

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00419

(22) Data de depozit: 18/07/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,  
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• ȘTIUBIANU GEORGE THEODOR,  
BD. SOCOLA NR.2, BL.F, SC.E, ET.1, AP.1,  
IAȘI, IS, RO;  
• URȘU CRISTIAN, STR. ION CREANGA  
NR.30, MANSARDA, AP.20, SAT VALEA  
LUPULUI, COMUNA VALEA LUPULUI, IS,  
RO;

• BELE ADRIAN, STR.PROF.ION INCULEȚ  
NR.9, BL.678, SC.A, ET.3, AP.13, IAȘI, IS,  
RO;  
• DASCALU MIHAELA, ȘOS.PĂCURARI  
NR.32, BL.555, SC.B, AP.20, IAȘI, IS, RO;  
• BARGAN ALEXANDRA, STR. EGALITĂȚII  
NR.6, BL.839, SC.A, ET.1, AP.5, IAȘI, IS,  
RO;  
• CAZACU MARIA, STR.SĂRĂRIE NR.6,  
BL.6, SC.B, ET.II, AP.6, IAȘI, IS, RO;  
• CIOBOTARU AURELIAN,  
STR. PODIȘULUI NR.5, IAȘI, IS, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.  
(20) din HG nr. 547/2008

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT  
STRATIFICAT PENTRU REGLAREA CONFORTULUI TERMIC  
UMAN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit stratificat constând dintr-un strat polimeric și un film reflectorizant pentru radiația infraroșie, calandrate între un material textil și un strat de polietilenă poroasă și la un procedeu de obținere a acestuia, materialul fiind utilizat pentru confecționarea de îmbrăcăminte care reglează confortul termic uman. Materialul compozit conform invenției este constituit dintr-un material (2) textil, o membrană (3) polimerică pe bază de polistiren cu morfologie de tip grilă, compusă la rândul ei dintr-un copolimer polistirenic cu trei unități n1, n2 și n3 structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10000...500000 g/mol având unități structurale n1 polistirenic pe capete cu o grupă R1 funcțională de tip terț - butil benzil, în timp ce unitatea structurală n3, de tip stiren sulfonat, are o grupă R2 funcțională de tip acid benzensulfonic, iar unitatea n2 structurală este etilen - butilenică hidrogenată, un strat (4) reflectorizant în IR și o membrană (5) polimerică pe bază de polietilenă medicală. Procedul conform invenției se desfășoară în trei etape:

a) dizolvarea copolimerului în solvent prin amestecare în SpeedMixer, turnarea soluției pe suport și nanolitografierea membranei (3) polimerice prin raclare mecanică pentru obținerea unui strat nanometric de polimer, evaporarea solventului la 50...70°C și desprinderea filmului de pe suport,

b) depunerea stratului de Al sau ZnO dopat cu Al prin PLD în unghi pe membrana (3) polimerică cu o frecvență de repetiție a pulsurilor laser de 20 Hz, cu

fluența laser de 3 J/cm<sup>2</sup>, distanța țintă - substrat = 10 cm, număr total de impulsuri = 18000 și unghiul de înclinare dintre substrat/normala suprafeței țintei = 82°, și

c) calandrea la cald la T > 80°C, 2 atm și 60 rot/min. a membranei (3) polimerice acoperită de stratul (4) reflectorizant IR cu materialul (2) textil și membrana (5) polimerică.

Revendicări inițiale: 3  
Revendicări amendate: 3  
Figuri: 11

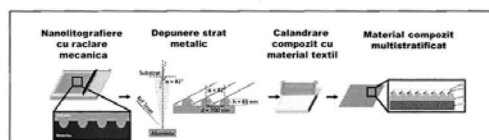
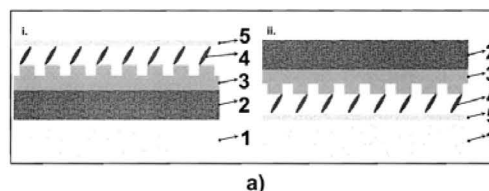


Fig. 3



**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT  
PENTRU REGLAREA CONFORTULUI TERMIC UMAN  
DESCRIERE**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui sistem dinamic hibrid, pe bază de materiale polimere și nanostructuri metalice (Al)/oxid metalic (ZnO dopat cu Al). Procedeu de obținere a materialului compozit este constituit din trei etape succesive, și anume: i) paternarea polimerului cu ajutorul tehnicii de nanolitografiere prin raclare mecanică, ii) depunerea prin ablație laser pulsată (PLD) în unghi a unui film reflectorizant IR (metalic sau oxid metalic) pe substratul polimeric paternat și, în final, iii) lipirea prin calandrare cu materialul textil și polietilena poroasă. De asemenea, alegerea straturilor constituente exterioare cu emisivitate termică ( $\epsilon$ ) diferită conferă versatilitate materialului compozit, prin aceea că polietilena medicală poroasă cu  $\epsilon < 0,4$  are rol de răcorire a pielii utilizatorului, iar materialul textil clasic (bumbac, poliester, etc.) cu  $\epsilon > 0,85$ , are rol de încălzire a pielii utilizatorului.

Îmbrăcămintea controlează transferul de căldură între corpul uman și mediu, jucând un rol crucial în asigurarea confortului termic adecvat pentru starea de bine și înaltă performanță [International Journal of Building, Urban, Interior and Landscape Technology (BUILT), 6, 2018, 5–14. Retrieved from <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/BUILT/article/view/169288>]. Hainele creează un anumit microclimat în jurul corpului uman, care afectează sentimentul uman de confort. Deși aprecierea confortului vestimentar are un caracter subiectiv depinzând, în afară de combinațiile de îmbrăcăminte, de structura și natura chimică a materialelor din care sunt făcute, și de condițiile externe (temperatura ambientală și radiantă, umiditate, viteza vântului), și de particularități ale purtătorului (metabolism, activități fizice, etc.) [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040], cercetările curente se axează pe dezvoltarea de îmbrăcăminte smart capabilă să regleze microclimatul uman în funcție de toți acești factori [International Journal of Building, Urban, Interior and Landscape Technology (BUILT), 6, 2018, 5–14. Retrieved from <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/BUILT/article/view/169288>].

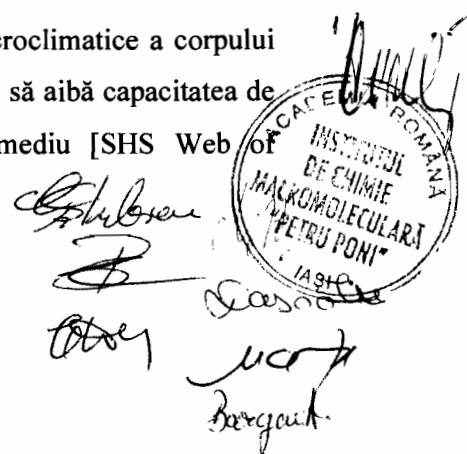
Schimbul termic dintre corp și mediu are loc prin conducție termică, convecție și radiație, iar schimbul de umiditate corporală are loc prin transpirație. Procesele de transport de căldură și de umiditate sunt influențate de difuzie și ventilație prin țesătura îmbrăcămintei.

cauzată de mișcarea omului în mediu [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040].

Conform descrierii din literatură [1], [Nature Communications 10, 2019, 1947, 10 pg. doi: 10.1038/s41467-019-09589-w] un sistem dinamic de reglare a confortului termic uman, este alcătuit dintr-un strat polimeric, cu rolul de suport pentru stratul metalic și un strat metalic cu rolul de a reflecta fluxul IR. Un astfel de sistem permite, în medii având clima răcoroasă/rece, încălzirea corpului utilizatorului uman prin reflectarea căldurii emise de pielea umană sub formă de radiație IR înapoi către piele. Un alt material textil dual care permite atât încălzirea radiativă pasivă, cât și răcirea constă dintr-un emițător termic dublu stratificat cu emisivități diferite pe fiecare parte, încorporat în interiorul unui strat textil de polietilenă nanoporoasă transparentă în IR [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895]. O altă structură textilă cu proprietăți în IR adaptate pentru încălzire personală pasivă folosește polietilena metalizată nanoporoasă [Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4].

Sistemele de reglare a confortului termic deja existente [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895; Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4] prezintă dezavantajul unei capacități de respirabilitate scăzute, cuprinsă între 0 – 8000 g /m<sup>2</sup>/zi vapori apă, comparativ cu un necesar de >15000 g /m<sup>2</sup>/zi vapori apă pentru eliminarea transpirației produse pe parcursul unei zile și pentru o senzație de confort pentru o persoană adultă activă. Alte dezavantaje ale sistemelor de reglare a confortului termic deja existente sunt reprezentate de costul ridicat datorat utilizării unor metale scumpe (argint sau aur) [Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4; Nature Communications 2021, 12:6122, 2021, 12 pg. doi: 10.1038/s41467-021-26384-8], durabilitatea scăzută datorită oxidării premature în condiții atmosferice a straturilor metalice, de cupru de exemplu [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895; Nature Communications 10, 2019, 1947, 10 pg. doi: 10.1038/s41467-019-09589-w] sau complexitate constructivă în cazul utilizării unor dispozitive electromecanice sau a materialelor cu schimbare de fază [The Journal of the Textile Institute, 2019, 625-638. doi: 10.1080/00405000.2018.1548088].

În plus, în timp ce majoritatea sistemelor dezvoltate până acum în acest domeniu sunt cu termoreglare pasivă, pentru a menține echilibrul temperaturii microclimatice a corpului uman ar fi necesară îmbrăcăminte cu termoreglare activă (smart), care să aibă capacitatea de a-și modifica unele caracteristici în funcție de schimbările din mediu [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040].



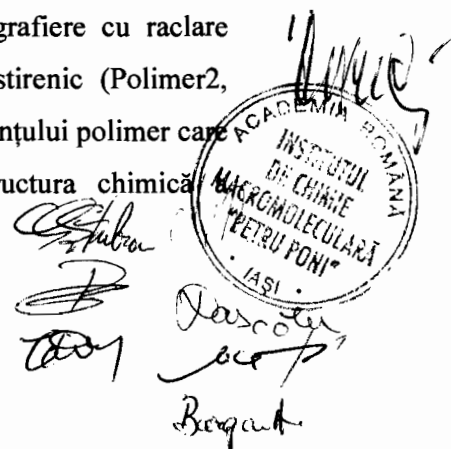
Toate acestea constituie argumente pentru dezvoltarea de noi materiale și tehnologii pentru confortul termic uman.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea că elimină o mare parte a dezavantajelor prezentate anterior, oferind posibilitatea obținerii unui sistem versatil care poate fi utilizat atât pentru încălzirea, cât și pentru răcirea corpului uman, cu o capacitate ridicată de respirabilitate, ieftin și cu o durabilitate ridicată.

Prezenta invenție descrie un *procedeu experimental de obținere a unui sistem dinamic multistratificat cu funcție de reglare a confortului termic uman*. Concomitent cu proprietatea de a reflecta radiația IR (asigurată de stratul electric conductor, de Al sau ZnO dopat cu Al), *respirabilitatea* sistemului este asigurată prin abordarea următoarei strategii: imprimarea unui patern pe suprafața polimerului prin nanolitografiere cu raclare, și depunerea ulterioară pe substratul polimeric paternat a unui film conductor electric cu ajutorul tehnicii de depunere PLD în unghi (Figura 1). În acest fel, pe suprafața suportului polimeric se obține un patern de tip grilă constituit din regiuni reflectorizante în IR sub forma unor fâșii conductoare electrice (de Al sau ZnO dopat cu Al), care alternează cu regiuni de polimer neacoperite de filmul conductor, având permeabilitate mare la vaporii de apă. În Figura 2 este prezentat ca exemplu un astfel de patern obținut prin depunerea prin PLD în unghi a unui strat reflectorizant în IR de Al pe un polimer paternat în prealabil prin raclare mecanică. În regiunile neacoperite de filmul conductor, vaporii de apă rezultați din transpirație sunt transportați către mediul exterior prin intermediul grupelor sulfonice. Totodată, aceste regiuni constituie domenii prin care vaporii de apă parcurg un traseu mai scurt de la piele către mediul extern.

Sistemul dinamic multistratificat cu funcția de reglare a confortului termic este alcătuit dintr-un strat polimeric, un film reflectorizant pentru radiația IR, calandrate între un strat de material textil și un strat de polietilenă medicală poroasă. În Figura 3a sunt prezentate elementele constituente și amplasarea acestora, și anume: primul strat exterior din material textil (2), o membrană polimerică (3) pe bază de bloc copolimer polistirenico-poliacrilat, care constituie suport de depunere a filmului reflectorizant în IR cu morfologie tip grila (4), și celălalt strat exterior (5) pe bază de polietilenă medicală. Sistemul stratificat este plasat sub forma de îmbrăcăminte la suprafața pielii utilizatorului (1).

Membrana polimerică paternată (3) este obținută prin nanolitografiere cu raclare mecanică a unui polimer (Tabel 1), preferabil de tip copolimer polistirenico-poliacrilat (Polimer2, Polimer3 în Tabel 1), cu unități structurale de tip polistirenico pe capetele lanțului polimer care manifestă proprietăți de elastomer după evaporarea solventului. Structura chimică



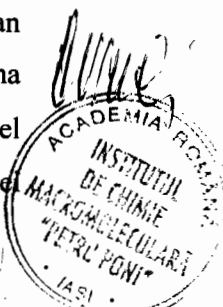
copolimerului polistirenic este prezentată în Figura 4. Acest polimer este alcătuit din trei unități structurale  $n_1$ ,  $n_2$  și  $n_3$ , care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10000 - 500000 g/mol. Unitatea structurală  $n_1$ , de tip polistirenic, are o grupă  $R_1$  funcțională de tip terț-butil benzil ( $x=2...100$ ). Unitatea structurală  $n_2$ , etilenă-butilenă hidrogenată, poate fi  $x=10...200$ . Unitatea structurală  $n_3$ , de tip stiren sulfonat, are o grupă  $R_2$  funcțională de tip acid benzensulfonic ( $x=10...100$ ). Alegerea raportului  $n_1:n_2:n_3$  permite acordarea proprietăților mecanice ale polimerului contribuind la calitatea morfologiei de tip grilă obținută prin nanolitografiere (Tabel 1).

Depunerea filmului reflectorizant în IR cu morfologie tip grilă (stratul 4) se realizează prin tehnica de depunere a ablației laser pulsată (PLD) în unghi pe suportul polimeric paternat (3). Acest strat conductor electric este constituit din Al sau ZnO dopat cu Al și are morfologie tip grilă, așa cum este prezentat în Figura 2. În funcție de parametrii de depunere precum fluența laser ( $1-3 \text{ J/cm}^2$ ), distanța țintă - substrat (4-15 cm), număr total de pulsuri laser (1000 - 20000) și frecvența de repetiție a pulsurilor laser (10-100 Hz) este controlată grosimea filmului reflectorizant. Înclinarea dintre planul substratului și normala la suprafața țintei ( $\alpha$ ), împreună cu caracteristicile paternului imprimat pe polimerul suport (înălțime fâșie polimerică, distanța dintre două fâșii succesive) permit obținerea acestui patern de tip grilă cu o anumită spațiere a fâșiilor conductoare electric.

Stratul exterior descris de membrana polimerică (5) este constituit dintr-un polimer polietilenic, cu unități structurale de etilenă-propilenă hidrogenată, care are proprietăți de elastomer (Figura 5). Polimerul polietilenic este alcătuit din unitatea structurală  $n_4$ , care se repetă în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 20.000 - 200.000 g/mol. Unitatea structurală  $n_4$ , etilenă-propilenă hidrogenată, poate fi de mărime  $x=500...5000$ .

Sistemul multistratificat obținut prezintă versatilitate și un **transfer termic eficient**, putând fi utilizat atât în clima caldă, cât și în clima răcoroasă/rece. În funcție de poziționarea față de piele a celor două suprafețe exterioare ale sistemului cu emisivitate termică diferită, are loc reglarea confortului termic al utilizatorului (Figura 3a). De exemplu, poziționarea către piele a suprafeței exterioare constituită din materialul textil clasic (bumbac, poliester, etc.) de emisivitate termică crescută ( $\epsilon > 0,85$ ), permite menținerea la un nivel confortabil a temperaturii pielii în climat răcoros prin reemiterea radiației IR provenite de la corpul uman înapoi către acesta. Poziționarea către piele a suprafeței exterioare constituită din polietilena medicală poroasă, cu emisivitate termică redusă ( $\epsilon < 0,4$ ), permite menținerea la un nivel confortabil a temperaturii corpului în climat cald, de data aceasta prin reemiterea unei

Stubian  
D  
Dascalu  
Bergant



cantități reduse ale radiației IR provenită de la piele înapoi către aceasta. Totodată, stratul de polietilenă transmite căldura prin conducție către stratul paternat de polimer și stratul extern de material textil care, la rândul său, emite către mediul extern căldura sub formă de radiație IR. Pentru o *durabilitate crescută și eficiență economică* au fost folosite materiale constituente ale sistemului (inclusiv filmul reflectorizant în IR, Al sau ZnO dopat cu Al, și suprafețele exterioare de material textil sau polietilenă poroasă) care au costuri mici și sunt ușor de preparat. De asemenea, polimerul suport utilizat prezintă o bună rezistență termică, cu o degradare termică la temperaturi de peste 300 °C. Procedul implică operațiuni simple care nu sunt mari consumatoare de timp și energie putând fi dezvoltate într-un procedeu comercial continuu, așa cum este descris în continuare.

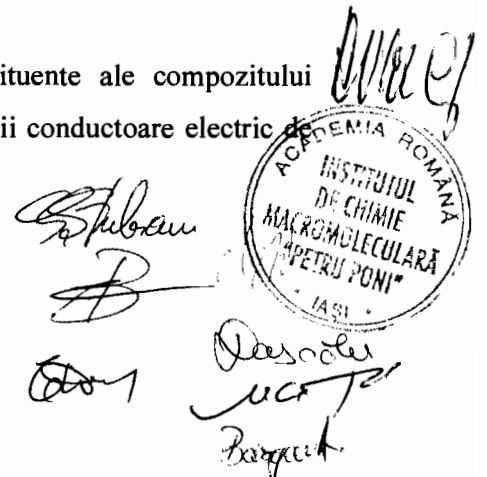
**Procedul de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic**, conform acestei invenții, cuprinde: i) nanolitografierea polimerului prin raclare mecanică pentru obținerea unor morfologii patenate de tip grilă constituite din fâșii (proeminente) de polimer, cu o înălțime cuprinsă în intervalul 10 – 100 nm pentru o respirabilitate îmbunătățită; ii) depunerea unui strat reflectorizant în IR de grosime între 10-200 nm de Al sau ZnO dopat cu Al (1 – 4% atomic); și iii) calandrarea la cald (temperatura > 80 °C) a filmului polimeric reflectorizant în IR între un strat de polietilenă medicală și materialul textil.

Procedul de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic, conform invenției menționate, prezintă următoarele avantaje:

- capacitate ridicată de respirabilitate;
- costul redus de fabricație prin utilizarea unor materiale comerciale și/sau sintetizate în laborator ieftine;
- durabilitate îmbunătățită;
- scalabilitate.

În continuare se descrie modul de realizare a invenției, cu referire la Figurile 1 – 8 și Tabelul 2, care reprezintă:

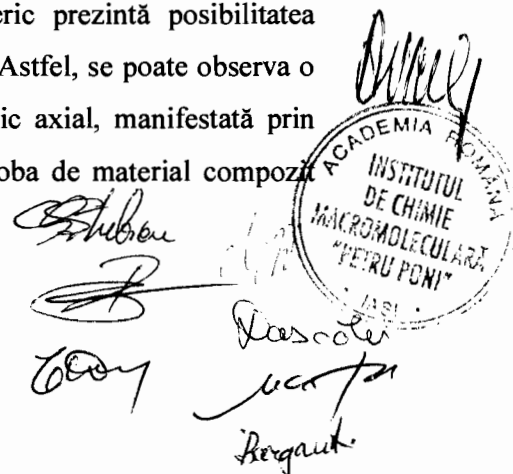
- Figura 1, morfologia tip grilă a filmului reflectorizant în IR obținută prin nanolitografiere cu raclare mecanică a polimerului și depunere a stratului de metal sau oxid metalic prin PLD în unghi;
- Figura 2, maparea EDAX a elementelor chimice constituente ale compozitului reflectorizant în IR obținut prin depunerea preferențială a unor fâșii conductoare electrice de Al;


  
 Stănescu  
 B  
 D  
 Desoier  
 UCA  
 Bogdan

- Figura 3, versatilitatea sistemului dinamic de reglare a confortului termic;
- Figura 4, structura chimică a copolimerului polistirenice utilizat ca suport de depunere a materialului reflectorizant în IR;
- Figura 5, structura chimică a filmului de polietilenă poroasă utilizată ca strat exterior cu emisivitate termică redusă.
- Tabelul 2 și Figurile 6 – 8 prezintă date experimentale obținute pe un sistem dinamic de reglare a confortului termic cu proprietăți îmbunătățite față de un sistem comercial.

În Figura 6 este prezentat modul de determinare a fluxului termic modulat. Cu ajutorul unei camere în IR (de tip FLIR C2), sistemul experimental dezvoltat permite determinarea fluxului termic transmis printr-un material compozit pentru diferite valori ale acțiunii mecanice uniaxiale aplicate (Figura 6a). Un modul Peltier care simulează pielea umană cu temperaturi de aproximativ 34-35 °C constituie sursa de radiație IR iar proba de material compozit multistratificat formează sistemul dinamic de reglare a confortului termic. În Figura 6b sunt prezentate imagini IR ale materialului compozit obținut prin depunerea unui film de Al cu grosime 50 nm pe un polimer suport pe bază de copolimer polistirenice (Polimer2, Tabel 1). Modularea fluxului termic transmis prin compozit se poate observa prin creșterea fluxului de căldură care trece prin membrană odată cu creșterea stresului mecanic uniaxial aplicat.

În Figura 7 sunt prezentate rezultatele obținute în ceea ce privește capacitatea de termoreglare în IR a mai multor sisteme de reglare a confortului termic obținute prin depunerea de film de Al pe mai multe tipuri de polimeri. Fluxul termic transmis, măsurat pentru un eșantion de probă prelevat de la o pătură de supraviețuire (Space blanket) este luat ca referință. Între modulul Peltier care simulează pielea umană și proba de material Space blanket (reprezentat în Figura 7a prin bara de culoare neagră) se înregistrează o diferență de temperatură de aproximativ 10 °C. Cu excepția cazului în care polisulfona (Polimer1) este utilizată ca substrat polimeric de creștere al filmului reflectorizant în IR (unde avem o diferență de temperatura între elementul Peltier și proba de material multistratificat pe bază de Polimer1,  $T_{\text{Peltier}} - T_{\text{Al}}$  de 10,5 °C), valorile fluxului termic transmis prin filmele nanocompozite obținute sunt mai mari decât cel al probei de referință (Figura 7a). Însă, spre deosebire de acestea, materialele obținute cu substrat elastomeric prezintă posibilitatea modulării fluxului termic la aplicarea unui stres mecanic uniaxial. Astfel, se poate observa o creștere a fluxului termic transmis la aplicarea unui stres mecanic axial, manifestată prin reducerea diferenței de temperatură dintre elementul Peltier și proba de material compozit



(Figura 7a), elementul Peltier și filmul polimeric din care provine substratul (Figura 7b) și, respectiv, prin scăderea fluxului de căldură modulată (Figura 7c).

În Figura 8 sunt prezentate rezultatele obținute în ceea ce privește performanțele de termoreglare ale mai multor sisteme, obținute prin depunerea de filme de ZnO și ZnO dopat cu Al pe substrat polimeric de tip Polimer2 (Tabel 1). Parametrii experimentali de depunere sunt prezentați în Tabelul 3. Adiția dopantului determină creșterea conductivității electrice și implicit o scădere rapidă a fluxului termic transmis prin compozit (Figura 8a), determinându-se un optim de 4% pentru concentrația atomică de Al. De asemenea, a fost realizată optimizarea distanței țintă-substrat (de 10 cm, Tabel 3), acest parametru determinând numărul interacțiunilor inelastice și, prin urmare, mobilitatea particulelor plasmă generată prin ablație laser care duc la creșterea filmului astfel încât să determine aranjarea lor într-o configurație mai stabilă în cadrul rețelei de ZnO. În Figura 8a se poate observa că diferența maximă de temperatură dintre cele două zone monitorizate cu camera IR este de 7,4 °C, valoare destul de apropiată de cea obținută în cazul depunerilor de film metalic prezentate în Figura 7a (8,5 °C) și care demonstrează capacitatea bună de reflexie în IR a materialelor pe bază de ZnO dopat cu Al. Fluxul termic modulată al acestor nanocompozite este prezentat în Figura 8b și are o valoare maximă de 40 W, apropiată de valoarea obținută în cazul materialelor compozite multistratificate pe bază de film de Al.

În continuare, se dau trei exemple de realizare a procedurii.

### **Exemplul 1**

În **prima etapă** a procedurii de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic (Figura 3b) are loc nanolitografierea polimerului prin raclare mecanică. Într-un recipient se adaugă cantitatea de copolimer polistirenici și solvent organic (toluen, hexan, ciclohexan, heptan sau eter de petrol). Se amestecă mecanic timp de 1 minut la 3500 rot/min cu ajutorul unui omogenizator SpeedMixer Dac150 până se dizolvă polimerul. Se toarnă cantitatea necesară de copolimer polistirenici pe matrița care deține pozitivul paternului ce urmează a fi transferat și se raclează mecanic pentru obținerea unui film polimeric. Matrița suport și stratul polimeric turnat sunt apoi lăsate la o temperatură moderată (de 50-70 °C) pentru evaporarea solventului. După evaporarea solventului, se procedează la desprinderea filmului de polimer de pe matriță, obținându-se negativul paternului de pe suportul de nanolitografiere cu o morfologie de tip grilă. În **etapa a doua** (Figura 3b) are loc depunerea stratului nanometric de Al. Filmul polimeric pe suprafața căruia a fost imprimat în prealabil negativul paternului de pe matriță va constitui substrat de depunere al stratului nanometric de Al prin metoda ablației laser pulsate (PLD) în unghi. Pentru obținerea unui film de Al de



grosime 50 nm au fost utilizați următorii parametri de depunere: fluență laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanță țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser 18000 și frecvența de repetiție a pulsurilor 10 Hz. Înclinarea dintre planul substratului și normala la suprafața țintei ( $\alpha$ ) de 82°, împreună cu caracteristicile paternului imprimat pe polimerul suport (înălțime fâșie polimerică de 65 nm, distanța dintre două fâșii succesive de 700 nm) permit obținerea acestui patern de tip grilă cu o spațiere a fâșiilor conductoare de Al de 200 nm (Figura 1). **Etapa a treia** este reprezentată de calandrarea la cald a membranei polimerice pe suprafața căreia este depus filmul reflectorizant în IR între materialul textil și membrana polimerică exterioară de polietilenă la o temperatură de 90 °C, presiune de 2 atm și 60 rot/min (Figura 3b).

### Exemplul 2

#### **Etapele 1 si 3 sunt similare cu cele din exemplul 1**

În **etapa a doua** (Figura 3b) are loc depunerea unui strat de ZnO dopat cu Al pe membrana polimerică utilizând aceeași metoda PLD pentru o concentrație atomică de dopant care variază în intervalul 0 - 4% at., fluență laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanță țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser 18000 și frecvența de repetiție a pulsurilor 20 Hz.

Procedeele de obținere a unui sistem dinamic de reglare a confortului termic descris mai sus (Figura 3b) conduce la obținerea unui material compozit cu o capacitate de a modula un flux de radiație IR de până la 40 W/m<sup>2</sup>, respirabilitate de ordinul a >15000 g vapori apă/m<sup>2</sup>/zi, și emisivitatea termică  $\epsilon$  diferită a celor două fețe ale materialului:  $\epsilon < 0,4$  pentru fața de polietilenă medicală poroasă a materialului cu rol de răcorire a pielii utilizatorului, și  $\epsilon > 0,85$  pentru fața de material textil clasic (bumbac, poliester, etc.) având rolul de încălzire a pielii utilizatorului.



*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

**PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT  
PENTRU REGLAREA CONFORTULUI TERMIC UMAN**

**BIBLIOGRAFIE**

1. Alon A. Gorodetsky, Steven Jim, George Stiubianu, Erica Leung, Kyle Naughton, Priyam Patel, Maurizio Follador, Emil Karshalev, "Composite Materials with Adjustable Spectral Properties", Patent US 2022/0003353 A1, Pub. Date: Jan 6, 2022.

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT  
PENTRU REGLAREA CONFORTULUI TERMIC UMAN  
REVEDICĂRI**

1. Procedeu de obținere a unui material compozit stratificat, care permite reglarea dinamică a confortului termic, caracterizat prin aceea că este alcătuit din: materialul textil (2); membrana polimerică (3) pe bază de polistiren cu morfologie tip grilă, compusă dintr-un copolimer polistirenic cu trei unități n1, n2 și n3 structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10000 - 500000 g/mol, și având unități structurale n1 polistirenic pe capete, având o grupă R1 funcțională de tip terț-butil benzil ( $x=1...200$ ), în timp ce unitatea structurală n3, de tip stiren sulfonat, are o grupă R2 funcțională de tip acid benzensulfonic ( $x=1...200$ ), iar unitatea n2 structurală, etilen-butilenică hidrogenată, poate fi  $x=1...200$ ; un strat reflectorizant în IR (4); și o membrană polimerică (5) pe bază de polietilenă medicală;

2. Procedeu ca în revendicarea 1 care se caracterizează prin aceea că decurge în trei etape:

**-etapa întâi** - nanolitografierea membranei polimerice (3) prin raclare mecanică constând în dizolvarea copolimerului în solvent (toluen, hexan, ciclohexan, heptan sau eter de petrol) prin amestecare în SpeedMixer, turnarea soluției pe suportul pentru nanolitografiere și raclarea mecanică pentru obținerea unui strat nanometric de polimer, evaporarea solventului la 50-70 °C, desprinderea filmului de pe suport;

**-etapa a doua** - depunerea stratului de Al sau ZnO dopat cu Al prin PLD în unghi pe membrană polimerică (3) pentru o frecvență de repetiție a pulsurilor laser 20 Hz, fluența laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanța țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser 18000, și unghiul de înclinare dintre planul substratului și normala la suprafața țintei 82°;

**-etapa a treia** - calandrarea la cald (temperatura > 80 °C, 2 atm, 60 rot/min), a membranei polimerice (3) acoperită de stratul reflectorizant în IR (4) cu materialul textil (2) și membrana polimerică (5).

3. Procedeu ca în revendicările 1 și 2, care permite obținerea de materiale compozite stratificate cu următoarele performanțe: capacitatea de modulare a fluxului de radiație IR de pana la 40 W/m<sup>2</sup>, respirabilitatea de ordinul a >15000 g vapori apă/m<sup>2</sup>/zi, și emisivitatea termică  $\epsilon$  diferită a fiecăreia din cele două fețe ale materialului:  $\epsilon < 0,4$  pentru fața de polietilenă medicală poroasă a materialului cu rol de răcorire a pielii utilizatorului, și  $\epsilon > 0,85$  pentru fața de material textil clasic (bumbac sau poliester) având rolul de încălzire a pielii utilizatorului.

PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT  
PENTRU REGLAREA CONFORTULUI TERMIC UMAN

DESENE

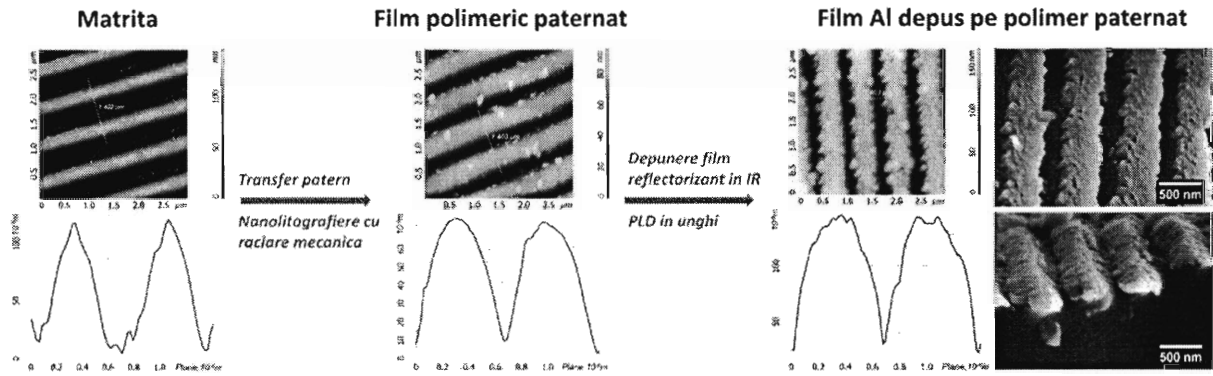


Figura 1. Procedul experimental de obținere a paternului de tip grilă reflectorizant în IR: imprimarea unui patern pe polimerul suport prin nanolitografiere cu raclare și depunerea domeniilor reflectorizante în IR sub forma unor fâșii conductoare electric succesive care alternează cu regiuni de polimer prin tehnica PLD în unghi.

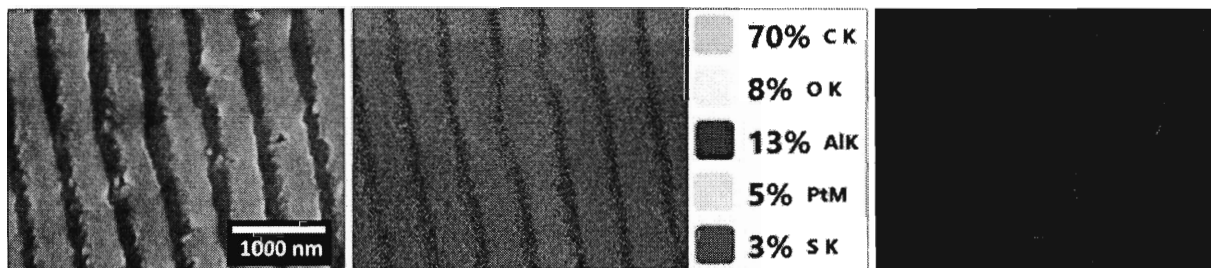


Figura 2. Maparea EDX a elementelor chimice constituente ale compozitului reflectorizant în IR obținut prin depunerea preferențială a unor fâșii conductoare electric de Al.

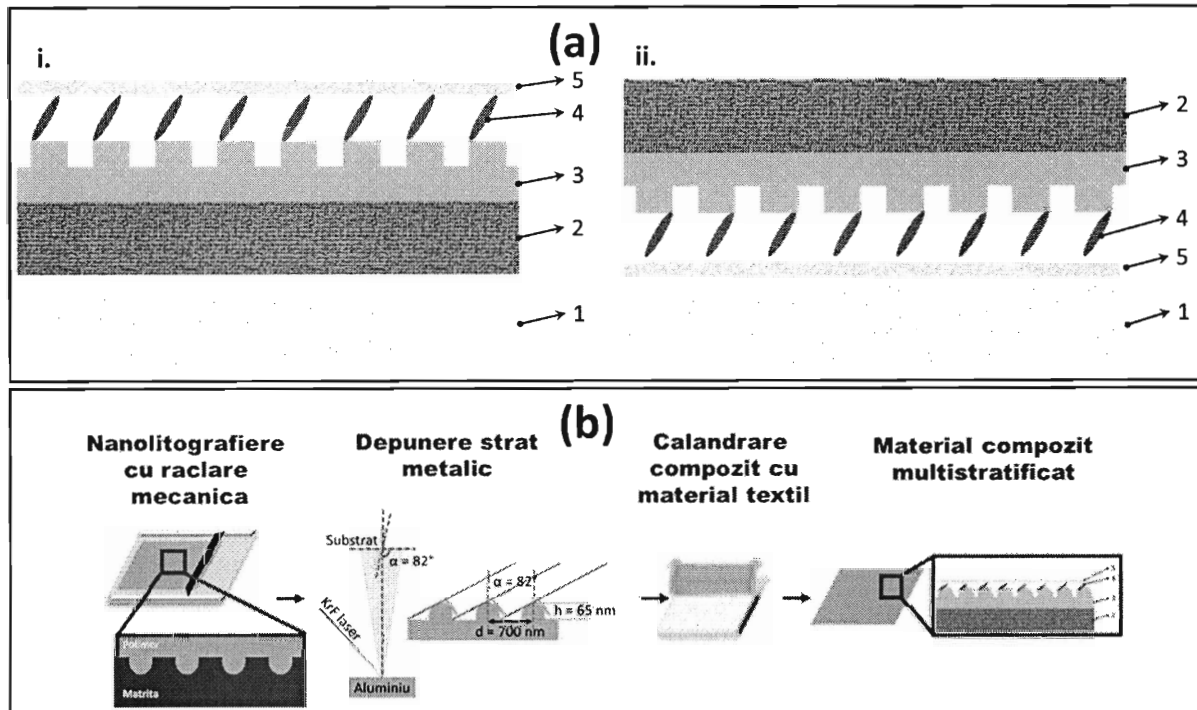


Figura 3. a) Schema reprezentativă a sistemului dinamic de reglare a confortului termic, unde: 1 – pielea umană; 2 – material textil clasic (bumbac sau poliester); 3 – membrană polimerică paternată; 4 – strat metalic/oxid metalic dopat paternat; 5 – polietilenă medicală poroasă. Utilizarea diferită a celor două fețe ale materialului compozit: i) utilizarea sistemului compozit pentru încălzirea pielii în climat răcoros; ii) utilizarea sistemului compozit pentru răcorirea pielii în climat cald; b) Schema etapelor de preparare a materialului compozit multistratificat descris în prezenta invenție.

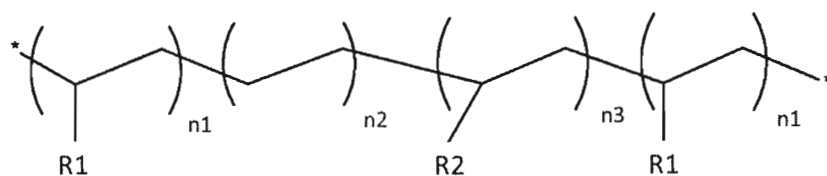


Figura 4. Structura chimică a copolimerului polistirenici utilizat ca suport de depunere al materialului reflectorizant în IR, unde: R1 = terț-butil benzil, R2 = acid benzensulfonic,  $n1 = 2 \dots 100$ ,  $n2 = 10 \dots 200$ ,  $n3 = 10 \dots 100$ .

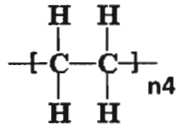


Figura 5. Structura chimică a polietilenei poroasă utilizată ca strat exterior în obținerea compozitului cu funcție de termoreglare, unde  $n_4 = 500 \dots 5000$ .

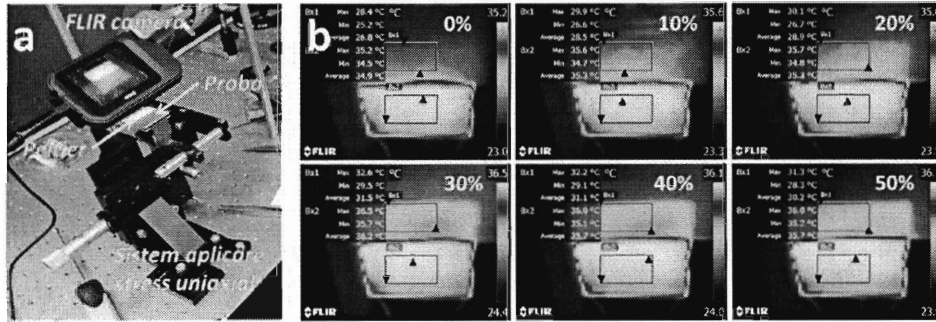


Figura 6. Sistem experimental de măsurare a fluxului termic transmis prin acțuație mecanică uniaxială, (a); imagini IR a materialului compozit care formează sistemul dinamic de reglare a confortului termic obținut prin depunerea unui film de Al de grosime 50 nm pe un substrat polimeric de tip Polymer2, (b).

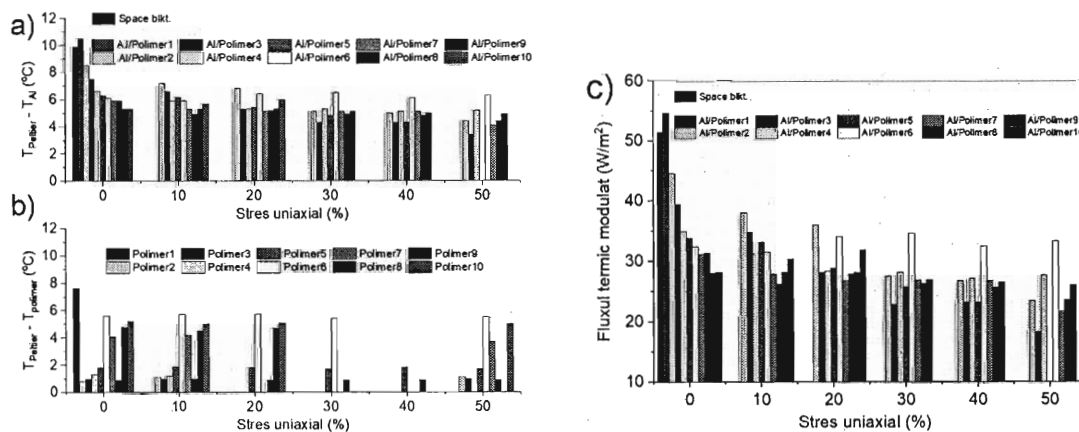


Figura 7. Capacitatea de termoreglare a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme reflectorizante în IR de Al pe substrat polimeric: a) fluxul termic transmis prin materialul compozit exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier care simulează pielea umană (având temperatura de 34-35 °C), și compozit; b) fluxul termic transmis prin substratul polimeric (fără film depus), exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier și polimer; c) fluxul termic modulat prin materialul compozit.

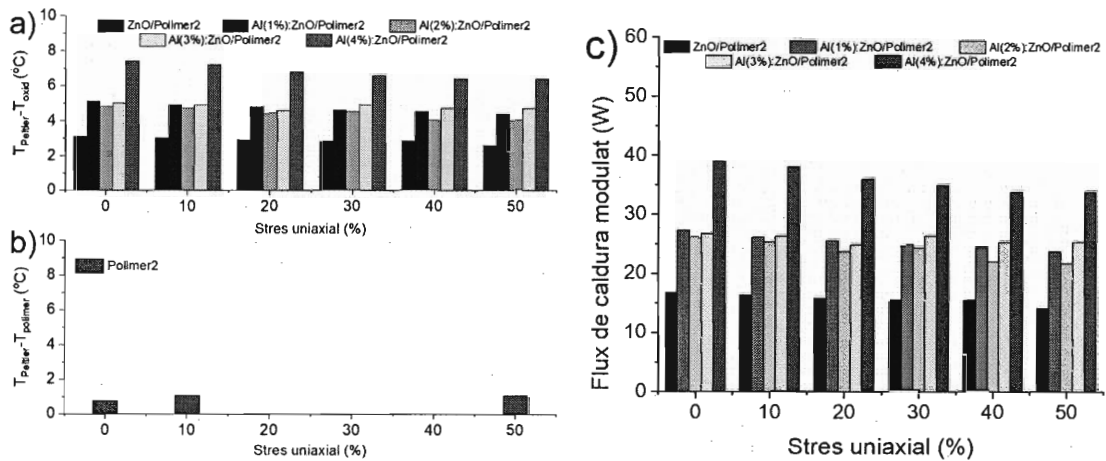


Figura 8. Capacitatea de termoreglare în IR a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme reflectorizante în IR de ZnO dopat cu Al pe substrat polimeric: a) fluxul termic transmis prin materialul compozit exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier care simulează pielea umană (având temperatura de 34-35 °C), și compozit, b) fluxul termic transmis prin substratul polimeric, exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier și polimer (Polimer2); c) fluxul termic modulată.

**Tabel 1.** Tipuri de polimeri testați ca material suport pentru obținerea compozitelor cu capacități de termoreglare în IR.

Nr.	Cod probă	Matrice polimeră, Masa moleculară numerică (Mn)	Grosime (μm)	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Modul Young (MPa)	Alungire la rupere (%)	Sorbție vapori de apă (% masice)
1	Polimer1	Polisulfonă, Mn~60000	100	1,2	2500	11	0,97
2	Polimer2	Bloc copolimer liniar polistiren-etilenă-butilenă-polistiren, 12% stiren, Mn~87000	80	0,96	1,1	980	0,79
3	Polimer3	Bloc copolimer stea polistiren-etilenă-butilenă-polistiren, 13% stiren, Mn~36500	80	0,93-0,94	1,17	835	2,12
4	Polimer4	Bloc copolimer liniar polistiren-izopren-polistiren, 16% stiren, Mn~64000	90	0,96-0,97	0,71	2200	3,39
5	Polimer5	Etilen-acetat de vinil, Mn~46700	50	0,95	5	120	2,45
6	Polimer6	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan de masa mare reticulat prin condensare, Mn>300000	100	0,98	0,24	245	0,62
7	Polimer7	Silicon reticulat prin hidrosililare, fabricat roll-to-roll, Mn>200000	100	0,97-0,98	0,59	460	0,52
8	Polimer8	Poliolenă de densitate mică, Mn ~ 100000	20	0,92			0,31
9	Polimer9	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan reticulat prin aditia tiol-enă, Mn~50000	90	0,97-0,98	0,47	96	0,32
10	Polimer10	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan reticulat prin condensare, Mn~80000	100	0,96-0,97	0,20	655	0,66



Tabel 2. Capacitatea de termoreglare în IR a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme de Al pe substrat polimeric.

Alungire stres uniaxial (%)	Space blanket		Polimer1		Polimer2		Polimer3		Polimer4		Polimer5		Polimer6		Polimer7		Polimer8		Polimer9		Polimer10			
	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>piele</sub> - T <sub>ad</sub> (°C)	
0	9,9	51,4	10,5	54,7	8,5	44,5	7,5	39,4	6,6	34,9	6,3	33,8	6,1	32,4	5,9	31,1	5,9	31,4	5,9	31,4	5,3	28,1	5,3	28,2
10	-	-	7,2	38,1	6,6	34,8	5,9	31,3	5,9	28,4	6,2	33,2	5,9	31,5	5,3	27,9	4,9	26,2	4,9	26,2	5,3	28,1	5,3	28,2
20	-	-	6,8	36,0	5,3	28,2	5,3	28,2	5,3	28,2	5,4	28,9	6,4	34,1	5,1	26,8	5,2	27,9	5,2	27,9	5,3	28,2	6	31,9
30	-	-	5,1	27,5	4,3	22,9	5,3	28,2	5,3	28,2	4,8	25,8	6,5	34,6	5,1	26,9	4,9	26,3	4,9	26,3	5,1	27,0		
40	-	-	5	26,8	4,3	23,2	5,1	27,1	5,1	27,1	4,3	23,2	6,1	32,5	5,1	26,8	4,8	25,7	4,8	25,7	5	26,5		
50	-	-	4,4	23,4	3,4	18,3	5,2	27,8	5,2	27,8			6,3	33,3	4,1	21,7	4,4	23,6	4,4	23,6	4,9	26,1		

**Tabel 3.** Parametri PLD utilizați pentru depunerea de filme reflectorizante în IR pe bază de ZnO.

Nr. ctr.	Cod proba	Concentrație atomică Al (%)	Substrat	Distanța țintă-substrat (cm)	$\alpha$ (grade)
1	ZnO/Polimer2	0%	Polimer2	10	82
2	Al(1%):ZnO/Polimer2	1%	Polimer2	10	82
3	Al(2%):ZnO/Polimer2	2%	Polimer2	10	82
4	Al(3%):ZnO/Polimer2	3%	Polimer2	10	82
5	Al(4%):ZnO/Polimer2	4%	Polimer2	10	82

**MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT PENTRU REGLAREA CONFORTULUI  
TERMIC UMAN ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA  
DESCRIERE**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui sistem dinamic hibrid, pe bază de materiale polimere și nanostructuri metalice (Al)/oxid metalic (ZnO dopat cu Al). Procedeu de obținere a materialului compozit este constituit din trei etape succesive, și anume: i) paternarea polimerului cu ajutorul tehnicii de nanolitografiere prin raclare mecanică, ii) depunerea prin ablație laser pulsată (PLD) în unghi a unui film reflectorizant IR (metalic sau oxid metalic) pe substratul polimeric paternat și, în final, iii) lipirea prin calandrare cu materialul textil și polietilena poroasă. De asemenea, alegerea straturilor constituente exterioare cu emisivitate termică ( $\epsilon$ ) diferită conferă versatilitate materialului compozit, prin aceea că polietilena medicală poroasă cu  $\epsilon < 0,4$  are rol de răcorire a pielii utilizatorului, iar materialul textil clasic (bumbac, poliester, etc.) cu  $\epsilon > 0,85$ , are rol de încălzire a pielii utilizatorului.

Îmbrăcămintea controlează transferul de căldură între corpul uman și mediu, jucând un rol crucial în asigurarea confortului termic adecvat pentru starea de bine și înaltă performanță [International Journal of Building, Urban, Interior and Landscape Technology (BUILT), 6, 2018, 5–14. Retrieved from <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/BUILT/article/view/169288>]. Hainele creează un anumit microclimat în jurul corpului uman, care afectează sentimentul uman de confort. Deși aprecierea confortului vestimentar are un caracter subiectiv depinzând, în afară de combinațiile de îmbrăcăminte, de structura și natura chimică a materialelor din care sunt făcute, și de condițiile externe (temperatura ambientală și radiantă, umiditate, viteza vântului), și de particularități ale purtătorului (metabolism, activități fizice, etc.) [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040], cercetările curente se axează pe dezvoltarea de îmbrăcăminte smart capabilă să regleze microclimatul uman în funcție de toți acești factori [International Journal of Building, Urban, Interior and Landscape Technology (BUILT), 6, 2018, 5–14. Retrieved from <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/BUILT/article/view/169288>].

Schimbul termic dintre corp și mediu are loc prin conducție termică, convecție și radiație, iar schimbul de umiditate corporală are loc prin transpirație. Procesele de transport de căldură și de umiditate sunt influențate de difuzie și ventilație prin țesătura îmbrăcăminte

*lco74*  
*Burgan*  
*Dasroly*

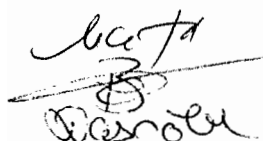
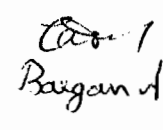
*CS. Subra*

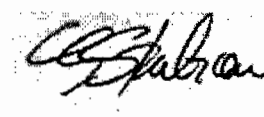
cauzată de mișcarea omului în mediu [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040].

Conform descrierii din literatură [1], [Nature Communications 10, 2019, 1947, 10 pg. doi: 10.1038/s41467-019-09589-w] un sistem dinamic de reglare a confortului termic uman, este alcătuit dintr-un strat polimeric, cu rolul de suport pentru stratul metalic și un strat metalic cu rolul de a reflecta fluxul IR. Un astfel de sistem permite, în medii având clima răcoroasă/rece, încălzirea corpului utilizatorului uman prin reflectarea căldurii emise de pielea umană sub formă de radiație IR înapoi către piele. Un alt material textil dual care permite atât încălzirea radiativă pasivă, cât și răcirea constă dintr-un emițător termic dublu stratificat cu emisivități diferite pe fiecare parte, încorporat în interiorul unui strat textil de polietilenă nanoporoasă transparentă în IR [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895]. O altă structură textilă cu proprietăți în IR adaptate pentru încălzire personală pasivă folosește polietilena metalizată nanoporoasă [Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4].

Sistemele de reglare a confortului termic deja existente [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895; Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4] prezintă dezavantajul unei capacități de respirabilitate scăzute, cuprinsă între 0 – 8000 g /m<sup>2</sup>/zi vapori apă, comparativ cu un necesar de >15000 g /m<sup>2</sup>/zi vapori apă pentru eliminarea transpirației produse pe parcursul unei zile și pentru o senzație de confort pentru o persoană adultă activă. Alte dezavantaje ale sistemelor de reglare a confortului termic deja existente sunt reprezentate de costul ridicat datorat utilizării unor metale scumpe (argint sau aur) [Nature Communications, 8(1):496, 2017, 8 pg. doi:10.1038/s41467-017-00614-4; Nature Communications 2021, 12:6122, 2021, 12 pg. doi: 10.1038/s41467-021-26384-8], durabilitatea scăzută datorită oxidării premature în condiții atmosferice a straturilor metalice, de cupru de exemplu [Science Advances, 3(11), 2017, e1700895. doi:10.1126/sciadv.1700895; Nature Communications 10, 2019, 1947, 10 pg. doi: 10.1038/s41467-019-09589-w] sau complexitate constructivă în cazul utilizării unor dispozitive electromecanice sau a materialelor cu schimbare de fază [The Journal of the Textile Institute, 2019, 625-638. doi: 10.1080/00405000.2018.1548088].

În plus, în timp ce majoritatea sistemelor dezvoltate până acum în acest domeniu sunt cu termoreglare pasivă, pentru a menține echilibrul temperaturii microclimatice a corpului uman ar fi necesară îmbrăcăminte cu termoreglare activă (smart), care să aibă capacitatea de a-și modifica unele caracteristici în funcție de schimbările din mediu [SHS Web of Conferences, 10, 2014, 00040. doi:10.1051/shsconf/20141000040].



Toate acestea constituie argumente pentru dezvoltarea de noi materiale și tehnologii pentru confortul termic uman.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea că elimină o mare parte a dezavantajelor prezentate anterior, oferind posibilitatea obținerii unui sistem versatil care poate fi utilizat atât pentru încălzirea, cât și pentru răcirea corpului uman, cu o capacitate ridicată de respirabilitate, ieftin și cu o durabilitate ridicată.

Prezenta invenție descrie un *procedeu experimental de obținere a unui sistem dinamic multistratificat cu funcție de reglare a confortului termic uman*. Concomitent cu proprietatea de a reflecta radiația IR (asigurată de stratul electric conductor, de Al sau ZnO dopat cu Al), *respirabilitatea* sistemului este asigurată prin abordarea următoarei strategii: imprimarea unui patern pe suprafața polimerului prin nanolitografiere cu raclare, și depunerea ulterioară pe substratul polimeric paternat a unui film conductor electric cu ajutorul tehnicii de depunere PLD în unghi (Figura 1). În acest fel, pe suprafața suportului polimeric se obține un patern de tip grilă constituit din regiuni reflectorizante în IR sub forma unor fâșii conductoare electrice (de Al sau ZnO dopat cu Al), care alternează cu regiuni de polimer neacoperite de filmul conductor, având permeabilitate mare la vaporii de apă. În Figura 2 este prezentat ca exemplu un astfel de patern obținut prin depunerea prin PLD în unghi a unui strat reflectorizant în IR de Al pe un polimer paternat în prealabil prin raclare mecanică. În regiunile neacoperite de filmul conductor, vaporii de apă rezultați din transpirație sunt transportați către mediul exterior prin intermediul grupelor sulfonice. Totodată, aceste regiuni constituie domenii prin care vaporii de apă parcurg un traseu mai scurt de la piele către mediul extern.

Sistemul dinamic multistratificat cu funcția de reglare a confortului termic este alcătuit dintr-un strat polimeric, un film reflectorizant pentru radiația IR, calandrate între un strat de material textil și un strat de polietilenă medicală poroasă. În Figura 3a sunt prezentate elementele constituente și amplasarea acestora, și anume: primul strat exterior din material textil (2), o membrană polimerică (3) pe bază de bloc copolimer polistirenico-poliacrilic paternat, care constituie suport de depunere a filmului reflectorizant în IR cu morfologie tip grila (4), și celălalt strat exterior (5) pe bază de polietilenă medicală. Sistemul stratificat este plasat sub forma de îmbrăcăminte la suprafața pielii utilizatorului (1).

Membrana polimerică paternată (3) este obținută prin nanolitografiere cu raclare mecanică a unui polimer (Tabel 1), preferabil de tip copolimer polistirenico-poliacrilic (Polimer2, Polimer3 în Tabel 1), cu unități structurale de tip polistirenico-poliacrilic pe capetele lanțului polimer care manifestă proprietăți de elastomer după evaporarea solventului. Structura chimică a

 Bogdan A.




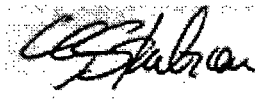
copolimerului polistirenic este prezentată în Figura 4. Acest polimer este alcătuit din trei unități structurale  $n_1$ ,  $n_2$  și  $n_3$ , care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10000 - 500000 g/mol. Unitatea structurală  $n_1$ , de tip polistirenic, are o grupă R1 funcțională de tip terț-butil benzil ( $x=2...100$ ). Unitatea structurală  $n_2$ , etilenă-butilenă hidrogenată, poate fi  $x=10...200$ . Unitatea structurală  $n_3$ , de tip stiren sulfonat, are o grupă R2 funcțională de tip acid benzensulfonic ( $x=10...100$ ). Alegerea raportului  $n_1:n_2:n_3$  permite acordarea proprietăților mecanice ale polimerului contribuind la calitatea morfologiei de tip grilă obținută prin nanolitografiere (Tabel 1).

Depunerea filmului reflectorizant în IR cu morfologie tip grilă (stratul 4) se realizează prin tehnica de depunere a ablației laser pulsată (PLD) în unghi pe suportul polimeric paternat (3). Acest strat conductor electric este constituit din Al sau ZnO dopat cu Al și are morfologie tip grilă, așa cum este prezentat în Figura 2. În funcție de parametrii de depunere precum fluența laser ( $1-3 \text{ J/cm}^2$ ), distanța țintă - substrat (4-15 cm), număr total de pulsuri laser (1000 - 20000) și frecvența de repetiție a pulsurilor laser (10-100 Hz) este controlată grosimea filmului reflectorizant. Înclinarea dintre planul substratului și normala la suprafața țintei ( $\alpha$ ), împreună cu caracteristicile paternului imprimat pe polimerul suport (înălțime fâșie polimerică, distanța dintre două fâșii succesive) permit obținerea acestui patern de tip grilă cu o anumită spațiere a fâșiilor conductoare electric.

Stratul exterior descris de membrana polimerică (5) este constituit dintr-un polimer polietilenic, cu unități structurale de etilenă-propilenă hidrogenată, care are proprietăți de elastomer (Figura 5). Polimerul polietilenic este alcătuit din unitatea structurală  $n_4$ , care se repetă în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 20.000 - 200.000 g/mol. Unitatea structurală  $n_4$ , etilenă-propilenă hidrogenată, poate fi de mărime  $x=500...5000$ .

Sistemul multistratificat obținut prezintă versatilitate și un *transfer termic eficient*, putând fi utilizat atât în clima caldă, cât și în clima răcoroasă/rece. În funcție de poziționarea față de piele a celor două suprafețe exterioare ale sistemului cu emisivitate termică diferită, are loc reglarea confortului termic al utilizatorului (Figura 3a). De exemplu, poziționarea către piele a suprafeței exterioare constituită din materialul textil clasic (bumbac, poliester, etc.) de emisivitate termică crescută ( $\epsilon > 0,85$ ), permite menținerea la un nivel confortabil a temperaturii pielii în climat răcoros prin reemiterea radiației IR provenite de la corpul uman înapoi către acesta. Poziționarea către piele a suprafeței exterioare constituită din polietilena medicală poroasă, cu emisivitate termică redusă ( $\epsilon < 0,4$ ), permite menținerea la un nivel confortabil a temperaturii corpului în climat cald, de data aceasta prin reemiterea unei

  
B  
Bargan A.



cantități reduse ale radiației IR provenită de la piele înapoi către aceasta. Totodată, stratul de polietilenă transmite căldura prin conducție către stratul paternat de polimer și stratul extern de material textil care, la rândul său, emite către mediul extern căldura sub formă de radiație IR. Pentru o *durabilitate crescută și eficiență economică* au fost folosite materiale constitutive ale sistemului (inclusiv filmul reflectorizant în IR, Al sau ZnO dopat cu Al, și suprafețele exterioare de material textil sau polietilenă poroasă) care au costuri mici și sunt ușor de preparat. De asemenea, polimerul suport utilizat prezintă o bună rezistență termică, cu o degradare termică la temperaturi de peste 300 °C. Procedul implică operațiuni simple care nu sunt mari consumatoare de timp și energie putând fi dezvoltate într-un procedeu comercial continuu, așa cum este descris în continuare.

*Procedul de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic*, conform acestei invenții, cuprinde: i) nanolitografierea polimerului prin raclare mecanică pentru obținerea unor morfologii paternate de tip grilă constituite din fâșii (proeminente) de polimer, cu o înălțime cuprinsă în intervalul 10 – 100 nm pentru o respirabilitate îmbunătățită; ii) depunerea unui strat reflectorizant în IR de grosime între 10-200 nm de Al sau ZnO dopat cu Al (1 – 4% atomic); și iii) calandrarea la cald (temperatura > 80 °C) a filmului polimeric reflectorizant în IR între un strat de polietilenă medicală și materialul textil.

Procedul de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic, conform invenției menționate, prezintă următoarele avantaje:

- capacitate ridicată de respirabilitate;
- costul redus de fabricație prin utilizarea unor materiale comerciale și/sau sintetizate în laborator ieftine;
- durabilitate îmbunătățită;
- scalabilitate.

În continuare se descrie modul de realizare a invenției, cu referire la Figurile 1 – 8 și Tabelul 2, care reprezintă:

- Figura 1, morfologia tip grilă a filmului reflectorizant în IR obținută prin nanolitografiere cu raclare mecanică a polimerului și depunere a stratului de metal sau oxid metalic prin PLD în unghi;
- Figura 2, maparea EDAX a elementelor chimice constitutive ale compozitului reflectorizant în IR obținut prin depunerea preferențială a unor fâșii conductoare electrice de Al;

*M. C. T. A.*  
~~*B.*~~  
*N. C. S. T. A.*

*E. C. T. A.*  
*B. C. S. T. A.*

*C. S. T. A.*

- Figura 3, versatilitatea sistemului dinamic de reglare a confortului termic;
- Figura 4, structura chimică a copolimerului polistirenice utilizat ca suport de depunere a materialului reflectorizant în IR;
- Figura 5, structura chimică a filmului de polietilenă poroasă utilizată ca strat exterior cu emisivitate termică redusă.
- Tabelul 2 și Figurile 6 – 8 prezintă date experimentale obținute pe un sistem dinamic de reglare a confortului termic cu proprietăți îmbunătățite față de un sistem comercial.

În Figura 6 este prezentat modul de determinare a fluxului termic modulat. Cu ajutorul unei camere în IR (de tip FLIR C2), sistemul experimental dezvoltat permite determinarea fluxului termic transmis printr-un material compozit pentru diferite valori ale acțiunii mecanice uniaxiale aplicate (Figura 6a). Un modul Peltier care simulează pielea umană cu temperaturi de aproximativ 34-35 °C constituie sursa de radiație IR iar proba de material compozit multistratificat formează sistemul dinamic de reglare a confortului termic. În Figura 6b sunt prezentate imagini IR ale materialului compozit obținut prin depunerea unui film de Al cu grosime 50 nm pe un polimer suport pe bază de copolimer polistirenice (Polimer2, Tabel 1). Modularea fluxului termic transmis prin compozit se poate observa prin creșterea fluxului de căldură care trece prin membrană odată cu creșterea stresului mecanic uniaxial aplicat.

În Figura 7 sunt prezentate rezultatele obținute în ceea ce privește capacitatea de termoreglare în IR a mai multor sisteme de reglare a confortului termic obținute prin depunerea de film de Al pe mai multe tipuri de polimeri. Fluxul termic transmis, măsurat pentru un eșantion de probă prelevat de la o pătură de supraviețuire (Space blanket) este luat ca referință. Între modulul Peltier care simulează pielea umană și proba de material Space blanket (reprezentat în Figura 7a prin bara de culoare neagră) se înregistrează o diferență de temperatură de aproximativ 10 °C. Cu excepția cazului în care polisulfona (Polimer1) este utilizată ca substrat polimeric de creștere al filmului reflectorizant în IR (unde avem o diferență de temperatura între elementul Peltier și proba de material multistratificat pe bază de Polimer1,  $T_{\text{Peltier}} - T_{\text{Al}}$  de 10,5 °C), valorile fluxului termic transmis prin filmele nanocompozite obținute sunt mai mari decât cel al probei de referință (Figura 7a). Însă, spre deosebire de acestea, materialele obținute cu substrat elastomeric prezintă posibilitatea modulării fluxului termic la aplicarea unui stres mecanic uniaxial. Astfel, se poate observa o creștere a fluxului termic transmis la aplicarea unui stres mecanic axial, manifestată prin reducerea diferenței de temperatură dintre elementul Peltier și proba de material compozit

*Boz*  
*D. Bărbulescu*

*Boz*  
*Bărbulescu*

*Boz*  
*Bărbulescu*



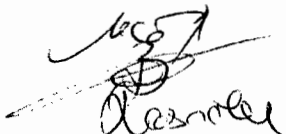
(Figura 7a), elementul Peltier și filmul polimeric din care provine substratul (Figura 7b) și, respectiv, prin scăderea fluxului de căldură modulată (Figura 7c).

În Figura 8 sunt prezentate rezultatele obținute în ceea ce privește performanțele de termoreglare ale mai multor sisteme, obținute prin depunerea de filme de ZnO și ZnO dopat cu Al pe substrat polimeric de tip Polimer2 (Tabel 1). Parametrii experimentali de depunere sunt prezentați în Tabelul 3. Adiția dopantului determină creșterea conductivității electrice și implicit o scădere rapidă a fluxului termic transmis prin compozit (Figura 8a), determinându-se un optim de 4% pentru concentrația atomică de Al. De asemenea, a fost realizată optimizarea distanței țintă-substrat (de 10 cm, Tabel 3), acest parametru determinând numărul interacțiunilor inelastice și, prin urmare, mobilitatea particulelor plasmei generată prin ablație laser care duc la creșterea filmului astfel încât să determine aranjarea lor într-o configurație mai stabilă în cadrul rețelei de ZnO. În Figura 8a se poate observa că diferența maximă de temperatură dintre cele două zone monitorizate cu camera IR este de 7,4 °C, valoare destul de apropiată de cea obținută în cazul depunerilor de film metalic prezentate în Figura 7a (8,5 °C) și care demonstrează capacitatea bună de reflexie în IR a materialelor pe bază de ZnO dopat cu Al. Fluxul termic modulată al acestor nanocompozite este prezentat în Figura 8b și are o valoare maximă de 40 W, apropiată de valoarea obținută în cazul materialelor compozite multistratificate pe bază de film de Al.

În continuare, se dau trei exemple de realizare a procedurii.

### Exemplul 1

În **prima etapă** a procedurii de obținere a sistemului dinamic de reglare a confortului termic (Figura 3b) are loc nanolitografierea polimerului prin raclare mecanică. Într-un recipient se adaugă cantitatea de copolimer polistirenici și solvent organic (toluen, hexan, ciclohexan, heptan sau eter de petrol). Se amestecă mecanic timp de 1 minut la 3500 rot/min cu ajutorul unui omogenizator SpeedMixer Dac150 până se dizolvă polimerul. Se toarnă cantitatea necesară de copolimer polistirenici pe matrița care deține pozitivul paternului ce urmează a fi transferat și se raclează mecanic pentru obținerea unui film polimeric. Matrița suport și stratul polimeric turnat sunt apoi lăsate la o temperatură moderată (de 50-70 °C) pentru evaporarea solventului. După evaporarea solventului, se procedează la desprinderea filmului de polimer de pe matriță, obținându-se negativul paternului de pe suportul de nanolitografiere cu o morfologie de tip grilă. În **etapa a doua** (Figura 3b) are loc depunerea stratului nanometric de Al. Filmul polimeric pe suprafața căruia a fost imprimat în prealabil negativul paternului de pe matriță va constitui substrat de depunere al stratului nanometric de Al prin metoda ablației laser pulsate (PLD) în unghi. Pentru obținerea unui film de Al de

 Bogdan A.



grosime 50 nm au fost utilizați următorii parametri de depunere: fluență laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanță țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser 18000 și frecvența de repetiție a pulsurilor 10 Hz. Înclinarea dintre planul substratului și normala la suprafața țintei ( $\alpha$ ) de 82°, împreună cu caracteristicile paternului imprimat pe polimerul suport (înălțime fâșie polimerică de 65 nm, distanța dintre două fâșii succesive de 700 nm) permit obținerea acestui patern de tip grilă cu o spațiere a fâșiilor conductoare de Al de 200 nm (Figura 1). **Etapa a treia** este reprezentată de calandrarea la cald a membranei polimerice pe suprafața căreia este depus filmul reflectorizant în IR între materialul textil și membrana polimerică exterioară de polietilenă la o temperatură de 90 °C, presiune de 2 atm și 60 rot/min (Figura 3b).

### Exemplul 2

#### **Etaple 1 si 3 sunt similare cu cele din exemplul 1**

În **etapa a doua** (Figura 3b) are loc depunerea unui strat de ZnO dopat cu Al pe membrana polimerică utilizând aceeași metoda PLD pentru o concentrație atomică de dopant care variază în intervalul 0 - 4% at., fluență laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanță țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser 18000 și frecvența de repetiție a pulsurilor 20 Hz.

Procedul de obținere a unui sistem dinamic de reglare a confortului termic descris mai sus (Figura 3b) conduce la obținerea unui material compozit cu o capacitate de a modula un flux de radiație IR de până la 40 W/m<sup>2</sup>, respirabilitate de ordinul a >15000 g vapori apă/m<sup>2</sup>/zi, și emisivitatea termică  $\epsilon$  diferită a celor două fețe ale materialului:  $\epsilon < 0,4$  pentru fața de polietilenă medicală poroasă a materialului cu rol de răcorire a pielii utilizatorului, și  $\epsilon > 0,85$  pentru fața de material textil clasic (bumbac, poliester, etc.) având rolul de încălzire a pielii utilizatorului.

*UCM*  
*B*  
*Arșole*

*Bougan et.*

*Arșole*

**MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT PENTRU REGLAREA CONFORTULUI  
TERMIC UMAN ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**

**BIBLIOGRAFIE**

1. Alon A. Gorodetsky, Steven Jim, George Stiubianu, Erica Leung, Kyle Naughton, Priyam Patel, Maurizio Follador, Emil Karshalev, "Composite Materials with Adjustable Spectral Properties", Patent US 2022/0003353 A1, Pub. Date: Jan 6, 2022.

*Alon A. Gorodetsky*  
*Steven Jim*  
*George Stiubianu*

*Erica Leung*  
*Kyle Naughton*

*Emil Karshalev*

**MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT PENTRU REGLAREA CONFORTULUI  
TERMIC UMAN ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA  
REVENDICĂRI**

1. Material compozit stratificat constând dintr-un strat polimeric și un film reflectorizant pentru radiația infraroșie, calandrate între un material textil și un strat de polietilenă poroasă și un procedeu de obținere a acestuia, materialul fiind utilizat pentru confecționarea de îmbrăcăminte care reglează confortul termic uman. Materialul compozit conform invenției este constituit dintr-un material (2) textil, o membrană (3) polimerică pe bază de polistiren cu morfologie tip grilă, compusă la rândul ei dintr-un copolimer polistirenic cu trei unități n1, n2 și n3 structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10000 - 500000 g/mol, și având unități structurale n1 polistirenic pe capete cu o grupă R1 funcțională de tip terț-butil benzil, în timp ce unitatea structurală n3 de tip stiren sulfonat, are o grupă R2 funcțională de tip acid benzensulfonic ( $x=1...200$ ), iar unitatea n2 structurală este etilen-butilenică hidrogenată, un strat (4) reflectorizant în IR și o membrană (5) polimerică pe bază de polietilenă medicală.

2. Procedeu de obținere a materialului compozit stratificat ca în revendicarea 1 care se caracterizează prin aceea că decurge în trei etape:

**-etapa întâi** - constând în dizolvarea copolimerului în solvent (toluen, hexan, ciclohexan, heptan sau eter de petrol) prin amestecare în SpeedMixer, turnarea soluției pe suport și nanolitografierea membranei (3) polimerice prin raclare mecanică pentru obținerea unui strat nanometric de polimer, evaporarea solventului la 50-70 °C și desprinderea filmului de pe suport;

**-etapa a doua** - depunerea stratului de Al sau ZnO dopat cu Al prin PLD în unghi pe membrană (3) polimerică cu o frecvență de repetiție a pulsurilor laser de 20 Hz, cu fluența laser 3 J/cm<sup>2</sup>, distanța țintă-substrat 10 cm, număr total de pulsuri laser = 18000, și unghiul de înclinare dintre substratului/normala suprafeței țintei = 82°;

**-etapa a treia** - calandrarea la cald la temperatura > 80 °C, 2 atm, 60 rot/min, a membranei (3) polimerice acoperită de stratul (4) reflectorizant în IR cu materialul (2) textil și membrana (5) polimerică.

3. Procedeu ca în revendicările 1 și 2, care permite obținerea de materiale compozite stratificate cu următoarele performanțe: capacitatea de modulare a fluxului de radiație IR de pana la 40 W/m<sup>2</sup>, respirabilitatea de ordinul a >15000 g vapori apă/m<sup>2</sup>/zi, și emisivitatea termică  $\epsilon$  diferită a fiecăreia din cele două fețe ale materialului:  $\epsilon < 0,4$  pentru fața de

*Lucy P. Bugaru*  
*Desideriu*

*CS. Stăbrău*

polietilenă medicală poroasă a materialului cu rol de răcorire a pielii utilizatorului, și  $\epsilon > 0,85$  pentru fața de material textil clasic (bumbac sau poliester) având rolul de încălzire a pielii utilizatorului.

*Necof*  
*B*  
*Desole*

*2007*  
*Bargan A.*

*CS Fabian*

MATERIAL COMPOZIT STRATIFICAT PENTRU REGLAREA CONFORTULUI  
 TERMIC UMAN ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

DESENE

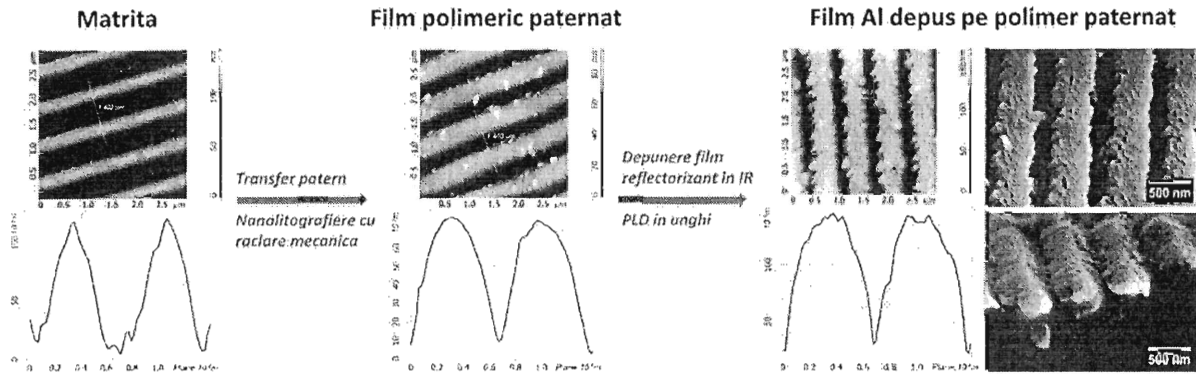


Figura 1. Procedeul experimental de obținere a paternului de tip grilă reflectorizant în IR: imprimarea unui patern pe polimerul suport prin nanolitografiere cu raclare și depunerea domeniilor reflectorizante în IR sub forma unor fâșii conductoare electric succesive care alternează cu regiuni de polimer prin tehnica PLD în unghi.

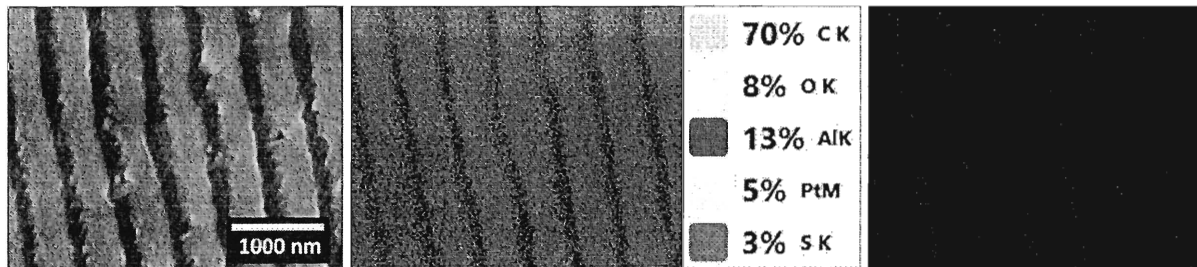


Figura 2. Maparea EDX a elementelor chimice constituate ale compozitului reflectorizant în IR obținut prin depunerea preferențială a unor fâșii conductoare electric de Al.

*Handwritten signatures and dates:*  
 16.06.17  
 Bogdan  
 Daniela

*Handwritten signature:*  
 Bogdan

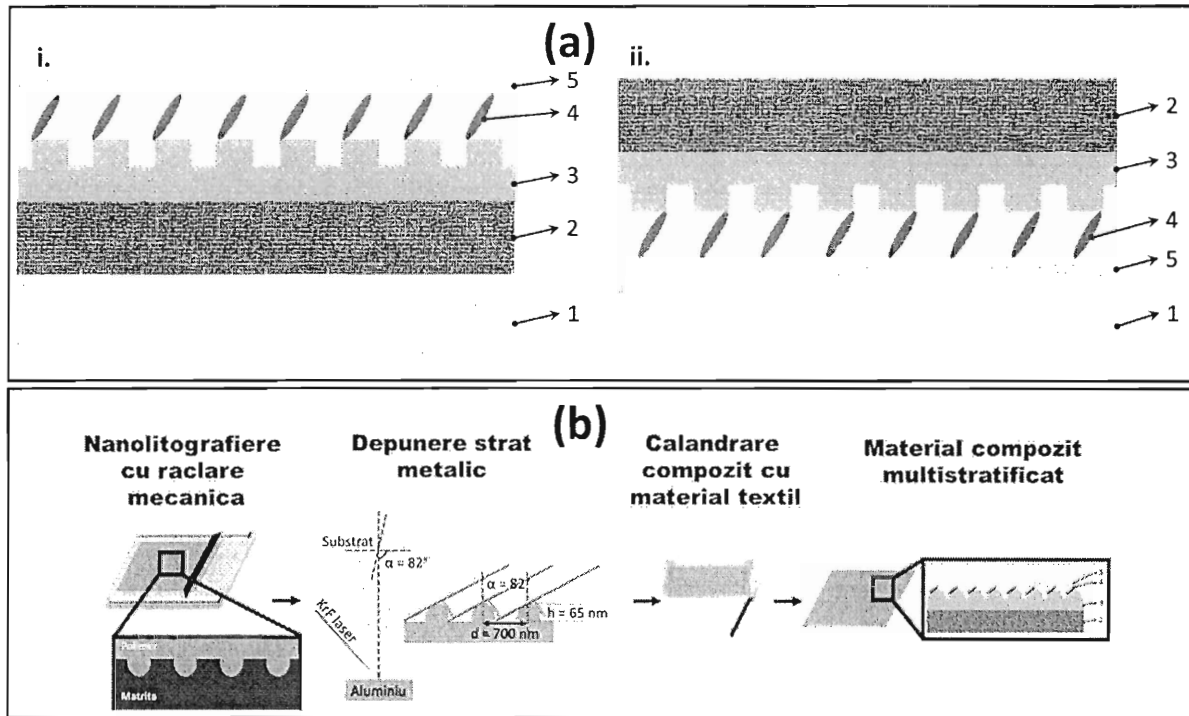


Figura 3. a) Schema reprezentativă a sistemului dinamic de reglare a confortului termic, unde: 1 – pielea umană; 2 – material textil clasic (bumbac sau poliester); 3 – membrană polimerică paternată; 4 – strat metalic/oxid metalic dopat paternat; 5 – polietilenă medicală poroasă. Utilizarea diferită a celor două fețe ale materialului compozit: i) utilizarea sistemului compozit pentru încălzirea pielii în climat răcoros; ii) utilizarea sistemului compozit pentru răcorirea pielii în climat cald; b) Schema etapelor de preparare a materialului compozit multistratificat descris în prezenta invenție.

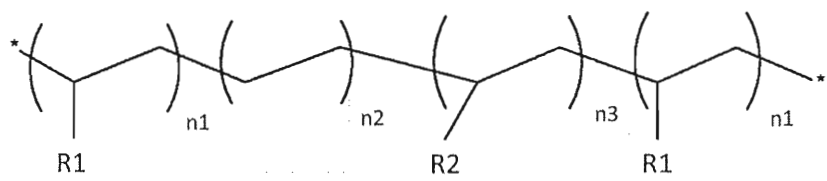


Figura 4. Structura chimică a copolimerului polistirenice utilizat ca suport de depunere al materialului reflectorizant în IR, unde: R1 = terț-butil benzil , R2 = acid benzensulfonic,  $n1 = 2...100$  ,  $n2 = 10...200$  ,  $n3 = 10...100$ .

*Handwritten signature: Nicoșe*  
*Handwritten signature: Dardale*

*Handwritten signature: Buzgan*

*Handwritten signature: C. Șabran*

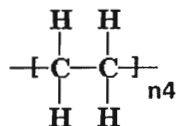


Figura 5. Structura chimică a polietilenei poroase utilizate ca strat exterior în obținerea compozitului cu funcție de termoreglare, unde  $n4 = 500...5000$ .

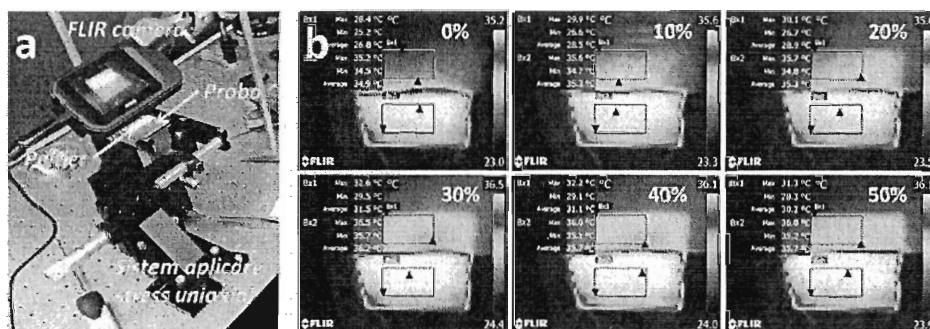


Figura 6. Sistem experimental de măsurare a fluxului termic transmis prin acțuație mecanică uniaxială, (a); imagini IR a materialului compozit care formează sistemul dinamic de reglare a confortului termic obținut prin depunerea unui film de Al de grosime 50 nm pe un substrat polimeric de tip Polimer2, (b).

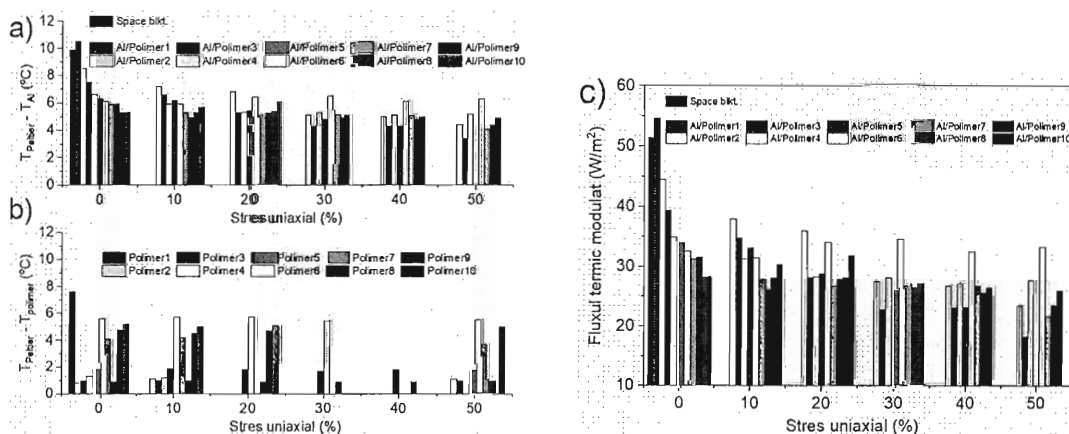


Figura 7. Capacitatea de termoreglare a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme reflectorizante în IR de Al pe substrat polimeric: a) fluxul termic transmis prin materialul compozit exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier care simulează pielea umană (având temperatura de 34-35 °C), și compozit; b) fluxul termic transmis prin substratul polimeric (fără film depus), exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier și polimer; c) fluxul termic modulat prin materialul compozit.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*  
 Baigam A.

*[Handwritten signature]*



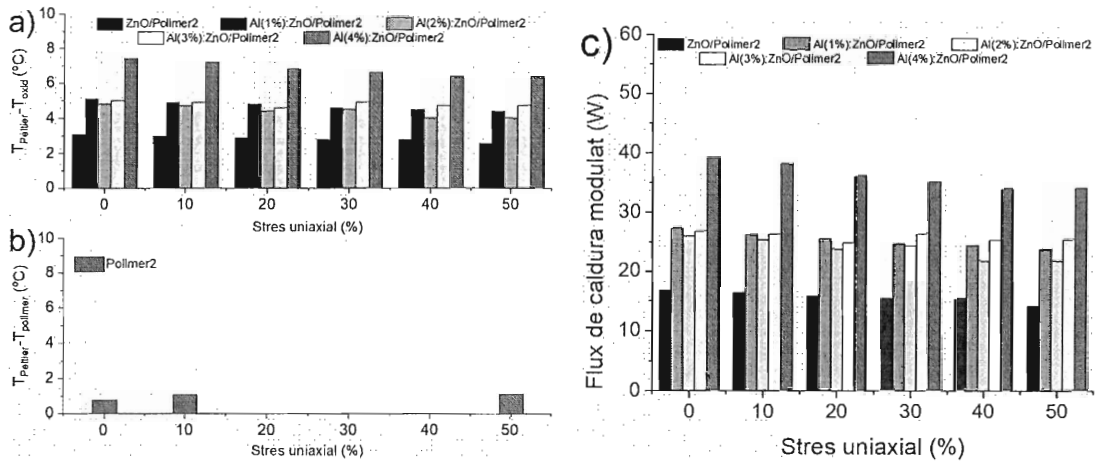


Figura 8. Capacitatea de termoreglare în IR a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme reflectorizante în IR de ZnO dopat cu Al pe substrat polimeric: a) fluxul termic transmis prin materialul compozit exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier care simulează pielea umană (având temperatura de 34-35 °C), și compozit, b) fluxul termic transmis prin substratul polimeric, exprimat ca diferența de temperatură dintre modulul Peltier și polimer (Polimer2); c) fluxul termic modulat.

*[Handwritten signatures]*  
 Bogdan A.

*[Handwritten signature]*

**Tabel 1.** Tipuri de polimeri testați ca material suport pentru obținerea compozitelor cu capacitate de termoreglare în IR.

Nr.	Cod probă	Matrice polimeră, Masa moleculară numerică (Mn)	Grosime (μm)	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Modul Young (MPa)	Alungire la rupere (%)	Sorbție vapori de apă (% masice)
1	Polimer1	Polisulfonă, Mn~60000	100	1,2	2500	11	0,97
2	Polimer2	Bloc copolimer liniar polistiren-etilenă-butilenă-polistiren, 12% stiren, Mn~87000	80	0,96	1,1	980	0,79
3	Polimer3	Bloc copolimer stea polistiren-etilenă-butilenă-polistiren, 13% stiren, Mn~36500	80	0,93-0,94	1,17	835	2,12
4	Polimer4	Bloc copolimer liniar polistiren-izopren-polistiren, 16% stiren, Mn~64000	90	0,96-0,97	0,71	2200	3,39
5	Polimer5	Etilen-acetat de vinil, Mn~46700	50	0,95	5	120	2,45
6	Polimer6	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan de masa mare reticulat prin condensare, Mn>300000	100	0,98	0,24	245	0,62
7	Polimer7	Silicon reticulat prin hidrosililare, fabricat roll-to-roll, Mn>200000	100	0,97-0,98	0,59	460	0,52
8	Polimer8	Polietilenă de densitate mică, Mn ~ 100000	20	0,92			0,31
9	Polimer9	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan reticulat prin aditia tiol-enă, Mn~50000	90	0,97-0,98	0,47	96	0,32
10	Polimer10	α,ω-hidroxil-polidimetilsiloxan reticulat prin condensare, Mn~80000	100	0,96-0,97	0,20	655	0,66

*Lucy Bărbulescu*  
*Beaugombard*  
*Dorotea*

*CS Stănescu*

**Tabel 2.** Capacitatea de termoreglare în IR a sistemului dinamic constituit prin depunerea de filme de Al pe substrat polimeric.

Alungire stres uniaxial (%)	Space blanket		Polimer1		Polimer2		Polimer3		Polimer4		Polimer5		Polimer6		Polimer7		Polimer8		Polimer9		Polimer10	
	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )	Diferența temperat ura T <sub>Al</sub> (°C)	Flux căldură modulat (W/m <sup>2</sup> )
0	9,9	51,4	10,5	54,7	8,5	44,5	7,5	39,4	6,6	34,9	6,3	33,8	6,1	32,4	5,9	31,1	5,9	31,4	5,3	28,1	5,3	28,2
10	-	-	-	-	7,2	38,1	6,6	34,8	5,9	31,3	6,2	33,2	5,9	31,5	5,3	27,9	4,9	26,2	5,3	28,1	5,7	30,4
20	-	-	-	-	6,8	36,0	5,3	28,2	5,3	28,4	5,4	28,9	6,4	34,1	5,1	26,8	5,2	27,9	5,3	28,2	6	31,9
30	-	-	-	-	5,1	27,5	4,3	22,9	5,3	28,2	4,8	25,8	6,5	34,6	5,1	26,9	4,9	26,3	5,1	27,0		
40	-	-	-	-	5	26,8	4,3	23,2	5,1	27,1	4,3	23,2	6,1	32,5	5,1	26,8	4,8	25,7	5	26,5		
50	-	-	-	-	4,4	23,4	3,4	18,3	5,2	27,8			6,3	33,3	4,1	21,7	4,4	23,6	4,9	26,1		

*CS Stefan*

*Mary*  
*B*  
*Rozel*  
*Ray*  
*Rugam A*

**Tabel 3.** Parametri PLD utilizați pentru depunerea de filme reflectorizante în IR pe bază de ZnO.

Nr. ctr.	Cod proba	Concentrație atomică Al (%)	Substrat	Distanța țintă-substrat (cm)	$\alpha$ (grade)
1	ZnO/Polimer2	0%	Polimer2	10	82
2	Al(1%):ZnO/Polimer2	1%	Polimer2	10	82
3	Al(2%):ZnO/Polimer2	2%	Polimer2	10	82
4	Al(3%):ZnO/Polimer2	3%	Polimer2	10	82
5	Al(4%):ZnO/Polimer2	4%	Polimer2	10	82


Bargan A.

