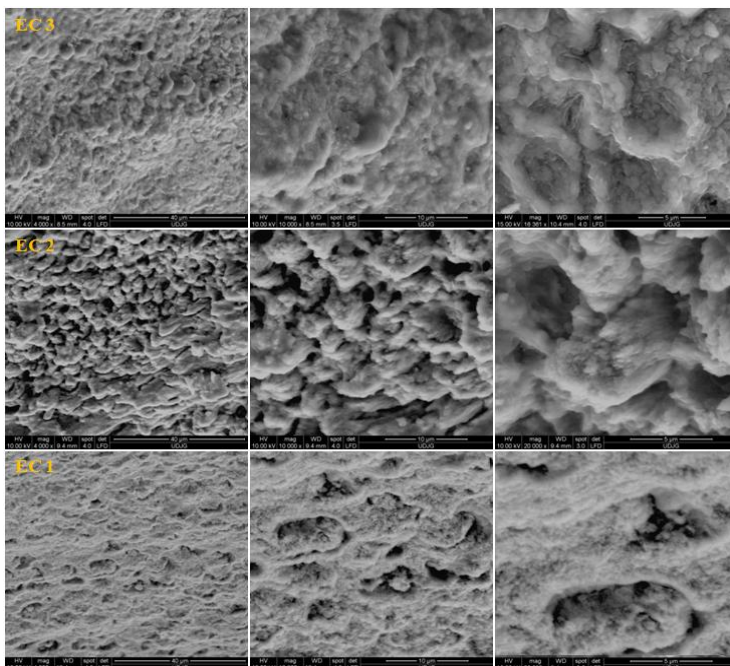


Fig. 6.13 Imagini SEM ale straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD-CS menținute în salivă artificială timp de 4 (EC1), 7 (EC2) și 10 zile (EC3)

6.3 Proprietățile mecanice ale acoperirilor

Comportamentul durtății prezentat în Fig. 6.15 este diferit pentru probele remineralizate cu sau fără CS. Astfel, comparativ cu durtatea probei demineralizate (R0), durtatea probelor remineralizate în prezența hidrogelului EMD timp de 4-10 zile (probele E1-E3) a crescut de la 41-58% pentru probele E1-E2 și până la 81-92% pentru proba E3, în timp ce pentru probele remineralizate în prezența hidrogelului EMD-CS a crescut cu 29,6 și 32,5% pentru probele EC1 și EC2 și a scăzut cu 13,3% pentru proba EC3. S-a observat o scădere importantă a valorii durtății pentru proba remineralizată timp de 10 zile utilizând hidrogelul EMD-CS (EC3).

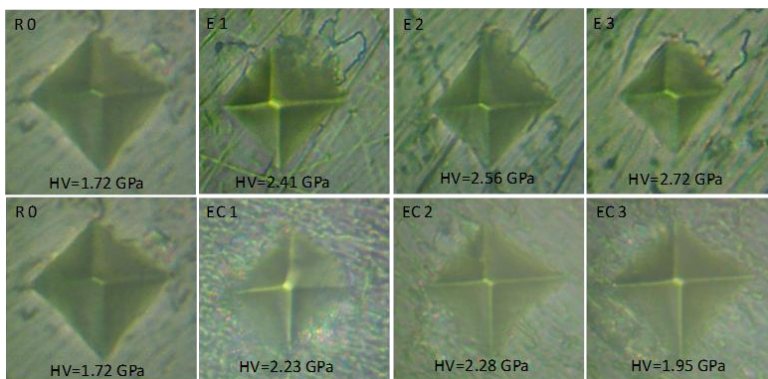


Fig. 6.15 Imagini microscopie optică ale măsurătorilor microdurtății ale substratului demineralizat (R0) și a straturilor biomimetice crescute în prezența hidrogelului EMD (E1-E3) și a hidrogelului EMD-CS (EC1-EC3) timp de 4, 7 și 10 zile

CAPITOLUL 7

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

Studiul prezentat în lucrare a avut ca obiectiv principal obținerea și caracterizarea de sisteme hibride complexe multifuncționale, sub formă de filme subțiri solide, acoperiri biomimetice și materiale profilate pe bază de biopolimeri naturali (CS) și polimeri biocompatibili sintetici (PMMA) cu sau fără nanoparticule oxidice, pentru aplicații în domeniul electronicii transparente și/sau flexibile și în domeniul biomedicale.

În urma studiilor și cercetărilor efectuate s-au evidențiat concluziile prezentate mai jos.

Cu privire la obținerea de filme subțiri pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și PMMA

- S-au obținut prin metoda sol-gel modificată și au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural, termic, optic și electric trei sisteme de filme subțiri hibride pe bază de nanoparticule oxidice (ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO) în matrice de chitosan și PMMA, cu un strat și două straturi.
- Solurile precursorare utilizate pentru obținerea filmelor hibride au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR, evidențiindu-se prezența

componentelor menționate mai sus și interacția chimică puternică între acestea.

- Analiza termică a solurilor precursore evidențiază interacția dintre chitosan și ceilalți compuși prin deplasarea peak-ului corespunzător temperaturii de descompunere a chitosanului către valori mai mari.
- Filmele subțiri obținute prezintă o morfologie uniformă, evidențiată prin microscopie SEM și AFM, suprafața având un aspect compact pentru filmele subțiri cu un strat, compactitatea scăzând în cazul filmelor cu două straturi.
- Rugozitatea AFM are valori mici pentru toate filmele, confirmând distribuția omogenă a nanoparticulelor oxidice în masa polimerică.
- Transmitanța în domeniul vizibil a tuturor filmelor variază între 80-90%, ceea ce indică posibilitatea utilizării lor cu succes în electronica transparentă.
- Filmele hibride prezintă valori mari ale benzii energiei interzise, cea mai mare valoare fiind obținută în cazul sistemului Ag:ZnO-CS-PMMA.
- Valoarea capacității scade cu creșterea grosimii în cazul sistemelor de filme hibride ZrO_2 NPs-CS-PMMA (de la 1300 nF/cm^2 la 300 nF/cm^2) și Ag:ZnONPs-CS-PMMA (de la 1150 nF/cm^2 la 300 nF/cm^2) și crește ușor în cazul filmelor ZnONPs-Cs-PMMA (de la 700 nF/cm^2 pentru 1 strat la 750 nF/cm^2 pentru 2 straturi) la tensiunea aplicată de -3V.

- Toate filmele subțiri au valori mari ale constantei dielectrice, la frecvența de 20 kHz; cea mai mare și cea mai mică valoare au fost obținute pentru filmul Ag:ZnONPs-CS-PMMA cu un strat (14,9), și respectiv pentru filmul ZnONPs-Cs-PMMA cu un strat (9,2).

Cu privire la obținerea de materiale hibride pe bază de chitosan în matrice acrilică

- S-au preparat două serii de materiale hibride pe bază de rășini acrilice dentare autopolimerizabile (Duracryl® Plus) grefate cu chitosan. S-a studiat efectul concentrației chitosanului și modul în care s-a adăugat la componentele de rășină acrilică asupra comportamentului termic, morfologiei și structurii materialelor hibride rezultate.
- Materialele hibride au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR, evidențiindu-se grefarea chitosanului pe suprafața sferelor copolimerului MMA-co-MA (pulbere acrilică) atunci când chitosanul a fost adăugat înainte de amestecarea componentelor acrilice (pulbere și lichid) și pe filmul exterior de polimer PMMA când chitosanul s-a adăugat după amestecarea componentelor acrilice.
- Materialele hibride obținute prezintă o morfologie (SEM) compactă constituită din microsferă de MMA-MA agregate prin intermediul unui film hibrid CS-PMMA. Atunci când concentrația chitosanului crește și acesta este adăugat după amestecarea

- componentelor acrilice solidă și lichidă, porozitatea materialului hibrid rezultat crește.
- Analiza termică a tuturor probelor pune în evidență creșterea stabilității termice a matricei acrilice în urma adăugării chitosanului.
 - Stabilitatea termică a materialelor hibride variază în funcție de raportul masic dintre chitosan și componenta lichidă de Duracryl și de ordinea de amestecare a componentelor.
 - Curbele TG-DTG-DSC indică prezența a trei etape de descompunere termică a materialelor hibride CS-PMMA în aer, între 25-600°C.
 - Toate probele prezintă o suprapunere parțială a proceselor fizice și chimice în intervalul 300-400 °C, corespunzător eliminării grupării acetil. În intervalul 500-600 °C s-a observat o suprapunere perfectă a unui proces chimic exoterm cu unul fizic endoterm corespunzând descompunerii oxidative a chitosanului în aer și respectiv eliminării componentelor rezultate.

Cu privire la obținerea de materiale hibride pe bază de nanoparticule oxidice înglobate în chitosan și matrice acrilică

- S-au preparat și caracterizat morfologic, structural, termic și antimicrobian patru serii de materiale hibride pe bază de rășini acrilice dentare autopolimerizabile (Duracryl® Plus) conținând

*Materiale hibride multifuncționale pe bază de polimeri
sintetici și naturali*

- nanoparticule de ZnO și Ag:ZnO și nanoparticule compozit ZnO/CS și Ag:ZnO/CS.
- Materialele hibride modificate cu nanoparticule prezintă un aranjament compact de microsferă de copolimer acrilic cu un contact bun între ele, o dispersie bună a nanoparticulelor cu dimensiuni cuprinse între 100-300 nm (nanoparticule oxidice, fără chitosan) și 60-200 nm (nanoparticule compozit oxid-chitosan) și o bună aderență a nanoparticulelor la microsferă de copolimer.
 - Încorporarea nanoparticulelor compozite în materialele hibride a crescut temperatura T50% (temperatura la 50% pierdere de masă) cu aproximativ 50 °C în aer, indicând interacțiunile chimice puternice dintre componente.
 - Materialele hibride rezultate prezintă valori mai mari ale energiei de activare a proceselor de descompunere termică, comparativ cu materialul acrilic de referință, explicând creșterea stabilității termice a celor dintâi prin prezența interacțiunilor chimice puternice dintre componente.
 - Materialele hibride modificate cu nanoparticulele Ag:ZnO și Ag:ZnO/CS prezintă o bună activitate antibacteriană împotriva bacteriilor *S. aureus* și *E. coli*, cea mai puternică activitate fiind observată pentru materialul cu nanoparticule de Ag:ZnO împotriva *E. coli*.

Cu privire la obținerea de acoperiri hibride biomimetice chitosan-HAP

- S-au obținut două serii de acoperiri hibride pe substraturi de smalț natural demineralizat prin creșterea biomimetică de straturi de hidroxiapatită în prezența unor hidrogeluri pe bază de Emdogain comercial (prima serie) și pe bază de Emdogain comercial și chitosan (a doua serie). S-a studiat efectul hidrogelului utilizat și influența timpului de creștere a straturilor biomimetice prin imersare în salivă artificială, asupra morfologiei, structurii și proprietăților mecanice ale acoperirilor hibride obținute.
- Acoperirile obținute sunt compuse majoritar din cristale aciculare de hidroxiapatită, principala componentă anorganică a smalțului natural.
- Dimensiunea medie a cristalitelor de HAP din acoperirile biomimetice obținute în prezență de hidrogel EMD și în prezență de EMD-CS este mai mare decât cele ale cristalitelor din smalțul demineralizat folosit ca substrat.
- În cazul straturilor remineralizate în prezența hidrogelului EMD, lungimea nanocristalelor nou formate de HAP crește cu creșterea perioadei de imersie în salivă de la 4 la 7 zile. Modificările morfologice și structurale produse la creșterea duratei de remineralizare de la 7 la 10 zile indică schimbarea aspectului cristalelor și apariția unor formațiuni specifice de fluoroapatită.

- Probele remineralizate în prezența hidrogelului EMD (seria I) prezintă o creștere monotonă a microdurității cu creșterea timpului de menținere în salivă, între 4-10 zile, în timp ce pentru probele remineralizate în prezența hidrogelului EMD-CS, microduratea crește de la 4 și 7 zile și scade mai accentuat pentru proba cu durată de creștere de 10 zile, în principal datorită creșterii conținutului de chitosan și scăderii conținutului de ioni carbonat în stratul superficial.

Contribuții personale

Contribuțiile personale în realizarea acestei teze au constat în:

- Obținerea de noi materiale hibride nanostructurate dielectrice pe bază de oxizi (ZrO_2 , ZnO și Ag:ZnO) și polimeri (chitosan și PMMA), sub formă de filme subțiri;
- Obținerea de filme subțiri hibride dielectrice cu valori ridicate ale capacității (1200 nF) la temperaturi sub 200°C;
- Obținerea de noi materiale hibride pe bază de chitosan și nanoparticule oxidice (ZnO și Ag:ZnO) și nanoparticule compozit (ZnO/CS și Ag:ZnO/CS) în matrice acrilică;
- Evidențierea utilizării nanoparticulelor oxidice la îmbunătățirea proprietăților antimicrobiene;
- Obținerea de straturi crescute biomimetic pe substrat de smalț dentar pe bază de chitosan-HAP;

Direcții de cercetare viitoare

- ❖ Optimizarea tratamentelor post-depunere a filmelor hibride pe bază de nanoparticule oxidice în chitosan și PMMA în vederea îmbunătățirii proprietăților dielectrice.
- ❖ Încorporarea filmelor hibride dielectrice în tranzistori pe bază de filme subțiri.
- ❖ Analizarea toxicității materialelor hibride dentare obținute.
- ❖ Studiul influenței asupra morfologiei și a proprietăților mecanice ale materialelor hibride dentare imersate în salivă artificială.
- ❖ Creșterea de straturi hibride pe bază de nanoparticule oxidice pe substrat de smalț dentar demineralizat.

Lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice

Lucrări publicate

1. Ghisman Pleșcan Viorica, Viorica Mușat, Ana Pimentel, Tomas R.Calmeiro, Emanuel Carlos, Liliana Baroiu, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, Hybrid (Ag)ZnO/Cs/PMMA nanocomposite thin films, Journal of Alloys and Compounds, 803 (2019) 922-933, **ISI, IF (2018)-4.175**

2. Agripina Zaharia, Viorica Mușat, Elena Maria Anghel, Irina Atkinson, Oana-Cătălina Mocioiu, Mariana Bușilă, **Viorica Ghisman Pleșcan**, Biomimetic chitosan-hydroxyapatite hybrid

biocoatings for enamel remineralization, Ceramics International, 43 (2017) 11390–11402, **ISI, IF (2016)-2.986**

3. Agripina Zaharia, **Viorica Ghisman Pleșcan**, Elena Maria Anghel, Viorica Musat, Human Dentine Remineralization Under Non-collagen Materials Action, Revista de Chimie, 68, no. 5 (2017) 928-932, **ISI, IF (2016)-1.232**

4. Agripina Zaharia, **Viorica Ghisman Pleșcan**, Irina Atkinson, Oana Catalina Mocioiu, Alina Cantaragiu, Viorica Musat, Remineralization of Natural Tooth Enamel in Artificial Saliva Environment, Revista de Chimie, 68, no. 3 (2017) 510-514, **ISI, IF (2016)-1.232**

5. Agripina Zaharia, Viorica Mușat, **Viorica Pleșcan Ghisman**, Nicușor Baroiu, Antimicrobial hybrid biocompatible materials based on acrylic copolymers modified with (Ag)ZnO/chitosan composite nanoparticles, European Polymer Journal 84 (2016) 550–564, **ISI, IF (2016)-3.485**

6. Agripina Zaharia, **Viorica Pleșcan Ghisman**, Corina Laura Ștefănescu, Viorica Mușat, Thermal, morphological and structural characterization of chitosan-modified hybrid materials for prosthodontics, Rev. Chim., 67/10 (2016), **ISI, IF (2015)-0.956**

Lucrări prezentate la manifestări științifice

1. **Viorica Ghisman Pleșcan**, Agripina Zaharia, Elena Maria Anghel, Irina Atkinson, Oana Catalina Mocioiu, Mariana Bușilă, Viorica Mușat, Chitosan-hydroxyapatite nanocomposite layers for enamel remineralization, 14th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, 4-7 iulie 2017, Thessaloniki, Greece, poster P3-21, la Workshop 3 –Nanomedicine

2. Elena Emanuela Herbei, **Viorica Pleșcan (Ghisman)**, Susane Oertel, Daniel Timpu, Michael P.M. Jank, Viorica Musat, Thermal

behaviour and dielectric properties of ZrO_2 -PMMA hybrid systems and spin-coated thin films, 14th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, 4-7 iulie 2017, Thessaloniki, Greece, poster P1-3, la Workshop 1–Plasmonics-Nanoelectronics & Clean Energy

3. Viorica Pleșcan (Ghisman), Petrică Alexandru, Andreea Dediu, Mariana Bușilă, Viorica Mușat, Thermal and Mechanical Properties of Hybrid Materials Based on Acrylic Resins Modified with Chitosan and ZnO/Chitosan Nanoparticles, Conferința Școlilor Doctorale CSSD-UDJG, 8-9 iunie 2017, Galați, ediția a V-a, poster P.P.3.6

4. Agripina Zaharia, Mariana Bușilă, Irina Atkinson, Elena Maria Anghel, Oana Cătălina Mocioiu, **Viorica Ghisman Pleșcan** and Viorica Mușat, Effect of chitosan on the regeneration of tooth enamel using emdogain gel bioactive template, Conferința Internațională de Chimie fizică ROMPHYSICHEM 16, 21-23 septembrie 2016, Galați, România : poster la secțiunea 8

5. Viorica Pleșcan (Ghisman), Mariana Bușilă, Petrică Alexandru, Andreea Dediu, Rodica Dinică, Viorica Mușat, Effect of chitosan properties of the thermal and mechanical properties of some composite materials with acrylic matrix, Conferința Școlilor Doctorale CSSD-UDJG, 2-3 iunie 2016, Galați, ediția a IV-a, prezentare orală -**premiul III**

6. Agripina N. Zaharia, Corina Laura Ștefănescu, **Viorica Ghisman**, Mariana Ibănescu, Viorica Mușat, Thermal stability and mechanical behavior of some hybrid biocompatible materials for prosthodontics (poster), Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, România, Third Edition, 4-5 iunie 2015

7. Viorica Pleșcan (Ghisman), Elena Emanuela Herbei, Silviu Epure, Laurențiu Frangu, Alexandru Petrică, Țîmpu Daniel, Viorica Musat, Hybrid nanomaterials as dielectric gate for thin

films transistors (prezentare orală), Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galati, România, Third Edition, 4-5 iunie 2015- **premiul III**

Bibliografie selectivă

[1] W.H. Binder, *The past 40 years of macromolecular sciences: reflections on challenges in synthetic polymer and material science*, Macromolecular Rapid Communications 40(1) (2019) 1800610.

[79] P. Gómez-Romero, C. Sanchez (Eds.) *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, 2004, Weinheim, ISBN 3-527-30484-3.

[80] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, in CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology, CRC Press, 2015, 330.

[81] S.Z. Rogovina, E.V. Prut, A.A. Berlin, *Composite materials based on synthetic polymers reinforced with natural fibers*, Polymer Science 61(4) (2019) 417-438.

[82] M. Catauro, S.V. Cipriotti, *Sol-Gel Synthesis and Characterization of Hybrid Materials for Biomedical Applications*, Thermodynamics and Biophysics of Biomedical Nanosystems (2019) 445-475.

[83] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, *History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science and Advanced Applications*, Advanced Functional Materials (2018) DOI: 10.1002/adfm.201704158.

[113] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template*, Nanoscale Reserch Letter 3 (2008) 118–22.

[115] M. Kasaai, *A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy*, Carbohydrate Polymers 71 (2008) 497–509.

- [123] ** <http://www.spofadental.com/EN/products/dental-resins/denture-base-resins/duracryl-plus/productfamily/DuracrylPlus>
- [145] D.F.G. Poole, A.W. Brooks, *The arrangement of crystallites in enamel prisms*, Archives of Oral Biology, 5(1) (1961) 14–26;
- [150] D.M. Zezell, C. Benetti, M.N. Veloso, P.A.A. Castro, P.A. Ana, *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, 26(12) (2015) 2571-2582;
- [158] C. Xu, R. Reed, J. P. Gorski, Y. Wang, M. P. Walker, *The distribution of carbonate in enamel and its correlation with structure and mechanical properties*, Journal of Materials Science, 47(23) (2012) 8035–8043;
- [159] V. Dusevich, C. Xu, Y. Wang, M. P. Walker, J. P. Gorski, *Identification of a protein-containing enamel matrix layer which bridges with the dentine–enamel junction of adult human teeth*, Archives of Oral Biology, 57(12) (2012) 1585–1594;
- [160] A. Zajac, J. Hanuza, M. Wandas, L. Dyminska, *Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman Spectroscopy*, Spectrochimica Acta A, 134 (2015) 114–120;
- [163] B. Kerebel, G. Daculsi, L.M. Kerebel, *Ultrastructural studies of enamel crystallites*, Dental Research, 58 (1979) 844–851;
- [164] L. C. Palmer, C. J. Newcomb, S. R. Kaltz, E. D. Spoerke, S. I. Stupp, *Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel*, Chemical Reviews, 108(11) (2008) 4754–4783;
- [165] Q. Ruan, Y. Zhang, X. Yang, S. Nutt, J. Moradian-Oldak, *Amelogenin-chitosan matrix promotes assembly of an enamel-like layer with a dense interface*, Acta Biomaterials, 9(7) (2013) 7289-7297;
- [167] Y. Cao, M. L. Mei, Q.-L. Li, E. C. Lo, C. H. Chu, *Enamel prism-like tissue regeneration using enamel matrix derivative*, Journal of Dentistry, 42(12) (2014) 1535-1542;