

NOI MATERIALE CU PROPRIEĂȚI OPTICE PENTRU HÂRTIE SECURIZATĂ

Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2019-4825

Contract finanțare: 497PED/02/11/2020

Director proiect: Prof. dr. ing. Teodor Maluțan

Raport de activitate științifică 2020-2021

(a) Rezumat

Studiile efectuate în primele două etape au vizat obținerea unor materiale polimerice cu un grad de transparență optică ridicată în condiții normale de iluminare ambientală care prezintă proprietăți de emisie fotoluminescentă intense. O primă abordare implică utilizarea unor noi tipuri de polimeri complecși obținuți prin complexarea unor cationi trivalenți cu HEMA. Acest tip de polimeri, preparați în premieră, prezintă o emisie luminescentă intensă situată în zona roșie, verde și albastră, având peak-uri de emisie caracteristice. Soluția apoasă precursoră poate fi configurată facil pentru depunerea pe suprafața hârtiei prin tehnici spray coating și ink jet. A doua abordare implică utilizarea unor nanostructuri de carbon (CNDs) cu caracteristici specifice de emisie luminescentă, introduse într-o matrice polimerică care poate fi ușor depusă pe suprafața hârtiei prin tehnicile amintite anterior. Acestea prezintă și avantajele unor costuri reduse de fabricație și lipsa toxicității. CNDs preparate prezintă caracteristicile necesare pentru utilizarea ca element de securizare a hârtiei. Astfel, CNDs imidici preparați prezintă o emisie fluorescentă intensă localizată în zona albastră. CNDs dopați cu Fe(III) prezintă caracteristici unice de emisie intensă la 520 nm (verde). Dispersiile apoase de CNDs pot fi facil utilizate pentru obținerea unor compozite polimerice. Se pot utiliza matrici polimerice de PVA, PVP, PHEMA care prezintă un grad de transparență optică ridicată, putând fi de asemenea depuse în filme subțiri. Materialele preparate în vederea obținerii elementelor de securitate au fost investigate morfo-structural prin tehnici de investigare specifice. Introducerea materialelor fotoluminescente polimerice cu conținut de CNDs în structura hârtiilor securizate se poate realiza prin două procedee: în masă sau pe suprafață. În primul procedeu, materialele fotoluminescente se introduc sub formă de suspensie în pasta de hârtie care are o anumită compoziție fibroasă. Noile materiale fotoluminescente pot fi incluse în categoria aditivilor funcționali care vor conferi hârtiilor securizate proprietăți particulare. În cel de-al doilea procedeu, materialele dezvoltate se aplică prin spray-ere sau imprimare pe suprafața hârtiei.

(b) Descriere științifică și tehnică

Etapa 1 (2020)

Dezvoltarea unor materiale fotoluminescente cu emisie R,G,B pe baza de compozite polimerice, și efectuarea unor studii preliminare privind obținerea de polimeri complecși, cu caracteristici unice, adaptate pentru procesul de obținere a hârtiei securizate.

Pentru obținerea unor noi materiale fotoluminescente aplicabile la obținerea unor tipuri de hârtie securizată au fost definite în prealabil o serie de criterii după cum urmează:

- Să prezinte emisie fotoluminescentă în condiții de excitație UV în domeniul 330-375 nm pentru utilizarea facilă a unor lampi UV deja disponibile comercial și utilizate pe scară largă în verificarea rapidă a elementelor de siguranță a diverselor tipuri de documente securizate;
- Să prezinte emisie fotoluminescentă cu intensități ridicate situată într-un interval extins de nuanțe și culori unice având peak-uri de emisie caracteristice;
- Materialele fotoluminescente elaborate trebuie să prezinte un grad de transparență optică corespunzătoare, în condiții de iluminare ambientale pentru un impact vizual minim asupra aspectului hârtiei securizate;
- Implementarea materialelor fotoluminescente elaborate trebuie să se realizeze facil prin tehnici disponibile (spray coating/ink jet) de depunere pe suprafața hârtiei și/sau de introducere în etapele tehnologice intermediare de fabricație.

Aceste cerințe pot fi îndeplinite prin prepararea unor materiale fotoluminescente cu emisie intensă, cu peak-uri specifice, care pot fi ușor puse în evidență cu ajutorul unor surse UV portabile folosite în mod comun la verificarea documentelor securizate. În cadrul proiectului, cercetările s-au orientat către utilizarea atât a unor nanostructuri de carbon (CNDs) cu emisie intensă în zona albastră și/sau verde a spectrului vizibil cât și a unor complecși polimerici cu emisie intensă în cele trei culori fundamentale (roșu, verde, albastru). Toate aceste materiale au fost studiate anterior de membri ai echipei de cercetare aferente proiectului, în aceasta etapă fiind definite căile de adaptare ale acestora la aplicarea în domeniul obținerii de hârtie securizată. De asemenea au fost efectuate studii preliminare asupra modurilor de preparare pentru a fi adaptate atât pentru această aplicație cât și la mediul specific industrial în care acestea trebuie implementate. Ca urmare, au fost studiate două abordări, după cum urmează:

O primă abordare implică utilizarea unor noi tipuri de complecși polimerici elaborate de membri ai echipei de cercetare aferente. După cum va fi prezentat în continuare acestea prezintă toate caracteristicile necesare enumerate anterior. Astfel, acest tip de polimeri prezintă o emisie fotoluminescentă intensă situată în zona roșie respectiv verde și albastră a spectrului vizibil, având peak-uri de emisie caracteristice. Complecșii polimerici prezintă suplimentar și avantajul depunerii în strat subțire rezultând filme polimerice cu caracteristicile vizate. De asemenea, datorită metodei specifice de preparare, soluția apoasă polimerică poate fi configurată facil

pentru depunerea pe suprafața hârtiei atât prin tehnici spray coating cât și ink jet. Un avantaj suplimentar oferit de acești complecși polimerici este posibilitatea obținerii unor criogeluri fotoluminescente care pot fi depuse pe suprafața hârtiei securizate în zone delimitate specific care să prezinte o textură/tușeu tactil unic.

A doua abordare implică utilizarea unor nanostructuri de carbon de tip “Carbon Dots” (CNDs) cu caracteristici specifice de emisie fotoluminescentă introduse într-o matrice polimerică, obținându-se un compozit care poate fi ușor depus pe suprafața hârtiei prin tehnicile amintite anterior. Nanostructurile de carbon (CNDs) prezintă o serie de caracteristici unice de emisie fotoluminescentă precum dependența peak-urilor de emisie de lungimea de undă a radiației UV excitante. Aceste nanostructuri prezintă de asemenea și avantajele unor costuri reduse de fabricație, stabilitate fizico-chimică ridicată, lipsa toxicității și biocompatibilitate. Nanostructurile de carbon preparate din precursori imidici prezintă caracteristicile necesare pentru utilizarea ca element de securizare a hârtiei. Astfel, CNDs preparate din N-hidroxitfitalimidă (NHF) prezintă o emisie fluorescentă intensă, caracteristică, localizată în zona albastră a spectrului vizibil într-un domeniu de excitare situat în intervalul 300-400 nm. Dispersiile apoase de CNDs obținute în urma procesării pirolitice a NHF pot fi facil utilizate pentru obținerea unor compozite polimerice. Astfel, pot fi convenabil utilizate matrici polimerice de poli(alcool vinilic), poli(vinil-pirolidonă) sau poli(hidroxietyl metacrilat). Acești polimeri prezintă un grad de transparență optică ridicată putând fi de asemenea depuși în filme subțiri din soluții apoase. De asemenea dispersiile apoase pot fi utilizate în mod direct pentru introducerea în structura hârtiei în etapele specifice de fabricație. În funcție de cerințele specifice, nanostructurile de carbon (CNDs) preparate din derivați imidici pot fi redispersate într-o gamă extinsă de solvenți organici (clorofom, tetrahidrofuran, acetonă etc). Introducerea directă a CNDs în structura hârtiei poate permite obținerea unor caracteristici deosebite. Astfel, pe lângă emisia caracteristică fotoluminescentă evidențiată la iluminarea cu o sursă UV, pot fi conferite proprietăți higrosensibile. După cum va fi detaliat în paginile următoare, acest element specific de securizare poate fi realizat prin utilizarea unor CNDs dopați cu Fe(III) dezvoltăți anterior în cadrul echipei de cercetare. Aceste materiale nanostructurate prezintă proprietatea unică de tranziție a emisiei fotoluminescente din zona albastră în zona verde a spectrului vizibil, fenomenul fiind reversibil și dependent de expunerea la umiditate. CNDs dopate cu Fe(III) prezintă de asemenea avantajul unor costuri de fabricație scăzute utilizând precursori de sinteză disponibili. De asemenea, prezintă un grad ridicat de stabilitate fizico-chimică pe termen lung și un grad de toxicitate minim/absent.

Etapa 2 (2021)

Dezvoltarea, prepararea, testarea unor materiale fotoluminescente cu emisie R,G,B pe bază de compozite, polimeri complecși și nanostructuri de tip Carbon Dots cu caracteristici unice, adaptate la obținerea hârtiei securizate (continuare)

Studiile efectuate în această etapă au vizat obținerea unor materiale polimerice cu un grad de transparență optică ridicată în condiții normale de iluminare ambientală care prezintă proprietăți de emisie fotoluminescentă intense și care pot fi depuse pe suprafața hârtiei prin tehnici de spray coating. De asemenea a fost analizată și posibilitatea obținerii unor caracteristici specifice depunerii ink jet prin tehnici convenționale deja existente cu costuri de implementare minime (compatibile cu dispozitivele de printare micro-piezo).

Dezvoltarea protocoalelor experimentale de preparare a compozitelor polimerice și a polimerilor complecși fotoluminescenți cu emisie R,G,B, adaptate la utilizarea în mediul industrial de obținere a hârtiei securizate

Polimerii complecși fotoluminescenți sunt preparați în câteva etape, după cum urmează:

- Obținerea unor complecși ai hidroxietil metacrilatului (HEMA) cu cationii trivalenți Eu(III), Tb(III) și Y(III) având formula generală $[X(C_6H_9O_3)_3(H_2O)_3]$ $X=Eu^{3+}, Tb^{3+}, Y^{3+}$;
- Prepararea unor soluții apoase care conțin complecșii preparați în prima etapă și un fotoinițiator de polimerizare;
- Foto-polimerizarea complecșilor prin expunerea la radiație UV (310-370 nm) obținându-se polimeri complecși cu emisie fotoluminescentă intensă situată în zona roșie în cazul $[Eu(C_6H_9O_3)_3(H_2O)_3]$, verde pentru $[Tb(C_6H_9O_3)_3(H_2O)_3]$ respectiv albastră în cazul $[Y(C_6H_9O_3)_3(H_2O)_3]$. Foto-polimerizarea poate decurge după depunerea (spray coating sau jet printing) soluției apoase pe suprafața hârtiei.

Reacția de complexare este prezentată în Figura 1. Raportul de combinare metal/ligand este de 1/3. Cantitățile corespunzătoare de MCl_3 ($M=Eu^{3+}, Tb^{3+}, Y^{3+}$) se dizolvă în apă de puritate ridicată. Reacția de complexare decurge în mediu apos, sub agitare magnetică la o temperatură de cca. 35-40°C, timp de cca. 24 ore.

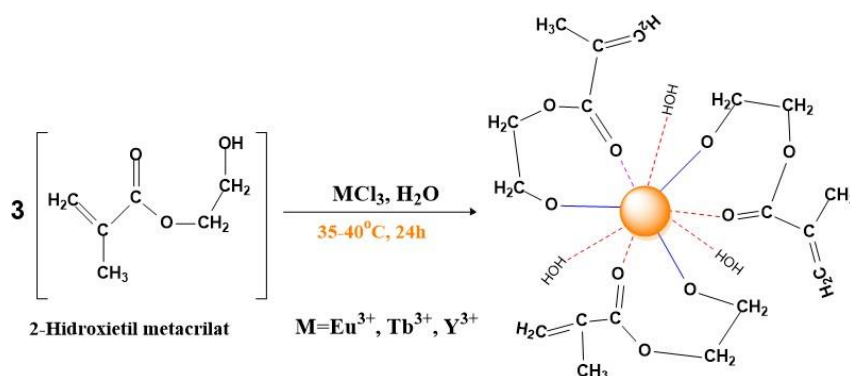


Figura 1. Prepararea complecșilor de Eu(III), Tb(III), Y(III) cu hidroxietil metacrilat

Reacția de fotopolimerizare decurge la temperatura ambientală în prezența foto-initiatorului 2-Hidroxi-4'-(2-hidroxi-2-tolilpropil)-2-metilpropiofenona (Irgacure 5929) prin expunerea la o sursă de radiație UV de 320-370 nm. Foto-initiatorul se adaugă sub agitare în soluția apoasă a complexului preparat în prealabil. În Figura 2 este prezentat procesul de fotopolimerizare și structura polimerului complex obținut.

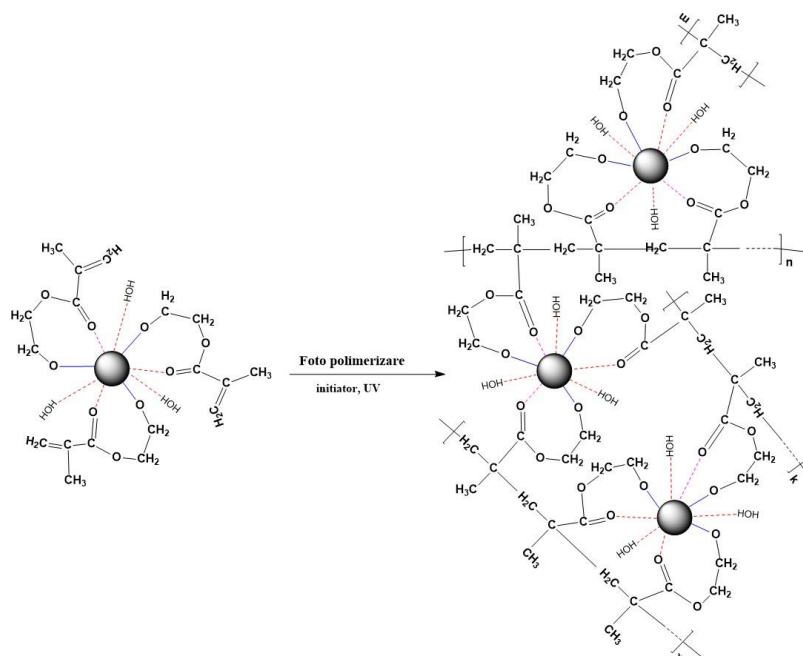


Figura 2. Procesul de fotopolimerizare și structura polimerilor complecși fotoluminescenți

În Figura 3 sunt prezentați polimerii complecși fotoluminescenți preparați sub forma unor monoliți și depuși în strat subțire pe o suprafață plană, prin spray coating. În mod similar, soluția apoasă de complex conținând foto-initiatorul, având diluția corespunzătoare poate fi aplicată prin spray coating pe suprafața hârtiei.

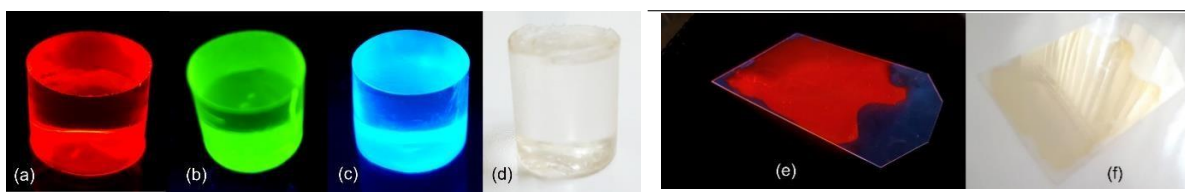


Figura 3. Polimerii complecși fotoluminescenți preparați: (a) poli-EuHEMA, (b) poli-TbHEMA, (c) poli-YHEMA sub excitație UV, (d) aspectul în condiții ambientale de iluminare, (e) strat subțire de poli-EuHEMA depus prin spray coating sub excitație UV, (f) aspectul polimerului complex depus în strat subțire în condiții ambientale de iluminare

Prin utilizarea unui șablon se poate obține un desen/inscripționare unice. După aplicarea soluției apoase, hârtia se expune la radiație UV (310-370 nm) pentru inițierea și susținerea procesului de fotopolimerizare. Se obține o peliculă transparentă în condiții ambientale de iluminare de polimer complex care devine vizibilă numai la expunerea la o sursă obișnuită UV, producând o emisie fotoluminescentă roșie, verde sau albastră în funcție de tipul polimerului complex depus (poli-EuHEMA, poli-TbHEMA, poli-YHEMA). În mod similar, soluția apoasă

de complecși conținând foto-inițiatorul, adusă la o diluție corespunzătoare, poate fi utilizată într-un sistem de imprimare piezo ink-jet.

Dezvoltarea protocolului experimental pentru obținerea de nanostructuri de tip Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă intensă, adaptat pentru obținerea hârtiei securizate.

Nanostructurile de carbon (CNDs) vizate pentru utilizarea ca elemente de securizare a hârtiei, sunt cele dezvoltate de membri ai echipei de cercetare aferente proiectului, fiind obținute prin procesarea pirolitică a unor compuși imidici (N-Hidroxifalimidă) sau a unor combinații complexe ale acestora. Pentru procesarea pirolitică a precursorilor a fost configurată o instalație la scară de laborator (Figura 4) care poate fi ușor scalată pentru utilizarea în mediul industrial.

Instalația este compusă dintr-un tub de cuarț în care are loc procesarea pirolitică a precursorilor, introdus într-o manta de încălzire (balon cu 3 gâturi) care are rolul de a asigura încălzirea uniformă a recipientului de piroliză. La configurarea instalației s-a optat pentru o variantă de încălzire cu aer fierbinte de la o sursă care permite atât reglarea debitului de aer cât și obținerea unor temperaturi reglabile de 500-600°C. Soluția de încălzire cu aer cald prezintă multiple avantaje precum: asigurarea unei încălziri uniforme a recipientului de piroliză, reglarea în limite largi a temperaturii, răcire facilă a masei de reacție după finalizarea procesului pirolitic, simplitate constructivă și costuri de implementare reduse. O procedură tipică

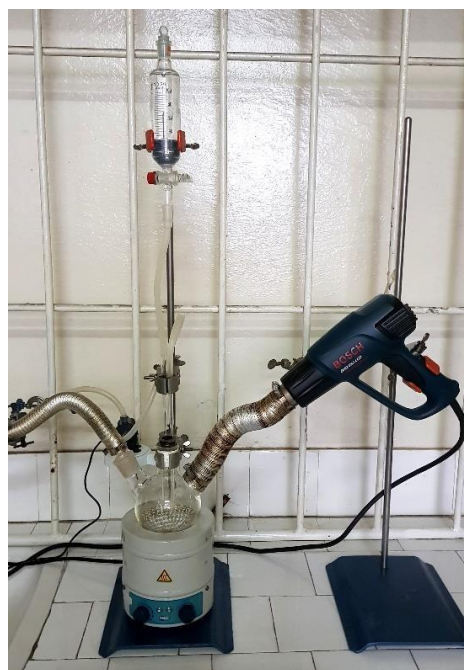


Figura 4. Instalația la scară de laborator de obținere CNDs

de preparare implică expunerea termică a precursorului în fază solidă la temperaturi de 470°C (temperatura aerului la ieșirea din sistemul de încălzire) timp de 20-25 min. După terminarea fazei de expunere termică, masa rezultată este inundată brusc cu apă de puritate ridicată răcită la o temperatură de cca. 4-5°C. Dispersia primară rezultată este centrifugată la o turație de 8000-1000 rpm timp de 10 min. După centrifugare se colectează supernatantul cu aspect transparent și limpede care reprezintă dispersia apoasă de CNDs. În Figura 5a este prezentată dispersia apoasă de CNDs preparate din N-Hidroxifalimidă expusă la o sursă UV cu emisie la 370 nm. CNDs preparate prin această metodă prezintă o emisie fotoluminescentă intensă, localizată în zona albastră a spectrului vizibil. Peak-ul de emisie fotoluminescentă prezintă particularitățile specifice nanostructurilor de tip Carbon Dots, fiind dependent de lungime de undă a radiației excitante, ceea ce conferă caracteristici de emisie unice, utile pentru aplicarea ca metodă de securizare a documentelor. Domeniul de excitare este larg, cuprins în intervalul 320-400 nm,

cea ce oferă avantajul utilizării unor surse UV portabile utilizate curent în procedurile de verificare a autenticității documentelor.

O altă abordare studiată și foarte promițătoare pentru obținerea hârtiei pentru documente cu elemente unice de securizare, este utilizarea unor CNDs dopați cu Fe(III) dezvoltată de membri ai echipei de cercetare. CNDs dopați cu Fe(III) prezintă o emisie fotoluminescentă intensă în zona verde a spectrului vizibil (Figura 5b). Procedura de preparare se desfășoară în două etape. În prima etapă se prepară un complex al N-Hidroxiftalimidei cu Fe(III). Reacția de

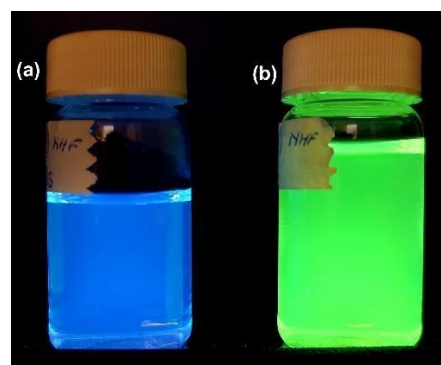
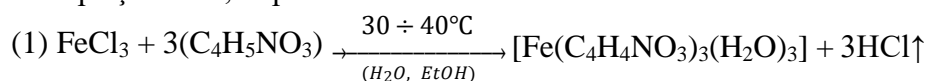


Figura 5. Dispersii CNDs în mediu apos excitate UV

complexare (1) decurge la temperatura de 30-40°C într-un mediu de reacție compus dintr-un amestec de apă și etanol, după cum urmează:



Complexul este preparat prin dizolvarea sub agitare a cantităților corespunzătoare de FeCl₃ și N-Hidroxiftalimidă obținerii unui raport de combinare de 1/3, într-un amestec de apă/etanol (60/40% volumetric). Reacția de complexare durează cca. 24 ore obținându-se un precipitat. Soluția obținută este centrifugată la o turație de cca. 3000 rpm. După îndepărtarea supernatantului, precipitatul este spălat cu apă de puritate ridicată. Operația de spălare/centrifugare se repetă de minim 2 ori pentru asigurarea unui grad de puritate corespunzător a complexului preparat. Uscarea se realizează prin liofilizare obținându-se complexul sub formă de pulbere cu granulație mare și culoare brună. În cea de a doua etapă complexul obținut în stare uscată este procesat termic prin procedeul de piroliză descris anterior, utilizând configurația experimentală prezentată (Figura 4). Durata de expunere termică a complexului este de cca. 12 min. După finalizarea fazei de piroliză, produsul rezultat este inundat brusc cu apă distilată la temperatura de cca. 4-5°C. Dispersia rezultată este centrifugată pentru selecția dimensională, supernatantul cu aspect limpede colectat conținând CNDs dopate cu Fe(III). Dispersia apoasă de CNDs poate fi utilizată ca atare pentru obținerea unor compozite polimerice. O abordare facilă este utilizarea Poli-vinil alcoolului (PVA) care este ușor solubil în apă producând după uscare pelicule optice transparente. Soluția apoasă polimerică conținând CNDs poate fi preparată la vâscozități variate, în funcție de cantitatea de PVA dizolvată. După uscare aceasta prezintă o emisie fotoluminescentă intensă. Depunerea în strat subțire pe suprafața hârtiei se poate efectua prin spray coating sau piezo inkjet printing. În mod similar, se poate utiliza o matrice polimerică de poli-vinilpirolidonă (PVP) pentru obținerea de straturi

subțiri de compozit cu conținut de CNDs. În ambele cazuri CNDs dispersate în matricea polimerică își păstrează pe termen lung proprietățile unice de emisie fotoluminescentă.

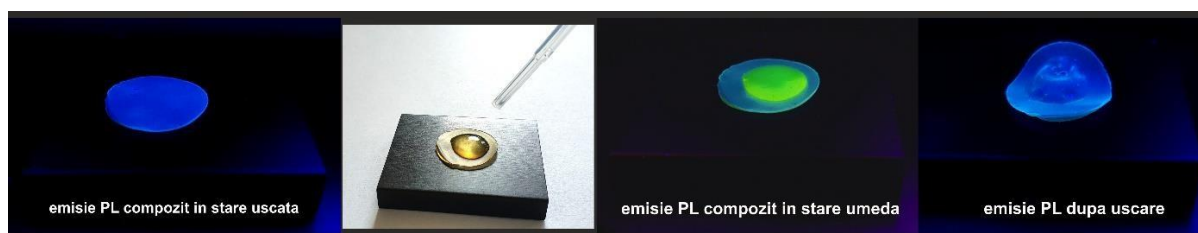


Figura 6. Compozit PVA-CNDs dopati cu Fe(III)

Un aspect interesant care permite obținerea unor caracteristici unice de securizare suplimentare este comportamentul înregistrat în cazul compozitului PVA cu conținut de CNDs dopate cu Fe(III). Astfel, acesta prezintă o emisie fotoluminescentă situată în zona albastră a spectrului vizibil când este în stare uscată. În situația în care acesta este adus în contact cu apa, emisia fotoluminescentă virează către verde intens. Procesul este reversibil (Figura 6), emisia fotoluminescentă revenind la albastru când pelicula polimerică se afla din nou în stare uscată. Toate materialele prezentate sunt corespunzător adaptate pentru obținerea hârtiei cu elemente de securitate unice. Prepararea acestora implică procedee accesibile, scalabile la scară industrială, cu costuri reduse ale materiilor prime și echipamentelor necesare.

Investigarea morfo-structurală a materialelor fotoluminescente dezvoltate pentru utilizarea la producerea hârtiei securizate

Investigarea morfo-structurală a polimerilor complecși fotoluminescenți

1. FT-IR

În Figura 7 sunt prezentate spectrele IR înregistrate în cazul polimerilor complecși preparați. Pentru a evidenția transformările survenite prin complexarea cationului trivalent cu ligandul (HEMA) în figură este inclus și spectrul IR înregistrat în cazul p-HEMA necomplexat, în stare nativă. După cum poate fi observat, în cazul tuturor polimerilor complecși, apare un peak de mică intensitate localizat în regiunea joasă a spectrelor, înregistrat la 475 cm^{-1} (pt. poli-YHEMA), 480 cm^{-1} (poli-TbHEMA) respectiv 481 cm^{-1} (poli-EuHEMA) care demonstrează stabilirea legăturilor covalent ionice între cationul central trivalent și atomul de oxigen din structura ligandului (Figura 1). Stabilirea legăturilor coordinative între cationul central și atomii de oxigen din grupele carbonil ale ligandului sunt susținute de deplasările spectrale ale peak-urilor specifice acestora. Astfel, peak-ul situat la 1728 cm^{-1} înregistrat în cazul grupelor carbonil din poli-HEMA apare despicat în două și ușor deplasat în cazul polimerilor complecși. Stabilirea legăturilor coordinative dintre cationul central și oxigenul din gruparea carbonil este responsabilă de peak-rile înregistrate la 1656 , 1663 și 1666 cm^{-1} în timp ce peak-urile principale caracteristice grupelor carbonil (1726 , 1724 , 1727 cm^{-1}) sunt ușor deplasate ca urmare a reconfigurării structurale apărute după complexare și vecinătății cationului central.

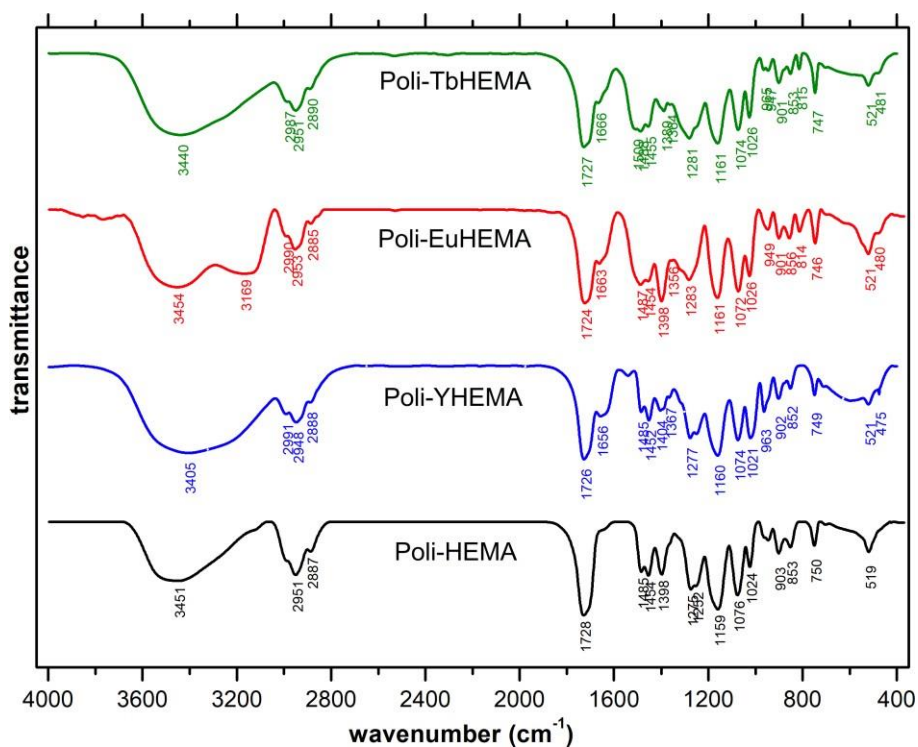


Figura 7. Spectrele IR înregistrate pentru polimerii complecși preparați

2. XPS

În Figura 8(a-c) sunt prezentate spectrele generale înregistrate în cazul celor trei tipuri de polimeri complecși preparați iar în Tabelul 1 sunt prezentate concentrațiile (masice/atomice) elementale relative.

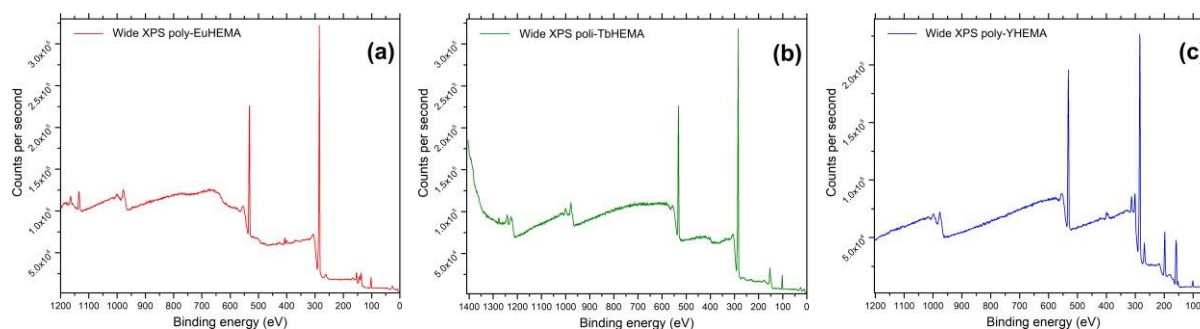


Figura 8. Spectrele XPS înregistrate pentru (a) poli-EuHEMA, (b) poli-TbHEMA, (c) poli-YHEMA

Tabel 1. Concentratii C, O, Eu(III), Tb(III), Y(III) înregistrate

Polimer Complex	poli-EuHEMA			poli-TbHEMA			poli-YHEMA		
	C	O	Eu	C	O	Tb	C	O	Y
Concentrație atomică (%)	81.01	8.42	2.21	81.62	18.30	1.27	79.12	18.73	1.48
Concentrație masică (%)	59.07	18.02	22.76	67.12	19.92	13.85	67.25	21.39	10.89

Spectrele C1s și O1s de înaltă rezoluție au evidențiat atât concentrațiile masice relative ale diverselor grupări chimice cât și formarea legăturilor cu cationul central (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+}). În Figura 9(a-f) sunt prezentate spectrele de înaltă rezoluție C1s și O1s iar în Tabelul 2 concentrațiile masice relative ale diverselor tipuri de grupe funcționale prezente în structura polimerilor complecși preparați.

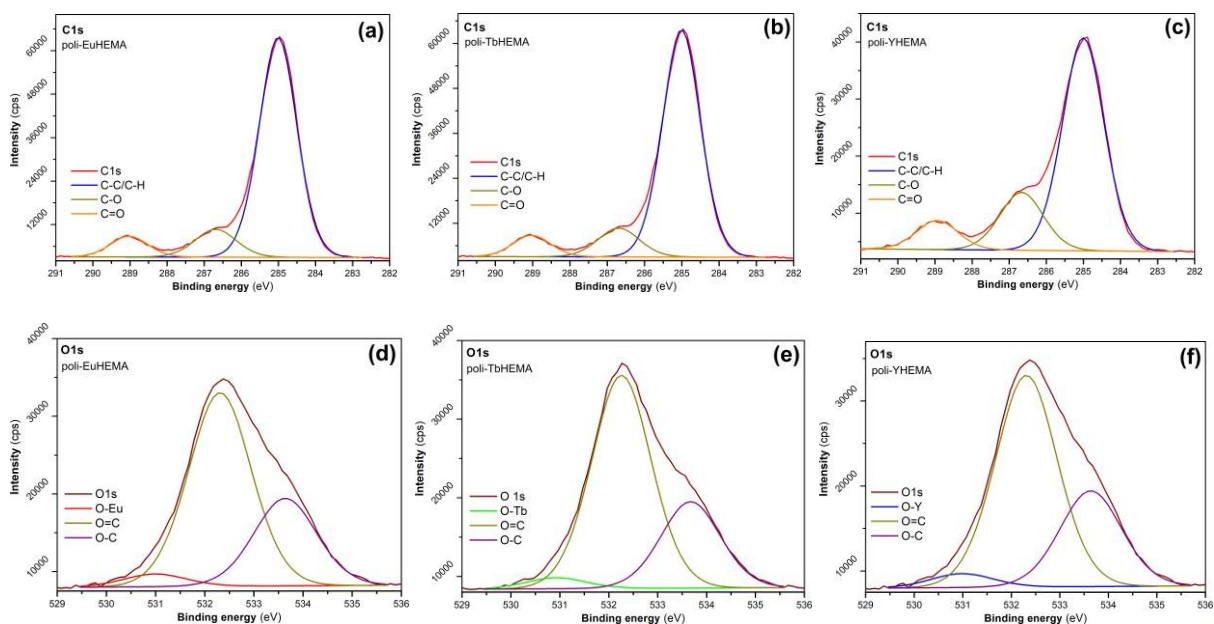


Figura 9. Spectrele de înaltă rezoluție C1s și O1s înregistrate pentru polimerii complecși

Tabel 2. Concentrațiile diferitelor tipuri de grupe/legături chimice prezente în polimerii complecși preparați

Polimer Complex	poli-EuHEMA			poli-TbHEMA			poli-YHEMA		
<i>Spectru de înaltă rezoluție C1s</i>									
Grupă/legatură chimică	O-C	O=C	C-C/C-H	O-C	O=C	C-C/C-H	O-C	O=C	C-C/C-H
Concentrație masică (%)	12.38	6.89	81.02	11.77	6.95	82.44	19.00	9.85	71.09
<i>Spectru de înaltă rezoluție O1s</i>									
Grupă/legatură chimică	O-C	O=C	O-Eu	O-C	O=C	O-Tb	O-C	O=C	O-Y
Concentrație masică (%)	30.22	64.09	3.86	28.31	67.44	3.67	38.79	49.09	12.42

3. AFM

Investigarea AFM a fost efectuată pentru polimerii complecși depuși în pelicule pe un substrat rigid din PET. În Figura 10 (a,b) sunt prezentate imaginile AFM înregistrate pentru polimerii complecși poli-EuHEMA respectiv poli-YHEMA.

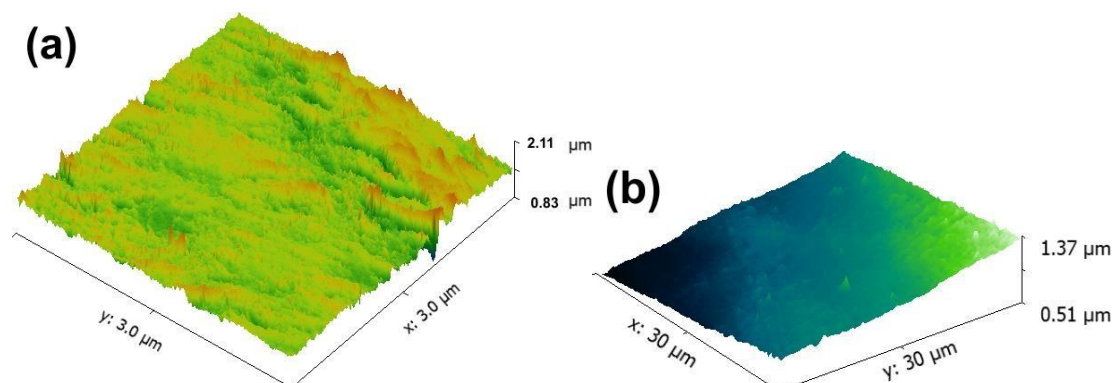


Figura 10. Imagini AFM înregistrate pentru (a) poli-EuHEMA, (b) poli-YHEMA
În ambele cazuri se constată formarea unor pelicule omogene. Variațiile de grosime a straturilor depuse se datorează cel mai probabil iregularităților inerente ale suportului pe care au fost

aplicate peliculele. Vizual, peliculele prezintă suprafețe lucioase cu un grad de transparență ridicat și o foarte bună aderență la suport.

4. Spectroscopie de fluorescență

Proprietățile fotoemisive ale polimerilor complecși utilizabili ca elemente de securizare au fost investigate în detaliu. Pe lângă spectrele de emisie/excitare înregistrate în fiecare caz, au fost investigate randamentele de emisie cuantică (PLQY). Deși asemănători din punct de vedere morfo-structural, polimerii complecși investigați prezintă mecanisme de fotoluminescență diferite care pot fi grupate în două categorii distincte după cum urmează:

(a) În cazul poli-EuHEMA și poli-TbHEMA emisia fotoluminescentă apare ca urmare a tranzițiilor radiative specifice apărute în cationii Eu(III) și Tb(III). Peak-urile de emisie înguste se datorează tranzițiilor radiative apărute între orbitalii 4f. Caracteristic ionilor de lantanide este sensibilizarea tranzițiilor radiative apărută ca urmare a transferului energetic dintre liganzii atașați și centrul de emisie. Astfel, liganzii joacă rolul de “antena” care transferă stările excitate către cationii centrali de lantanidă. Pentru obținerea unui nivel ridicat al emisie luminescente este necesar faptul ca energia transferată să se situeze peste nivelele de rezonanță specifice (5D_0 (17250 cm^{-1}) pentru Eu^{3+} și 5D_4 (20430 cm^{-1}) în cazul Tb^{3+}).

(b) În cazul poli-YHEMA emisia fotoluminescentă apare ca urmare a unui mecanism interesant datorat influenței cationului central asupra stărilor excitate ale speciilor atomice din liganzii înconjurători. Spre deosebire de cationii lantanidelor Y(III) nu prezintă tranziții radiative specifice dar prezența acestuia în vecinătatea diverselor specii atomice și grupări funcționale din liganzi produce condițiile favorabile apariției unor tranziții radiative. O ipoteză probabilă este stimularea tranzițiilor radiative în grupele carbonil din vecinătatea cationilor Y(III) cu care acesta stabilește legături coordinative (cap. FTIR și XPS).

În Figura 11 (a,b) sunt prezentate spectrele de emisie/excitare înregistrate în cazul polimerilor complecși poli-EuHEMA și poli-TbHEMA.

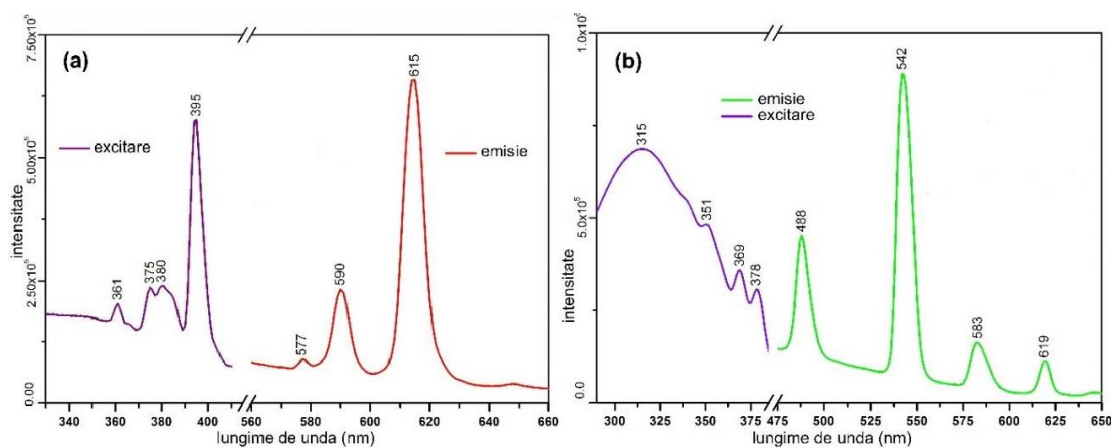


Figura 11. Spectrele de emisie/excitare ale polimerilor complecși (a) poli-EuHEMA și (b) poli-TbHEMA

În cazul poli-EuHEMA peak-urile de emisie semnificative sunt localizate la 590 respectiv 615 nm datorate tranzițiilor $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ respectiv $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Tranziția $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ este de tip dipol magnetic cu paritate permisă fiind neafectată de gradul de simetrie a sitului de coordinare înconjurător. Peak-ului având intensitatea cea mai ridicată situat la 615 nm datorat tranziției hipersensibile de tip dipol electric $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ este puternic afectată de gradul de simetrie a sitului de coordinație. Emisia de intensitate ridicată la 615 nm sugerează o configurație cu grad de

simetrie scăzut datorat configurației rezultate în urma polimerizării. Peak-urile de excitare sunt localizate în domeniile UVB-UVA cu un maxim înregistrat la 395 nm, ceea ce facilitează utilizarea unor surse UV portabile comun utilizate în verificările de autenticitate a diverselor documente. În cazul poli-TbHEMA cel mai intens peak de emisie este localizat la 542 nm datorat tranziției $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Peak-ul de intensitate medie situat la 488 nm se datorează

tranziției $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ iar peak-urile de intensitate scăzută situate la 583 respectiv 619 nm apar ca urmare a tranzițiilor radiative $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ și $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Spectrul de excitare evidențiază un peak având o configurație largă, centrat în jurul valorii de 315 nm (UVB) și o serie de peak-uri de mică intensitate situate în intervalul 350-378 nm (UVA).

După cum a fost menționat anterior, în cazul poli-YHEMA mecanismul proceselor radiative este fundamental diferit comparativ cu poli-EuHEMA și poli-TbHEMA. Peak-ul de emisie are o configurație largă și este dependent de lungimea de undă a radiației UV de excitare. Acest comportament deosebit de interesant se datorează cel mai probabil influenței exercitate de cationul Y^{3+} asupra stărilor excitate ale grupelor funcționale din ligand. Din investigările teoretice efectuate, grupele carbonil par a fi implicate în emisia fotoluminescentă situată în zona albastră a spectrului vizibil. Din Figura 12 se poate constata dependența peak-ului de emisie de lungimea de undă a radiației UV excitante (434 nm la ex. 350 nm, 448 nm la ex. 370 nm, 455 nm la ex. 385 nm), un comportament similar cu cel întâlnit la CNDs preparați unde fotoluminescența intensă este datorată cel mai probabil interacțiunilor din/dintre grupele funcționale atașate la miezul grafitic, preponderent grupelor carbonil care sunt, după toate probabilitățile, responsabile prioritar de tranzițiile radiative care au ca rezultat emisia fonică situată în zona albastră a spectrului vizibil. Peak-ul de excitare are o configurație de bandă largă

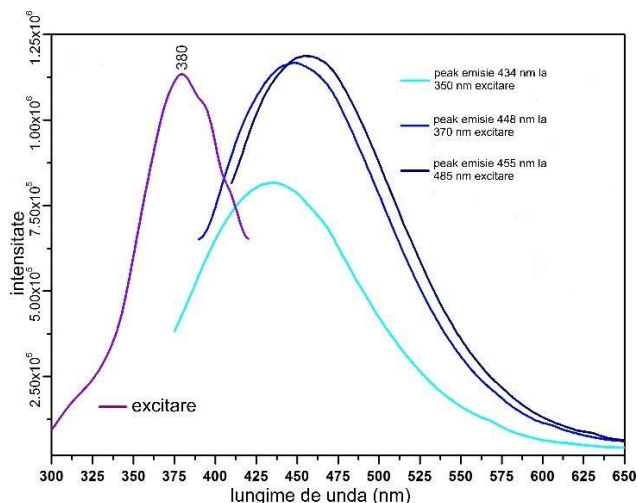


Figura 12. Spectrele de excitare/emisie înregistrate pentru poli-YHEMA

cu un maxim situat la 390 nm, ceea ce este favorabil aplicațiilor pentru securizarea documentelor datorită disponibilității comune a surselor UV portabile cu emisie în zona UVA.

În Tabelul 3 sunt prezentate valorile randamentelor cuantice absolute înregistrate pentru cei trei polimeri complecși. În toate cazurile, valorile înregistrate sunt remarcabile, justificând observațiile vizuale privind emisia intensă fotoluminescentă la expunerea la o sursă UV. Acest fapt este important din perspectiva aplicației ca element de securizare pentru hârtiile destinate documentelor de valoare.

Tabel 3. Randamentele cuantice (PLQY) înregistrate pentru polimerii complecși

Polimer complex	PLQY absolut (%) / lungime de unda excitare (nm)
Poli-Tb(HEMA)	51.17 / 320
Poli-EuHEMA	44.00 / 330
Poli-YHEMA	38.05 / 375

Investigarea morfo-structurală a CNDs preparați din N-Hidroxitalimidă

1. FT-IR

În Figura 13 este prezentat spectrul IR înregistrat în cazul CNDs preparate din N-Hidroxitalimidă. Pentru a evidenția transformările survenite prin procesarea pirolitică a precursorului, în figură a fost inclus și spectrul IR al acestuia. Spectrele înregistrate confirmă atât prezenta unei diversități ridicate de grupe funcționale în structura CNDs cât și modificările consistente rezultate în urma procesului de expunere termică. În zona spectrală superioară se remarcă atât vibrațiile cele specifice grupelor -OH (3142 cm^{-1}) cât și cele datorate vibrațiilor de întindere specifice legăturilor CH din nucleul benzenic (2932 cm^{-1}). În cazul CNDs situația se prezintă diferit prin deplasarea peak-ului de bandă largă la 3200 cm^{-1} și apariția unor peak-uri în intervalul $2700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, cel mai probabil reconfigurării grupelor C-C, C=C, C-H și formării miezului grafitic. Peak-urile specifice vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupelor carbonil -C=O sunt prezente în ambele spectre, ușor deplasate către numere de undă mai joase ($1709\text{ - }1705\text{ cm}^{-1}$). Peak-ul înregistrat la 1788 cm^{-1} datorat vibrației de întindere simetrică a -C=O prezent în spectrul precursorului, nu mai este vizibil în cazul CNDs. Peak-urile de intensitate joasă localizate la 1383 și 1288 cm^{-1} datorate vibrațiilor de întindere caracteristice legăturilor C-C din spectrul precursorului, apar deplasate la 1400 respectiv 1279 cm^{-1} și cu o intensitate marită în cazul CNDs ceea ce indică reconfigurarea rezultată în urma formării miezului grafitic. Peak-urile datorate vibrațiilor grupelor cu conținut de azot sunt vizibile în zona spectrală $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Peak-urile specifice vibrațiilor de întindere și deformare localizate la 1130 cm^{-1} sunt încă prezente în spectrul înregistrat pentru CNDs dar, având o intensitate mult diminuată și o deplasare la 1146 cm^{-1} . În zona spectrală inferioară sunt evidențiate o serie de modificări importante precum dispariția în cazul CNDs a peak-ului situat la 698 cm^{-1} . Acest peak este caracteristic vibrației de deformare a legăturilor C-C din inelul

succinic. Disparația sa se datorează cel mai probabil destrucurării survenite în urma expunerii termice. De asemenea peak-ul de intensitate medie situat la 519 cm^{-1} vizibil în spectrul precursorului și datorat vibrațiilor scheletale combinate ale ciclului benzenic și inelului succinic este deplasat la 555 cm^{-1} , cu o intensitate mult redusă în cazul CNDs. Toate aceste modificări spectrale susțin atât formarea miezului grafitic cât și prezența semnificativa a diverselor grupele functionale atașate de acesta în structura CNDs.

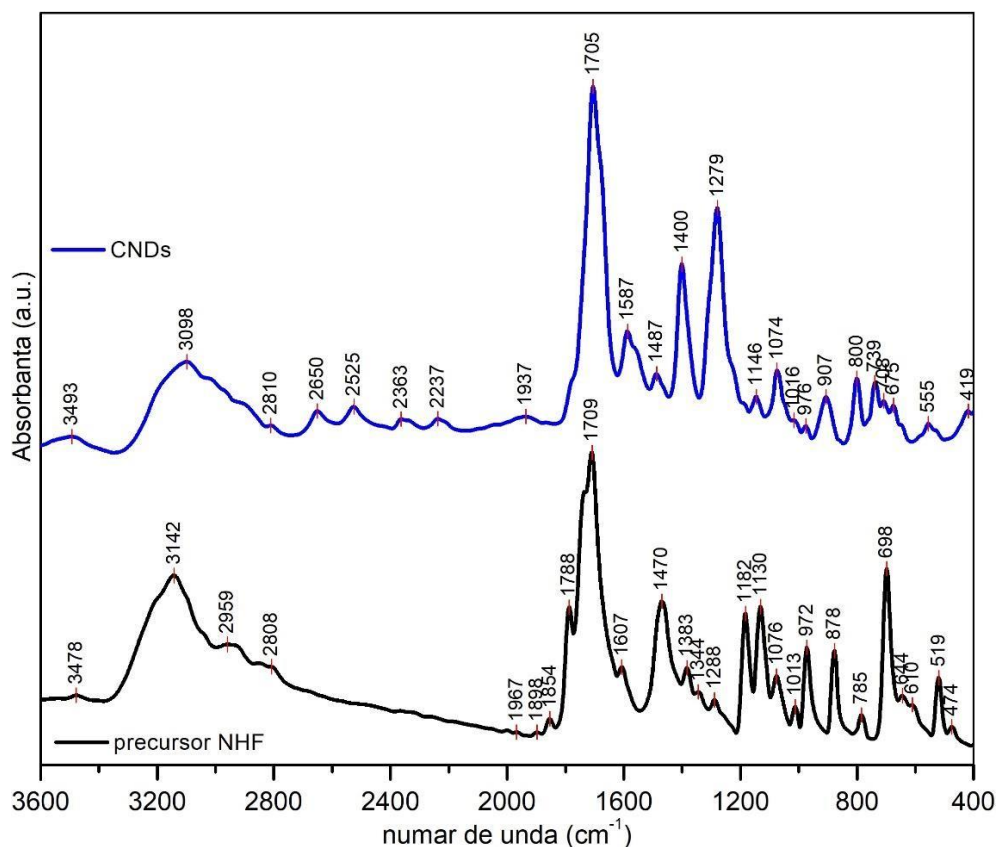


Figura 13. Spectrele IR înregistrate pentru CNDs preparate și precursor

2. XPS

În Figura 14 sunt prezentate spectrele XPS de înaltă rezoluție O1s, C1s și N1s înregistrate pentru CNDs preparate din N-Hidroxiitalimidă. În Tabelul 4 sunt prezentate concentrațiile elementale obținute din spectrul XPS de bandă largă, iar în Tabelul 5 sunt prezentate concentrațiile diverselor legături/grupe functionale rezultate din spectrele de înaltă rezoluție.

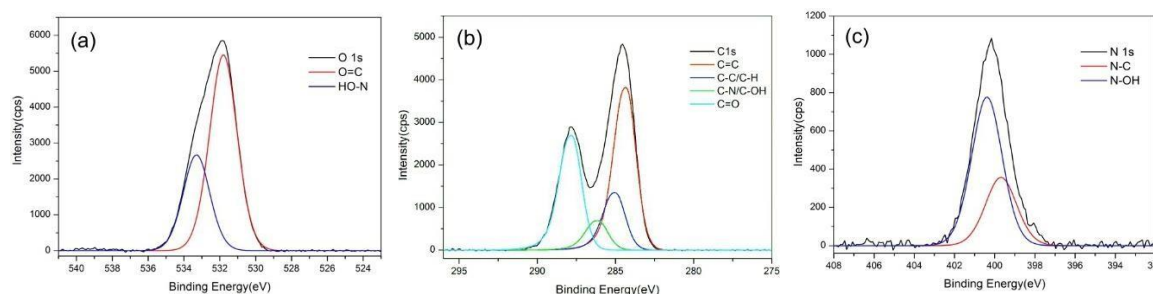


Figura 14. Spectrele de înaltă rezoluție înregistrate la investigarea XPS a CNDs preparate din NHF (a) O1s, (b) C1s, (c) N1s

Tabel 4. Concentrațiile C, N, O în CNDs preparate din NHF

Element	O	N	C
Concentrație atomică(%)	22.81	4.90	72.29
Concentrație masică (%)	28.03	5.27	66.70

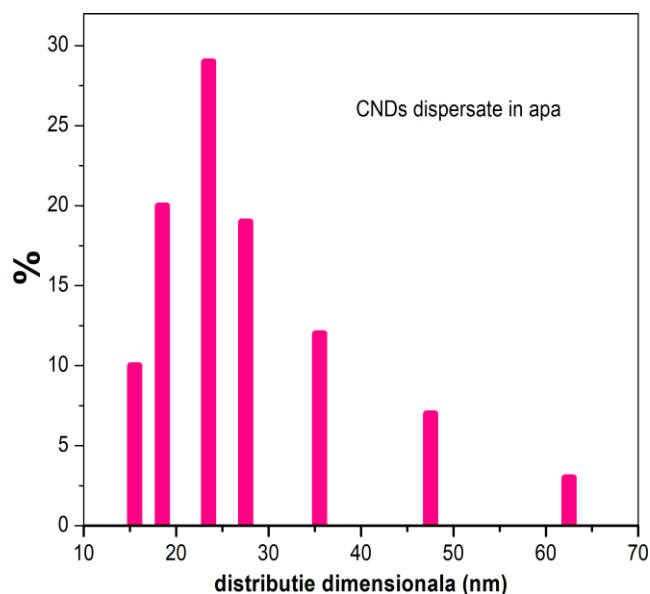
Tabel 5. Concentrații grupe funcționale

<i>Spectru de înaltă rezoluție CIs</i>				
Grupă/legătură chimică	C=C	C-C/C-H	C-N/C-OH	C=O
Concentrație relativă (%)	44.64	15.76	8.09	31.51
<i>Spectru de înaltă rezoluție NIs</i>				
Grupă/legătură chimică	N-OH	N-C	-	-
Concentrație relativă (%)	32.55	67.45	-	-
<i>Spectru de înaltă rezoluție OIs</i>				
Grupă/legătură chimică	O=C	HO-N	-	-
Concentrație relativă (%)	67.91	32.09	-	-

Datele furnizate de investigarea XPS indică formarea miezului grafitic, legăturile sp^2 dintre atomii de carbon fiind preponderente. Grupele funcționale prezente în structură sunt de asemenea evidențiate. Concentrația relativ ridicată de grupe C-C/C-H indică prezența defectelor de structură a miezului grafitic. Rezultatele sunt în foarte bună concordanță cu cele obținute la investigarea FT-IR.

3. Investigare DLS

În Figura 15 este prezentată distribuția dimensională ale CNDs dispersate în apă. După cum se remarcă dimensiunea predominantă se situează în intervalul 15-30 nm. Este de remarcă că există o tendință pronunțată de aglomerare în clustere, cel mai probabil datorită grupelor funcționale atașate la suprafața mediului grafitic. După cum va fi prezentat în continuare, organizarea în clustere este susținută și de investigările TEM.

**Figura 15.** Distribuție dimensională CNDs

4. Investigare HR-TEM

În Figura 16 sunt prezentate microfotografiile înregistrate la investigarea HR-TEM. Imaginile au fost obținute prin depunerea pe grilele de analiză a CNDs dintr-o dispersie într-un amestec de apă și EtOH. În imaginile obținute se observă tendința de formare a clusterelor care sunt formate din entități individuale de 10-15 nm. Clusterelor au dimensiuni de cca. 60-80 nm și se formează cel mai probabil datorită interacțiunilor dintre grupele funcționale atașate pe suprafața miezului grafitic al entităților individuale de CNDs.

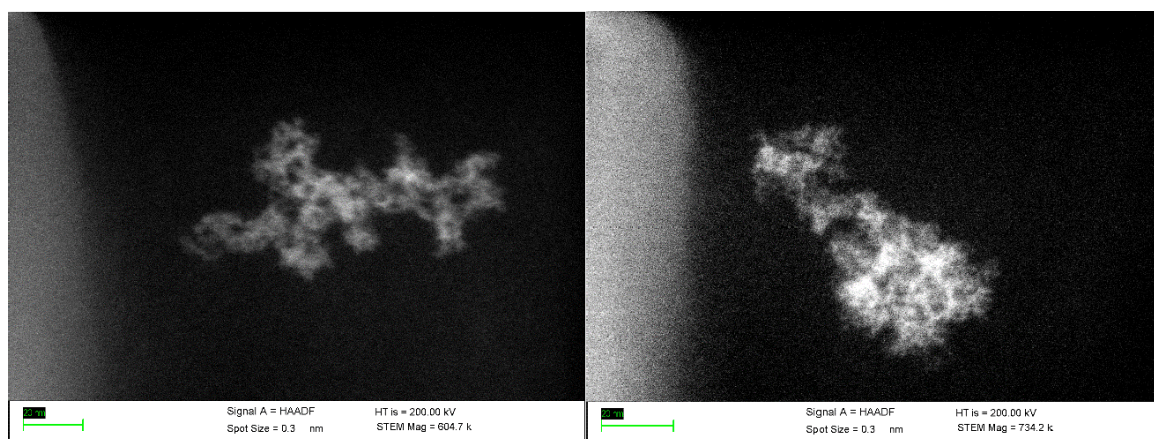


Figura 16. Imagini înregistrate HR-TEM pentru CNDs preparate din NHF

5. Spectroscopie de fluorescență

Dispersia apoasă de CNDs prezintă o emisie fotoluminescentă intensă localizată în zona albastră a spectrului vizibil (Figura 5). Spectrele de fluorescență înregistrate evidențiază comportamentul tipic al CNDs și anume dependența localizării spectrale a peak-urilor de emisie de lungimea de undă a radiației excitante. În Figura 17 sunt prezentate spectrele de emisie înregistrate la diferite lungimi de undă a radiației excitante.

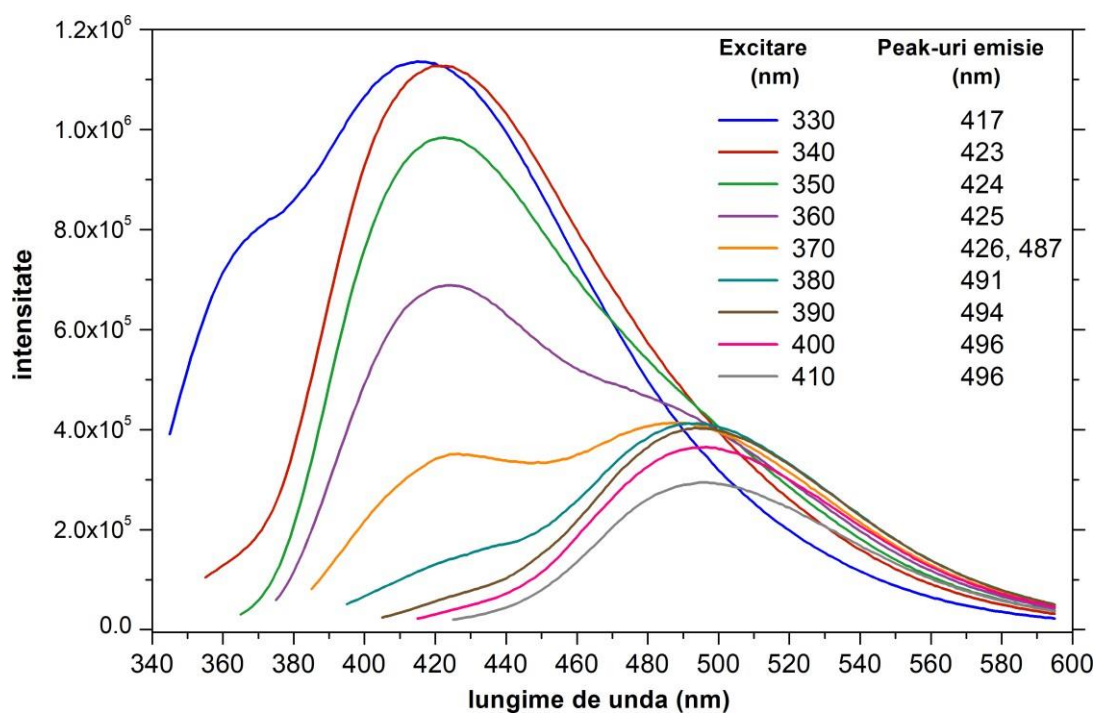


Figura 17. Spectrele de emisie CNDs la diferite lungimi de undă a radiației excitante

Localizarea spectrală a peak-urilor de emisie este dependentă atât de lungimea de undă de excitație cât și de mediul de dispersie. Peak-urile de emisie cele mai intense sunt localizate la 417 și 423 nm și apar la excitarea cu lungimi de undă de 330-340 nm.

Investigarea morfo-structurală a CNDs dopate cu Fe(III)

1. FT-IR

În Figura 18 sunt prezentate spectrele IR înregistrate pentru CNDs dopate cu Fe(III), iar pentru comparație spectrele înregistrate pentru ligandul N-Hidroxifitalimidă și pentru complexul $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1) utilizat ca precursor de obținere a CNDs.

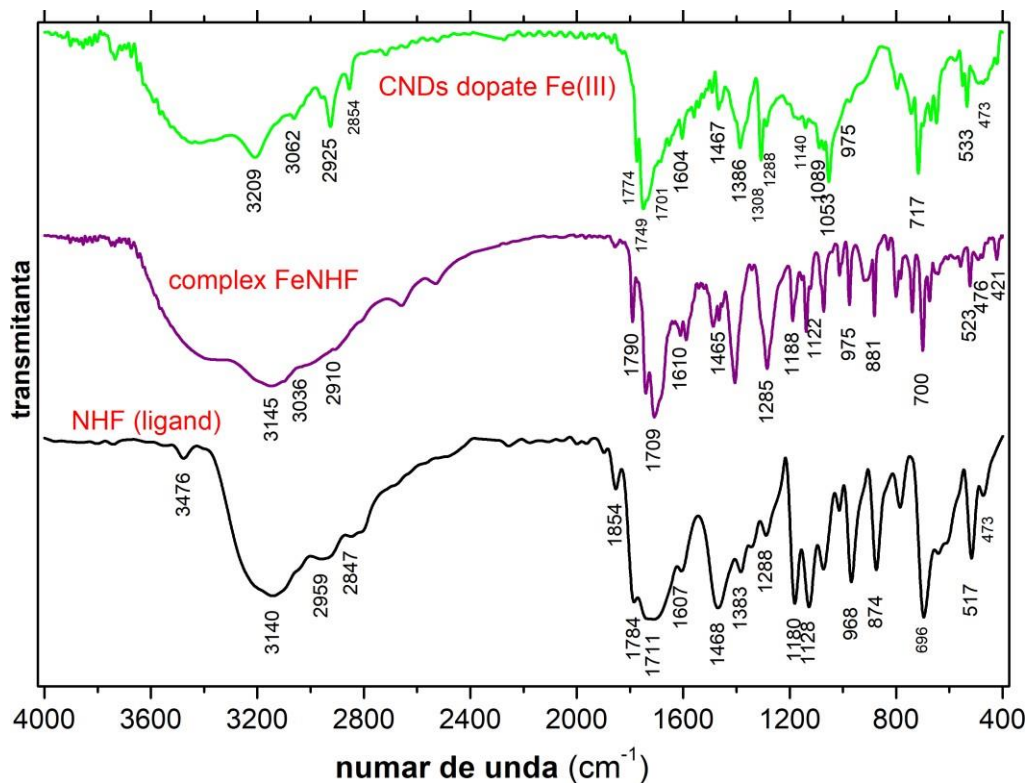


Figura 18. Spectrele IR înregistrate pentru ligand, complexul $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și CNDs dopate cu Fe(III)

Formarea complexului este evidențiată de o serie de modificări, după cum urmează: peak-ul de intensitate ridicată localizat la 1784 cm^{-1} datorat vibrației de întindere simetrică a grupei carbonil vizibilă în spectrul înregistrat pentru ligand este deplasat la 1740 cm^{-1} în cazul complexului datorită stabilirii legăturilor coordinative dintre atomul de oxigen din carbonil cu cationul central. Formarea complexului este susținută și de apariția în spectrul acestuia a peak-ului localizat la 421 cm^{-1} ca urmare a vibrației de întindere a noii legături formate Fe-O-N< în timp ce vibrația specifică grupei -OH din ligand nu mai este prezentă. În cazul CNDs dopate cu Fe(III) transformările survenite prin piroliză controlată a complexului sunt evidente în spectrul IR înregistrat. Astfel, în regiunea spectrală superioară ($3300\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) peak-urile corespunzătoare vibrațiilor legăturilor C-H, C-C și C=C sunt deplasate și mai intense comparativ cu cele specifice complexului. O serie de peak-uri prezente în zona spectrală mediană corespunzătoare diverselor legături ale grupelor funcționale ale complexului sunt vizibile în spectrul CNDs dopate cu Fe(III) la o intensitate mult diminuată, deplasate spectral sau absente ca urmare a destructurării survenite la expunerea termică. Aceste modificări apar

ca urmare a formării miezului grafitic și a re-configurarilor survenite între diverse specii atomice. Peak-ul caracteristic legăturii Fe-O localizat la 421 cm^{-1} este prezent în spectrul CNDS dar la o intensitate mult diminuată.

2. XPS

Investigarea XPS a fost efectuată atât în cazul complexului $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ cât și a CNDS preparate pentru a evidenția modificările structurale survenite ca urmare a procesării termice. Au fost urmărite concentrațiile relative ale diverselor specii atomice și grupe chimice pentru elucidarea configurației structurale în cazul CNDS dopate cu Fe(III) care prezintă proprietăți unice de emisie fotoluminescentă, raportate în premieră. În acest scop au fost interpretate spectrele XPS de înaltă rezoluție C1s, O1s și N1s. În Figura 19 (a-f) sunt prezentate spectrele de înaltă rezoluție obținute atât în cazul complexului cât și al CNDS dopate cu Fe(III).

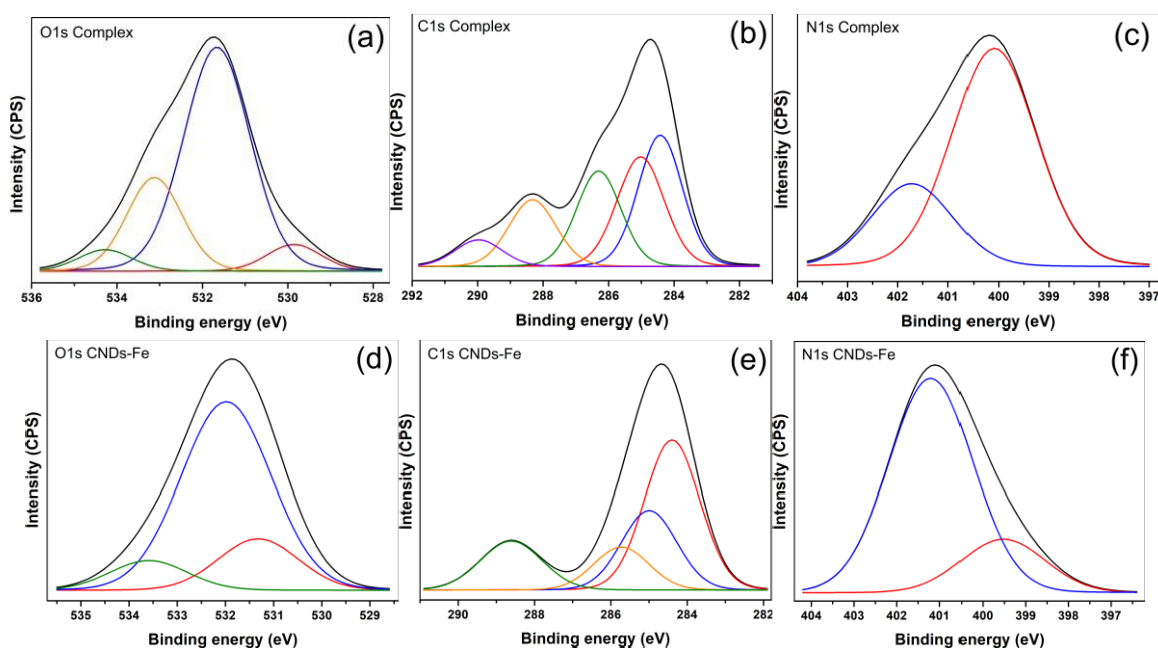


Figura 19. Spectrele de înaltă rezoluție înregistrate pentru complexul $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ și pentru CNDS dopate cu Fe(III)

În Tabelul 5 sunt prezentate concentrațiile atomice/masice pentru diverse specii atomice/grupe funcționale obținute din spectrele de înaltă rezoluție pentru complex și CNDS dopate cu Fe(III). Din datele obținute se constată o bună concordanță cu rezultatele înregistrate la investigarea FT-IR. Creșterea concentrației C=C în cazul CNDS dopate cu Fe(III) indică formarea miezului grafitic. Prezența semnificativă a legăturilor C-C/C-H indică un miez grafitic cu defecte structurale. Concentrațiile ridicate de C=O, C-N, N-O indică prezența grupelor funcționale terminale atașate la miezul grafitic care sunt cel mai probabil responsabile de tranzițiile radiative implicate în emisia fotoluminescentă. Dintre acestea, grupele carbonil C=O prezente într-un procent foarte ridicat sunt cel mai probabil responsabile de caracteristicile de emisie ale CNDS în general, iar în cazul CNDS dopate cu Fe(III) stările excitate ale acestora sunt influențate de prezența cationului Fe^{3+} permițând emisia în zona verde a spectrului vizibil.

Legătura O-Fe este prezentă și în cazul CNDS dopate în procente mai ridicate comparativ cu complexul, fapt datorat proceselor pirolitice de degradare termică care implică eliminarea de componente volatile.

Tabel 5. Concentrații specii atomice/grupe funcționale

Complex [Fe(C₄H₄NO₃)₃(H₂O)₃]					
<i>Spectru de înaltă rezoluție C1s</i>					
Grupă/legatură chimică	C=C	C-C/C-H	C-N	C-OH	C=O
Concentrație relativă (%)	29.54	26.37	21.82	16.05	6.41
<i>Spectru de înaltă rezoluție N1s</i>					
Grupă/legatură chimică	N-OH	N-C	-	-	-
Concentrație relativă (%)	73.18	26.82	-	-	-
<i>Spectru de înaltă rezoluție O1s</i>					
Grupă/legatură chimică	O-Fe	O=C	O-C	O-N	-
Concentrație relativă (%)	6.41	65.62	22.84	5.13	-
CNDS dopate cu Fe(III)					
<i>Spectru de înaltă rezoluție C1s</i>					
Grupă/legatură chimică	C=C	C-C/C-H	C-N	C=O	-
Concentrație relativă (%)	45.73	24.32	13.18	16.77	-
<i>Spectru de înaltă rezoluție N1s</i>					
Grupă/legatură chimică	N-OH	N-C	-	-	-
Concentrație relativă (%)	20.00	80.00	-	-	-
<i>Spectru de înaltă rezoluție O1s</i>					
Grupă/legatură chimică	O-Fe	O=C	O-N	-	-
Concentrație relativă (%)	17.54	72.54	9.81	-	-

3. Investigare DLS

În Figura 20 este prezentată distribuția dimensională ale CNDS dopate cu Fe(III) dispersate în apă. După cum se remarcă dimensiunea predominantă se situează în intervalul 20-30 nm. Și în acest caz este de remarcat tendința pronunțată de aglomerare în clustere, cel mai probabil datorită grupelor funcționale atașate la suprafața mediului grafitic. Spre deosebire de CNDS nedopate prezentate anterior, tendința de aglomerare este mai pronunțată fapt datorat cel mai probabil prezenței cationilor Fe³⁺.

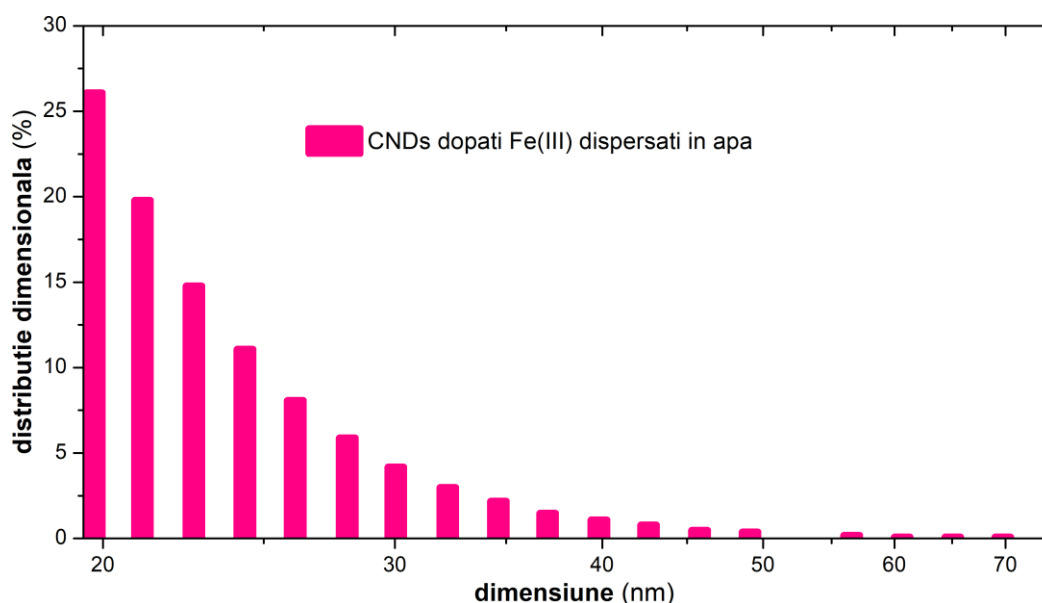


Figura 20. Distribuția dimensională a CNDS dopate cu Fe(III) dispersate în apă

4. Investigare HR-TEM

În Figura 21 sunt prezentate microfotografiile HR-TEM înregistrate pentru CNDS dopate cu Fe(III). Probele au fost preparate prin depunerea pe grilele de analiză a CNDS dintr-o dispersie apa-EtOH. Imaginile obținute evidențiază tendința de aglomerare în clustere de 30-100 nm. Clusterelor prezintă un aspect granular fapt care susține alcătuirea acestora din entități individuale de CNDS. Nu este exclusă și ipoteza ca unitățile individuale să fie de fapt tot clustere de dimensiuni mai mici. Rezultatele sunt în concordanță cu rezultatele DLS cu diferența ca în cazul HR-TEM tendința de aglomerare pare mai pronunțată, ca urmare a procedurii de pregătire a probelor de analizat.

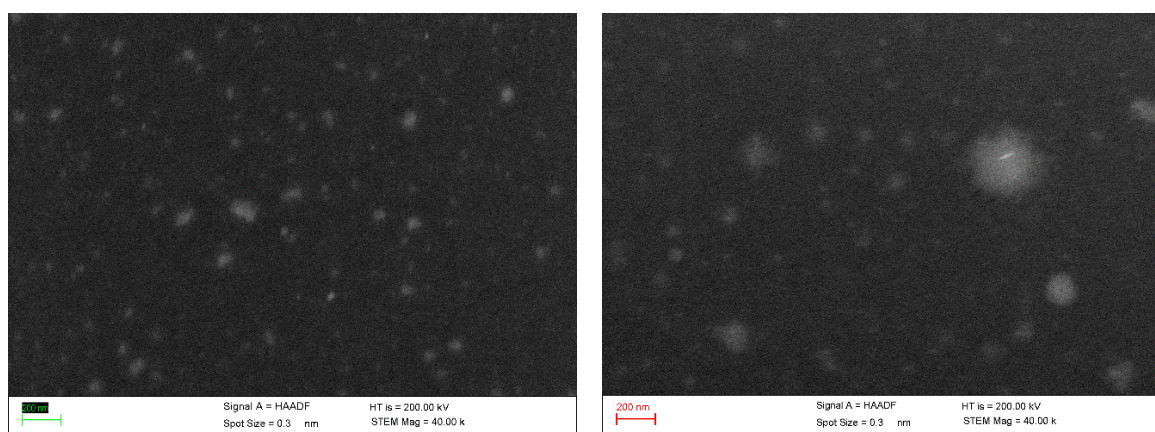


Figura 21. Microfotografiile HR-TEM obținute pentru CNDS dopate cu Fe(III)

5. Spectroscopie de fluorescență

Dispersia apoasă de CNDS dopate cu Fe(III) prezintă o emisie fotoluminescentă intensă inițial localizată în zona albastră a spectrului vizibil care apoi virează în verde intens (Figura 5). Este de remarcat că acest comportament este unic, fiind raportat în premieră. Fenomenul de virare de la albastru la verde se manifestă doar în cazul în care mediul de dispersie a CNDS dopate cu Fe(III) este apa. Tranziția de la albastru la verde este reversibilă, fapt pus în evidență după introducerea CNDS dopate cu Fe(III) într-o matrice polimerică (Figura 6). În Figura 22 (a,b) sunt prezentate spectrele de emisie înregistrate pentru CNDS dopate cu Fe(III). Se remarcă emisia în zona albastră imediat după dispersia în mediul apos urmată de virarea emisiei în verde după cca. 30 min. După cum se remarcă, în ambele cazuri peak-urile de emisie sunt dependente de lungimea de undă a radiației excitante. Peak-urile cele mai intense s-au înregistrat la 447 nm (360 nm excitare) respectiv la 510 nm (350 nm excitare). Este de remarcat faptul că emisia fotoluminescentă (în verde) obținută după 30 min. este mult mai intensă decât cea inițială (albastru), fapt ușor observabil vizual. Rezultatele obținute la investigarea randamentelor cuantice de emisie (PLQY) confirmă observațiile vizuale. Astfel, PLQY absolut înregistrat

pentru CNDs dopate cu Fe(III) după 30 min (verde) este de 33,10% comparativ cu situația inițială unde PLQY înregistrat este 26.8%.

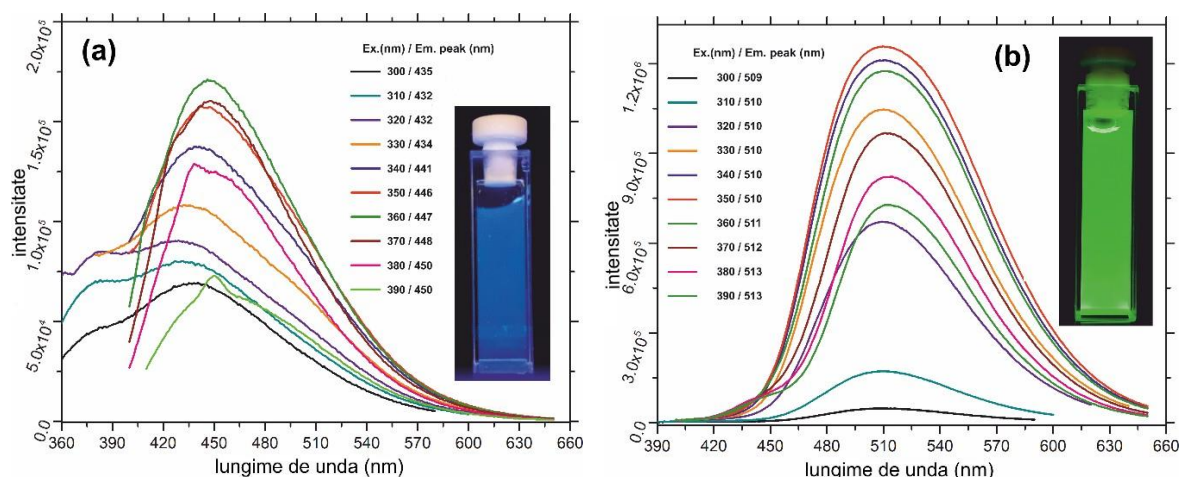


Figura 22. Spectrele de emisie fluorescentă ale CNDs (a) inițial, după dispersia în mediul apos, (b) virarea emisieii în verde după cca. 30 min

Investigarea reologică a materialelor compozite, polimerilor complecsi, dispersiilor de nanostructuri Carbon Dots și interpretarea rezultatelor; Teste de aplicare pe suprafața hârtiei a materialelor fotoluminescente polimerice dezvoltate

Hârtia și produsele din hârtie fac parte din grupa materialelor cu o largă utilizare în societate, cu un rol semnificativ în toate domeniile de activitate. Mai întâi de toate, importanța deosebită a acestui produs derivă din faptul că hârtia reprezintă suportul folosit în transmiterea și stocarea informațiilor generale. Rolul acesteia se amplifică și mai mult, atunci când informațiile imprimate sunt de interes economic și/sau social. Este cazul hârtiilor securizate destinate realizării documentelor de valoare care fac parte din grupa hârtiilor speciale și deși cantitativ au o pondere redusă în producția mondială de hârtii și cartoane, acestea au o importanță economică deosebită și un anumit rol personal și social bine definit. Elementele de securizare a hârtiilor speciale au o varietate de structuri și forme, capabile să dezvolte multiple proprietăți oferind posibilități nelimitate de aplicare. Pentru fiecare sortiment de hârtie care necesită protecție sunt selectate elementele și metodele de securizare care să asigure un nivel de protecție adecvat.

Elementele de securizare pot fi clasificate astfel:

- Elemente deschise sau vizibile cu ochiul liber fără ajutorul nici unui instrument sau echipament de verificare – tip overt;
- Elemente semideschise sau vizibile numai cu ajutorul unor instrumente simple (lupa, lampa UV, detector de cerneală magnetică) – tip covert;
- Elemente închise sau ascunse care sunt cunoscute numai de către emitenți și detectate numai cu ajutorul unor echipamente speciale - tip forensic .

Metodele de securizare utilizate în obținerea sortimentelor de hârtii speciale pot fi:

- Metoda prin încorporare în suportul papetar;
- Metoda prin aplicare pe suportul papetar;
- Metoda prin design și imprimare.

Suportul de imprimare folosit la producerea documentelor securizate constituie un element extrem de important datorită tehnologiilor speciale utilizate la fabricarea sa. Încorporarea în suport, în timpul procesului de fabricație a unor elemente de securitate este aproape imposibil de contrafăcut. În prezent, în lume și în țara noastră, se folosesc două mari categorii de suporturi de securizare:

- Suportul papetar;
- Suportul polimeric de fabricație specială.

Fiecare dintre cele două categorii de suporturi de securizare permit introducerea de elemente de securitate deschise, semideschise sau închise. Cele mai importante și utilizate elemente de securitate încorporate în suportul de securizare sunt cele deschise sau semideschise: filigranul, firul de securitate, fibrele de securitate, tagganți, pigmenți – în cazul suportului papetar, respectiv fereastra transparentă, elementul de embosing, imaginea de filigran – în cazul suportului polimeric. Observăm că suportul papetar are avantajul obținerii din materii prime naturale regenerabile și poate fi securizat cu mai multe elemente de securitate.

Introducerea materialelor fotoluminescente preparate în structura hârtiilor securizate se poate realiza prin două procedee: în masă sau pe suprafață. În primul procedeu, materialele fotoluminescente polimerice se introduc sub formă de suspensie în pasta de hârtie care are o anumită compoziție fibroasă. În general, pasta de hârtie are în compoziție 90-95 % materiale fibroase de tip celuloze sulfat sau paste mecanice înălbite în funcție de destinația hârtiei și 5-10 % materiale de umplere sau aditivi. Materialele preparate în cadrul proiectului pot fi incluse în categoria aditivilor funcționali care vor conferi hârtiilor securizate proprietăți particulare. În cel de-al doilea procedeu, materialele polimerice se aplică prin spray-ere pe suprafața hârtiei.

Echipamente utilizate pentru prepararea foilor de hârtie la nivel de laborator:

- Moara Yokro - a fost utilizată pentru realizarea curbelor de măcinare în vederea caracterizării materiilor prime fibroase utilizate, conform standardului SR EN 25364-3;
- Holendrul Valley - a fost utilizat pentru măcinarea materiilor prime fibroase la gradele de măcinare stabilite pentru programele de laborator;
- Aparatul Schopper Riegglera fost utilizat pentru determinarea gradului de măcinare a pastelor fibroase;

- Omogenizator dotat cu un agitator cu 1000 rotații/minut- a fost utilizat pentru dezintegrarea pastelor fibroase măcinate cât și ca separator pentru împărțirea suspensiei fibroase, în cantitățile necesare pentru formarea foilor de laborator;
- Formarea și uscarea foilor de laborator a fost realizată pe aparatul Rapid Kothen;
- Aparatul DDJ - a fost utilizat pentru determinarea retenției în condiții dinamice pentru pastele de hârtie din programele de laborator.
- Testarea proprietăților hârtiilor securizate având în compoziție materiale fotoluminescente polimerice sau tratate la suprafață, se realizează fie prin utilizarea unui Spectrofotometru Elrepho Lorentzen&Wettré sau prin înregistrarea fluorescenței cu ajutorul Spectrofotometrului de luminescență (ex: LS 50 B).

La nivel industrial, prin utilizarea în partea umedă a mașinii de fabricație a materialelor polimerice luminescente ca aditiv funcțional s-ar putea transfera suportului papetar proprietăți fluorescente detectabile cu ajutorul unor echipamente speciale. Hârtiile respective ar beneficia de un element de securizare complex, dificil de detectat și de contrafăcut.

Direcțiile de utilizare a acestor materiale luminescente polimerice în domeniul hârtiilor securizate pot fi:

A. Tehnologii dezvoltate în domeniul tiparului de securitate:

- materiale suport avansate de înaltă securizare;
- elemente de securizare încorporate în materiale înalt securizate (RFID, microdoti, microfibre, cerneluri magnetice. Stokes și antiStokes);
- pigmenți speciali greu identificabili;
- elemente de securizare folosind tehnologii litografice, holografice, OVD și lenticulare.

B. Tehnologii de securizare a brendurilor și produselor comerciale originale:

- Trasabilitate și identificare elemente de securizare a ambalajelor pentru produse comerciale originale;
- Tehnologii de securizare a etichetelor pentru produse comerciale de valoare originală;
- Tehnologii de securizare a hârtiilor și cartoanelor destinate confecționării ambalajelor pentru produse originale de valoare.

C. Tehnologii de identificare și validare a elementelor de securizare:

- Trasabilitate și identificare elemente de securizare;
- Sisteme de procesare, analiză imagine, inspecție și identificare elemente susceptibile a fi false;

D. Producție, linii de fabricație în domeniul Security

- Elemente avansate de securizare a suporturilor de tipărire și a cernelurilor (markeri optici, elemente magnetice, etc);

Tehnologii de securizare a suporturilor papetare;

- Tehnologii de securizare a cernelurilor;
- Echipamente de identificare elemente de securizare;
- Echipamente complexe de analiză și identificare a elementelor de optosecuritate, analize spectrometrice, calorimetrice, SEM, RAMAN, FTIR, etc. – proiectare, realizare și operare.

Data

08.12.2021

Director Proiect,

Prof. dr. ing. Teodor Măluțan

