



UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind nanostructurarea
polimerilor prin metode electrochimice
și efectul nanostructurării asupra
proprietăților mecanice ale polimerilor**

Doctorand,

ing. Mihaela-Claudia GOROVEI

Conducător științific,

Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN



TEZĂ DE DOCTORAT

Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor

**Președinte
Coordonator științific
Referenți oficiali**

Prof. univ. dr. ing. Mihaela BUCIUMEANU
Prof. univ. dr. ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN
Prof. univ. dr. ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU
Prof. univ. dr. ing. Horia IOVU
Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU



UNIUNEA EUROPEANĂ



Instrumente Structurale
2014-2020

Programul Operațional Capital Uman

Axa prioritară 6 - Educație și competențe

Proiect: Burse pentru educația antreprenorială în rândul doctoranzilor și cercetătorilor postdoctorat (BeAntreprenor!)

Cod MySMIS: 124539

Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor

Autor: Mihaela-Claudia GOROVEI

Conducător științific: Iulian Gabriel BÎRSAN

Lucrare realizată în cadrul proiectului

„Burse pentru educația antreprenorială în rândul doctoranzilor și cercetătorilor postdoctorat” – **BeAntreprenor!**

Contract nr. 51680/09.07.2019 POCU/380/6/13 – Cod SMIS: 124539



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

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

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**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

Cuprins

Introducere	1	XXI
1. Nanostructuri și nanostructurarea matricelor polimerice	3	1
1.1. Materiale polimerice	3	1
1.3. Rășini nanostructurate	3	2
1.5. Cercetări privind obținerea nanostructurilor și a polimerilor nanostructurați ..	4	8
2. Obiectivele cercetării	9	17
3. Rășină epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP	11	19
3.1. Materiale utilizate	11	19
3.1.1. Rășina epoxidică	11	19
3.1.2. Solventul 1-Metil-2-Pirolidinonă	11	19
3.1.3. Polivinilpirolidonă.....	11	20
3.2. Pregătirea materialelor	12	20
3.3. Rășina epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP	12	20
3.3.1. Proprietăți mecanice ale rășinii epoxidice modificate cu soluție PVP/NMP	12	21
3.3.2. Analiza termică a rășinii epoxidice modificată cu soluție PVP/NMP.	12	24
3.3.3. Analiza termomecanică a rășinii epoxidice modificată cu soluție PVP/NMP	14	29
3.3.5. Spectrofotometria Raman pentru rășina epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP	14	31
4. Rășină epoxidică modificată cu agenți anorganici solvatați în PVP/NMP	15	35
4.1. Materiale folosite	15	35
4.1.1. Azotatul de cupru.....	15	35
4.1.2. Azotatul de ytriu.....	15	35
4.1.3. Azotatul de bariu.....	15	35
4.1.4. Oxinitrat de zirconiu	15	35
4.1.5. Azotatul de argint.....	15	35
4.2. Formarea materialelor	16	36
4.3. Rășina epoxidică modificată cu agenți anorganici și organici.....	17	38
4.3.1. Proprietăți mecanice ale rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	17	38
4.3.2. Analiza calorimetrică a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	18	42
4.3.3. Analiza termomecanică a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	19	48
4.3.4. Spectrofotometria Raman a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	20	50
4.3.5. Analiza SEM a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	20	51
4.3.6. Analiza EDX a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP	22	53
4.3.6.1. Analiza EDX a materialului A(g)6.....	22	53
4.3.6.2. Analiza EDX a materialului B(g)6.....	22	56
5. Rășină epoxidică cu nanostructuri obținute chimic	24	61
5.1. Formarea materialelor	24	61
5.1.1. Formarea materialelor NT.....	24	62
5.1.2. Formarea materialelor NF.....	24	63
5.1.3. Formarea materialelor NE	25	64
5.2. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor N	26	64
5.2.1. Materiale NT	26	65
5.2.2. Materiale NF	26	67
5.2.3. Materiale NE.....	26	69
5.2.4. Analiză comparativă	27	71
5.3. Analiza calorimetrică a materialelor N.....	28	77
5.4. Spectrofotometria Raman a materialelor N.....	29	83
5.5. Analiza SEM a materialelor N.....	30	85

5.5.1. Materiale NT	30	85
5.5.2. Materiale NF	30	86
5.5.3. Materiale NE	31	87
5.6. Analiza EDX a materialelor N.....	32	91
5.6.4. Analiza intermaterial – 48h tratament special	32	98
5.6.5. Analiza intermaterial – 72h tratament special	33	100
5.6.6. Analiza intermaterial – 96h tratament special	33	102
6. Concluzii și direcții viitoare de cercetare.....	35	111
Bibliografie	39	115

Introducere

Cercetările asupra materialelor compozite au evoluat rapid și au câștigat popularitate datorită proprietăților lor superioare de durabilitate. Compozitele sunt, în general, rezultatele intervenției asupra unui material (matrice) prin adăugarea în volumul acestuia a altor două sau mai multe materiale cu proprietăți fizice sau chimice diferite, pentru a obține un alt material mai eficient și mai util. Materialele compozite pot fi proiectate, în funcție de necesitate, pentru a îndeplini cerințe speciale din punct de vedere structural, al proprietăților chimice și mecanice sau, uneori, estetice.

Compozitele au aplicabilitate în diferite industrii: industria construcțiilor (pavaje, conducte, acoperiri podele), industria aeronautică (palete, turbine, flapsuri, ampenaje, piese de motor), industria navală (punți, catarge și învelișuri), industria transportului, a echipamentelor și dispozitivelor medicale (bandaje, prosoape, halate, plasturi, feșe, echipamente pentru blocurile operatorii), a sistemelor de distribuire a medicamentelor, a sistemelor bio-absorbabile, dispozitivelor protetice permanente inclusiv a implanturilor de șold, lentile artificiale, grefe vasculare cu diametru mare, catetere. De asemenea o serie de noi aplicații sunt în curs de dezvoltare ca urmare a progreselor majore în domeniul biologiei moleculare și celulare.

Cel mai important domeniu de aplicare pentru materialele compozite polimerice este industria auto. În această industrie compozitele se folosesc pentru: panouri ale caroseriei, garnituri de etanșare, capace pentru roți, aripi, garnituri, panou de instrumente, volan, scaun și piese asociate, piese ale panoului de instrumente, piese decorative, senzori, compartimente de aprindere, barele de protecție, roțile, carcasa oglinzilor, trape, clapete, spoiler, panouri siguranțe, grile, centuri de siguranță, vase de expansiune, consolă centrală, planșă bord, panouri portiere, chedere uși.

Îmbunătățirea proprietăților, în general, și adaptarea mai bună a proprietăților specifice la aplicații bine definite constituie priorități al cercetării materialelor compozite.

Îmbunătățirea proprietăților mecanice necesită o mai bună înțelegere a multiplelor dependențe dintre structura moleculară, morfologie, metodele de prelucrare și proprietățile finale ale materialelor compozite. Legătura dintre structură, morfologie și proprietățile mecanice sunt procesele sau mecanismele care au loc la încărcare la nivel microscopic și nanoscopic: așa-numitul câmp al micro- și nanomecanicii. Cunoașterea acestor mecanisme este o cheie pentru dezvoltarea cu succes și îmbunătățirea compozitelor deja utilizate.

Compozitele polimerice sunt cele pentru care matricea este realizată dintr-un polimer în care sunt incluse elemente de armare, elemente de umplere, elemente de încărcare, aditivi sau alți agenți introduși cu scopul de a modifica una sau alta dintre proprietățile polimerului.

Așa după cum este cunoscut, polimerii sunt clasificați în trei categorii principale – polimeri termoplastici, polimeri termorigizi și elastomeri. Fiecare dintre aceste clase fiind caracterizată de proprietăți comune.

Polimerii termoplastici se topesc atunci când sunt încălziți, slăbindu-și forțele intermoleculare (prin vibrațiile termice ale moleculelor) și se solidifică la răcire, revenind la rezistența și duritatea lor inițială în cazul în care se respectă anumite condiții de procesare.

Polimerii termorigizi se întăresc permanent datorită unor reacții chimice ireversibile (reticulare). Spre deosebire de polimerii termoplastici, proprietățile polimerilor termorigizi se păstrează chiar în condițiile creșterii valorii temperaturii. Această proprietate face ca materialele compozite cu matrice termorigide să fie extrem de avantajoase pentru aplicații structurale. Materialele compozite cu matrice epoxidice sunt utilizate într-un număr mare de aplicații în diferite industrii, inclusiv industria aerospațială, auto și electronică. Această gamă largă de aplicații se datorează proprietăților termomecanice favorabile ale acestor rășini și ușurinței procesării lor.

Principalele argumente pentru utilizarea compozitelor polimerice sunt:

- procesabilitate ușoară, modelabilitate (obținerea reperelor cu forme complicate);
- costuri de producție reduse (echilibrul energetic per volum mai bun decât cel pentru multe alte materiale, de exemplu, oțel sau aluminiu);
- raport rezistență/densitate avantajos;
- rezistență la multe substanțe chimice și umiditate (rezistență la coroziune, stabilitate în mediu);
- diversitatea mare a proprietăților (mecanice, optice, electrice, printre altele);

Mihaela-Claudia Gorovei

- posibilitățile de modificare cu agenți organici sau anorganici;
- reciclabilitate – în cazul tuturor polimerilor termoplastici și al unor polimeri termorigizi (reciclare materială sau energetică).

Rășinile epoxidice se obțin, cel mai adesea, prin amestecul dintre două substanțe chimice aflate în stare lichidă, amestec care se solidifică în urma reacțiilor chimice dintre cele două componente numite, de regulă, rășină și, respectiv, întăritor. Nu este numai cazul rășinilor epoxidice și nu toate rășinile epoxidice se obțin în acest mod. Avantajul enorm al utilizării rășinilor epoxidice obținute în urma reacției chimice dintre rășină și întăritor este acela că permite intervenția asupra proprietăților polimerului final încă înainte de a realiza amestecul celor două componente, prin introducerea unor agenți – prin solubilizare (în cazul cel mai favorabil) – ce ar putea modifica proprietățile polimerului.

La *Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT)* de la Facultatea Transfrontalieră a Universității *Dunărea de Jos* din Galați, au fost realizate, în ultimii ani, diferite studii privind proprietățile compozitelor cu matrice epoxidice și modul în care pot fi modificate aceste proprietăți având drept scop acumularea de date care să permită, în final, proiectarea proprietăților materialelor și structurilor compozite cu matrice epoxidică. Cele mai multe studii, la CCDCOMT, au fost efectuate asupra sistemului epoxidic Epiphen RE4020-DE4020 și din acest motiv studiul prezent are în atenție această rășină epoxidică.

1. Nanostructuri și nanostructurarea matricelor polimerice

Există anumite sisteme polimerice cu proprietăți unice care pot fi atribuite direct prezenței unor entități structurale cu dimensiuni în domeniul nanometric. Datorită contribuției speciale a acestor entități de dimensiuni *nano*-, această clasă de sisteme polimerice poate fi desemnată, în ansamblul ei, ca materiale polimerice nanostructurate [1].

Polimerii nanostructurați și nanocompozitele hibride anorganic-organice au câștigat popularitate în ultimele două decenii datorită proprietăților lor speciale, de volum sau de suprafață. Controlul nanostructurării polimerilor și adăugarea nanoparticulelor au dus la îmbunătățirile proprietăților structurale și funcționale într-un număr de sisteme polimerice, ca răspuns la cerințele continue ale sectoarelor industriale avansate. Așadar, majoritatea eforturilor de cercetare din acest domeniu s-au concentrat pe dezvoltarea strategiilor raționale de prelucrare pentru polimeri și compozite nanostructurate și în promovarea unei interacțiuni mai bune între matrice și nanoparticule [2]–[5].

Materialele polimerice nanostructurate, inclusiv miclele, nanoparticulele, nanocapsulele, nanogelurile și nanocompozitele, pot fi preparate pe mai multe căi. Proprietățile lor, cum ar fi stabilitatea, dimensiunea, forma, încărcarea electrostatică a suprafeței, chimia suprafeței, rezistența mecanică, porozitatea și așa mai departe, pot fi adaptate la funcționalitățile specifice care sunt necesare pentru a răspunde nevoilor în diferite aplicații [6]–[8]. Stabilitatea superioară a nanostructurilor polimerice față de miclele pe bază de surfactanți le face candidații ideali pentru a proteja funcționalitățile catalitice de mediul extern pentru o durată de valabilitate prelungită [9], [10].

1.1. Materiale polimerice

Polimerii sunt abundenți în natură, aceștia sunt găsiți în toate sistemele vii și în diverse materiale precum lemn, hârtie, piele, fibre naturale, fiind intens utilizați pe scară largă. În timp ce polimerii naturali își păstrează importanța intrinsecă, în prezent se utilizează în cea mai mare parte materialele sintetice [11]–[14].

Termenul *polimer* provine din cuvintele grecești *poly* (*multe*) și *meros* (*parte*). Polimerii sunt formați dintr-un număr mare de molecule mici identice, numite monomeri [15].

Polimerii prezintă o gamă largă de proprietăți fizice și mecanice, care se potrivesc cu un număr mare de aplicații tehnice [26]. Domeniile principale de aplicare a polimerilor sunt: materiale plastice, cauciucuri sau elastomeri, fibre, finisaje de suprafață, acoperiri și adezivi [27], [28].

Structura chimică, masa moleculară relativă medie și distribuția acesteia, conformitatea lanțului, morfologia, aditivii și umpluturile de armare sunt martori pentru a defini proprietățile individuale ale materialelor și pentru a permite adaptarea sofisticată a materialelor la aplicații specifice [29]. Deoarece majoritatea polimerilor sunt materiale cu densitate scăzută, au avantaje specifice în industria transportului, prin înlocuirea metalelor, echipamentelor și dispozitivelor medicale, a sistemelor de distribuire a medicamentelor, sisteme bio-absorbabile, dispozitive protetice permanente inclusiv implanturi de șold, lentile artificiale, grefe vasculare cu diametru mare, catetere [30]. De asemenea o serie de noi aplicații sunt în curs de dezvoltare ca urmare a progreselor majore în domeniul biologiei moleculare și celulare [17], [31], [32], [33], [34].

1.3. Rășini nanostructurate

În 1907, Leo Baekeland a inventat primul polimer sintetic, o rășină fenol-formaldehidică numită bachelită, care este fabricată din lanțuri polimerice reticulate chimic. Ca atare, a fost primul eșantion dintr-o întreagă clasă de materiale polimerice: așa-numiții polimeri termorigizi.

Materialele cu rășini termorigide (epoxidice) sunt utilizate într-un număr mare de aplicații în diferite industrii, inclusiv industria aerospațială, auto și electronică. Această gamă largă de aplicații se datorează proprietăților termomecanice favorabile ale acestor rășini și ușurinței procesării lor [63]–[69].

Din punctul de vedere al producerii, rășinile termorigide sunt în general realizate dintr-un amestec lichid, inițial de molecule organice polifuncționale care reacționează treptat una cu cealaltă pentru a forma o rețea solidă tridimensională, în timp ce termoplasticele sunt comercializate sub formă de pelete solide și modelate în forma lor finală prin topire [70]. În mod avantajos, masa moleculară scăzută a precursorilor termorigidelor permite formarea amestecurilor reactive cu vâscozitate scăzută care oferă flexibilitate unică în aplicare, cum ar fi acoperirea sau umectarea fibrelor. Totuși, aceasta necesită, de asemenea, un control fin al cineticii vâscozității care în cele din urmă vine cu o tranziție de la lichid la starea solidă: gelificarea [71]–[75].

Rășinile epoxidice sunt printre cele mai utilizate tipuri de materiale pe scară largă în domeniul industrial datorită proprietăților lor mecanice distincte și datorită faptului că sunt ieftine. Atunci când sunt formulate corect, rășinile epoxidice prezintă rezistență mecanică excelentă, rezistență chimică, aderență, rezistență la temperaturi relativ înalte și stabilitate structurală. Astfel, componentele realizate din rășini epoxidice, prezintă un mare potențial de aplicare ca materiale organice funcționale în agenți de lipire, retardanți de flacără în dispozitive IT și sisteme de consolidare structurală [76]–[88].

1.5. Cercetări privind obținerea nanostructurilor și a polimerilor nanostructurați

S. E. Jasim și colaboratorii săi [135] au fabricat nanoparticule superconductive YBCO (oxid de cupru, bariu și ytriu) prin metoda electrochimică de electrospinning. Tranziția temperaturii filmului subțire de nanoparticule YBCO a arătat o rezistență zero la 78K, cu o lățime de tranziție semi-ascuțită de 13K în timp ce semifabricatul a indicat rezistența zero la 85K și o lățime de tranziție ascuțită de 6K. S-a obținut un diametru tipic de nanoparticule între 20nm și 50nm și s-au obținut aglomerări de nanoparticule de circa 388nm. Suprafața măsurată a nanoparticulei YBCO a fost mai mare decât cea pentru semifabricat și nu a fost influențată de temperatura de calcinare.

Lu și colaboratorii [137], au fabricat nanoparticule PVP/Ag₂S în soluție de etanol. Soluția vâscoasă neagră obținută a fost încărcată într-o seringă din plastic echipată cu un ac de 14 cm din platină. Acul a fost conectat la o sursă de tensiune înaltă (15 kV) care a fost aplicată la electrospinner. O bucată de folie de aluminiu plană a fost plasată la 20 cm de vârful acului pentru a colecta nanofibrele. Electrospingerea a fost efectuată în condiții normale (aer). Imaginile fibrei au fost luate folosind microscopia electronică de scanare. Nanoparticulele Ag₂S au fost caracterizate prin microscopie electronică de transmisie.

Vyacheslav V și colaboratorii [138] au fabricat fibre compozite prin metoda electrospingării intermediare conținând ZrOCl₂ și Al(NO₃)₃ ca precursori ZrO₂ și Al₂O₃ și aditiv PVP. Diametrul mediu al fibrelor a fost de 284 ± 69 nm. Datele obținute de EDS indică faptul că fibrele preparate din soluția de electrospinning conțin precursorii polimerului detectați prin prezența elementului Carbon, ZrO₂ și Al₂O₃ (Zr, Cl, Al, N). Prezența celor două faze distincte poate fi observată în mod clar: ZrO₂ (faza mai luminată) și Al₂O₃ (faza întunecată). Aceștia au remarcat faptul că Al₂O₃ este parțial dizolvat. S-a observat că fibrele ZrOCl₂/ Al(NO₃)₃/PVP înainte de tratamentul termic sunt amorfe. Descompunerea completă a polimerului de legătură, a sărurilor de zirconiu și aluminiu la 500°C nu are nici un efect asupra structurii cristaline ale filamentelor.

D. Li și colaboratorii [141] au obținut nanostructuri CuO preparate printr-o metodă chimică. Au investigat influența condițiilor de sinteză asupra morfologiei nanostructurilor CuO. Au constatat că concentrația soluției, valoarea pH-ului, temperatura de sinteză și prezența cristalelor afectează în mod semnificativ morfologia obținută, precum și aderența la substrat. În absența cristalelor și pentru concentrații scăzute de soluție, se obțin ansambluri sferice de lamele de CuO. Pe de altă parte, sinteza din soluții cu concentrații mai mari permite fabricarea de filme nanostructurate pe substrat, a căror morfologie și aderare la substrat depind de valoarea pH-ului și temperatura de sinteză.

Xiaonong Cheng și colaboratorii [143], au studiat efectele modificatoare asupra sintezei de reducere chimică a cuprului nanostructurat. Cu faza pură nanostructurată de diferite dimensiuni de particule și distribuții de mărime medii poate fi sintetizată în mod convenabil pornind de la sulfat de cupru folosind SDBS, SDS, PEG sau amestecul acestora ca modificador și acid ascorbic ca reductant. Interacțiunile coordonatoare dintre modificador și Cu nanostructurat rezultat sunt afirmate prin analize FTIR. Capacitatea de stabilizare a PEG pe Cu nanostructurat sunt mai întâi crescute și scăzute odată cu creșterea masei relative a PEG-urilor.

Efectele sinergice ale modificatoarelor mixte ale SDBS sau SDS și PEG asupra stabilizării Cu nanostructurat sunt diferite de cele ale unui SDBS, SDS sau PEG.

G. Xu și colaboratorii [144], au analizat efectul steric al PVP și adsorbția asupra ZnO și/sau a precursorilor pentru a obține o creștere controlată pe direcția [0 0 0 1] a nano-tijelor și nanoparticulelor de ZnO, la 100°C și, respectiv, 140°C în sinteza solvotermică. Polivinilpirolidona (PVP) are o reacție de deschidere a inelului pentru a produce PVAB la 120°C și complexarea între grupurile de acid carboxilic de PVAB asintetizat și precursorul Zn(OH), determinat de creșterea anormală a piramidelor ZnO și formarea de structuri asemănătoare unor flori. Rezultatele TEM, SAED, HRTEM, FT-IR, HRMN și TGA au confirmat morfologia și microstructura nanomaterialelor de ZnO. Condițiile de reglare fină a ZnO asamblate de PVP/PVAB pot conduce la structuri distincte care acoperă dimensiuni nano și micro.

Tomasz Tanski și colaboratorii [145], au obținut nanofibre compozite subțiri, cu o matrice de polivinilpirolidonă (PVP), cu faza de armare sub formă de nanoparticule de oxid de siliciu (SiO₂). Suspensia coloidală produsă a fost supusă unui proces de uscare și un proces de calcinare la 550 °C, rezultând o nanopulbere de silica amorfă cu un diametru mediu al particulei de 20 nm. Analiza morfologiei și structurii particulelor rezultate, realizată pe baza imaginilor de înaltă rezoluție folosind microscopie electronică și un difractometru cu raze X, a arătat că pulberea amorfă rezultată este formată din nanoparticule de oxid de siliciu cu un diametru mediu de 23nm. Mărimea particulelor obținute este deosebit de benefică în cazul utilizării nanopulberii de oxid de siliciu în zona biologică pentru imagistica cu contrast in vitro a celulelor. Analiza morfologiei fibrelor obținute, realizată pe baza imaginii topografiei de suprafață a fibrelor obținute cu ajutorul microscopiei electronice de scanare, a arătat o scădere a diametrelor fibrei de la 1164 la 358nm datorită prezenței particulelor de silica în soluție, care poate crește eficiența filtrelor și senzorilor produși cu acest tip de materiale. Analizele UV-vis efectuate și zonele de energie interzisă ale materialelor produse specificate pe aceste analize dovedesc obținerea unei nanopudre de SiO₂ amorf pur, caracterizată de o bandă interzisă de 5,5eV, precum și obținerea de PVP fibros. Materiale SiO₂ sunt caracterizate cu o absorbție îmbunătățită a radiațiilor în intervalul ultraviolet și păstrează în același timp un raport bun în intervalul de radiații absorbit de materialul matricial.

Przemysław D. Gacia și colaboratorii [147] au efectuat sinteza la temperatură scăzută a nanostructurilor de oxid de cupru (CuO). Cercetătorii au demonstrat formarea la temperaturi scăzute a nanostructurilor CuO cu suprafață ridicată și au studiat efectul temperaturii asupra morfologiei nanostructurii CuO rezultate. În plus, au investigat influența morfologiei CuO asupra suprafeței specifice a diferitelor structuri obținute. Datorită structurii fine și a disponibilității sporite a locurilor de adsorbție a suprafeței, nanostructura CuO cu morfologie fibroasă a afișat o suprafață mare de 179 m²g⁻¹, o valoare mult mai mare decât nanostructurile CuO preparate prin alte metode. Studiile electrochimice au relevat că această nanostructura CuO prezintă un comportament pseudo-capacitiv cu o capacitate specifică de ca. 28,2Fg⁻¹ la o viteză de scanare de 5mVs⁻¹.

A. Lakshmanan și colaboratorii [152] au preparat nanoparticule de Zn/Cu/Al₂O₄ prin metoda de combustie asistată de microunde, pentru a analiza efectul conținutului de combustibil asupra activităților optice și antibacteriene neliniare ale acestor nanoparticule. În imaginile SEM, se pot observa ușoare diferențe morfologice în diferite dimensiuni aglomerate acoperite de particule mai mici datorate selecției de combustibil. În urma analizei spectroscopiei cu raze X de energie dispersivă (EDAX) s-a constatat conținutul de Zn, Cu, Al și O diferă cu raportul combustibil/oxidant. Mai mult, raportul atomic scade semnificativ odată cu creșterea raportului combustibil/oxidant.

Hung-Hua Sheu și colaboratorii [153] au studiat efectul vitezei de rotație a unui agitator electromagnetic asupra dimensiunii nanoparticulelor de granatul de ytriu-aluminiu (YAG) dopat cu neodim (Nd) în timpul co-precipitării. Nanoparticulele au fost sintetizate la diferite viteze de rotație ale agitatorului electromagnetic cu diferite concentrații de agent de precipitare și supuse la un tratament termic de calcinare la temperaturi diferite. Cercetătorii au descoperit că la o viteză de rotație de 400rpm a agitatorului electromagnetic, se pot obține particule de dimensiuni mici de aproximativ 300nm. Rezultatele indică, de asemenea, că precursorii sintetizați la 400rpm pot obține mai ușor o fază pură decât cei preparați la 200, respectiv 300rpm, ulterior fiind calcinați la temperaturi de la 800 la 1000°C. Mai mult, un sistem laser fabricat din

nanopulberi de Nd:YAG de înaltă calitate poate fi aplicat la fabricarea de dispozitive microelectromecanice.

Liu Faxian și colaboratorii [154] au obținut nanoparticule de argint prin sinteză asistată cu microunde și au urmărit îmbunătățirea suprafețelor destinate investigării acestora prin spectroscopia Raman („*Surface Enhancement Raman Scattering - SERS*”). Cercetătorii au descoperit că odată cu creșterea timpului de reacție, dimensiunea nanoparticulelor de argint crește. Intensitatea pentru îmbunătățirea suprafeței prin împrăștiere cu semnalele (SERS) Raman ar putea fi sporită prin nanoparticule de argint. Nanoparticulele de argint au reacționat timp de 15min la cel mai puternic semnal SERS. Dimensiunea și distribuția nanoparticulelor de argint joacă un rol foarte important în îmbunătățirea semnalului SERS. Această metodă poate deschide căi mai eficiente și mai convenabile pentru a face substrat SERS înalt activ.

Manabendra Chandra și colaboratorii [155] au raportat prima hiperpolarizabilitate a nanoparticulelor de cupru în medii organice cu și fără stabilizator. Nanoparticulele de cupru de dimensiuni de 9nm au fost preparate prin ablația laser a unei probe metalice de cupru, imersate în izopropanol atât în prezența cât și în absența polivinilpirolidonei (PVP). Aceștia au observat că utilizarea polivinilpirolidonei prezintă un rol semnificativ în îmbunătățirea primei capacități hiperpolarizante a nanoparticulelor metalelor nobile.

Prahlad K Baruah și colaboratorii [156] au obținut nanoparticule de Cu și Cu_xO sintetizate prin ablație laser pulsată a unei ținte de cupru imersată în apă distilată. Schimbarea albastră în vârf plasmonic și lărgirea lățimii de bandă indică o reducere a dimensiunii nanoparticulelor, fiind confirmate prin studiile TEM (microscopie electronică de transmisie). Aceste rezultate au fost explicate folosind efectul de închidere cuantică, precum și teoria Mie. Caracteristicile structurale ale nanoparticulelor, așa cum au relevat studiile SAED (difracție de electroni pe arie selectată) și Raman, sugerează că fazele mai oxidate ale nanoparticulelor de cupru sunt formate favorabil odată cu creșterea duratei ablației cu laser și a energiei laser. Astfel, s-a stabilit controlul simultan asupra dimensiunii, a SPR (Rezonanța plasmonică de suprafață) și a stării de oxidare a nanoparticulelor obținute prin variația duratei ablației laserului și a energiei laser.

Songlin Yang și colaboratorul său [157] au depus nanoparticule YBCO pe nanofoițe grafenice prin folosirea metodei MAPLE (evaporarea laser pulsată asistată de o matrice). Aceștia au folosit un laser Nd:YAG pulsat la 532nm pentru depunerea nanoparticulelor YBCO pe nanofoițele grafenice. Cercetătorii au descoperit că ajustând timpul de iradiere, pot controla cantitatea de nanoparticule YBCO depuse. Dimensiunea medie a nanoparticulelor YBCO scade atunci când timpul crește. Procesul MAPLE poate menține structurile și compoziția chimică a materialelor/moleculelor țintă fără a introduce reactivi chimici suplimentari.

P.V. Kazakevich și colaboratorii [158] au sintetizat nanoparticule în lichid prin ablație laser. Aceștia au constatat că metoda ablației cu laser în mediu lichid este o tehnică simplă și eficientă care permite generarea unor cantități mari de nanoparticule sub formă de suspensie într-un anumit lichid. Această tehnică are o anumită flexibilitate în controlul proprietăților nanoparticulelor prin alegerea adecvată atât a parametrilor laser, cât și a naturii lichidului. Ablația cu laser în mediu lichid este capabilă să producă nanoparticule fără niciun agent activ de suprafață sau contra-ioni, ceea ce este indispensabil pentru unele aplicații, de exemplu pentru cele medicale.

Takeshi Tsuji și colaboratorii [159] au preparat nanoparticule de argint prin ablație cu laser în soluții de polivinilpirolidonă. Au realizat ablația cu laser a plăcilor de argint în soluții PVP și iradierea cu laser secundar asupra coloidelor rezultate. Rezultatele au arătat că eficiența formării și stabilitatea nanoparticulelor obținute în soluții PVP au fost îmbunătățite în comparație cu cele obținute în apa pură. Cu toate acestea, scăderea dimensiunii atribuită protecției de către PVP a fost mai mică prin procesul de ablație cu laser decât prin procesul de iradiere cu laser secundar. Rezultatele observării imaginii procesului de ablație cu laser au sugerat că eficiența crescută a formării s-a datorat creșterii eficienței procesului de ablație secundară în soluției PVP. Dimensiunea particulelor a fost mai puțin afectată de PVP în procesul de ablație cu laser decât în procesul de iradiere cu laser secundar, deoarece formarea nanoparticulelor are loc în principal în balonul de cavitație.

M.A. Gondal și colaboratorii [160] au obținut nanoparticule de oxid de cupru produse prin metoda ablației laser pulsată și au studiat efectele mediului oxidant asupra compoziției, morfologiei și proprietăților optice ale acestora. Autorii au utilizat ablația laser pulsată în lichid

(PLAL) cu un laser de lungime de undă de 532nm, cu durată de impuls de 5ns, pentru a produce nanostructura oxidului de cupru și a efectelor mediilor oxidante (apă deionizată și peroxid de hidrogen) asupra compoziției, morfologiei și proprietăților optice ale produsului. Studiile XRD și TEM indică faptul că, în absența peroxidului de hidrogen, materialul produs este în două faze (Cu/Cu₂O) cu structura nanoparticulelor sferice, în timp ce în prezența peroxidului de hidrogen în mediul lichid, materialul produs a evidențiat alte două faze (Cu/CuO) cu structură asemănătoare nanotijelor. Studiile optice au evidențiat o schimbare considerabilă de culoare roșie (3,34-2,5eV) în energia golului de bandă în cazul peroxidului de hidrogen în mediu lichid în sinteza PLAL comparativ cu cea în absența acestuia. De asemenea, materialul produs în prezența peroxidului de hidrogen în mediul lichid a prezentat o intensitate de fotoluminescență redusă care indică o viteză redusă de recombinație a golurilor cu electroni. Schimbarea roșie a energiei de bandă a benzii și viteza redusă de recombinație a electronilor fac ca materialul produs să fie un fotocatalizator ideal pentru recoltarea radiațiilor solare pentru diverse aplicații. Cele mai relevante semnale pe spectrul FTIR pentru eșantioane sunt benzile de absorbție din regiunea cuprinsă între 450 și 700cm⁻¹, acestea sunt benzile caracteristice ale legăturilor de oxigen cu cupru. Abordarea raportată privind ablația laser pentru sinteza nanoparticulelor Cu₂O și CuO are avantajul de a fi o metodă curată care asigură controlul proprietăților particulelor obținute.

Jiixin Yua și colaboratorii [161] au studiat controlul mărimii nanoparticulelor prin metoda ablației laser cu impulsuri multiple. Cercetătorii au observat că după extinderea timpului de ablație de la 1h la 16h, deși vârful SPR (rezonanța plasmonică de suprafață) este ușor schimbat spre albastru, raportul A450/ASPR este scăzut, ceea ce este atribuit unei creșteri a mărimii medii a nanoparticulelor. Acest rezultat contrazice cercetările anterioare, în care ablația cu un timp mai lung a dus la descompunerea nanoparticulelor fabricate. Autorii au obținut nanoparticule prin ablația cu un singur impuls, cu dimensiuni medii mult mai mari (adică >100nm). S-a mai observat că datorită dimensiunilor relativ mari, nanoparticulele fabricate au cunoscut, de asemenea, o precipitare lentă pe parcursul a câtorva luni.

M. Saito și colaboratorii [163] au fabricat nanoparticule de cupru prin metoda ablației cu laser în polisiloxan. Cercetătorii au folosit uleiul de polisiloxan pentru a evita oxidarea și agregarea nanoparticulelor de Cu. Analiza TEM a relevat faptul că particulele de Cu obținute în ulei au dimensiuni cuprinse între 2nm și 20nm. Atât dimensiunea particulelor, cât și eficiența producției s-au schimbat în special în funcție de tipul de ulei.

A.A. Menazea [164] a utilizat metoda ablației cu laser pentru a sintetiza un compus format din oxidul de polietilenă, polivinilpirolidonă și nanoparticule de oxid de cupru. Scanările FE-SEM arată o schimbare clară a morfologiei probelor preparate care confirmă doparea CuO NP-urilor la suprafață. PEO/PVP/CuO NPs preparate au fost studiate prin XRD, UV-vis, PL, SEM și conductivitate AC. XRD și SEM confirmă complexarea dintre CuONP și matricea PEO/ PVP. Apariția vârfului de absorbție caracteristic la 275nm în spectrul UV-vis a fost atribuită rezonanței plasmonice de suprafață (SPR) a CuONP. Valorile intervalului de bandă optică directă și indirectă arată o scădere după cuplarea matricei PEO/PVP de către CuONP. Analiza PL a confirmat că existența nanoparticulelor CuO reordonează în mod cuprinzător sistemul n-electron delocalizat al matricei de amestec PEO/PVP. Valorile conductivității AC (curent alternativ) sunt crescute odată cu creșterea timpului de ablație cu laser.

Zaydoon T. Mohammed Noori și colaboratorii [165] au fabricat nanoparticule de Cu₂O prin ablație cu laser în lichid, metoda de fază (PLALP). Metoda prin ablație cu laser s-a dovedit ca fiind una dintre cele mai eficiente metode fizice pentru obținerea nanopulberilor de oxid de cupru. Folosind această metodă, autorii au observat că vârful de absorbție al coloidelor de nanocupru sintetizate în lichid este situat la 588nm. Emisia de rezonanță plasmonică a arătat culoarea verde. Atât mărimea particulelor cât și distribuția lor au prezentat particule obținute în dimensiuni diferite cuprinse între 100 și 350nm având o valoare a benzii interzise de 2.3eV.

Paul N. Barnes și colaboratorii săi [166] au obținut nanoparticule YBCO prin metoda depunerii pulsată cu laser (PLD). Aceștia au demonstrat că este posibilă sintetizarea nanoparticulelor din YBCO prin PLD. Schimbarea principală a fost presiunea de fundal a oxigenului și energia laserului. Nanoparticulele YBCO sunt formate numai în condiții de presiune înaltă a atmosferei de oxigen cu un laser cu fluentă scăzută, ansamblu ce asigură o expunere vizibilă redusă.

Inayah Mumpuni Budiati și colaboratorii [167], au studiat efectul solventului în sinteza coloidală a nanoparticulelor de cupru prin metoda ablației cu impulsuri. Aceștia au constatat că variația soluției de apă distilată, PVP 0,5mM, 5mM și 10mM a obținut cel mai stabil coloid la o concentrație de 5mM. Pe baza rezultatelor testului UV-Vis în spectrul de 292nm – 306nm, se observă prezența CuNP, dar are un vârf diferit de adsorbție. Rezultatele analizei XRD arată prezența vârfurilor de difracție, nanoparticulele produse în acest studiu conțin compuși CuO.

Rajesh Rawat și colaboratorii [169] au studiat efectul solvenților asupra morfologiei și stabilității nanoparticulelor de Cu/CuO sintetizate prin ablația cu laser de înaltă fluentă. Aceștia au folosit metoda ablației pulsată cu laser cu 1064nm și o fluentă laser înaltă de 40 J/Cm² (ce funcționează pentru o durată a pulsului de 8ns). Caracterizarea optică a eșantionului a arătat prezența oxizilor în toate cazurile. La observarea eșantionului pe o durată mai lungă, autorii au văzut efectul polarității și constantei dielectrice a solvenților. Cristalinitatea nanoparticulelor a fost confirmată prin analizele HRTEM, SAED și XRD.

Cele de mai sus reprezintă, probabil, cele mai importante demersuri făcute de oamenii de știință în căutarea unor soluții noi pentru probleme vechi: materiale ieftine, materiale cu proprietăți controlabile, materiale cu proprietăți extraordinare (rezistență mecanică, rezistență termică), materiale cu raport calitate /preț foarte mare. Nu în ultimul rând – materiale care să reducă impactul acestora și al industriilor în care sunt aplicate asupra mediului.

Concluzii

- eforturile de a dezvolta materiale polimerice nanostructurate au atras o mare atenție datorită importanței din ce în ce mai mari a acestor materiale în industrii ingineresti precum industria aerospațială, industria alimentară sau aplicațiile biomedicale;
- rapoarte recente și extinse privind dezvoltarea metodelor de preparare ce pot conduce la obținerea de diferite materiale polimerice nanostructurate, inclusiv micelă, obținerea de nanoparticule, nanocapsule, nanogeluri, nanofibre, dendrimeri și nanocompozite, au fost prezentate pentru a oferi o imagine a complexității domeniului și a diversității metodelor de abordare;
- proprietățile interne ale materialelor, cum ar fi solubilitatea, interacțiunile dintre polimer și încărcătura utilă, flexibilitatea lanțului polimerului, încărcarea de suprafață, stereochimia, chimia suprafeței, masa moleculară și capacitatea de cristalizare etc., trebuie luate în considerare pentru alegerea metodei de preparare adecvate și pentru prelucrarea adecvată;
- designul amestecurilor de polimeri constituie o alternativă interesantă pentru obținerea suprafețelor micro și nanostructurate;
- costul este rezonabil și nu conține proceduri consumatoare de timp;
- două aspecte principale trebuie luate în considerare la pregătirea amestecurilor multistructurate: interfațele implicate și morfologia care trebuie obținută;
- controlul acestor două aspecte depinde în continuare de parametrii materialelor implicate în compoziția amestecului, de tensiunea interfacială sau de raportul de vâscozitate și de condițiile de procesare legate de temperatura, timpul sau intensitatea amestecării etc.;
- până în prezent majoritatea studiilor privind amestecurile de polimeri au fost legate de controlul proprietăților fizice și chimice, proprietăților lor de barieră sau a conductivității electrice;
- din datele prezentate, reiese că asigurând un control riguros al nanostructurării polimerilor și/sau adăugând nanoparticule în matricele polimerice se pot obține îmbunătățiri ale proprietăților structurale și funcționale într-un număr semnificativ de sisteme polimerice ca un răspuns asupra cerințelor continue din sectoarele industriale avansate;
- disponibilitatea de noi nanoparticule cu proprietăți extraordinare (adică nanotuburi de carbon, grafen, dar și nanoargilă, nanoceluloză, metale și ceramică) determină posibilități noi și interesante pentru o continuă extindere a aplicațiilor polimerilor și, pe cale de consecință, la extinderea piețelor acestor materiale.

2. Obiectivele cercetării

Analizând literatura de specialitate am observat că nanostructurile polimerice complexe suscită un interes deosebit datorită proprietăților fizico-chimice reglabile, cum ar fi: activitatea catalitică, sensibilitatea ridicată, conductivitatea electrică și termică, proprietăți de împrăștiere. În prezent, obținerea unei nanostructurări a unei matrice polimerice reprezintă o provocare fundamentală pentru domeniul științei materialelor polimerice și cel al nanotehnologiei.

Cercetătorii au folosit diferite metode pentru a obține materialele polimerice nanostructurate. Cele mai utilizate metode sunt: metoda gelurilor, metoda electrospinning, metoda prin sinteza șabloanelor, metoda prin separarea fazelor, auto-asamblarea, metoda *de jos în sus* și metoda *de sus în jos* etc.

Obiectivul principal al acestui studiu este acela de a efectua o investigație privind posibilitatea nanostructurării unui sistem epoxidic (Epiphen RE 4020/DE 4020) prin obținerea directă în matrice a unor structuri de oxizi complecși anorganici pornind de la săruri ale unor metale și utilizând, ca solvent, 1 metil- 2 pirolidinona (NMP).

Obținerea rezultatelor scontate trebuie investigată și, în egală măsură, este necesară o analiză a rezultatelor experimentale referitoare la proprietățile materialelor obținute deoarece este posibil ca atingerea obiectivului să conducă la o depreciere a proprietăților cunoscute ale rășinilor epoxidice. Pentru studiul prezentat în această lucrare au fost definite două obiective:

1. Testarea ipotezei obținerii unor nanostructuri (oxizi metalici complecși) prin eventuale reacții chimice locale desfășurate în volumul rășinii epoxidice și efectul acestor nanostructuri asupra proprietăților mecanice ale materialelor polimerice.

2. Formarea de nanostructuri de YBCO în rășina epoxidică prin stimularea desfășurării reacțiilor chimice locale în rășina epoxidică și efectul formării acestora asupra proprietăților mecanice ale materialelor polimerice obținute.

Pentru primul obiectiv au fost definite următoarele obiective parțiale:

- stabilirea condițiilor optime de solvatare pentru fiecare tip de sare metalică;
- stabilirea strategiei de distribuire uniformă a soluției sării metalice în rășina epoxidică;
- stabilirea modului de amestecare a amestecurilor de rășină epoxidică cu soluții ale sărurilor metalice pentru a asigura eventuala interacțiune chimică;
- stabilirea manierei de turnare și a formei matriței pentru a asigura necesarul de epruvete impus de realizarea caracterizării materialelor formate;
- formarea materialelor martor;
- formarea compozitelor epoxidice modificate cu solventul NMP;
- formarea compozitelor epoxidice modificate cu săruri anorganice;
- analiza influenței câmpului magnetic extern aplicat pe durata polimerizării asupra proprietăților materialelor formate;
- analiza proprietăților mecanice ale materialelor formate;
- caracterizarea electrică a materialelor formate;
- caracterizarea termică a materialelor formate;
- analiza Raman a materialelor;
- analiza SEM a materialelor.

Având în vedere faptul că primul obiectiv a fost un obiectiv de investigație, cel de-al doilea obiectiv are în definiție o serie de concluzii care țin de realizarea primului obiectiv.

- stabilirea strategiei de solvatare a sărurilor anorganice în NMP;
- stabilirea strategiei de stabilizare a soluțiilor sărurilor anorganice în NMP;
- stabilirea strategiilor de amestec între soluțiile sărurilor anorganice și rășina epoxidică;
- testarea ipotezelor privind favorizarea reacțiilor chimice dorite pentru obținerea oxidului metalic complex – iradiere IR, iradiere albastru, electroliză în câmp electric alternativ;
- formarea materialelor;
- analiza unor proprietăți mecanice ale materialelor obținute;
- analiza calorimetrică a materialelor formate;
- analiza Raman a materialelor formate;
- analiza SEM a materialelor formate.

Mihaela-Claudia Gorovei

În scopul validării sau invalidării ipotezelor de lucru este necesară o investigație experimentală a materialelor formate (așa după cum se poate observa în urma analizei obiectivelor parțiale definite la ce e două obiective fundamentale) și, pentru aceasta, au fost vizate următoarele obiective:

- realizarea epruvetelor necesare efectuării tuturor testelor;
- stabilirea numărului optim de teste pentru fiecare proprietate analizată;
- realizarea unor matrițe speciale (pentru studiul conductivității electrice și pentru studiul efectului prezenței câmpului magnetostatic extern asupra proprietăților materialelor);
- analiza SEM a materialelor obținute pentru identificarea unor eventuale nanostructuri formate;
- analiza Raman a materialelor formate pentru identificarea unor legături chimice specifice pentru nanostructuri (oxizi metalici);
- analiza calorimetrică a materialelor formate – cu stabilirea strategiei de analiză și a domeniilor termice de interes și, mai ales, identificarea pierderilor de substanță;
- analiza tremomecanică a materialelor formate – cu stabilirea strategiei de analiză și a domeniilor termice de interes;
- analiza conductivității electrice a materialelor formate utilizând metoda rezistenței de izolație;
- analiza proprietăților mecanice – teste de tracțiune – pentru materialele formate;
- interpretarea rezultatelor obținute;
- stabilirea concluziilor și a strategiei de urmat pentru rafinarea procedurii.

3. Rășină epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP

Primul obiectiv al studiului a fost constituit din încercarea de a obține nanostructuri de oxizi metalici direct în volumul polimerului (rășină epoxidică) bazat pe metoda gelurilor, binecunoscută pentru obținerea nanostructurilor (fie în varianta gelurilor citrate, fie în varianta gelurilor oxalice). Cele două metode citate au fost deja folosite la CCDCOMT, cu rezultate promițătoare. Ceea ce este semnificativ este faptul că utilizarea acidului citric, respectiv a acidului oxalic, comportă o dublă valență: pe de o parte asigură formarea gelurilor (din soluțiile sărurilor metalice) și, pe de altă parte, asigură o descărcare importantă de energie la momentul combustiei asigurând necesarul pentru interacțiunile care conduc la formarea oxizilor metalici complecși.

Studiile anterioare realizate la CCDCOMT au arătat [171] că anumite săruri pot fi solubilizate în solvenți comerciali, soluții amestecate în RE4020, proces urmat de îndepărtarea solventului prin vaporizare și, deci, de păstrarea ionilor metalici sau a ionilor dicromat în amestecul organic care constituie baza sistemului epoxidic.

De asemenea, studii anterioare dezvoltate la CCDCOMT [172], au arătat că rășinile pot fi modificate prin utilizarea unor solvenți organici: NMP, 1-4 dioxan, N,N dimetilformamidă etc. Studiul citat analizează și amestecurile epoxidice cu soluție de polisulfonă în NMP cu efecte asupra proprietăților materialelor obținute prin amestecul unei rășini epoxidice cu cantități precizate de soluții (polisulfonă, NMP).

3.1. Materiale utilizate

3.1.1. Rășina epoxidică

Formarea materialelor polimerice a fost realizată prin utilizarea sistemului epoxidic EPIPHEN compus din rășină RE4020 (bisfenol A) și întăritorul DE4020 (amină alifatică modificată). Acest amestec epoxidic polimerizează la temperatura camerei, prezintă rezistență ridicată la coroziune, aderență ridicată cu majoritatea tipurilor de agenți imersați pentru formarea compozitelor (pulberi, bile, fibre). Printre proprietățile acestui sistem epoxidic se regăsesc și rezistența mecanică ridicată, stabilitatea dimensională înaltă, proprietăți dielectrice.

3.1.2. Solventul 1-Metil-2-Pirolidonă

N-metil-2-pirolidona (NMP) este un solvent incolor, cu o temperatură de fierbere de 202°C și cu o viscozitate scăzută. NMP este cunoscut pentru toxicitatea redusă și puterea de solvatare, acesta este un lichid cu natură polară și are potențial de utilizare în procesul de separare a substanțelor polare de substanțele nepolare. Este un solvent util în majoritatea domeniilor științifice, în principal datorită avantajelor sale în ceea ce privește stabilitatea la temperatura ambiantă, volatilitatea scăzută, inflamabilitatea scăzută și utilizarea industrială în domeniul polimerizării, prelucrării petrochimice, acoperirii suprafețelor și industriei materialelor plastice [173], [174].

Utilizări ale NMP includ: prelucrarea petrochimică (acetilenă, butadienă, ulei lubrifiant), sinteza polimerilor (polietersulfone, poliimide, poliaramide), solvent (pentru rășini, vopsele, adezivi, agenți de curățare) și fabricarea bateriilor grafen și litiu-ion [181].

3.1.3. Polivinilpirolidonă

Polivinilpirolidona (PVP) este un homopolimer reticulat (format prin polimerizarea unui singur monomer) de vinilpirolidonă pură. [182]. PVP prezintă o polaritate înaltă, fiind acceptor de protoni și este amfifilă [183].

Polivinilpirolidona este solubilă în apă și în alți solvenți polari, insolubilă în esteri, eteri, cetone și hidrocarburi. Valorile K atribuite diferitelor grade de PVP reprezintă o funcție a gradului de polimerizare, a masei moleculare medii și a viscozității intrinseci. Aceasta prezintă un grad ridicat de compatibilitate atât în peliculă, cât și în formă de soluție, cu rășini naturale și sintetice, majoritatea sărurilor anorganice și multe alte substanțe chimice [185], [186].

Polivinilpirolidona este un ingredient versatil utilizat în industria farmaceutică, cosmetică, în producția industrială, în aplicații biomedicale ca înlocuitor de plasmă, ca lianți în comprimate farmaceutice, în hidrogelurile pentru pansamente pentru plăgi și dezinfectanți [187]–[189].

3.2. Pregătirea materialelor

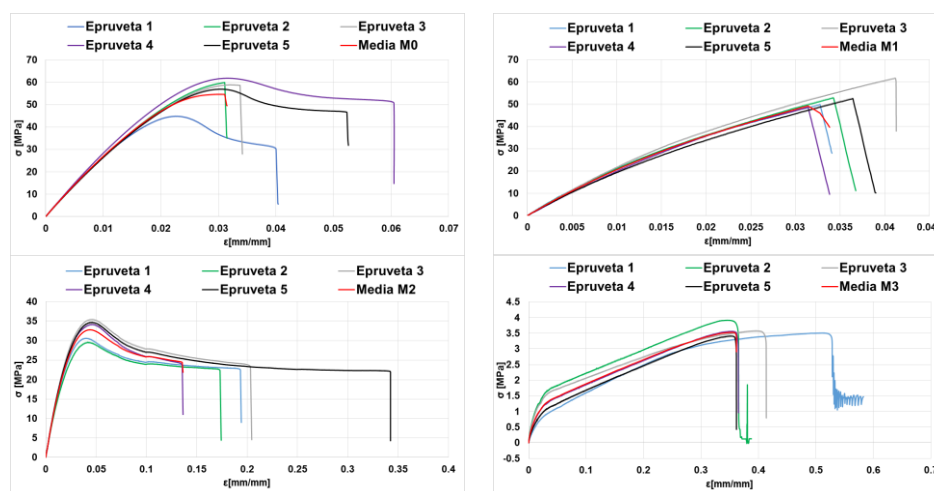
În *prima etapă* a cercetării s-a efectuat un studiu pentru determinarea efectului prezenței solventului și a polimerului termoplastic în interiorul matricei epoxidice. Patru materiale au fost formate pentru acest studiu. Ca matrițe au fost utilizate tuburi cilindrice de polipropilenă cu diametrul de 8mm și o lungime 220mm. Materialul de referință a fost compus din rășină epoxidică RE4020 și întăritor DE4020 cu raportul indicat de producător, 100:30. Celelalte trei materiale au fost formate folosind același sistem epoxidic RE4020-DE4020, care a fost modificat prin adăugarea de concentrații diferite de pulbere de polivinilpirolidonă și solvent 1-metil-2-pirolidinonă (NMP). Concentrația de PVP în soluția NMP este aceeași pentru toate materialele (1g/9ml), dar la nivelul materialului final, rășina epoxidică este diluată prin prezența de 5%, 10% sau 15% a soluției menționate PVP/NMP.

3.3. Rășina epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP

În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatele experimentale obținute la analiza materialelor obținute prin modificarea rășinii epoxidice cu soluție PVP/NMP. Astfel, materialul de referință (rășina epoxidică) este notat M0 și epruvetele au fost formate așa cum a fost descris anterior utilizând amestecul standard recomandat de producătorul sistemului epoxidic Epiphen RE4020 – DE4020, adică 100:30 (părți volumice – în cazul prezentat cm^3). Pentru acest material, ca și pentru cele modificate, au fost formate câte 15 epruvete cilindrice. Pentru obținerea materialelor modificate din cantitatea totală de rășină epoxidică a fost scăzut volumul soluției PVP/NMP (9ml, 18ml și, respectiv, 27ml) reducând corespunzător volumele de RE4020 (rășină) și DE4020 (întăritor) materialele formate sunt prezentate ca M1 (concentrația soluției PVP/NMP în rășină fiind 5%), M2 (10%) și, respectiv, M3 (15% soluție PVP/NMP în rășina epoxidică).

3.3.1. Proprietăți mecanice ale rășinii epoxidice modificate cu soluție PVP/NMP

În figura 1 sunt prezentate rezultatele pentru câte cinci epruvete din fiecare material. Comportamentul observat al materialelor este unul de tip rupere fragilă pentru M0 și pentru M1 (deși se poate observa cu ușurință că pantele sunt diferite), rupere ductilă pentru materialul M2 la care a fost observată și gătuirea epruvetelor în zona de angajare și fracturarea epruvetelor la nivelul gătuirii, adică un comportament asemănător polimerilor termoplastici. Pentru materialul M3 (foarte moale) au fost observate alungiri foarte mari ale epruvetelor.



Figură 1. Curbele σ/ϵ pentru cele patru materiale analizate

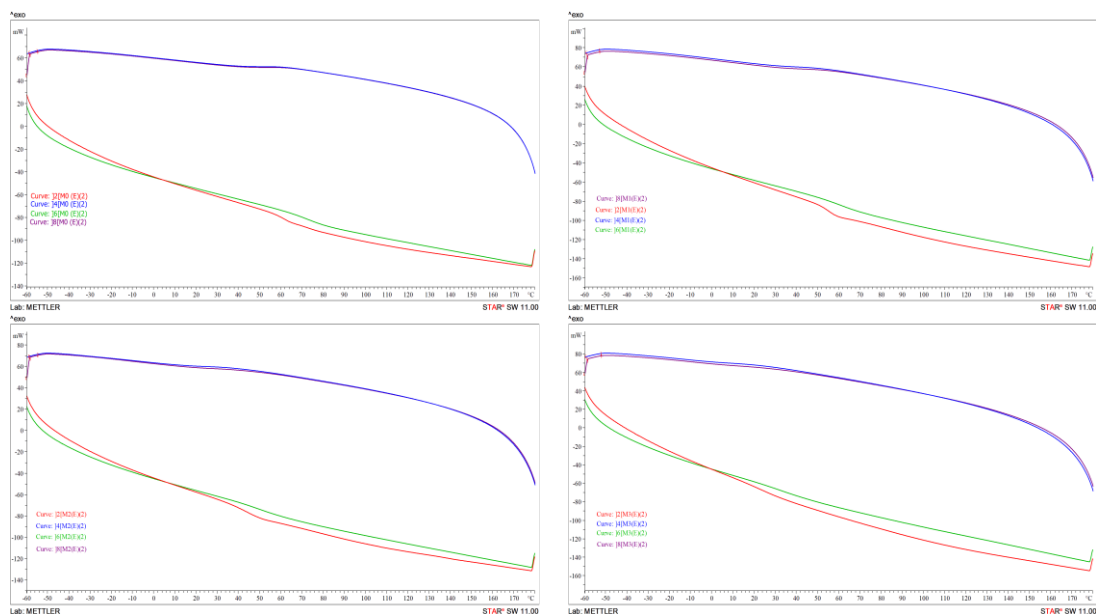
Concluzii

- modificarea rășinii epoxidice cu soluția PVP/NMP (în trei concentrații diferite) modifică semnificativ comportamentul mecanic al materialelor;

3.3.2. Analiza termică a rășinii epoxidice modificată cu soluție PVP/NMP.

În figura 5 sunt prezentate segmentele de interes ale testelor termice realizate pe materialele obținute prin modificarea rășinii epoxidice cu soluție PVP/NMP – este vorba de segmentele de

încălzire și segmentele de răcire, nefiind prezentate răcirea inițială până la -60°C și nici etapele în care valoarea temperaturii probei nu se modifică.



Figură 5. Etapele de interes ale analizei termice pentru materialele M0-M3

În figura 8 sunt redată curbele de variație cu temperatura ale căldurii specifice pentru materialele analizate. Se poate observa, în fiecare caz în parte, o ușoară creștere a valorilor determinate pe a doua răcire (chiar și în cazul rășinii epoxidice nemodificate M0) în cazul valorilor scăzute ale temperaturii și o reducere în cazul valorilor ridicate ale temperaturii. Se observă, de asemenea, că odată cu creșterea ponderii soluției PVP/NMP în matricea epoxidică această tranziție se deplasează spre stânga.

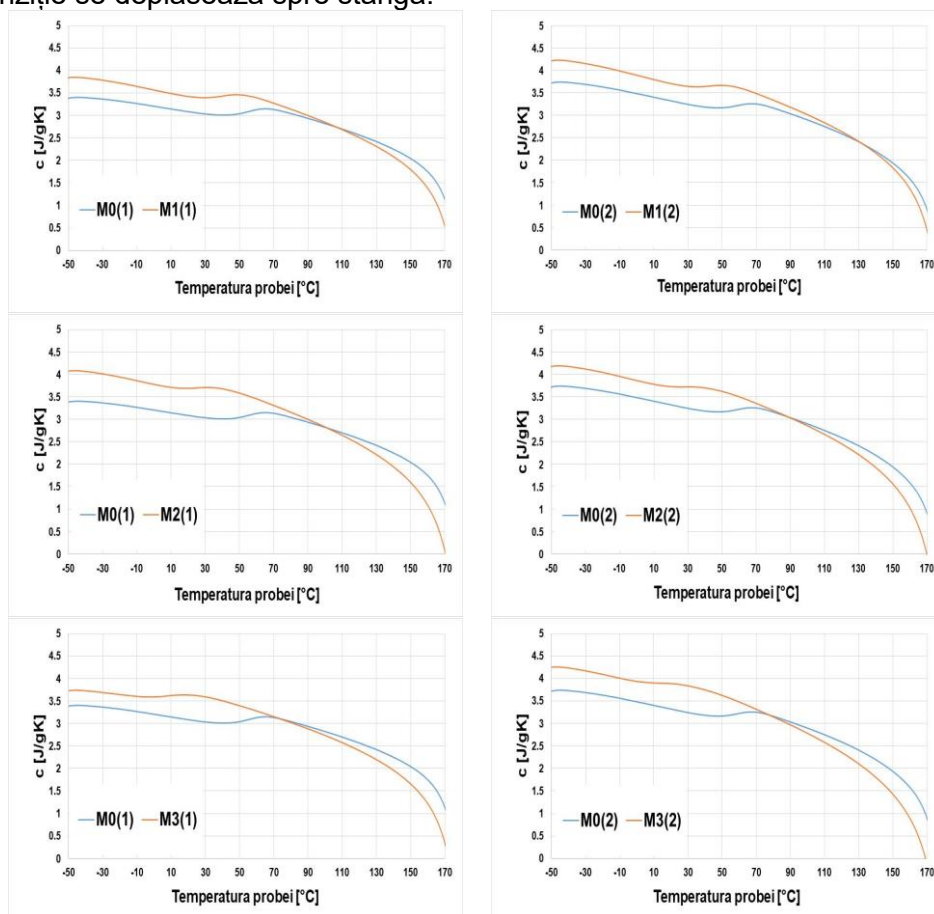


Figura 8. Curbele de variație ale căldurii specifice cu temperatura

Concluzii

- prezența soluției PVP/NMP în matricea epoxidică determină o deplasare către valori scăzute ale temperaturii a valorii temperaturii de tranziție sticloasă;
- pierderile de substanță constatate în timpul testării sunt mai mari în timpul primului ciclu, pe al doilea ciclu acestea se înjumătățesc;
- pierderile de substanță pot fi asociate agenților organici folosiți ca agenți de modificare (PVP și NMP) deși se poate constata că și în cazul rășinii epoxidice există pierderi de masă în al doilea ciclu de testare;

3.3.3. Analiza termomecanică a rășinii epoxidice modificată cu soluție PVP/NMP

În reprezentările de mai jos, toate curbele pornesc din 0 (zero) deoarece, pentru a putea asigura media celor trei determinări, a fost preferată varianta reetalonării (pentru a evita medierea unor curbe care nu au aceeași origine). Materialul M1 prezintă o valoare a coeficientului de dilatare liniară mai mică decât valoarea aceluiași parametru determinată pentru rășina epoxidică – M0.

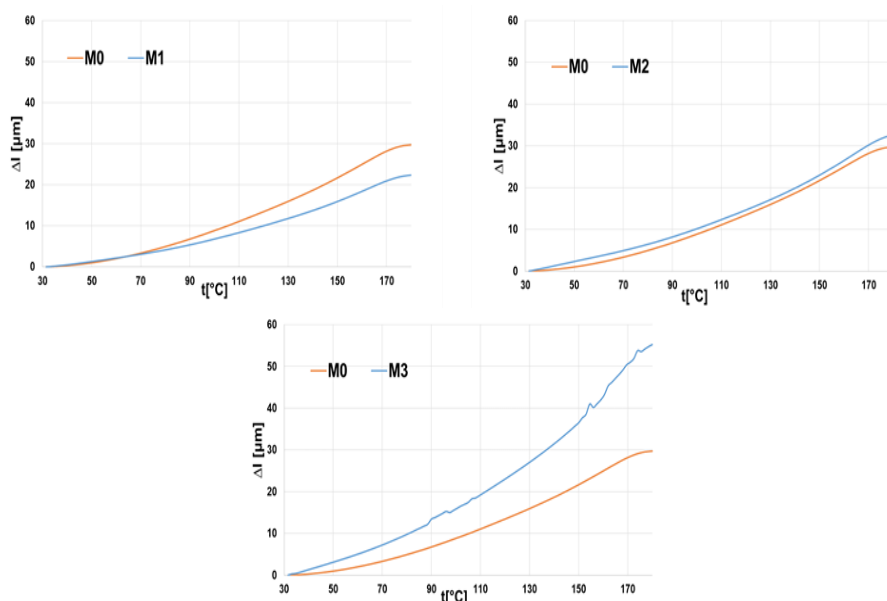


Figura 9. Creșterea grosimii materialului funcție de valoarea temperaturii

Concluzii

- materialul M1 pare a fi mai stabil decât materialul de referință (rășina epoxidică nemodificată);
- materialul M2 are un comportament asemănător celui al materialului de referință (profilul curbei) și chiar și valorile coeficientului de dilatare liniară sunt apropiate;
- materialul M3 este foarte moale și se dovedește a fi relativ instabil.

3.3.5. Spectrofotometria Raman pentru rășina epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP

În figura 13 sunt prezentate spectrele Raman ale rășinii epoxidice modificate cu concentrații diferite de PVP/NMP.

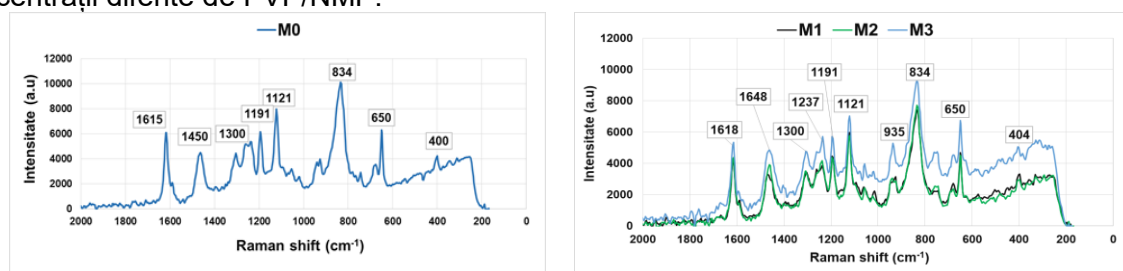


Figura 13. Spectrele Raman ale materialelor modificate (comparație cu M0)

Concluzii

- nu sunt observate modificări esențiale ale profilului spectrului Raman al rășinii epoxidice (în special datorate concentrației reduse a agentului de modificare, soluția PVP/NMP).

4. Rășină epoxidică modificată cu agenți anorganici solvatați în PVP/NMP

Materialul cunoscut sub denumirea (acronimul) YBCO este un material ceramic (oxid complex) care prezintă superconductivitate electrică la temperaturi relativ înalte dar alegerea a fost determinată de faptul că stim că poate fi format. Pe baza modelului acestui material – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ – prin analogie am testat și obținerea unui compus $\text{Zr}_x\text{Ba}_y\text{Ag}_z\text{O}_t$. Pentru aceasta, și pe baza rezultatelor obținute la CCDCOMT, am stabilit o strategie bazată pe utilizarea clorurilor metalelor și o strategie bazată pe utilizarea azotaților metalelor. Spre deosebire de studiul [178], de această dată, solventul urma să rămână în polimer după polimerizarea acestuia fiind cunoscute efectele prezenței acestuia din studiul [179]. În cele ce urmează, materialele modificate cu agenți anorganici care ar putea conduce la obținerea YBCO sunt notat cu B în timp ce celelalte sunt notate cu A.

4.1. Materiale folosite

Sărurile anorganice utilizate pentru efectuarea studiului au fost achiziționate de la *Sigma-Aldrich*, la fel solventul și polivinil pirolidona cu sprijinul *Project 12 P01 024 21 (C11) /31.08.2012 (code SMIS 50414)*. Rășina epoxidică utilizată este cea pe care au fost realizate cele mai multe studii la CCDCOMT – sistemul Epiphen RE4020 – DE4020 (*Resoltech SAS*). Testele de solubilitate, realizate înainte de a demara formarea materialelor, au arătat că azotații sunt mai solubili decât clorurile acelorași metale în NMP astfel că decizia a fost aceea de a utiliza azotații pentru formarea materialelor modificate cu agenți anorganici și organici.

4.1.1. Azotatul de cupru

Azotatul de cupru se regăsește și sub denumirea de nitrat de cupru sau azotat cupric. Acesta este o sare anorganică de culoare albastră, formula chimică fiind $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Se obține prin descompunerea mineralelor din cupru. Nitratul de cupru se prezintă sub patru forme: anhidră, nonahidrată, trihidrată și hexahidrată

4.1.2. Azotatul de ytriu

Nitratul de ytriu este un compus anorganic sub formă de cristal sau pulbere. Nitratul de ytriu se dizolvă rapid în majoritatea solvenților. Acest compus este folosit ca reactiv de laborator, dar și pentru obținerea componentelor electrice sau a materialelor supraconductoare, fiind compatibil cu majoritatea nitraților și având pH-ul mai scăzut (acid).

4.1.3. Azotatul de bariu

Azotatul de bariu ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) se prezintă sub formă de pulbere cristalină incoloră. Această substanță poate fi utilizată pentru a produce alți compuși de bariu (clorura de bariu (BaCl_2) și hidroxidul de bariu ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), dar și pentru producerea focurilor de artificii, fabricarea produselor din sticlă de înaltă calitate cu coeficient de dilatare termică liniară mic, producerea de gloanțe, regulatoare de pH, fabricarea de: produse chimice, produse minerale și produse de tratare a apei.

4.1.4. Oxinitrat de zirconiu

Oxinitratul de zirconiu este substanță de culoare albă. Acesta este utilizat pentru a prepara suporturi catalizatoare de oxid mixt $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, este folosit pentru fabricarea bateriilor. Formula chimică a acestuia este $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Poate fi folosit ca precursor de zirconiu la prepararea filmelor subțiri feroelectrice, ceria/zirconia nanocristalină dopată cu siliciu și alumină ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$).

4.1.5. Azotatul de argint

Azotatul de argint este o substanță chimică anorganică cu formula chimică AgNO_3 . Nitratul de argint este un solid cristalin incolor sau alb care devine negru dacă este expus la lumină sau la materiale organice. Acesta este adesea folosit ca precursor al altor compuși care conțin argint. Nitratul de argint este un compus chimic caustic, este utilizat ca antiseptic, ca agent cauterizant sau în prepararea industrială a altor săruri de argint, și ca reactiv în chimia analitică.

4.2. Formarea materialelor

Proiectarea cercetării a continuat pe mai multe direcții: în primul rând stabilirea numărului de epruvete necesare testelor. Analiza rezultatelor obținute în prima etapă a confirmat faptul că folosirea matrițelor cilindrice este comodă și ieftină sub rezerva – deja amintită la capitolul anterior – că fiecare epruvetă reprezintă de fapt un alt material (datorită variației condițiilor de formare adică datorită modificării vâscozității amestecului prepolimeric). O altă problemă legată de proiectarea cercetării a fost aceea legată de strategia optimă pentru realizarea amestecurilor dintre rășina epoxidică și soluțiile sărurilor metalice.

În acest sens au fost stabilite două strategii – în prima dintre ele volume egale din cele trei soluții ale sărurilor care ar putea conduce la YBCO (B) sau ZBAO (A) – unde acronimul ZBAO este construit asemenea lui YBCO fără a exista în literatură dar care poate oferi o imagine mai bună asupra demersurilor efectuate – sunt amestecate împreună timp de 24 de ore după care amestecul format este amestecat cu rășina epoxidică timp de încă 24 de ore. După adăugarea cantității necesare de întăritor, urmată de o mixare de 15 minute, amestecul este turnat în matrițe. În tabelul 6 materialele obținute în acest mod sunt notate B(g)Y sau A(g)Y, unde Y poate lua valorile 3, 6 sau 9 iar g înseamnă amestec global A doua strategie a fost aceea de a amesteca volumele necesare de soluții ale sărurilor metalice în părți egale de rășină. Cantitatea de rășină necesară pentru obținerea numărului de epruvete proiectat a fost împărțită în trei volume egale. Amestecurile de soluție și rășină au fost mixate timp de 24 de ore după care amestecurile parțiale au fost mixate împreună pentru alte 24 de ore. Astfel, în final, după 24 de ore pentru fiecare dintre cele două strategii au fost obținute cantitățile necesare de amestecuri conținând aceleași componente în aceleași concentrații. Materialele obținute în această strategie vor fi notate în cele ce urmează cu B(s) respectiv, A(s).

În tabelul 1 nu au fost menționate materialele B(x)9 și A(x)9. Acestea au fost formate, scoase din matrițe și tratate termic dar, în mod inexplicabil, au dispărut din laborator înainte de a putea fi caracterizate. Pierderea lor nu este foarte importantă deoarece știm deja că din punct de vedere mecanic proprietățile lor sunt foarte slabe. Fiecare dintre materialele formate are un corespondent în materialele formate în etapa anterioară A(x)3 și B(x)3 corespund lui M1, A(x)6 și B(x)6 corespund lui M2 și, în sfârșit, A(x)9 și B(x)9 ar fi corespuns lui M3.

Tot la formarea acestor materiale a fost încercată și obținerea unor epruvete care să permită determinarea mai facilă a conductivității electrice a materialelor formate. În acest sens au fost construite matrițe în care au fost plasați pini metalici. După polimerizare acești pini rămân în epruvete asigurând contactul perfect cu materialul obținut

Tabelul 1 Materialele utilizate pentru formarea nanostructurilor polimerice

Cod probă	Rășină RE4020 [ml]	Întăritor DE4020 [ml]	Cu (NO ₃) ₂ +PVP/NMP P [ml]	Y(NO ₃) ₃ +PVP/NMP MP [ml]	Ag(NO ₃) +PVP/NMP P [ml]	N ₂ O ₇ Zr +PVP/NMP [ml]	Ba(NO ₃) ₂ +PVP/NMP MP [ml]
B(x)3	131,53	39,47	3	3	-	-	3
B(x)6	121,5	40,5	6	6	-	-	6
A(x)3	131,53	39,47			3	3	3
A(x)6	121,5	40,5			6	6	6
M0	135	45	-	-	-	-	-

În plus, bazat pe ipoteza că prezența unui câmp magnetic ar putea influența proprietățile finale ale materialelor, a fost proiectată și o tehnică de a aplica un câmp magnetostatic pe durata polimerizării materialului în matriță. Astfel, prima încercare a fost aceea de a închide cele două capete ale matriței cu dopuri realizate din magneți (magneți pastilă cu diametrul de 8mm sau 9 mm). Aceștia pot fi grupați astfel încât să se obțină dopuri cu înălțimea dorită având în vedere că grosimea fiecăruia dintre ei este de 1mm. Demersul părea promițător dar eforturile de a controla introducerea dopurilor au demonstrat faptul că este aproape imposibilă păstrarea geometriei dopului la închiderea matriței. De aceea această modalitate a fost înlocuită cu aplicarea unor magneți inelari pe exteriorul matrițelor – figura 14 (dreapta). Din analizele efectuate nu am reușit să identificăm vreun efect al prezenței câmpului magnetic.



Figura 14. Epruvetă cu pini (pentru determinarea rezistenței electrice) și matrițe cu magneți inelari

Experiențele au permis însă găsirea modalității optime de închidere a matrițelor – dopuri din discuri metalice etanșezate cu ceară.

Concluzii

- au fost proiectate și realizate matrițe care să permită obținerea unor eșantioane care să faciliteze determinarea rezistenței electrice a materialelor (insucces);
- au fost proiectate și realizate matrițe care să permită aplicarea unui câmp magnetostatic pe durata polimerizării naturale a probelor (succes) care nu a condus însă la identificarea vreunui efect;
- a fost identificată metoda optimă de închidere a matrițelor cilindrice, metodă ce a fost folosită și în continuarea studiului.

4.3. Rășina epoxidică modificată cu agenți anorganici și organici

Au fost formate opt materiale – utilizând cele două strategii propuse (și amintite mai sus). Pe de o parte strategia *global* (g) care presupune mixarea soluțiilor sărurilor individuale înainte de ca mixtura să fie amestecată cu rășina. Pe de altă parte, strategia *separat* (s) care presupune amestecul fiecărei soluții cu o treime din cantitatea de rășină necesară urmat de amestecul amestecurilor obținute.

4.3.1. Proprietăți mecanice ale rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

În figura 17 este redată analiza comparativă a comportamentului materialelor modificate cu agenți anorganici. Având în vedere faptul că există această diferență majoră între comportamentul materialelor modificate cu agenți anorganici, în condițiile în care concentrația de PVP/NMP este aceeași ca în cazul materialelor modificate cu această soluție, o primă concluzie este aceea că prezența agenților anorganici conduce la o reducere dramatică a proprietăților mecanice ale materialelor astfel formate.

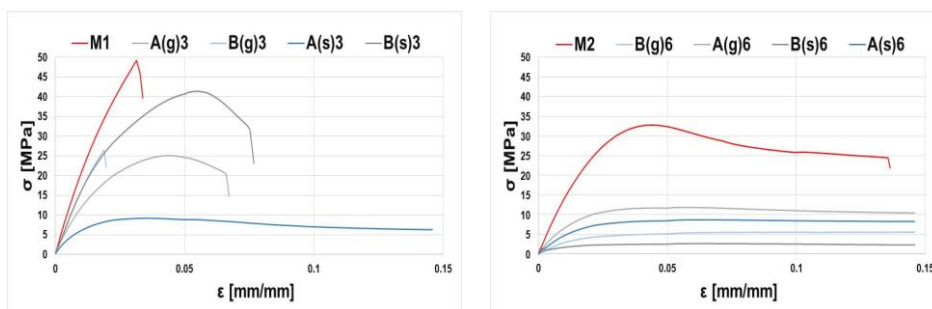


Figura 17. Analiză comparativă a comportamentului materialelor modificate cu agenți anorganici

Concluzii

- materialele modificate cu 10% soluție de săruri anorganice în PVP/NMP au comportament diferit în sensul că, pentru materialul modificat cu azotați de argint, zirconiu și bariu strategia *separat* a condus la un material cu valoare a modulului de elasticitate în timp ce, pentru materialele modificate cu azotați de ytriu, bariu și cupru, strategia *global* a condus la un material cu o valoare mai mare a modulului de elasticitate;

4.3.2. Analiza calorimetrică a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

Ca și în cazul materialelor prezentate în capitolul anterior, analiza calorimetrică vizează determinarea căldurii specifice a materialelor formate și determinarea valorii temperaturii de tranziție sticloasă. Testele, realizate pe câte trei mostre din fiecare material, au urmat același tipar de analiză ca și cele prezentate în capitolul anterior.

Analiza datelor prezentate în figurile 25 și 26 mai relevă și faptul că probele analoage au comportament diferit în special în zona valorilor joase de temperatură. Este iarăși interesant faptul că în timpul primului ciclu de testare (valoarea căldurii specifice determinată pe primul segment de răcire) materialele analoage se comportă asemănător (în toate situațiile) în timp ce, pentru valorile determinate pe a doua răcire a materialelor comportamentul analogelor este mai dispers. Deși există o excepție, materialele B(s)3, B(g)3 la care dispersia este mai mare în cazul determinărilor pe prima răcire.

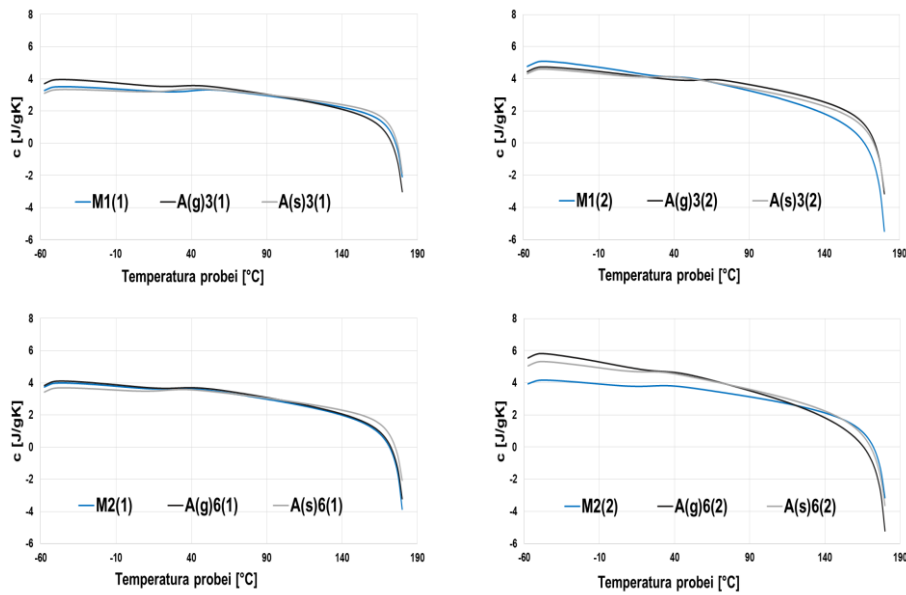


Figura 25. Căldura specifică funcție de temperatură – materialele **A**

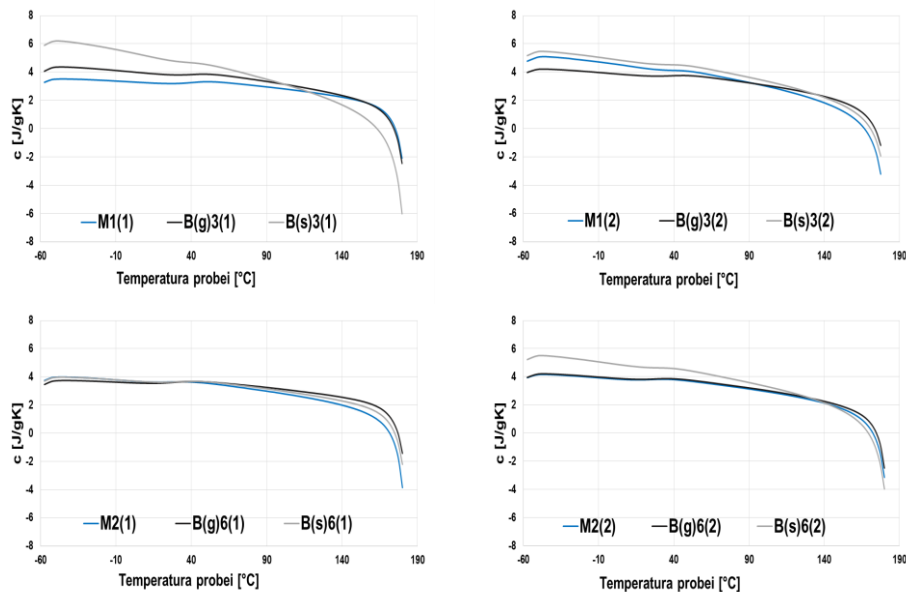


Figura 26. Căldura specifică funcție de temperatură – materialele **B**

Concluzii

- analiza calorimetrică a materialelor modificate cu soluții de agenți anorganici în PVP/NMP indică ușoare creșteri ale valorilor căldurii specifice în raport cu valorile aceluiași parametru înregistrate pentru materialele de referință (rășină epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP);
- pentru toate materialele modificate cu 5% (în rășina epoxidică) soluție de agenți anorganici în PVP/NMP pierderile de masă înregistrate pe durata testelor au fost mai mari decât pierderile de masă ale materialului de referință (rășină epoxidică modificată cu 5% soluție PVP/NMP);
- pentru toate materialele modificate cu 10% (în rășina epoxidică) soluție de agenți anorganici în PVP/NMP pierderile de masă înregistrate pe durata testelor au fost mai mici decât pierderile de masă ale materialului de referință (rășină epoxidică modificată cu 10% soluție PVP/NMP);

4.3.3. Analiza termomecanică a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

Ca și în cazul materialelor de referință, câte trei epruvete din fiecare material analizat au fost analizate termomecanic pentru determinarea coeficientului de dilatare termică liniară. Rezultatele prezentate mai jos sunt valori medii ale rezultatelor obținute pentru cele trei epruvete din fiecare material. Fiecare epruvetă a avut o grosime între 1.5mm și 2mm. Pentru fiecare test în parte a fost scalată determinarea astfel încât aplicația software să înregistreze valoarea creșterii grosimii și nu grosimea (astfel este posibilă realizarea curbelor medii).

Analiza datelor prezentate în figura 29 conduce la concluzia că, indiferent de strategia de formare a materialelor, materialele modificate cu agenți anorganici prezintă o stabilitate dimensională diminuată față de omologii modificați cu soluție PVP/NMP. Singura excepție este reprezentată de materialul A(g)6 care prezintă, practic aceeași curbă a dilatației în funcție de temperatură.

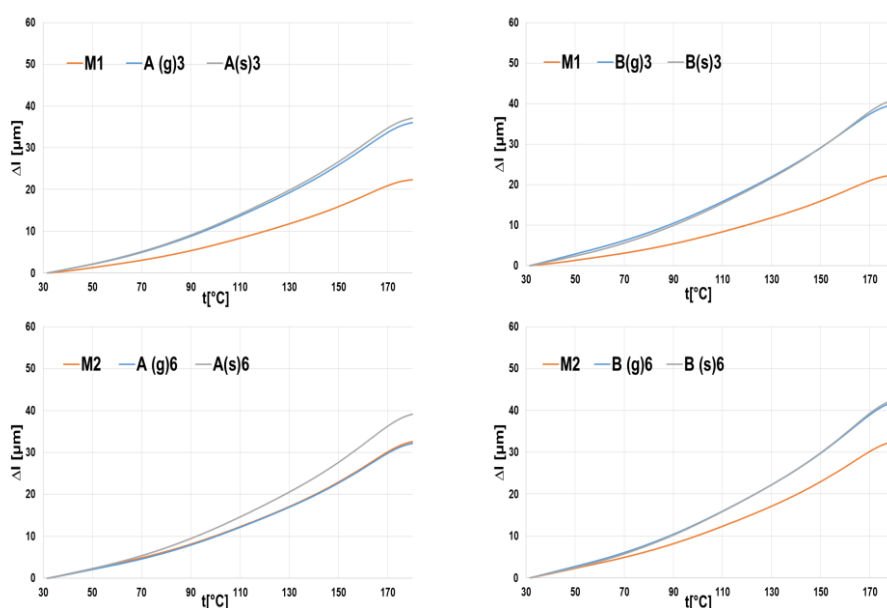


Figura 29. Curbele de variație ale dilatației absolute a materialelor analizate

Concluzii

- materialele modificate cu soluții ale agenților organici în PVP/NMP prezintă valori ușor mai ridicate ale coeficientului de dilatare termică liniară (pe intervalele termice de analiză) decât omoloagele lor obținute prin modificarea rășinii epoxidice cu soluție PVP/NMP;
- pe intervalul termic de analiză corespunzător valorilor înalte, toate materialele modificate cu soluții de agenți anorganici în PVP/NMP prezintă valori ale coeficientului de dilatare liniară ușor mai mici decât valoarea coeficientului de dilatare termică liniară a rășinii epoxidice;
- cu siguranță studiul prezentat în finalul subcapitolului anterior ar putea aduce informații relevante și cu privire la stabilitatea dimensională a materialelor modificate;

4.3.4. Spectrofotometria Raman a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

În speranța obținerii unor rezultate vizibile au fost efectuate și teste de spectrofotometrie Raman ale materialelor utilizate în formarea rășinilor epoxidice modificate cu soluții de agenți organici în PVP/NMP. Cu siguranță, chiar în cazul existenței unor semnale de la legături C – M sau N – M (M metal) posibilitatea vizualizării lor ar fi minimă dată fiind concentrația mică a agenților anorganici în materialele formate.

În cele ce urmează sunt prezentate (figura 32) spectrele Raman ale materialelor analizate în acest capitol. În mod evident spectrele nu conțin informații despre prezența agenților anorganici în matricea epoxidică modificată cu soluție PVP/NMP. Chiar dacă ar fi existat vreo amprentă a compușilor aceasta nu ar fi avut o intensitate suficient de mare pentru a putea fi observată între semnalele matricei și ale soluției PVP/NMP (prezentate în capitolul al treilea). Se observă că cele opt materiale formate prezintă vârfuri comune (404, 650, 834, 935, 1194, 1618 cm^{-1}) cu materialele de referință (M1 și, respective, M2). Conform studiilor efectuate de Wang și colaboratorii [201], regiunea cuprinsă între 1200-1400 cm^{-1} corespunde prezenței compușilor azo. Izquierdo și colaboratorii [202] afirmă că numărul de undă 656 cm^{-1} reprezintă vibrațiile de întindere simetrică ale grupului BaO. În toate spectrele ridicate există peak-ul 650 cm^{-1} care poate fi atribuit acestor vibrații.

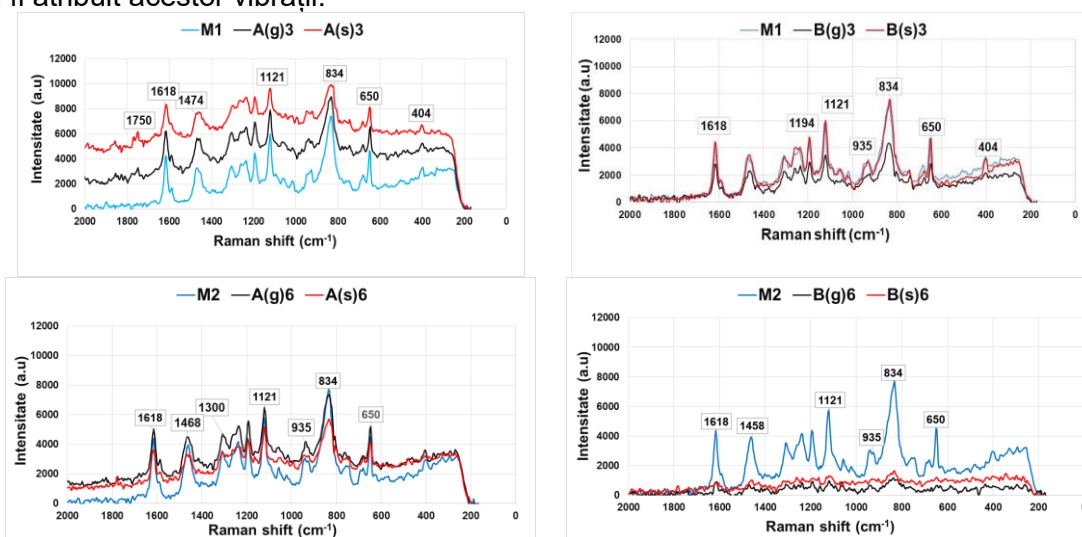


Figura 32. Spectrele Raman ale materialelor modificate cu soluții ale agenților anorganici

Concluzii

- analiza Raman pune în evidență reducerea semnalului rășinii epoxidice odată cu creșterea concentrației PVP/NMP în matrice;
- datorită concentrației reduse a agenților anorganici nici măcar prezența acestora în matrice nu poate fi evidențiată.

4.3.5. Analiza SEM a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

A fost realizată o analiză SEM a materialelor formate cu cea mai mare concentrație a agenților anorganici. Această analiză a vizat investigarea formării nanostructurilor în matricea polimerică și, din acest motiv, a fost efectuată numai pe materialele cu concentrații mari ale agenților anorganici (concentrația mai mare conduce la o creștere a probabilității interacțiunii chimice și, deci, a eventualei formări a nanostructurilor).

În căutarea eventualelor nanoagregate, pentru fiecare dintre cele două materiale au fost investigate câte două zone ale căror imagini SEM sunt redată în figurile 34 și 35, pentru materialul A(g)6 și în figurile 36 și 37, pentru materialul B(g)6.

Atât în imaginile din figura 35, cât și în cele ce urmează, sunt observabile puncte în care densitatea metalelor este mai mare (punctele mai deschise la culoare). Prezența acestora este mult mai importantă în cazul materialului B(g)6 dar, în acest moment constituie doar o dovadă că în matricea epoxidică există aglomerări cu dimensiuni nanometrice, fără însă a putea stabili natura acestora.

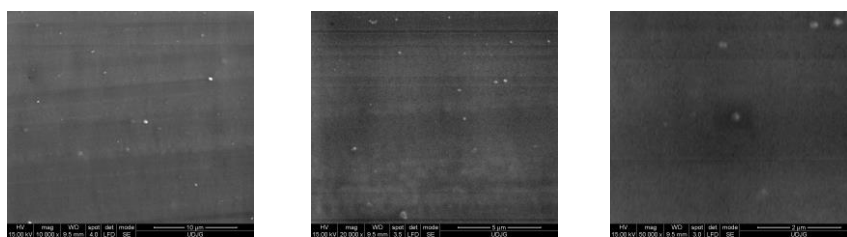


Figura 34. Imagini SEM ale primei zone investigate a materialului A(g)6

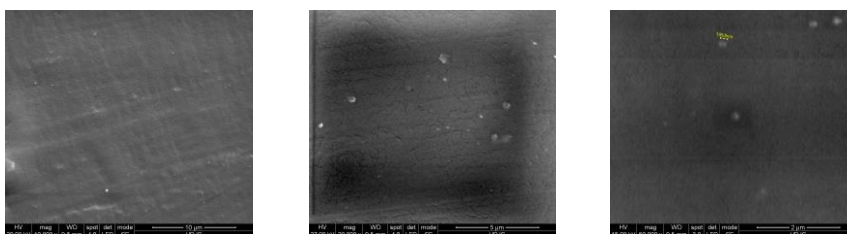


Figura 35. Imagini SEM ale materialului A(g)6 (a doua zonă de
investigare)

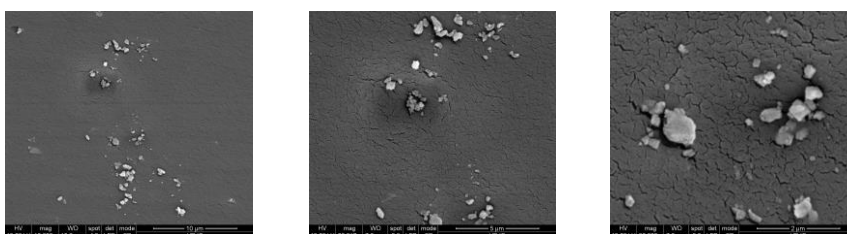


Figura 36. Imagini SEM ale materialului B(g)6 (prima zonă de
investigare)

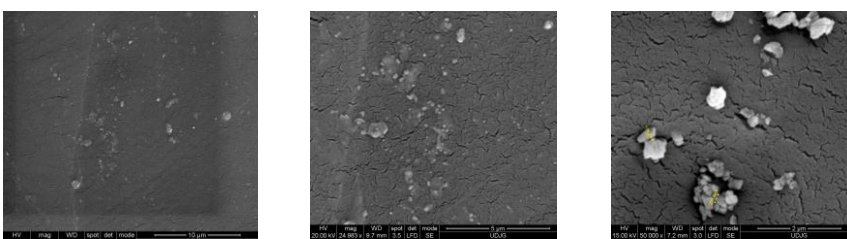


Figura 37. Imagini SEM ale materialului B(g)6 (a doua zonă de
investigare)

Atât pentru A(g)6, cât și pentru B(g)6, pe ultimele imagini au fost realizate și măsurători ale celei mai mari dimensiuni ale unor agregate. Astfel, în cazul materialului A(g)6 este măsurată dimensiunea maximă de 165.8nm a unui agregat, în timp ce, pentru materialul B(g)6 sunt măsurate dimensiunile de 198.2nm și, respectiv, 203.6nm. Analizând aceste imagini este posibil să identificăm o cauză a modului în care s-a produs fracturarea fiecărei probe (pentru obținerea fragmentelor analizate). În cazul A(g)6, probabil fracturarea s-a produs ca urmare a diferențelor de densitate ale materialului (la frontiera acestuia). În cazul materialului B(g)6, prezența unui număr semnificativ de agregate nanodimensionale a constituit o sursă de defecte ale rețelei polimerice cu consecințe în rezistența mecanică a acestuia.

În acest moment nu se poate afirma că, în matricea polimerică, au fost obținute nanostructurile intenționate – așa cum au fost ele prezentate în primul paragraf al capitolului de față. Există niște agregate cu dimensiuni nanometrice – în cazul A(g)6 au formă aproape sferică și sunt destul de rare iar în cazul B(g)6 sunt mai mari și sunt alcătuite din grupări cu aspect cristalin (muchii și fețe plane) dar aceasta nu înseamnă că au fost obținuți oxizii micști intenționați. Este posibil ca unele dintre aceste agregate să fie alcătuite prin recristalizarea agenților anorganici – cel mai probabil azotatul de bariu care a fost cel mai geru solubil. În defavoarea acestei ipoteze există argumentul legat de aspectul diferit al aglomerărilor în cele două materiale analizate.

4.3.6. Analiza EDX a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP

După cum este foarte bine cunoscut, microscopul electronic permite și realizarea analizei elementale a materialelor investigate - atât pe anumite suprafețe, cât și în anumite puncte. Cele ce urmează reprezintă, în mare măsură, căutarea nanostructurilor menționate anterior.

4.3.6.1. Analiza EDX a materialului A(g)6

În figura 38 sunt prezentate hărțile de distribuție ale elementelor într-o zonă a fracturii materialului A(g)6. Analiza a vizat identificarea oxigenului, azotului, argintului, zirconului și bariului. Figura de mai jos cuprinde informații referitoare la distribuția elementelor menționate și, după cum se poate constata, carbonul a fost exclus din această analiză. Pentru realizarea analizei tensiunea de accelerare a fost de 27keV. Zona investigată nu are legătură cu zona prezentată la analiza SEM. Pentru această investigație mărirea este 10000x.

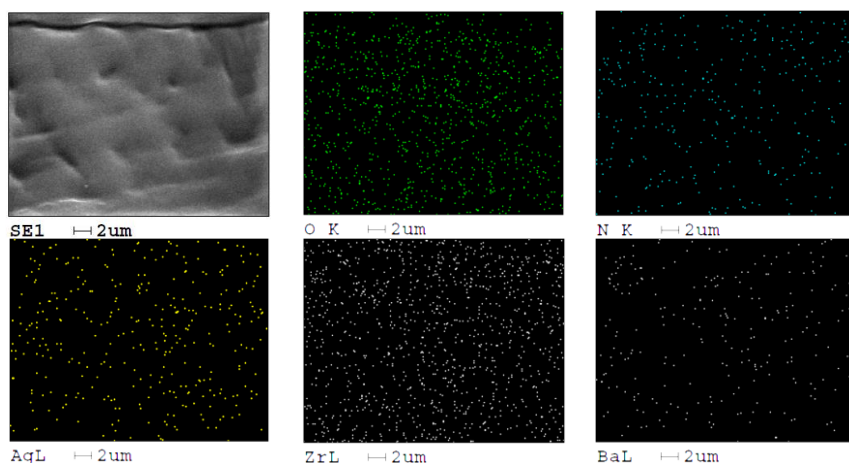


Figura 38. Distribuția elementelor. Material A(g)6 (10000x)

4.3.6.2. Analiza EDX a materialului B(g)6

În cazul analizei acestui material au fost utilizate trei măriri diferite în încercarea de a identifica eventuala formare a nanostructurilor YBCO. Figura 46 cuprinde harta distribuției elementelor (cu excluderea carbonului) pentru o mărire 10000x. În acest caz analiza este orientată pentru identificarea oxigenului, azotului, yttriumului, cuprului și bariului.

În figura 46 se poate observa distribuția quasiuniformă a celor trei metale în matricea polimerică.

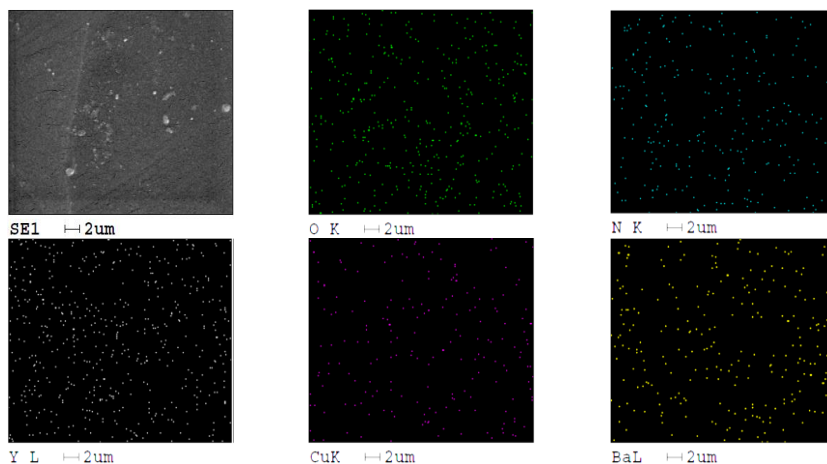


Figura 46. Distribuția elementelor. Material B(g)6 (10000x)

Pornind de la această zonă au fost efectuate investigații elementale punctuale care vor fi prezentate în cele ce urmează. Pentru a limita spațiul acordat imaginilor va fi folosită o altă formatare a acestora.

În figura 49 a fost prezentată o singură dată imaginea punctului vizat de analiză dar au fost prezentate rezultatele cantitative pentru două analize – una care include carbonul (și este în partea dreaptă sus) și una care nu include carbonul (partea dreaptă jos). Acest lucru este valabil numai pentru primul punct de analiză deoarece pentru următoarele analize (efectuate în alte șase puncte) datele au fost prezentate în altă manieră, care să permită o utilizare mai eficientă a spațiului.

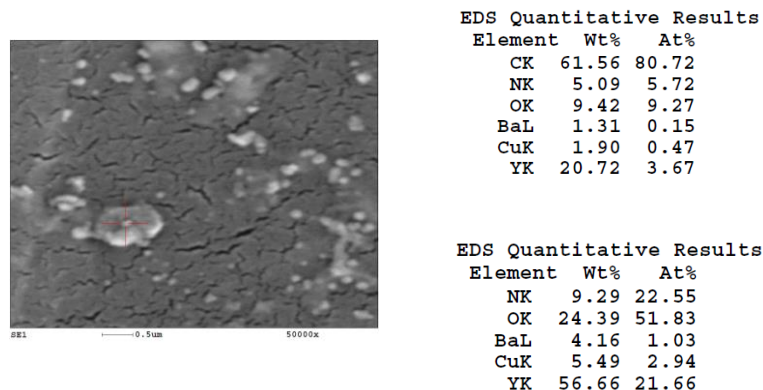


Figura 49. Analiză elementală punctuală – punctul 1. Material B(g)6 (50000x)

Din experiența colegilor care au mai prezentat asemenea analize este cunoscut faptul că, la imprimare, imaginile hărților de distribuție ale elementelor nu au o calitate care să permită vizualizarea (chiar dacă în fișierul original – .pdf – acestea oferă o calitate suficientă). În aceste condiții, fiecare imagine decupată din fișierul portabil a fost prelucrată puțin (în ceea ce privește strălucirea și contrastul) pentru a asigura calitatea vizibilității datelor – punctele colorate distribuite.

Concluzii

- materialele modificate cu săruri de argint, zirconiu și bariu nu prezintă – la analizele SEM și EDX aglomerări de dimensiuni nanometrice cu excepția câtorva puncte în care este identificată doar prezența argintului;
- materialele în care au fost adăugate săruri (azotați) de yttrium, bariu și cupru prezintă aglomerări cu dimensiuni de ordinul nanometrilor și, în șase din șapte puncte analizate, se regăsesc toate cele trei specii de atomi metalici;

5. Rășină epoxidică cu nanostructuri obținute chimic

Studiul a fost proiectat numai pe utilizarea azotaților de yttriu, bariu și cupru solvatați în aceeași soluție PVP/NMP. De această dată a fost urmărit mai puțin obiectivul de a obține materiale cu comportament asemănător rășinii epoxidice sau materialelor de referință și accentul a fost pus pe formarea aglomerărilor de atomi metalici. În acest sens la solubilizarea azotaților metalici a fost urmărită solvatarea totală a azotatului de bariu.

5.1. Formarea materialelor

Au fost propuse trei modalități de stimulare a eventualelor reacții chimice. O strategie simplă care presupune strict mixarea continuă a amestecului soluțiilor cu rășina, pe agitator magnetic (300rot/min) la o valoare a temperaturii de 70°C urmând ca amestecul să fie menținut în aceste condiții timp de 24, 48, 72, 96 și, respectiv 120 de ore înainte de adăugarea întăritorului și turnarea în matrice. Pentru desemnarea acestor materiale este folosită litera T (termic) iar pentru identificarea duratei pregătirii sunt folosite 1 – 24h, 2 – 48h, 3 – 72h, 4 – 96h și, în sfârșit, 5 – 120h. Pentru toate materialele din acest studiu este folosit N (nanostructuri) astfel că materialele de formate în acest fel vor fi prezentate ca NT1, NT2, NT3, NT4 și NT5.

O a doua strategie care, în afara condițiilor de la strategia anterioară (T) presupune expunerea amestecului soluției agenților anorganici cu rășina la o expunere electromagnetică la două lungimi de undă – strategia este notată F (foto), materialele vor fi NF. Una dintre lungimile de undă este în domeniul IR (produce încălzire), cealaltă este din domeniul vizibil (verde-albastru) și ar putea produce excitația azotatului de cupru.

Cea de-a treia strategie presupune expunerea amestecului soluției de azotați metalici și rășină epoxidică la acțiunea unui câmp electric sinusoidal aplicat timp de 30min la fiecare 24 de ore. Strategia este aplicată în condițiile de la strategia T (la care se adaugă acțiunea câmpului electric) iar materialele formate sunt notate NE (electric).

5.1.1. Formarea materialelor NT

Întregul proces parcurs pentru realizarea epruvetelor materialelor NT este prezentat în figura 52.

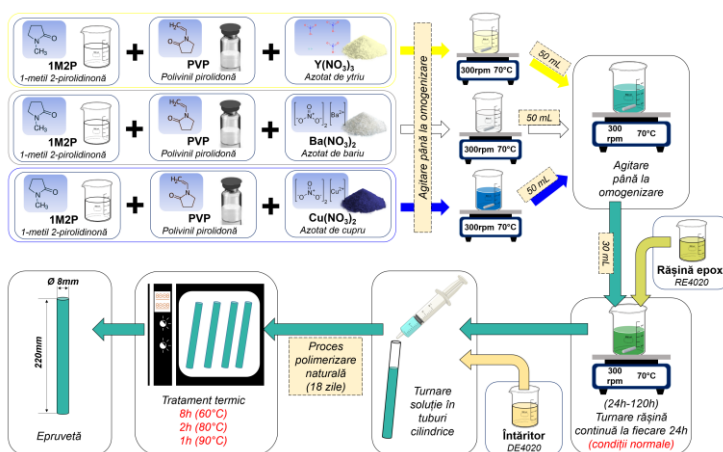


Figura 52. Procesul de formare a materialelor NT

5.1.2. Formarea materialelor NF

În cea de-a doua strategie au fost parcurse aceleași etape, cu aceleași cantități de compuși. Diferența constă în expunerea amestecului dintre mixtura soluțiilor sărurilor metalice în PVP/NMP la radiație electromagnetică în domeniul IR și vizibil (verde-albastru). Procesul complet pentru formarea epruvetelor materialelor NF este redat în figura 54.

Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor

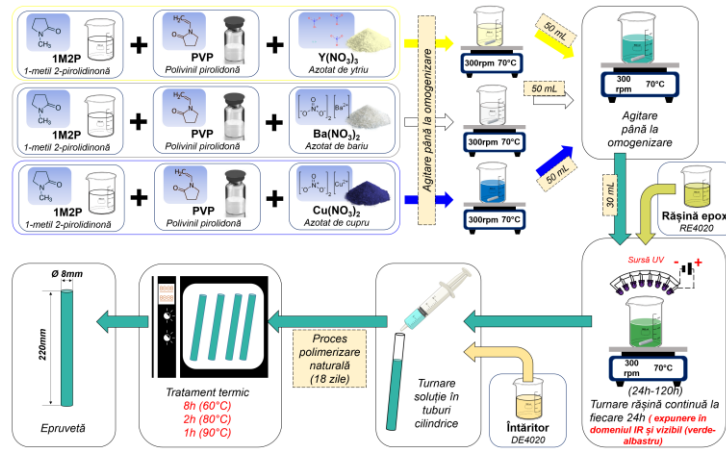


Figura 54. Procesul de formare a materialelor NF



Figura 55. Aspectul amestecului pre-polimeric (NF) înainte de adăugarea întăritorului

5.1.3. Formarea materialelor NE

A treia strategie respectă etapele, cantitățile de compuși și intervalele de timp pentru plasarea amestecurilor în matrice, ca în primele două metode. Aici, diferența constă în aplicarea unui câmp electric alternativ sinusoidal (frecvență 30kHz, tensiune: $V_{pp}=40V$) la fiecare 24 de ore, timp de 30 de minute, pentru fiecare amestec. În figura 57 sunt observabili și electrozii de cupru utilizați în acest scop.

În figura 56 este prezentat întregul proces de obținere a epruvetelor materialelor de tip NE.

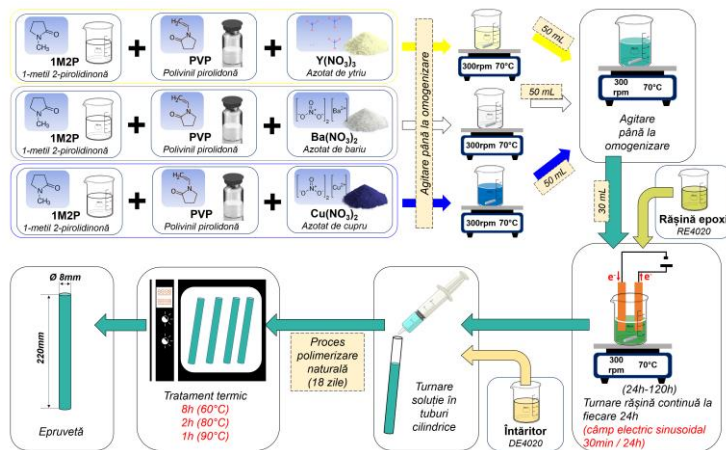


Figura 56. Procesul de formare a materialelor NE

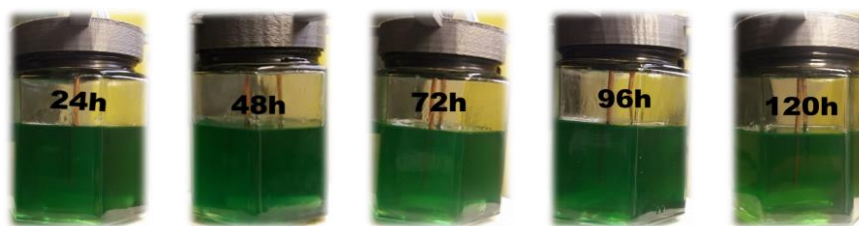


Figura 57. Aspectul amestecului pre-polimeric (NE) înainte de adăugarea întăritorului

5.2. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor N

Acesta este motivul pentru care analiza proprietăților materialelor formate în acest studiu va fi făcută prin raportare la proprietățile materialului M3. Materialele formate acum sunt formate pentru a verifica ipoteza favorizării sau stimulării eventualelor reacții chimice care să conducă la formarea unor aglomerări de dimensiuni nanometrice de tip YBCO. Pentru a crește concentrațiile azotaților și pentru a stabili soluțiile acestora în PVP/NMP a fost făcut acest compromis (al creșterii concentrației PVP/NMP) în matrice epoxidică dar acest lucru nu înseamnă că materialele nu au fost analizate.

5.2.1. Materiale NT

În figura 58 sunt prezentate curbele efort/deformație pentru materialele NT. Majoritatea testelor prezintă o coadă vâlurită care dovedește afirmația anterioară. Analiza datelor din figura 58 confirmă presupunerea că materialele de tip N (în cazul de față NT) au un răspuns mecanic inferior celui al materialului de referință – M3. Singura excepție, la deformații mici, este răspunsul materialului NT1. Răspunsurile NT3 și NT4 sunt asemănătoare, cu o ușoară superioritate în cazul NT4. NT5 are un răspuns superior chiar și lui NT2 dar, ca și acesta, pare să părăsească zona de elasticitate la aceeași deformație ca și M3 și NT1.

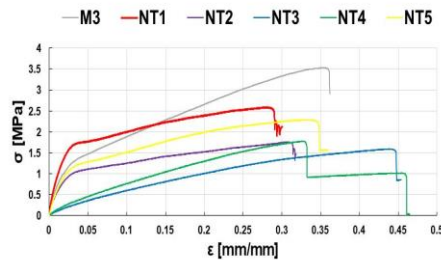


Figura 58. Curbele σ/ϵ pentru materialele NT și comparația comportamentelor medii cu comportamentul mediu al M3

5.2.2. Materiale NF

În figura 62 sunt redate curbele efort-deformație pentru epruvetele testate. Ultima imagine (dreapta jos) este o reprezentare a mediilor obținute pentru fiecare material (acestea sunt marcate cu etichete în toate celelalte reprezentări), în comparație cu materialul de referință (M3) și, se poate observa că cel mai apropiat răspuns este cel al materialului NF4.

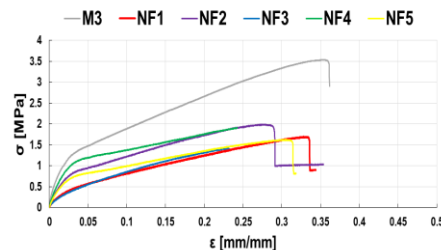


Figura 1. Curbele efort-deformație – materialele NF

5.2.3. Materiale NE

Materialele din această clasă au fost formate cu scopul de a identifica un eventual efect al aplicării unui câmp electric sinusoidal asupra formării aglomerărilor de dimensiuni nanometrice, din punct de vedere mecanic este de așteptat ca răspunsul acestora să fie slab.

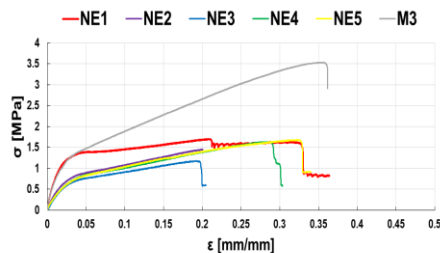


Figura 2. Curbele efort-deformație – materialele NE

Analizând toate rezultatele prezentate până acum este foarte clar că răspunsul mecanic al fiecărui material format în urma unui proces special este inferior răspunsului materialului de referință – M3. Acest lucru era așteptat atâta vreme cât prezența soluției PVP/NMP în matrice epoxidică este mai mare decât prezența soluției PVP/NMP în matricea epoxidică a materialului de referință. În capitolul trei a fost analizat răspunsul mecanic al materialelor de referință și s-a constatat faptul că există o relație de directă cauzalitate între fracția volumică a soluției PVP/NMP în matricea epoxidică și răspunsul mecanic al materialului.

5.2.4. Analiză comparativă

Analizând datele prezentate în figura 70 se poate constata că cel mai mic efect asupra răspunsului mecanic îl are expunerea la radiație electromagnetică. În acest caz curbele medii indică faptul că efectul menținerii expunerii nu depinde de durata expunerii iar răspunsul este totdeauna inferior răspunsului materialului de referință. Materialul NT1 este singurul care, în prima parte a angajării, are un răspuns superior materialului de referință M3 dar, odată cu menținerea tratamentului pe o perioadă mai îndelungată răspunsul este mai slab.

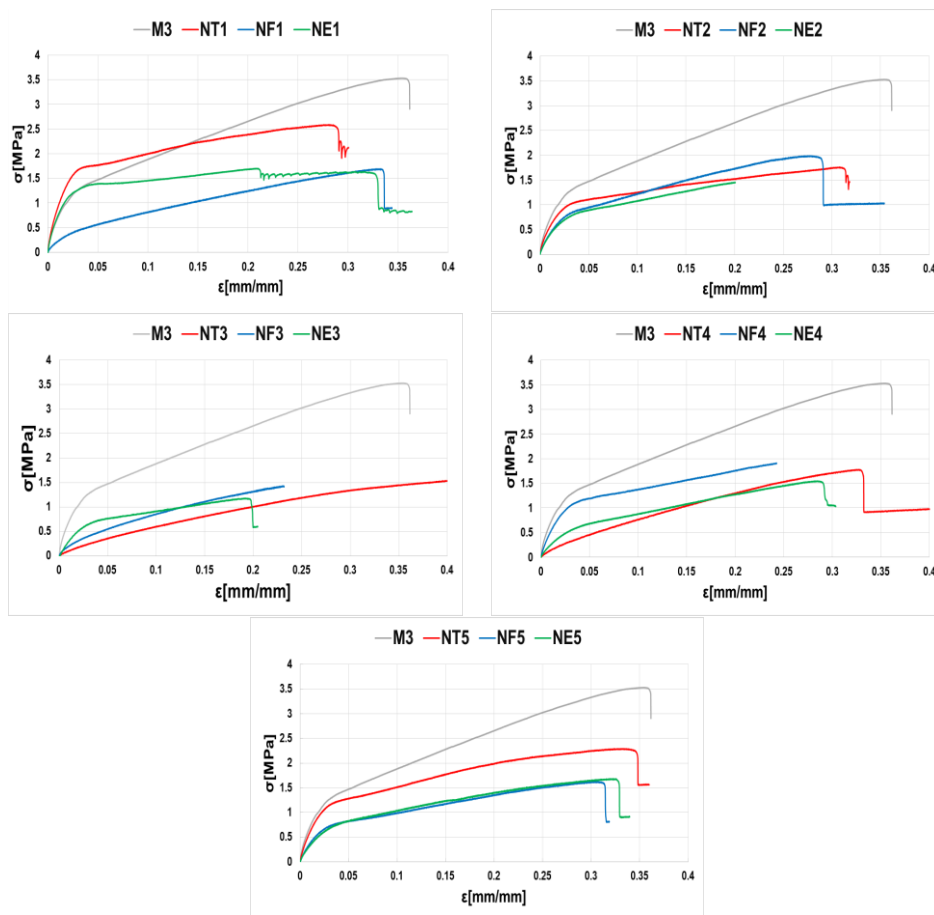


Figura 3. Curbele medii efort-deformație pentru materialele formate în urma tratamentelor suplimentare aplicate aceeași perioadă de timp

Concluzii

- este evident faptul că toate materialele formate în acest studiu au răspunsuri mecanice mai slabe decât răspunsul materialului de referință – M3, dar acest lucru este explicabil prin creșterea concentrației PVP/NMP în matricea epoxidică;
- expunerea la radiație electromagnetică și expunerea la câmp electric sinusoidal (peste expunerea termică) au vizat obținerea cu celeritate a structurilor ceramice de dimensiuni nanometrice iar confirmarea acestui demers nu poate veni din analiza mecanică a materialelor (cel puțin la nivelul actual al dezvoltării tehnice a instrumentelor de măsurare).

5.3. Analiza calorimetrică a materialelor N

Pentru această analiză, având în vedere rezultatele obținute la analiza celorlalte materiale (cele prezentate în capitolele trei și patru) și numărul foarte mare de probe, metoda de testare a fost modificată pentru a reduce – într-o oarecare măsură – durata fiecărui test și, implicit durată completă a culegerii datelor. Decizia este bazată și pe faptul că, așa după cum se poate observa în figurile 5 (capitolul trei) și 22 (capitolul patru) comportamentul pe segmentele de răcire, pentru fiecare material în parte, este același.

În figura 79 sunt prezentate curbele de variație ale căldurii specifice cu temperatura pe durate egale ale aplicării tratamentelor speciale. Cea mai importantă observație este aceea că, aparent, după expunerea la diverse tratamente, timp de 96 de ore, materialele obținute au comportament identic din punct de vedere termic. Dacă ne referim și la proprietăți mecanice știm că materialele prezintă modul de elasticitate foarte slab. Cealaltă observație a fost oarecum conturată din prima parte a acestei analize și anume că expunerea la radiație electromagnetică modifică prea puțin comportamentul materialelor (având în vedere că această expunere este suprapusă tratamentului termic). Astfel că, poate cu excepția materialelor tratate 48 de ore, materialele expuse radiației electromagnetice prezintă valori ușor superioare ale căldurii specifice în raport cu valorile căldurii specifice ale materialelor NT.

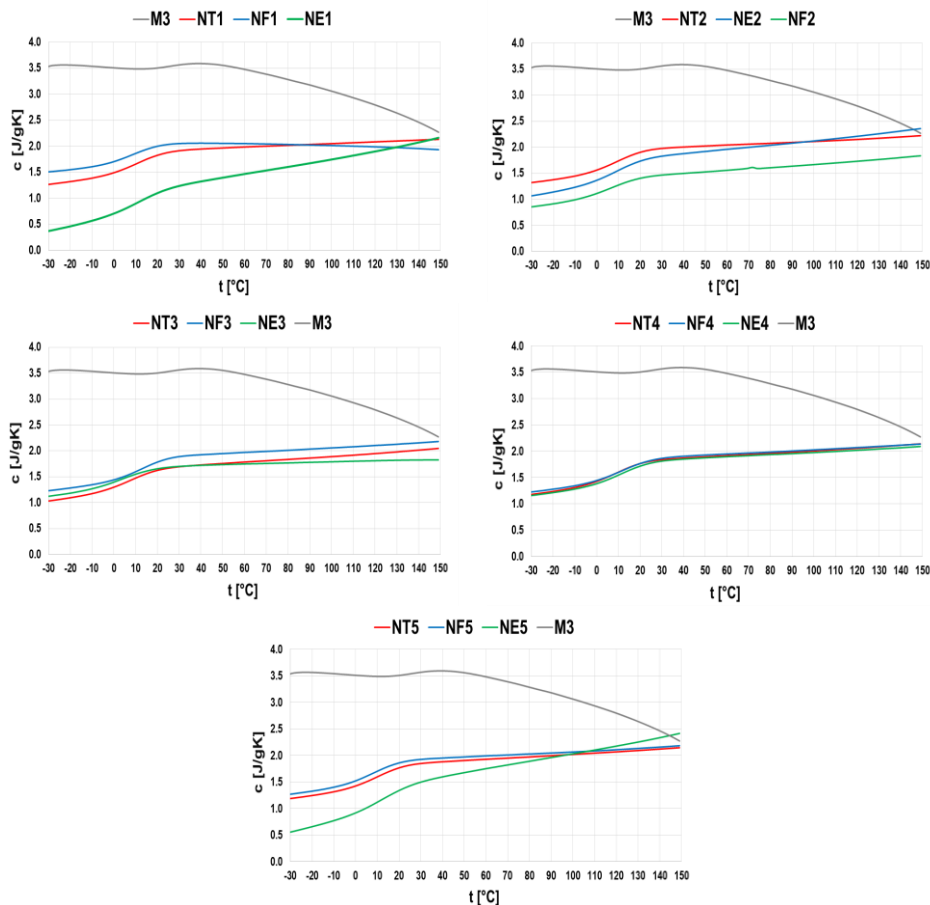


Figura 4. Curbele de variație ale căldurii specifice cu temperatura – durate egale ale tratamentelor

Concluzii

- aparent, expunerea la radiație electromagnetică produce creșterea ușoară a valorilor căldurii specifice ale materialelor (în raport cu materialele din clasa NT). Cum expunerea la radiație electromagnetică (în domeniul infraroșu și vizibil – verde-albastru) este simultană tratamentului termic aplicat tuturor materialelor înseamnă că această expunere *repară*, într-o oarecare măsură, defectele produse de menținerea permanentă la o valoare a temperaturii de 70°C;
- analiza calorimetrică arată și faptul că pentru menținerea tratamentelor pe durata a 72 și, respectiv 96 de ore se produc modificări cu consecințe asupra proprietăților materialelor formate. De ce însă aceste modificări sunt atenuate după o menținere a condițiilor speciale pe durata a 120 de ore, rămâne o întrebare fără răspuns;

5.4. Spectrofotometria Raman a materialelor N

Ceea ce este evident este faptul că materialele de tip E (expunere la câmp electric sinusoidal) prezintă cele mai mari intensități ale semnalelor Raman (excepțiile sunt deja cunoscutul caz de menținere 48 de ore a tratamentelor speciale, în care toate materialele dau semnale aproape identice și cazul menținerii condițiilor speciale timp de 120 de ore). Cea mai mică intensitate a semnalului Raman este constatată, de regulă, pentru materialele NF și ar putea însemna că datorită iradierii electromagnetice (cu radiații având cele două lungimi de undă menționate anterior) sunt cumva atenuate modurile de vibrație ale moleculelor care dau semnale în celelalte cazuri (figura 82).

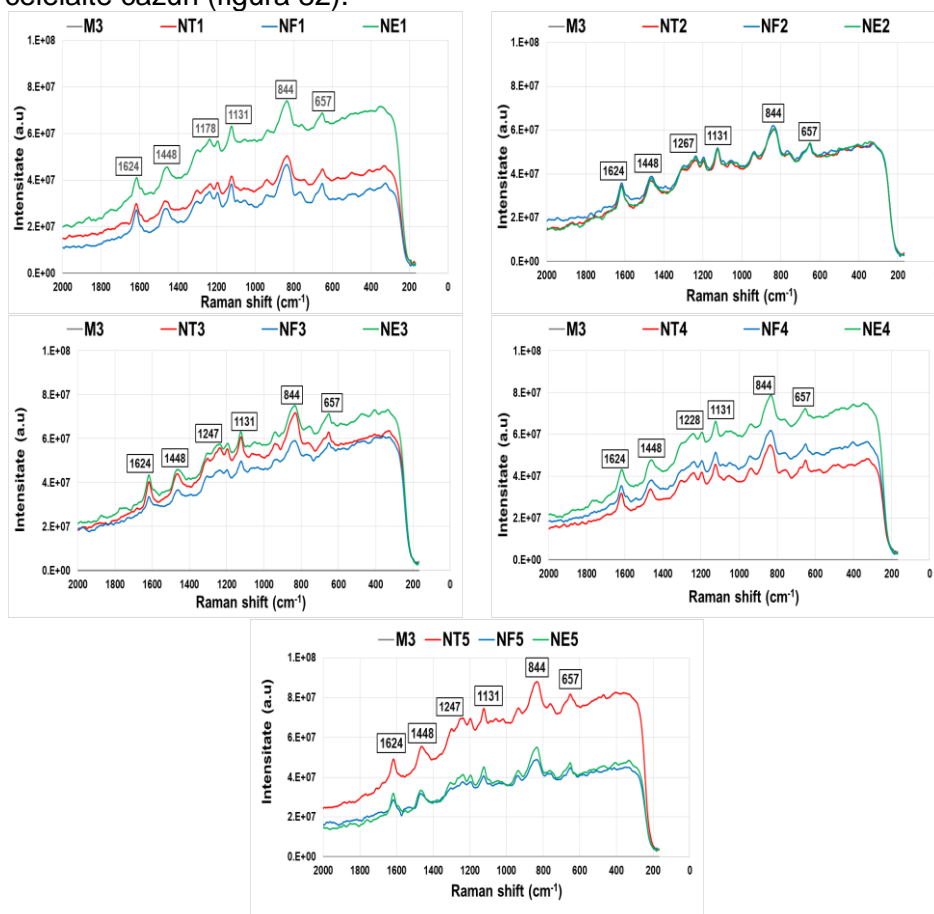


Figura 5. Spectrele Raman ale materialelor în funcție de durata menținerii tratamentului

Concluzii

- în cazul amestecurilor pregătite în condiții speciale se poate observa o alterare a semnalelor Raman pentru amestecurile pre-NF cu durate mari de menținere a condițiilor speciale (72, 96 și 120 de ore), amestecurile expuse pe durate scurte (24 și 48 de ore) nu dau, practic, semnal Raman;
- în cazul materialelor supuse regimului termic, semnalele cele mai intense sunt cele date amestecurile expuse mai puțin (24 și 48 de ore);
- există o uniformitate în ceea ce privește intensitățile semnalelor Raman ale materialelor (după polimerizare) formate după menținerea condițiilor speciale timp de 48 de ore;

5.5. Analiza SEM a materialelor N

5.5.1. Materiale NT

Analiza SEM a fost efectuată pe probele expuse condițiilor speciale de formare pentru durate de 48, 72 și, respectiv, 96 de ore. În figura 83 sunt prezentate imagini ale materialelor NT. Trebuie menționat, de la bun început, faptul că a fost aleasă o probă (din 15 formate) în mod aleator. Această probă a fost ruptă (răcirea a fost făcută cu azot lichid) pentru a evidenția o suprafață de fracturare pe care să se facă investigația. Așadar, totul este statistic și interpretarea rezultatelor trebuie să fie, de asemenea, statistică. Imaginile de mai sus nu constituie o regulă pentru materialele NT.

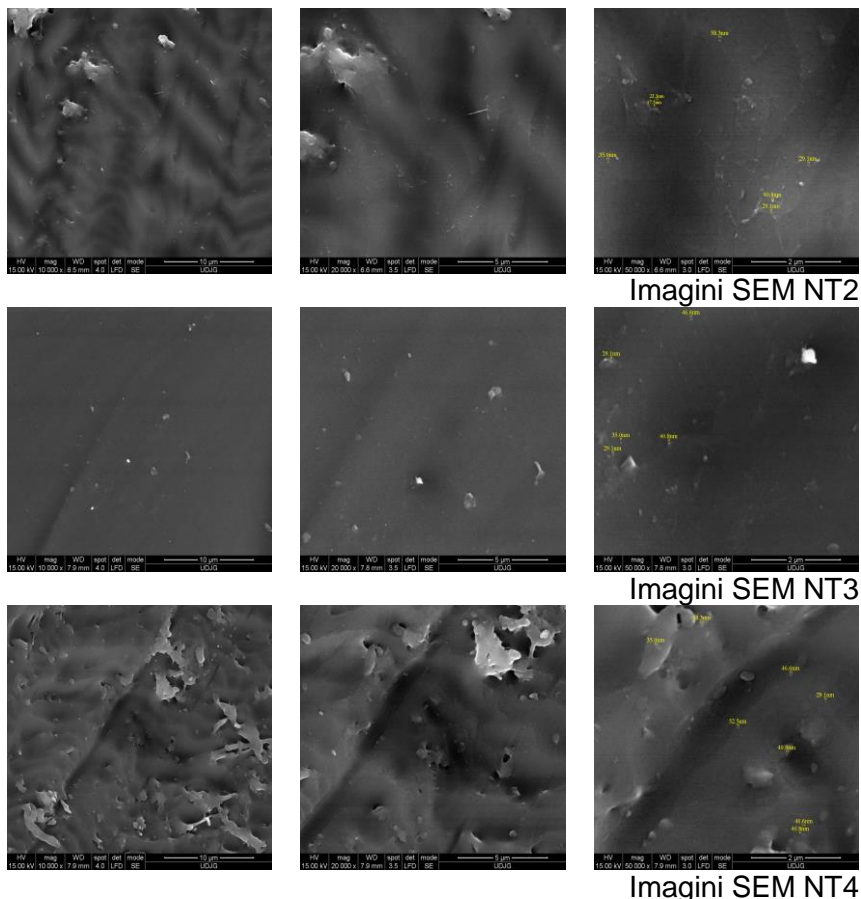
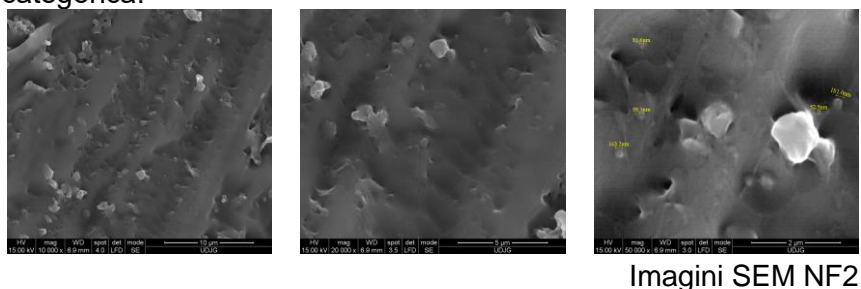


Figura 6. Analiză SEM a materialelor NT

5.5.2. Materiale NF

Materialele NF sunt materialele formate în urma aplicării unei expuneri suplimentare la iradiere electromagnetică (cu două lungimi de undă – una în domeniul infraroșu și una în domeniul vizibil, verde-albastru) și imaginile SEM indică modificări morfologice determinate de durata aplicării tratamentului special. Aparent, există o densitate mai mare a formațiunilor ci dimensiuni nanometrice în cazurile în care durata de expunere la condiții speciale este mai mare. Ceea ce este interesant, deși probabilitatea este redusă, este faptul că morfologia generală a zonei investigate este diferită în funcție de durata de expunere. Oricum, este o chestiune de probabilitate alegerea zonelor de investigație și, în aceste condiții este riscantă orice afirmație categorică.



Imagini SEM NF2

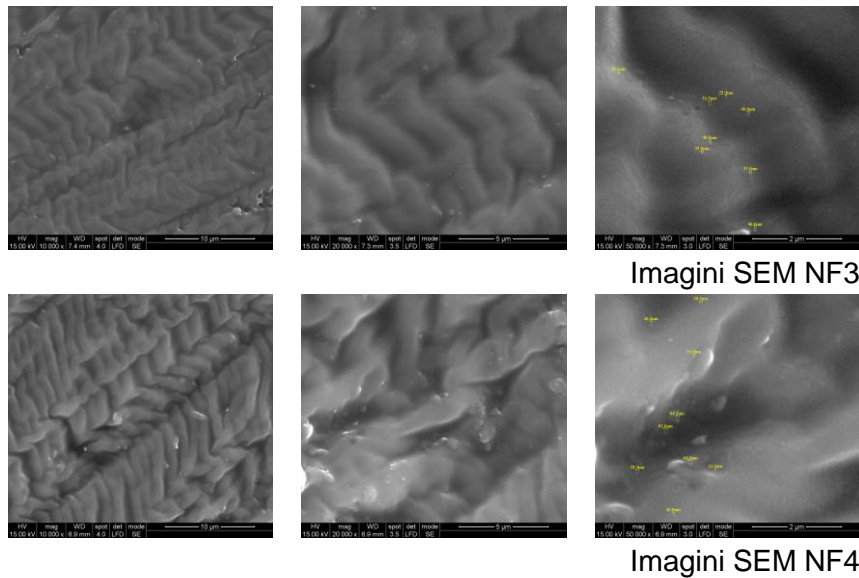


Figura 7. Analiză SEM a materialelor NF

5.5.3. Materiale NE

Analizând doar datele din coloana din dreapta s-ar putea concluziona că o expunere de mai scurtă durată (la câmp electric sinusoidal) conduce la o densitate mai mare a structurilor cu dimensiuni nanometrice.

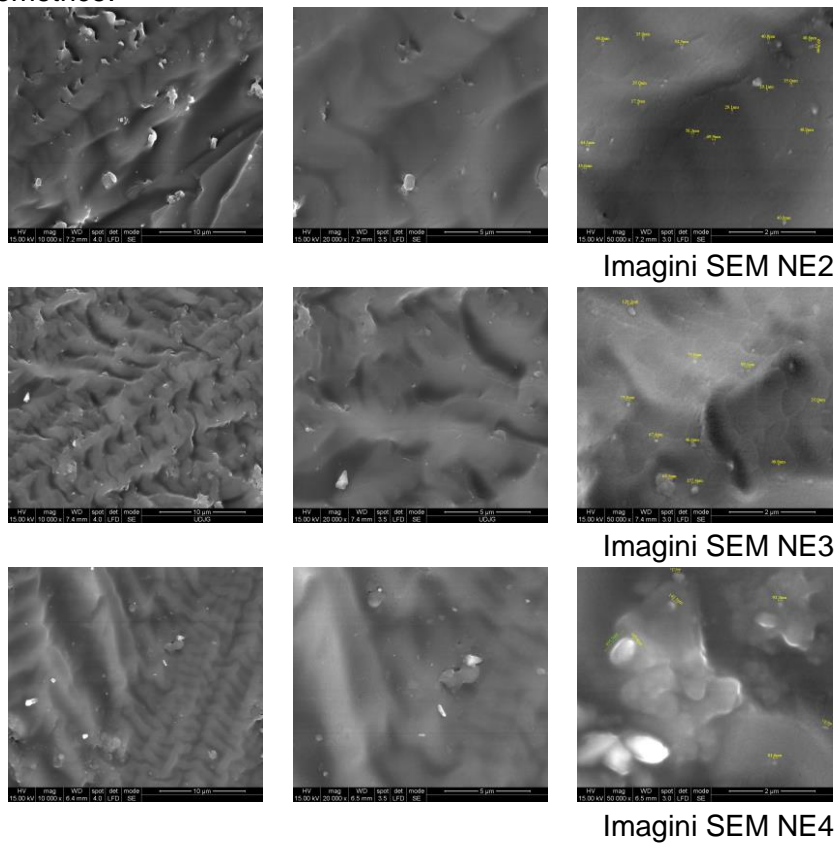


Fig. 8 Analiză SEM a materialelor NE

Concluzii

- nu există suficiente informații pentru a putea decela o concluzie cu privire la efectul tratamentelor sau efectul menținerii tratamentelor pe durate diferite;
- această analiză este, practic, insuficientă fără a avea suportul informațional al analizei EDX (care nu a putut fi realizată la momentul analizelor SEM).

5.6. Analiza EDX a materialelor N

În ceea ce privește modul în care a fost realizată investigația, trebuie menționat că, pe suprafețele fracturilor au fost mai întâi căutate zone de interes și, respectiv, puncte de interes (de interes înseamnă acele zone sau puncte în care se pot observa structuri în urma unei analize SEM, absolut necesară în contextul realizării EDX). Într-un fel a fost realizat un protocol de analiză care să permită o comparare facilă a rezultatelor obținute (aceleași măriri, aceleași elemente urmărite) astfel că rezultatele pot fi ușor comparate

5.6.4. Analiza *intermaterial* – 48h tratament special

În figura 95 se poate observa că abundențele yttrului sunt mai mici pentru materialele de tip NE, comparativ cu celelalte două tipuri de materiale.

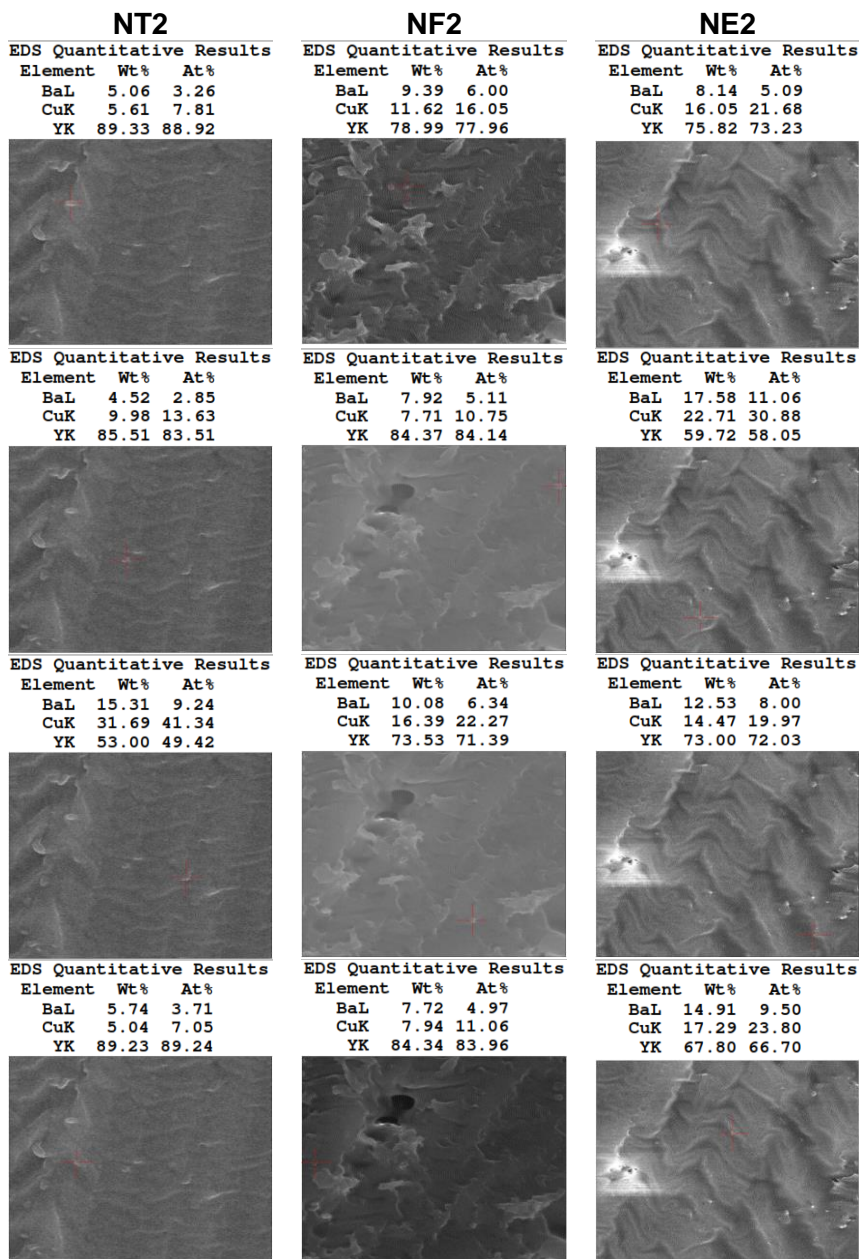


Fig. 9 Analize elementale punctuale pentru materialele expuse tratamentelor speciale timp de 48 de ore

5.6.5. Analiza *intermaterial* – 72h tratament special

Pentru materialele supuse tratamentelor speciale timp de 72 de ore rezultatele analizelor elementale punctuale sunt prezentate în figura 97. Abundențele celor trei metale în diferite puncte (alese aleator) au valori disperse. Doar pentru al doilea punct din materialul NE3 se poate observa o oarecare proporționalitate a valorilor abundențelor celor trei metale sugerând o structură.

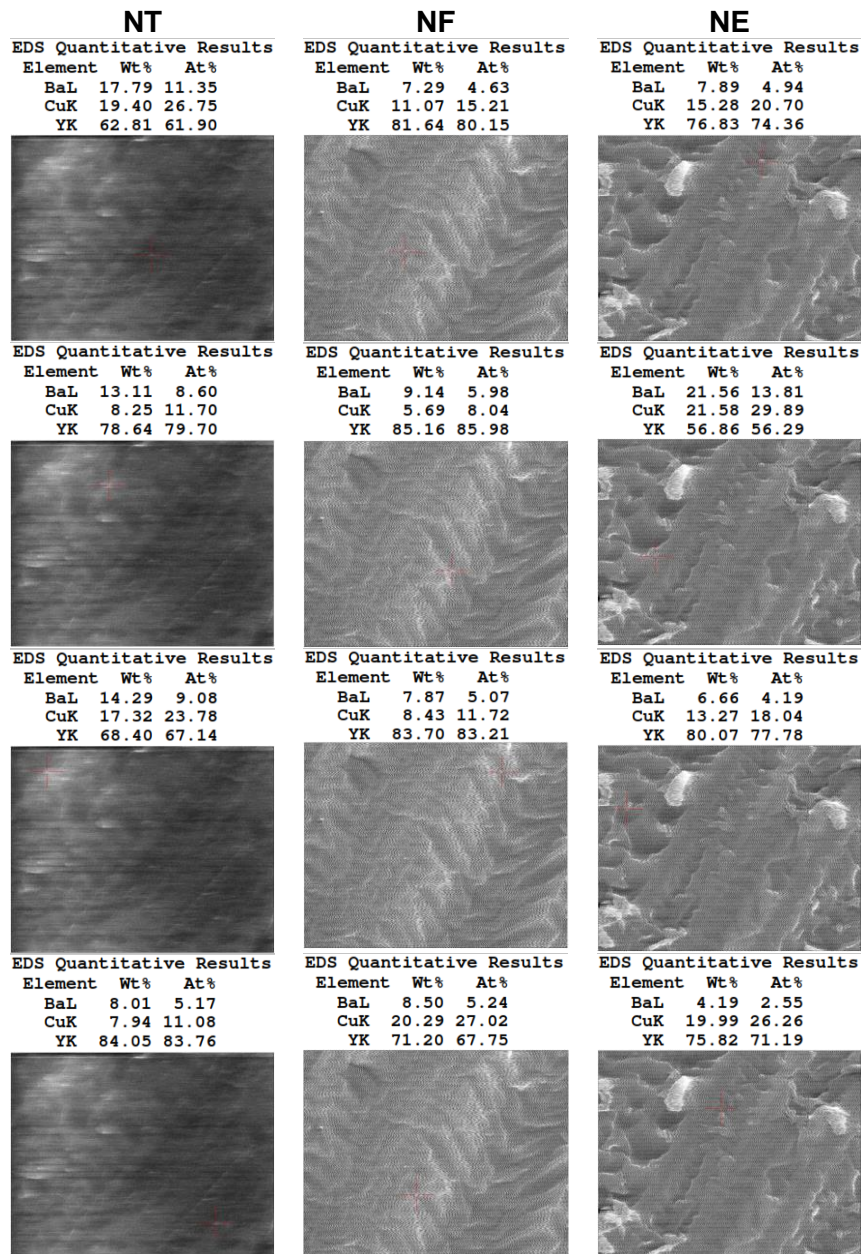
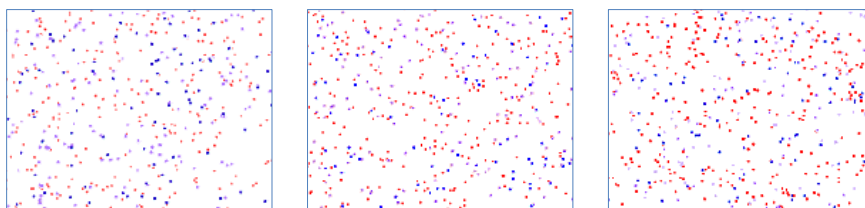


Fig. 10 Analize elementale punctuale pentru materialele expuse tratamentelor speciale timp de 72 de ore

5.6.6. Analiza *intermaterial* – 96h tratament special

Este foarte greu de precizat, urmărind strict hărțile de distribuție ale celor trei elemente, dacă în anumite puncte există toate trei. Acesta este motivul pentru care, în figura 102, sunt reprezentate, pe de o parte, hărțile suprapuse ale celor trei metale și, pe de altă parte, harta celor trei elemente suprapusă imaginii SEM a zonei analizate.



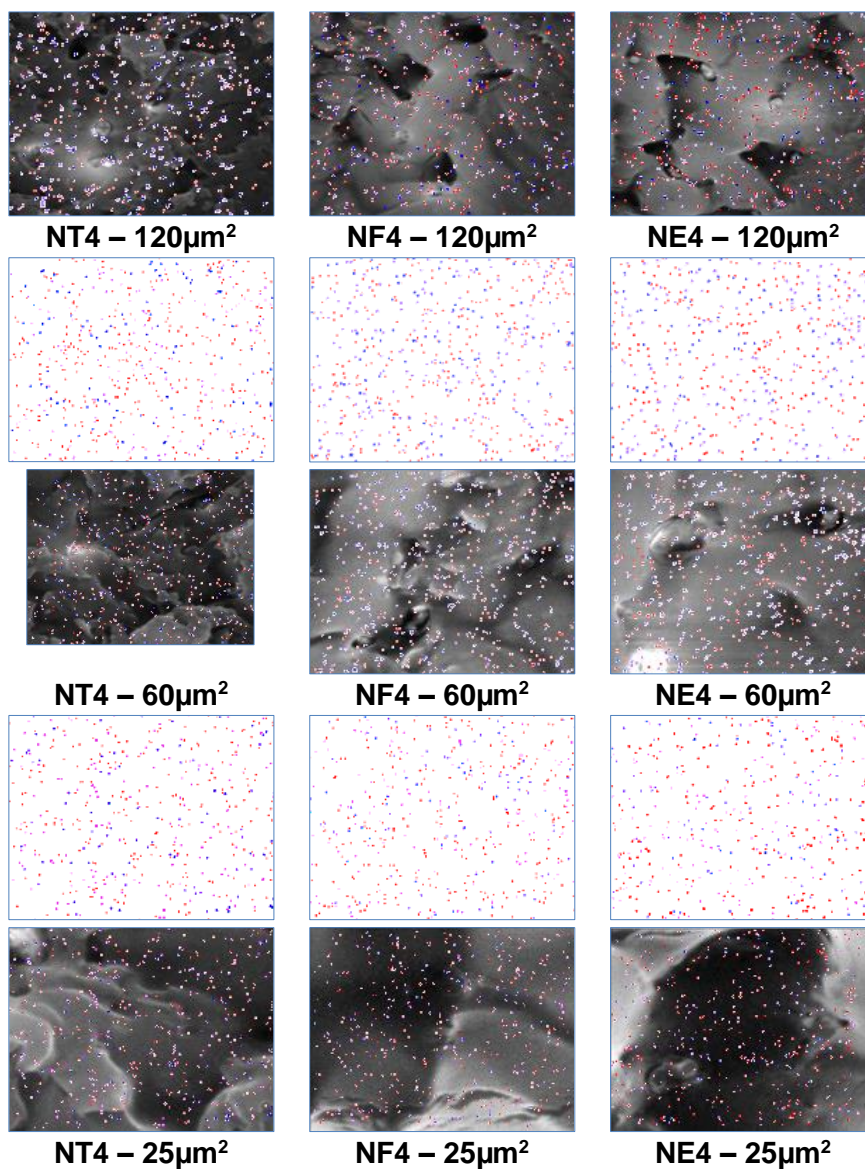


Fig. 11 Distribuțiile elementelor suprapuse imaginilor SEM

Concluzii

- au fost analizate atât hărți de distribuție ale metalelor cât și abundența metalelor în unele puncte considerate de interes dar, nu se poate stabili dacă există sau nu nanostructuri;
- deși au fost efectuate peste 200 de analize rezultatele nu pot fi interpretate în mod corect în absența introducerii unui algoritm de analiză care să permită prioritizarea fiecărui element;
- au fost realizate hărți de distribuție suprapuse ale celor trei metale și acestea permit observarea prezenței tuturor celor trei specii investigate în unele puncte din matricea polimerică.

6. Concluzii și direcții viitoare de cercetare

După cum a fost precizat în cuprinsul prezentării prezentul studiu a fost proiectat cu scopul testării unei ipoteze – posibilitatea obținerii de structuri ceramice de dimensiuni nanometrice prin dezvoltarea unor eventuale reacții direct în volumul rășinii epoxidice.

Este sigur că în metoda gelurilor (citrata sau oxalica) combustia gelului contribuie la *reșezarea* reactanților (săruri de yttriu, bariu și cupru) – la nivel energetic dar, tot gelul, are scopul de a reduce posibilitățile de reacție ale reactanților (favorizând reacții locale). În cazul prezentului studiu vâscozitatea rășinii ar trebui să asigure localizarea reacțiilor chimice iar faptul că reacția de polimerizare este ușor exoenergetică ar putea asigura energia necesară *reșezării* în structuri de dimensiuni nanometrice.

Au fost propuse două obiective majore, pe de o parte, testarea ipotezei formării nanostructurilor pornind de la săruri metalice și, pe de altă parte, investigarea condițiilor în care ar putea fi stimulată dezvoltarea acestor nanostructuri folosind factori externi.

În prima etapă a fost testată solubilitatea sărurilor în solvent (NMP) dat fiind faptul că era cunoscut efectul prezenței NMP în rășina epoxidică (un studiu anterior inițiat și desfășurat la CCDCOMT) și pentru studiul prezent au fost testați azotați și cloruri ale metalelor yttriu, bariu, cupru, argint și zirconiu.

- clorurile sunt sau greu solubile sau insolubile în NMP în timp ce azotații (și oxinitratul de zirconiu) sunt mai solubili;

- unele soluții au fost obținute menținând amestecul în stare de agitație (pe mixer magnetic) și la o valoare relativ ridicată a temperaturii și, la momentul îndepărtării acestor condiții au fost observați precipitați. În aceste condiții toate soluțiile au fost menținute în condițiile speciale;

- pentru stabilizarea soluțiilor au fost folosite cantități de PVP (solubil în NMP) care prin mărirea vâscozității determină rămânerea compușilor anorganici în soluție.

• ar fi de studiat, pe viitor, efectul adăugării PVP sau altui polimer termoplastice solubil în NMP în soluția comună a tuturor agenților anorganici;

• ar fi interesantă utilizarea polisulfonei (care a mai fost folosită și în studiul mai sus amintit – Georgel Miha) dar și a altor polimeri termoplastici (ABS, PMMA, Elastolan – de asemenea studiați de Georgel Miha într-un studiu postdoctoral nu numai cun NMP dar și cu N,N dimetilformamidă și cu 1,4 dioxan).

Ideea de a folosi PVP pentru stabilizarea soluțiilor a condus la necesitatea investigării efectului prezenței soluției PVP/NMP în volumul rășinii epoxidice. În acest fel a apărut necesitatea formării și caracterizării materialelor prezentate în capitolul trei (deși formarea și testarea au fost ulterioare formării materialelor modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP).

- deși erau cunoscute efectele prezenței NMP în volumul rășinii asupra proprietăților mecanice ale rășinii epoxidice (și chiar și cele ale unei soluții de polisulfonă în NMP) studiul a indicat că o prezență de 5% a soluției PVP/NMP în matricea epoxidică reduce valoarea modulului de elasticitate dar păstrează aspectul de rupere rigidă a materialului;

- concentrații mai mari (10% și 15%) conduc la materiale cu comportament vâscoelastic (după testare materialele revin la forma și dimensiunile inițiale chiar și în zona de prindere în bacuri). Probele rupte au revenit și ele la forma inițială astfel că zonele în care s-au produs gătuiri (asemănător polimerilor termoplastici) nu mai pot fi observate;

• în acest context, ar fi interesant un studiu care să permită utilizarea acestor materiale în locul unor elastomeri.

- pierderile de masă (înregistrate în timpul analizelor calorimetrice) indică o dependență a acestora de ponderea prezenței soluției PVP/NMP în matricea epoxidică;

- nu se poate preciza sursa pierderilor de masă (valorile temperaturilor de fierbere ale NMP și PVP sunt superioare valorii maxime a temperaturii atinsă de probă în timpul testării);

- se observă o deplasare spre temperaturi mai scăzute a punctului de tranziție sticloasă a rășinii epoxidice odată cu creșterea ponderii PVP/NMP în matrice;

- analiza termomecanică – vizând determinarea coeficientului de dilatare termică liniară al materialelor (considerate omogene și izotrope pentru acest tip de analiză) – indică faptul că stabilitatea dimensională a materialelor scade odată cu creșterea ponderii prezenței PVP/NMP

în matricea epoxidică;

- analiza Raman nu oferă indicii asupra proprietăților materialelor mai ales datorită faptului că soluția PVP/NMP în matricea epoxidică nu are o concentrație suficient de mare astfel încât să ofere semnale Raman semnificative.

Pentru materialele modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP au fost aleși azotații metalelor (cu excepția zirconului pentru care a fost folosit oxinitrat hidrat). Studiul urma să răspundă întrebării dacă este posibilă obținerea unor structuri ceramice cu dimensiuni nanometrice.

- au fost stabilite două *strategii* una în care soluțiile separate ale agenților anorganici sunt amestecate și amestecul este plasat în rășina epoxidică (*strategia global*) și o strategie în care soluția în PVP/NMP a fiecărui agent anorganic este plasată în rășină și apoi aceste amestecuri sunt mixate și omogenizate împreună (*strategia separat*);

- pentru fiecare din cele două strategii au fost formate materiale care să respecte concentrațiile PVP/NMP din cazul materialelor prezentate în capitolul trei (din nefericire materialele cu cea mai mare concentrație au dispărut...);

- rezultatele testelor mecanice sugerează formarea unor materiale mai slabe (comparativ cu materialele de referință – M1 și M2) dar este posibil ca aceste rezultate să fie puternic influențate de prezența apei (*inamicul* rășinii epoxidice) introdusă în sistem odată cu sărurile hidrate;

- prezența apei determină anularea unor legături realizate prin polimerizare și, pe de altă parte, există posibilitatea ca ionii proveniți din solubilizarea sărurilor să blocheze, de asemenea, unele posibilități de legare ale moleculelor rășinii;

• ar fi interesant un studiu al efectului agenților anorganici luați separat deoarece ar putea fi puse în evidență influențele atât ale apei (de hidratare) cât și ale ionilor. Un astfel de studiu ar putea completa un altul, proiectat și realizat la CCDCOMT, privind doprea rășinilor epoxidice cu ioni metalici (Iulia Păduraru-Graur);

• tot în acest sens ar fi interesant un studiu care să urmeze metoda propusă de studiul menționat anterior – solvatarea sărurilor în solvent organici mai ușor volatili care să fie îndepărtați după mixarea cu rășina epoxidică.

- rezultatele testelor calorimetrice se aliniază observațiilor făcute pentru rășinile epoxidice modificate cu soluție PVP/NMP;

- pierderile de substanță sunt ceva mai mari și aici o explicație ar putea fi *deshidratarea* (adică îndepărtarea apei introduse odată cu sărurile hidrate);

- analiza termomecanică conduce la concluzia că toate materialele modificate cu soluții ale agenților anorganici în PVP/NMP au coeficient de dilatare termică liniară mai mare decât materialele analoge modificate cu doar PVP/NMP;

- analiza Raman nu poate pune în evidență eventuale consecințe ale prezenței metalelor – mai ales din cauza faptului că acestea se află în concentrație foarte mică în matricea epoxidică;

• datorită faptului că nu poate fi crescută concentrația metalelor (în condițiile prezentului studiu) poate este posibilă această creștere prin creșterea concentrației soluției PVP/NMP sau alt polimer termoplast/NMP.

- analiza SEM indică faptul că în cazul ZBAO nu se realizează nici măcar aglomerări ale metalelor și nici atât structuri în timp ce în cazul celeilalte combinații de metale sunt înregistrate anumite structuri;

- analiza EDX indică faptul că în cazul YBCO există puncte în care cele trei metale se regăsesc împreună;

- în cazul ZBAO nu se regăsesc în aceleași puncte mai mult de două dintre cele trei metale ceea ce duce la concluzia că această combinație nu poate conduce la formarea unor nanostructuri;

- strategia *separat* nu a condus la rezultate notabile (pentru niciuna dintre cele două combinații propuse) probabil și din pricina concentrației foarte mici de agenți anorganici;

- strategia *global* a dat rezultate, în cazul YBCO, la valoarea mai mare a concentrației compușilor anorganici, motiv pentru care a fost adoptată pentru continuarea studiului.

Al doilea obiectiv major a fost acela de a identifica modalități de *stimulare* a dezvoltării reacțiilor chimice locale.

- o primă abordare a fost aceea de a menține soluția agenților anorganici în PVP/NMP o durată mai mare în condiții de agitație (agitator magnetic) la o valoare a temperaturii de 70°C;

- o a doua abordare a fost aceea de a expune soluția agenților anorganici în PVP/NMP – în același timp cu menținerea în stare de agitație la o valoare a temperaturii de 70°C – la acțiunea radiației electromagnetice (o lungime de undă în IR și o lungime de undă în vizibil);
- a treia abordare – alături de menținerea condițiilor definite la prima abordare – expunere, timp de 30 de minute, la fiecare 24 de ore, la acțiunea unui câmp electric sinusoidal de frecvență 30kHz;
- materialele formate au fost obținute după menținerea condițiilor speciale timp de 24, 48, 72, 96 și, respectiv 120 de ore, în condițiile în care amestecul soluției de agenți anorganici în PVP/NMP a fost omogenizat, înainte, timp de 168 de ore;
- materialele obținute au o concentrație de soluție PVP/NMP de 18,5%, mai mare decât materialele analizate în capitolul trei și, pe cale de consecință, era de așteptat ca proprietățile lor mecanice să fie inferioare oricăruia dintre acestea, în speță M3 cu o concentrație de 15%;
- este evident faptul că toate materialele formate în acest studiu au răspunsuri mecanice mai slabe decât răspunsul materialului de referință – M3, dar acest lucru este explicabil prin creșterea concentrației PVP/NMP în matricea epoxidică;
- în limita erorilor de măsură, în unele cazuri, afirmația anterioară nu este valabilă, sugerând modificări importante induse de tratamentele speciale (expunere electromagnetică, expunere la câmp electric sinusoidal);
- aparent, unele tratamente speciale *repară* efectele induse de tratamentul principal (termic) dar datele experimentale nu sunt suficiente pentru o astfel de concluzie;
- nu sunt suficiente date – în special datorită erorilor experimentale – pentru a concluziona, în mod decisiv, asupra efectului aplicării tratamentelor speciale asupra proprietăților mecanice ale materialelor formate;
- aparent, tratamentul termic (acela aplicat tuturor amestecurilor) este *distruător* în ceea ce privește răspunsul mecanic al materialelor și acest lucru este explicabil prin blocarea realizării legăturilor care conduc la formarea rețelelor polimerice datorită agitației termice și prezenței agenților anorganici;
- având în vedere menținerea amestecurilor la temperaturi ridicate este posibilă ipoteza vaporizării unor componente organice; în această ipoteză *dispariția* unor compuși organici ar avea efect asupra proprietăților finale ale materialelor;
- expunerea la radiație electromagnetică și expunerea la câmp electric sinusoidal (peste expunerea termică) au vizat obținerea cu celeritate a structurilor ceramice de dimensiuni nanometrice iar confirmarea acestui demers nu poate veni din analiza mecanică a materialelor (cel puțin la nivelul actual al dezvoltării tehnice a instrumentelor de măsurare);
- aceste condiții ar fi interesant un studiu în care condițiile speciale să fie menținute pe durate mai scurte (având în vedere rezultatele obținute pentru materialul B(g)6, prezentat în capitolul al patrulea);
- cele două lungimi de undă ale radiației electromagnetice au fost folosite – una pentru încălzirea amestecului (cea din IR) și una pentru a instabiliza compușii cuprului (cea din vizibil);
- în aceste condiții ar putea fi inițiat un studiu al dependenței proprietăților rășinii epoxidice și a rășinii epoxidice modificate cu soluții ale agenților anorganici în soluții polimer termoplastice/NMP de lungimea de undă a radiației electromagnetice menținute pe durata pregătirii probelor și polimerizării acestora.
- dat fiind faptul că vâscozitatea rășinii este suficient de mare se poate presupune că mobilitatea diverselor specii de ioni este foarte scăzută astfel că, aplicarea unui câmp electric sinusoidal ar putea conduce doar la o eventuală instabilizarea a acestora favorizând realizarea unor legături;
- aplicarea tratamentelor speciale pe durata pregătirii materialelor conduce la diminuarea valorilor căldurii specifice;
- aparent, expunerea la radiație electromagnetică produce creșterea ușoară a valorilor căldurii specifice ale materialelor (în raport cu materialele din clasa NT). Cum expunerea la radiație electromagnetică (în domeniul infraroșu și vizibil – verde-albastru) este simultană tratamentului termic aplicat tuturor materialelor înseamnă că această expunere *repară*, într-o oarecare măsură, defectele produse de menținerea permanentă la o valoare a temperaturii de 70°C;
- expunerea la câmp electric sinusoidal pare a produce cele mai mari pagube, în sensul că, materialele obținute astfel prezintă cele mai mici valori ale căldurii specifice în domeniul valorilor joase de temperatură;

- analiza pierderilor de substanță pe durata desfășurării testelor arată că toate materialele din clasele N au pierderi de masă mai mici decât pierderile materialului de referință deși, fracția volumică a soluției PVP/NMP este mai mare la materialele N (18.75%) decât la materialul de referință – M3 (15%). Aceasta ar putea însemna că mare parte dintre componentele volatile din amestec se pierd în timpul tratamentului termic – pierderile de masă sunt aproximativ egale pentru toate materialele analizate;
- în cazul amestecurilor pregătite în condiții speciale se poate observa o alterare a semnalelor Raman pentru amestecurile pre-NF cu durate mari de menținere a condițiilor speciale (72, 96 și 120 de ore), amestecurile expuse pe durate scurte (24 și 48 de ore) nu dau, parctic, semnal Raman;
- în cazul materialelor supuse regmului termic, semnalele cele mai intense sunt cele date amestecurile expuse mai puțin (24 și 48 de ore);
- singurele amestecuri care dau semnale (cu diferite intensități) sunt cele care au fost expuse câmpului electric sinusoidal și nu pare a exista o legătură între intensitatea semnalului și durata de expunere la condiții speciale;
- există o uniformitate în ceea ce privește intensitățile semnalelor Raman ale materialelor (după polimerizare) formate după menținerea condițiilor speciale timp de 48 de ore;
- pentru cea mai mare durată de expunere la condiții speciale cel mai intens semnal este dat de materialul NT (și este mai intens și decât semnalul corespunzător duratei minime de expunere);
- în general, cel mai slab semnal este cel al materialelor NF și intensitatea semnalului depinde foarte puțin de durata de menținere a condițiilor speciale;
- au fost analizate atât hărți de distribuție ale metalelor cât și abundența metalelor în unele puncte considerate de interes dar, nu se poate stabili dacă există sau nu nanostructuri;
- deși au fost efectuate peste 200 de analize rezultatele nu pot fi interpretate în mod corect în absența introducerii unui algoritm de analiză care să permită prioritizarea fiecărui element;
- au fost realizate hărți de distribuție suprapuse ale celor trei metale și acestea permit observarea prezenței tuturor celor trei specii investigate în unele puncte din matricea polimerică.

Bibliografie

- [1] M. C. García and F. Quiroz, “Nanostructured polymers,” in *Nanobiomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 339–356.
- [2] L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, and J. M. Kenny, “Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 85, pp. 1–46, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.08.002.
- [3] U. Wiesner, “Hybrid Polymer–Inorganic Nanostructures,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 129–140.
- [4] A. B. Reddy, G. S. M. Reddy, V. Sivanjineyulu, J. Jayaramudu, K. Varaprasad, and E. R. Sadiku, “Hydrophobic/Hydrophilic Nanostructured Polymer Blends,” in *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*, Elsevier, 2016, pp. 385–411.
- [5] S. H. Whang, Ed., *Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and applications*. Oxford: WP, Woodhead Publ, 2011.
- [6] Z. Tang *et al.*, “Polymeric nanostructured materials for biomedical applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 60, pp. 86–128, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.05.005.
- [7] A. Adeniyi *et al.*, “Thermoplastic-Thermoset Nanostructured Polymer Blends,” in *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*, Elsevier, 2016, pp. 15–38.
- [8] E. R. Sadiku *et al.*, “Nanostructured Polymer Blends for Gas/Vapor Barrier and Dielectric Applications,” in *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*, Elsevier, 2016, pp. 239–259.
- [9] A. Lu and R. K. O’Reilly, “Advances in nanoreactor technology using polymeric nanostructures,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 24, no. 4, pp. 639–645, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.copbio.2012.11.013.
- [10] S. Zavyalov, “Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites,” *Solid State Ionics*, vol. 147, no. 3–4, pp. 415–419, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00038-3.
- [11] S. Thomas, A. P. Mathew, and V. P. M., Eds., *Advances in natural polymers: composites and nanocomposites*. Heidelberg ; New York: Springer, 2013.
- [12] E. M. Pearce, B. A. Howell, R. A. Pethrick, and G. E. Zaikov, Eds., *Physical chemistry research for engineering and applied sciences*. Oakville, ON, Canada ; Waretown, NJ, USA: Apple Academic Press, 2015.
- [13] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, “Tribological applications of polymers and their composites – past, present and future prospects,” in *Tribology of Polymeric Nanocomposites*, Elsevier, 2013, pp. 1–22.
- [14] H. C. Guo, E. Ye, Z. Li, M.-Y. Han, and X. J. Loh, “Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 70, pp. 1182–1191, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.093.
- [15] L. McKeen, “Introduction to Plastics and Polymers,” in *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2018, pp. 41–61.
- [16] J. R. Fried, *Polymer science and technology*, Third edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2014.
- [17] M. Buggy, “Polymeric Materials,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [18] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [19] F. Cravero, S. A. Schustik, M. J. Martínez, C. D. Barranco, M. F. Díaz, and I. Ponzoni, “Computer-aided design of polymeric materials: Computational study for characterization of databases for prediction of mechanical properties under polydispersity,” *Chemometrics and*

- Intelligent Laboratory Systems*, vol. 191, pp. 65–72, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.chemolab.2019.06.006.
- [20] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004.
- [21] C. I. Awuzie, “Conducting Polymers,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 4, pp. 5721–5726, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.036.
- [22] Y. Weitsman, *Fluid effects in polymers and polymeric composites*. New York: Springer, 2012.
- [23] S. Chikkali, Ed., *Metal-catalyzed polymerization: fundamentals to applications*. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [24] *Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems*, 1st edition. Waltham, MA: Elsevier, 2015.
- [25] V. Hasirci, P. Y. Huri, T. E. Tanir, G. Eke, and N. Hasirci, “1.22 Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis ☆,” in *Comprehensive Biomaterials II*, Elsevier, 2017, pp. 478–506.
- [26] E. Ojogbo, E. O. Ogunsona, and T. H. Mekonnen, “Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials,” *Materials Today Sustainability*, vol. 7–8, p. 100028, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtsust.2019.100028.
- [27] C. S. Brazel, S. L. Rosen, and S. L. Rosen, *Fundamental principles of polymeric materials*, Third edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2012.
- [28] H. Burhan, S. Saygili, and F. Şen, “Principal and mechanism of self-repair of polymer matrix composite materials,” in *Self-Healing Composite Materials*, Elsevier, 2020, pp. 193–208.
- [29] M. S. Kondratenko, I. V. Elmanovich, and M. O. Gallyamov, “Polymer materials for electrochemical applications: Processing in supercritical fluids,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 127, pp. 229–246, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.supflu.2017.03.011.
- [30] T. Biswal, S. K. BadJena, and D. Pradhan, “Synthesis of polymer composite materials and their biomedical applications,” *Materials Today: Proceedings*, p. S2214785320306775, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.567.
- [31] D. Banoriya, R. Purohit, and R. K. Dwivedi, “Advanced Application of Polymer based Biomaterials,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 2, pp. 3534–3541, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.244.
- [32] B. A. Howell and American Chemical Society, Eds., *Introduction of macromolecular science/polymeric materials into the foundational course in organic chemistry*. Washington, DC: American Chemical Soc, 2013.
- [33] R. Francis and D. S. Kumar, Eds., *Biomedical applications of polymeric materials and composites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [34] H. R. Rezaie, A. Shokuhfar, and F. Arianpour, “Nanocomposite Materials from Theory to Application,” in *New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials*, vol. 4, A. Öchsner and A. Shokuhfar, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 171–232.
- [35] R. O. Ebewele, *Polymer science and technology*. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- [36] N. Pande, N. P. S. Chauhan, D. Pande-Shrama, and M. Mozafari, “Conjugated polymers having semiconducting properties,” in *Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier, 2019, pp. 65–82.
- [37] B. ter Horst, N. S. Moiemmen, and L. M. Grover, “Natural polymers,” in *Biomaterials for Skin Repair and Regeneration*, Elsevier, 2019, pp. 151–192.
- [38] B. M. Jarai, E. L. Kolewe, Z. S. Stillman, N. Raman, and C. A. Fromen, “Polymeric Nanoparticles,” in *Nanoparticles for Biomedical Applications*, Elsevier, 2020, pp. 303–324.
- [39] L. Brunnbauer, S. Larisegger, H. Lohninger, M. Nelhiebel, and A. Limbeck, “Spatially resolved polymer classification using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate statistics,” *Talanta*, vol. 209, p. 120572, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120572.

- [40] L. W. McKeen, "Introduction to Plastics and Polymers," in *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2019, pp. 1–20.
- [41] V. K. Thakur, M. K. Thakur, and M. R. Kessler, Eds., *Handbook of composites from renewable materials. Volume 1: Structure and chemistry*. Beverly, MA: Scrivener Publishing, 2017.
- [42] Mohd. H. Othman, "Polymer Blends and Composites From Renewable Resources," in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 2020, pp. 179–186.
- [43] C. Rauwendaal, *Polymer extrusion*, 5th edition. Munich: Cincinnati: Hanser Publications; Hanser Publication, 2014.
- [44] V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro, and B. Scrosati, "Polymer electrolytes: Present, past and future," *Electrochimica Acta*, vol. 57, pp. 4–13, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.048.
- [45] B. M. Mandal, *Fundamentals of polymerization*. Singapore: World Scientific, 2013.
- [46] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [47] I. Negut, V. Grumezescu, G. Dorcioman, and G. Socol, "Microscale Drug Delivery Systems: Current Perspectives and Novel Approaches," in *Nano- and Microscale Drug Delivery Systems*, Elsevier, 2017, pp. 1–15.
- [48] A. Shrivastava, "Polymerization," in *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, pp. 17–48.
- [49] C.-S. Chern, *Principles and applications of emulsion polymerization*. Hoboken, N.J: Wiley, 2008.
- [50] G. Moad, D. H. Solomon, and G. Moad, *The chemistry of radical polymerization*, 2nd fully rev. ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2006.
- [51] A. B. Asha, S. Srinivas, X. Hao, and R. Narain, "Enzyme-Responsive Polymers: Classifications, Properties, Synthesis Strategies, and Applications," in *Smart Polymers and their Applications*, Elsevier, 2019, pp. 155–189.
- [52] S. Kobayashi and K. Müllen, Eds., *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*. Berlin: Springer, 2015.
- [53] Muralisrinivasan Subramanian, *Basics of polymers: fabrication and processing technology*. New York: Momentum Press., 2015.
- [54] R. Das, *Polymeric materials for clean water*. 2019.
- [55] S. Maji, V. V. Jerca, F. A. Jerca, and R. Hoogenboom, "Smart polymeric gels," in *Polymeric Gels*, Elsevier, 2018, pp. 179–230.
- [56] E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, Eds., *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2013.
- [57] K. Kumar Patel and R. Purohit, "Future Prospects of shape memory polymer nanocomposite and epoxy based shape memory polymer- A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 9, pp. 20193–20200, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.389.
- [58] H. Münstedt, *Rheological and morphological properties of dispersed polymeric materials: filled polymers and polymer blends*. Munich: Cincinnati, Ohio: Hanser Publishers; Hanser Publications, 2016.
- [59] M. Niaounakis, "Compounding and Additives," in *Biopolymers: Processing and Products*, Elsevier, 2015, pp. 215–262.
- [60] D. C. González-Toro and S. Thayumanavan, "Advances in polymer and polymeric nanostructures for protein conjugation," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 10, pp. 2906–2918, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.05.002.
- [61] A. A. Teran, M. H. Tang, S. A. Mullin, and N. P. Balsara, "Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 203, no. 1, pp. 18–21, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.09.021.
- [62] Ajitha A.R. and S. Thomas, "Introduction," in *Compatibilization of Polymer Blends*, Elsevier, 2020, pp. 1–29.

- [63] C. E. Estridge, “The effects of competitive primary and secondary amine reactivity on the structural evolution and properties of an epoxy thermoset resin during cure: A molecular dynamics study,” *Polymer*, vol. 141, pp. 12–20, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.02.062.
- [64] Q. Yang, X. Li, L. Shi, X. Yang, and G. Sui, “The thermal characteristics of epoxy resin: Design and predict by using molecular simulation method,” *Polymer*, vol. 54, no. 23, pp. 6447–6454, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.09.055.
- [65] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, and J. Lacoste, “Thermal and photochemical ageing of epoxy resin – Influence of curing agents,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 6, pp. 1247–1255, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.009.
- [66] D. Ratna, *Handbook of thermoset resins*. Shawbury: iSmithers, 2009.
- [67] Y.-J. Peng, X. He, Q. Wu, P.-C. Sun, C.-J. Wang, and X.-Z. Liu, “A new recyclable crosslinked polymer combined polyurethane and epoxy resin,” *Polymer*, vol. 149, pp. 154–163, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.082.
- [68] J. Zhang *et al.*, “A bio-based hyperbranched flame retardant for epoxy resins,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, p. 122719, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122719.
- [69] S. C. Chowdhury, R. M. Elder, T. W. Sirk, and J. W. Gillespie, “Epoxy resin thermo-mechanics and failure modes: Effects of cure and cross-linker length,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 186, p. 107814, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107814.
- [70] S. Guo, Y. Lu, X. Wan, F. Wu, T. Zhao, and C. Shen, “Preparation, characterization of highly dispersed reduced graphene oxide/epoxy resin and its application in alkali-activated slag composites,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 105, p. 103424, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103424.
- [71] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, “Control of reactions and network structures of epoxy thermosets,” *Progress in Polymer Science*, vol. 62, pp. 126–179, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003.
- [72] M. Abd El-Rahman, K. M. Yassien, and A. A. M. Yassene, “Effect of gamma irradiation on the optical properties of epoxy resin thin films,” *Optik*, vol. 183, pp. 962–970, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.12.182.
- [73] M. Pecora, Y. Pannier, M.-C. Lafarie-Frenot, M. Gigliotti, and C. Guigon, “Effect of thermo-oxidation on the failure properties of an epoxy resin,” *Polymer Testing*, vol. 52, pp. 209–217, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.008.
- [74] W. Ferdous, A. Manalo, T. Aravinthan, and G. Van Erp, “Properties of epoxy polymer concrete matrix: Effect of resin-to-filler ratio and determination of optimal mix for composite railway sleepers,” *Construction and Building Materials*, vol. 124, pp. 287–300, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.111.
- [75] G. H. Michler and F. J. Baltá-Calleja, *Nano- and micromechanics of polymers: structure modification and improvement of properties*. Cincinnati: Hanser Publications, 2012.
- [76] J. Seo, N. Yui, and J.-H. Seo, “Development of a supramolecular accelerator simultaneously to increase the cross-linking density and ductility of an epoxy resin,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 356, pp. 303–311, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.09.020.
- [77] I. A. Mohammed, M. F. Ali, and W. R. Wan Daud, “New class of liquid crystalline epoxy resins: Synthesis and properties,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 364–372, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2011.11.100.
- [78] K. S. Santhosh Kumar, R. Biju, and C. P. Reghunadhan Nair, “Progress in shape memory epoxy resins,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 2, pp. 421–430, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.06.009.
- [79] M. Kubisztal, G. Haneczok, A. Chrobak, A. Kubik, and J. Rasek, “Study of epoxy resin curing process by applying internal friction technique,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 521–522, pp. 283–286, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.09.127.

- [80] M. Liang and K. L. Wong, "Study of Mechanical and Thermal Performances of Epoxy Resin Filled with Micro Particles and Nanoparticles," *Energy Procedia*, vol. 110, pp. 156–161, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.121.
- [81] P. Yang, M. Ren, K. Chen, Y. Liang, Q.-F. Lü, and T. Zhang, "Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of thermosetting resins," *Materials Today Communications*, vol. 19, pp. 186–195, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.01.014.
- [82] J. E. Figueruelo, C. M. Gómez, I. S. Monzó, C. Abad, and A. Campos, "Thermodynamic study on phase equilibrium of epoxy resin/thermoplastic blends," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 4, pp. 677–687, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jct.2007.10.009.
- [83] C. A. May, Ed., *Epoxy resins: chemistry and technology*, 2nd ed., rev. Expanded. New York: M. Dekker, 1988.
- [84] Y. Wen *et al.*, "A novel oligomer containing DOPO and ferrocene groups: Synthesis, characterization, and its application in fire retardant epoxy resin," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 156, pp. 111–124, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.08.010.
- [85] S. G. Prolongo, G. del Rosario, and A. Ureña, "Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 3, pp. 125–132, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2005.02.004.
- [86] D. Hull, *An introduction to composite materials*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1981.
- [87] M. Delucchi *et al.*, "A methodological approach for monitoring the curing process of fairing compounds based on epoxy resins," *Progress in Organic Coatings*, vol. 123, pp. 20–26, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.06.005.
- [88] X. Ma *et al.*, "Synthesis of degradable hyperbranched epoxy resins with high tensile, elongation, modulus and low-temperature resistance," *Composites Part B: Engineering*, vol. 192, pp. 1–29, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108005.
- [89] C. V. Opelt and L. A. F. Coelho, "On the pseudo-ductility of nanostructured epoxy resins," *Polymer Testing*, vol. 78, p. 105961, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105961.
- [90] D. Jackson dos Santos, J. R. Gouveia, M. Philipp, A. C. Augusto, N. M. Ito, and J. K. Krüger, "Temperature modulated optical refractometry: A novel and practical approach on curing and thermal transitions characterizations of epoxy resins," *Polymer Testing*, vol. 77, p. 105915, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105915.
- [91] C. Lou and X. Liu, "Functional dendritic curing agent for epoxy resin: Processing, mechanical performance and curing/toughening mechanism," *Composites Part B: Engineering*, vol. 136, pp. 20–27, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.073.
- [92] Q. Bao, B. Wang, Y. Liu, Q. Wang, and Z. Yang, "Epoxy resin flame retarded and toughed via flexible siloxane chain containing phosphaphenanthrene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 172, p. 109055, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109055.
- [93] H. Li, G. Chen, H. Su, D. Li, L. Sun, and J. Yang, "Effect of the stoichiometric ratio on the crosslinked network structure and cryogenic properties of epoxy resins cured at low temperature," *European Polymer Journal*, vol. 112, pp. 792–798, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.10.051.
- [94] M. Kisiel and B. Mossety-Leszczak, "Development in liquid crystalline epoxy resins and composites – A review," *European Polymer Journal*, vol. 124, p. 109507, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109507.
- [95] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1–11, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- [96] S. Morsch, Z. Kefallinou, Y. Liu, S. B. Lyon, and S. R. Gibbon, "Controlling the nanostructure of epoxy resins: Reaction selectivity and stoichiometry," *Polymer*, vol. 143, pp. 10–18, May 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.03.065.

- [97] F. C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B. J. Howlin, and I. Hamerton, “Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerisation of epoxy resins,” *Polymer*, vol. 139, pp. 163–176, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.01.087.
- [98] Y. Lu *et al.*, “Preparation of Epoxy Resins with Excellent Comprehensive Performance by Thiol-Epoxy Click Reaction,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 139, p. 105436, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105436.
- [99] Z. Shen, Z. Xia, and Y. Zhang, “Characterization and properties of epoxy resin (E-20) modified with silicone intermediate RSN-6018,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 114, pp. 115–122, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.10.014.
- [100] D. Laouchedi, B. Bezzazi, and C. Aribi, “Elaboration and characterization of composite material based on epoxy resin and clay fillers,” *Journal of Applied Research and Technology*, vol. 15, no. 2, pp. 190–204, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jart.2017.01.005.
- [101] G. Gibson, “Epoxy Resins,” in *Brydson’s Plastics Materials*, Elsevier, 2017, pp. 773–797.
- [102] S. Zhou *et al.*, “Highly improving the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with polyetherketone cardo,” *Composites Communications*, vol. 13, pp. 80–84, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.coco.2019.03.003.
- [103] B. Minisini, S. Rolère, J.-F. Coulon, and F. Poncin-Epaillard, “Influence of the chemical composition and formulation of fluorinated epoxy resin on its surface characteristics,” *European Polymer Journal*, vol. 112, pp. 452–460, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.01.035.
- [104] V. D. Ramos, H. M. da Costa, V. L. P. Soares, and R. S. V. Nascimento, “Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer,” *Polymer Testing*, vol. 24, no. 3, pp. 387–394, May 2005, doi: 10.1016/j.polymeresting.2004.09.010.
- [105] S. Levchik, A. Piotrowski, E. Weil, and Q. Yao, “New developments in flame retardancy of epoxy resins,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, no. 1, pp. 57–62, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.019.
- [106] H. Jiang *et al.*, “Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 160, pp. 45–52, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.007.
- [107] I. K. Varma, V. B. Gupta, and N. K. Sini, “2.19 Thermosetting Resin – Properties,” in *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, 2018, pp. 401–468.
- [108] B. Ellis, Ed., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.
- [109] P. Jyotishkumar, N. Hameed, T. Kurian, and Y. Yu, Eds., *Nanocomposite materials: synthesis, properties and applications*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [110] C. Kanchanomai and A. Thammaruechuc, “Effects of stress ratio on fatigue crack growth of thermoset epoxy resin,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 10, pp. 1772–1778, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.012.
- [111] J. K. Fink, “Epoxy Resins,” in *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2013, pp. 95–153.
- [112] J. Zhang, S. Chen, B. Qin, D. Zhang, P. Guo, and Q. He, “Preparation of hyperbranched polymeric ionic liquids for epoxy resin with simultaneous improvement of strength and toughness,” *Polymer*, vol. 164, pp. 154–162, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.01.003.
- [113] F.-L. Jin and S.-J. Park, “Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 11, pp. 2148–2153, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.015.
- [114] H. Altenbach, J. Altenbach, and W. Kissing, “Classification of Composite Materials,” in *Mechanics of Composite Structural Elements*, Singapore: Springer Singapore, 2018, pp. 3–18.

- [115] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [116] J. C. J. Bart, *Additives in polymers: industrial analysis and applications*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.
- [117] K. D. Jansson, C. P. Zawodny, and T. P. Wampler, "Determination of polymer additives using analytical pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, no. 1–2, pp. 353–361, May 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.009.
- [118] S. Al-Malaika, F. Axtell, R. Rothon, and M. Gilbert, "Additives for Plastics," in *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier, 2017, pp. 127–168.
- [119] V. Ambrogi, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, "Additives in Polymers," in *Modification of Polymer Properties*, Elsevier, 2017, pp. 87–108.
- [120] J. G. Drobny, "Additives," in *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Elsevier, 2014, pp. 17–32.
- [121] J. C. J. Bart, "Polymer additive analysis at the limits," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, no. 2, pp. 197–205, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00196-4.
- [122] E. A. Coleman, "Plastics Additives," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2017, pp. 489–500.
- [123] S. A. Ashter, "Additives and Modifiers for Biopolymers," in *Introduction to Bioplastics Engineering*, Elsevier, 2016, pp. 153–178.
- [124] C. M. Hansen, "Polymer additives and solubility parameters," *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, no. 2, pp. 109–112, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.05.003.
- [125] C. Kröhnke, "Polymer Additives," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 349–375.
- [126] T. R. Crompton and Rapra Technology Limited, *Determination of additives in polymers and rubbers*. Shrewsbury, U.K.: Rapra Technology, 2007.
- [127] C. Block, L. Wynants, M. Kelchtermans, R. De Boer, and F. Compernelle, "Identification of polymer additives by liquid chromatography–mass spectrometry," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 12, pp. 3163–3173, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2006.07.015.
- [128] A. Shrivastava, "Additives for Plastics," in *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, pp. 111–141.
- [129] L. W. McKeen, "Additives," in *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*, Elsevier, 2016, pp. 119–127.
- [130] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 4th, updated and enl. ed ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [131] X.-F. Wu, Ed., *Solvents as reagents in organic synthesis: reactions and applications*, First edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [132] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3rd, updated and enl. ed ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [133] G. Wypych, Ed., *Use, health, and environment. Vol. 2: ...*, 2. ed. Toronto: ChemTec Publ, 2014.
- [134] A. Babapoor, G. Karimi, and M. Khorram, "Fabrication and characterization of nanofiber-nanoparticle-composites with phase change materials by electrospinning," *Applied Thermal Engineering*, vol. 99, pp. 1225–1235, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.02.026.
- [135] S. E. Jasim, M. A. Jusoh, M. Hafiz, and R. Jose, "Fabrication of Superconducting YBCO Nanoparticles by Electrospinning," *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 243–248, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.595.
- [136] Y. Wei *et al.*, "Fabrication of TiN/Carbon nanofibers by electrospinning and their electromagnetic wave absorption properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, pp. 1488–1493, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.295.

- [137] X. Lu, L. Li, W. Zhang, and C. Wang, "Preparation and characterization of Ag₂S nanoparticles embedded in polymer fibre matrices by electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2233–2237, Oct. 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/043.
- [138] V. V. Rodaev, A. O. Zhigachev, and Y. I. Golovin, "Fabrication and characterization of electrospun ZrO₂/Al₂O₃ nanofibers," *Ceramics International*, vol. 43, no. 17, pp. 16023–16026, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.059.
- [139] G.-X. Sun, F.-T. Liu, J.-Q. Bi, and C.-A. Wang, "Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 649, pp. 788–792, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.068.
- [140] T. M. Alam, J. U. Otaigbe, D. Rhoades, G. P. Holland, B. R. Cherry, and P. G. Kotula, "Nanostructured polymer blends: Synthesis and structure," *Polymer*, vol. 46, no. 26, pp. 12468–12479, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.10.079.
- [141] D. Li *et al.*, "CuO nanostructures prepared by a chemical method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, no. 1–2, pp. 105–111, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.04.090.
- [142] T. Premkumar and K. E. Geckeler, "Palladium nanostructures: Solvent-less, one-pot mechano-chemical synthesis using poly(vinylpyrrolidone) and catalytic activity," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 456, pp. 49–54, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.006.
- [143] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, and Y. Xu, "Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 5, pp. 2727–2732, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.125.
- [144] G. Xu, X. L. Wang, and G. Z. Liu, "Facile solvothermal synthesis of abnormal growth of one-dimensional ZnO nanostructures by ring-opening reaction of polyvinylpyrrolidone," *Applied Surface Science*, vol. 329, pp. 137–142, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.117.
- [145] T. Tański, W. Matysiak, Ł. Krzemiński, P. Jarka, and K. Gołombek, "Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods," *Applied Surface Science*, vol. 424, pp. 184–189, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.258.
- [146] L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, R. S. Vennila, S. K. Saxena, and D. Z. Wang, "Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures," *Ceramics International*, vol. 35, no. 6, pp. 2401–2408, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.007.
- [147] P. D. Gacia *et al.*, "Low-temperature synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures with temperature-controlled morphological variations," *Ceramics International*, vol. 41, no. 8, pp. 9426–9432, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.323.
- [148] M. Abushad, W. Khan, S. Naseem, S. Husain, M. Nadeem, and A. Ansari, "Influence of Mn doping on microstructure, optical, dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanoceramics synthesized via sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 45, no. 6, pp. 7437–7445, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.035.
- [149] A. Ali, S. Ambreen, R. Javed, S. Tabassum, I. ul Haq, and M. Zia, "ZnO nanostructure fabrication in different solvents transforms physio-chemical, biological and photodegradable properties," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 74, pp. 137–145, May 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.01.004.
- [150] A. Haruna, I. Abdulkadir, and S. O. Idris, "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Bi_{0.85}-XMXBa_{0.15}FeO₃ (M = Na and K, X = 0, 0.1) perovskite-like nanoparticles using the sol-gel method," *Journal of King Saud University - Science*, p. S1018364719304732, May 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2019.05.005.
- [151] J. N. Hasnidawani, H. N. Azlina, H. Norita, N. N. Bonnia, S. Ratim, and E. S. Ali, "Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method," *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 211–216, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.095.

- [152] A. Lakshmanan *et al.*, “Effect of fuel content on nonlinear optical and antibacterial activities of Zn/Cu/Al₂O₄ nanoparticles prepared by microwave-assisted combustion method,” *Journal of King Saud University - Science*, p. S1018364719318415, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2019.11.031.
- [153] H.-H. Sheu, S.-Y. Jian, T.-T. Lin, and Y.-W. Lee, “Effect of rotational speed of an electromagnetic stirrer on neodymium-doped yttrium aluminum garnet nanoparticle size during co-precipitation,” *Microelectronic Engineering*, vol. 176, pp. 33–39, May 2017, doi: 10.1016/j.mee.2017.01.020.
- [154] L. Faxian, L. Jie, and C. Xuelling, “Microwave-assisted Synthesis Silver Nanoparticles and Their Surface Enhancement Raman Scattering,” *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 46, no. 9, pp. 2395–2398, Sep. 2017, doi: 10.1016/S1875-5372(17)30204-7.
- [155] M. Chandra, S. S. Indi, and P. K. Das, “First hyperpolarizabilities of unprotected and polymer protected copper nanoparticles prepared by laser ablation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 422, no. 1–3, pp. 262–266, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.02.072.
- [156] P. K. Baruah, A. K. Sharma, and A. Khare, “Effective control of particle size, surface plasmon resonance and stoichiometry of Cu@Cu_xO nanoparticles synthesized by laser ablation of Cu in distilled water,” *Optics & Laser Technology*, vol. 108, pp. 574–582, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.044.
- [157] S. Yang and J. Zhang, “Deposition of YBCO nanoparticles on graphene nanosheets by using matrix-assisted pulsed laser evaporation,” *Optics & Laser Technology*, vol. 109, pp. 465–469, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.08.039.
- [158] P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, and G. A. Shafeev, “Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 13, pp. 4373–4380, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.06.059.
- [159] T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, and M. Tsuji, “Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 16, pp. 5224–5230, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.02.048.
- [160] M. A. Gondal, T. F. Qahtan, M. A. Dastageer, T. A. Saleh, Y. W. Maganda, and D. H. Anjum, “Effects of oxidizing medium on the composition, morphology and optical properties of copper oxide nanoparticles produced by pulsed laser ablation,” *Applied Surface Science*, vol. 286, pp. 149–155, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.038.
- [161] J. Yu, J. Nan, and H. Zeng, “Size control of nanoparticles by multiple-pulse laser ablation,” *Applied Surface Science*, vol. 402, pp. 330–335, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.094.
- [162] G. Takebe, T. Takagi, M. Suzuki, and M. Hiramatsu, “Preparation of polymeric nanoparticles of cyclosporin A using infrared pulsed laser,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 414, no. 1–2, pp. 244–250, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.05.012.
- [163] M. Saito, K. Yasukawa, T. Umeda, and Y. Aoi, “Copper nanoparticles fabricated by laser ablation in polysiloxane,” *Optical Materials*, vol. 30, no. 7, pp. 1201–1204, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.optmat.2007.05.049.
- [164] A. A. Menazea, “One-Pot Pulsed Laser Ablation route assisted copper oxide nanoparticles doped in PEO/PVP blend for the electrical conductivity enhancement,” *Journal of Materials Research and Technology*, p. S2238785419321313, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.12.073.
- [165] Zaydoon T. Mohammed Noori, Shehab A. Kadhim, Manal M. Abdullah, “Cu₂O nanoparticles preparation by Pulse Laser Ablation in Liquid Phase method (PLALP),” *Iraqi Journal of Physics*, 2019, vol. Vol.17, no. No.42, p. PP. 141-146, 2019, doi: DOI: 10.20723/ijp.17.42.141-146.
- [166] P. N. Barnes, P. T. Murray, T. Haugan, R. Rogow, and G. P. Perram, “In situ creation of nanoparticles from YBCO by pulsed laser deposition,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 377, no. 4, pp. 578–584, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)00919-X.

- [167] I. M. Budiati, F. Sa'adah, N. D. Rifani, and A. Khumaeni, "Effect of solvent in the synthesis of colloidal copper nanoparticles by pulse laser ablation method," Surakarta, Indonesia, 2019, p. 020003, doi: 10.1063/1.5141616.
- [168] J.-H. Rakebrandt, Y. Zheng, H. Besser, T. Scharnweber, H. J. Seifert, and W. Pfleging, "Laser-assisted surface processing for functionalization of polymers on micro- and nano-scale," *Microsyst Technol*, Sep. 2019, doi: 10.1007/s00542-019-04633-7.
- [169] R. Rawat, A. Tiwari, N. Arun, S. V. S. N. Rao, A. P. Pathak, and A. Tripathi, "Solvents Effect on the Morphology and Stability of Cu/CuO Nanoparticles Synthesized at High Fluence Laser Ablation," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 35, pp. 10471–10482, Sep. 2019, doi: 10.1002/slct.201902344.
- [170] A. Simakin, I. Baimler, O. Uvarov, I. Rud', and V. Krasnoshekov, "Obtaining of nanoparticles of Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni with controlled sizes and properties using laser ablation," *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 390, p. 012036, Nov. 2019, doi: 10.1088/1755-1315/390/1/012036.
- [171] Iulia GRAUR, "Studiul proprietăților mecanice ale materialelor epoxidice aditivate cu substanțe ionice prin strategii de dispersie bazate pe utilizarea ultrasunetelor (teză de doctorat)." Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2015.
- [172] Georget Mihău, "Studiul proprietăților sistemelor epoxidice modificate cu solvenți organici (teză de doctorat)." Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2016.
- [173] T. Kavitha, T. Vasantha, P. Venkatesu, R. S. Rama Devi, and T. Hofman, "Thermophysical properties for the mixed solvents of N-methyl-2-pyrrolidone with some of the imidazolium-based ionic liquids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 198, pp. 11–20, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.molliq.2014.07.002.
- [174] G. Engelhardt and H. Fleig, "1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP) does not induce structural and numerical chromosomal aberrations in vivo," *Mutation Research/Genetic Toxicology*, vol. 298, no. 3, pp. 149–155, Jan. 1993, doi: 10.1016/0165-1218(93)90035-C.
- [175] H. Wang, K. Xie, L. Wang, and Y. Han, "N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 263–271, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.065.
- [176] K. R. Reddy, D. B. K. Kumar, G. S. Rao, P. B. S. Sri, and C. Rambabu, "Vapor-liquid equilibria and excess molar volumes of N-methyl-2-pyrrolidone with 2-alkoxyethanols," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 336, pp. 52–58, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.08.030.
- [177] P. Gnanakumari, P. Venkatesu, K. R. Mohan, M. V. P. Rao, and D. H. L. Prasad, "Excess volumes and excess enthalpies of N-methyl-2-pyrrolidone with branched alcohols," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 252, no. 1–2, pp. 137–142, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2006.12.012.
- [178] H.-M. Li, S.-Y. Yang, J.-W. Wang, L.-S. Long, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, "Coordination steric effect of N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide and N-methyl-2-pyrrolidone on the assembly of coordination polymers," *Polyhedron*, vol. 29, no. 14, pp. 2851–2856, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.poly.2010.07.007.
- [179] C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, and P. Barbaro, "Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone," *Molecular Catalysis*, vol. 466, pp. 60–69, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.01.014.
- [180] T. M. Letcher, J. Łachwa, and U. Domańska, "The excess molar enthalpies and volumes of (N-methyl-2-pyrrolidinone+an alkan-1-ol) at T=298.15K," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 34, no. 10, pp. 1581–1599, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0021-9614(02)00202-1.
- [181] C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, and P. Barbaro, "Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone," *Molecular Catalysis*, vol. 466, pp. 60–69, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.01.014.
- [182] J. K. Fink, S. Thomas, and V. P. M., Eds., *Handbook of engineering and specialty thermoplastics*. Hoboken : Salem, Mass: Wiley ; Scrivener, 2010.

- [183] R. Awasthi *et al.*, “Poly(vinylpyrrolidone),” in *Engineering of Biomaterials for Drug Delivery Systems*, Elsevier, 2018, pp. 255–272.
- [184] V. K. Thakur and M. K. Thakur, *Handbook of polymers for pharmaceutical technologies. volume 3. volume 3.* 2015.
- [185] P. A. Williams, Ed., *Handbook of industrial water soluble polymers.* Oxford ; Ames, Iowa: Blackwell Pub, 2007.
- [186] J. Rodríguez-Hernández, *Polymers against Microorganisms.* Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [187] P. Molyneux, *Water-soluble synthetic polymers: properties and behavior.* Boca Raton, Fla: CRC Press, 1984.
- [188] B. V. Robinson, Ed., *PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone).* Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990.
- [189] J. Njuguna, K. Pielichowski, and H. Zhu, Eds., *Health and environmental safety of nanomaterials: polymer nanocomposites and other materials containing nanoparticles.* Cambridge ; Waltham, MA: Woodhead Publishing, 2014.
- [190] Y. Kourde-Hanafı *et al.*, “Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition,” *Journal of Membrane Science*, vol. 533, pp. 261–269, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.03.050.
- [191] S. Zeng, Q. Su, and L.-Z. Zhang, “Molecular-level evaluation and manipulation of thermal conductivity, moisture diffusivity and hydrophobicity of a GO-PVP/PVDF composite membrane,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 152, p. 119508, May 2020, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119508.
- [192] T. D. Kusworo, W. Widayat, D. P. Utomo, Y. H. S. Pratama, and R. A. V. Arianti, “Performance evaluation of modified nanohybrid membrane polyethersulfone-nano ZnO (PES-nano ZnO) using three combination effect of PVP, irradiation of ultraviolet and thermal for biodiesel purification,” *Renewable Energy*, vol. 148, pp. 935–945, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.10.177.
- [193] R. M. Lilleby Helberg, Z. Dai, L. Ansaloni, and L. Deng, “PVA/PVP blend polymer matrix for hosting carriers in facilitated transport membranes: Synergistic enhancement of CO₂ separation performance,” *Green Energy & Environment*, vol. 5, no. 1, pp. 59–68, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.gee.2019.10.001.
- [194] W.-Z. Lang, X. Zhang, J.-P. Shen, H.-P. Xu, Z.-L. Xu, and Y.-J. Guo, “The contrastive study of chemical treatment on the properties of PVDF/PFSA and PVDF/PVP ultrafiltration membranes,” *Desalination*, vol. 341, pp. 72–82, May 2014, doi: 10.1016/j.desal.2014.02.027.
- [195] Georgel Miħu, “Cercetări privind obținerea unor amestecuri cu polimeri termorigizi și termoplastici (cercetare postdoctorală).” Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2020.
- [196] Radu Bosoancă, Vasile Bria, Claudiu Mereuță, Adrian Cîrciumaru, Iulian-Gabriel Bîrsan, “Tensile Analysis of Fabric Reinforced Materials.” 2019, [Online]. Available: <http://www.revmaterialeplastice.ro>.
- [197] M. Dimofte, M. Bunea, A. Capatina, A. Cojan, R. Bosoanca, and A. Cîrciumaru, “Tensile and Bending Analysis of Fabric Reinforced Graded Epoxy Composites,” *Mat.Plast.*, vol. 54, no. 2, pp. 362–367, Jun. 2017, doi: 10.37358/MP.17.2.4852.
- [198] Ana Capatina, Vasile Bria, Marina Bunea, Iulian-Gabriel Bîrsan, “Tensile Behaviour of Fabric Reinforced Laminates and Plies,” *Materiale Plastice (Mater. Plast.)*, vol. Volume 56, no. Issue 2, pp. 370–377, Year 2019, doi: <https://doi.org/10.37358/MP.19.2.5188>.
- [199] I. Bordeasu, A. Cîrciumaru, M. O. Popoviciu, I. Lazar, R. Badarau, and I. Groza, “Cavitation Erosion Behavior on Thin Films of Polymer Blends Deposited Over Bronze Surfaces,” *Mat.Plast.*, vol. 55, no. 3, pp. 286–290, Sep. 2018, doi: 10.37358/MP.18.3.5014.

- [200] P.G. Zverev , T.T. Basiev , V.V. Osiko , A.M. Kulkov b, and V.N. Voitsekhovskii , V.E. Yakobson, “Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal,” *Elsevier*, pp. 315–334, 1999.
- [201] J. Wang *et al.*, “A highly structured hollow ZnO@Ag nanosphere SERS substrate for sensing traces of nitrate and nitrite species in pickled food,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 285, pp. 302–309, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.01.052.
- [202] J. L. Izquierdo, J. F. Montoya, A. Gómez, C. Paucar, and O. Morán, “Aspects of electronic transport in YBaCo₄O_{7+δ} pellets,” *Solid State Sciences*, vol. 12, no. 12, pp. 2073–2078, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.09.001.
- [203] F. Zapata and C. García-Ruiz, “The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 535–542, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.08.058.