



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



Funcționalizarea suprafețelor polimere prin tratament cu plasmă la presiune atmosferică

Rezumat

Conducător științific

Prof. dr. habil. Gabriela Borgia

Student doctorand

Roxana Ciobanu

IAȘI

2024

UNIVERSITATEA “ALEXANDRU IOAN CUZA” din IAȘI

La data de 23 septembrie 2024, ora 9:30, în sala L1, dna. Ciobanu Roxana va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul **„Funcționalizarea suprafețelor polimere prin tratament cu 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 Borgia, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”
din Iași

Referenți:

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

Prof. univ. dr. Mihaela Cristina Baican, Universitatea de Medicină și Farmacie
„Grigore T. Popa” Iași

Prof. univ. dr. habil. Ionuț Topală, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Mulțumiri

Pe această cale doresc să le mulțumesc tuturor celor care și-au sacrificat din timp pentru a-mi oferi sprijin și ajutor în finalizarea acestei etape importante din cariera mea profesională.

Primele gânduri de recunoștință și mulțumire se îndreaptă către doamna prof. dr. habil. Gabriela Borgia, coordonator științific. Vă sunt profund recunoscătoare pentru îndrumarea permanentă, sprijinirea și încurajarea acordate pe tot parcursul studiilor doctorale.

Doresc să îmi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de îndrumare pentru sfaturile și sugestiile oferite, dar și pentru atenta îndrumare pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat.

În continuare țin să mulțumesc tuturor celor care au contribuit la elaborarea și la realizarea experimentelor necesare pentru scrierea acestei lucrări. Vă mulțumesc pentru frumoasa colaborare și susținerea oferită de-a lungul timpului.

Totodată doresc să îmi exprim recunoștința față de colectivul din Laboratorul de Radiologie și Imagistică Medicală din cadrul Spitalului Clinic de Urgență pentru Copii “Sf. Maria” Iași, pentru înțelegerea acordată pe parcursul celor 5 ani de doctorat. Sprijinul și sfaturile întregului colectiv m-au ajutat să înțeleg importanța lucrului bine făcut.

Nu în ultimul rând, doresc să le mulțumesc prietenilor și colegilor pentru suportul moral oferit pe durata întregului stagiul doctoral, sprijin fără de care nu aș fi reușit.

În încheiere, dedic această teză lui Vlad și părinților mei, Ovidiu și Mihaela, care au fost alături de mine, mi-au oferit răbdare și înțelegere în toată această perioadă.

Cuprins

Introducere	1
Capitolul I – Polimerii: definiție, clasificare, proprietăți	5
I.1. Noțiuni fundamentale despre polimeri	5
a) Organizarea și conformația lanțurilor macromoleculare	6
b) Acțiunea forțelor inter- și intra-moleculare	8
c) Dinamica lanțurilor macromoleculare	10
I.2. Clasificarea polimerilor	11
I.3. Proprietățile polimerilor	14
a) Factori care influențează proprietățile polimerilor	14
b) Proprietăți fizice	15
c) Proprietăți chimice	15
d) Proprietăți mecanice	16
Capitolul II – Modificări de suprafață și metode de analiză	17
II.1. Tratatamentul polimerilor în plasma descărcărilor electrice	17
a) Funcționalizarea suprafețelor în plasmă	17
b) Descărcări la presiune atmosferică pentru funcționalizare	20
II.2. Proprietăți de suprafață ale polimerilor	24
a) Energia de suprafață și metoda unghiului de contact	26
b) Rugozitatea și microscopia de forță atomică	30
c) Compoziția chimică și XPS	33
Capitolul III – Proprietăți de suprafață induse de APP în aer	37
III.1. Scopul și relevanța studiului	37
III.2. Materiale și metode utilizate în studiu	41
a) Dispozitiv experimental	41
b) Materiale și condiții de tratament	43
b) Tehnici de analiză	46
III.3. Modificarea suprafețelor în funcție de durata de expunere	48
a) Structura amorfo-cristalină a polimerilor	48
b) Parametri de umectabilitate, adeziune și polaritate	49
c) Structura chimică a suprafețelor polimere	56
III.4. Modificarea suprafețelor în funcție de energia aplicată	62
a) Structura amorfo-cristalină a polimerilor	62
b) Parametri de umectabilitate, adeziune și polaritate	63
c) Structura chimică a suprafețelor polimere	67
d) Morfologia suprafețelor polimere	69
Concluzii	73
Referințe bibliografice	77
Anexă. Diseminarea activității științifice din cadrul studiilor doctorale	87

Rezumatul tezei de doctorat păstrează numerotarea figurilor și a tabelelor.

Introducere

Polimerii sunt o clasă de materiale versatile și adaptabile, ale căror proprietăți de suprafață constituie elementul critic în numeroase aplicații. În acest context, tehnologiile cu plasmă sunt foarte utile și adecvate pentru procesarea suprafețelor polimere. Plasma la presiune atmosferică (“atmospheric-pressure plasma” – APP) este o soluție avantajoasă pentru activarea sau modificarea suprafețelor polimere, oferind beneficii din punct de vedere al costurilor tehnologice și reducerii generării de produși cu impact negativ asupra mediului.

Acest studiu își propune să utilizeze un reactor APP care funcționează în aer în condiții ambientale pentru tratamentul de suprafață al materialelor polimere aparținând unor clase diferite și să stabilească eficiența tehnologiei dezvoltate în laboratorul nostru pentru tratamentul de suprafață al unor materiale cu structuri macromoleculare complexe în funcție de parametrii de tratament.

Teza este alcătuită din trei capitole.

Obiectivul general al primului capitol este de a prezenta principalele caracteristici care conduc la structura și proprietățile particulare ale compușilor macromoleculari.

Al doilea capitol descrie, pe de o parte, procesele de modificare a proprietăților de suprafață ale polimerilor prin tratament cu plasmă și cele mai importante tipuri de descărcări la presiune atmosferică. Pe de altă parte, sunt descrise proprietățile de suprafață de interes în aplicațiile materialelor polimere și metodele de analiză ale stratului superficial modificat în plasmă.

Al treilea capitol al tezei cuprinde contribuțiile personale în cadrul studiului efectuat. Sunt prezentate dispozitivele, materialele și metodele utilizate, precum și motivația în alegerea temei. Sunt descrise detaliat rezultatele privind proprietățile de suprafață ale unor materiale polimere cu suprafețe polare supuse tratamentului APP, fiind stabilite corelații între caracteristicile structurii macromoleculare, parametrii de tratament și gradul de modificare al suprafeței. În cadrul discuțiilor finale se pune accent și pe comparația între comportamentul polimerilor polari și nepolari, precum și între diferite clase de polimeri polari tratați în plasmă.

În încheierea tezei sunt prezentate concluziile generale ale acestui studiu privind modificărilor induse de APP asupra suprafețelor polimere prin funcționalizare cu oxigen, lista referințelor bibliografice citate în teză și anexa care descrie contribuțiile științifice pe parcursul studiilor doctorale.

Capitolul I

Polimerii: definiție, clasificare, proprietăți

Polimerii sunt o clasă de materiale a cărei utilitate se regăsește în toate aspectele practice ale vieții, precum industria materialelor plastice și aplicațiile industriale, medicale, industria alimentară, agricolă și așa mai departe, datorită caracteristicilor fizice și chimice specifice.

Polimerii sunt compuși din molecule caracterizate de repetarea multiplă a uneia sau mai multor specii de atomi, legate între ele în număr suficient de mare pentru a oferi un set de proprietăți care nu variază semnificativ odată cu adăugarea uneia sau a câtorva dintre unitățile repetitive constituționale [Fakirov-2017].

Studiile de fizica polimerilor arată că trăsături precum forma, mărimea și distribuția macromoleculelor în funcție de masa moleculară în compusul format reprezintă caracteristicile definitorii ale polimerilor,

Clasificarea polimerilor după F. Carlos relatează despre toate criteriile încadrării claselor acestor materiale: în funcție de starea de agregare, origine și structura catenei principale, după forma geometrică a macromoleculelor și structura lor, în funcție de tipul procesului de polimerizare din care rezultă și în funcție de tipul forțelor intermoleculare [Jasso-Gastinel-2017-2], [Rial-2022] [Brady-2017], [Sharma-2002], [Chakraborty-2024].

Cu toate că par să aibă proprietăți nelimitate, fiecare polimer este specific. Marea majoritate a polimerilor sunt caracterizați de o bună rezistență la acțiunea substanțelor chimice, un comportament ca izolatori de căldură și electricitate, o masă moleculară mare și diferite grade de rezistență [Brinson-2008].

Un amalgam de proprietăți interesante diferențiază polimerii de materialele tradiționale, motiv pentru care nu pot fi explicate printr-o abordare clasică. Diferența fundamentală dintre polimeri și alte materiale rezidă în proprietățile reologice sau vâsco-elastice inerente ale polimerilor. Modul în care macromoleculele sunt organizate în starea solidă determină proprietățile fizice și termice ale polimerilor. Morfologia este o consecință a interacțiunilor moleculare care controlează auto-asamblarea moleculelor pentru a forma o fază solidă [Tadmor-2006], [Gedde-2019], [Govaert-2005], [van Krevelen-2009], [Mayouf-2022].

O parte din aceste caracteristici pot fi deduse prin metode de analiză chimică și metode spectroscopice. De exemplu, studiarea structurii dar și a diferitelor tranziții care au loc în polimeri poate fi făcută cu metode de difracție, de microscopie, metode de analiză termică și metode spectrale [Fakirov-2018].

Utilizarea într-un mod productiv a materialelor polimere necesită înțelegerea proprietăților acestora. Cele mai evidente și inerente dintre proprietăți permit în continuare dezvoltarea de noi tehnologii, de aceea este importantă disponibilitatea unui număr mare de polimeri diferiți [Ehrenstein-2001].

Capitolul II

Modificări de suprafață ale polimerilor și metode de analiză

II.1. Tratatamentul polimerilor în plasma descărcărilor electrice

Avantajele procesării cu plasmă în raport cu alte tehnici de modificare a suprafețelor se datorează versatilității, simplității, timpului redus de procesare, caracterului non-invaziv restricționat la o adâncime de câțiva nanometri și eliminării utilizării solvenților. În general, plasma poate induce pe suprafețele polimere efecte de ablație, reticulare și/sau încorporare de grupuri funcționale [Ghobeira-2022].

Funcționalizarea în plasmă se poate obține utilizând descărcări la presiune joasă sau la presiune atmosferică. Procesarea polimerilor în plasmă la presiune atmosferică (“atmospheric-pressure plasma” – APP) este un domeniu mai nou, dar în dezvoltare rapidă, cu un puternic potențial pentru aplicații industriale, având avantaje interesante atât pentru comunitatea științifică, dar și cea industrială [Booth-2022], [Förster-2022], [Weltmann-2019].

Există diferite variante experimentale pentru generarea APP. Descărcarea cu barieră dielectrică (DBD - “dielectric barrier discharge”) reprezintă probabil cea mai folosită configurație APP pentru aplicații, iar principalul avantaj al acestui tip de descărcare electrică este generarea de plasmă de neechilibru în condiții reproductibile și eficiente economic. Cel mai frecvent întâlnit regim de funcționare al DBD este cel filamentar, în care plasma DBD, aparent uniformă, este constituită de fapt dintr-un număr mare de microdescărcări tranzitorii [Bertin-2024], [Booth-2022], [Förster-2022], [Weltmann-2019].

II.2. Proprietăți de suprafață ale polimerilor

Alegerea în mod corespunzător a metodelor de caracterizare pentru suprafețele polimere depinde de o multitudine de factori, care includ metoda specifică de analiză, dimensiunea regiunii suprafeței de analizat, nivelurile necesare de precizie și acuratețe, impactul potențial al tehnicii asupra suprafeței, interacțiunea dintre eșantion și instrumentul utilizat, orice limitări inerente ale suprafeței, precum și ușurința operațională și disponibilitatea echipamentului necesar [Nemani- 2018].

În condițiile în care domeniul de interacțiune al plasmăi cu un material polimer se încadrează în primii câțiva nanometri de la suprafață, numărul tehnicilor care pot fi folosite pentru a pune în evidență efectul plasmăi asupra polimerilor este restrâns, fiind limitat la tehnicile aplicabile pentru suprafețe. Cele mai utilizate dintre acestea sunt măsurătorile de unghi de contact (CA - “contact angle”), spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS - “X-ray photoelectron spectroscopy”), microscopia electronică de baleiaj (SEM - “scanning electron microscopy”) și microscopia de forță atomică (AFM - “atomic force microscopy”).

Capitolul III

Proprietăți de suprafață induse pe polimeri de APP în aer

III.1. Scopul și relevanța studiului

Proprietățile de suprafață ale polimerilor reprezintă elementul critic în numeroase aplicații. Suprafețele polimere au un caracter hidrofob și o inerție chimică intrinsecă, care nu sunt convenabile în aplicațiile ce necesită proprietăți adecvate de adeziune, frecare, penetrabilitate, umectabilitate, printabilitate sau biocompatibilitate.

În acest context, tehnologiile cu plasmă sunt foarte utile și adecvate pentru procesarea suprafețelor polimere. Procesele pe bază de plasmă sunt rapide, curate și ecologice și pot induce modificări fizice și chimice ale polimerilor într-un strat de material limitat la suprafață, ceea ce permite conservarea caracteristicilor de volum originale [Ghobeira-2022], [Weltmann-2019], [Vesel-2017], [Zabidi-2021], [Fridman-2008]. În particular, APP prezintă avantaje deosebite pentru activarea sau modificarea suprafețelor polimere [Booth-2022], [Förster-2022].

În acest studiu se utilizează un reactor APP care funcționează în aer în condiții ambientale pentru modificarea de suprafață a materialelor polimere. Aceste cercetări continuă și completează un studiu precedent, în care a fost testată capacitatea echipamentului APP pentru modificarea și activarea unor materiale polimere nepolare [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], și demonstrează eficiența tehnologiei dezvoltată în laboratorul nostru pentru tratamentul de suprafață al unor materiale cu structuri macromoleculare complexe.

Tratamentul APP este testat pe filme polimere care conțin oxigen legat structural. În acest scop au fost selectați polimeri care oferă o gamă de caracteristici, precum conținutul de oxigen, structura amorfo-cristalină, polaritatea de suprafață, funcționalitatea și structura alifatic/aromatică. Materialele selectate au permis evidențierea capacității APP de a modifica proprietățile de suprafață ale unor structuri polimere complexe și a induce oxidarea suplimentară a suprafețelor care au valori diferite ale conținutului inițial de oxigen.

În lucrare se analizează relația complexă dintre parametrii structurali ai materialului și gradul de modificare și limitările modificării de suprafață ai unor astfel de polimeri polari ce conțin grupuri chimice oxidate, pentru durate de expunere în plasmă foarte scurte, fiind acordată o atenție specială monitorizării stabilității post-tratament a proprietăților de suprafață.

III.2. Materiale și metode utilizate în studiu

Plasma utilizată pentru tratamentele de suprafață este generată cu ajutorul unui reactor APP, care funcționează în aer, proiectat și construit intern [CASPIA-2016], bazat pe o DBD în regim filamentar.

Străpungerea electrică are loc continuu în spațiul inter-electrozi printr-un număr mare de filamente de descărcare. Aceste microdescărcări cu timp de viață foarte scurt se distribuie aleatoriu în întreagă zonă dintre electrozi și baleiază continuu eșantionul expus în plasmă, care este deplasat prin regiunea de descărcare cu viteză constantă. Acest aranjament conduce la tratamentul uniform pe suprafețe test de dimensiuni aproximativ 10 cm × 10 cm și permite controlul duratelor de expunere foarte scurte, începând de la fracțiuni de secundă.

Experimentele au urmărit modificările de suprafață ale unor polimeri din clase diferite: polietilen tereftalat (“polyethylene terephthalate” – **PET**), polieter eter cetonă (“polyether ether ketone” – **PEEK**), polimetacrilat de metil (“polymethyl methacrylate” – **PMMA**), poliamidă 6 (“polyamide 6” – **PA6**) și poliimidă (“polyimide” – **PI**). Structurile chimice ale unităților structurale ale acestor materiale polimerice sunt prezentate în **Figura III.4**.

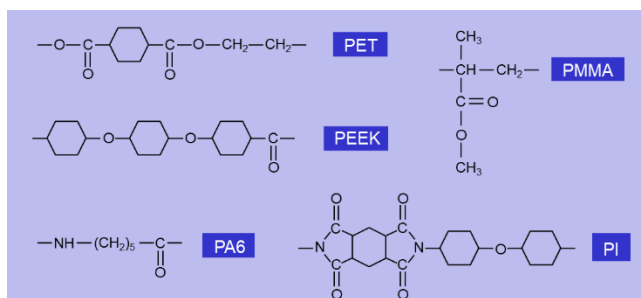


Figura III.4.
Structura
chimică a
polimerilor
testați

În acest studiu au fost efectuate două serii de experimente.

În prima serie de experimente au fost menținuți constanți parametrii impulsurilor HV aplicate pe descărcare și a fost modificată durata de expunere în plasmă. S-a lucrat la o energie aplicată pe descărcare de 1,4 mJ/impuls DBD și pentru durate de expunere de 0,5 s și 1 s, fiind tratați în plasmă polimerii PET, PEEK și PMMA.

În a doua serie de experimente au fost tratați în plasmă polimerii PA6 și PI și au fost modificați timpul de expunere și parametrii electrici ai descărcării. Polimerii au fost expuși timp de 0,5 s și 1,0 s la 1,5 mJ/impuls DBD, iar apoi au fost tratați timp de 0,5 s la trei valori diferite ale energiei aplicate pe descărcare.

Suprafețele polimerice au fost analizate prin difractometrie de radiație X (XRD), măsurători de unghi de contact (CA), spectroscopie a fotoelectronilor de radiație X (XPS) și microscopie de forță atomică (AFM).

III.3 Modificarea suprafețelor în funcție de durata de expunere în plasmă

Difractogramele XRD pun în evidență structura supramoleculară complet amorfă a polimerilor PEEK și PMMA și evidențiază caracterul semicristalin al polimerului PET, după cum se observă în **Figura III.6**.

Indicele de cristalinitate calculat din difractograma din figură este de 0,67, ceea ce indică fracția dominant cristalină din structura materialului.

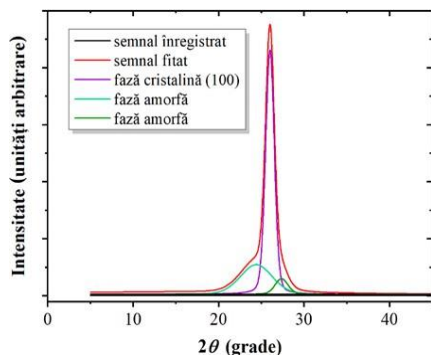


Figura III.6.
Difractograma XRD și
fitarea corespunzătoare
pentru polymerul PET

Cele trei suprafețe netratate prezintă caracteristici hidrofile evidente, ilustrate prin valori ale unghiului de contact al apei (“water contact angle” – WCA) mai mici de 90°, datorate prezenței în structura polimerilor a grupurilor chimice polare ale carbonului (**Figura III.4**).

Tabelul III.3 prezintă valorile WCA pentru toate suprafețele testate. Se observă că acestea scad după expunerea în descărcare, demonstrând că tratamentul în plasmă induce proprietăți de umectabilitate superioare inclusiv pe suprafețe polimerice hidrofile. Cea mai mare rată de modificare se înregistrează în primele 0,5 s de expunere, urmată de o evoluție limitată la dublarea timpului de expunere.

Modificarea relativă a WCA diferă însă în cazul celor trei polimeri, în pofida valorilor inițiale similare. În cazul polymerului semicristalin PET îmbunătățirea umectabilității practic se stabilizează la expunere prelungită, în timp ce pentru polimerii PEEK și PMMA are loc o îmbunătățire suplimentară, datorată probabil susceptibilității mai pronunțate a structurii amorse de a genera formarea de radicali și funcționalizarea prin reacții ale acestora în timpul procesării cu plasmă.

Tabel III.3. Unghiul de contact al apei pe suprafețe de PET, PEEK și PMMA netratate și tratate în funcție de durata de expunere în plasmă

Timp de tratament	PET	PEEK	PMMA
0	74,8 ± 0,9	72,6 ± 1,1	74,8 ± 1,0
0,5 s	42,7 ± 1,1	38,2 ± 1,1	59,2 ± 1,2
1,0 s	41,0 ± 1,2	30,0 ± 1,2	53,0 ± 1,1

Acest comportament poate rezulta din combinația dintre caracterul complet amorf al structurii supramoleculare și caracterul hidrofil al suprafețelor polimerilor PEEK și PMMA.

Există o diferență de comportament și între structura alifatică a PMMA și structurile aromatice ale PEEK și PET, unde PMMA prezintă o limitare vizibilă a îmbunătățirii umectabilității. Acest comportament este în acord cu rezultate din literatură [Borcia-2014-2], care sugerează o rată mai redusă de formare a radicalilor prin extragerea atomilor de hidrogen din grupurile metilenice CH_x din lanțurile alifactice și grupurile pendante în comparație cu grupurile aromatice. Aceste rezultate pot indica în plus că o structură alifatică precum PMMA necesită o expunere mai lungă în plasmă pentru a ajunge la echilibrul modificării suprafeței, care corespunde echilibrului între crearea pe suprafață de grupuri oxidate ale carbonului și ablația acestora prin conversia în fragmente volatile de masă moleculară mică, precum CO sau CO_2 [Borcia-2003].

Diferența de comportament între cei trei polimeri se observă și în evoluția post-tratament a suprafețelor tratate (**Figura III.7**). Pentru PET, WCA crește după îmbătrânire cu $\sim 12^\circ$ pentru ambele durate de tratament, în timp ce pentru PEEK creșterea este tot $\sim 12^\circ$ în cazul expunerii de 0,5 s, dar este $\sim 19^\circ$ pentru expunerea de 1,0 s. În schimb, pentru PMMA creșterea este de numai $\sim 5^\circ$ în cazul ambelor durate de tratament, indicând o pierdere mai redusă a caracterului hidrofil, posibil datorită gradului mai scăzut de perturbare a acestei suprafețe prin creșterea polarității indusă de plasmă.

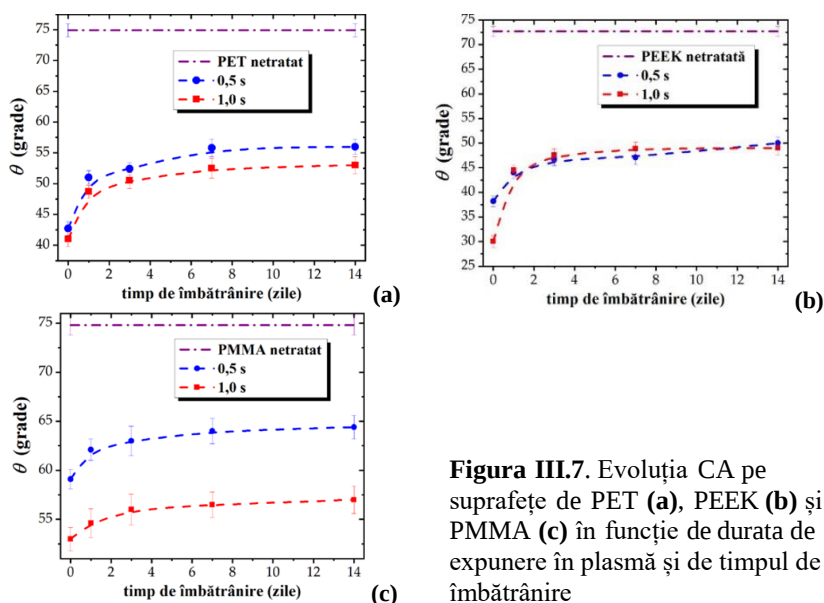


Figura III.7. Evoluția CA pe suprafețe de PET (a), PEEK (b) și PMMA (c) în funcție de durata de expunere în plasmă și de timpul de îmbătrânire

În cazul PET și PEEK, revenirea hidrofobică are loc în principal în primele 2–3 zile după tratamentul în plasmă, urmată doar de o evoluție neglijabilă. Pentru cei doi polimeri WCA se stabilizează la valori de echilibru care nu prezintă diferențe pentru cele două durate de expunere (în limita erorilor de măsură). Acest comportament sugerează că polimerii polari ajung la nivelul limită de modificare al proprietăților de suprafață corespunzător unui WCA minim de 50°.

În schimb, în cazul PMMA procesul de îmbătrânire este foarte redus și are loc în principal în prima zi după tratament. În plus, există o diferență distinctă între valorile WCA asociate cu expunerile în plasmă timp de 0,5 și 1,0 s, ceea ce sugerează o progresie mai lentă a modificării indusă de plasmă pe o structură macromoleculară alifatică.

În condițiile experimentale din acest studiu rezultă că timpul optim de tratament este de 0,5 s pentru majoritatea polimerilor testați. Cu toate acestea, expunerea prelungită poate conduce la proprietăți hidrofile mai accentuate pentru anumiți polimeri polari, după cum se observă în cazul PMMA.

Este important de subliniat că toți cei trei polimeri prezintă o umectabilitate îmbunătățită după revenirea hidrofobică post-tratament în comparație cu suprafețele netratate.

Îmbunătățirea proprietăților de adeziune ale polimerilor polari tratați în plasmă este demonstrată prin augmentarea lucrului de adeziune al apei W_a și variația relativă a acestuia $\Delta W_a / W_a$, după cum se prezintă în **Tabelul III.4**.

După revenirea post-tratament, îmbunătățirea proprietăților de adeziune pentru PET și PEEK este comparabilă, în timp ce pentru PMMA evoluția este mai redusă.

Tabel III.4. Lucrul de adeziune pentru PET, PEEK și PMMA și variația relativă a acestuia pe suprafețe tratate și pe suprafețe îmbătrânite post-tratament, în funcție de durata de expunere în plasmă

		PET	PEEK	PMMA
0	W_a (mJ/m ²)	91,7	94,3	91,8
0,5 s	W_a (mJ/m ²)	126,3	130,0	110,2
	$\Delta W_a / W_a$	38%	38%	20%
după 14 zile	$\Delta W_a / W_a$	24%	27%	14%
1,0 s	W_a (mJ/m ²)	127,7	135,8	116,6
	$\Delta W_a / W_a$	39%	44%	27%

după 14 zile	$\Delta W_a / W_a$	27%	28%	22%
--------------	--------------------	-----	-----	-----

Trebuie remarcată îmbunătățirea semnificativă a proprietăților legate de umectabilitate și adeziune ale structurilor polimere expuse în plasmă pentru durate atât de scurte, precum și nivelul maxim de modificare care poate fi obținut folosind tratamentul cu plasmă.

În acest sens, valorile maxime ale lucrului de adeziune, care au fost $\sim 110 \text{ mJ/m}^2$ pentru polietilene (PEs) și polipropilenă (PP), respectiv 128 mJ/m^2 pentru polistiren (PS) [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], sunt $\sim 128 \text{ mJ/m}^2$ pentru PET, 136 mJ/m^2 pentru PEEK și 117 mJ/m^2 pentru PMMA.

După îmbătrânire și atingerea echilibrului post-tratament, valorile maxime au fost, în cazul polimerilor nepolari, $\sim 103 \text{ mJ/m}^2$ pentru PEs și PP, respectiv 113 mJ/m^2 pentru PS [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], în timp ce pentru polimerii polari acestea sunt $\sim 117 \text{ mJ/m}^2$ pentru PET, 120 mJ/m^2 pentru PEEK și 112 mJ/m^2 pentru PMMA. Este evident că rata de revenire variază pentru diferite structuri polimere. Cu toate acestea, valorile de echilibru sunt situate într-un interval destul de limitat de $\sim 100\text{--}120 \text{ mJ/m}^2$.

Energia de suprafață γ_S și componentele sale polară γ_S^p și dispersivă γ_S^d permit o evaluare privind încorporarea de grupuri chimice polare și creșterea polarității suprafeței (**Figura III.8**). Este evident că cei trei polimeri, care conțin grupuri funcționale polare în structură, au o polaritate pronunțată înainte de tratamentul în plasmă, cu valori similare pentru ambele componente ale energiei de suprafață.

Componenta polară variază între 8 și 10 mJ/m^2 , iar componenta dispersivă este cuprinsă între 26 și 28 mJ/m^2 , valori în concordanță cu cele tipice pentru polimerii netratați [SFE-2024]. În consecință, și polaritatea suprafeței γ_S^p / γ_S este similară pentru materialele testate, variind între $0,24$ și $0,27$ (**Tabelul III.5**).

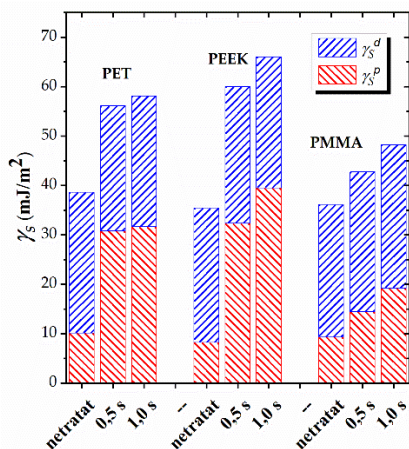


Figura III.8.
Componentele polară și dispersivă ale energiei de suprafață pentru PET, PEEK și PMMA în funcție de durata de expunere în plasmă

Tabel III.5. Polaritatea de suprafață γ_s^p / γ_s pe suprafețe de PET, PEEK și PMMA în funcție de durata de expunere în plasmă

Timp de tratament	PET	PEEK	PMMA
0	0,27	0,24	0,25
0,5 s	0,55	0,55	0,33
1,0 s	0,56	0,58	0,49

Expunerea în plasmă are ca rezultat creșterea evidentă a componentei polare a energiei de suprafață pentru toți polimerii, în timp ce componenta dispersivă rămâne relativ nemodificată.

Cea mai accentuată modificare se observă pentru PEEK, care atinge o valoare maximă de aproximativ 39 mJ/m² pentru o expunere în plasmă de 1,0 s, în creștere de la ~ 32 mJ/m² pentru o expunere de 0,5 s. După PEEK, PET prezintă valori similare de ~ 31 mJ/m² pentru ambele durate de expunere. PMMA prezintă cea mai redusă modificare a componentei polare, cu valori de ~ 14 mJ/m² și 19 mJ/m² pentru 0,5 s și, respectiv, 1,0 s de expunere.

Cu toate acestea, este de remarcat că 19 mJ/m² este o valoare practic dublă față de cea corespunzătoare suprafeței netratate. Acest comportament se corelează cu evoluția observată pentru parametrii legați de umectabilitate și adeziune discutați anterior.

Polaritatea suprafeței calculată pentru cele trei materiale tratate în plasmă, prezentată în **Tabelul III.5**, confirmă această evoluție, cu PET și PEEK atingând $\gamma_s^p / \gamma_s > 0,55$, în timp ce PMMA ajunge la $\gamma_s^p / \gamma_s \sim 0,40$.

Aceste rezultate demonstrează, pe de o parte, că expunerea în plasmă pentru durate foarte scurte produce o creștere semnificativă a polarității suprafeței

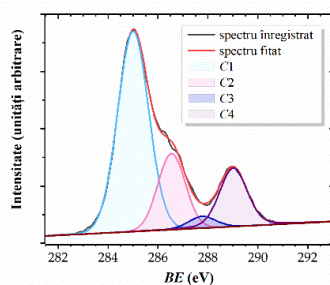
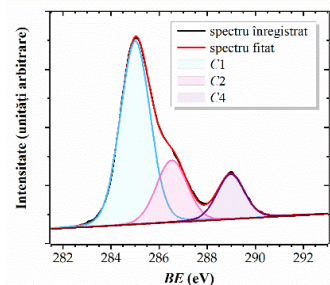
diferitelor structuri polimere și, pe de altă parte, evidențiază nivelul limită de modificare privind proprietățile de suprafață.

Prin XPS a fost analizată structura chimică, fiind urmărit în special nivelul de oxidare indus prin tratament, pentru a explora corelația dintre caracterul hidrofil îmbunătățit și polaritatea de suprafață crescută, pe de o parte, și funcționalitatea augmentată a suprafeței, pe de altă parte.

Polimerii PET, PEEK și PMMA prezintă spectre C1s fitate cu câte trei componente, atribuite grupurilor funcționale ale atomului de carbon, conform datelor din **Tabelul III.6**. În urma tratamentului APP în aer, contribuțiile atomilor de carbon din grupurile cu energie de legătură mare cresc și toate cele patru semnale C1–C4 devin vizibile pe spectre. Mai exact, pentru PET și PMMA apare componenta C3, iar pentru PEEK componenta C4, după cum se observă din **Figura III.9**.

Tabel III.6. Energii de legătură (*BE*) ale grupurilor funcționale ale carbonului din spectrele XPS C1s ale polimerilor PET, PEEK și PMMA tratați în plasmă

Grupuri funcționale	Atribuire			<i>BE</i> (eV)
	PET	PEEK	PMMA	
carbon-hidrogen $-\underline{\text{C}}-\text{C}-$, $-\underline{\text{C}}-\text{H}$	C1	C1	C1	285,0
carbon-oxigen $-\underline{\text{C}}-\text{O}-$	C2	C2	C2	$286,5 \pm 0,2$
carbonil $-\underline{\text{C}}=\text{O}$	–	C3	–	$288,0 \pm 0,2$
carboxil $-\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$	C4	–	C4	$289,0 \pm 0,2$
$\pi-\pi^*$ shake-up	C5	C5	–	$\sim 291,8$



(a)

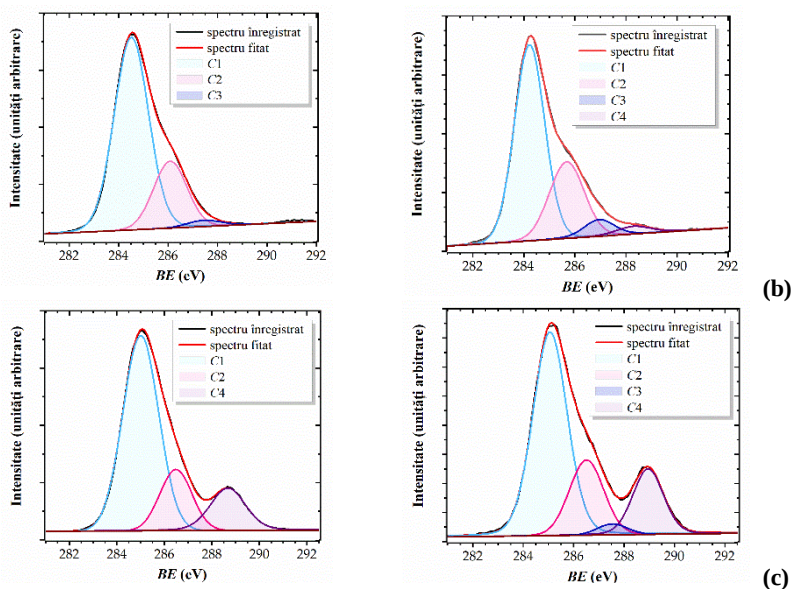


Figura III.9. Spectre XPS C1s ale polimerilor PET (a), PEEK (b) și PMMA (c), înainte (stânga) și după (dreapta) tratamentul în plasmă timp de 1,0 s

Tabelul III.7 prezintă datele privind compoziția atomică relativă a grupurilor carbonului rezultate din deconvoluția spectrelor XPS C1s de înaltă rezoluție, calculate pe baza fitărilor ca în exemplele din **Figura III.9**. Este evidentă prezența unor specii oxidate suplimentare pe suprafețele polimere tratate în plasmă, demonstrată de compoziția chimică datorată încorporării de oxigen. În acest sens, **Tabelul III.7** include valori ale gradului de oxidare a suprafeței, definit ca raportul dintre numărul atomilor de carbon legați cu oxigen și al celor din grupul hidrocarbon, calculat prin

$$O / C = (C2 + C3 + C4) / C1. \quad (III.6)$$

Capacitatea tratamentului APP de a induce oxidarea suplimentară pe materiale polare, care conțin oxigen intrinsec legat în lanțul macromolecular, este demonstrată și prin datele din **Tabelul III.8**. Acest tabel prezintă conținutul total de oxigen măsurat pe suprafețele polimerilor netratați O_i și variația relativă a acestui conținut calculată prin

$$\Delta O_i / O_i = (O_{(\text{tratat})} - O_{(\text{netratat})}) / O_{(\text{netratat})} \times 100\% \quad (III.7)$$

Tabel III.7. Contribuțiile grupurilor de carbon în spectrul C1s (în atom %, $\pm 0,5$ at. %) și gradul de oxidare pentru PET, PEEK și PMMA în funcție de durata de expunere în plasmă

	PET			PEEK			PMMA		
	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	64,1	59,9	59,5	73,4	68,5	66,2	66,0	61,3	60,6
C2	21,0	20,0	20,1	24,3	25,6	25,5	18,5	20,9	20,6
C3	–	3,3	3,5	2,3	4,7	6,7	–	1,6	2,3
C4	14,8	16,8	16,9	–	1,2	1,6	15,5	16,2	16,5
O / C	0,56	0,67	0,68	0,36	0,46	0,51	0,51	0,63	0,65

Tabel III.8. Conținutul de oxigen al polimerilor netratați și variația relativă a acestuia pentru PET, PEEK și PMMA în funcție de durata de expunere

		PET	PEEK	PMMA
O_i (at. %)	netratat	35,9	26,6	34,0
$\Delta O_i / O_i$	0,5 s	12%	18%	14%
$\Delta O_i / O_i$	1,0 s	13%	27%	16%

Este important de menționat că, deși încorporarea de oxigen pare moderată, aceste valori se obțin pentru polimeri cu un conținut inițial de oxigen semnificativ și durate foarte scurte de expunere în plasmă. Aceste date completează astfel studiile anterioare privind polimerii nepolari tratați în plasmă [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], demonstrând capacitatea APP de a îmbunătăți funcționalitatea suprafețelor unor structuri oxidate.

Evoluția pusă în evidență arată că gradul de modificare a suprafețelor polare, în ceea ce privește încorporarea de oxigen, depinde în principal de conținutul inițial de oxigen din structura polimerului.

De exemplu, PEEK, care inițial conține aproximativ 27 at. % O, prezintă cel mai înalt grad de modificare, iar încorporarea de oxigen la suprafața PEEK crește de la 31,5 at. % O pentru o expunere de 0,5 s la 33,8 at. % O pentru o expunere de 1,0 s, marcând o evoluție cu durata tratamentului. Apoi PET și PMMA, care inițial au un conținut de oxigen comparabil ~ 34–36 at. %, ajung, de asemenea, la niveluri de oxidare similare de ~ 39–40 at. % oxigen.

Deși creșterea este de numai câteva procente, aceasta arată crearea de grupuri oxidate ale carbonului pe suprafață.

În configurația noastră experimentală, 40 at. % O reprezintă probabil limita superioară realizabilă a nivelului de oxidare, după cum arată tendința de saturare a încorporării de oxigen pentru PET și PMMA la o expunere de 0,5 s. Expunerea prelungită poate să nu ducă la îmbunătățirea funcționalității suprafeței, deoarece echilibrul proceselor competitive de încorporare de oxigen, pe de o parte, și

ablație a fragmentelor volatile de masă moleculară mică, precum CO sau CO₂, pe de altă parte, limitează numărul atomilor de oxigen legați stabil pe suprafață.

Rezultă, astfel, că tratamentul APP are capacitatea de a induce oxidarea suplimentară a polimerilor care conțin oxigen, atât pentru structurile macromoleculare alifactice cât și aromatice, dar până la un nivel limită al încorporării de oxigen.

III.4. Modificarea suprafețelor în funcție de energia aplicată pe descărcare

Cei doi polimeri testați aici, PA6 și PI, au o structură amorfo-cristalină diferită. Astfel, PA6 are o structură complet amorfă, în timp ce PI este semicristalin, cu un indice de cristalinitate calculat pe baza XRD de 0,28. Valoarea este comparabilă cu cele calculate pentru polietilene (PEs) în studiul precedent [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], dar corespunde unui caracter cristalin moderat în comparație cu polimerul PET.

PA6 și PI au suprafețe hidrofile, cu WCA comparabile, situate aproximativ în intervalul 75°–80°, și își îmbunătățesc umectabilitatea în urma tratamentului cu plasmă, ajungând, după cum arată datele din **Tabelul III.9**, la valori WCA cuprinse tot într-un interval limitat. Astfel, pentru PA6 WCA scade la ~ 39°–45°, iar pentru PI ajunge la ~ 35°–42°, având o dependență de ambii parametri de tratament, respectiv, durata expunerii și energia aplicată pe DBD.

Tabel III.9. Unghiul de contact al apei pe suprafețe de PA6 și PI în funcție de durata de expunere în plasmă și energia aplicată pe DBD

t_{expunere} (s)		0,5 s	1,0 s	0,5 s	0,5 s
E_{DBD} (mJ/impuls)		1,5 mJ	1,5 mJ	2,0 mJ	2,3 mJ
PA6	75,9	45,7	39,6	41,5	39,5
PI	78,7	42,6	35,9	38,0	35,6

Astfel, rata de modificare este foarte mare în primele 0,5 s de tratament, însă modificarea parametrilor suprafeței continuă la prelungirea expunerii, deși cu o rată mult mai mică. Se observă că pentru o energie de 1,5 mJ/impuls DBD WCA scade evident odată cu dublarea timpului de tratament, diferența față de tratamentul de 0,5 s fiind de 6°–7°. În plus, pentru expuneri în plasmă cu durata de 0,5 s WCA scade odată cu creșterea energiei DBD. Trebuie remarcat că nivelul de umectabilitate al suprafeței este practic același pentru parametrii de tratament [1,0 s; 1,5 mJ] și [0,5 s; 2,3 mJ]. Aceasta înseamnă că aplicarea unei energii mai mari pe descărcare permite reducerea duratei de expunere pentru a obține modificarea eficientă a suprafețelor.

Diferența dintre valorile măsurate pentru PA6 și PI nu este foarte mare, dar este distinctă, și arată că modificarea PI este mai puternică decât cea a PA6, deși

PI are o structură dominant ciclică și aromatică și un conținut inițial de oxigen aproape dublu față de PA6 (**Figura III.4**).

Evoluția caracterului hidrofil prin îmbătrânire arată că cea mai mare rată de reducere a umectabilității se înregistrează în primele 2–3 zile după tratament pentru ambele materiale. Aceasta este urmată însă de o stabilizare evidentă a proprietăților pentru PI, în timp ce pentru PA6 evoluția, deși este lentă, continuă cel puțin două săptămâni post-tratament.

Valorile măsurate după îmbătrânire rămân într-un interval îngust, cuprins între 50°–55° pentru PA6 și 45°–50° pentru PI. Acestea demonstrează, surprinzător, că PI, care are cea mai complexă structură din punct de vedere chimic, prezintă cea mai înaltă susceptibilitate la modificarea în plasmă și coboară nivelul limită de modificare al proprietăților de suprafață ale polimerilor polari către un WCA minim de 45°.

Lucrul de adeziune pentru PA6 și PI atinge valori comparabile cu cele din prima serie de trei polimeri polari. Reluând comparația cu ceilalți polimeri tratați în acest studiu și în studiul precedent [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2], **Tabelul III.11** prezintă valorile maxime ale lucrului de adeziune și ale variației relative a acestuia și valorile minime ale unghiului de contact după îmbătrânire și atingerea echilibrului post-tratament pentru toți polimerii testați. Valorile de echilibru ale lucrului de adeziune sunt situate într-un interval ~ 100–125 mJ/m², fiind mai mari pentru polimerii polari.

Tabel III.11. Valori maxime ale lucrului de adeziune și ale variației relative a acestuia și valorile minime ale unghiului de contact WCA pe suprafețe polimere îmbătrânite 14 zile post-tratament în plasmă

	PEs,PP	PS	PET	PEEK	PMMA	PA6	PI
W_a	103	113	117	120	112	119	124
$\Delta W_a / W_a$	80%	65%	27%	27%	22%	31%	42%
WCA (°)	62	56	53	49	57	50	45

În ceea ce privește structura chimică, cele două tipuri de polimeri testați posedă o funcționalitate structurală complexă, cu grupuri ale carbonului legate cu oxigen și azot, de tip amidă ($-N-\underline{C}=O$). PA6 are un conținut inițial de oxigen redus (16,6 at. % O), comparabil cu cel al polimerului PEEK. În schimb, PI, deși conține 27,3 at. % O, adică sensibil mai puțin decât polimerii studiați anterior PET și PMMA, are o structură ciclică particulară, cu grupurile benzenice compactate între alte structuri ciclice (**Figura III.4**).

Din datele obținute din analiza spectrelor XPS rezultă o creștere semnificativă a conținutului de oxigen în cazul ambilor polimeri, cu o dependență minoră de durata de expunere în plasmă. La o energie constantă aplicată pe DBD, încorporarea de oxigen se saturează practic după 0,5 s de

expunere. În schimb, se observă o evoluție măsurabilă în funcție de energia descărcării pentru un același timp de tratament, corelată probabil cu densitatea mai ridicată a speciilor active din plasmă, precum $O^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$, corespunzătoare unei energii mai mari aplicate pe descărcare.

Este dificil de făcut o comparație privind nivelul de funcționalizare al suprafeței pentru toți polimerii testați, deoarece valorile inițiale ale conținutului de oxigen diferă mult, iar încorporarea de oxigen depinde de mai mulți factori asociați particularităților structurilor supramoleculare.

Rezultatele confirmă că tratamentul APP cu durate foarte scurte de expunere permite oxidarea adițională a multor clase de polimeri care conțin oxigen intrinsec legat structural, chiar în cazul structurilor macromoleculare care, în principiu, au inerție chimică mare.

În plus, este avantajos să se mărească energia aplicată pe descărcare, păstrând un timp de tratament în plasmă de numai 0,5 s, pentru a optimiza gradul de funcționalizare a suprafețelor polimere.

Imaginile AFM nu evidențiază modificări fizice evidente ale suprafețelor, fiecare dintre cele două materiale polimere având o morfologie asemănătoare pentru toți parametrii de tratament testați. Este important că tratamentul nu inițiază degradarea suprafeței chiar pentru valori mai mari ale energiei aplicate pe descărcare.

Cele două materiale polimere au înainte de tratament o textură diferită, cu valori ale rugozității care diferă aproximativ printr-un ordin de mărime. Cu toate acestea, expunerea în plasmă conduce la mici modificări de aceeași natură, în sensul că suprafețele de PA6 și PI devin ușor mai texturate, cu o creștere a valorilor rugozității de 1–3 nm. Acest rezultat este asemănător cu rezultatele altor studii, efectuate în același aranjament experimental [Bîrleanu-2023-1], [Bîrleanu-2023-2] și în alte configurații de tip DBD la presiune atmosferică [Borcia-2011], [Borcia-2008], [Dumitrascu-2008], în care modificarea rugozității medii a suprafeței a fost cel mult de câțiva nanometri.

Modificarea rugozității prezintă dependență de ambii parametri de tratament, având valori mai mari odată cu prelungirea duratei de expunere în plasmă și creșterea energiei DBD. Acest comportament nu este în contradicție cu cel asociat altor proprietăți de suprafață, care nu prezintă această dependență sau prezintă o dependență redusă de parametrii de tratament [durată de expunere, energie aplicată pe DBD], deoarece parametrii de suprafață obținuți prin măsurători CA și analiză XPS sunt determinați de chimia suprafeței, în timp ce rugozitatea se corelează cu modificarea fizică prin îndepărtarea de material de la suprafața polimerului.

În condițiile de tratament selectate în acest studiu putem considera că principalul proces în modificarea polimerilor este cel de funcționalizare, fără a interveni în mod observabil vreun proces de degradare, dar este probabil ca expunerea în plasmă pentru parametri de tratament augmentați [durată de

expunere, energie aplicată pe DBD] să conducă la o rată de ablație crescută, inversarea procesului de funcționalizare, pierderea proprietăților de suprafață induse de tratament și chiar degradarea materialului prin procese fizice și chimice.

Concluzii

Rezultatele obținute în acest studiu arată că proprietățile de umectabilitate și adeziune ale polimerilor polari care conțin oxigen legat structural pot fi îmbunătățite semnificativ în urma expunerii APP pe durate foarte scurte, prin funcționalizarea suprafețelor cu grupuri chimice cu oxigen, asigurând și o foarte bună stabilitate post-tratament a proprietăților de suprafață. Aceste rezultate subliniază eficiența reactorului APP proiectat și realizat în laborator pentru tratamentul de suprafață al polimerilor.

Cea mai mare rată de modificare a parametrilor legați de adeziune se înregistrează în primele 0,5 s de tratament, iar modificarea parametrilor suprafeței continuă la prelungirea expunerii, dar cu o rată mult mai mică. De asemenea, se pune în evidență dependența gradului de modificare de energia aplicată pe descărcare, iar creșterea energiei permite reducerea duratei de expunere pentru a obține modificarea eficientă a suprafețelor.

Nivelul maxim de modificare al proprietăților de suprafață ale polimerilor polari corespunde unui unghi de contact minim de 45°, iar îmbătrânirea este în general limitată.

O comparație între toți polimerii testați la expunerea APP arată că valorile de echilibru ale lucrului de adeziune, după atingerea echilibrului post-tratament, sunt situate într-un interval ~ 100–125 mJ/m².

Expunerea în plasmă are ca rezultat creșterea semnificativă a componentei polare a energiei de suprafață pentru toți polimerii polari, în timp de componenta dispersivă rămâne relativ nemodificată.

Conținutul de oxigen crește pe toate suprafețele testate, cu o dependență minoră de timpul de tratament. În schimb, funcționalizarea are o evoluție măsurabilă cu energia descărcării pentru un același timp de tratament, care se corelează cu o densitate mai ridicată a speciilor active din plasmă. Datele arată în general că este avantajos să se mărească energia aplicată pe descărcare, păstrând un timp de tratament în plasmă de numai 0,5 s, pentru a optimiza gradul de funcționalizare a suprafețelor polimere.

Rezultatele confirmă că tratamentul APP cu durate foarte scurte de expunere permite oxidarea adițională a multor clase de polimeri care conțin oxigen intrinsec legat structural, chiar în cazul structurilor macromoleculare care, în principiu, au inerție chimică mare.

În condițiile de tratament selectate în acest studiu putem considera că principalul proces în modificarea polimerilor este cel de funcționalizare, fără a interveni în mod observabil vreun proces de degradare.

Suprafețele polimere prezintă modificări semnificative ale proprietăților pentru durate de expunere în plasmă foarte scurte. Selecția materialelor din acest studiu cuprinde diferite clase de polimeri care conțin înainte de tratament oxigen legat structural, ceea ce permite determinarea limitelor de modificare a suprafeței în ceea ce privesc hidrofilicitatea, adeziunea, polaritatea de suprafață și încorporarea de oxigen. În plus, facilitează comparația între efectele plasmei asupra structurilor polimere amorfe în raport cu cele semicristaline și asupra structurilor macromoleculare alifatică față de cele aromatice.

Rezultatele obținute oferă date suplimentare în raport cu cercetarea anterioară, contribuind la avansarea în proiectarea și realizarea de tehnologii APP pentru procesarea suprafețelor.

Aceste rezultate contribuie, de asemenea, în cadrul domeniului mai larg al aplicațiilor polimerilor, unde caracteristicile legate de adeziune sunt esențiale, iar obținerea unor caracteristici convenabile necesită dezvoltarea de metode și tehnici de tratare a suprafeței care să conserve proprietățile de volum ale materialului și să asigure controlul îmbătrânirii post-tratament.

Referințe bibliografice – Selecție

- [Bertin-2024] M. Bertin, E.M. Leita, S. Bickerton, C. Johannes, R.A. Verbeek, *Plasma Process Polym.* 21 (2024) e2300208.
- [Bîrleanu-2023-1] E. Bîrleanu, I. Mihăilă, I. Topală, C. Borcia, G. Borcia, *Polymers* 15 (2023) 2443.
- [Bîrleanu-2023-2] E. Bîrleanu, *Modificarea proprietăților de adeziune și stabilitatea polimerilor tratați în plasmă la presiune atmosferică (teză de doctorat)*, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Facultatea de Fizică, Iași, 2023.
- [Booth-2022] J.P. Booth, M. Mozetič, A. Nikiforov, C. Oehr, *Plasma Sources Sci. Technol.* 31 (2022) 103001.
- [Borcia-2014-2] C. Borcia, I.L. Punga, G. Borcia, *Appl. Surf. Sci.* 37 (2014) 103–110.
- [Borcia-2011] G. Borcia, R. Cazan, C. Borcia, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 729–740.
- [Borcia-2008] C. Borcia, G. Borcia, N. Dumitrascu, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 90 (2008) 507–515.
- [Borcia-2003] G. Borcia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003) 335–344.
- [Brady-2017] J. Brady, T. Dürig, P.I. Lee, J.-X. Li, Chapter 7 - Polymer Properties and Characterization, *Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition)*, Academic Press, Elsevier, 2017.
- [Brinson-2008] H.F. Brinson, L.C Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*, Springer, 2008.
- [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.
- [Chakraborty-2024] I. Chakraborty, *Polymer Chemistry Notes, Part-I (History and classification of polymers)* (online). (accesat 30/06/2024)
- [Dumitrascu-2008] N. Dumitrascu, C. Borcia, G. Borcia, *J. Biomed. Mater. Res. B87B* (2008) 364–373.
- [Ehrenstein-2001] G.W. Ehrenstein, *Structure. Properties. Applications*, i-xiv, Carl Hanser Verlag, 2001.
- [Fakirov-2018] S. Fakirov, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 1 (2018) 40-47.
- [Fakirov-2017] S. Fakirov, *Fundamentals of Polymer Science for Engineers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [Förster-2022] F. Förster, *Plasma Process. 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.
- [Ghobeira-2022] R. Ghobeira, P.S. Esbah Tabaei, R. Morent, N. De Geyter, *Surf. Interfaces* 31 (2022) 102087.
- [Gedde-2019] U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, *Fundamental Polymer Science*, Springer Nature, Springer International Publishing, 2019.
- [Govaert-2005] L.E. Govaert, T.A.P. Engels, E.T.J. Klompen, G.W.M. Peters, H.E.H Meijer, *Processing-induced Properties in Glassy Polymers. Int. Polym. Process.* 20 (2005) 170.

- [Jasso-Gastinel-2017-2] C.F. Jasso-Gastinel, J.F.A. Soltero-Martinez, E. Mendizabal, Modifiable Characteristics and Applications, in Modification of Polymer Properties, C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, Eds. Modification of Polymer Properties, William Andrew Publishing 2017, pp. 1-21.
- [Mayouf-2022] I. Mayouf, M. Guessoum, Z. Rahem, M Fuensanta, J.M. Martin-Martinez, J. Adhes. Sci. Technol. 36 (2022) 2381–2403.
- [Nemani-2018] K. Nemani, R.K. Annavarapu, B. Mohammadian, A. Raiyan, J. Heil, M.A. Haque, A. Abdelaal, H. Sojoudi, Adv. Mater. Interfaces 5 (2018) 1801247.
- [Rial-2022] L.P. Rial, Pharm. Anal. Chem. 7 (2022) 158.
- [SFE-2024] Solid Surface Energy Data (SFE) for Common Polymers.
<http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm>. (accessed 09/04/2024)
- [Sharma-2002] R. Sharma, R.A. Sims, M.K. Mazumder, Journal of the Arkansas Academy of Science 56 (2002) 24.
- [Tadmor-2006] Z. Tadmor, C.G. Gogos, Principles of polymer processing, 2nd Edition, Wiley, 2006.
- [van Krevelen-2009] D.W. van Krevelen, K. te Nijehuis, Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4th Edition, Elsevier, 2009.
- [Vesel-2017] A. Vesel, M. Mozetič, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017) 293001.
- [Weltmann-2019] K.-D. Weltmann, J. Kolb, M. Holub, D. Uhrland, M. Simek, K. Ostrikov, S. Hamaguchi, U. Cvelbar, M. Černák, B.R. Locke, A. Fridman, P. Favia, K. Becker, Plasma Process. Polym. 16 (2019) e1800118.
- [Zabidi-2021] N.Z.A. Zabidi, S.K. Zaaba, K.D.E. Sut, C.W.S.R. Mohamad, R.I. Masiman, J. Phys. Conf. Ser. 2071 (2021) 012004.

ANEXĂ. Diseminarea activității științifice din cadrul studiilor doctorale

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

1. **R. Ciobanu**, I. Mihăilă, C. Borcia, G. Borcia, Adhesion Properties and Stability of Polar Polymers Treated by Air Atmospheric-Pressure Plasma. *Polymers*, 16 (2024) 1552. <https://doi.org/10.3390/polym16111552>.
Factor de impact (FI): 4,7; Scorul de influență absolut (AIS): 0,657; (clasat WOS Q1).

II. Lucrări prezentate la conferințe științifice internaționale

1. **R. Ciobanu**, I. Hatescu, I. Mihaila, I. Topala, G. Borcia, Comparative study on semicrystalline and amorphous polymer structures modified by plasma, ICPAM-15, 15th International Conference on Physics of Advanced Materials, Sharm El Sheikh, Egypt, November 19-26, 2023, Abstracts, T7-O5, pp. 120-121, **prezentare orală**.
2. E. Birleanu, **R. Ciobanu**, I. Hatescu, I. Mihaila, I. Topala, 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. Birleanu, 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.

III. Alte activități științifice

1. **R. Ciobanu**, G. Borcia, Methods of Analysis of Special Materials Used in Radiation Dosimetry, TIM 20-21 PHYSICS CONFERENCE, Applied Physics and Interdisciplinarity (API), West University of Timișoara, 11-13 noiembrie 2021, prezentare orală (online).
2. P.C. Constantin, **R. Ciobanu**, A. Constantin, B.I. Dobrovat, R.M. Popescu, Radiation Protection for Professionally Exposed Personnel in the Angiography Laboratory, FTEM 2021, Iași, 15 mai 2021, prezentare poster (online).
3. P.C. Constantin, **R. Ciobanu**, A. Constantin, B.I. Dobrovat, R.M. Popescu, Irradiation Dose Reduction Techniques in Pediatric Dental Radiography, FTEM 2021, Iași, 15 mai 2021, prezentare poster (online).
4. P.C. Constantin, **R. Ciobanu**, A. Constantin, B.I. Dobrovat, R.M. Popescu, Calculation of Effective Dose in Computed Tomography Examinations, FTEM 2021, Iași (online), 15 mai 2021, prezentare poster (online).
5. V. Sabie, P.C. Constantin, A. Constantin, **R. Ciobanu**, A.L. Baban, R.M. Popescu, B.I. Dobrovat, F.O. Caltun, The Influence of the Magnetic Susceptibility in the Nuclear Magnetic Resonance Medical Imaging, FTEM 2021, Iași, 15 mai 2021, prezentare poster (online).