



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00278

(22) Data de depozit: 25/05/2021

(41) Data publicării cererii:
29/11/2022 BOPI nr. 11/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO;
• INTELECTRO IAȘI S.R.L.,
STR. IANCU BACALU NR. 3, IAȘI, IS, RO;
• ALL GREEN S.R.L., STR.IANCU BACALU,
NR.5, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• BAIBARAC MIHAELA,
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35,
SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TRANDĂBAT ALEXANDRU FLORENTIN,
BD. INDEPENDENȚEI, NR.11, BL.D1, SC.B,
ET.6, AP.16, IAȘI, IS, RO;
• CIOBANU ROMEO CRISTIAN,
STR. GEORGE COȘBUC NR.8, IAȘI, IS, RO

(54) **PROCEDEUL DE EVALUARE A UNGHIULUI DE ADSORBȚIE
AL POLIMERILOR TERMOPLASTICI PE SUPRAFAȚA
PARTICULELOR CERAMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de evaluare a unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața particulelor ceramice. Procedeu de determinare a unghiului de adsorbție, conform invenției, se bazează pe metoda fotoluminescenței anizotrope și implică înregistrarea intensității fotoluminescenței polarizate orizontal și, respectiv, vertical atunci când radiația de excitație a fotoluminescenței este polarizată orizontal și, respectiv, vertical. Anizotropia (r) și unghiul (θ) de legare al compușilor macromoleculari, adsorbiți pe suprafața particulelor anorganice, pot fi calculate cu următoarele

formule: $r = (I_{Vv} - G I_{VH}) / (I_{Vv} + 2G I_{VH})$ și $r = 0.4 [(3 \cos^2 \theta - 1) / 2]$, unde I_{VH} corespunde intensității fotoluminescenței atunci când polarizorul este poziționat vertical la excitație și orizontal la emisie în spectrofotometru, $G = I_{HV} / I_{HH}$, unde I_{HV} corespunde intensității luminii măsurate atunci când, la excitație, polarizorul este poziționat orizontal și la emisie polarizorul este poziționat vertical.

Revendicări: 2

Figuri: 1



PROCEDEUL DE EVALUARE A UNGHIULUI DE ADSORBȚIE A POLIMERILOR TERMOPLASTICI PE SUPRAFAȚA PARTICULELOR CERAMICE

Invenția se referă la un procedeu de evaluare a unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața particulele de BaTiO₃ utilizand ca metodă fotoluminescența anizotropă.

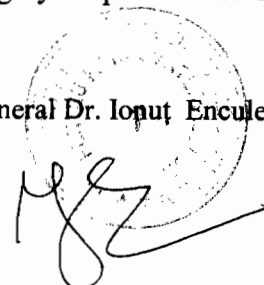
În ultimii ani o specială atenție a fost acordată polimerilor termoplastici. În vederea evaluării compatibilității poliuretanilor termoplastici (TPU) cu poliolefinele termoplastice (TPO) au fost studiate proprietățile mecanice, reologice și termice, când s-a demonstrat că reducerea tensiunilor de suprafață în amestecurile TPU:TPO conduce la o creștere a compatibilității celor doi compuși macromoleculari [T. K. Kim, B.K.Kim, S.Y. Lee, Y. L. Cho, M.S. Kim, H. M. Jeon, Thermoplastic polyurethane elastomer/termoplastic polyolefin elastomer blends compatibilized with a polyolefinic segments in TPU, Macromolecular Reserach 18, 2, 177-184, 2010]. Principalele aplicații raportate în cazul polimerilor termoplastici au fost în: i) domeniul sănătății, unde un rol important l-au avut proprietățile antibacteriene [Patent no. CN111849371-A]; ii) domeniul materialelor care induc o întârziere a aprinderii flacării în cazul incendiilor [CN104140633-A], iii) agent care previne umezirea adezivilor sau vopselurilor [J. Song, A. Batra, J.M. Rego, C.W. Macosko, Polyethylene/polyurethane blends for improved paint adhesion, Progress in Organic Coatings 72, 492-497, 2011] și iv) domeniul dispozitivelor generatoare de putere mobilă [US2019172962-A1; TW647862-B1; CN109888040-A; TW201926732-A].

Încorporarea particulelor de BaTiO₃ în matrici polimerice a fost un topic de interes începând cu 1994 [A.W.M. de Laat, A.W. de Bruujn, G.L.T van den Heuvel, The adsorption of polyvinyl alcohols with carboxylate groups on BaTiO₃, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 82, 99-110, 1994]. Rezultatele publicate recent au demonstrat că folosind metoda hidrotermală, au fost obținute nanoparticule de BaTiO₃ dispersate în matrici polimerice precum poli vinil pirolidona, material compozit care prezintă o transmitanță între 66 și 73%, acesta fiind raportat ca un potențial candidat pentru aplicațiile în dispozitivele electrooptice [J. Li, K. Inukai, Y. Takahashi, A. Tsuruta, W. Shin, Thin Film coating with highly dispersible barium titanate-polyvinylpyrrolidone nanoparticles, Materials 11, 712, 2018].

1

OPICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 22 00278
Data depozit 25-05-2021

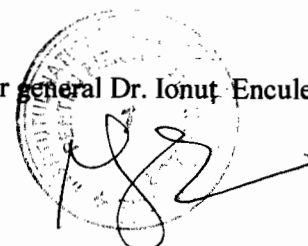
Director general Dr. Ionuț Enculescu



Proprietățile mecanice, termice și de suprafață ale compzitelor bazate pe poliuretanul termoplastic și particulelor de BaTiO₃ au fost raportate începând cu 2016 [F. Sen, E. Basturk, S. Madakbas, M.V. Kahraman, Effect of Barium Titanate on the thermal, morphology, surface and mechanical properties of the thermoplastic polyurethane/barium titanate composites, Polymer – Plastic Technology and Engineering 55, 13, 1325-1331, 2016].

Cunoașterea proceselor de adsorbție ale polimerilor pe suprafața particulelor de BaTiO₃ a fost de interes în vederea folosirii materialelor compozite în diferite aplicații. Adesea în vederea evaluării proceselor de adsorbție ale compușilor macromoleculari pe suprafața particulelor de BaTiO₃ au fost efectuate studii corelate de spectroscopie IR și cromatografie [A.W.M. de Laat, A.W. de Bruujn, G.L.T van den Heuvel, The adsorption of polyvinyl alcohols with carboxylate groups on BaTiO₃, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 82, 99-110, 1994]. Principalul dezavantaj al utilizării unor astfel de analize constau în costul mare al celor două infrastructuri și necesitatea unor reactivi suplimentari care pot avea costuri ridicate .

O soluție alternativă este utilizarea fotoluminescenței anizotrope. In acest context, menționam că fotoluminescența anizotropă s-a dovedit a fi o metodă potrivită pentru determinarea unghiului de adsorbție a compușilor macromoleculari pe suprafața: i) nanoparticulelor de carbon de tip nanotuburile de carbon [M. Baibarac, G. Arzumanyan, M. Daescu, A. Udrescu, Anisotropic photoluminescence of poly(3-hexyl thiophene) and their composites with single-walled carbon nanotubes highly separated in metallic and semiconducting tubes, Molecules 26, 294, 2021] și oxid de grafenă redus [M. Baibarac, M. Ilie, I. Baltog, S. Lefrant, B. Humbert, Infrared dichroism studies and anisotropic photoluminescence properties of poly(para-phenylene vinylene) functionalized reduced graphene oxide, RSC Advances 7, 6931-6942, 2017] și ii) nanoparticulelor de Au și CdSe/CdZnS [L.I. Gurinovich, L.L. Trotsiuk, O.S. Kulakovich, N.I. Sushko, H.V. Demir, S.V. Gaponenko, Polarization properties of photoluminescence of anisotropic polymer films containing aligned Au nanorods and semiconductor nanoparticles of various shape, Semiconductors, 52, 2054-2056, 2018].



În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției privind determinarea unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici de tip TPU și TPO pe suprafața nanoparticulelor de BaTiO₃ utilizând fotoluminescența anizotropă. Înainte de a evidenția abilitatea fotoluminescenței anizotrope ca metoda pentru determinarea unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața nanoparticulelor de BaTiO₃ menționăm că în referința [M. Baibarac, A. Nila, I. Smaranda, M. Stroe, L. Singescu, M. Cristea, R.C. Cercel, A. Lorinczi, P. Ganea, I. Mercioniu, R. Ciobanu, C. Schreiner, R.G. Garcia, C. Barta, Materials 14, 753, 2021] sunt raportate următoarele rezultate preliminare: i) metoda de preparare a filmelor conținând polimerii termoplastici TPU și TPO având raportul masic egal cu 2:1 (abreviat în continuare ca TPU:TPO 2:1) precum și a compozitelor sale cu BaTiO₃, a cărei concentrație procentuală variază de la 12%, la 25% și respectiv 30%; ii) spectru de fotoluminescență al polimerilor termoplastici TPU:TPO 2:1 prezintă un maxim la 462 nm, când lungimea de undă de excitare folosită pentru înregistrarea spectrului de fotoluminescență este de 350 nm; și iii) rolul nanoparticulelor de BaTiO₃ ca agent de stingere al fotoluminescenței TPU:TPO 2:1.

Determinarea unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața nanoparticulelor de BaTiO₃ prin fotoluminescența anizotropă implică înregistrarea intensității fotoluminescenței polarizate orizontal (H) și vertical (V) când radiația de excitare a fotoluminescenței este polarizată H și V. Acest fapt va permite înregistrarea intensității fotoluminescenței măsurate cu polarizorii la emisie și excitare montați orizontal în spectrofotometru (I_{HH}) și respectiv cu polarizorii la emisie și excitare montați vertical în spectrofotometru (I_{VV}).

Anizotropia (r) și unghiul de legare (θ) al compușilor macromoleculari, adsorbiți pe suprafața particulelor anorganice, pot fi calculate cu următoarele formule:

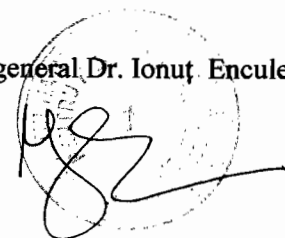
$$r = (I_{VV} - GI_{VH}) / (I_{VV} + 2GI_{VH})$$

$$r = 0.4[(3\cos^2 \theta - 1)/2],$$

unde: I_{VH} corespunde intensității fotoluminescenței când polarizorul este poziționat vertical la excitare și respectiv orizontal la emisie în spectrofotometru; $G = I_{HV}/I_{HH}$, unde I_{HV} corespunde intensității luminii măsurate când la excitare polarizorul este poziționat orizontal și la emisie polarizorul este poziționat vertical.

Utilizând un spectrofotometru de tip Fluorolog FL3-2-1-1 (achiziționat de la Horiba Jobin Yvon), în cazul materialelor TPU:TPO 2:1 și a compozitelor cu nanoparticule de BaTiO₃, având concentrația de 12%, 25% și 30%, spectrele de fotoluminescență în lumină polarizată sunt prezentate în Figura 1. Ținând cont de valorile I_{VV} , I_{VH} , I_{HV} și I_{HH} obținute experimental, care sunt prezentate în Tabelul 1, valorile r și θ în cazul : i) TPU:TPO 2:1 sunt egale cu 0.302 și 23.7°; ii) TPU:TPO 2:1 + 12% BaTiO₃ sunt egale cu 0.0862 și 46.3°; iii) TPU:TPO 2:1 + 25% BaTiO₃ egale cu 0.078 și 47.1°; și iv) TPU:TPO 2:1 + 30% BaTiO₃ egale cu 0.029 și 51.8°.

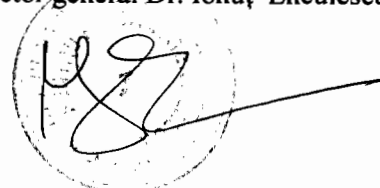
Determinarea valorii θ a TPU:TPO 2:1 în prezența nanoparticulelor ceramice, prin fotoluminescența anizotropă, conform invenției prezintă ca principale avantaje că: i) permite calcularea unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața nanoparticulelor ceramice; ii) permite evidențierea dependenței θ ca funcție de concentrația de nanoparticule ceramice; și iii) nu necesită reactivi adiționali. Metoda poate fi utilizată și în cazul altor compozite de tipul polimerilor termoplastici și al structurilor ceramice precum BaSrTiO₃, SrTiO₃, etc. precum și în cazul materialeor hibride de tipul compușilor macromoleculari/organici și nanoparticule anorganice (ZnO, TiO₂, etc.).



**PROCEDEUL DE EVALUARE A UNGHIULUI DE ADSORBTIE AL
POLIMERILOR TERMOPLASTICI PE SUPRAFATA PARTICULELOR CERAMICE**

RE V E N D I C Ă R I

1. Utilizarea fotoluminescenței anizotrope pentru determinarea unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața nanoparticulelor ceramice.
2. Procedeul permite ilustrarea dependenței unghiului de adsorbție al polimerilor termoplastici pe suprafața nanoparticulelor ceramice ca funcție de concentrație nanoparticulelor anorganice.



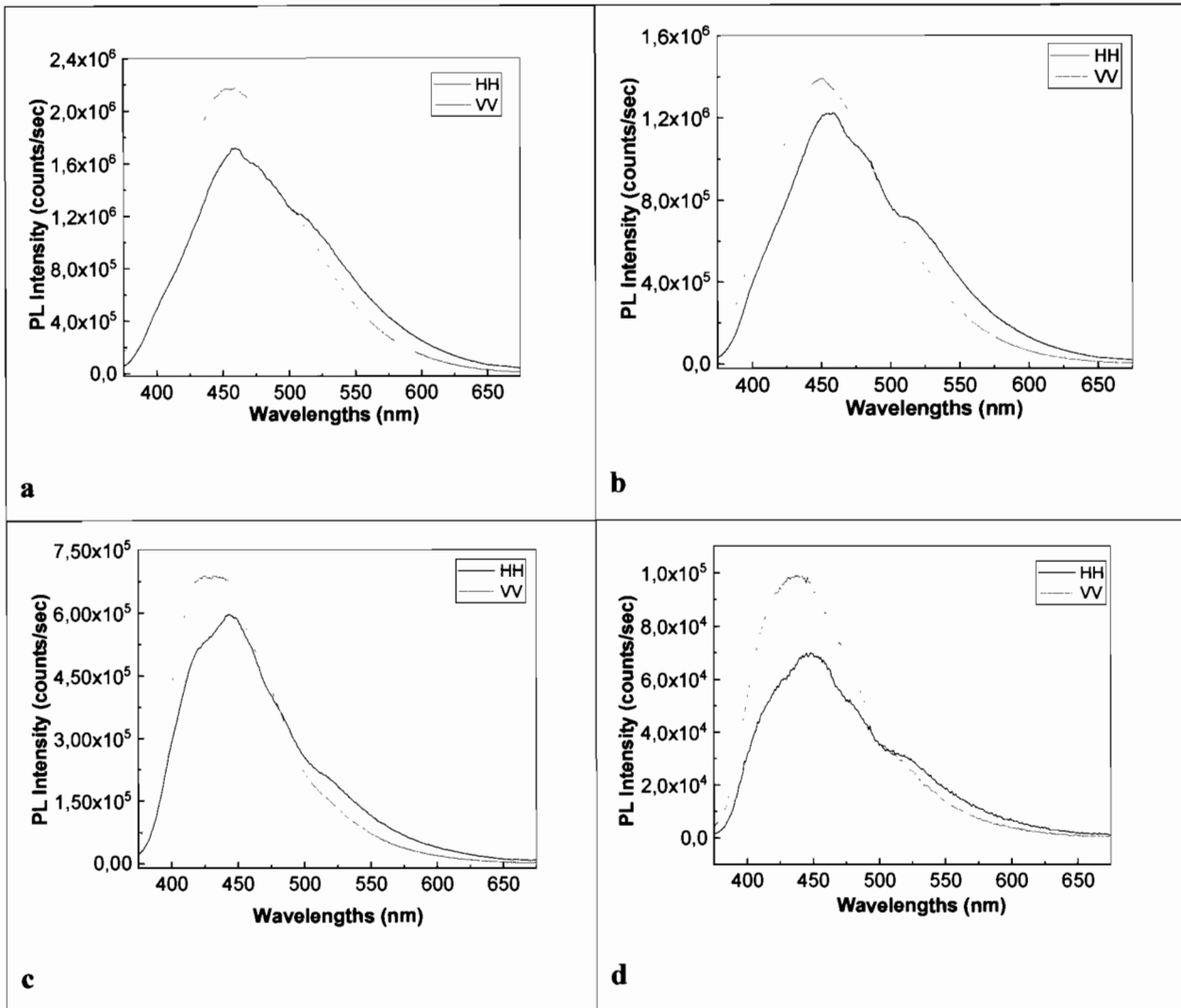


Figura 1. Spectrele de fotoluminescenta in lumina polarizata ale: a) TPU:TPO 2:1; b) TPU:TPO 2:1 + 12% BaTiO₃, c) TPU:TPO 2:1 + 25% BaTiO₃, si d) TPU:TPO 2:1 + 30% BaTiO₃.

Tabelul 1. Valorile I_{HH} , I_{HV} , I_{VH} și I_{VV} ale spectrelor de PL ale compusilor TPO:TPU 2:1 și compozitelor sale cu nanoparticule de $BaTiO_3$

Compus	I_{HH} (cuante/sec)	I_{HV} (cuante/sec)	I_{VH} (cuante/sec)	I_{VV} (cuante/sec)
TPO:TPU 2:1	1.72×10^6	1.8×10^6	1.78×10^6	2.17×10^6
TPO:TPU 2:1 + 12% $BaTiO_3$	1.22×10^5	1.17×10^5	1.13×10^5	1.39×10^5
TPO:TPU 2:1 + 25% $BaTiO_3$	5.96×10^5	6.08×10^5	5.38×10^5	6.87×10^5
TPO:TPU 2:1 + 12% $BaTiO_3$	6.99×10^4	8.22×10^4	7.73×10^4	9.91×10^4

