

**REZULTATELE ACTIVITĂȚILOR DE CERCETARE-DEZVOLTARE
DESFĂȘURATE ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT CU TITLUL**

**MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE PENTRU NOI GENERAȚII DE
COMBUSTIBILI DE RACHETĂ**

AUTOR ing. Florin-Marian DÎRLOMAN		ÎNDRUMĂTOR Col.prof.univ.dr.ing. Tudor-Viorel ȚIGĂNESCU	
DOMENIUL DE DOCTORAT Inginerie mecanică			
Data înmatriculării	01.10.2018	Data susținerii publice	03.05.2023
REZULTATELE ACTIVITĂȚII DE CERCETARE-DEZVOLTARE			
DENUMIRE REZULTAT			
CATEGORIA REZULTATULUI	Rezultat final	DETALIERE CARACTERISTICI ALE REZULTATULUI FINAL	
documentații, studii, lucrări	[X]	<ul style="list-style-type: none"> Dezvoltarea unor formulări de oxidanți "eco-friendly" pe bază de azotat de amoniu stabilizat polimorfic prin co-cristalizarea cu săruri de potasiu. Demonstrarea eficienței sărurilor de potasiu în suprimarea tranzițiilor cristaline ale azotatului de amoniu ce pot apărea la temperaturi ambientale prin analize termice (calorimetria diferențială de baleiaj (DSC), analiza termică diferențială (DTA) și analiză termogravimetrică (TGA-DTG)). Optimizarea cantității de agent de stabilizarea care poate fi utilizat pentru eliminarea tranzițiilor de fază pentru azotatul de amoniu în intervalul de temperatură -5 - +100 °C. Prezentarea impactului pe care îl are azotatul de amoniu pur și formulările de oxidant stabilizate asupra integrității batoanelor de combustibili solizi compoziți prin cicluri termice (îngheț-dezghet). Caracterizarea compozițională a materialelor cristaline dezvoltate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) și difracție de raze X (XRD). Obținerea unor compuși de interes din domeniul materialelor energetice: glicidil-azido-polimerului (prepolimer energetic) și trietilenglicol dinitratului (plastifiant energetic), utilizați pentru îmbunătățirea performanțelor energetice și mecanice ale propergolilor. Analizarea din punct de vedere termic, reologic și compozițional pentru a demonstra că prezintă caracteristici în concordanță 	
planuri, scheme	[X]		
tehnologii	[X]		
procedee, metode	[X]		
produse informatice	[]		
rețete, formule	[X]		
obiecte fizice/ produse	[X]		
brevet invenție/ altele asemenea	[X]		
STADIUL DE DEZVOLTARE	soluție/ model conceptual	[X]	
	model experimental/ funcțional	[X]	
	prototip	[]	
	instalație pilot sau echivalent	[]	
	altele	[X]	
DOMENIUL DE CERCETARE	tehnologiile societății informaționale	[]	
	energie	[X]	
	mediu	[X]	
	sănătate	[]	
	agricultură, securitatea și siguranța alimentară	[]	
	biotehnologii	[]	
	materiale, procese și produse inovative	[X]	

		<p>cu cele din literatura de specialitate.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Obținerea și caracterizarea unui moderator al vitezei de ardere ecologic pe bază de oxid de fier cu dimensiuni ale particulelor în domeniul nanometric. Caracterizarea dimensională a compusului dezvoltat prin analiza microscopică de baleiaj pentru evaluarea morfologică și dimensională a particulelor. • Dezvoltarea unor poliester-polioli prin degradarea catalitică a deșeurilor din polietilen tereftalat (PET), capabili să înlocuiască parțial sau total polioli comerciali necesari realizării binderilor pentru combustibili solizi de rachetă, în scopul reducerii costurilor și a facilitării conceptului de "economie-circulară" la nivel național. Formulările de poliester-polioli sintetizate au fost caracterizate prin determinări fizico-chimice (indice de aciditate (I_A), indice hidroxil (I_{OH}), masă moleculară medie și vâscozitate dinamică) și tehnici de analiză (spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) și rezonanță magnetică nucleară de proton (1H-RMN)). • Realizarea de amestecuri poliuretane flexibile din poliester-polioli obținuți prin reciclarea deșeurilor de PET, în amestec cu plastifiantul energetic, un polioli comercial și un poliizocianat aromatic comercial. Stabilirea raportului molar "raportului molar - NCO/OH" și a cantității de plastifiant energetic care poate fi înglobat în matricea polimerică prin analiza vizual-structurală și maparea elementală a peliculelor de poliuretan. Prezentarea impactului pe care îl au poliester-polioli din PET și plastifiantul energetic, prin efectuare de analize reologice (determinarea vâscozității), termice (analiza termică diferențială (DTA) și analiză termogravimetrică (TGA-DTG)) și încercări mecanice (analiza mecanică dinamică (DMA) și tracțiune). • Demonstrarea aplicabilității noilor formulări de poliuretani în calitate de lianți prin fabricarea de materiale compozite polimerice. Realizarea de eșantioane de material compozit solid cu anumite configurații geometrice în vederea determinării caracteristicilor mecanice, prin efectuarea de încercări la compresiune și tracțiune, a temperaturii tranziției vitroase, a comportamentului la încovoiere și forfecare prin analiza mecanică dinamică (DMA). Demonstrarea distribuției omogene a particulelor de oxidant și carburant metalic în
--	--	--

		<p>interiorul matricei poliuretanică prin analizele: microscopie electronică de baleiaj cuplată cu detector de raze X (SEM-EDX) și micro-CT (μCT).</p> <ul style="list-style-type: none"> • Realizarea de amestecuri compozite polimerice prin utilizarea formulărilor de azotat de amoniu stabilizat în fază și formularea de poliuretan optimă, în vederea determinării caracteristicilor de siguranță și performanță. Pentru a determina riscurile asociate care pot apărea în cadrul manipulării, transportului și depozitării materialele compozite polimerice au fost supuse unor serii de teste specifice: analiza termică diferențială, stabilitatea termică la vacuum, verificarea comportamentului la stimuli mecanici de tip "frecare", respectiv "impact", determinarea căldurii de combustie și a volumului specific degajat în urma combustiei și, de asemenea, determinarea vitezei de ardere la presiune ambientală. • Fabricarea de elemente compozite de dimensiunile unei pulberii de azvârlire în vederea determinării performanțelor balistice prin trageri experimentale, în regim izocor, în bomba manometrică la trei densități de încărcare. Determinarea variației presiunii experimentale și a timpului de ardere prin achiziția de date obținute în urma testelor balistice. Demonstrarea influenței oxidantului și a matricei poliuretanică asupra parametrilor balistici prin calculul forței și a covolumului pulberii pe baza presiunilor maxime corecte ținând cont de cedarea de căldură în peretele bombei. Corecția curbilor de presiune pe baza pierderilor de căldură și determinarea variației coeficientului exponențial al legii vitezei de ardere. • Validarea aplicabilității amestecurilor eterogene dezvoltate prin trageri pe stand de încercări motoare rachetă. Realizarea de propergoli cu configurații geometrice în vederea obținerii unui regim de ardere neutru pentru determinarea variației de presiune și a vitezei de combustie.
	spații și securitate	[X] -
	cercetări socio-economice și umaniste	[]
În alte domenii Aplicații în domenii de interes civil și de construcții	- formulările de poliester-polioli dezvoltate ar putea fi folosite în domeniul materialelor de construcții și în cel al adezivilor; - materialele compozite polimerice ar putea fi utilizate și în cadrul sistemelor de lansare civile.	

CARACTERUL INOVATIV	produs nou	<input checked="" type="checkbox"/>	<p>- am prezentat o modalitate de sinteza a unui nou grup de poliester-polioli prin degradarea catalitică a deșeurilor din polietilen tereftalat (PET).</p> <p>- am dezvoltat poliester-polioli din PET care pot înlocui parțial componenta poliolică comercială din amestecurile poliuretanic; - am obținut oxidanți "eco-friendly", prin co-cristalizarea azotatului de amoniu cu săruri de potasiu; - am realizat filme poliuretanic prin utilizarea poliester-poliolilor din PET și am introdus un plastifiant energetic din clasa nitro-esterilor; - am sintetizat un moderator al vitezei de ardere cu dimensiune a particulelor în domeniu nanometric.</p>
	produs modernizat	<input type="checkbox"/>	
	tehnologie nouă	<input checked="" type="checkbox"/>	
	serviciu nou	<input type="checkbox"/>	
	serviciu modernizat	<input type="checkbox"/>	
	altele	<input checked="" type="checkbox"/>	
Cerere înregistrare brevet de invenție	<p>1. Duldner Monica-Mirela, Coman Alina-Elena, Zaharia Anamaria, Iordache Tanța Verona, Sârbu Andrei, Rotariu Traian, <i>Dîrloman Florin-Marian</i>, Hubca Gheorghe, Damian Celina Maria, <i>Compoziții poliester-poliolice pentru poliuretani elastomeri, metoda de obținere a acestora și materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete încorporând respectivele compoziții poliester-poliolice</i>, Cerere publicată: RO135069A2/2021-06-30, premiat cu "Medalia de aur" la Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii- PRO INVENT, Ediția XX, 26-28 octombrie 2022, Cluj-Napoca.</p>		
Brevet de invenție înregistrat (național, european, internațional)	-		
Cerere înregistrare modele și desene industriale protejate	-		
Modele și desene industriale protejate înregistrate (național, european, internațional)	-		
DOMENII DE APLICABILITATE	DETALIERE APLICABILITATE		
În domeniul de interes al MapN	<p>- contribuții la studiul experimental privind dezvoltarea și caracterizare de combustibili compoziți solizi care ar putea fi utilizați în cadrul motoarelor rachetă de dimensiuni reduse.</p>		
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII REALIZATE ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	DENUMIRE ARTICOL/REVISTĂ/CONFERINȚĂ		
Articole publicate în reviste/ proceedings cotate ISI	<p>1. <i>Dîrloman, F.M.</i>; Rotariu, T.; Țigănescu, T.V.; Toader, G.; Zecheru, T.; Iordache, T.V. Phase stabilized ammonium nitrate for future green rocket propellants. <i>UPB Sci. Bull.</i> 2021, <i>83</i>, 87–100. (Web of Science, FI=fără)</p> <p>2. <i>Dîrloman, F.M.</i>; Toader, G.; Rotariu, T.; Țigănescu, T.; Ginghină, R.; Petre, R.; Alexe, F.; Ungureanu, M.; Rusen, E.; Diacon, A.; Ghebaur, A.; Duldner, M.; Coman, A.; Țincu, R. Novel Polyurethanes Based on Recycled Polyethylene Terephthalate: Synthesis, Characterization, and Formulation of Binders for Environmentally Responsible Rocket Propellants. <i>Polymers</i> 2021, <i>13</i>(21), 3828; https://doi.org/10.3390/polym13213828. (Web of Science, FI₂₀₂₁= 4.967)</p> <p>3. Rotariu, T.; Pulpea, B.-G.; <i>Dîrloman, F.-M.</i> (autor</p>		

	<p><i>corespondent</i>); Diacon, A.; Rusen, E.; Toader, G.; Zvîncu, N.-D.; Iordache, T.-V.; Botiș, R.H. The Influence of Potassium Salts Phase Stabilizers and Binder Matrix on the Properties of Novel Composite Rocket Propellants Based on Ammonium Nitrate. <i>Materials</i> 2022, <i>15</i>, 8960. https://doi.org/10.3390/ma15248960. (Web of Science, FI₂₀₂₂=3.784)</p> <p>4. Florin-Marian Dîrloman, Liviu-Cristian MATAACHE, Traian ROTARIU, Tudor Viorel Țigănescu, Neculai-Daniel Zvîncu, Mihai-Ionuț Ungureanu, Ovidiu Iorga, Computational fluid dynamics simulations for composite rocket propellant optimization, <i>IOP Conference Series Materials Science and Engineering</i> 1182(1):012017, DOI: 10.1088/1757-899X/1182/1/012017.</p>
<p>Articole publicate în reviste / proceedings cotate BDI</p>	<p>1. Florin-Marian Dîrloman, Tudor-Viorel Țigănescu, Traian Rotariu, Mihai-Ionuț Ungureanu, Teodora Zecheru, and Alin-Constantin Sava, Eco-Oxidizers for Composite Propellants: Ammonium Nitrate and Ammonium Dinitramide, <i>JMT</i>, Vol. 3, No. 2, Dec. 2020, pp. 31-36, DOI: 10.32754/JMT.2020.2.05</p> <p>2. Florin-Marian Dîrloman, Tudor-Viorel Țigănescu, Teodora Zecheru, Concerns on reducing the environmental impact of solid propellants, The International Conference "Education And Reativity For A Knowledge Based Society", 14-16 Noiembrie 2019 - Universitatea "Titu Maiorescu", București, ISSN 2248-0064, ISBN 978-3-9503145</p> <p>3. F.M. Dîrloman, T. Rotariu, T.V. Țigănescu, Eco-Friendly Oxidizers: Minireview, <i>Defence Technology Forum 2019</i> - "Vasil Levski" National Military University Artillery, Air Defense And Cis Faculty-Scumen, Bulgaria, 01-02.10.2019, ISSN 2367-7902.</p> <p>4. F.M. Dîrloman, T. Rotariu, T.V. Țigănescu, E.A. Moldovan, O.G. Iorga, A.E. Coman, T. Zecheru, Development of new eco-friendly solid rocket propellant, <i>Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials</i>, 2020, pp. 339 – 346, ISBN 978-80- 7560-285-5.</p> <p>5. F.-M. Dîrloman, T. Rotariu, A.-N. Rotariu, G.-F. Noja, M.-I. Ungureanu, D.-N. Zvîncu, A.-I. Dan, Burning characterization of heterogeneous propellant at high pressures, <i>Proceedings of International Scientific Conference "Defense Technologies - DefTech 2022"</i>, 28-30 September 2022, ISSN 2367-7902</p> <p>6. Dîrloman Florin-Marian, Rotariu Traian, Țigănescu Tudor-Viorel, Mircioagă Răzvan-Marian, Considerations regarding modern solid rocket propellants, <i>Journal of Military Technology</i>, (acceptat, în curs de publicare).</p>
<p>Articole susținute la conferințe internaționale</p>	<p>1. F.M. Dîrloman, T. Rotariu, T.V. Țigănescu, G. Toader, and T.V. Iordache, Phase stabilized ammonium nitrate for future green rocket propellants, <i>8th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2020</i>, Bucharest, Romania, 26-27.11.2020, poster.</p> <p>2. F.M. Dîrloman, T. Rotariu, T.V. Țigănescu, E.A. Moldovan, O.G. Iorga, A.E. Coman, T. Zecheru, Development of new eco-friendly solid rocket propellant, <i>Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, NTREM 2020</i>, poster.</p> <p>3. Dîrloman F.-M., Toader G., Rotariu T, Moldovan A., Ginghina R., Diacon A., Rusen E., Novel polyurethane binders designed</p>

	<p>for 'green' composite energetic materials, <i>Polymers 2022 - New Trends in Polymer Science: Health of the Planet, Health of the People</i>, 24 – 28.05.2022, poster.</p> <p>4. F.-M. Dîrloman, T. Rotariu, T.-V. Țigănescu, G. Toader, A. Diacon and R.-E. Ginghină, "Eco-Friendly" Composite Rocket Propellants Based on Phase-Stabilized Ammonium Nitrate, <i>9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022</i>, Bucharest, Romania, 24-25.11.2022, poster.</p> <p>5. F. M. Dîrloman, T. Rotariu, A. N. Rotariu, G. Toader, L. C. Matache, G.F. Noja, Compressive mechanical analysis of 'green' rocket propellants, 14th International Armament Conference on "Scientific Aspects of Armament & Safety Technology", 2022, Poland, poster.</p>
Articole susținute la conferințe naționale	-

