



UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” din IAȘI
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE FIZICĂ



**Modificarea proprietăților de adeziune
și stabilitatea polimerilor tratați în plasmă
la presiune atmosferică**

Rezumat

Conducător științific

Prof. dr. habil. Gabriela Borcia

Student doctorand

Emma-Roxana Bîrleanu

IAȘI

2023

UNIVERSITATEA “ALEXANDRU IOAN CUZA” din IAȘI

La data de 22 septembrie 2023, ora 11:00, în sala L1, dna. Bîrleanu Emma-Roxana va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul „**Modificarea proprietăților de adeziune și stabilitatea polimerilor tratați în plasmă la presiune atmosferică**”, în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul ȘTIINȚE EXACTE – FIZICĂ.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana Mardare, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific:

Prof. univ. dr. habil. Gabriela Borcia, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”
din Iași

Referenți:

Prof. univ. dr. habil. Mihail Lungu, Universitatea de Vest din Timișoara

Prof. univ. dr. habil. Petru-Edward Nica, Universitatea Tehnică

„Gheorghe Asachi” din Iași

Prof. univ. dr. habil. Lucel Sîrghi, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Mulțumiri

Această teză a fost realizată în cadrul Laboratorului de Fizica Plasmei, Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

La încheierea tezei de doctorat, doresc să exprim respectul și mulțumirile mele față de comisia de îndrumare, în special prof. dr. habil. Gabriela Borcia, în calitate de coordonator. Sunt recunoscătoare pentru criticile constructive, sfaturile valoroase și pentru răbdarea și încrederea pe care le-ați arătat de-a lungul anilor.

Doresc să adresez sincere mulțumiri tuturor celor care au contribuit la realizarea și analiza experimentelor necesare pentru scrierea acestei lucrări. Fără eforturile și dedicarea dumneavoastră, acest proiect nu ar fi fost posibil.

Nu în ultimul rând, doresc să-mi exprim aprecierea și recunoștința față de colectivul Laboratorului de Radioterapie din cadrul Institutului Regional de Oncologie, Iași, și să mulțumesc pentru înțelegerea și încrederea acordate pe parcursul celor 5 ani de doctorat. Fără acest sprijin, nu aș fi reușit să duc la bun sfârșit această teză. Cel mai important, doresc să le mulțumesc colegilor pentru grija purtată și pentru susținerea oferită, care m-au ajutat să ajung până la finalul acestei etape importante în viața mea.

Cuprins

Introducere	1
CAPITOLUL I – Tratatamentul de suprafață al materialelor polimere în plasmă	5
I.1. Descriere generală a materialelor polimere	5
I.2. Modificarea materialelor polimere în plasmă la presiune atmosferică	8
I.3. Mecanisme de interacțiune la interfața plasmă-polimer	13
CAPITOLUL II – Tehnici de analiză de suprafață utilizate pentru studiul polimerilor	19
II.1. Metoda unghiului de contact	20
II.2. Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X	24
II.3. Difractometria de radiație X	28
II.4. Microscopia de forță atomică	30
CAPITOLUL III – Proprietăți de suprafață ale polimerilor tratați în plasmă	35
III.1. Motivația studiului	35
III.2. Materiale, metode și mod de lucru	35
a) Dispozitivul experimental pentru tratamente de suprafață	38
b) Materiale și metode de analiză de suprafață	42
III.3. Proprietățile de suprafață ale polimerilor nepolari tratați în plasma APP	46
a) Analiza structurii polimerilor prin XRD	46
b) Măsurători de unghi de contact	48
c) Analiza chimică a suprafeței prin XPS	56
d) Analiza morfologiei suprafeței prin AFM	60
III.4. Proprietățile de suprafață ale polimerilor polari tratați în plasma APP	63
a) Analiza structurii polimerilor prin XRD	63
b) Măsurători de unghi de contact	64
c) Analiza chimică a suprafeței prin XPS	67
Concluzii	71
Referințe bibliografice	75
ANEXĂ. Diseminarea activității științifice din cadrul studiilor doctorale	85

Rezumatul tezei de doctorat păstrează numerotarea figurilor și a tabelor.

Introducere

Utilizarea plasmă la presiune atmosferică pentru procesarea suprafeței materialelor polimere trebuie să țină seama însă de complexitatea proceselor la interfața plasmă-polimer și de relația între toți factorii implicați în această interacțiune, precum configurația experimentală, parametrii de tratament, clasa polimerului și caracteristicile sale, ca structura chimică, prezența grupurilor funcționale, gradul de oxidare în termeni de oxigen intrinsec legat structural, gradul de cristalinitate, polaritatea stratului superficial, și, nu în ultimul rând, de pierderea proprietăților de suprafață prin reducerea post-tratament a efectului produs de plasmă. În acest sens, fiecare echipament de procesare cu plasmă la presiune atmosferică poate oferi o soluție unică pentru ajustarea proprietăților suprafețelor polimere.

În acest context general, studiul prezentat în această teză a urmărit investigarea efectelor expunerii unor materiale din diferite clase de polimeri în plasmă la presiune atmosferică în aer, pentru a stabili eficiența tratamentului și eventualele limitări ale acestuia, precum și pentru a analiza corelația între gradul de modificare al suprafeței, condițiile de expunere în plasmă și proprietățile materialelor tratate.

Teza este structurată în trei capitole.

Primul capitol prezintă stadiul actual al cercetării în ceea ce privește tratamentul de suprafață al materialelor polimere în plasmă, bazat pe referințe din literatura de specialitate. Sunt abordate elemente referitoare la definiția, clasificarea și principalele caracteristici ale polimerilor, metodele de modificare a polimerilor folosind plasma la presiune atmosferică și sunt descrise procesele care au loc la interfața dintre polimer și plasmă.

Al doilea capitol descrie metodele de analiză a suprafeței polimerilor utilizate în acest studiu, detaliind aspecte referitoare la principiile fizico-chimice aflate la baza acestora, echipamentul necesar pentru măsurători, precum și despre informațiile pe care le oferă.

Astfel, metoda unghiului de contact a fost utilizată pentru a evalua parametrii asociați capacității de umectare a suprafeței și proprietăților de adeziune, dar și pentru a monitoriza evoluția suprafețelor post-tratament, spectroscopia fotoelectronilor de radiație X a permis determinarea compoziției chimice a suprafeței, microscopia de forță atomică a urmărit morfologia suprafeței și parametrii de textură ai acesteia, iar difractometria de radiație X a oferit informații privind structura amorfo-cristalină a polimerilor testați.

Capitolul al treilea cuprinde o primă secțiune referitoare la motivarea studiului efectuat și prezintă apoi rezultatele experimentale obținute. Sunt prezentate proprietățile de suprafață, analizate prin cele patru tehnici menționate, ale mai multor tipuri de polimeri, selectați ca reprezentând polimerii nepolari și polari, și este discutată relația între caracteristicile structurilor polimere,

parametrii de tratament și modificarea suprafeței acestora prin expunerea la plasmă la presiune atmosferică.

Teza se încheie cu concluziile generale ale acestui studiu asupra proprietăților de adeziune și stabilității polimerilor tratați în plasmă la presiune atmosferică, urmate de lista referințelor bibliografice citate în lucrare și anexa care cuprinde contribuțiile științifice din perioada anilor de doctorat.

Capitolul I

Tratamentul de suprafață al materialelor polimere în plasmă

Suprafețele materialelor polimere sunt în general hidrofobe și intrinsec inerte, având o compatibilitate redusă cu alte materiale sau medii de funcționare. De aceea, o parte importantă a aplicațiilor acestor materiale necesită modificarea suprafețelor polimere prin diverse metode de procesare, cu scopul de a le îmbunătăți proprietățile de adeziune [Pichal-2022, Gleissner-2022, Chhetri-2021, Sundriyal-2020, Nedele-2017, Nemani-2018, Hetemi-2017, Gilman-2017].

Între diferitele metode utilizate pentru procesarea de suprafață a materialelor, tratamentul în plasmă oferă o mare versatilitate. Aceasta se datorează duratelor de procesare reduse, cantităților reduse de produși de reacție poluanți, abilității de a modifica numai stratul de suprafață, păstrând astfel proprietățile de volum ale materialului [Weltmann-2019, Fridman-2008, Vesel-2017]. În plus, plasma este recomandată pentru tratamentul de suprafață al materialelor sensibile, cum sunt polimerii [Zabidi-2021].

1.2. Modificarea materialelor polimere în plasmă la presiune atmosferică

Modificarea suprafeței polimerilor este o metodă larg utilizată pentru a oferi efecte dorite fie pe termen scurt, fie pe termen lung, pentru o funcționalitate eficientă. Astfel, tratamentele de suprafață extind domeniul de aplicare al polimerilor datorită proprietăților lor ajustabile, cum ar fi elasticitatea, rezistența la tracțiune și densitatea. Polimerii tratați pentru modificarea proprietăților de suprafață au fost larg utilizați în domeniul microfluidelor [Sinton-2014], materialelor textile [Kan-2016, Nikolaev-2014], pentru aplicații biomedicale [Goddard-2007, Menard-2007, Ikada-1994, Yasuda-1982], utilizări în electronică [Behl-2002], tratarea apei [Saqib-2016] și industria energetică [Sojoudi-2015, Zhu-2014].

Deși o mare parte a metodelor de procesare cu plasmă se bazează pe tehnologii la presiune joasă, plasmăle non-termice la presiune atmosferică (APP – “atmospheric-pressure plasma”) au avantaje specifice în domeniul tratamentelor de suprafață, datorită costurilor mai scăzute asociate acestei tehnologii, precum și protocolului experimental mai simplu. În particular, plasmăle APP care funcționează în aer oferă o soluție tehnologică avantajoasă pentru a controla proprietățile de adeziune ale suprafețelor polimere la durate foarte mici ale timpului de tratament [Ghobeira-2022, Booth-2022, Förster-2021, Weltmann-2019, Morent-2011].

Plasmăle la presiune atmosferică se împart în plasmă de ne-echilibru (nontermice / reci) și plasmă de echilibru (termice / fierbinți).

Plasmele de ne-echilibru sunt caracterizate de o temperatură relativ joasă a gazului neutru față de temperatura cinetică a electronilor, care este mult mai mare. În plasma rece, temperatura electronilor este de 10 până la 100 de ori mai mare decât temperatura gazului rece, dar, ca rezultat al capacității termice foarte scăzute și a densității electronilor foarte scăzute, de obicei, temperatura finală a plasmei este la fel de scăzută ca temperatura camerei [Luo-2002].

Din acest motiv aceste plasme se mai numesc și plasme de ne-echilibru sau plasme de temperatură joasă. Este evident că temperaturile ridicate obținute în plasmele termice sunt distructive pentru materiale, de aceea modificarea suprafețelor poate fi efectuată folosind tratamente în plasme de ne-echilibru.

Descărcarea cu barieră dielectrică (DBD) aparține categoriei plasmelor de ne-echilibru, alături de descărcarea corona și micro-descărcarea cu catod cavitărilor, și constituie o variantă practică de generare a unei plasme APP. DBD, numită și descărcare „liniștită” (“silent discharge”) este o descărcare de ne-echilibru, în gaz la presiune înaltă, în care este prezent cel puțin un dielectric în contact cu plasma (“dielectric barrier”). O descărcare DBD poate fi generată doar în curent alternativ sau în impulsuri, deoarece în timpul descărcării sarcinile electrice se acumulează pe suprafața dielectricului și creează un câmp electric local opus câmpului electric aplicat între electrozi, iar descărcarea se stinge. Este necesară atunci fie o tensiune alternativă care își schimbă polaritatea la fiecare semi-periodă, fie un semnal de tensiune în impulsuri, pentru a aprinde din nou descărcarea.

Configurația electrozilor este versatilă, fiind întâlnite geometrii ca plan-plan, cilindru-cilindru, fir-cilindru, vârf-plan etc. Pe lângă aceste configurații ale electrozilor, care conduc la generarea descărcărilor DBD de volum, există și configurații care permit generarea descărcărilor de suprafață sau a descărcărilor coplanare [Kogelschatz-2000, Kogelschatz-2003, Massines-2003, Wagner-2003, Geyter-2006].

Studiile privind mecanismul DBD au arătat că descărcarea electrică la presiune atmosferică se produce cel mai probabil sub forma unui număr mare de descărcări filamentare scurte, numite microdescărcări. Majoritatea aplicațiilor industriale ale DBD operează în acest regim filamentar. Cu toate acestea, în anumite configurații ale sistemului de electrozi și, în special în anumite gaze de lucru, DBD pot funcționa și în așa-numitul mod “pseudoglow”.

În momentul de față sunt recunoscute diferite regimuri de descărcare DBD, în funcție de combinația dintre amestecul gazos de susținere a plasmei, proprietățile de suprafață ale electrozilor și condițiile de operare, care includ regimurile filamentar, structurat (“patterned”) sau difuz [Bruggeman-2017, Bruggeman-2013, Baars-Hibbe-2005, Massines-2005].

1.3. Mecanisme de interacțiune la interfața plasmă-polimer

Termenul „modificare de suprafață” cuprinde o multitudine de procese diferite. Efectele plasmei asupra suprafeței polimere pot fi separate astfel [Schröder-2001]:

- curățare sau ablație,
- funcționalizare (activare/pasivare),
- reticulare (“crosslinking”),
- gravură/degradare.

Astfel, efectele plasmei asupra suprafețelor polimere rezultă dintr-o combinație a acestor procese, în care prima etapă implică o curățare a suprafeței. Prin curățare se îndepărtează straturile de la suprafața materialului, prezente inevitabil în urma reacției de sinteză a polimerului, adsorbite sau formate după sinteza acestuia și prelucrarea mecanică (etirare, filare, injecție etc.), cum sunt oxizii, impuritățile, contaminanții, oligomerii, sau fragmentele volatile de masă moleculară mică.

Prin curățare sau ablație rezultă o suprafață curată și omogenă, care este apoi activată prin disocierea legăturilor chimice, începând cu cele mai slabe, și formarea de radicali, care apoi inițiază reacții secundare, precum funcționalizarea și reticularea intermoleculară [Tabei-2020, Geyter-2010, Fridman-2008, Borcia-2008, Geyter-2007]. Reacțiile secundare, care conduc la saturarea radicalilor, depind în cea mai mare măsură de mediul gazos al plasmei [Ghobeira-2022, Tabei-2020, Cools-2019].

Cum reticularea implică un anumit grad de mobilitate al lanțurilor, mecanismul este favorizat în regiunile de suprafață, ceea ce înseamnă că principalele specii responsabile pentru acest proces sunt particulele din plasmă. Din acest motiv reticularea poate deveni mecanismul dominant în cazul plasmelor în gaze inerte. Stratul reticulat format la suprafață acționează ca o barieră pentru reducerea difuziei oricărui tip de molecule din volum spre suprafață, ceea ce îmbunătățește performanțele materialelor polimere în aplicații biomedicale [Borcia-2006-1].

Funcționalizarea conduce la modificarea compoziției suprafeței prin încorporarea de noi grupuri funcționale sau înlăturarea unora dintre cele existente. Aplicațiile sunt numeroase, incluzând îmbunătățirea proprietăților de adeziune sau, dimpotrivă, accentuarea caracterului hidrofob al suprafeței, modificarea energiei suprafeței pentru controlul umectabilității, funcționalizarea selectivă cu specii chimice de interes, de exemplu, în aplicații biomedicale [Schröder-2001, Murakami-2003].

Capitolul III

Proprietăți de suprafață ale polimerilor tratați în plasmă

Utilizarea APP pentru procesarea suprafeței materialelor polimere trebuie să țină seama că modificarea suprafeței, în ceea ce privește nivelul de oxidare, creșterea polarității de suprafață, precum și stabilitatea post-tratament, este diferită pentru fiecare reactor APP și depinde de mulți factori, precum parametrii de tratament, clasa polimerului, structura chimică, grupurile funcționale, gradul de oxidare în termeni de oxigen intrinsec legat structural, cristalinitatea, polaritatea stratului superficial. Fiecare echipament de procesare APP poate oferi o soluție unică pentru ajustarea proprietăților suprafețelor polimere.

III.1. Motivația studiului

În contextul general al tratamentului de suprafață al polimerilor folosind tehnologii cu plasmă, este recunoscut interesul pentru utilizarea plasmei la presiune atmosferică (APP), datorită costurilor mai reduse asociate cu această tehnologie și a simplității de operare a acesteia pentru prelucrarea suprafețelor [Booth-2022, Weltmann-2019]. Între numeroase variante experimentale, APP care funcționează în aer reprezintă o soluție tehnologică avantajoasă pentru a conferi proprietăți de adeziune ajustabile suprafețelor polimere, în special pentru durate de expunere în plasmă foarte scurte.

Printre numeroasele clase de polimeri, cei care nu au grupuri funcționale în structură și prezintă un caracter hidrofob ridicat, cum sunt poliolefinele, sunt foarte buni candidați pentru a demonstra eficiența tratamentului suprafeței într-o anumită configurație experimentală pentru timpi de expunere foarte scurți [Abdeltwab-2022], [Bakhshzadmahmoudi-2022], [do Nascimento-2022], [Berczeli-2021], [Chiper-2021], [Šrámková-2021], [Mandolino-2019], [Murthy-2019], [Mix-2014].

Pe de altă parte, studiul polimerilor a căror structură include grupuri chimice pe bază de oxigen este util pentru a optimiza parametrii reactorului cu plasmă și protocolul de tratament, demonstrând capacitatea plasmei de a produce o oxidare suplimentară și a crește adeziunea pe structuri polimere care conțin diferite cantități de oxigen [Abdeltwab-2022], [Abdel-Fattah-2022], [Princ-2022], [Narimisa-2021], [Vesel-2020], [Bagiatis-2019], [Chiper-2021], [Sui-2021], [Kim-2019], [Fang-2017], [Wiacek-2017], [Wang-2016].

Studiul prezentat urmărește modificarea proprietăților de suprafață ale mai multor tipuri de polimeri, pentru a stabili eficiența tratamentului și eventualele limitări ale acestuia, precum și pentru a stabili corelația între gradul de modificare al suprafeței, condițiile de expunere în plasmă și proprietățile materialelor tratate.

III.2. Materiale, metode și mod de lucru

a) Dispozitivul experimental pentru tratamente de suprafață

Tratamentele de suprafață sunt efectuate folosind un reactor cu plasmă care operează în aer la presiune atmosferică (APP), bazat pe o descărcare cu barieră dielectrică (DBD), care permite tratarea suprafețelor materialelor pe o zonă expusă suficient de mare, în condiții care simulează procesarea în regim continuu. Această configurație a fost realizată în urma testării unor variante diferite, fiind optimizată pentru a permite o utilizare relativ simplă a reactorului cu plasmă, în condiții de siguranță. Dispozitivul integrează tehnici de monitorizare și control, ceea ce asigură definirea corectă a condițiilor de procesare a suprafețelor [CASPIA-2016].

Parametrii electrici ai descărcării au fost menținuți constanți. Sursa HV a fost setată să aplice impulsuri de înaltă tensiune cu polaritate pozitivă cu amplitudine de 9,5 kV, lărgime de 40 μ s și frecvență de 900 Hz, generând un impuls de curent cu intensitate maximă de 5 A. Forma semnalelor de tensiune și curent ale DBD este prezentată în Figura III.3. Folosind aceste semnale a fost calculată, prin integrare, energia aplicată pe descărcare, care în acest studiu a fost de 1,4 mJ/impuls DBD.

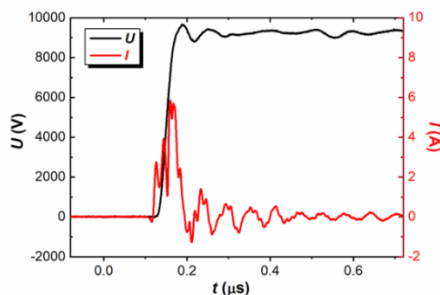


Figura III.3. Intensitatea curentului electric și tensiunea electrică pe plasma APP în aer.

b) Materiale și metode de analiză de suprafață

O serie detaliată de experimente a fost efectuată pe polimeri nepolari, care nu conțin oxigen în structură, precum polietilenă de joasă densitate (“low-density polyethylene” – LDPE), polietilenă de înaltă densitate (“high-density polyethylene” – HDPE), polietilenă de foarte înaltă densitate (“ultra-high-molecular-weight polyethylene” – UHMWPE), polipropilenă (PP) și polistiren (PS). Între aceștia, polietilenele (“polyethylenes” – PEs) și polipropilena (“polypropylene” – PP) aparțin clasei poliolefinelor (Figura III.4).

Dintre cei cinci polimeri nepolari, PE reprezintă un material „model”, având cea mai simplă structură chimică, iar PP și PS pot fi considerați drept „polietilene substituie”, unde PP conține grupul metil ca grup lateral și PS grupul arenă, fiind un polimer aromatic.

În altă serie de experimente, au fost selectați polimeri polari, care conțin grupuri chimice cu polaritate diferită, având și un conținut important de oxigen, aparținând clasei polimerilor aromatici, precum polietilen tereftalat (“polyethylene terephthalate” – PET) și polieter eter cetona (“polyether ether ketone” – PEEK) (Figura III.4).

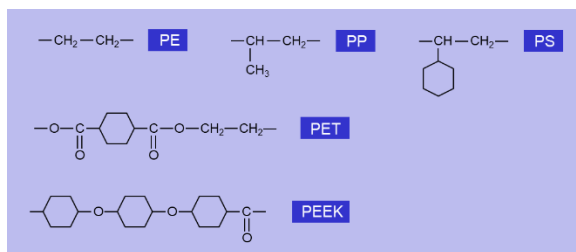


Figura III.4. Unitățile structurale ale polimerilor testați.

În plus, materialele au grade de cristalinitate diferite, unde structura supramoleculară 3D amorpho-cristalină este independentă de structura chimică. Astfel, PEs, PP și PET sunt amorpho-cristalini, pe când PS și PEEK sunt complet amorphi, după cum rezultă din difractogramele XRD.

III.3. Proprietățile de suprafață ale polimerilor nepolari tratați în APP

a) Analiza structurii polimerilor prin XRD

În Figura III.5 este prezentată, ca exemplu, difractograma înregistrată pentru polimerul PP, pentru a ilustra modul de fitare a semnalelor asociate fazelor cristalină și amorphă, care a permis calcularea gradului de cristalinitate X_c .

Tabelul III.2. prezintă valorile X_c pentru cei cinci polimeri nepolari.

Din aceste măsurători rezultă că cele trei PEs și PP au evident o structură amorpho-cristalină, în timp ce pentru PS nu se observă linii de difracție, indicând natura sa complet amorphă.

Tabel III.2. Gradul de cristalinitate pentru LDPE, HDPE, UHMWPE, PP și PS.

Polimer	LDPE	HDPE	UHMWPE	PP	PS
X_c	$0,42 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	—

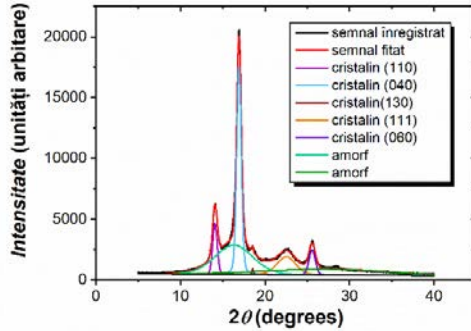


Figura III.5. Difractograma fitată pentru polimerul PP.

b) Măsurători de unghi de contact

Toți polimerii nepolari testați au, înainte de expunerea în plasmă, suprafețe cu caracter hidrofob distinct, ilustrate prin valori $WCA > 90^\circ$, cu excepția PS, pentru care $WCA = 91,5 \pm 0,9^\circ$ și se situează la limita inferioară a domeniului suprafețelor hidrofobe.

În urma tratamentului cu plasmă, unghiul de contact al apei scade semnificativ pentru toți cei cinci polimeri, indicând modificarea caracterului suprafețelor, care din hidrofobe devin hidrofile, după cum arată valorile prezentate în Tabelul III.3.

Tabel III.3. Unghiul de contact al apei (WCA) ($^\circ$) pentru LDPE, HDPE, UHMWPE, PP și PS pe suprafețe netratate și tratate în plasmă pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

Timp de tratament	LDPE	HDPE	UHMWPE	PP	PS
netratat	$100,2 \pm 1,0$	$102,5 \pm 1,1$	$109,0 \pm 1,1$	$103,2 \pm 0,9$	$91,5 \pm 0,9$
0,5 s	$63,3 \pm 0,9$	$64,7 \pm 1,1$	$65,4 \pm 1,2$	$64,1 \pm 1,0$	$42,5 \pm 1,4$
1,0 s	$58,5 \pm 1,2$	$59,4 \pm 1,0$	$57,9 \pm 1,3$	$59,3 \pm 1,1$	$40,3 \pm 1,2$

Scăderea importantă a WCA pe eșantioanele tratate în comparație cu cele netratate indică creșterea puternică a umectabilității indusă de expunerea în plasmă, chiar pentru timpi de tratament foarte scurți. Acest comportament poate fi atribuit oxidării semnificative a suprafeței sub acțiunea descărcării, care a fost evaluată prin XPS și va fi prezentată în acest capitol.

Conform valorilor WCA, cel mai puternic caracter hidrofil îi corespunde polimerului PS tratat în plasmă, în timp pentru ceilalți polimeri nepolari valorile WCA sunt comparabile pentru aceeași durată de expunere.

În plus, rata de modificare este foarte mare în primele 0,5 s de expunere, după care devine sensibil mai mică, modificarea suplimentară a umectabilității în următoarele 0,5 s de tratament fiind limitată. Este interesant de remarcat că pentru PS nu are loc o modificare adițională a umectabilității după primele 0,5 s de tratament în plasmă, sugerând că o structură amorfă atinge mai rapid nivelul limită în ceea ce privește caracterul hidrofil.

Valorile WCA oferă și o imagine sugestivă privind stabilitatea suprafețelor după expunerea în plasmă, dat fiind că unghiul de contact este foarte sensibil la orice modificare a stratului superficial al materialului. O parte din rezultate sunt prezentate în Figura III.7.

Astfel, urmărirea procesului de îmbătrânire indică un nivel scăzut de pierdere a proprietăților de suprafață post-tratament, pentru toate materialele testate.

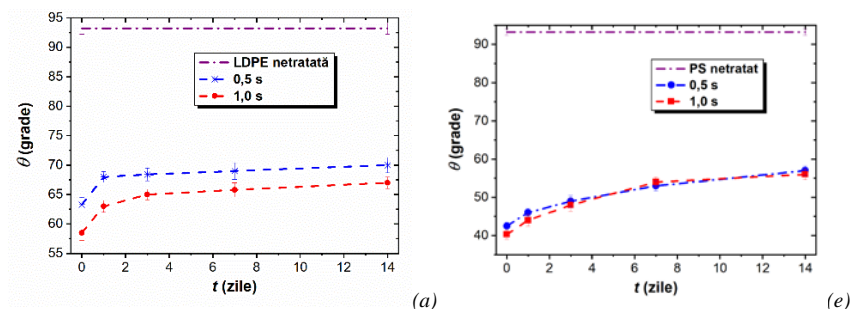


Figura III.7. Evoluția valorilor WCA în funcție de timpul de îmbătrânire pentru LDPE (a) și PS (e), pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

Suprafața PS are tendința de-și pierde proprietățile într-un interval mai lung, iar WCA crește continuu în timpul celor 14 zile de monitorizare a îmbătrânirii, având o variație de aproximativ 15° . Cu toate acestea, PS își păstrează un caracter hidrofil vizibil după cele două săptămâni de îmbătrânire și se poate anticipa o tendință de stabilizare după un interval mai lung decât cel urmărit în acest studiu, fără ca suprafața să își piardă complet proprietatea de umectabilitate.

Îmbunătățirea proprietăților de adeziune ale polimerilor nepolari tratați în plasmă este ilustrată prin evoluția lucrului de adeziune al apei W_a , calculat folosind valorile WCA.

În afară de calculul W_a pentru materialele testate, au fost calculate și energia de suprafață γ_S și componentele sale polară γ_S^p și dispersivă γ_S^d .

Cele trei PEs prezintă valori foarte apropiate ale parametrilor γ_S^p , γ_S^d și γ_S . În acest sens, Figura III.8 ilustrează rezultatele obținute pentru trei polimeri nepolari reprezentativi dintre cei testați.

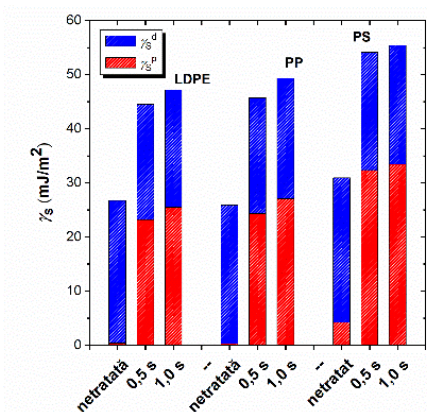


Figura III.8. Componentele polară γ_S^p și dispersivă γ_S^d ale energiei de suprafață γ_S pentru LDPE, PP și PS înainte și după tratamentul în plasmă pentru diferite durate (0,5 s și 1,0 s).

Expunerea în plasmă conduce la o creștere semnificativă a componentei polare a energiei de suprafață pentru toți polimerii, valorile γ_S^p fiind comparabile pentru PEs și PP, care ating $\sim 25\text{--}27$ mJ/m². Creșterea este mai pronunțată pentru PS, care ajunge la o valoare ~ 33 mJ/m². Creșterea energiei de suprafață depinde numai în mică măsură de durata expunerii, valorile calculate fiind similare pentru cei doi timpi de tratament. Energia totală de suprafață γ_S atinge o limită la $\sim 47\text{--}49$ mJ/m² pentru poliolefine și la 55 mJ/m² pentru PS.

De asemenea, polaritatea suprafeței γ_S^p / γ_S prezintă valori comparabile pentru poliolefine, de 0,54–0,55, în timp ce pentru PS are valoarea cea mai mare, de 0,60. Această evoluție indică nivelul maxim al polarității de suprafață care poate fi atins pentru structurile polimere nepolare în urma expunerii în plasmă.

c) Analiza chimică a suprafeței prin XPS

Tehnica XPS a fost folosită pentru a investiga structura chimică a suprafețelor polimere, luând în considerare că speciile reactive din descărcare provin din oxigenul prezent în aerul atmosferic.

Toate suprafețele netratate au același profil al spectrului XPS $C1s$, cu semnalul de referință al grupului carbon–hidrogen $C1$ la 285,0 eV. În plus, în spectre este prezent un al doilea semnal $C2$ la 286,5 eV, cu o contribuție minoră corespunzătoare fracției reduse de grupuri oxidate prezente intrinsec pe suprafața polimerilor comerciali. $C2$ este atribuit grupului \underline{C} –O. Compoziția atomică elementară a suprafeței pentru toți polimerii netratați, exprimată prin raportul oxigen/carbon, este ~0.04:1, adică ~4% dintre atomii de carbon sunt legați cu atomi de oxigen.

Spectrele $C1s$ ale polimerilor tratați în plasmă prezintă modificări, cu variații în intensitatea semnalelor $C1$ și $C2$ și cu apariția a două noi componente. Aceste componente sunt identificate prin semnale la 288,0 eV ($C3$), corespunzător grupului carbonil C=O , și la 289,0 eV ($C4$), corespunzător grupului carboxil –O–C=O . Grupurile carbonil și carboxil se formează în urma expunerii în plasmă a polimerilor.

Gradul de oxidare O/C , care reprezintă raportul dintre numărul de atomi de carbon oxidați și cei neoxidați de pe suprafață, este inclus în Tabelul III.7 și a fost calculat prin

$$O/C = (C2+C3+C4) / C1. \quad (\text{III.7})$$

Tabel III.7. Compoziția atomică a grupurilor de carbon $C1s$ (în atom %, ± 0.5 at. %) și gradul de oxidare O/C pentru LDPE, PP și PS, pe suprafețe netratate și tratate în plasmă pentru diferite durate de expunere (0,5 s and 1,0 s).

	LDPE			PP			PS		
	0 s	0,5 s	1,0 s	0 s	0,5 s	1,0 s	0 s	0,5 s	1,0 s
$C1$	96,2	76,4	74,2	95,4	77,6	76,1	94,8	79,3	77,8
$C2$	3,8	14,5	15,0	4,6	13,6	13,9	5,2	18,3	19,4
$C3$	—	6,0	6,9	—	5,4	6,2	—	1,3	1,6
$C4$	—	3,1	3,9	—	3,4	3,8	—	1,1	1,2
O/C	0,04	0,31	0,35	0,05	0,28	0,31	0,05	0,26	0,28

Încorporarea maximă de oxigen ajunge la ~34% pentru cele trei PEs, ~31% pentru PP și ~28% pentru PS.

Astfel, rezultatele XPS prezintă aceeași evoluție ca măsurătorile CA și confirmă că 0,5 s reprezintă durata optimă a tratamentului pentru a obține modificarea substanțială a suprafeței. Expunerea prelungită în plasmă nu conduce la o variație suplimentară semnificativă a proprietăților de suprafață, ci poate duce, dimpotrivă, la tratamentul excesiv și inversarea procesului de oxidare prin ablația fragmentelor volatile de masă moleculară mică, cum sunt CO sau CO₂, sau chiar la gravură și degradare.

d) Analiza morfologiei suprafeței prin AFM

Imaginile AFM demonstrează că suprafețele tratate nu sunt degradate pentru duratele scurte de expunere testate în acest studiu, ceea ce confirmă că dispozitivul experimental utilizat și protocolul experimental de efectuare a tratamentelor oferă condiții non-destructive de procesare eficientă a polimerilor.

Parametrii de textură ai morfologiei suprafeței pentru polimeri reprezentativi sunt prezentați în Tabelul III.8.

Tabelul III.8. Valori ale rugozității \bar{R} , R_{rms} și R_{max} (în nm, $\pm 0,5$ nm) pentru LDPE, PP și PS pe suprafețe netratate și tratate în plasmă pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

	LDPE			PP			PS		
	0 s	0,5 s	1,0 s	0 s	0,5 s	1,0 s	0 s	0,5 s	1,0 s
\bar{R}	9,7	12,4	11,5	8,4	13,5	12,7	7,7	7,5	5,8
R_{rms}	12,4	16,7	13,9	12,4	17,1	15,9	9,8	9,4	7,3
R_{max}	84	115	108	82	120	116	77	70	60

Rezultatele AFM sugerează că o expunere în plasmă timp de 0,5 s este într-adevăr optimă pentru a induce efecte avantajoase pe suprafețele polimere tratate. Expunerea prelungită poate conduce la o rată de ablație crescută și pierderea proprietăților de suprafață induse de tratament.

III.4. Proprietățile de suprafață ale polimerilor polari tratați în APP

b) Măsurători de unghi de contact

În această parte a studiului, polimerii polari testați au suprafețe cu caracter hidrofил distinct, ilustrate prin valori ale unghiului de contact al apei $WCA < 90^\circ$. Cu toate acestea, WCA scade foarte mult în urma tratamentului cu plasmă, demonstrând capacitatea plasmă de a induce proprietăți de umectabilitate superioare chiar pe polimeri care au deja un caracter hidrofил, după cum arată valorile din Tabelul III.9.

Tabel III.9. Unghiul de contact al apei (WCA) ($^\circ$) pentru PET și PEEK pe suprafețe netratate și tratate în plasmă pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

Timp de tratament	PET	PEEK
netratat	$74,9 \pm 1,1$	$72,7 \pm 1,0$
0,5 s	$42,7 \pm 1,1$	$38,2 \pm 1,1$
1,0 s	$41,0 \pm 1,2$	$30,0 \pm 1,2$

Se observă același comportament ca în situația polimerilor nepolari, cu o rată de modificare foarte mare în primele 0,5 s de expunere pentru ambii polimeri polari, după care rata de modificare devine sensibil mai mică pentru polimerul semicristalin PET, cu o modificare suplimentară limitată a umectabilității în următoarele 0,5s de tratament.

Există diferențe între polimerii polari și cei nepolari și în ceea ce privește evoluția post-tratament a suprafeței modificate în plasmă. Astfel, urmărirea procesului de îmbătrânire cu ajutorul măsurătorilor WCA indică o reducere mai pronunțată a caracterului hidrofil pentru polimerii polari, în comparație cu cei nepolari, după cum este ilustrat în Figura III.12.

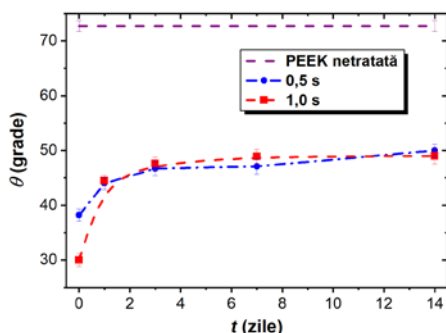


Figura III.12. Evoluția valorilor WCA în funcție de timpul de îmbătrânire pentru PEEK, pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

c) Analiza chimică a suprafeței prin XPS

Rezultatele demonstrează că încorporarea de oxigen este de numai câteva procente (Tabelul III.11), dar conduce la creșterea nivelului de oxidare al suprafeței și demonstrează că tratamentul în plasma APP permite oxidarea adițională a polimerilor care conțin oxigen intrinsec legat structural.

Tabel III.11. Compoziția chimică a suprafeței (în atom %, ± 0.5 at. %) și gradul de oxidare O / C pentru PET și PEEK, pe suprafețe netratate și tratate în plasmă pentru diferite durate de expunere (0,5 s și 1,0 s).

	PET			PEEK		
	0 s	0,5 s	1,0 s	0 s	0,5 s	1,0 s
C (at.%)	67	64	63	78	75	74
O (at.%)	33	36	37	22	25	26
O / C	0,49	0,56	0,58	0,28	0,33	0,35

Comportamentul general observat confirmă faptul că tratamentul excesiv al suprafeței, în termeni de durată a expunerii în plasmă, dar probabil și de energie aplicată pe descărcare, nu poate contribui la modificarea dincolo de o anumită limită a suprafeței polimere prin crearea de grupuri polare oxidate, ceea ce limitează și nivelul proprietăților de umectabilitate și adeziune induse de tratamentul în plasmă.

Concluzii

În acest studiu au fost investigate efectele tratamentului cu plasmă la presiune atmosferică pe diverse tipuri de polimeri, selectați ca reprezentând două categorii, numite polimeri nepolari și polimeri polari, după cum conțin sau nu grupuri funcționale polare în structura chimică. Selecția a avut ca scop evaluarea nivelului maxim de modificare și stabilitatea post-tratament a structurilor polimere polare și nepolare, în termeni de umectabilitate, adeziune, polaritate de suprafață și încorporare de oxigen, în funcție de parametrii inițiali de structură, între care trebuie subliniat și rolul structurii supramoleculare 3D amorfo-cristaline.

Suprafața polimerilor, înainte și după expunerea în plasmă, a fost analizată prin măsurarea unghiului de contact, spectroscopia fotoelectronilor de radiație X, microscopia de forță atomică și difractometria de radiație X. Dinamica și stabilitatea suprafețelor modificate au fost analizate prin urmărirea procesul de îmbătrânire al materialelor tratate într-un interval de 14 zile post-tratament, pentru a evalua gradul de pierdere a polarității inițiale și pentru a propune posibile mecanisme implicate în proces.

Rezultatele arată că aranjamentul experimental utilizat pentru expunerea în plasmă la presiune atmosferică a polimerilor oferă un tratament eficient și non-distructiv al suprafeței, în care o durată de expunere de doar 0,5 s conduce la modificări majore ale suprafeței, fără degradarea materialului.

Rezultatele privind compoziția chimică a suprafeței sunt în acord cu măsurătorile de unghi de contact, demonstrând încorporarea semnificativă a oxigenului în structurile polimere nepolare în primele 0,5 s de expunere în plasmă, oxidarea suplimentară pentru expunerea mai lungă fiind minimă. Încorporarea maximă de oxigen ajunge la ~34% pentru cele trei polietilene, ~31% pentru polipropilenă și ~28% pentru polistiren.

Analiza morfologiei suprafeței arată că suprafața nu este degradată pentru duratele scurte de expunere testate aici, iar plasma produce creșterea rugozității pe suprafețele polimere semicristaline și scăderea acesteia pe cele amorf.

Este important de menționat că îmbătrânirea post-tratament, indicată de pierderea caracterului hidrofil indus de expunerea în plasmă, este limitată pentru toți polimerii, după cum indică variațiile post-tratament de numai câteva grade ale unghiului de contact. Acest comportament demonstrează o stabilitate foarte bună a suprafețelor tratate

Comportamentul general observat pentru toți polimerii testați, nepolari și polari, confirmă faptul că tratamentul excesiv al suprafeței, în termeni de durată a expunerii în plasmă, dar probabil și de energie aplicată pe descărcare, nu poate contribui la modificarea dincolo de o anumită limită a suprafeței polimere prin creare de grupuri polare oxidate, ceea ce limitează și nivelul proprietăților de umectabilitate și adeziune induse de tratamentul în plasmă.

Limita de modificare depinde de polaritatea suprafeței, gradul de oxidare în termeni de oxigen intrinsec legat structural, stabilitatea chimică a lanțului macromolecular și a grupurilor laterale, dar și de structura supramoleculară amorfo-cristalină a materialului.

Acest studiu se înscrie în interesul care rămâne de actualitate, în domeniul aplicațiilor plasmă, pentru dezvoltarea tehnicilor cu plasmă la presiune atmosferică pentru procesarea suprafețelor. Reactorul cu plasmă descris și utilizat aici reprezintă un instrument foarte convenabil pentru activarea și modificarea controlată a suprafețelor polimerilor în condiții care simulează procesarea în regim continuu.

În plus, rezultatele obținute, prin selecția polimerilor testați, ca nepolari și polari, amorf și amorfo-cristalini, aduc o confirmare privind nivelul limită de modificare al structurilor polimere expuse în plasmă, în termeni de conținut de oxigen și grad maxim de perturbare suportat de suprafață prin creșterea polarității.

Rezultatele prezentate sunt valoroase și în contextul mai larg al domeniului materialelor bazate pe polimeri (polimeri, compozite, amestecuri etc.), care au o gamă diversă de aplicații strâns legate de compatibilitatea suprafeței cu alte medii și necesită metode adecvate de procesare a suprafeței, care să nu altereze proprietățile de volum ale materialului, limitând în același timp îmbătrânirea suprafeței și permițând astfel stabilitatea operațională.

Referințe bibliografice – Selecție

- [Abdel-Fattah-2022] E. Abdel-Fattah, Surf. Interf. Anal. 54 (2022) 794-802.
- [Abdeltwab-2022] E. Abdeltwab, A. Atta, ECS J. Solid State Sci. Technol. 11 (2022) 043012.
- Baars-Hibbe-2005] L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, N. Lucas, K.H. Gericke, S. Buttgenbach, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 510-517.
- [Bagiatis-2019] V. Bagiatis, G.W. Critchlow, D. Price, S. Wang, Int. J. Adhes. Adhes. 95 (2019) 102405.
- [Bakhshzadmahmoudi-2022] M. Bakhshzadmahmoudi, S. Jamali, E. Ahmadi, Coll. Polym. Sci. 300 (2022) 103–110.
- [Behl-2002] M. Behl, J. Seekamp, S. Zankovych, S. Torres, R. Zentel, J. Ahopelto, Adv. Mater. 14 (2002) 588-591.
- [Berczeli-2021] M. Berczeli, Z. Weltscg, Polymers 13 (2021) 901.
- [Booth-2022] J.P. Booth, M. Mozetic, A. Nikiforov, C. Oehr, Plasma Sources Sci. Technol. 31 (2022) 103001.
- [Borcia-2008] C. Borcia, G. Borcia, N. Dumitrascu, Appl. Phys. A 90 (2008) 507–515.
- [Borcia-2006-1] G. Borcia, N. Dumitrascu, Tratamentele cu plasmă ale polimerilor naturali și/sau sintetici. Importanță și aplicații în domeniul medical, pp. 151-175, în Polimeri degradabili și biocompatibili, Editori: C. Vasile, A.P. Chiriac, L.E. Niță, Tehnopress, Iași, 2006. ISBN 973-702-378-1.
- [Bruggeman-2017] P.J. Bruggeman, F. Iza, R. Brandenburg, Plasma Sources Sci Technol. 26 (2017) 123002.
- [Bruggeman-2013] P. Bruggeman, R. Brandenburg, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 464001.
- [CASPIA-2016] Raport științific și tehnic, Proiect CASPIA (Adeziune și stabilitate controlată a țesăturilor tratate în plasmă pentru aplicații industriale), PN-II-PT-PCCA-2013-4-0325.
- [Chiper-2021] A.S. Chiper, Mater. Lett. 305 (2021) 130832.
- [Cools-2019] P. Cools, L. Astoreca, P.S. Esbah Tabaei, M. Thukkaram, H. De Smet, R. Morent, N. De Geyter, Surface treatment of polymers by plasma. Surface Modification of Polymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2019, pp. 31–65.
- [Fang-2017] Z. Fang, X. Wang, T. Shao, C. Zhang, IEEE Trans. Plasma Sci. 45 (2017) 310–317.
- [Förster-2021] F. Förster, Plasma Proces. Polym. 19 (2022) 2100240.
- [Fridman-2008] A. Fridman, Organic and Polymer Plasma Chemistry. In Plasma Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2008, pp. 589–675.

- [Geyter-2010] N. de Geyter, R. Morent, T. Desmet, M. Trentesaux, L. Gengembre, P. Dubruel, C. Leys, E. Payen, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3272–3279.
- [Geyter-2007] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7847–7854.
- [Geyter-2006] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 78–84.
- [Ghobeira-2022] R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, N. De Geyter, *Surf. Interfaces.* 31 (2022) 102087.
- [Goddard-2007] J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 698-725.
- [Ikada-1994] Y. Ikada, *Biomaterials* 15 (1994) 725-736.
- [Kan-2016] C.W. Kan, *Active Coatings for Smart Textiles*, Woodhead Publishing, UK 2016, p. 221.
- [Kim-2019] D.H. Kim, C.S. Park, B.J. Shin, J.H. Seo, H.S. Tae, *IEEE Access.* 7 (2019) 103727-103737.
- [Kogelschatz-2003] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 1-46.
- [Kogelschatz-2000] U. Kogelschatz, *Fundamentals and Applications of Dielectric Barrier Discharge*, HAKONE VII, Greifswald, Germany, 10-13 September, vol. I, 2000.
- [Luo-2002] S. Luo, W.J. Van Ooij, *J. Adhes. Sci. Technol.* 16 (2002) 1715-1735.
- [Mandolino-2019] C. Mandolino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni, *Polymers* 11 (2019) 202.
- [Massines-2005] F. Massines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) E01.
- [Massines-2003] F. Massines, P. Ségur, P. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 8–14.
- [Menard-2007] E. Menard, M.A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1117-1160.
- [Mix-2014] R. Mix, J. Friedrich, F. Neubert, D. Inagaki, *Plasma Chem. Plasma Process.* 34 (2014) 1199–1218.
- [Morent-2011] R. Morent, N. De Geyter, T. Desmet, P. Dubruel, C. Leys, *Plasma Processes Polym.* 8 (2011) 171-190.
- [Murakami-2003] N. Murakami, Y. Fukushima, Y. Hirano, Y. Tokuoka, M. Takanashi, N. Kawashima, *Coll. Surf. B: Biointerfaces* 29 (2003) 171-179.
- [Murthy-2019] V.S.M.D. Murthy, U. Vaidya, *Int. J. Adhes. Adhes.* 95 (2019) 102435.
- [Narimisa-2021] M. Narimisa, Y. Onyshchenko, R. Morent, N. De Geyter, *Polymer* 215 (2021) 123421.
- [do Nascimento-2022] F. do Nascimento, B.S. Leal, A. Quade, K.G. Kostov, *Polymers* 12 (2022) 4524.

- [Nikolaev-2014] A.G. Nikolaev, G.Y. Yushkov, E.M. Oks, A. Oztarhan, A. Akpek, E. Hames-Kocabas, E.S. Urkac, I.G. Brown, *Appl. Surf. Sci.* 310 (2014) 51-55.
- [Primc-2022] G. Primc, M. Mozetic, *Polymers*. 14 (2022) 2496.
- [Saqib-2016] J. Saqib, I. H. Aljundi, *J. Water Process Eng.* 11 (2016) 68-87.
- [Schröder-2001] K. Schröder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, A. Ohl, *Contrib. Plasma Phys.* 41 (2001) 562-572.
- [Sinton-2014] D. Sinton, *Lab. Chip.* 14 (2014) 3127-3134.
- [Sojoudi-2015] H. Sojoudi, M.R. Walsh, K.K. Gleason, G.H. McKinley, *Adv. Mater. Interfaces.* 2 (2015) 1500003.
- [Šrámková-2021] P. Šrámková, Z.K. Tučeková, M. Fleischer, J. Kelar, D. Kováčik, *Polymers* 13 (2021) 4173.
- [Sui-2021] S. Sui, L. Li, J. Shen, G. Ni, H. Xie, Q. Lin, Y. Zhao, J. Guo, W. Duan, *Polym. Eng. Sci.* 61 (2021) 506–513.
- [Tabei-2020] P.S. Esbah Tabaei, R. Ghobeira, P. Cools, F. Rezaei, A. Nikiforov, R. Morent, N. De Geyter, *Polymer* 193 (2020), 122383.
- [Vesel-2020] A. Vesel, R. Zaplotnik, G. Primc, M. Mozetič, *Polymers* 12 (2020) 87–112.
- [Wagner-2003] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Koylov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, *Vacuum* 71 (2003) 417-436.
- [Wang-2016] R. Wang, Y. Shen, C. Zhang, P. Yan, T. Shao, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 401–406.
- [Weltmann-2019] K.D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D. Uhrlandt, M. Simek, K. Ostrikov, S. Hamaguchi, U. Cvelbar, M. Cernak, B. Locke, A. Fridman, P. Favia, K. Becker, *Plasma Process. Polym.* 16 (2019) e1800118.
- [Wiacek-2017] A.E. Wiacek, M. Jurak, A. Gozdecka, M. Worzakowska, *Colloids Surf. A* 532 (2017) 323–331.
- [Yasuda-1982] H. Yasuda, M. Gazicki, *Biomaterials* 3 (1982) 68-77.
- [Zhu-2014] G. Zhu, Y. Su, P. Bai, J. Chen, Q. Jing, W. Yang, Z. L. Wang, *ACS Nano.* 8 (2014) 6031-6037.

ANEXĂ. Diseminarea activității științifice din cadrul studiilor doctorale

I. Articole științifice publicate in extenso în reviste cotate Web of Science

1. **E. Bîrleanu**, I. Mihăilă, I. Topală, C. Borcia, G. Borcia, Adhesion Properties and Stability of Non-Polar Polymers Treated by Air Atmospheric-Pressure Plasma. *Polymers* 15 (2023) 2443. <https://doi.org/10.3390/polym15112443>
Factor de impact (FI): 5; Scorul de influență absolut (AIS): 0,604; (clasat WOS Q1).

II. Lucrări prezentate la conferințe științifice internaționale

1. **E. Bîrleanu**, I. Mihaălă, I. Topală, G. Borcia, Atmospheric-pressure plasma for surface modification: Comparative study on different polymer structures, CPPA 2023 – XXth International Conference on Plasma Physics and Application, June 14th–16th 2023, Iasi, Romania, Book of Abstracts, p. 61, prezentare poster (P3-3).
2. **E. Bîrleanu**, R. Ciobanu, I. Hatescu, I. Mihailă, I. Topală, G. Borcia, Surface Properties of Polymers treated by Atmospheric-Pressure Plasma, IMA10 – 10th Conference of the International Marangoni Association, June 12-16, 2022, Iasi, Romania, Book of abstracts, p. 20, prezentare poster.
3. **E. Bîrleanu**, C. Borcia, M. Cristea, I. Hatescu, R. Ciobanu, G. Borcia, Bulk and Surface Properties of PMMA Modified by Ion Beam Irradiation, IMA10 – 10th Conference of the International Marangoni Association, June 12-16, 2022, Iasi, Romania, Book of abstracts, p. 19, prezentare poster.
4. **E. Bîrleanu**, I. Mihăilă, I. Topală, G. Borcia, Oxidation and stability of polymers treated by atmospheric-pressure plasma, INTER-ACADEMIA 2021, The 19th International Conference on Global Research and Education, Gomel, Belarus, 20–22 October, 2021, Collection of abstracts, ISBN 978-985-577-797-8, pp. 159-161, prezentare online.
5. **E. Bîrleanu**, I. Mihăilă, I. Topală, G. Borcia, Post-treatment behavior of atmospheric-pressure plasma treated polymers, ICPAM-13, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials, Sant Feliu de Guixols, Spain, September 24-30, 2021, Abstracts, T8-O3, pp. 121–123, **prezentare orală**.
6. **E. Bîrleanu**, I. Mihăilă, I. Topală, G. Borcia, Surface properties of polymers treated by air atmospheric-pressure discharge, CPPA 2019 – XVIIIth International Conference on Plasma Physics and Application, 20th–22nd June 2019, Iasi, Romania, Book of Abstracts, p. 54, prezentare poster (P3-05).

III. Alte activități conexe

Participant în cadrul proiectului „Doctoranzi și cercetători postdoctorat pregătiți pentru piața muncii!”, Cod proiect: POCU/380/6/13/123623, în perioada Octombrie 2019 - Iunie 2021.