

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlul de manuscris

C.Z.U.: 622.361.16:621.798

SIMINEL NIKITA

**STRUCTURI CLAY-POLYMER NANOCOMPOZITE PENTRU
AMBALAJE ALIMENTARE**

253.06 Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

CHIȘINAU 2023

Teza a fost elaborată în cadrul departamentului Oenologie și Chimie, Facultatea Tehnologia Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei. O parte din testări au fost realizate în cadrul Universității Sheffield Hallam, Marea Britanie.

Conducător/Consultant științific:

STURZA Rodica, m.cor. AȘM, dr. hab., prof. univ.

Referenți oficiali:

NISTOR Ileana-Denisa, dr. ing., prof. univ., Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România

GHENDOV-MOȘANU Aliona, dr. hab., conf. univ, UTM

BOUROȘ Pavlina, dr., conf. univ, Institutul de Fizică Aplicată, USM

Componenta comisiei de doctorat:

1. SIDORENCO Anatolii, **președinte**, acad. AȘM, dr. hab., prof. univ., Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, UTM
2. BULGARU Viorica, **secretar științific**, dr., conf. univ., UTM
3. Nedeff Valentin, **membriu**, dr. ing., prof. univ., Universitatea ”Vasile Alecsandri” din Bacău, România
4. Sturza Rodica, **membriu**, m. cor. AȘM, dr. hab., prof.univ. UTM
5. NISTOR Ileana-Denisa, **referent**, dr. ing., prof. univ., Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România
6. GHENDOV-MOȘANU Aliona, **referent**, dr. hab., conf. univ, UTM
7. BOUROȘ Pavlina, **referent**, dr., conf. univ, Institutul de Fizică Aplicată, USM

Susținerea tezei va avea loc la 08 Septembrie 2023, ora 14⁰⁰ în ședința Comisiei de doctorat din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, str. Studenților 9/9, blocul de studii nr. 5, aud. 5-1 , MD-2045, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat la 07 August 2023.

Secretar științific al Comisiei de Doctorat:

BULGARU Viorica, dr., conf. univ.

Conducător științific:

STURZA Rodica, m.cor. AȘM, dr. hab., prof. univ.

Autor:

SIMINEL Nikita

CUPRINS

LISTA ABREVIERILOR.....	4
REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETARII.....	5
Actualitatea temei investigate	5
Descrierea situatiei in domeniul de cercetare si identificarea problemelor de cercetare	5
Scopul și obiectivele cercetării.....	6
Obiectivele cercetării.....	6
Ipoteza de cercetare	7
Metodologia cercetarii stiintifice.....	7
Noutatea si originalitatea stiintifica.....	7
Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere	8
Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale	8
Publicatii la tema tezei	8
Volumul și structura lucrării.....	8
CONTINUTUL TEZEI.....	9
Descompunerea termică a polietilenglicolului în nanocompozite	15
Simularea computațională a nanocompozitului polimer/argilă.....	17
Termodinamica intercalării	22
CONCLUZII GENERALE.....	23
RECOMANDARI.....	24
BIBLIOGRAFIE.....	25
LISTA LUCRARILOR PROPRII ALE AUTORULUI	27
ADNOTARE.....	29
ANNOTATION	30

LISTA ABREVIERILOR

MD	Dinamică moleculară
FF	Câmpul de forță
RDF	Funcția de distribuție radială
ADP	Profilul densității atomice
MSD	Deplasarea pătratică medie
TGA	Analiza termogravimetrică
dTG	Derivatele negative al curve termogravimetrice
TGMS	Analiza spectroscopică de masă termogravimetrică TGMS
XRD	Difracție cu raze X
NaMt	Na ⁺ -montmorillonită
CaMt	Ca ²⁺ -montmorillonită
CEC	Capacitate de schimb cationic
Oh	Sarcina octaedrică
Th	Sarcina tetraedrică
Oh/Th	Încărcare mixtă octaedrică și tetraedrică Oh/Th
PEG	Poli(etilenglicol) PEO Poli(oxid de etilenă)
AML	Amiloză
1W	Hidrat monostrat monostrat
2W	Hidrat bistratificat
3W	Hidrat în trei straturi
WVTR	Viteza de transmitere a vaporilor de apă
RH	Umiditatea relativă
PMF	Potențialele de forță medie

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETARII

Actualitatea temei investigate

În ultimele decenii, producția și utilizarea materialelor plastice derivate din petrol a crescut enorm, ceea ce creează probleme atât din punct de vedere ecologic, cât și din punct de vedere economic. Industria europeană a ambalajelor are o valoare de piață de aproximativ 80 miliarde EUR și crește în fiecare an [1]. Ambalarea alimentelor este un concept important pentru satisfacția consumatorului și pentru creșterea duratei de valabilitate a produselor alimentare. Introducerea de noi materiale de ambalare a alimentelor a devenit o tendință emergentă în ultimii ani, care s-ar putea datora în principal poluării mediului cauzată de ambalajele din plastic și pentru a reduce risipa alimentară. Astfel de noțiuni, precum ambalaje biodegradabile, biocompatibile, ecologice devin din ce în ce mai frecvente în literatura de specialitate referitoare la ambalaje. Reglementările stricte privind reciclarea deșeurilor și reciclabilitatea materialelor au determinat cerințe ale industriei alimentare pentru materiale de ambalare mai eficiente.

Necesitatea materialelor biodegradabile regenerabile capabile să înlocuiască materialele plastice convenționale, obținute pe bază de petrol, prezintă un domeniu de cercetare în plină dezvoltare, deoarece oferă un avantaj important pentru creșterea durabilă a industriei ambalajelor. Dintre acestea, amidonul este unul dintre cele mai promițătoare materiale biopolimerice, deoarece este regenerabil, are un preț scăzut, este complet biodegradabil și, cel mai important, este permis pentru contactul cu alimentele [2-5]. Acoperirile pe hârtie, realizate pe bază de amidon, au demonstrat o ameliorare a proprietăților de barieră, reducând rata de transmitere a vaporilor de apă (WVTR) de la 800 g/m².zi pentru hârtia netratată la 400 g/m².zi [1]. Poli(etilenglicolul) a fost utilizat ca plastifiant pentru amidon, care este cunoscut ca fiind fragil.

Argilele sunt un alt material promițător. Mineralele argiloase sunt o familie de materiale stratificate. Acestea reprezintă o clasă de materiale anizotrope, ai căror atomi intrastrat sunt fixați prin legături chimice, în timp ce atomii din straturile adiacente interacționează prin forțe fizice (Van der Waals). Argilele au o gamă largă de utilizări potențiale și actuale, datorate, în parte, capacității lor de a intercala o varietate largă de specii anorganice și organice. În comparație cu materialele de umplură tradiționale obținute pe bază de materiale compozite, aceasta oferă avantaje substanțiale în ceea ce privește creșterea aderenței. Actualmente materialele compozite pe bază de argilă au numeroase aplicații comerciale și potențiale în sectoarele de exploatare a automobilelor, îngrijirii sănătății, acoperirilor și pigmentilor, precum și în alte industrii [6]. Încorporarea nanoargilelor în matricea ambalajelor îmbunătățește proprietățile mecanice și de barieră și în același timp prelungește biodegradarea materialului de ambalare [7]. Caracteristicile mecanice, de barieră și antibacteriene ale materialelor de ambalare a alimentelor pe bază de nanoargilă pot fi ameliorate semnificativ [8].

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare

Argilele ne gonflabile sunt utilizate în tehnologiile tradiționale de acoperire a hârtiei, deoarece acestea exercită un efect nesemnificativ asupra proprietăților reologice ale straturilor formate [9]. Analiza proprietăților peliculelor de montmorilonit și amidon și a demonstrat, prin teste de migrare, că acestea pot fi utilizate în mod satisfăcător în conformitate cu reglementările europene actuale privind ambalajele biodegradabile [3]. S-a demonstrat, că prezența argilelor gonflabile în cadrul unei matrici polimerice influențează semnificativ proprietățile de barieră ale acoperirilor formulate [10]. Această abordare a fost dezvoltată în continuare de Breen et al. [1], care au identificat o combinație specială de argile, amidon și plastifiant pentru a forma un înveliș durabil. Acoperirile aplicate pe

substratul de hârtie au prezentat un WVTR remarcabil de $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ [1,5], fiind competitive cu unele dintre latexurile convenționale [11].

Tehnicile experimentale actuale dețin o performanță limitată pentru investigarea materialelor stratificate intercalate. Doar rareori se obțin cristale suficient de mari pentru determinarea structurală completă prin difracție de raze X convențională [12]. Difracția pulberilor cu raze X (PXRD) oferă unele informații cu privire la structura globală a materialului (de exemplu, distanța dintre straturi), dar, în general, structurile intercalate de argilă se caracterizează prin absența unei ordini semnificative cu rază lungă de acțiune. Aranjamentele dintre straturi (de exemplu, orientarea adsorbitului) pot fi uneori estimate din distanța dintre straturi determinată prin măsurători PXRD, dar, de obicei, acestea sunt estimări bazate pe dimensiunile moleculare presupuse ale adsorbantului [13]. De asemenea, nu este posibil să se stabilească dacă amidonul sau plastifiantul pot concura în mod eficient cu apa pentru un loc în sfera de coordonare primară a cationilor din galerie. De asemenea, este foarte dificil sau imposibil să se identifice ce proporție de amidon și de plastifiant este prezentă în galeria argilelor care se umflă [14].

Din cauza acestor limitări, a crescut interesul pentru utilizarea metodelor de calcul pentru studierea acestor solide stratificate și a intercalatelor. Rolul acestor cercetări constă în putea raționalizarea experimentelor și prezicerea proprietățile fizice și chimice ale structurilor nanocompozite formate. Dezvoltarea tehnicilor de simulare pe calculator aplicate materialelor argiloase oferă o perspectivă asupra structurii, dinamicii și reactivității sistemelor de argilă polimerică [15, 16].

Scopul și obiectivele cercetării

Scopul lucrării a constat în dezvoltarea de noi biopolimeri pe bază de argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit, polietilenglicol și amiloză; elucidarea funcțiilor argilei, plastifiantului, amidonului și apei în formarea straturilor nanocompozite cu ajutorul tehnicilor experimentale și de simulare pe calculator (dinamica moleculară); cercetarea afinității reciproce a componentelor și structurilor formate asupra proprietăților de barieră și vitezei de transfer a vaporilor de apă în vederea stabilirii domeniului de aplicare a biopolimerilor în domeniul ambalajelor ecologice.

Obiectivele cercetării

1. Influența mărimii încărcăturii stratului de argilă și a distribuției acesteia asupra dinamicii de hidratare a mineralelor de argilă smectită în vederea dezvoltării și optimizării modelor potențiale de biopolimeri pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit.
2. Investigații experimentale și computaționale ale structurii moleculare a nanocompozitelor în vederea îmbunătățirii proprietăților de barieră și mecanice ale straturilor depuse pe baza acestor materiale biodegradabile.
3. Absorbția simultană a trei adsorbanti - apă, plastifiant și amidon, determinarea afinității relative a componentelor și a modului în care aceasta este influențată de mărimea, localizarea și densitatea încărcăturii stratului și de tipul de cationi schimbabili din stratul intermediar al argilei.
4. Reducerea vitezei de transfer a vaporilor de apă prin spațiul interstrat în vederea creării barierei pentru diminuarea penetrării vaporilor de apă prin materialele de ambalaj destinate produselor alimentare uscate.

Ipoteza de cercetare

Ambalajele pentru alimente uscate realizate din nanocompozite pe bază de argile Na⁺- și Ca²⁺-montmorillonit, polietilenglicol și amiloză, utilizate drept acoperiri de barieră, ar contribui la reducerea permeabilității oxigenului și umidității, majorând astfel termenul de păstrare pe raft a produselor și ar diminua impactul asupra mediului prin substituirea materialelor de ambalaje derivate din petrol.

Metodologia cercetării științifice

Suportul teoretic al tezei a fost realizat în baza analizei pentru literatura de specialitate accesată din bibliotecile electronice ale Universității Tehnice a Moldovei, precum și prin accesarea online a revistelor științifice și a articolelor cu acces liber.

În vederea realizării obiectivelor tezei de doctorat au fost utilizate următoarele metode de cercetare:

- Metoda dinamicii moleculare (MD). Această tehnică a fost aplicată pentru a calcula proprietățile de echilibru și transport ale sistemelor multicomponente prin utilizarea legilor mecanicii clasice și cuantice, cu integrarea acestor efecte.
- Metoda simulării tridimensionale Ewald, aplicată pentru calcularea interacțiunilor Van-deer-Waals și rezolvarea problemei convergenței lente.
- Software DL_POLY, pentru simulările MD ale macromoleculelor, polimerilor, sistemelor ionice și soluțiilor pe un computer paralel cu memorie distribuită.
- Modelul CLAYFF, care a fost aplicat pentru a simula parametrii cristalografici realiști ai mineralelor argiloase.
- Metoda difracției cu raze X, aplicată pentru studiul comportamentului de gonflare asociat al nanocompozitelor polimer/argilă.
- Analiza termogravimetrică (TGA), care a fost utilizată pentru cercetarea distribuției apei și materialelor organice în probele compozite polimer/argilă.
- Spectrometria de masă cu termogravimetrie (TGMS), care a fost aplicată pentru determinarea compoziției elementare a probelor examinate.

Noutatea și originalitatea științifică

- Teza de doctorat se axează pe dezvoltarea de modele potențiale pentru simularea pe calculator a nanocompozitelor polimer-argilă, care este o zonă de cercetare relativ nouă și promițătoare.
- Studiul explorează efectul diferitelor parametri, inclusiv concentrația de argilă, matricea polimerică și condițiile de prelucrare asupra proprietăților nanocompozitelor, ceea ce oferă informații valoroase despre comportamentul acestor materiale.
- Teza investighează aplicarea nanocompozite drept acoperiri de barieră pentru aplicații de ambalaje alimentare, care este o zonă de cercetare relativ nouă și emergentă, cu perspectivă de a îmbunătăți semnificativ durata de raft a produselor ambalate și de a reduce risipa alimentară.
- Lucrarea utilizează o combinație de metode teoretice și experimentale, care prezintă o abordare inovatoare și permite o înțelegere mai cuprinzătoare a comportamentului nanocompozitelor polimer-argilă.
- Rezultatele cercetării demonstrează eficacitatea acestor nanocompozite utilizate drept acoperiri de barieră pentru materiale de ambalare, cum ar fi reducerea permeabilității

oxigenului și umidității, ceea ce reprezintă o contribuție semnificativă pentru domeniul ambalajelor alimentare.

- În ansamblu, teza oferă o înțelegere cuprinzătoare a comportamentului nanocompozitelor biopolimer-argilă și a potențialelor lor aplicații drept acoperiri de barieră, ceea ce preconizează atât implicații semnificative pentru industria ambalajelor alimentare, cât și pentru domeniile știința materialelor și fizica polimerilor.

Problema științifică rezolvată constă în dezvoltarea și optimizarea modelelor de biopolimeri pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ și Ca^{2+} -montmorillonit, descrierea comportamentului de umflare, afinitatea apei și biopolimerului pentru diferiți cationi; reducerea permeabilității și îmbunătățirea proprietăților de barieră ale acoperirilor formulate pe bază de aceste bio-compozite.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Modelele au fost adaptate pentru a simula sistemele terțiare argilă-PEG-biopolimer-apă cu o cantitate optimă de materiale.
2. Efectul dezordinii rotaționale asupra parametrilor energetici și structurali ai argilei.
3. Efectul substituției izomorfe din Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit asupra dinamicii de absorbție și distribuție a moleculelor de apă și polimer intercalate.
4. Efectul cationilor schimbabili și al substituției izomorfe asupra formării nanocompozitelor argilă-biopolimer.
5. Distribuția biopolimerilor în nanocompozite, influența suprafeței minerale și a structurii argilei asupra interfeței polimer-argilă.
6. Formarea structurilor de barieră și reducerea permeabilității gazelor și vaporilor.
7. Afinitatea argilelor față de biopolimeri în funcție de structura și sarcina de strat.
8. Structura și proprietățile de barieră ale nanocompozitelor în funcție de masa moleculară și natura biopolimerului.

Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale

Principalele rezultate ale tezei de doctorat au fost prezentate la 12 conferințe naționale și internaționale:

Conferința internațională „MTFP”, Chisinau (2022); Simpozion Internațional “European Kesterite Hybrid Workshop”, Copenhagen, Denmark (2022); Conferința internațională “Materials Science and Condensed Matter Physics”, Chisinau (2018); Conferința Internațională “Clay Science and Technology Euroclay”, Edinburgh (2018); Simpozion “CCP5 Annual Meeting”, Edgmond (2017); Conferința Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor (2020, 2022); Conferința Internațională “Nanotechnologies and Biomedical Engineering” (2021, 2023); Conferința internațională “TIM”, Timisoara (2021, 2022), Romania; The XXV International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (2021), Almaty, Republic of Kazakhstan.

Publicații la tema tezei

Rezultatele principale ale cercetării au fost publicate în 12 lucrări științifice, dintre care 3 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 7 articole și teze în lucrările unor conferințe naționale și internaționale, a căror listă completă este prezentată la sfârșitul acestui Rezumat și în Anexa I a tezei.

Volumul și structura lucrării

Teza este constituită din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 166 titluri, 110 pagini de text de bază, 71 figuri și 7 tabele.

Cuvinte-cheie: *montmorillonit, biopolimeri, polyetilenglycol (PEG), amiloză, nanocompozite, ambalaje biodegradabile.*

CONȚINUTUL TEZEI

În **primul capitol** - *Clay Minerals and Clay-based Composites* este prezentată o trecere în revistă cuprinzătoare a materialelor minerale argiloase. O atenție deosebită a fost acordată particularităților structurale ale acestor minerale care influențează starea de încărcare a straturilor de argilă. Au fost elucidate condițiile de neutralitatea electrică, inclusiv prezența locurilor libere în straturile tetraedrice sau octaedrice, precum și în structurile intercalate (smectită și mica). Au fost analizate tipurile de izoterme specifice a proceselor de umflare și interacțiunile argilă-polimer, precum și metodele de preparare și proprietățile caracteristice ale nanocompozitelor polimer/argilă.

Al doilea capitol - *Analysis methods and computational models* include descrierea detaliată a tehnicilor de simulare a dinamicii moleculare (MD) utilizate, împreună cu o trecere în revistă cuprinzătoare a diferitelor modele potențiale ale sistemelor apă, polimer, argilă cu rezoluție atomistică. Metoda dinamicii moleculare (MD) a fost aplicată pentru a calcula proprietățile de echilibru și transport ale sistemelor multicomponente prin utilizarea legilor mecanicii clasice și cuantice, cu integrarea acestor efecte. Metoda simulării tridimensionale Ewald a fost selectată pentru calcularea interacțiunilor Van-deer-Waals și rezolvarea problemei convergenței lente. Pentru simularea parametrilor cristalografici realiști ai mineralelor argiloase a fost aplicat modelul CLAYFF. Simulările dinamicii moleculare ale macromoleculilor, polimerilor, sistemelor ionice și soluțiilor au fost realizate cu ajutorul software DL_POLY, pe un computer paralel cu memorie distribuită. Sunt prezentate metodele utilizate pentru caracterizarea experimentală a nanocompozitelor polimer/argilă: metoda difracției cu raze X, aplicată pentru studiul comportamentului de gonflare asociat al nanocompozitelor polimer/argilă; analiza termogravimetrică (TGA), care a fost utilizată pentru cercetarea distribuției apei și materialelor organice în probele compozite polimer/argilă și spectrometria de masă cu termogravimetrie (TGMS), aplicată pentru determinarea compoziției elementare a probelor examinate.

Cel de-al **treilea capitol** - *Hydration of Clay Layers* prezintă rezultatele unei serii de simulări privind comportamentul de gonflare al mineralelor de argilă. În mod specific, se investighează influența mărimii încărcăturii stratului de argilă și a distribuției acesteia asupra dinamicii de hidratare a mineralelor de argilă smectită și se prezintă performanțele protocoalelor de simulare. Figura 1(a) prezintă rezultatele seriei actuale de simulări pentru hidratarea NaMt. Distanța bazală calculată a argilei este reprezentată grafic în funcție de conținutul de apă, împreună cu datele experimentale. Rezultatele sunt în foarte bună concordanță, atât din punct de vedere calitativ, cât și cantitativ, și indică faptul că gonflarea straturilor de argilă are loc într-o manieră etapizată, cu formarea de platouri în jurul unor conținuturi de apă de 0,1 și 0,2 gH₂O/g_{clay}.

Pentru CaMt, comparația cu curbele experimentale de gonflare este dificilă din cauza lipsei de date privind comportamentul de gonflare în funcție de conținutul de apă interstrat raportat. Prin urmare, datele noastre simulate pentru spațierea bazală a CaMt sunt prezentate în figura 1(b) împreună cu rezultatele recente obținute din simularea MD [17]. Axele din inset arată comportamentul experimental de gonflare a CaMt cu sarcină predominant octaedrică [18] în funcție de umiditatea relativă (RH).

În mod analog cu simulările NaMt, CaMt demonstrează o creștere neliniară a distanței d cu creșterea conținutului de apă, deși aceasta relevă doar un singur platou la aproximativ 0,15 gH₂O/g_{clay}. Discrepanțele dintre comportamentele de expansiune ale NaMt și CaMt la hidratare au fost observate anterior prin multiple studii experimentale [18, 19] și teoretice [18]. Această bună concordanță cu

rezultatele experimentale și cu simulările anterioare a asigurat caracterul adecvat al modelului potențial dezvoltat.

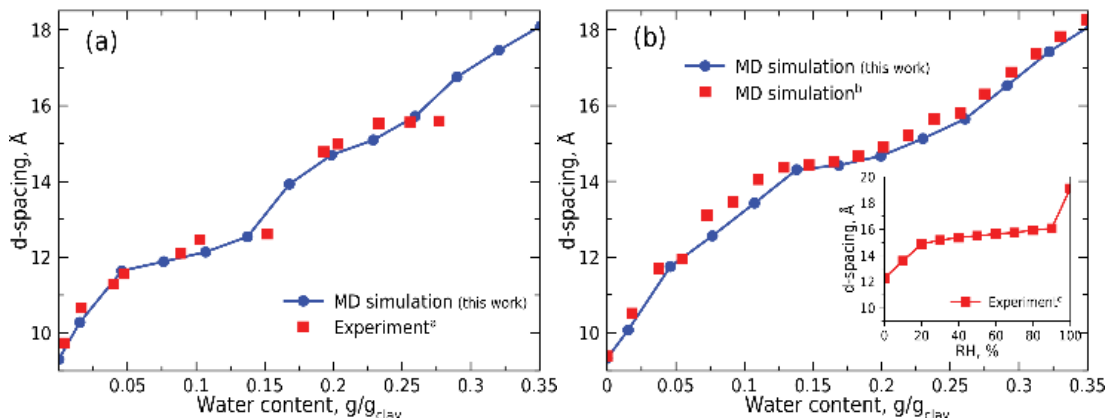


Figura 1. Distanța bazală simulată și experimentală a (a) NaMt și (b) CaMt cu sarcină octaedrică în funcție de creșterea conținutului de apă.

În figura 2 sunt prezentate șase curbe de gonflare simulate pentru modelele NaMt și CaMt cu o gamă de sarcini de strat. Comportamentul general de gonflare în trepte al NaMt sugerează potențialul de formare a unui hidrat monostratificat bine definit (1W) cu straturi intermediare parțial și complet umplute, a unui hidrat bistratificat (2W) și a unui hidrat cu trei straturi. Valorile observate ale distanțelor bazale de 9,3-9,7 Å pentru stratul intermediar anhidru, 12,15-12,27 Å pentru hidratul monostratificat și 14,55-14,92 Å pentru hidratul bistratificat sunt în foarte bună concordanță cu valorile raportate din observațiile experimentale. Tendințele distanței bazale pentru NaMt cu locațiile și mărimile de sarcină selectate sunt practic identice (Figura 2a).

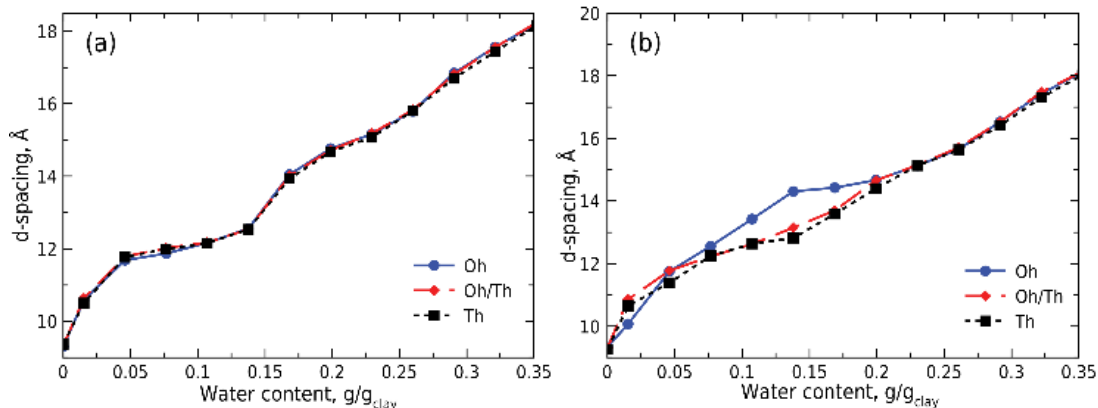


Figura 2. Curbele de gonflare simulate ale (a) NaMt și (b) CaMt în funcție de conținutul de apă și de poziția încărcăturii de argilă. Simulările MD au fost efectuate la 300 K și 1 atm

Spațierea d a argilei cu sarcină tetraedrică (Th) este mai mică decât cea a argilei cu sarcină octaedrică (Oh) cu doar 0,1 Å la hidrat monocapa și cu 0,3 Å la conținutul de apă al hidratului bistrat. Acest lucru indică faptul că nici magnitudinea încărcăturii stratului de argilă, nici localizarea acesteia nu par să aibă o influență semnificativă asupra comportamentului de gonflare a argilei montmorilonite Na^+ . Suprafața siloxanică a smectitelor este predominant hidrofobă, în special în locurile în care nu au avut loc substituții izomorfe în foaia octaedrică sau tetraedrică [1]. Prin urmare, mecanismul principal prin care montmoriloniții adsorb apa este prin hidratarea cationilor schimbabili.

Deoarece razele ionice ale cationilor Na^+ și Ca^{2+} sunt similare ($\sim 1,15$ Å [20]), spațiile bazale simulate ale NaMt și CaMt deshidratate sunt, de asemenea, foarte similare (Figura 3b) și egale cu $9,3 \pm 0,05$ Å pentru toate tipurile de argilă studiate. Cu toate acestea, din punct de vedere experimental,

este foarte dificil să se obțină CaMt complet uscată la temperatura camerei din cauza entalpiei de hidratare ridicată a cationului divalent ($1577 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru Ca^{2+} și $406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru Na^+ [20]). În condiții normale, stratul intermediar al CaMt cu sarcină octaedrică conține două straturi de apă [1], ceea ce este în concordanță cu comportamentul de gonflare simulat al acestui mineral. Nu există un platou stabil care să corespundă unui hidrat monostrat pe curbele de gonflare ale CaMt cu încărcătură octaedrică (figura 3b); gonflarea până la hidratul bistrat cu distanța bazală de $14,5 \text{ \AA}$ are loc la $\sim 0,12 \text{ gH}_2\text{O/gclay}$, mult mai mică decât cea pentru NaMt. Cel mai clar, această diferență este legată de energiile de hidratare ale cationilor schimbabili.

La introducerea încărcăturii tetraedrice în sistemele CaMt, distanța bazală se reduce până la $12,5 \text{ \AA}$, ceea ce corespunde unui hidrat monostrat. Energia de hidratare ridicată a calciului divalent are ca rezultat o interacțiune puternică cu situsurile de substituție din foaia tetraedrică din apropierea suprafeței argilei, rupând învelișul de hidratare al cationului și limitând distanța bazală.

Din simulările MD se poate observa în mod clar că, în cazul în care apare un deficit de sarcină în foaia tetraedrică, adsorbția cationilor este favorizată în apropierea foii tetraedrice și, probabil, a situsurilor de substituție izomorfă. Pe de altă parte, hidratul bistratificat este caracterizat de patru straturi de hidrogeni de apă situate la $1,7 \text{ \AA}$ și $2,4 \text{ \AA}$ de ambele suprafețe bazale. Ca și în cazul hidratului monostrat, unii atomi de hidrogen sunt orientați spre suprafața bazală, dar, datorită spațiului mai mare disponibil și a hidratării complete a cationului, orientările momentului dipolar al apei sunt mai diverse.

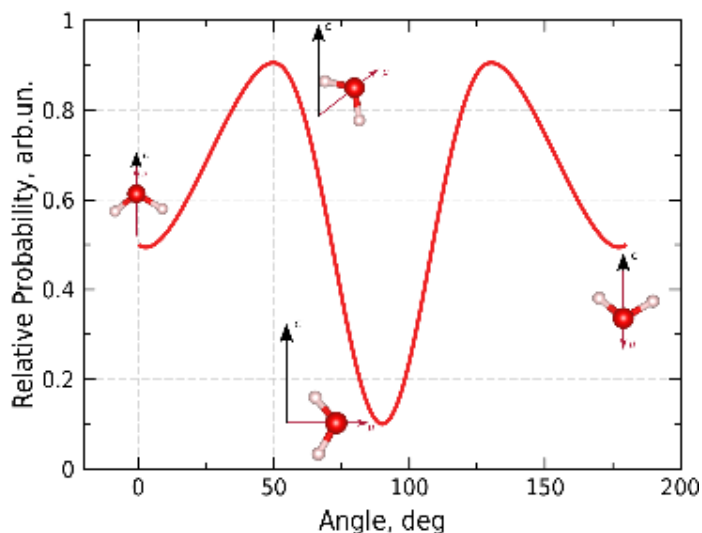


Figura 3. Distribuția dipolului de apă în stratul intermediar al hidratului bi-strat

Pentru a cuantifica acest lucru, în figura 3 este prezentată distribuția momentelor dipolare ale moleculelor de apă care formează învelișul de hidratare al fiecărui cation în funcție de unghiul dintre vectorul momentului dipolar și axa c. Unghiul este în raport cu vectorul axei c, perpendicular pe stratul de argilă. Orientările apei în care una dintre legăturile OH - este îndreptată spre suprafața argilei, cealaltă fiind aproape paralelă cu aceasta au fost cele mai frecvente. Acestea sunt urmate de configurația în care ambii atomi de hidrogen sunt orientați spre suprafața bazală a argilei. O investigație prin spectroscopie NMR asupra dinamicii apei la interfața smectit/apă a sugerat orientări similare ale apei în hidratații bistratificate [21].

Dinamica speciilor din interstrat a fost analizată prin suprapunerea hărților de traiectorie de 500 ps ale NaMt și CaMt cu diferite conținuturi de apă în interstrat și prezentate în figura 4. Acestea ilustrează atât mobilitatea, cât și hidratarea cationilor interschimbabili și a apei din stratul intermediar. Se poate observa că traiectoriile suprapuse ale Ca^{2+} și ale moleculelor de apă coordonate care le însoțesc sunt mult mai dense decât în cazul Na^+ .

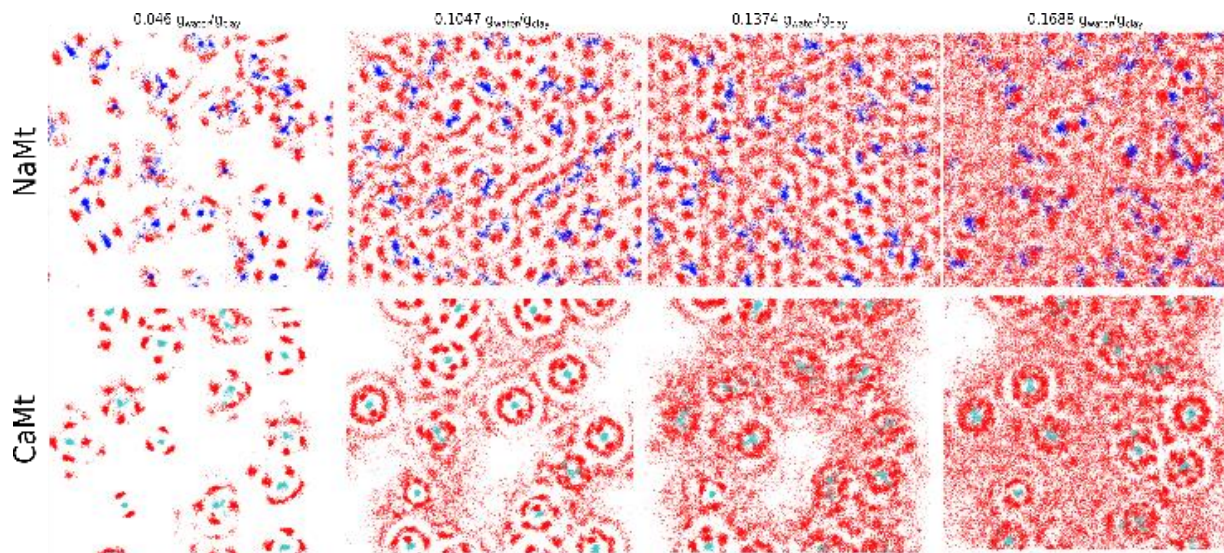


Figura 4. Instantanee finale suprapuse de 500 ps din simulările MD la 300 K și 1 atm ale NaMt și CaMt încărcate octaedric
Culorile: Na⁺ albastru, Ca²⁺ albastru deschis, H₂O - roșu.

Modelele obținute indică în mod clar că adsorbția apei de către argilele montmorilonitice are loc în două etape. În primul rând, are loc solvatarea cationilor interschimbabili fie cu trei (în cazul cationilor monovalenți Na⁺), fie cu mai multe molecule de apă (în cazul cationilor divalenți Ca²⁺) (figura 5, 0,046 g_{H2O}/g_{clay}). În acest stadiu, apa este localizată predominant în jurul cationilor sau în apropierea situsurilor de substituție care reprezintă focarul sarcinii negative nete a straturilor de argilă. În al doilea rând, pe măsură ce cantitatea de apă din stratul intermediar crește, se formează învelișuri de hidratare completă în jurul cationilor. Cationii de sodiu monovalenți dezvoltă un complex de solvatare octaedric, în timp ce calciul divalent formează un al doilea înveliș de solvatare (figura 5, 0,1047 g_{H2O}/g_{clay}). Deoarece acest proces de hidratare depinde doar de capacitatea de hidratare a cationilor schimbabili, nu este necesară formarea unor monostraturi complete de apă, după cum indică regiunea "neocupată" dintre cationii Ca²⁺ hidratați.

Entalpia de hidratare mai negativă a Ca²⁺ produce o sferă de coordonare a apei în jurul acesteia care este mult mai stabilă decât cea a Na⁺. Din această cauză, mobilitatea Ca²⁺ este limitată, spre deosebire de cationii Na⁺, care rămân mobili, chiar și la conținuturi scăzute de apă. Difuzarea Ca²⁺ este inhibată și mai mult de o a doua coajă de apă de coordonare, care poate fi completă sau poate împărți unele părți cu cele ale cationilor vecini. Valorile coeficienților de difuzie obținute pentru apă și cationi schimbabili în Mt sunt rezumate în tabelul 1.

Tabelul 1. Coeficienții de difuzie ai cationilor și apei (OW) (10⁻¹⁰ m²s⁻¹) din simulările MD și experimentale

	D _{ow} (NaMt)	D _{ow} (CaMt)	D _{Na+}	D _{Ca2+}
1W	2,4-2,8 (1-3)	1,7-4,2	0,2-1,6 (0.1)	0,02-0,03 (0,06)
2W	7,5-9,7 (5-10)	3,5-6,7	0,9-2,9 (1)	0,02-0,5
3W	13,9-15,4	7,6-9,5	2,6-5,2 (2)	0,2-1,2

Valorile experimentale sunt prezentate între paranteze [22]

Astfel, simularea a reușit să reproducă comportamentul apei din interstrat. Efectele de polarizare sunt datorate cationului, fiind extrem de sensibile la natura acestuia. De asemenea, experimentul a dedus un coeficient DCa extrem de redus pentru CaMt încărcat octaedric la 1W hidrat. Acest lucru se datorează izolării cationului Ca^{2+} în cavitatea ditrigonală a suprafeței argilei. Cu toate acestea, la introducerea a $-0,3 \text{ e} \cdot \text{uc}^{-1}$ de sarcină tetraedrică în modelul de argilă, cationii se rearanjează în două straturi distincte care fixează un singur strat de apă. Acest lucru conduce la reducerea semnificativă a distanței bazale a argilei, forța motrice a acestui proces fiind interacțiunea dintre cationul schimbător și situsurile încărcate din stratul tetraedric de argilă.

Cel de-al patrulea capitol - *Adsorption of Polyethylene glycol onto Montmorillonite*, combină investigațiile experimentale și computaționale ale nanocompozitelor polietilenglicol/argilă. Este explorat comportamentul de gonflare a mineralelor de argilă selectate în prezența plastifiantului și afinitatea relativă a apei și a polimerului pentru diferiți cationi de schimb.

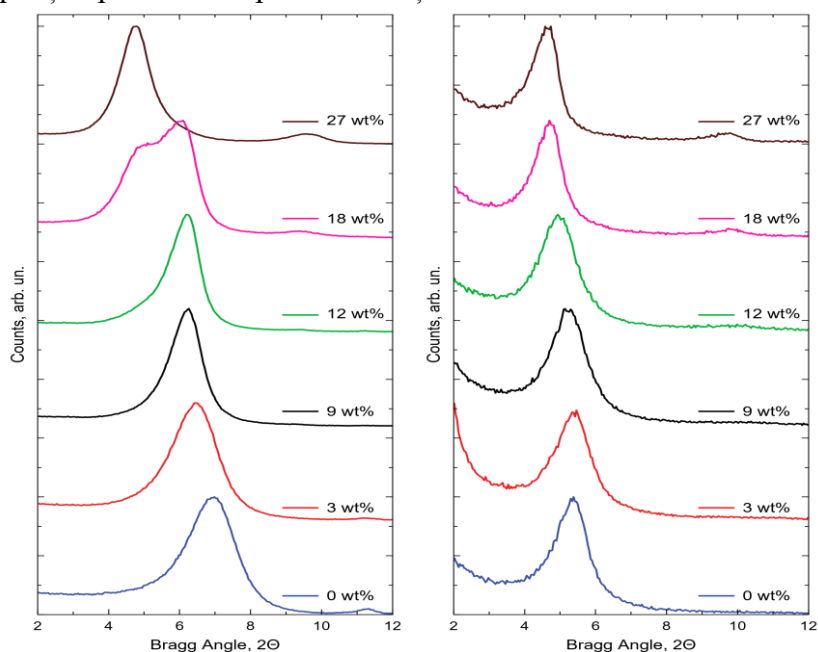


Figura 5. Diagramele XRD ale PEG/Mt cu 0-27% în masa de PEG200 pentru a) Na^+ -cloisită și b) Ca^{2+} -cloisită.

Modelele XRD pentru PEG/NaMt și PEG/CaMt cu o gamă de încărcări de PEG200 sunt prezentate în figura 5. Profilurile de difracție obținute sunt în foarte bună concordanță cu numeroasele cercetări anterioare privind intercalarea PEG în NaMt [13, 17, 18]. Deplasarea pozițiilor vârfurilor XRD pentru argila cu Na^+ (Figura 5(a)) indică prezența structurilor intercalate pentru întreaga gamă de încărcări cu PEG.

Chiar și o cantitate foarte mică de PEG200 (3 % în masa) forțează straturile de argilă să se extindă de la 12,7 Å la 13,6 Å ($6,98^\circ 2\theta$ și, respectiv, $6,46^\circ 2\theta$) (Figura 6).

Acest lucru continuă cu încărcături mai mari de PEG, care umple treptat stratul intermediar până când se formează aparent un monostrat complet de PEG200 în stratul intermediar la 12 wt% ($6,22^\circ 2\theta$) cu o distanță d de $\sim 14,4$ Å (Figura 7(a)). Încărcarea suplimentară de PEG200 (18 % în masa) are ca rezultat formarea a două structuri coexistente - monostrat (14,4 Å) și bistrat (16,7 Å), care sunt evidente din cele două vârfuri din urma XRD la $6,1^\circ 2\theta$ și, respectiv, $5,1^\circ 2\theta$. Structura polimerică bistratificată este complet formată atunci când încărcătura de PEG200 atinge 27 % în masa, după cum reiese din distribuția îngustă a spațiilor d și din intensitatea ridicată a vârfului XRD, care corespunde unei distanțe d de 18,5 Å.

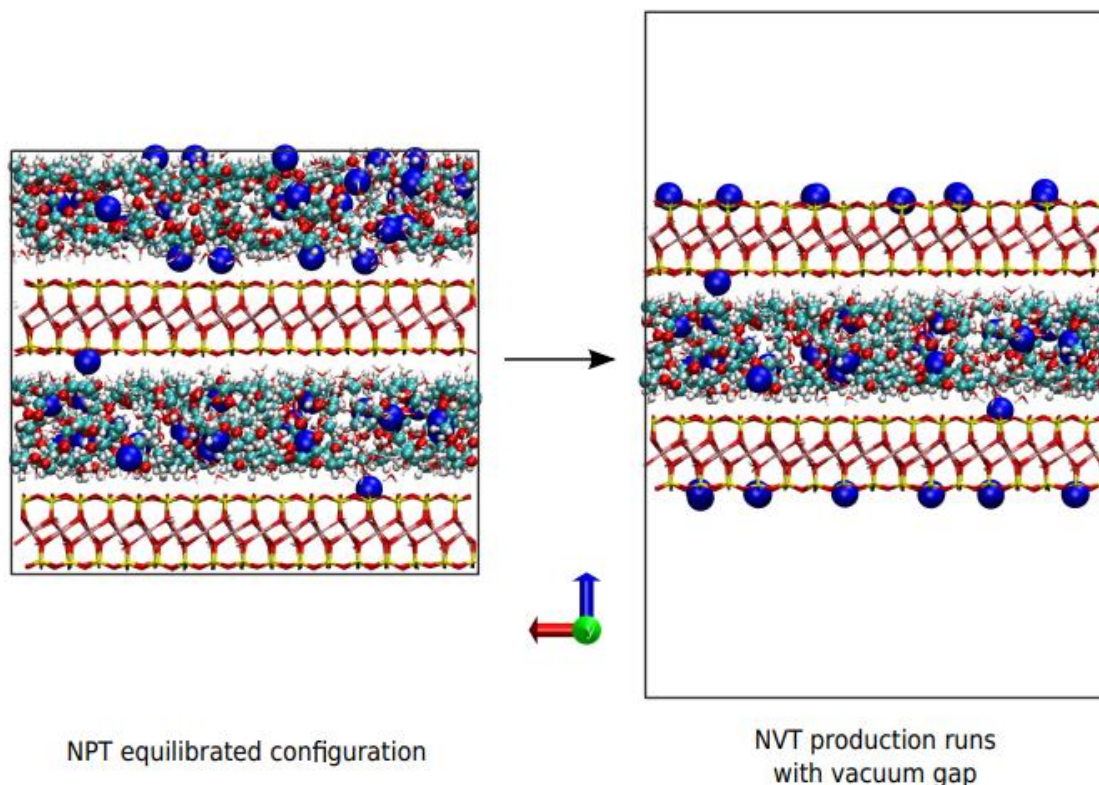


Figura 6. Fluxul de simulare al sistemelor PEG200/Mt intercalate. Celula NaMt care conține 34 de molecule PEG200 (0,28 gPEG/g argilă) și 180 molecule H₂O sunt prezentate moleculele din fiecare strat intermediar.

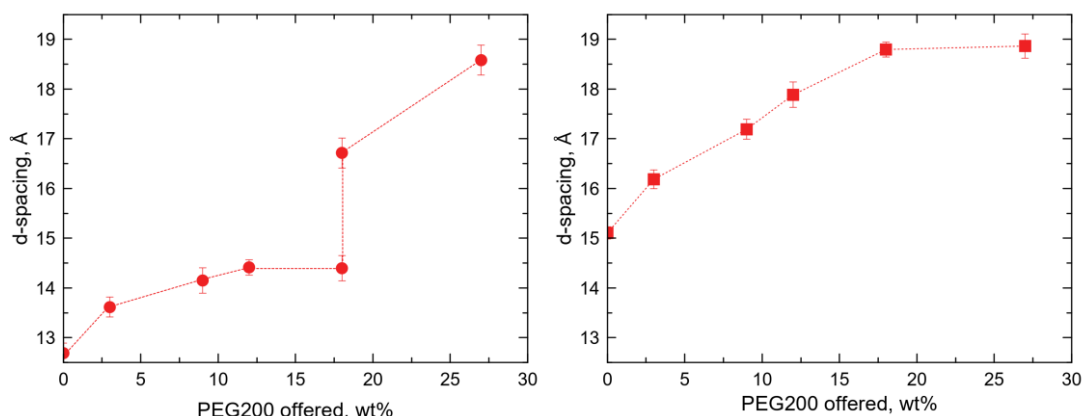


Figura 7. Rezumatul spațierii d observate în traseele XRD ale PEG200/Mt pentru a) Na⁺-cloisită și b) Ca²⁺-cloisită.

Urmele XRD sugerează un comportament complet diferit pentru argila schimbată cu Ca²⁺ în urma intercalării de PEG200 (Figura 1(b)). Vârful XRD pentru proba cu 0 % în masa de PEG200 este localizat la 5,68° 2θ, ceea ce corespunde unei distanțe d de 15,1 Å (Figura 2(b)). În acest punct, doar apa și cationii Ca²⁺ hidratați sunt prezenți în stratul intermediar. Spațierea d calculată este în concordanță cu cea a sistemelor argilă și apă simulate, unde s-a concluzionat că CaMt formează întotdeauna un strat intermediar de hidrați bistrat în condiții ambiante, datorită capacității ridicate de hidratare a cationului bivalent de schimb. La introducerea PEG200 în acest sistem, spațierea d a PEG/CaMt crește aproape liniar până când atinge o spațiere de 18,8 Å la 18 % în masa. Apoi se stabilizează, arătând probabil limita capacității de intercalare a Ca²⁺-cloisitei la temperatura camerei și la presiune normală.

Descompunerea termică a polietilenglicolului în nanocompozite

Stabilitatea termică a probelor formulate a fost investigată cu ajutorul tehnicii TGA. Termogramele (TG) și derivatele negative corespunzătoare (dTG) pentru nanocompozitele PEG/Mt sunt prezentate în figurile 7 și 8 și au fost utilizate pentru a cuantifica cantitatea de PEG intercalat și de apă prezentă în nanocompozite. Descompunerea termică a nanocompozitelor PEG/Mt se desfășoară ca un proces în mai multe etape, (i) pierderea de masă datorată eliberării apei la o temperatură mai mică de 225°C; (ii) descompunerea polimerului la 250-400°C, formând monomeri, oligomeri mici și alți produse de descompunere [13]; (iii) dehidroxilarea stratului de Mt la ~ 700°C. Aceste trei procese sunt intrinseci atât pentru montmorilonitele schimbate cu Na⁺, cât și pentru cele schimbate cu Ca²⁺, după cum reiese din curbele TG prezentate în figurile 7(a) și, respectiv, 7(b).

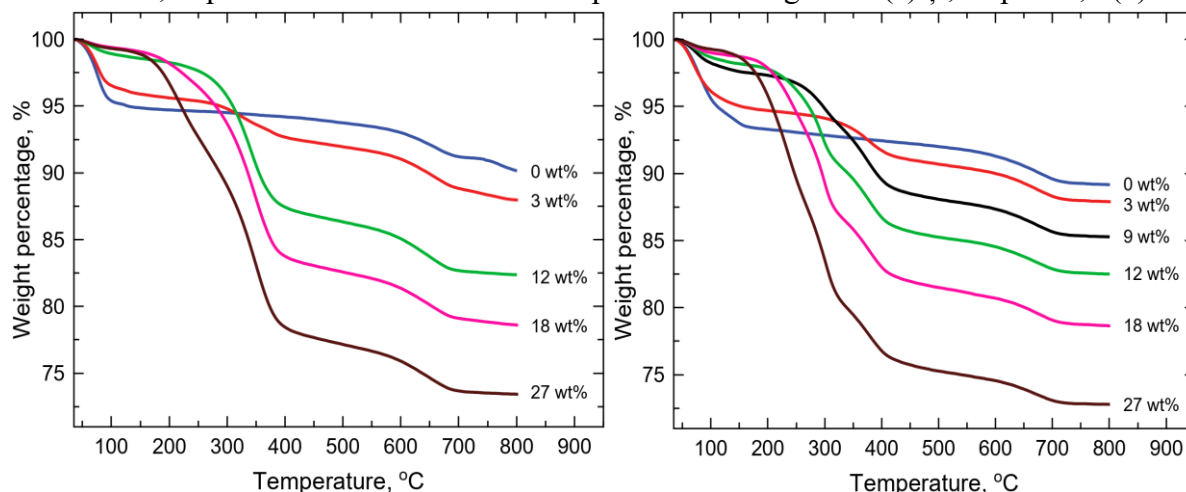


Figura 7. Termograme de PEG200/Mt cu diferite procente în masa de PEG200 pentru a) Na⁺-cloisită și b) Ca²⁺-cloisită.

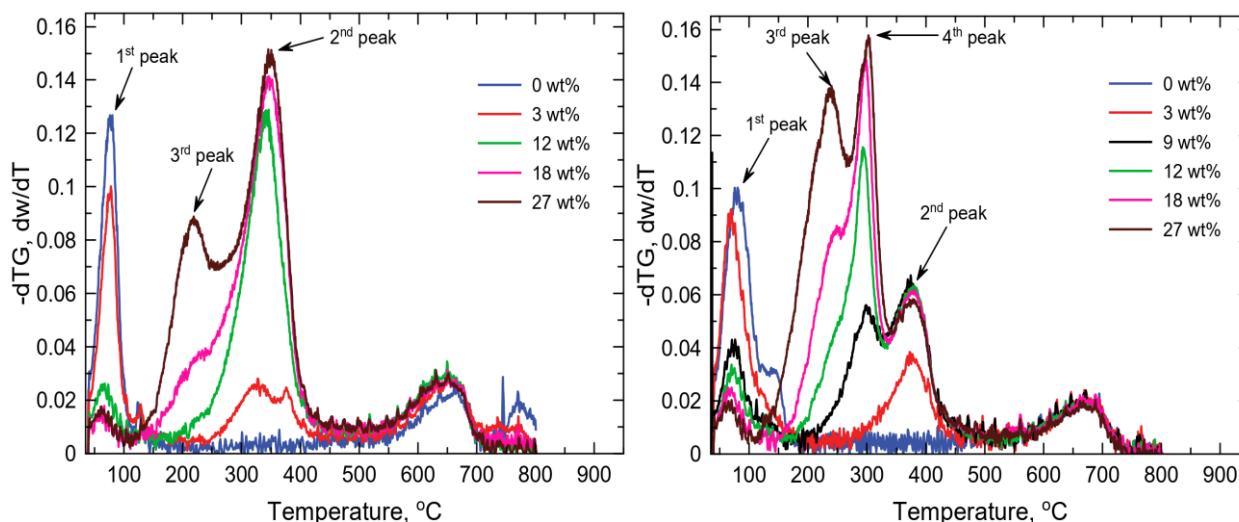


Figura 8. Derivate negative TGA ale PEG200/Mt cu diferite procente în masa de PEG200 pentru a) Na⁺-cloisită și b) Ca²⁺-cloisită.

Prima pierdere majoră de masă are loc între 35 și 150°C. Vârful dTG reciproc, notat ca fiind primul vârf în figurile 8(a) și 8(b), corespunde eliminării apei din probe. Cantitatea de apă eliberată scade pe măsură ce concentrația de PEG crește de la 0 la 27 % în masa (Figura 8(a) și 8(b)). Acest lucru indică faptul că fie o parte din apa prezentă în argilă este înlocuită de PEG200 [17], fie că se creează agregate de apă mai compacte care rămân pe loc până la ~ 150°C [18]. Un umăr la ~ 140°C

în curba dTG a Ca²⁺-cloisitei pure (Figura 8(b)) se datorează descompunerii învelișurilor de hidratare relativ puternice de Ca²⁺ [13].

Adăugarea a doar 3 % în masa de PEG200 la ambele argile relevă un al 2-lea vârf de pierdere de masa între 300°C și 400°C (Figura 8). Intensitatea acestui vârf crește pe măsură ce crește cantitatea de PEG din nanocompozit - semnificativ, de până la 7 ori pentru NaMt, dar într-o măsură mult mai mică pentru CaMt (până la 1,5 ori). Curbele de pierdere în masa asociate celui de-al doilea vârf dTG (figura 8) se corelează în mod clar cu formele și progresia curbelor de gonflare XRD corespunzătoare (figura 6). În special, curbele de pierdere în masa ale nanocompozitelor PEG/NaMt se stabilizează între 12 și 18 % în masa de conținut de PEG200, ceea ce corespunde unei organizări a polimerului monostrat în cadrul stratului intermediar. Creșterea în continuare a conținutului de PEG duce la o creștere semnificativă a pierderii de masa asociate. Pe de altă parte, pierderea de masa corespunzătoare a nanocompozitelor pe bază de CaMt atinge un platou la un conținut mai mic de PEG200, ceea ce corespunde formării unui bistrat de PEG200 în stratul intermediar. Similar curbei de gonflare, o creștere suplimentară a conținutului de PEG200 nu influențează pierderea de masa observată.

Cel de-al treilea vârf (Fig. 8(a)) devine considerabil la conținuturi de PEG200 de 18 % în masa pentru NaMt și 12 % în masa pentru CaMt. Aceste încărcări corespund formării structurii interstrat bistratificate pentru argilele din ambele forme schimbate (figura 6(a)). Pierderile de masa la aceste temperaturi corespunzătoare sunt aproape liniare, în special la un conținut ridicat de PEG. O explicație a celui de-al 3-lea vârf de pierdere în masa ar putea fi PEG-ul neintercalat complet, în care doar câteva segmente de lanț polimeric sunt ocolite de galerie și cea mai mare parte a fiecărei molecule rămâne în soluție [16].

Cantitățile de apă și PEG200 pentru toate probele studiate, calculate pe baza curbelor TG și a analizei TGMS, sunt prezentate în tabelul 2. Aici au fost luate în considerare doar vârfurile 1, 2 și 3 de pierdere de masa (Fig. 8).

Tabelul 2. Cantități de PEG și apă adsorbite din soluția de apă pe NaMt și CaMt, determinate prin termogravimetrie.

PEG200 offered (wt%)	NaMt		CaMt	
	H ₂ O amount (%)	PEG amount (%)	H ₂ O amount (%)	PEG amount (%)
0	5,0	-	7,3	-
3	4,1	3,8	5,4	2,7
12	1,2	10,2	2,2	9,1
18	0,5	17,3	1,5	15,8
27	0,4	23,6	1,1	21,0

Este important faptul că aceste valori nu se referă exclusiv la mediile intercalate, deoarece nu există o modalitate directă de a distinge configurațiile de adsorbție intercalate de cele supranatante. CaMt a reținut o cantitate mai mare de apă pentru toate probele studiate, așa cum era de așteptat în urma analizei de hidratare. De exemplu, NaMt pur și CaMt conțineau 5,0% și, respectiv, 7,3% de apă. NaMt, pe de altă parte, a adsorbit cantități mai mari de polimer, dând încărcături de PEG adsorbit foarte apropiate de procente de polimer oferit. Pe măsură ce conținutul de PEG din nanocompozit a crescut, cantitatea de apă a scăzut pentru ambele forme de argilă schimbată. Acest lucru sugerează că PEG se intercalează prin înlocuirea moleculelor de apă libere din galerie, precum și a unei părți din apa care este coordonată direct cu cationii schimbabili.

Simularea computațională a nanocompozitului polimer/argilă

Figura 9 prezintă rezultatele unei serii de simulări pentru intercalarea PEG200 în montmorilonitul schimbat cu cationi Na^+ și Ca^{2+} . Spațiul bazal calculat al complexului de argilă este reprezentat grafic în funcție de conținutul de polimer, împreună cu datele experimentale prezentate anterior în acest capitol. Cantitățile variabile de apă atent selecționate în stratul intermediar s-au bazat pe datele experimentale obținute din calculele TGA și TGMS (Tabelul 2).

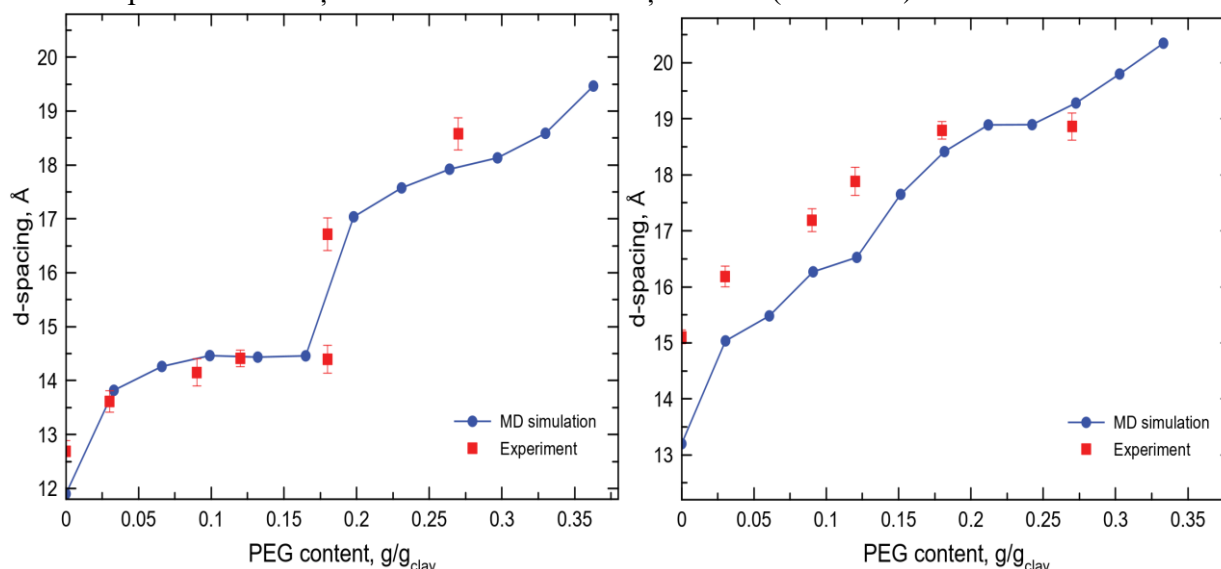


Figura 9. Distanța bazală simulată și experimentală a NaMt (a) și CaMt (b) în funcție de creșterea conținutului de poli(etilenglicol) (PEG200) în stratul intermediar. Cantitatea de apă din stratul intermediar a fost selectată în conformitate cu rezultatele experimentale prezentate în tabelul 2.

Simulările prezic corect un comportament de gonflare în trepte pentru NaMt. Se observă două platouri în jurul unor conținuturi de PEG200 de 0,10 și 0,25 $\text{g}_{\text{PEG200}}/\text{g}_{\text{clay}}$ (Fig. 9(a)), ceea ce susține organizarea polimerului interstrat în două straturi extinse, paralele cu suprafețele argilei - monostrat și bistrat. Mai important este faptul că, pentru prima dată, am obținut din simulare spații bazale realiste pentru aceste două aranjamente de polimeri. Primul platou de pe curba de gonflare corespunde unei organizări monostrat a polimerului cu o spațiere d de 14,5 Å. Aceasta este o potrivire excelentă cu observațiile experimentale prezentate în secțiunea anterioară, precum și cu investigațiile experimentale anterioare [9, 13, 16]. Spațierea simulată care corespunde structurii bicamerale a polimerului este cu aproximativ 0,5 Å mai mică decât cea obținută experimental.

La fel ca în cazul procesului de hidratare a argilei, cationul interschimbabil afectează în mod semnificativ intercalarea PEG-ului (Fig. 9(b)). CaMt prezintă o creștere aproape liniară a distanței d odată cu absorbția de PEG200 până la atingerea unui platou la aproximativ 0,2-0,25 $\text{g}_{\text{PEG200}}/\text{g}_{\text{clay}}$ cu o distanță de 18,8 Å. Acest platou corespunde formării unei structuri polimerice bicamerale și corespunde din nou observațiilor experimentale. La un conținut mai mic de polimer, curba de gonflare pentru CaMt este mai puțin precisă decât pentru NaMt, însă tendința aproape liniară de gonflare este similară cu cea observată experimental. Absența unei structuri stabile de polimer monostrat în stratul intermediar sugerează că nivelul de absorbție a PEG200 de către CaMt este mai mic în comparație cu cel al NaMt. Un comportament similar a fost observat experimental, unde raportul dintre absorbția PEG1500 de către NaMt și cea de către CaMt s-a dovedit a fi de aproximativ 2,3 [22].

Nanocompozitele polimer/argilă pe bază de argilă cu sarcină scăzută se caracterizează prin conformații predominante de polimer sub formă de „inel de Saturn” și „Coroana”, cu aceasta din

urmă apar mai des în argile încărcate tetraedric, datorită coordonării parțiale a cationului schimbător de către oxigenul de pe suprafața mineralelor (Fig. 10).

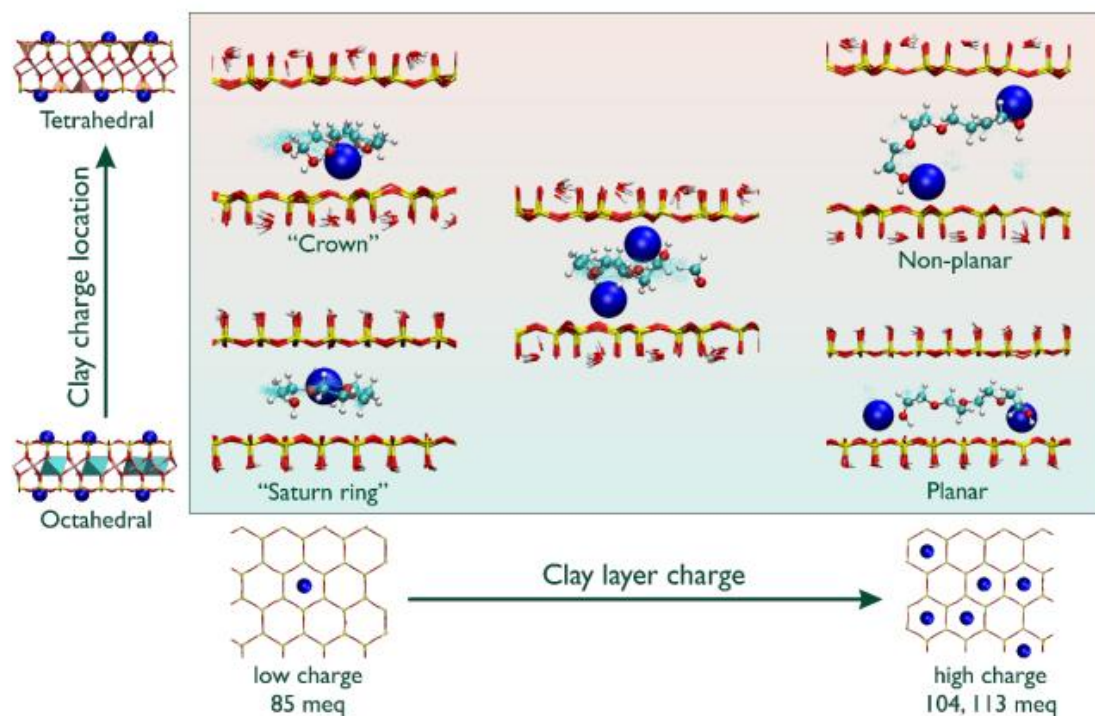


Figura 10. Influența mărimii și locației sarcinii stratului de argilă asupra conformațiilor interstraturilor PEG 200.

Majorarea încărcăturii stratului conduce la creșterea fracției de conformație extinsă liniară, atât plană, cât și non-plană de lanțuri polimerice absorbite paralel cu suprafața bazală și de conformație neplană la lanțuri care unesc straturile de silicat. Când polimerul creează o punte între straturile de argilă adiacente, rezultatul constă în eliberarea unui spațiu mai mare pentru conținutul de PEG din stratul intermediar. Aceasta ilustrează mecanismele de adsorbție preferențială a polimerilor cu masa moleculară mai mare, atunci când este mai ușor să unești straturile de argilă cu un lanț polimeric lung. Frația cu masă mai mică de polimer predispune spre conformațiile „inelului lui Saturn”, în argile cu deficit de sarcină pozitivă în structura octaedrică, ceea ce se datorează poziției cationilor schimbabili în cavitățile dodecaedrice ale suprafeței minerale.

În **capitolul cinci - Synergistic Adsorption of Polyethylene glycol and Amylose onto Montmorillonite**, modelul este pus în discuție prin introducerea simultană a trei adsorbanți - apă, plastifiant și amidon în proporții care pot fi direct corelate cu cele utilizate anterior. Încă o dată, se cercetează afinitatea relativă a fiecărui component în parte și modul în care aceasta este influențată de mărimea, localizarea și densitatea sarcinii stratului și de tipul de cation schimbabil din stratul intermediar al argilei.

Analiza adsorbției utilizează un model simplu de interfață montmorillonit - amiloză (AML), care conține un strat de Mt și un singur lanț de AML. Simulările MD au fost utilizate pentru a investiga procesul de adsorbție a AML pe argilele hidratate și influența poziției de încărcare a argilei asupra acestui proces. Celula de simulare a acestui model este prezentată în Figura 11. Energia liberă de adsorbție a fost calculată din potențialele de forță medie (PMF). Fiecare AML a fost plasat paralel cu suprafața Mt selectată, cu centrul său de masă la o distanță de 3,5 Å deasupra suprafeței. Au fost luate în considerare două orientări principale ale moleculei de amiloză - paralelă cu direcția [100]

(Fig. 12(a)) și paralelă cu direcția [010] (Fig. 12(b)). Ulterior, în fiecare sistem au fost adăugate 2400 de molecule de H₂O preechilibrate.

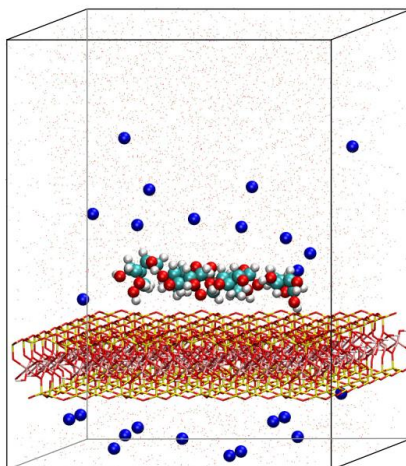


Figura 11. Structura de pornire a modelului de adsorbție AML/Mt. Centrul de masă al unei singure molecule de amiloză în mediu apos este poziționat la 3,5 Å deasupra suprafeței argilei.

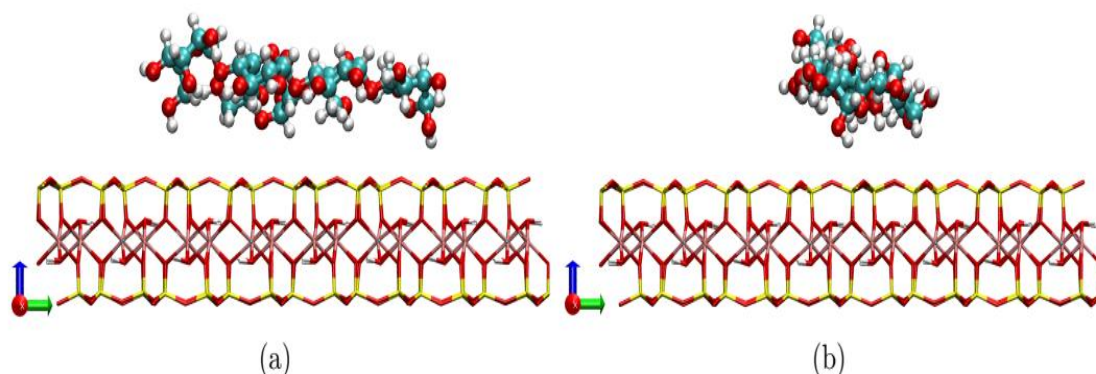


Figura 12. Definierea orientărilor AML din modelul de adsorbție AML/Mt. Molecula de amiloză este orientată de-a lungul (a) [010] și (b) [100].

Toate simulările au fost efectuate în ansamblul NPT la 300 K și 1 atm. Pasul de timp a fost de 1 fs. Simularea a durat 10 ns. Datele din ultimii 5 ns au fost utilizate pentru analiză. Toate legăturile au fost constrânse. Echilibrarea a fost stabilită prin monitorizarea a doi parametri - stabilitatea structurală și energetică. Stabilitatea structurală a unei molecule a fost evaluată prin calcularea deviației medii pătratică (RMSD) a moleculei AML. Stabilitatea energetică a fost judecată prin energia totală instantanee de interacțiune dintre AML și Mt, care este definită ca:

$$E_{int}(t) = E_{AML+Mt}(t) - E_{AML}(t) - E_{Mt}(t),$$

unde E_{int} se referă la energia de interacțiune dintre AML și Mt; E_{AML+Mt} este energia totală a AML și Mt; E_{AML} și E_{Mt} sunt energiile interne ale AML și Mt, respectiv.

RMSD instantanee ale AML și energia de interacțiune dintre AML și Mt sunt prezentate în Figurile 13(a) și, respectiv, 13(b). Sunt prezentate datele pentru NaMt de 104,4 meq cu sarcină octaedrică. Toate cele douăsprezece modele studiate au atins echilibrul la aproximativ 4 ns de simulare MD. Prin urmare, datele din ultimii 5 ns au fost utilizate pentru analize.

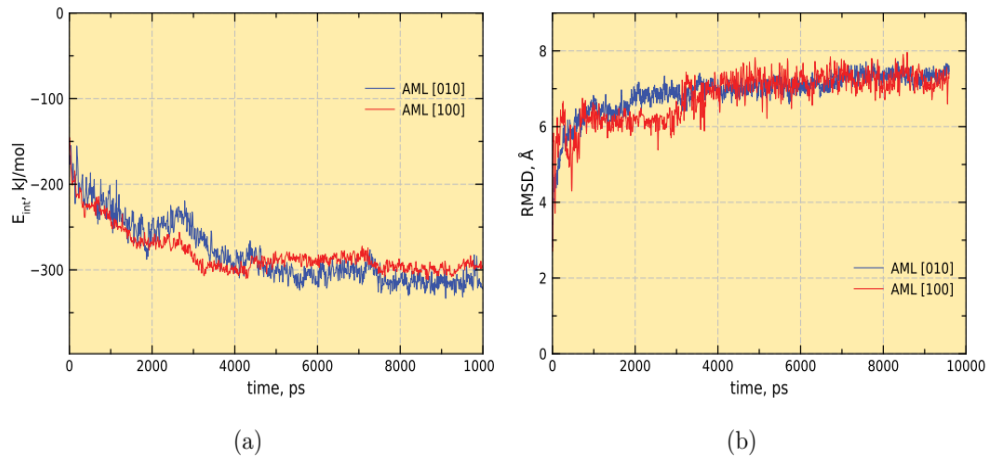


Figura 13. Variația (a) E_{int} și (b) RMSD a moleculelor de amiloză adsorbite pe 104,4 meq NaMt cu sarcină octaedrică în diferite adsorbții cu timpul de simulare.

Similar seriei de simulări prezentate în capitolele 3 și 4, este prezentată investigarea efectului sarcinii stratului de argilă asupra procesului de intercalare a amilozei. Un total de 12 curbe de gonflare simulate pentru modelele NaMt și CaMt sunt prezentate în figurile 14 și, respectiv, 15. Barele de eroare bazate pe abaterea standard calculată din media blocurilor pe ultimele 1 ns de simulări sunt mai mici decât simbolul datelor, prin urmare nu sunt vizibile pe diagrame.

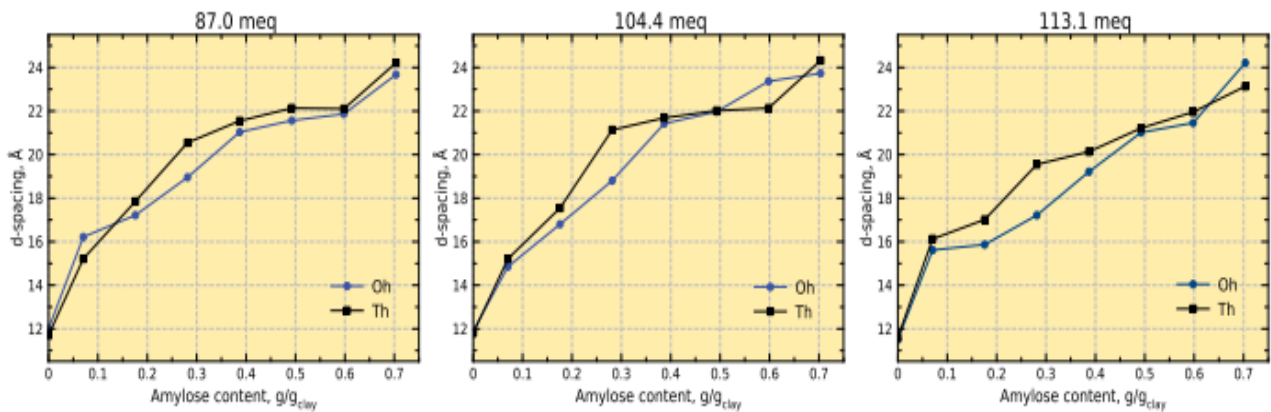


Figura 14. Curbele de gonflare ale NaMt în funcție de conținutul de amiloză din stratul intermediar, conform simulărilor MD la 300 K și 1 atm. Curbele de gonflare sunt prezentate pentru argile cu diferite distribuții de sarcină netă.

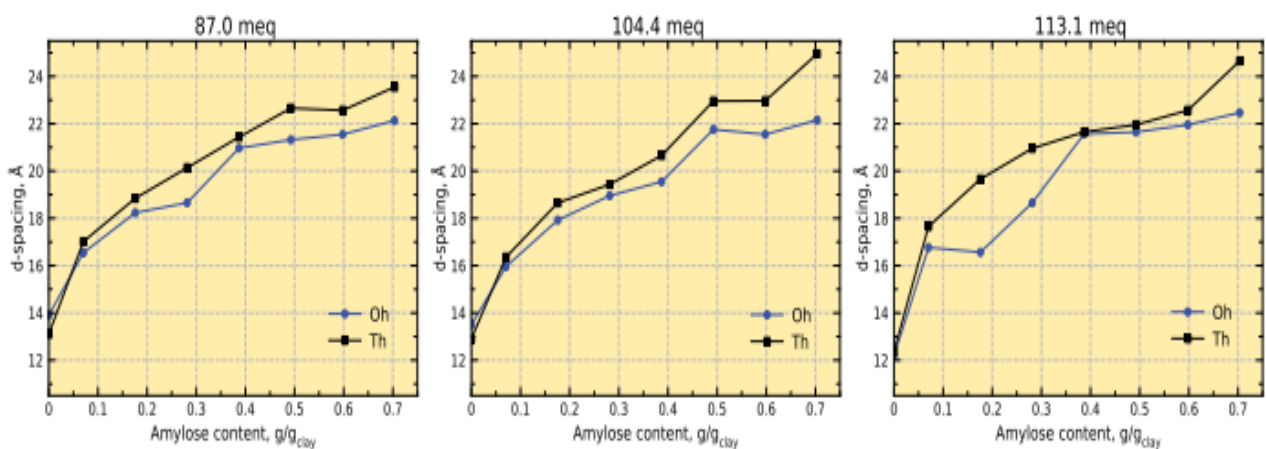


Figura 15. Curbele de gonflare ale CaMt în funcție de conținutul de amiloză din strat intermediar din simulările MD la 300 K și 1 atm. Curbele de gonflare sunt prezentate pentru argile cu diferite distribuții de sarcină netă.

Spre deosebire de curbele de gonflare ale montmorilonitei hidratate sau ale sistemelor PEG/Mt, intercalarea amilozei în Mt nu sugerează formarea unor structuri polimerice foarte ordonate în stratul intermediar. Cele mai multe argile simulate se umflă treptat odată cu creșterea conținutului de polimer în stratul intermediar până la atingerea unui spațiere bazal "echilibrat" de ~ 21 - 22 Å. Spații d similare au fost observate de mulți experimenaliști care investigau intercalarea amidonului în montmoriloniți în condiții ambientale [23, 24]. Acest lucru este dezvăluit ca un platou la un conținut mai mare de AML pe toate curbele de gonflare simulate (Fig. 13 și 14). Este un rezultat foarte important obținut în urma simulării și indică organizarea preferabilă a amilozei între straturi, ale cărei dovezi vor fi furnizate pe parcursul acestui capitol.

O altă concluzie deosebită care poate fi trasă din curbele de gonflare simulate este că spațiile dintre nanocompozitele AML/Mt bazate pe argilele cu încărcătură scăzută sunt în general mai mari cu aproximativ $0,9$ - $1,2$ Å în regiunea de $0,3$ g_{AML}/g_{clay} decât cele care au la bază argilele cu încărcătură ridicată. O concluzie similară a fost trasă din investigarea proprietăților de barieră ale nanocompozitelor amidon-argile pe bază de diferite tipuri de argile [24]. Există dovezi că argilele cu încărcătură ridicată nu absorb deloc amidonul în stratul intermediar [25]. Cu toate acestea, este imposibil de investigat direct prin metodele prezentate aici, deoarece conținutul de material organic din stratul intermediar este fix și nu poate scăpa din galeria de argilă.

Argilele cu substituții izomorfe care apar în foaia tetraedrică (sarcină Th) produc o distanță bazală mai mare în comparație cu cele cu deficit de sarcină în foaia octaedrică (sarcină Oh). Motivul se datorează în primul rând distribuției cationilor schimbabili în stratul intermediar al nanocompozitului AML/Mt, care este ilustrat în figura 16 ca profil de densitate atomică de-a lungul axei c normală la suprafața bazală a argilei. Asocierea puternică dintre cationii schimbabili și situsurile de substituție din foaia tetraedrică a argilei, precum și difuzivitatea scăzută a cationilor și a amilozei, au ca rezultat faptul că majoritatea acestora sunt localizați între stratul de argilă și moleculele de amiloză. În plus, cationii interschimbabili din argila cu încărcătură ridicată și deficit de sarcină în foaia octaedrică formează mai ușor un complex de adsorbție anhidră, similar cu cel descris în capitolul 4. Acest lucru deschide spațiu pentru materialul organic, ceea ce duce la o distanță bazală mai mică în general.

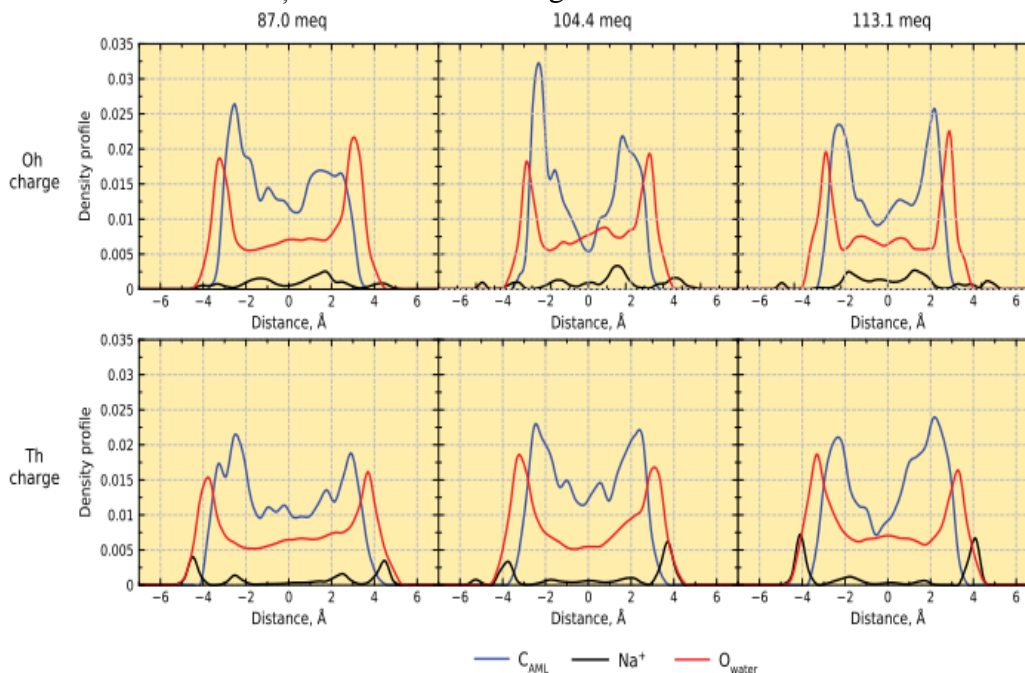


Figura 16. Profiluri de densitate atomică din simulările MD la 300 K și 1 atm pentru nanocompozitul AML/NaMt.

Distribuția atomilor de carbon pentru toate sistemele studiate sugerează formarea unui pseudobilaer de amidon în stratul intermediar. Amiloza poate produce un număr mai mare de conformații decât PEG, de aceea ADP-urile sale sunt atât de distorsionate (Fig. 16). Este interesant faptul că, chiar și la o concentrație relativ scăzută de apă ($\sim 0,07 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{clay}}$), se găsește un bilayer de apă în straturile intermediare ale tuturor probelor. Aceasta este expulzată din mijlocul stratului intermediar și vârfuri distincte și ascuțite de OW sunt poziționate între suprafața bazală a argilei și stratul de AML, indicând natura hidrofilă a amilozei și formarea unei rețele de legături de hidrogen. Un comportament similar este corect pentru cationii schimbabili divalenți.

Termodinamica intercalării

A fost cercetată termodinamica intercalării amilozei în argilă, s-a calculat modificarea energiei potențiale în timpul acestui proces. Fiind un sistem multicomponent, relația dintre reactanți și produși de intercalare AML/Mt-H₂O a fost exprimată prin următoarea ecuație:



Energia de reacție pentru intercalarea amiloză-argilă a fost calculată conform ecuațiilor:

$$\Delta E = \sum E_{\text{products}} - \sum E_{\text{reactants}}$$

$$\Delta E = E_{\text{AML/Mt-H}_2\text{O}} - E_{\text{Mt-H}_2\text{O}} - E_{\text{AML}}$$

Energia potențială a montmorillonitei hidratate a fost luată din simulările prezentate în capitolul 4. Pentru a obține energia potențială a AML, celule de simulare constând din 100 moleculele de AML distribuite aleatoriu au fost construite, echilibrate și simulate în ansamblu NPT la 300 K și 1 atm. Densitatea rezultată a AML pur a fost calculată ca $1,41 \text{ g/cm}^3$, care este foarte aproape de valoarea experimentală de $1,43 \text{ g/cm}^3$ și corespunde exact cu densitatea simulată a AML parametrizată de câmpul de forță COMPASS [26], ceea ce confirmă reproducerea parametrilor structurali ai sistemului de amiloză real.

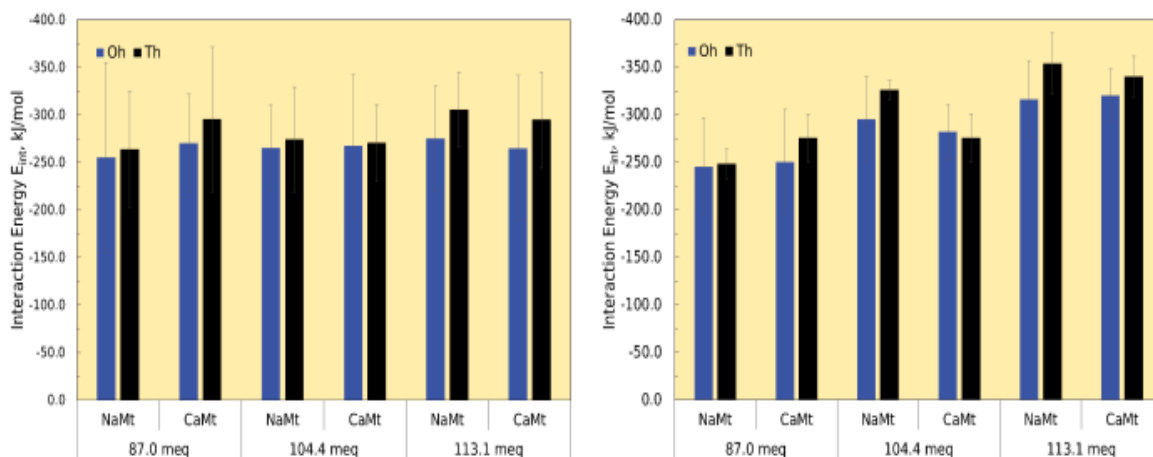


Figura 17. Energiile de interacțiune dintre AML și Mt pentru diferite argile cu diverse orientări AML – (a) [010] și (b) [100]

Energiile de interacțiune dintre AML și Mt pentru diferite argile cu diverse orientări AML – (a) [010] și (b) [100] sunt prezentate în figura 17. Variația energiei intercalării δE în funcție de conținutul de AML pentru argile cu diferite sarcini confirmă observațiile experimentale ale distanței bazale echilibrate de $\sim 21 \text{ \AA}$ pentru nanocompozitele intercalate AML/Mt. Minimele indică o puternică preponderență a formării acestor structuri.

CONCLUZII GENERALE

Cercetările teoretice și experimentale realizate în cadrul tezei de doctorat au condus la formularea următoarelor considerații:

1. Au fost obținute rezultate științifice noi de importanță teoretică și aplicativă în domeniul tehnologiei biopolimerilor, destinați fabricării ambalajelor pentru alimente. Au fost dezvoltate și optimizate modele potențiale de biopolimeri pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit. Cercetările efectuate au permis de a descrie structura moleculară a compozitelor în vederea îmbunătățirii proprietăților de barieră ale straturilor depuse pe baza acestor materiale bio-compozite biodegradabile, subcapitole 3.2.1-3.2.2 [27].

2. În baza analizei principalelor tehnici de simulare aplicate modelului de materiale compozite polimer/argilă a fost selectată metoda de simulare moleculară a stratului intermediar (SM), care este justificată prin crearea unei bariere de încredere, ce poate fi aplicată unei game largi de interfețe. Validarea modelului a fost realizată prin aplicarea tehnicilor experimentale de difracție convențională de raze X (XRD), analiza termogravimetrică (TGA) și termogravimetria cuplată cu spectrometria de masă (TGMS), subcapitole 2.1-2.3 [28].

3. Investigațiile experimentale și computaționale ale nanocompozitelor polietilenglicol/argilă au permis descrierea comportamentului de gonflare a mineralelor argiloase selectate în prezența plastifiantului și afinitatea relativă a apei și polimerului pentru diferiți cationi. Rezultatele experimentale au corespuns modelului atât calitativ, cât și cantitativ, demonstrând că gonflarea straturilor de argilă are loc în mod treptat, cu formarea de platouri în jurul conținutului de apă de 0,1 și 0,2 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argilă}}$ (NaMt). Pentru CaMt s-a constatat doar un singur platou la 0,15 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{argilă}}$, subcapitole 4.2.1-4.2.2 [29].

4. S-a constatat, că dezordinea rotațională influențează atât energia internă a straturilor de argilă, cât și distanța bazală. Argila hidratată și argila cu apă și PEG intercalate au prezentat rezistență la rotație prin creșterea energiei potențiale și extinderea distanței bazale (0,1-0,2 Å). Dezordinea a fost favorabilă din punct de vedere energetic în cazul argilei uscate, dar implică scăderea energiei interne și a distanței dintre straturi (aproximativ 0,1 Å). Rotația reciprocă a suprafețelor bazale generează un model configurațional. Distribuția moleculelor interstrat (apă și PEG) și a contraionilor corespunde modelului Moire, subcapitol 4.3.1 [30].

5. S-a constatat, că substituția $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ are loc în substratul octaedric al argilei, iar substituția $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ are loc în substratul tetraedric, ceea ce conduce la două profiluri de gonflare diferite. Locul de substituție influențează distribuția moleculelor de apă și de polimer intercalate, precum și a contraionilor. În sistemul Na-MMT conglomeratele de PEG se află dezordonate în spațiul interstrat. În sistemul ternar Ca-MMT, acestea sunt organizate, iar conglomeratele de PEG evită centrele de substituție izomorfe, în timp ce complexe cation-apă se poziționează în apropierea acestor centre. Filosilicatele cu un număr mai mare de substituții tetraedrice au o capacitate mai mare de a reține moleculele de PEG, subcapitolul 4.3.3 [31].

6. Stratul de polimer învecinat cu suprafața bazală a argilei prezintă mișcare de translație minimă și tendința de concreștere cu suprafața argilei, în special nanocompozitele pe bază de NaMt , cu deficit de sarcină în substratul octaedric. Imobilizarea lanțurilor de polimeri adsorbiți și formarea de complecși cu cationi schimbabili contribuie la reducerea permeabilității gazelor și vaporilor, prin crearea unui traseu mai întortocheat pentru moleculele permeabile. Nanocompozite PEG/Mt cu o masă moleculară 100 – 450 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ și conținutul de PEG intercalat de la 0 la 40 % sunt bistratale, cu distanțe d_{001} de 16,5 Å, subcapitolul 3.2.3 [32].

7. S-a constatat, că mineralul montmorilonit absoarbe preferențial fracțiunile de PEG cu masa moleculară mare. Argila cu un conținut PEG cu masă moleculară mai mare a prezentat și o stabilitate mai înaltă față de apă. Din punct de vedere ingineresc, aceste rezultate sugerează, că nanocompozitele cu proprietăți de barieră și mecanice mai bune ar putea fi obținute prin controlul distribuției masei moleculare pentru a evita fracțiunile mici de polimeri, subcapitol 4.3.2 [33].

8. S-a demonstrat, că filosilicații cu o sarcină de strat $< 0,4$ electroni pe unitate stoechiometrică pot să intercaleze amidonul în spațiul interstrat, formând o barieră pentru vaporii de apă în stratul de acoperire. Filosilicații cu o sarcină de strat de $> 0,4$ electroni pe unitate stoechiometrică nu au fost capabili să intercaleze amidonul. Viteza de transfer a vaporilor de apă (WVTR) pentru acoperiri similare, preparate pe bază de bentonite cu încărcătură mai mare a fost de 3-4 ori mai mare ($35 \pm 7 \text{ g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{zi}^{-1}$) decât în cazul filosilicaților cu o sarcină de strat $< 0,4$ electroni pe unitate stoechiometrică. Astfel, a fost propus materialul pentru ambalaj a produselor alimentare uscate, care asigură viteze limitate de transfer a vaporilor de apă $8 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{zi}^{-1}$, subcapitole 5.2-5.3 [29, 34].

RECOMANDĂRI

Cercetările realizate în cadrul tezei de doctorat au permis de a recomanda metodologia optimală pentru planificarea și obținerea nanocompozitelor pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit, destinate fabricării acoperirilor pentru ambalaje alimentare. Se recomandă:

1. Modelul cu granulație grosieră. Model pentru minerale de argilă și molecule de polimeri.

O mare problemă în modelarea proceselor fizice materiale este scara de timp și scara de lungime. În acest context, se recomandă simulările interacțiunii moleculelor de PEG folosind potențialele Coarse-Grained, care sunt de peste 5 ori mai rapide decât atunci când se utilizează modele de potențial complet atomistice. Acest lucru poate oferi un câștig semnificativ de performanță în simularea sistemelor la scară mare.

Pentru a parametriza modelul CG al argilei, se recomandă utilizarea potențialului VOTCA. În acest model, fragmentele stratului de argilă de interfață nu diferă de cele interne. Acesta este punctul în care modelul urmează să fie îmbunătățit. Modele CG pentru argilă și PEG - pentru a observa procesul de intercalare, cum ar fi Coveney cu modelul CG au fost recent dezvoltate. Se recomandă de analizat proprietățile de umectare ale interfețelor.

2. Intercalarea amidonului și ameliorarea suprafețelor deschise în adsorbția apei și a dioxidului de carbon

În experimentele realizate s-a constatat, că straturile de smectită nu sunt pur continue, ci includ în mod natural discontinuități și rupturi datorate fisurilor și defectelor. Prin urmare, se recomandă și cercetarea suprafețelor în alte direcții geometrice; cum ar fi 010 și 100; care includ situsuri reactive. În cazul expunerii la speciile interstratificate, acestea pot avea un impact asupra răspunsului comportamental al argilei. Prin urmare, în cercetările de viitor trebuie luate în considerare straturile discontinue pentru a studia diferite suprafețe reactive ale argilei și pentru a afla dacă acestea pot îmbunătăți gonflarea sau ar putea favoriza contracția.

BIBLIOGRAFIE

1. Wang, Q.; Keffer, D.J.; Nicholson, D.M. A coarse-grained model for polyethylene glycol polymer. *J. Chem. Phys.* 2011, 135(21), 214903
2. Krishnan, M.; Saharay, M.; Kirkpatrick, J.R. Molecular dynamics modeling of CO₂ and poly(ethylene glycol) in montmorillonite, the structure of clay/polymer composites and the incorporation of CO₂. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 20592–20609.
3. Adams, M.L.; Lavasanifar, A.; Kwon, G.S. Amphiphilic block copolymers for drug delivery. *J. Pharm. Sci.*, 2003, 92(7), 1343–1355.
4. Johansson, C.; Bras, J.; Mondragon, I.; Nechita, P.; Plackett, D.; Simon, P.; Svetec, D.G.; Virtanen, S.; Baschetti, M.G.; Breen, C.; Clegg, F.; Aucejo, S. Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications - a review of recent developments. *Bioresources*, 2012, 7(2), 2506–2552.
5. Barish, J.A.; Goddard, J.M. Polyethylene glycol grafted polyethylene, a versatile platform for nonmigratory active packaging applications. *J. Food Sci.*, 2011, 76(9), E586–91.
6. Rodriguez-Llamazares, S.; Rivas, B.L.; Perez, M.; Perrin-Sarazin, F. Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer and plasticizer of poly(lactic acid)/clay nanocomposites. *High Perform. Polym.*, 2012, 24(4), 254–261.
7. Xia, Y; Rubino, M; Auras, R. Interaction of nanoclay-reinforced packaging nanocomposites with food simulants and compost environments. *Adv Food Nutr Res.* 2019; 88, 275-298. doi: 10.1016/bs.afnr.2019.02.001.
8. Perera, K.; Hopkins, M; Jaiswal, A.; Jaiswal, S. Nanoclays-containing bio-based packaging materials: properties, applications, safety, and regulatory issues. *J Nanostructure Chem.* 2023, 2, 1-23. doi: 10.1007/s40097-023-00525-5.
9. Clegg, F.; Breen, C.; Khairuddin. Synergistic and competitive aspects of the adsorption of poly(ethylene glycol) and poly(vinyl alcohol) onto Na-bentonite. *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118(46), 13268–13278.
10. Vilarinho, F.; Vaz, M.; Silva, A. The Use of Montmorillonite (MMT) in Food Nanocomposites: Methods of Incorporation, Characterization of MMT/Polymer Nanocomposites and Main Consequences in the Properties. *Recent Pat Food Nutr Agric.* 2020, 11(1), 13-26. doi: 10.2174/2212798410666190401160211
11. Velásquez, E; Espinoza, S; Valenzuela, X; Garrido, L; Galotto, M.; Guarda, A; López de Dicastillo, C. Effect of Organic Modifier Types on the Physical–Mechanical Properties and Overall Migration of Post-Consumer Polypropylene/Clay Nanocomposites for Food Packaging. *Polymers*, 2021, 13(9), 1502. <https://doi.org/10.3390/polym13091502>.
12. Ali, A; Chiang, Y.; Santos, R.. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, 2022, 12(2), 205. <https://doi.org/10.3390/min12020205>
13. Bujdák, J.; Hackett, E.; Giannelis, E.P. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates, implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chem. Mater.*, 2000, 12(8), 2168–2174.
14. Stefanos, M.; Roger, M.; Nguyen, T. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 2018, 10, 12871-12934.
15. Chen, B.; Evans, J.; Greenwell C.; Whiting A. A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(3), 568.
16. Greenwell, C.; Bowden, A.; Chen, B.; Boulet, P; Evans, J.; Coveney, P.; Whiting, A. Intercalation and in situ polymerization of poly(alkylene oxide) derivatives within M⁺-montmorillonite (M = Li, Na, K), *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 1082-1094. <https://doi.org/10.1039/B505217C>
17. Khairuddin. Clay-polyvinylalcohol nanocomposites, competitive adsorption of polyvinylalcohol and plasticiser onto Na-bentonite. PhD thesis, Sheffield Hallam University, Sheffield, UK, 2012.
18. Chen, B. Polymer-clay nanocomposites. PhD thesis, Queen Mary University of London, London, UK, 2004.
19. Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates. *Adv. Mater.*, 1990, 2(11), 545–547.
20. Chen, B. Polymer-clay nanocomposites, an overview with emphasis on interaction mechanisms. *Br. Ceram. Trans.*, 2004, 103(6), 241–249.

21. Hackett, E.; Manias, E.; Giannelis, E.P. Computer simulation studies of PEO/layer silicate. *Chem. Mater.*, 12(8), 2000, 2161–2167.
22. Sinha, R. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites, a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28(11), 1539–1641.
23. Suter, J.L.; Coveney, P.V. Computer simulation study of the materials properties of intercalated and exfoliated poly(ethylene)glycol clay nanocomposites. *Soft Matter*, 2009, 5(11), 2239.
24. Lee, H.; Venable, R.M.; Mackerell, A.D.; Pastor, R.W. Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol, hydrodynamic radius and shape anisotropy. *Biophys. J.*, 2008, 95(4), 1590–1599.
25. Waggoner, R.A.; Blum, F.D.; Lang, J.C. Diffusion in aqueous solutions of poly(ethylene glycol) at low concentrations. *Macromolecules*, 1995, 28(3), 2658–2664.
26. Wang, Y.; Ju, S.; Chen, C; Chen, H.; Hsieh, J. Mechanical property prediction of starch/polymer composites by molecular dynamics simulation. *RSC Advances*, 2014, 4, 11475.
27. Siminel, N.; STURZA, R. Understanding the barrier properties of clay-based food packaging. A contribution from computational modelling, MTFI-2022 International Conference, TUM, Chisinau, 2022, p. 104.
28. Gurieva, G.; Niedenzu, S.; Siminel, N.; Schor, S.. The kesterite–stannite structural transition as a way to avoid Cu/Zn disorder in kesterites: the exemplary case of the Cu₂(Zn,Mn)SnSe₄, *Faraday Discussions*, 2022, 51(239), pp. 51-69.
29. Siminel, N. Structure Of Polymer/Clay Nanocomposites, A Molecular Modelling Perspective, *Journal of Engineering Sciences*, 2023, 1(2023), pp. 55-64.
30. Siminel, N.; Breen, C.; Cleaver, D.; Clegg, F. Understanding the Barrier Properties of Dry, Clay-Based Coatings, International Conference on Clay Science and Technology Euroclay, 2018, Edinburgh, United Kingdom.
31. Siminel, N.; Cleaver, D.; Computer Simulation of Clay-Polymer Nanocomposites. How can Modelling Improve the Barrier Properties of Sustainable Coatings, CCP5 Annual Meeting, 2017, Harper Adams University, Edgmond, Edgmond, United Kingdom
32. Siminel, N. Investigation into interlayer water structure in Na⁺- and Ca²⁺- Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study, 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2019, IFMBE Proceedings, vol. 77, Springer, Cham, pp. 761-76.
33. Lascova-Baciu, R.; Loșmanschii, C.; Siminel, N.; Micu, A.; Nedelea, V.; Kulyuk, L. Synthesis and characterization of nanosheets, 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 25-28 September 2018, Chisinau, Republic of Moldova, p. 324
34. Siminel, N. Clay-Starch Nanocomposite Coatings On Paper Substrate - A Promising Frontier In Environmentally Friendly Packaging Material, *Journal of Engineering Sciences*, 2023, 2(2023), pp. 81-89.

LISTA LUCRARILOR PROPRII ALE AUTORULUI

1. ARTICOLE ÎN REVISTE ȘTIINȚIFICE

1.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

1. LOZOVAN, V.; KRAVTSOV, V.; GORINCIOI, E.; ROTARU A.; COROPCEANU, E.; SIMINEL, N.; FONARI, M.. Chromism, positional, conformational and structural isomerism in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers based on methylated azine N,N'-donor linkers, *Polyhedron*, 2020, 180. doi: 10.1016/j.poly.2020.114411.
2. LOZOVAN, V.; KRAVTSOV, V.; COROPCEANU, E.; SIMINEL, N.; KULIKOVA, O.; COSTRIUCOVA, N.; FONARI, M.. Seven Zn(II) and Cd(II) 1D coordination polymers based on azine donor linkers and decorated with 2-thiophenecarboxylate: Syntheses, structural parallels, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and inclusion properties, *Polyhedron*, 2020, 188. doi: 10.1016/j.poly.2020.114702.
3. GURIEVA, G.; NIEDENZU, S.; SIMINEL, N.; SCHOR, S.. The kesterite–stannite structural transition as a way to avoid Cu/Zn disorder in kesterites: the exemplary case of the $\text{Cu}_2(\text{Zn,Mn})\text{SnSe}_4$, *Faraday Discussions*, 2022, 51(239), pp. 51-69. doi: 10.1039/d2fd00042c.

1.2. Articole științifice în reviste din Registrul Național al revistelor de profil

1. SIMINEL, N. Structure Of Polymer/Clay Nanocomposites, A Molecular Modelling Perspective, *Journal of Engineering Sciences*, 2023, 1(2023) pp. 55-64. doi: 10.52326/jes.utm.2023.30(1).04
2. SIMINEL, N. Clay-Starch Nanocomposite Coatings On Paper Substrate - A Promising Frontier In Environmentally Friendly Packaging Material, *Journal of Engineering Sciences*, 2023, 2(2023), pp. 81-89. doi: 10.52326/jes.utm.2023.30(2).07

2. MATERIALE PUBLICATE ÎN CULEGERI ALE CONFERINȚELOR INTERNAȚIONALE

2.1. în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale peste hotare

1. SIMINEL, N.; STURZA, R. Understanding the barrier properties of clay-based food packaging. A contribution from computational modelling, *MTFI-2022 International Conference*, TUM, Chisinau, 2022, p. 104.
2. SIMINEL, N. Computational models of amylose and amilopectin, *12th European Kesterite Hybrid Workshop*, 10-11 February 2022, Copenhagen, Denmark
3. LASCOVA-BACIU, R.; LOȘMANSCHII, C.; SIMINEL, N.; MICU, A.; NEDELEA, V.; KULYUK, L. Synthesis And Characterization Of MoS_2 Nanosheets, *9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, 25-28 September 2018, Chisinau, Republic of Moldova, p. 324.
4. SIMINEL, N.; BREEN, C.; CLEAVER, D.; CLEGG, F. Understanding the Barrier Properties of Dry, Clay-Based Coatings, *International Conference on Clay Science and Technology Euroclay*, 5th-10th July 2018, Edinburgh, United Kingdom.
5. SIMINEL, N.; CLEAVER, D.; Computer Simulation of Clay-Polymer Nanocomposites. How can Modelling Improve the Barrier Properties of Sustainable Coatings, *CCP5 Annual Meeting*, 4-7 September 2017, Harper Adams University, Edgmond, Edgmond, United Kingdom

2.2. în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale/naționale în țară

1. SIMINEL, N. Computational models for clay minerals, *Conferința Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, Volum I, UTM, Chișinău, 1-3 aprilie 2020, pp. 423-426.
2. SIMINEL, N. Investigation into interlayer water structure in Na^+ - and Ca^{2+} -Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study, *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2019, IFMBE Proceedings*, vol. 77, Springer, Cham, pp. 761-76. DOI: 10.1007/978-3-030-31866-6_135

3. BREVETE DE INVENȚIE

1. LOZOVAN, V.; FONARI, M.; KRAVȚOV, V.; **SIMINEL, N.**; COROPCEANU, E.; KULIKOVA, O.; COSTRIUCOVA, N. Polimer coordinativ unidimensional al cadmiului (II) în baza liganzilor 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și acid 2-aminobenzoic, care manifestă activitate fotoluminescentă și capacitate de schimb al moleculelor de solvent.
Brevet de invenție, 4776, 30.06.2022

ADNOTARE

Siminel Nikita: Structuri clay-polymer nanocompozite pentru ambalaje alimentare, teză de doctor în științe inginerești, Chișinău, 2023.

Structura tezei: Teza înaintată spre susținere a fost elaborată în cadrul Universității Tehnice a Moldovei, Chisinau 2023, este scrisă în limba engleză și constituită din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 166 titluri, 110 pagini de text de bază, 71 figuri și 7 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 12 lucrări științifice, dintre care 3 articole în reviste internaționale, 2 articole în reviste naționale și 7 articole în lucrările unor conferințe naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: Montmorillonit, biopolimeri, polyetilenglicol (PEG), amiloză, nanocompozite, ambalaje biodegradabile.

Scopul lucrării: Dezvoltarea de noi biopolimeri pe bază de argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit, polietilenglicol și amiloză; elucidarea funcțiilor argilei, plastifiantului, amidonului și apei în formarea straturilor nanocompozite cu ajutorul tehnicilor experimentale și de simulare pe calculator (dinamica moleculară); cercetarea afinității reciproce a componentelor și structurilor formate asupra proprietăților de barieră și vitezei de transfer a vaporilor de apă în vederea stabilirii domeniului de aplicare a biopolimerilor în domeniul ambalajelor ecologice.

Obiectivele cercetării: Influența mărimii încărcăturii stratului de argilă și a distribuției acesteia asupra dinamicii de hidratare a mineralelor de argilă smectită în vederea dezvoltării și optimizării modelor potențiale de biopolimeri pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit. Investigații experimentale și computaționale ale structurii moleculare a nanocompozitelor în vederea îmbunătățirii proprietăților de barieră și mecanice ale straturilor depuse pe baza acestor materiale biodegradabile. Absorbția simultană a trei adsorbanti - apă, plastifiant și amidon, determinarea afinității relative a componentelor și a modului în care aceasta este influențată de mărimea, localizarea și densitatea încărcăturii stratului și de tipul de cationi schimbabili din stratul intermediar al argilei. Reducerea vitezei de transfer a vaporilor de apă prin spațiul interstrat în vederea creării barierei pentru diminuarea penetrării vaporilor de apă prin materialele de ambalaj destinate produselor alimentare uscate.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate structuri clay-polimerice care oferă o înțelegere cuprinzătoare a comportamentului nanocompozitelor polimer-argilă și a potențialelor lor aplicații ca acoperiri de barieră, ceea ce se așteaptă să aibă implicații semnificative pentru industria ambalajelor alimentare și pentru domeniile mai largi de știința materialelor și fizica polimerilor.

Rezultatele principale: S-a investigat efectul substituției izomorfe din Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonita asupra dinamicii de absorbție și a stabilității că argile cu o cantitate mai mare de substituții tetraedrice ar putea avea o capacitate puternică de a reține moleculele de biopolimerice. S-a observat o structură ordonată a lanțurilor de polimeri PEG, paralelă cu suprafața argilei, în modelul de calcul al sistemului PEG/Mt. S-a demonstrat că filosilicații cu o sarcină de strat de $< 0,4$ electroni pe unitate de formulă pot găzdui amidonul și oferi cea mai mare barieră la vaporii de apă în stratul de acoperire formulat. Pe baza datelor obținute, a fost creat un strat de barieră de 80 de ori mai eficient.

Problema științifică principală solutionată: dezvoltarea și optimizarea modelelor potențiale ale biopolimerilor (polietilenglicol și amiloză) și ale argilelor montmorillonite Na^+ și Ca^{2+} pentru a înțelege structura moleculară a compozitelor bazate pe aceste materiale și pentru a îmbunătăți proprietățile de barieră ale acoperirilor formulate folosind aceste bio-compozite.

Semnificatia teoretica si valoarea aplicativa a lucrării: Pentru prima dată a fost dezvoltat și optimizat modele de biopolimeri pe bază de polietilenglicol, amiloză și argile Na^+ - și Ca^{2+} -montmorillonit; studiile experimentale și computaționale au descris comportamentul de gonflare al mineralelor argiloase în prezența plastifiantului și afinitatea relativă a apei și polimerului pentru diferiți cationi; o combinație specifică de biopolimer și argilă a fost propusă, care a redus permeabilitatea stratului obținut cu un factor de 80. A fost obținut 1 brevet de invenție.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele cercetărilor au fost implementate în producția de acoperiri barieră © Cailar, produse la Barrcoat AB, Karlstad, Suedia

ANNOTATION

Siminel Nikita: Nanocomposite clay-polymer structures for food packaging, PhD thesis in engineering sciences, Chisinau, 2023.

Thesis structure: The thesis submitted for defense was prepared at the Technical University of Moldova, Chisinau 2023, is written in English and consists of an introduction, five chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 166 titles, 110 pages of basic text, 71 figures and 7 tables. The results were published in 12 scientific papers, including 3 articles in international journals, 2 articles in national journals and 7 articles in national and international conference proceedings.

Keywords: Montmorillonite, biopolymers, polyethylene glycol (PEG), amylose, nanocomposites, biodegradable packaging.

Aims: Development of new biopolymers based on Na⁺- and Ca²⁺-montmorillonite clays, polyethylene glycol and amylose; elucidation of the functions of clay, plasticizer, starch and water in the formation of nanocomposite layers using experimental and computer simulation techniques (molecular dynamics); investigation of the mutual affinity of the formed components and structures on the barrier properties and water vapour transfer rate in order to determine the scope of application of the biopolymers in the field of eco-friendly packaging.

Research objectives: Influence of clay layer loading size and its distribution on hydration dynamics of smectite clay minerals in order to develop and optimize potential biopolymer modes based on polyethylene glycol, amylose and Na⁺- and Ca²⁺-montmorillonite clays. Experimental and computational investigations of the molecular structure of nanocomposites in order to improve the barrier and mechanical properties of layers deposited on the basis of these biodegradable materials. Simultaneous adsorption of three adsorbents - water, plasticiser and starch, determination of the relative affinity of the components and how this is influenced by the size, location and charge density of the layer and the type of exchangeable cations in the clay interlayer. Reducing the rate of water vapour transfer through the interlayer space to create a barrier to reduce water vapour penetration through dry food packaging materials.

Scientific novelty and originality: Clay-polymer structures have been developed that provide a comprehensive understanding of the behaviour of polymer-clay nanocomposites and their potential applications as barrier coatings, which is expected to have significant implications for the food packaging industry and the wider fields of materials science and polymer physics.

Main results: The effect of isomorphous substitution of Na⁺- and Ca²⁺-montmorillonite on adsorption dynamics was investigated and it was determined that clays with a higher amount of tetrahedral substitutions could have a strong ability to retain biopolymer molecules. An ordered structure of PEG polymer chains parallel to the clay surface was observed in the computational model of the PEG/Mt system. It was shown that phyllosilicates with a layer charge of < 0.4 electrons per formula unit can accommodate starch and provide the highest barrier to water vapor in the formulated coating layer. Based on the data obtained, an 80-fold barrier layer was created.

The main scientific problem solved: Developed and optimized potential models of biopolymers (polyethylene glycol and amylose) and montmorillonite Na⁺ and Ca²⁺ clays to understand the molecular structure of composites based on these materials and to improve the barrier properties of coatings formulated using these bio-composites.

Theoretical significance and applicative value of the work: For the first time biopolymer models based on polyethylene glycol, amylose and Na⁺- and Ca²⁺-montmorillonite clays were developed and optimized; experimental and computational studies described the swelling behavior of clay minerals in the presence of plasticizer and the relative affinity of water and polymer for different cations; a specific combination of biopolymer and clay was proposed, which reduced the permeability of the obtained coating by a factor of 80. 1 patent was obtained.

Implementation of scientific results: The research results have been implemented in the production of barrier coatings © Cailar, produced at Barrcoat AB, Karlstad, Sweden.

SIMINEL NIKITA

**STRUCTURI CLAY-POLYMER NANOCOMPOZITE PENTRU
AMBALAJE ALIMENTARE**

253.06 Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară

Rezumatul tezei de doctor în științe inginerești

Aprobat spre tipar: 31.07.2023

Hârtie offset. Tipar offset

Coli de tipar: 2,25

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 50 ex.

Comanda nr. 80

UTM, MD 2004, mun. Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, nr. 168.
Editura „TEHNICA-UTM”, MD 2045, mun. Chișinău, str. Studenților 9/9

CHIȘINAU 2023