

Raport Științific privind implementarea proiectului
PN-III-P1-1.1-TE-2021-1488 (contract nr. 150/2022)

Creșterea aderenței imprimării cu cerneală și a proprietăților de imprimare 3D ale materialelor utilizând plasma de tip jet la presiune atmosferică
(Acronim proiect: **Plasma4AdhesionPrint**)
Etapa II. Ianuarie-Decembrie 2023

Scopul Etapei II :

- O1. Proiectarea, dezvoltarea și caracterizarea dispozitivului cu plasmă la presiune atmosferică pentru tratarea suprafețelor. Lunile 8-12 de proiect (*Efectuat integral*)
- O2. Studiarea efectului expunerii cu plasmă a diferitelor tipuri de materiale, în ceea ce privește modificările fizico-chimice ale suprafeței, îndepărtarea contaminanților de pe suprafață și proprietățile de aderență (lunile m12-m19 de proiect) (*Efectuat parțial, continuu în etapa III*).
- O3. Investigarea și validarea îmbunătățirii proprietăților de aderență ale mostrelor de polimeri după tratarea cu plasmă, pentru imprimare cu cerneală și imprimare 3D (lunile m15-m19 de proiect) (*Efectuat parțial, continuu în etapa III*).

Descrierea științifică a proiectului:

Scopul principal al proiectului este îmbunătățirea aderenței suprafeței prin tratare cu plasmă pentru o mai bună imprimare a cernelii, respectiv o mai bună aderență între straturile obiectelor din plastic imprimate 3D. Obiectivele proiectului includ: dezvoltarea și caracterizarea unui sistem cu plasmă pentru tratarea suprafețelor; studiul efectelor expunerii în plasmă a materiale polimere; validarea eficienței sistemului cu plasmă în procesarea suprafețelor și optimizarea acestuia privind îmbunătățirea aderenței, prin tehnici de studiu a suprafeței (AFM, CA, ATR-FTIR); diseminarea rezultatelor. Prin implementarea acestui proiect, și prin livrabilele propuse, se va contribui la creșterea vizibilității comunității științifice la nivel internațional.

Obiectivul general al proiectului este îmbunătățirea aderenței la suprafață prin aplicarea tratamentului cu plasmă pentru o mai bună imprimare cu cerneală a materialului plastic și o mai bună aderență inter-strat a obiectelor imprimate 3D.

Obiective specifice etapei II sunt: 1.2. Caracterizarea sursei de plasmă prin diagnosticare electrică și optică. Optimizarea dispozitivului cu plasmă; 1.3. Manipularea dispozitivului cu plasmă pentru prelucrarea suprafețelor (modificări morfologice, activare, curățare/înlăturare a contaminanților și funcționalizare); 2.1: Tratarea cu plasmă a suprafețelor polimerice: studiul influenței gazului de lucru, a tensiunii aplicate, a puterii medii pe suprafață, aspecte relevante pentru domeniul fizicii plasmei aplicate; 2.2: Optimizarea dispozitivului cu plasmă la presiune atmosferică pentru tratarea suprafeței și îndepărtarea contaminanților de pe suprafață; 3.1: Optimizarea și validarea dispozitivului cu plasmă rece la presiune atmosferică pentru procesarea suprafețelor; 4.1. Managementul proiectului și diseminarea rezultatelor. Această sarcină include următoarele activități: coordonarea tuturor activităților de cercetare, evaluare și management al riscurilor; activități privind aspectele administrative, financiare, juridice și pagina web a proiectului; prezentarea rezultatelor științifice preliminare sub formă de lucrări științifice, prezentare orală / poster la conferințe / workshop-uri naționale / internaționale ; 4.2. Întocmirea rapoartelor științifice și financiare.

Aceste obiective specifice au fost îndeplinite prin intermediul activităților prevăzute în proiect.

Rezultatele obținute în cadrul etapei 2 a proiectului vor fi sumate în cele ce urmează.

Astfel, în a doua etapă a proiectului, în perioada de implementare ianuarie-decembrie 2023, au fost demarate mai multe activități, conform planului aprobat, ce s-au concretizat în atingerea rezultatelor scontate și a obiectivelor propuse. Au fost demarate și încheiate procedurile de achiziționare a dispozitivelor și materialelor prevăzute pentru aceasta etapă a proiectului, ceea ce a dus la buna desfășurare a experimentelor.

Caracterizarea electrică și optică a sursei de plasmă a fost întreprinsă prin utilizarea aranjamentelor și a dispozitivelor specifice metodelor de diagnoză a plasmelor. Au fost monitorizate și înregistrate valorile parametrilor: tensiune electrică, curent de descărcare, puterea electrică, sarcina electrică, lumina emisă de plasmă (OES), temperaturile caracteristice, precum și distribuția spațio-temporală a speciilor excitate în plasmă (rons).

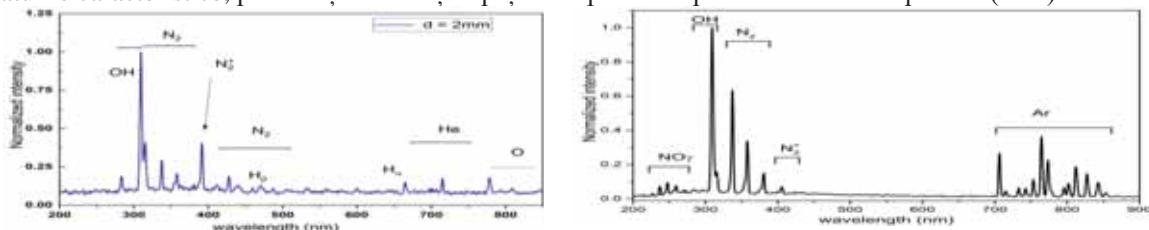


Figura 1. Spectrele emise de sursa de plasmă în He (stânga), respectiv în Ar (dreapta)

Speciile excitate în plasmă identificate sunt: NO_y (specii reactive de azot), OH (specii reactive de oxigen), N_2 (specii reactive de azot), N_2^+ , He; O (specii reactive de oxigen), Ar. Au fost estimate, pe baza spectrelor corespunzătoare benzilor de OH respectiv a celor de N_2 și N_2^+ valorile temperaturilor spectroscopice de rotație, vibrație și a gazului, T_{rot} : 315 – 340K, respectiv T_{vib} 2000-2500K.

Au fost efectuate experimente pentru stabilirea condițiilor propice eficientizării tratamentelor cu plasmă a materialelor polimerice cu scopul atingerii unei mai bune aderențe. Au fost alese pentru experimentele acestui proiect materiale polimerice comerciale standardizate ABS, PETG și PLA.

Parametrii electrici, tensiune aplicată, curent de descărcare, frecvența de repetiție au fost monitorizați și putere disipată, respectiv energia specifică au fost determinate. Materialele polimerice utilizate pentru interacțiunea cu plasmă au fost caracterizate fizico-chimic înainte și după expunere, utilizând microscopia de forță atomică, spectroscopia de electroni secundari, spectroscopia FTIR și Raman, unghiul de contact, difracția de raze X, calorimetrie, ^1H -RMN, testare mecanică.

O parte din rezultatele obținute sunt rezumate în figura 2.

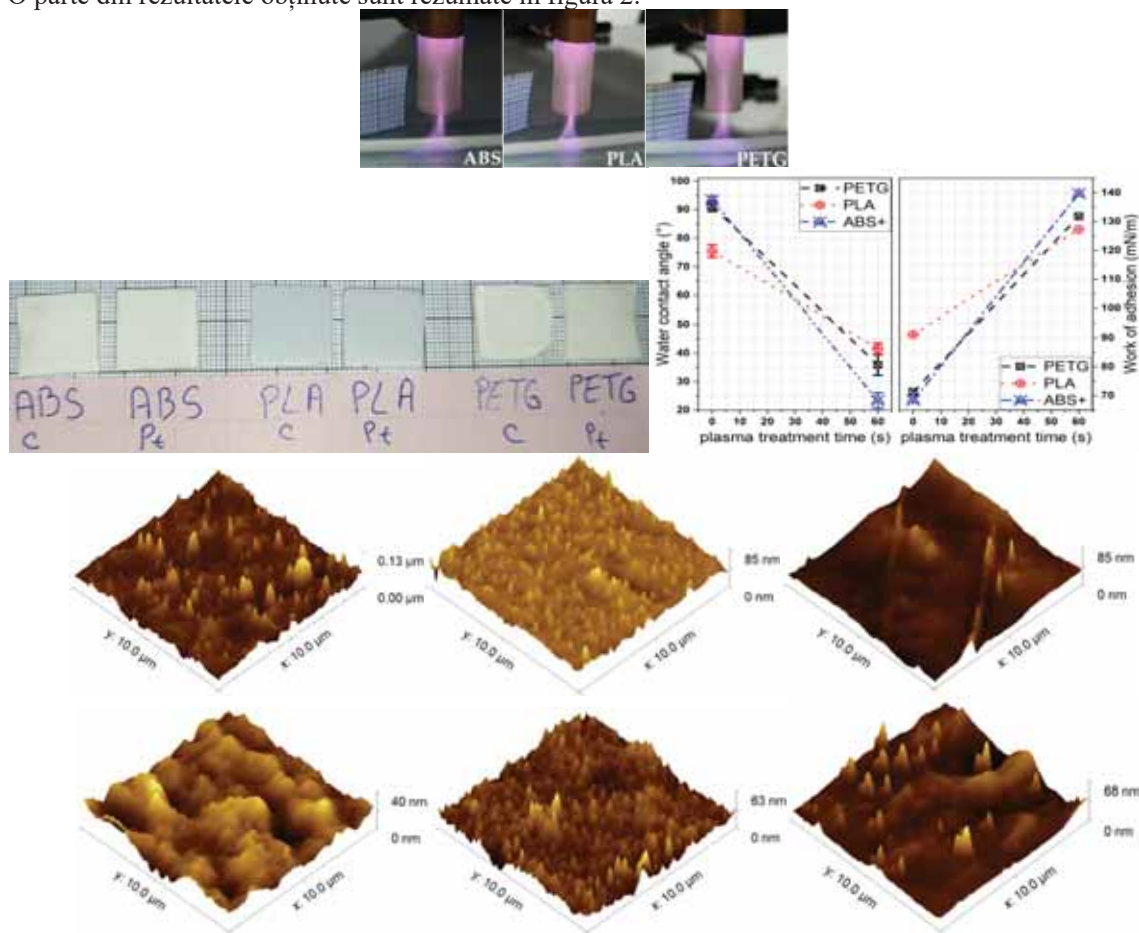
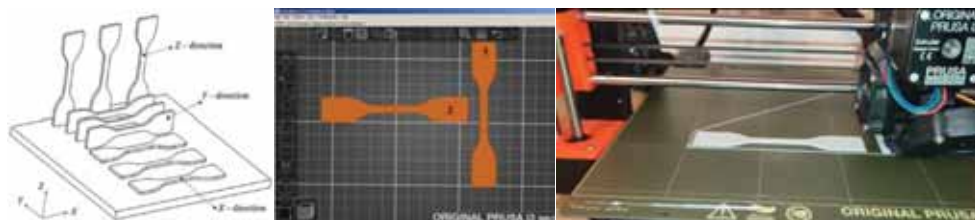


Figura 2. Tratarea în plasmă a filamentelor de ABS, PLA și PETG, suprafețele printate, topografiile acestora și unghiul de contact / lucrul mecanic de adeziune a suprafeței

S-a constatat, în urma experimentelor de expunere în plasmă, o modificare a energiei de suprafață, a grupărilor funcționale (identificate în urma analizei FTIR), respectiv a morfologiei suprafețelor la nivel micrometric (rugozitate, textură), pentru toți polimerii studiați.

Au fost efectuate testări mecanice ale materialelor polimerice expuse plasmei și ulterior imprimare 3D. Rezultate experimentale privind imprimarea 3D, testare mecanică la alungire, morfologie SEM sunt prezentate în Figura 3.



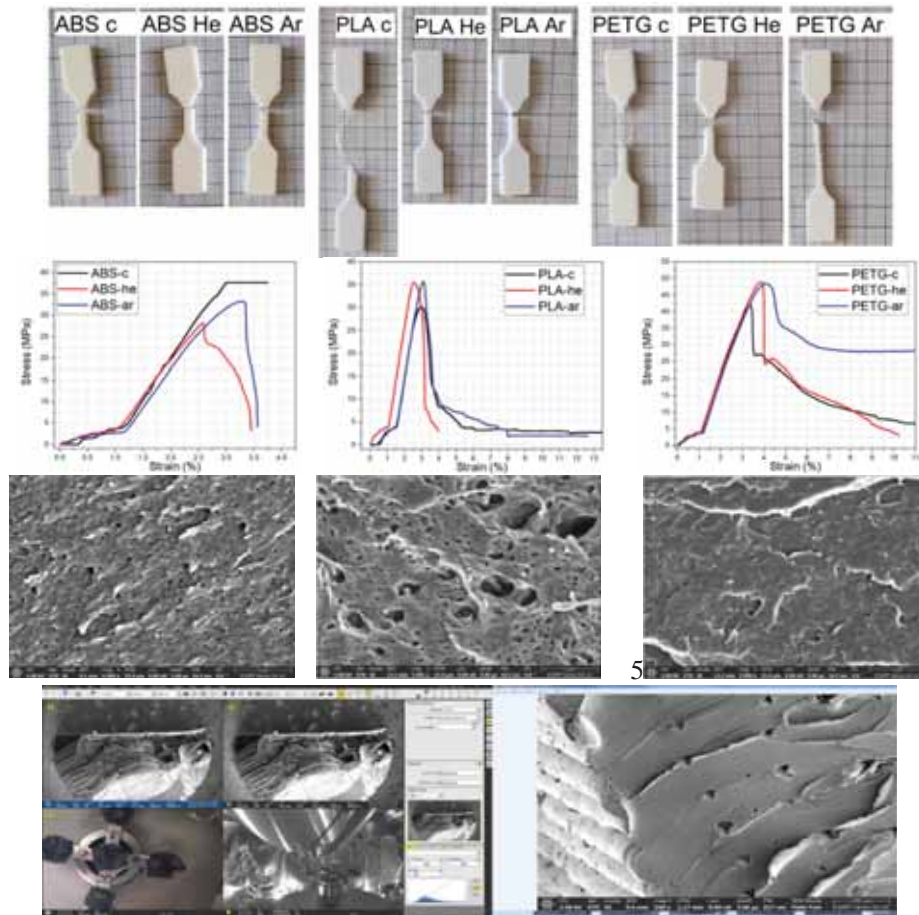


Figura 3. Rezultate experimentale privind imprimarea 3D, testare mecanica la alungire, morfologie SEM

În urma experimentelor efectuate asupra structurii probelor polimere studiate, au fost urmărite și modificările survenite asupra proprietăților dielectrice, termice sau de structura, utilizând spectroscopia dielectrică, calorimetria diferențială cu scanare, sau difracția de raze X, un sumar al acestor rezultate fiind prezentate în figura 4.

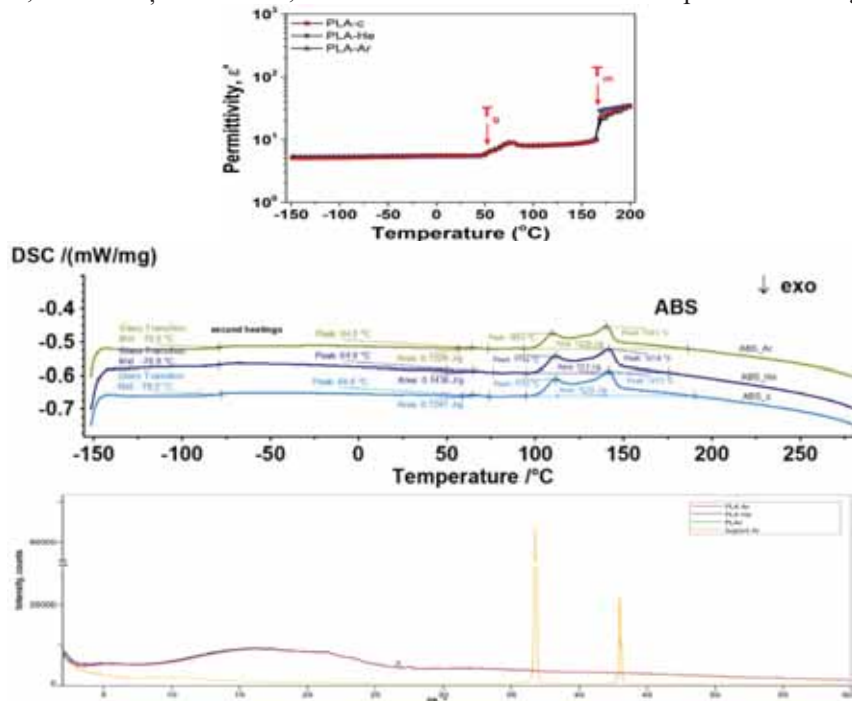


Figura 4. Permitivitatea dielectrică a PLA în funcție de temperatura, Curbele DSC de a doua încălzire pentru probele de ABS, respectiv difractograma probelor de PLA

Studiile preliminare de aderență a unei soluții proteice de BSA arată o ușoară aderare a proteinei pe suprafețele printate expuse plasmei, ca în figura 5.

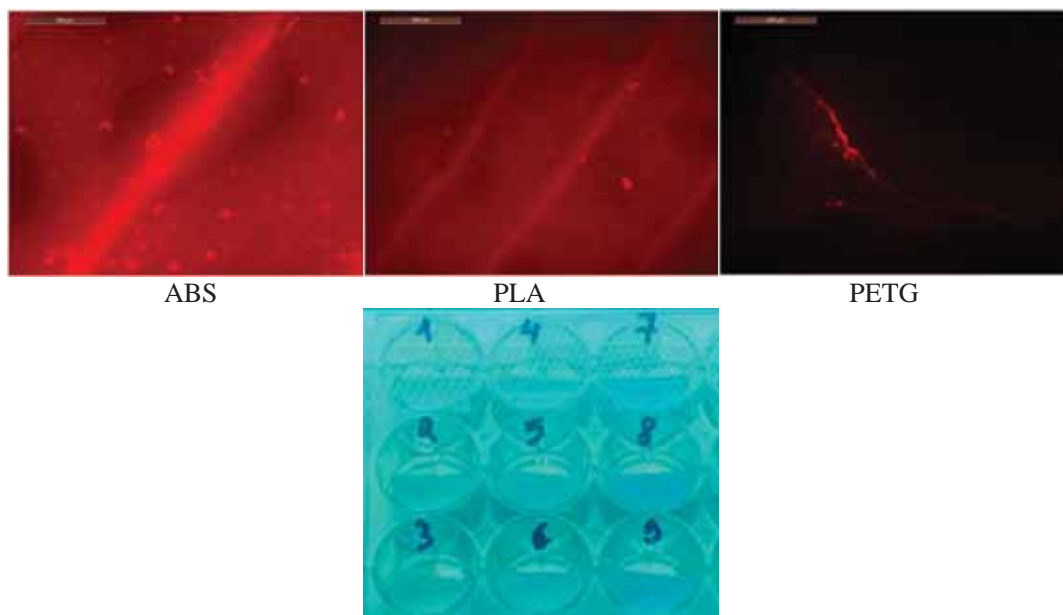


Figura 5. Identificare proteinelor utilizând bromură de etidiu (10 mg/mL în apă) (sus), respectiv expunerea sub radiație UV (1-2-3 ABS, 4-5-6 PLA, 7-8-9 PETG)

Concomitent cu activitățile de cercetare propriu zise au fost efectuate și activitățile de management al proiectului, privind coordonarea activităților de cercetare, evaluare și management al riscurilor, activități administrative / financiare/ juridice, precum și crearea și întreținerea / actualizarea paginii web a proiectului. De asemenea, o parte din rezultatele obținute au fost prezentate la 4 conferințe internaționale de specialitate. În evaluare se află două articole trimise la jurnale cotate ISI, ce cuprind mare parte din rezultatele obținute în etapa 1 și etapa 2 de proiect. În pregătire se află un articol științific ce urmează a fi trimise spre publicare în jurnale cotate ISI. Totodată au fost întocmite și rapoartele tehnice și științifice ale proiectului, pentru a doua etapă a proiectului.

Rezultate preliminare - livrabile realizate:

Construcția dispozitivului cu plasma pentru tratarea materialelor polimere.

Crearea paginii web a proiectului, ce poate fi consultată la adresa : <https://plasma4adhesionprint.grant.umfiasi.ro/>

Rezultatele experimentale din cadrul primei etape a proiectului au fost incluse în următoarele 3 lucrări prezentate la conferințe internaționale:

1. **Prezentare orală** : “ Atmospheric pressure plasma effects on 3D printing of model polymers”, **A. V. Nastuta**, A. Stratu, I. Dumitru, R. Fuior, M. Asandulesa, F. Doroftei, V. O. Potolinca, A. I.Dascalu, I. Mihaila, I. Topala, V. Tiron, 3rd Edition of the International Conference on Bioengineering and Polymer Science, BPC, 7-10 june 2023, Bucuresti, Romania
2. **Prezentare orală**: “ Plasma exposure of polymer filaments: from plasma parameters to material properties”, **A. V. Nastuta** A. Stratu, I. Dumitru, R. Fuior, M. Asăndulesă, F. Doroftei, V.O. Potolinca, I. Mihăilă, I. Topală, V. Tiron, 20 th International Conference on Plasma Physics and Applications, CPPA, 14-16 june 2023, Iasi, Romania
3. **Prezentare orală on-line**: “ FROM PLASMA PARAMETERS TO MATERIAL PROPERTIES: ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA PROCESSING OF COMMERCIAL POLYMER FILAMENTS”, **A. V. Nastuta**, A. Stratu, I. Dumitru, R. Fuior, M. Asandulesa, F. Doroftei, V. O. Potolinca, I. Mihaila, I. Topala, V. Tiron, 6th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, 9-10 Noiembrie 2023, Bucharest, Romania
4. **Prezentare orală Invitată on-line**: “ He and Ar plasma exposure of polymers used for 3D printing: from plasma parameters to material properties”, **A. V. Nastuta**, A. Stratu, I. Dumitru, R. Fuior, M. Asandulesa, F. Doroftei, V. O. Potolinca, A. I.Dascalu, I. Mihaila, I. Topala, V. Tiron, The 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15), Sharm El Sheikh, Egypt.

Rezultatele experimentale din cadrul primele doua etape a proiectului au fost incluse în următoarele lucrări aflate în evaluare la reviste cotate ISI:

a. *Atmospheric pressure plasma jet exposure of polylactic acid surfaces for better adhesion: plasma parameters towards polymer properties*, jurnal **International Journal of Molecular Sciences**, in regim Open Access, IF 5.6, AIS 1.028, RIS 2.264, Q2

b. *Helium plasma jet exposure of polymer surfaces: from plasma parameters to surface properties*, jurnal **Journal of Chemical Physics**, IF 4.4, AIS 0.911, RIS 1.972, Q1

De asemenea sunt în pregătire pentru publicare în jurnale cotate ISI:

a. Effects of plasma jet exposure of comercial polymer filaments: correlation of plasma parameters with surface physico-chemical parameters, revista vizată – Polymers, Q1

b. Cold plasma exposure of polymer surfaces prior to 3D-printing: from plasma towards bioengineering applications, revista vizată – Biomedicine, Q2

Director Proiect,
Conf. Univ. Dr. Fiz. NĂSTUȚĂ Andrei Vasile