

PROIECT PN II-ID-PCE-2011-3-0036 (contract 7/05.10.2011)
„ Calorimetrie fotopiroelectrică de înaltă rezoluție pentru nanofluidice magnetice”

Raport anual de cercetare: Etapa 4 / 15.12.2014

Obiectiv general: Studiul PPE al proprietăților termice ale nanofluidelor magnetice.

1. Sinteza nanofluidelor magnetice cu parametri structurali diferiți.

Cercetările întreprinse în ultimul deceniu în domeniul nanoparticulelor magnetice, s-au concentrat pe noi strategii de sinteză și funcționalizare a nanoparticulelor magnetice cu dimensiune controlată și distribuție dimensională îngustă care să asigure materialului o stabilitate pe termen lung. Cele mai cunoscute exemple în acest sens sunt nanofluidicele magnetice, care reprezintă dispersii foarte stabile în diferite medii de dispersie, apoase sau organice, de nanoparticule magnetice stabilizate cu unul sau mai multe straturi de surfactant. În cazul nanofluidelor magnetice, proprietățile de suprafață ale acestora reprezintă factorul major care determină stabilitatea coloidală, prin controlarea strictă a încărcării suprafeței, acest control fiind realizat prin utilizarea unor surfactanți specifici.

În cadrul acestei faze, activitatea de cercetare a avut drept obiectiv sinteza nanoparticulelor magnetice de tip magnetită (Fe_3O_4) cu dimensiune controlată, stabilizate sub formă de suspensii coloidale stabile în timp, fără agregate, menținându-și în același timp proprietățile superparamagnetice ale nanoparticulelor individuale.

Nanoparticulele magnetice au fost obținute prin diferite metode de preparare care au permis variația compoziției, dimensiunii, morfologiei și chimia suprafeței acestor nanoparticule, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile magnetice. Au fost obținute două tipuri de nanofluidice magnetice: (i) nanofluidice pe baza de magnetită (Fe_3O_4) cu dimensiune controlată, stabilizate cu strat hidrofob și dispersate sub formă de suspensii coloidale în solvenți organici; (ii) nanofluidice pe baza de magnetită (Fe_3O_4) cu dimensiune controlată, stabilizate cu strat hidrofil și dispersate în mediu apos.

1.1. Nanofluidice pe baza de magnetită (Fe_3O_4) cu dimensiune controlată, stabilizate cu strat hidrofob și dispersate sub formă de suspensii coloidale în solvenți organici

Scopul cercetărilor a fost obținerea de nanoparticule magnetice de tip magnetită cu dimensiunea ajustabilă din parametrii de sinteză, cu o distribuție dimensională relativ îngustă și proprietăți magnetice bune. În acest sens a fost aleasă ca metodă adecvată de obținere, metoda descompunerii termice din faze organice.

Utilizând această metodă se pot obține nanoparticule magnetice monodisperse cu dimensiuni în domeniul 5 -15 nm, pornind de la compusi organici ai metalelor precursore în solvenți organici care conțin surfactanți ca și stabilizanți. [1-2]. Precursorul organometalic utilizat este acetilacetatul de fier, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, (acac = acetilacetat), agentul oxidant folosit fiind un alcool cu catena lungă, 1,2-hexadecandiol, ca și surfactanți stabilizanți au fost utilizați acidul oleic și oleilamina iar ca solvent benzil eter. În principiu, raportul reactanților de la începutul reacției, și anume compusii organometalici, surfactanții și solventul sunt parametrii determinați pentru forma, dimensiunea și morfologia nanoparticulelor magnetice. De asemenea temperatura, cuprinsă între 200-300° C precum și timpul de reacție, cuprins de la 1 la 4 ore, joacă un rol crucial asupra dimensiunii și morfologiei. Schema reacției de obținere a nanoparticulelor magnetice de tip magnetită este prezentată în Fig. (1.1).

Această metodă de preparare permite obținerea nanofluidului magnetic stabilizat cu strat hidrofob, dispersat în hexan sau toluen, conținând nanoparticule cu dimensiunea medie în jurul valorii de 7 nm. Dacă se dorește obținerea de ferofluid cu dimensiunea nanoparticulelor magnetice mai mare, se utilizează metoda creșterii mediate a

nanoparticulelor din samanta, õsamantaã reprezentand nanofluidul anterior cu nanoparticulele magnetice cu dimensiunea medie in jurul valorii de 7 nm, procedeul de preparare fiind identic. Conform acestei proceduri se obtine un nou nanofluid magnetic dispersat in hexan sau toluen, continand nanoparticule stabilizate cu strat hidrofob cu dimensiunea medie 9 nm, 12 nm sau 15 nm.

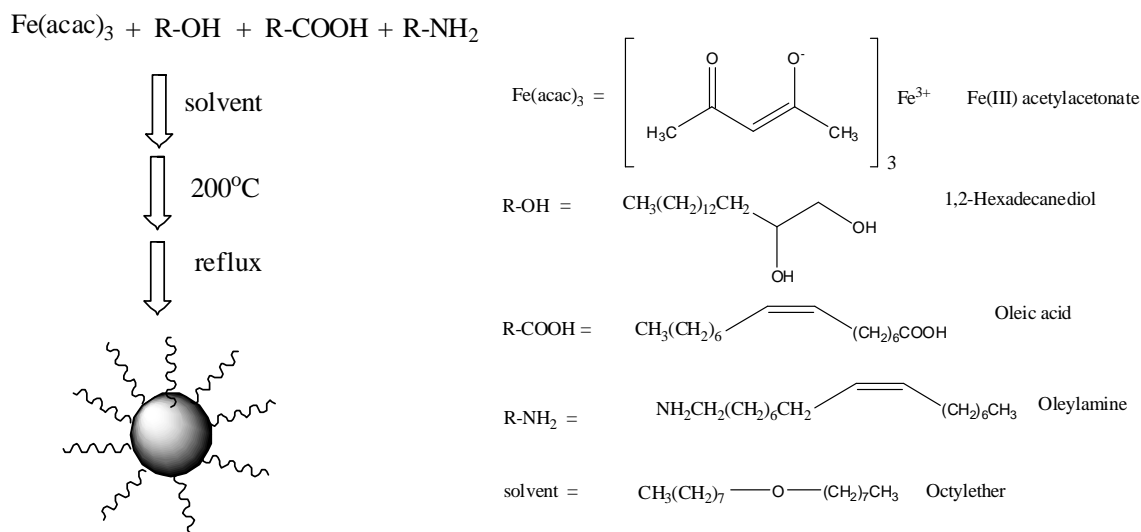


Fig.1.1. Schema de sinteza a nanofluidelor magnetice pe baza de magnetita (Fe_3O_4) cu dimensiune controlata, stabilizate cu strat hidrofob si dispersate sub forma de suspensii coloidale in solventi organici.

Pentru investigarea morfologiei si a dimensiunii nanoparticulelor magnetice din nanofluidelor magnetice preparate prin metoda descompunerii termice din compusi organometalici, aflate sub forma unei suspensii stabile in hexan s-a utilizat microscopia electronica in transmisie, TEM. Figura (1.2) prezinta morfologia unor nanofluidelor magnetice stabilizate cu strat hidrofob, dispersate in hexan, continand nanoparticule cu dimensiunea in domeniul 7-15 nm.

Din imaginea de microscopie TEM prezentata in figura 2 se observa ca nanoparticulele magnetice din nanofluidelor preparate prin metoda descompunerii termice din compusi organometalici au o forma regulata sferica si o distributie dimensionala ingusta.

Aceste caracteristici morfologice precum si posibilitatea obtinerii sub forma de suspensii coloidale stabile determina interesul aplicativ pentru nanofluidelor pe baza de magnetita (Fe_3O_4) cu dimensiune controlata, stabilizate cu strat hidrofob si dispersate sub forma de suspensii coloidale in solventi organici;

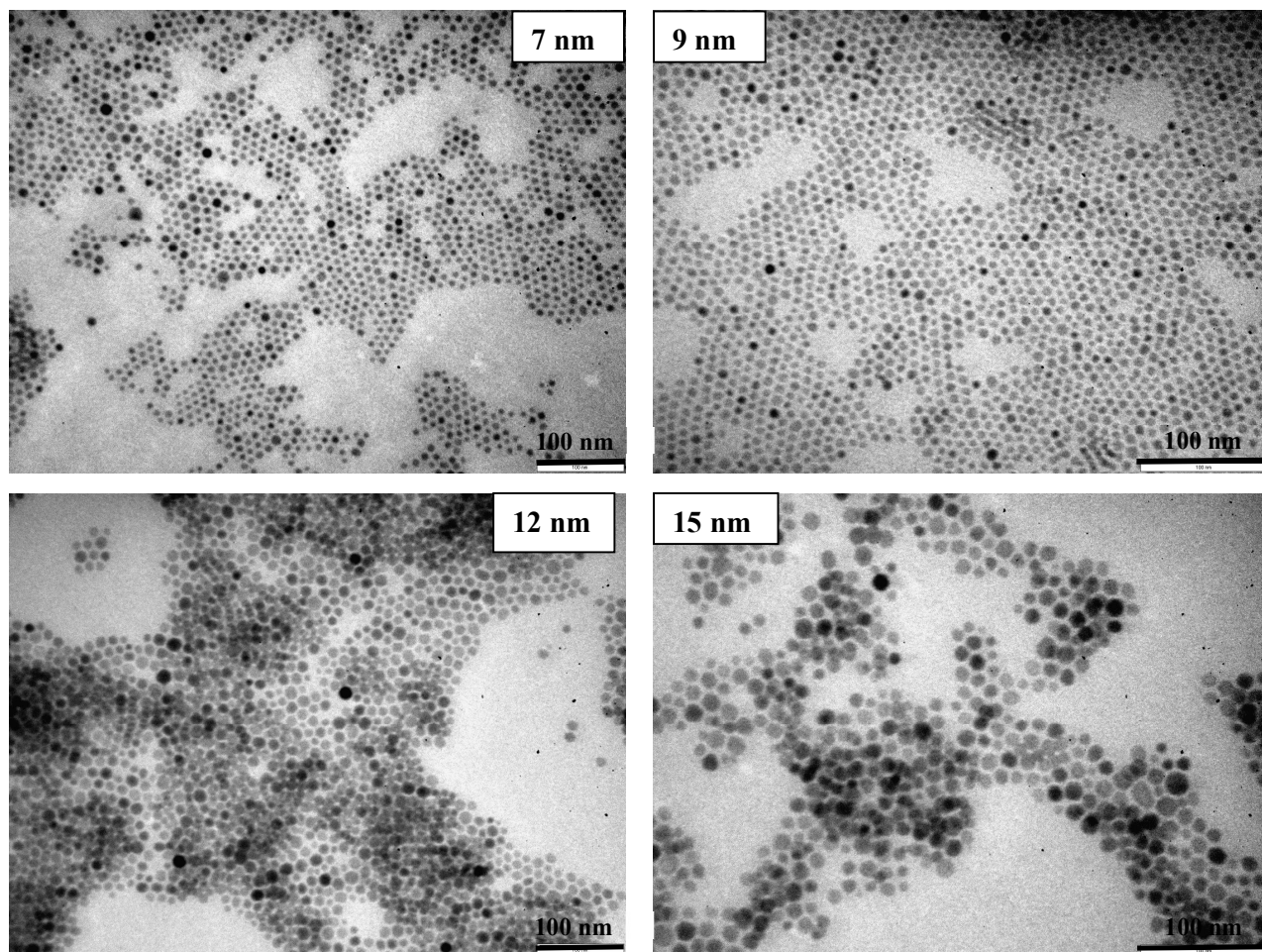


Fig. 1.2. Morfologia unor nanofluide magnetice dispersate in hexan, continand nanoparticule magnetice cu dimensiuni in domeniul 7-15 nm stabilizate cu strat hidrofob.

1.2. Nanofluide pe baza de magnetita (Fe_3O_4) cu dimensiune controlata, stabilizate cu strat hidofil si dispersate in mediu apos.

Scopul a fost obtinerea de nanoparticule magnetice de tip magnetita cu dimensiunea controlata, stabilizate cu strat hidofil, cu proprietati magnetice bune si stabile in mediul apos. In acest sens nanoparticulele de magnetita cu dimensiunea in jur de 10-12 nm au fost sintetizate prin metoda coprecipitarii, a sarurilor de fier, Fe^{2+} si Fe^{3+} in prezenta unei solutii bazice (NH_3OH), in mediu apos si in atmosfera inerta de argon. Pentru stabilizarea nanoparticulelor magnetice astfel obtinute in scopul obtinerii de suspensii coloidale stabile in mediul apos, nanoparticulele magnetice au fost acoperite cu compusi organici de tip fosfati, avand grupare hidroxil terminal (Fig. 1.3).

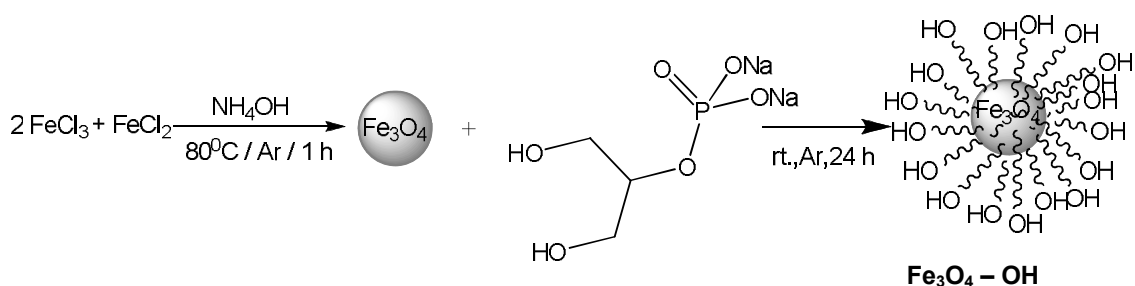


Fig. 1.3. Schema de preparare a nanofluidelor pe baza de magnetita (Fe_3O_4) cu dimensiune controlata, stabilizate cu strat hidofil si dispersate in mediu apos.

Determinarea morfologiei si a dimensiunii nanoparticulelor magnetice din nanofluidel pe baza de magnetita (Fe_3O_4) stabilizata cu strat hidofil si dispersate in mediu apos, s-a realizat prin microscopie TEM. Fig. (1.4) prezinta morfologia unor nanofluidel pe baza de magnetita (Fe_3O_4) cu dimensiune controlata, stabilizate cu strat hidofil si dispersate in mediu apos, continand nanoparticule magnetice cu dimensiunea cuprinsa in intervalul 10-12 nm.

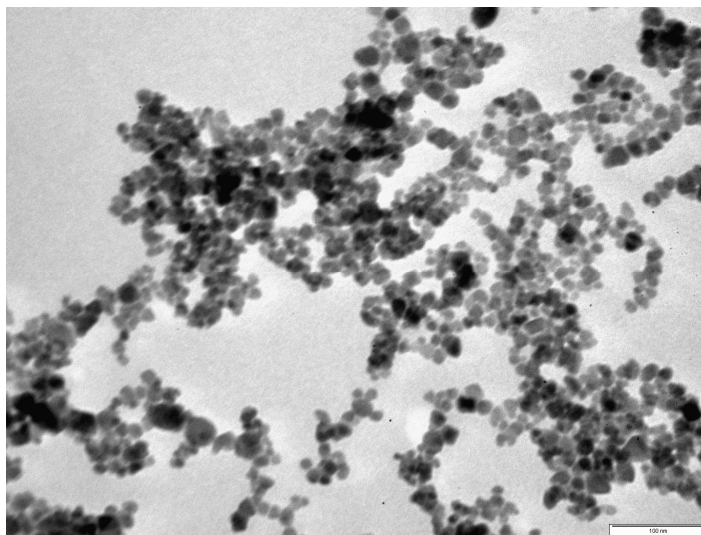


Fig. 1.4. Morfologia nanofluidului magnetic continand nanoparticule magnetice stabilizate cu strat hidofil dispersate in mediu apos.

2. Comportarea parametrilor termici statici si dinamici ai nanofluidelor magnetice in functie de lichidul purtator si tipul de surfactant.

2.1. Masuratori PPE preliminare pe lichide cu parametri termici cunoscuti.

In acest paragraf vom prezenta rezultate ale masuratorilor de difuzivitate si efuzivitate termica obtinute pe lichide cu proprietati termice cunoscute. Toate masuratorile au fost efectuate la temperatura camerei. Ca si configuratii de detectie au fost folosite acele cazuri particulare care au fost ulterior utilizate si pentru investigarea nanofluidelor magnetice [3].

In cazul difuzivitatiei termice a fost utilizata configuratia BPPE cuplata cu tehnica de scanare TWRC. Proba a fost considerata opaca optic, iar regimul termic a fost cel șgroső (grosimea geometrica a stratului mai mare decit adincimea de difuzie termica a caldurii in strat) atit pentru proba cit si pentru senzor. Difuzivitatea termica a rezultat din panta curbei faza semnalului vs. grosimea probei. In Fig. (2.1) si (2.2) este prezentata comportarea fazei relative a semnalului BPPE in functie de grosimea relativa a probei pentru ulei de transformator (utilizat ulterior ca si lichid purtator in anumite nanofluidel magnetice) si o

proba de ulei de floarea soarelui. Valorile obtinute pentru difuzivitatea termica sint in buna concordanta cu datele din literatura.

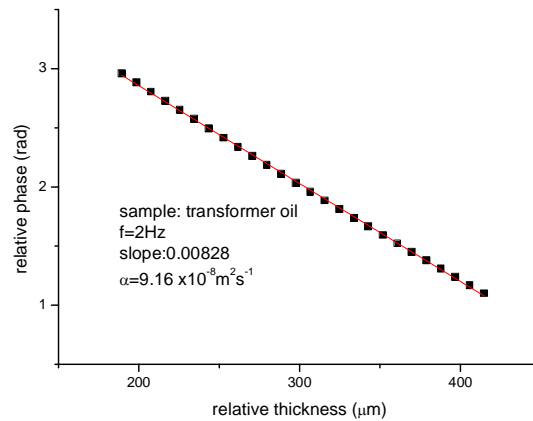


Fig. 2.1. Scan tipic al fazei relative a semnalului BPPE in functie de grosimea relativa a probei (ulei de transformator), in regiunea liniara a graficului. Difuzivitatea probei rezulta din panta graficului.

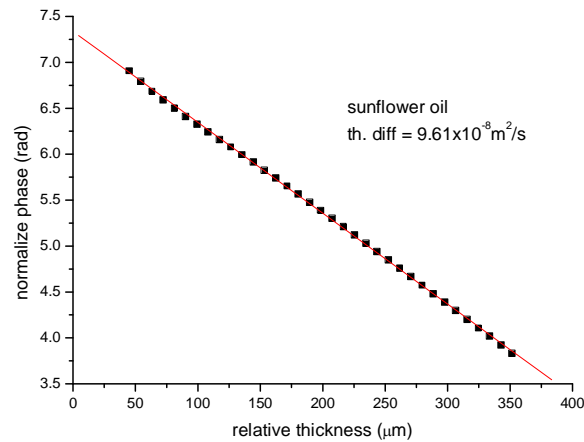


Fig. 2.2. Scan tipic al fazei relative a semnalului BPPE in functie de grosimea relativa a probei (ulei de floarea soarelui), in regiunea liniara a graficului. Difuzivitatea probei rezulta din panta graficului.

Efuzivitatea probelor a fost masurata in configuratia FPPE, lichidul de investigat fiind situat in pozitie de \check{s} backingö intr-o celula speciala care previne evaporarea si scurgerea sa. Datorita faptului ca intre fluidul de cuplaj si lichidul de investigat era necesar un separator solid (fereastra de sticla) configuratia FPPE a fost cea cu 4 straturi (sensor-fluid de cuplare-separator-nanofluid magnetic). Frecventa de modulare a radiatiei a fost astfel selectata incit pe intreaga durata a masuratorii senzorul (opac optic) a fost subtire din punct de vedere termic, iar proba (nanofluidul) a fost gros termic. Informatia a fost culeasa din regiunea pentru care fluidul de cuplaj a fost subtire termic. In Fig. (2.3) este prezentata comportarea fazei normalizate a semnalului FPPE in functie de grosimea fluidului de cuplare pentru o proba tipica de apa. Rezultatul obtinut pentru valoarea efuzivitatii termice este in buna concordanta cu datele din literatura [3, 4].

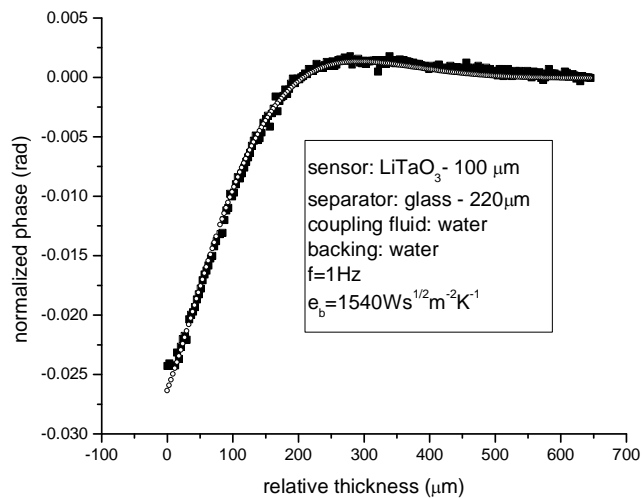


Fig. 2.3. Scan tipic al fazei normalizate a semnalului FPPE in functie de grosimea relativa a fluidului de cuplare (apa), in regiunea de fluid de cuplare termic subtire pentru o proba de apa.

In Fig. (2.4) este prezentata comportarea fazei normalizate a semnalului FPPE in functie de grosimea fluidului de cuplare pentru o serie de lichide volatile cu proprietati termice cunoscute. Rezultatul obtinut pentru valorile efuzivitatii termice sint in buna concordanta cu datele din literatura.

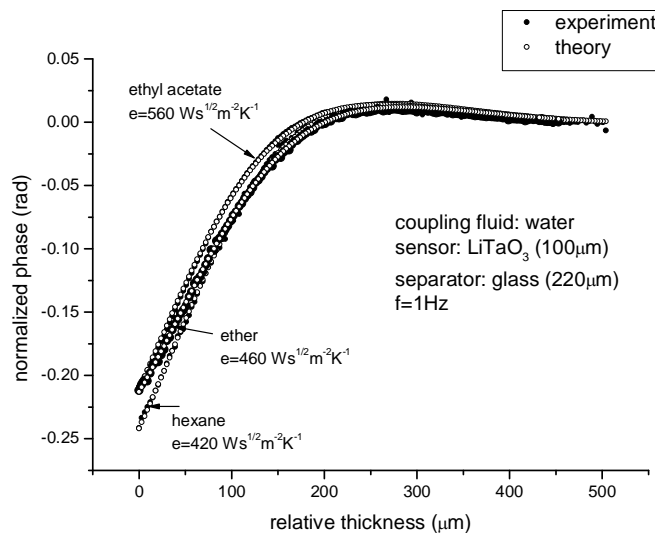


Fig. 2.4. Scan tipic al fazei normalizate a semnalului FPPE in functie de grosimea relativa a fluidului de cuplare (apa), in regiunea de fluid de cuplare termic subtire, pentru un set de lichide volatile.

In anumite cazuri a fost necesara utilizarea unei alte configuratii de detectie pentru masurarea efuzivitatii termice: configuratia FPPE cu sensor opac si subtire termic si proba groasa termic, parametru de scanare fiind in acest caz frecventa de modulare a radiatiei incidente. Fig. (2.5) prezinta optimizarea fitului realizat pentru determinarea efuzivitatii termice a unui esantion de apa. Valoare efuzivitatii termice minimizeaza valoarea rms [5].

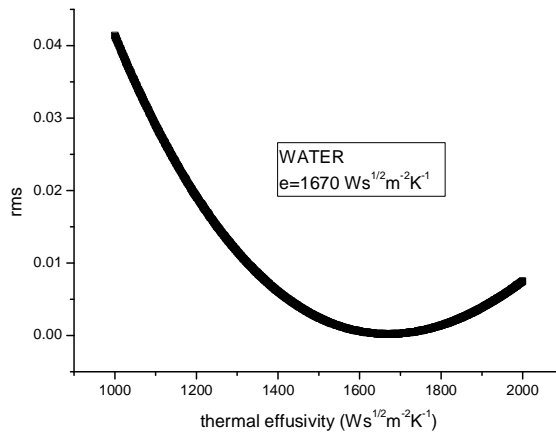


Fig. 2.5. RMS a fitului realizat cu formula teoretica pe datele experimentale (faza PPE in functie de frecventa de modularea a radiatiei) avind efuzivitatea probei ca parametru de fit, pentru o proba de apa. Minimul curbei indica valoarea corecta a efuzivitatii termice.

Scopul acestui paragraph a fost sa confirme utilitatea configuratiilor de detectie selectate in investigarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidelor, pentru utilizarea lor in continuare la investigatii pe nanofluidice magnetice.

2.2. Masurarea prin tehnica PPE a difuzivitatii si efuzivitatii termice a nanofluidelor magnetice pentru diferite lichide purtatoare si diferite tipuri de surfactanti.

2.2.1. Comportarea parametrilor termici in functie de tipul lichidului purtator [6, 7].

In acest studiu, vom prezenta rezultatele obtinute pentru valorile difuzivitatii si efuzivitatii termice ale unor nanofluidice continind nanoparticule de Fe_3O_4 si doua tipuri de lichid purtator cu parametrii termici mult diferiti: apa si decahidronaphtalene (DHNA).

Difuzivitatea termica a fost masurata in configuratia back, folosind ca tehnica de scanare TWRC (vezi rapoartele de faza anterioare). Modul de prelucrare a datelor experimentale s-a bazat pe efectuarea unui fit, continind doi parametri de fitare: grosimea absoluta a probei si difuzivitatea termica a nanofluidului investigat.

Rezultatele obtinute sint prezentate in Fig. (2.6)

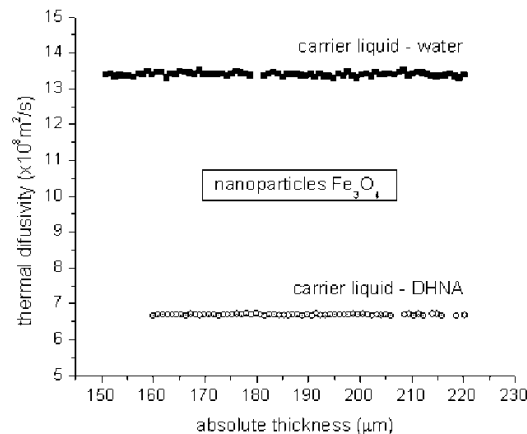


Fig. 2.6. Scan tipic al difuzivitatii termice in functie de grosimea nanofluidului, in regiunea de proba termic groasa, pentru un nanofluid cu nanoparticule de Fe_3O_4 , stabilizat in apa si DHNA.

Efuzivitatea termica a fost masurata in configuratia FPPE, folosindu-se ca parametru de scanare frecventa de modulare a radiatiei incidente.

Fig. (2.7) prezinta optimizarea fitului realizat pentru determinarea efuzivitatii termice. Valoarea efuzivitatii termice minimizeaza valoarea RMS.

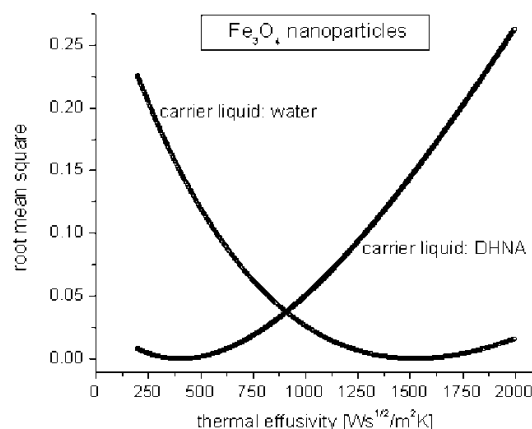


Fig. 2.7 RMS a fitului realizat cu formula teoretica pe datele experimentale (faza PPE in functie de frecventa de modulare a radiatiei) avind efuzivitatea probei ca parametru de fit. Minimul curbei indica valoarea corecta a efuzivitatii termice.

2.2.2. Comportarea parametrilor termici in functie de tipul de surfactant [7].

Pentru investigarea comportarii parametrilor termici in functie de tipul de surfactant au fost efectuate masuratori PPE atat in configuratia front, pentru determinarea efuzivitatii termice, cit si in configuratia back, in vederea obtinerii difuzivitatii termice. Parametrul de scanare a fost grosimea lichidului de cuplare (FPPE) sau insasi proba de masurat (BPPE). Instalatia experimentală si a procedeeul de masura au fost descrise in rapoartele de faza anterioare. Toate masuratorile au fost efectuate la temperatura camerei (25°C).

Probele investigate au fost nanofluide magnetice pe baza de apa ca lichid purtator, cu nanoparticule de Fe₃O₄ si diferiti surfactanti. Citeva caracteristici ale acestor nanofluide sint sintetizate in Tabelul 2.1.

Tabelul 2. 1

Caracteristici ale nanofluidelor utilizate in experiment. Ms= magnetizarea la saturatie; Dh= diametrul hidrodinamic la 25°C.

	Ms [G]	Densitate [g m ⁻³]	Dh [nm]
Surfactant: LA+LA	130	1.138	23
Surfactant: LA+MA	14	1.026	18
Surfactant: PA+0A	145	1.129	108
Surfactant: OA+OA	30	1.026	55
Surfactant: MA+MA	15	1.039	44

Comportari tipice ale fazei relative a semnalului BPPE in functie de grosimea nanofluidului investigat, la temperatura camerei, in regiunea liniara a graficelor, este

prezentata in Fig. (2.8). Valoarea difuzivitatii termice la temperature camerei se calculeaza din panta curbelor.

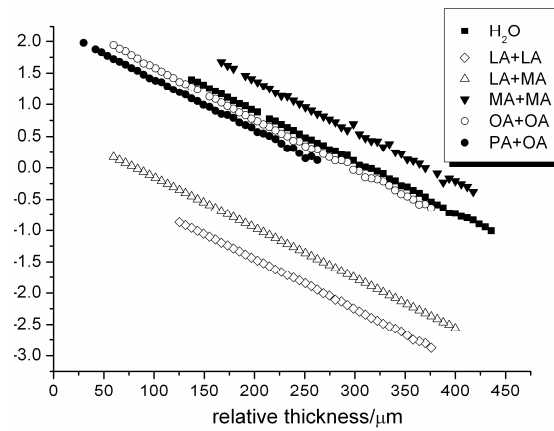


Fig. 2.8. Comportarea fazei relative a semnalului BPPE in functie de grosimea nanofluidului investigat. In figura sint prezentate pentru comparatie si rezultatele obtinute pentru apa.

In vederea imbunatatirii acuratetii rezultatelor se poate utiliza si o alta metoda de prelucrare a datelor experimentale, ce utilizeaza valoarea absoluta a fazei semnalului BPPE. Metoda a fost descrisa in rapoartele de faza anterioare, iar rezultatele obtinute pentru difuzivitatea termica sint prezentate in Fig. (2.9).

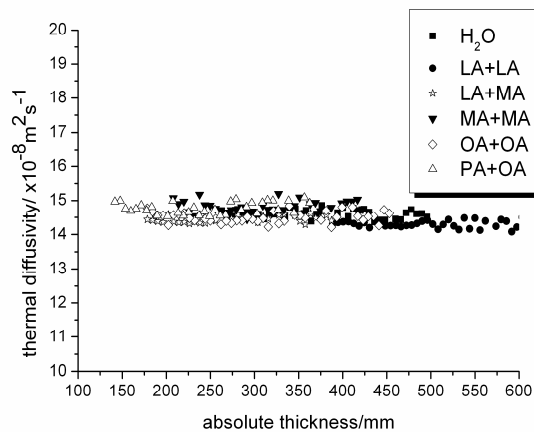


Fig. 2.9. Valoarea difuzivitatii termice, in functie de valoarea absoluta a grosimii probei in domeniul de proba groasa termica pentru nanofluidurile investigate. In figura sint prezentate pentru comparatie si rezultatele obtinute pentru apa.

Fig. (2.10) prezinta comportarea fazei semnalului FPPE in functie de grosimea relativa a fluidului de cuplare. Valoarea efuzivitatii termice se obtine fitind datele experimentale cu formula teoretica.

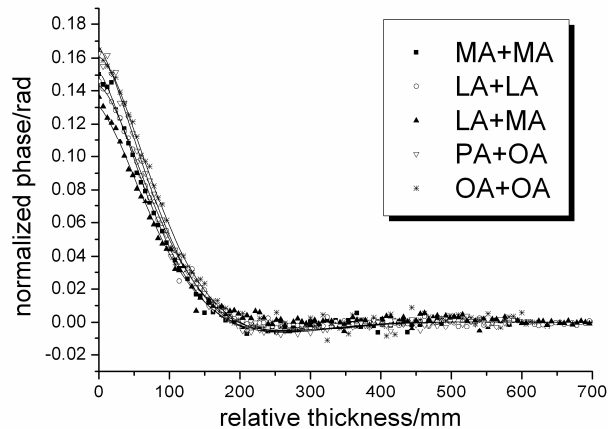


Fig 2.10. Faza normalizata a semnalului FPPE, la frecventa de modulare $f=1\text{Hz}$, in functie de grosimea relativa a fluidului de cuplare (etilen glicol). Fitul efectuat cu fomula teoretica este de asemenea inclus in figura.

Valorile (la temperatura camerei) ale difuzivitatii si efuzivitatii termice pentru nanofluidelne investigate sint prezentate in Tabelul 2.2. Tabelul 2.3 listeaza valorile parametrilor termici ramasi, caldura specifica volumica si conductivitatea termica, calculate dupa relatiile: $k = C$ si $e = (Ck)^{1/2}$.

Tabelul 2.2

Valorile (la temperatura camerei) ale difuzivitatii si efuzivitatii termice pentru nanofluidelne investigate.

nanofluid $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$	Diffuzivitate termica $[10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}]$		Effusivitate termica $[\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}]$
	L_{abs}	panta	fit
H_2O	14.61 ± 0.12	14.54 ± 0.71	1560
Surfactant: LA+LA	14.28 ± 0.11	14.76 ± 0.56	1600
Surfactant: LA+MA	14.12 ± 0.04	14.54 ± 0.50	1530
Surfactant: PA+OA	14.78 ± 0.18	14.76 ± 0.56	1790
Surfactant: OA+OA	14.51 ± 0.16	14.47 ± 0.76	1720
Surfactant: MA+MA	14.82 ± 0.18	14.79 ± 0.60	1700

Tabelul 2.3

Valorile (la temperatura camerei) ale conductivitatii termice si ale caldurii specific volumice pentru nanofluidelne investigate

nanofluid Fe ₃ O ₄ /H ₂ O	k [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	C [10 ⁴ Jm ⁻³ K ⁻¹]
H ₂ O	0.60	408.1
Surfactant: LA+LA	0.61	413.2
Surfactant: LA+MA	0.58	398.9
Surfactant: PA+OA	0.69	465.6
Surfactant: OA+OA	0.66	451.5
Surfactant: MA+MA	0.65	441.6

Tabelul 2.2 arata ca valorile difuzivitatiei termice obtinute prin cele doua proceduri sint in concordanta, acuratetea masuratorilor fiind superioara atunci cind se foloseste valoarea absoluta a fazei si a grosimii probei.

2.3. Analiza datelor, corelarea cu procese fizico-chimice [7].

In acest paragraph 2 al raportului de cercetare a fost studiata dependenta parametrilor termici static si dinamici ai nanofluidelor magnetice in functie de lichidul purtator si tipul de surfactant. Prima parte a paragrafului a fost dedicata studierii versatilitatii metodelor si configuratiilor folosite in studiul parametrilor termici dinamici ai lichidelor. Au fost aplicate configuratiile PPE de interes pe unele lichide cu proprietati termice cunoscute (apa, ulei de transformator, ulei de floarea soarelui, lichide volatile), rezultatele obtinute pentru difuzivitatea si efuzivitatea termica fiind in buna concordanta cu datele existente in literatura.

In ceea ce priveste lichidul purtator s-a constatat ca acesta joaca un rol decisiv in stabilirea valorilor parametrilor termici ai nanofluidului magnetic, el influentind drastic atat valoarea difuzivitatiei (Fig. (2.6)) cit si a efuzivitatiei termice (Fig. (2.7)).

In privinta tipului de surfactant, a fost investigat un nanofluid pe baza de apa ca lichid purtator si nanoparticule de Fe₃O₄. Surfactantii au fost straturi duble de diferiti acizi grasi (Lauric, Oleic, Miristic, Palmitic). A fost gasit ca diferitele tipuri de surfactant modifica valoarea efuzivitatiei termice cu aproximativ 16%, de la 1530 Ws^{1/2}m⁻²K⁻¹ (LA+MA) la 1790 Ws^{1/2}m⁻²K⁻¹ (PA+OA) (Tab. 2.2). In ce priveste valoarea difuzivitatiei termice aceasta este practic nemodificata de tipul de surfactant (ea a luat valori intre 14.54 x10⁻⁸ m²/s si 14.79 x 10⁻⁸ m²/s) (Tab. 2.2).

Modificarile ce apar in parametrii termici dinamici ai nanofluidelor magnetice investigate nu pot fi puse pe seama niciunui process fizico-chimic, ci se datoreaza parametrilor termici diferiti ai componentelor nanofluidului (lichidul purtator, tipul de surfactant). Din aceasta cauza influenta cea mai mare este cea a lichidului purtator, care este dominant in compozitia nanofluidului.

Cercetarea va fi continuata cu studiul dependentei parametrilor termici in functie de tipul, concentratia si dimensiunea nanoparticulelor.

3. Dependenta de temperatura a parametrilor termici si detectia tranzitiilor de faza, daca exista.

In general, in domeniul de temperaturi de interes (20°C - 100°C) nanofluidelile investigate, pe baza de apa, etilen glycol, ulei de transformator, etc, cu nanoparticule de magnetita nu prezinta tranzitii de faza, comportarea parametrilor termici fiind monotona, fara anomalii. Un exemplu tipic de comportare a amplitudinii si fazei semnalului PPE in functie de temperatura este prezentat in Fig. (3.1) si (3.2). Configuratia este FPPE. Este cunoscut faptul ca in aceasta configuratie, atat amplitudinea cit si faza semnalului PPE sint functii de parametrii termici, absenta anomaliilor in dependenta de temperatura a amplitudinii si fazei inseamna absenta unei comportari critice a parametrilor termici.

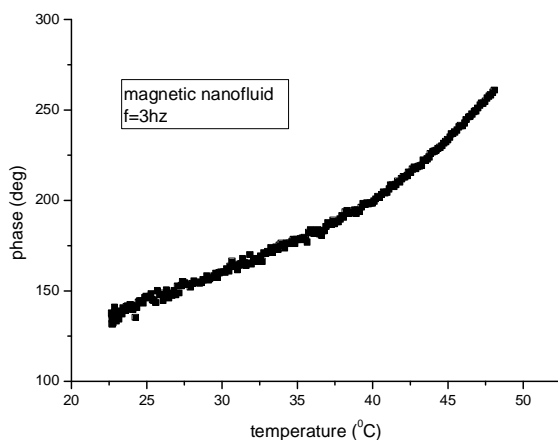


Fig. 3.1. Comportarea fazei semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul 20°C - 50°C , pentru un nanofluid magnetic pe baza de apa cu nanoparticule de magnetita.

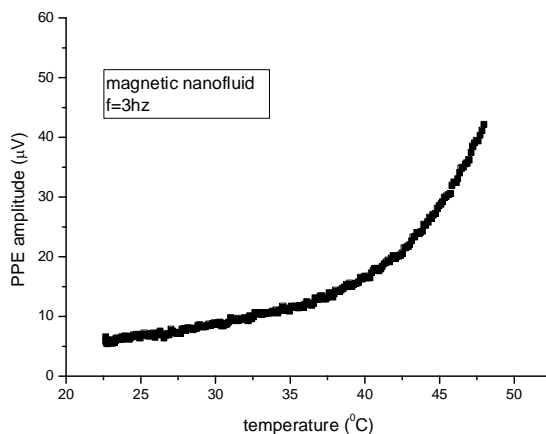


Fig. 3.2. Comportarea amplitudinii semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul 20°C - 50°C , pentru un nanofluid magnetic pe baza de apa cu nanoparticule de magnetita.

In continuare vom prezenta singurele tranzitii de faza intilnite in investigatiile noastre.

3.1. Masuratori PPE a tranzitiilor de faza, daca exista.

Prezentam pentru inceput doua investigatii efectuate pe materiale cunoscute, care prezinta tranzitii de faza in regiunea de temperatura de interes si pentru nanofluid magnetice

[8, 9]. Este vorba de o tranzitie de faza de speta a-II-a, tranzitia fero-paraelectrica a TGS-ului (Fig. (3.3)) si de o tranzitie de faza de speta I a acidului oleic (Fig. (3.4)).

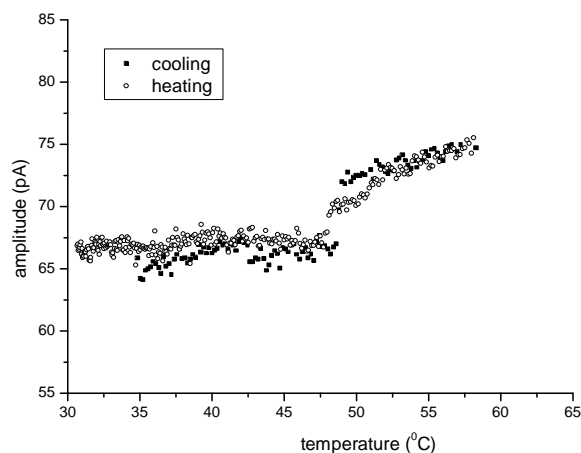


Fig. 3.3. Comportarea amplitudinii semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul 30°C - 65°C , pentru monocristalul de TGS.

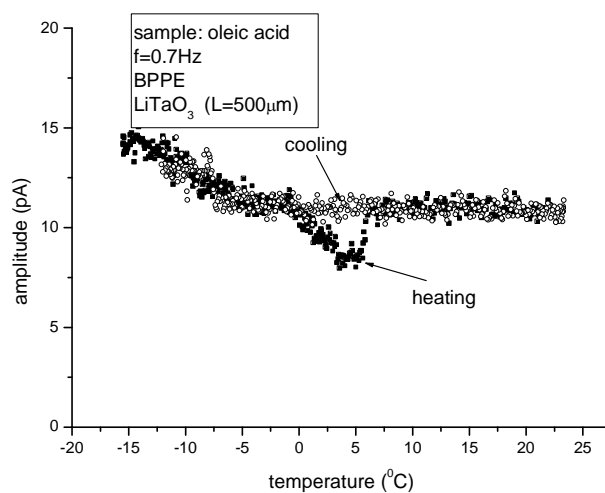


Fig. 3.4. Comportarea amplitudinii semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul -20°C - 25°C , pentru acidul oleic.

In Fig. (3.5) si (3.6) sint prezentate dependenta de temperatura a amplitudinii si fazei semnalului PPE pentru pNIPA in domeniul de temperatura 20°C - 50°C . NIPA este un hidrogel folosit pentru stabilizarea si biocompatibilizarea nanofluidelor. Hidrogelurile sunt materiale polimerice formate din retele tridimensionale (3D) in care o parte din lanturile polimerice sunt solvate de molecule de apa iar altele sunt legate prin legaturi de tip $\text{\textcircled{c}}$ cross-link $\text{\textcircled{c}}$ fizic sau chimic unele de altele. Aceasta structura le confera proprietatea unica de a creste in volum in mediu apos. Hidrogelurile termoresponsive reprezinta una dintre cele mai studiate categorii de polimeri cu raspuns la stimuli externi, cu aplicatii in eliberarea controlata de medicamente, deoarece detin proprietati de modificare structurala sub actiunea temperaturii. Poli(N-

izopropilacrilamida), pNIPA este unul dintre cei mai cunoscuti polimeri termoresponsivi.

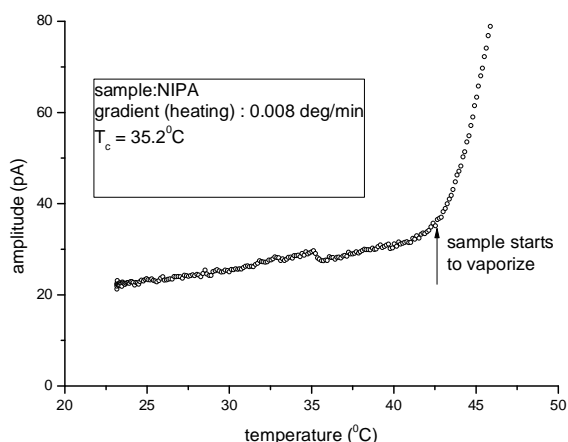


Fig. 3.5. Comportarea amplitudinii semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul 20⁰C - 50⁰C, pentru NIPA.

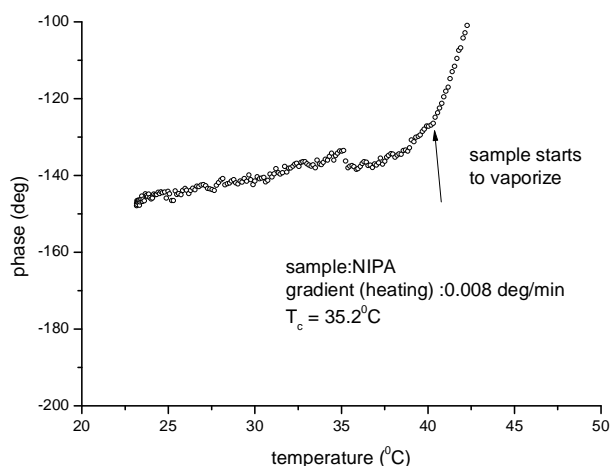


Fig. 3.6. Comportarea fazei semnalului PPE in functie de temperatura in domeniul 20⁰C - 50⁰C, pentru NIPA.

3.2. Analiza datelor.

In toate cazurile prezentate, configuratia de detectie a fost FPPE. Sursa de informatie a fost amplitudinea semnalului in cazul acidului oleic si a TGS-ului, iar in cazul NIPA am cules informatii atat din amplitudine cit si din faza. In configuratia de detectie aleasa, amplitudinea semnalului este invers proportional cu efuzivitatea probei, faza depinzind intr-un mod mai complicat de doi parametrii termici ai probei.

Se constata ca atat in cazul TGS-ului cit si in cazul acidului oleic, amplitudinea semnalului PPE prezinta anomalii la 49⁰C (TGS) si la 5⁰C (acid oleic). Comportarea amplitudinii semnalului la ciclul de incalzire - racire indica o tranzitie de faza de speta a-II-a in cazul TGS si una de speta I in cazul acidului oleic. Aceste investigatii conduc la concluzia ca tehnica PPE in configuratia aleasa este capabila sa detecteze tranzitii de faza, atat de speta I cit si de speta a-II-a.

In ce priveste hidrogelul NIPA, una din proprietatile unice ale hidrogelurilor termo-senzitive este prezenta temperaturii critice de tranzitie (ölower critical solution temperatureö) care reprezinta temperatura la care polimerul sufera modificari conformationale reversibile ale structurii moleculare insotite de modificarea hidrofilicitatii hidrogelului si ca urmare apare o modificare a volumului hidrogelului. In cazul pNIPA aceasta temperatura de tranzitie este in jurul valorii de 32 °C, la $T > 32$ °C are loc o tranzitie de la starea cu volum extins la starea cu volum micorat datorita cresterii ponderii interactiei intre lanturile polimerice in comparatie cu interactia cu moleculele de solvent.

Bibliografie

- [1] Y. Deng, Z. Hou, L. Wang, C. Cherian, J. Wu, A. Gangjee, L.H. Matherly *Mol. Pharmacol.* **2008**, 73, 1274
- [2] S. Mohaparta, S.K. Mallick, T.K. Maiti, S.K. Ghosh, P. Pramanik *Nanotechnology* **2007**, 18, 385102.
- [3] D. Dadarlat, *Laser Physics*, 19, 1330 (2009)
- [4] M. Streza, M. N. Pop, K. Kovacs, V. Simon, S. Longuemart, D. Dadarlat, *Laser Physics*, 19, 1340 (2009)
- [5] S. Delenclos, D. Dadarlat, N. Houriez, S. Longuemart, C. Kolinsky, A.H. Sahraoui, *Rev. Sci. Instrum.*, 78, 024902 (2007)
- [6] D. Dadarlat, C. Neamtu, M. Streza, R. Turcu, I. Craciunescu, D. Bica, L. Vekas, *J.Nanoparticles Res.*, 10, 1329 (2008)
- [7] D. Dadarlat, S. Longuemart, R. Turcu, M. Streza, L. Vekas, A. Hadj Sahraoui, *Int. J. Thermophysics* 2013, DOI 10.1007/s10765-013-1549-1
- [8] D. Dadarlat, M. Chirtoc, D. Bicanic, *Appl.Phys.*, A50, 357, (1990)
- [9] D. Dadarlat, S. Longuemart, A. H. Sahraoui, *öFerroelectrics-Characterization and Modelingö*, ed. M. Lallart, INTECH, pp. 281-304, 2011

4. Diseminarea rezultatelor.

4.1. Resultate prezentate la conferinte si seminarii nationale si internationale.

Conferinte

1. Thermal Characterization of Magnetic Nanofluids by Photopyroelectric (PPE) and Photothermoelectric (PTE) Calorimetries.
D. Dadarlat, R. Turcu, L. Vekas
IC-ANMBES, Brasov, June 13-15, 2014
2. Photothermal Investigation of Polymerization Processes of some Resin-based Dental Materials.
D. Dadarlat, M. Streza, D. Prodan, M. Moldovan, C. Prejmorean
IC-ANMBES, Brasov, June 13-15, 2014
3. Thermoelectrics (TE) used as detectors of radiation. An alternative calorimetry based on the photothermoelectric (PTE) effect.
D. Dadarlat, P. R. N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui
ATOM-N2014, Constanta, Aug.21-24, 2014
4. An Alternative Calorimetry Based on the Photothermoelectric (PTE) Effect. Application to Magnetic Nanofluids.
D. Dadarlat, P. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, R. Turcu, L. Vekas, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui
2nd Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), Warsaw, Poland, Sept. 23-26, 2014.

5. Polymerization studies of giomers and evaluation of the interface between the tooth and filling using photothermal methods.

M. Streza, D. Dadarlat, C. Prejmerean

2nd Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), Warsaw, Poland, Sept. 23-26, 2014.

6. Discussion on optimal coupling medium and its thickness in photopyroelectric calorimetry.

K. Strzakowski, D. Dadarlat, M. Streza, A. Marasek

2nd Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), Warsaw, Poland, Sept. 23-26, 2014.

Seminarii

1. Contact Photothermal Techniques for Thermal Characterization of Liquids. Trends and Recent Developments

D. Dadarlat , Seminar la Laboratory for Environmental Research, University of Nova Gorica, Slovenia, 9 iulie 2014

2. Lock-in thermography, penetrant inspection and scanning electron microscopy: a comparative study for open micro-cracks diagnosis at (bio)interfaces.

M. Streza, Seminar la Universite du Littoral, Dunkerque, Franta, 17 iulie 2014

4.2. Rezultate publicate in reviste cotate ISI.

1. Photopyroelectric Calorimetry of Magnetic Nanofluids. Effect of Type of Surfactant and Magnetic Field.

D. Dadarlat S. Longuemart , R. Turcu , M. Streza , L. Vekas , A. Hadj Sahraoui, Int. Jour. Thermophys., 2013, DOI 10.1007/s10765-013-1549-1

2. Thermophysical analysis of II-VI semiconductors by PPE calorimetry and lock-in thermography.

M. Streza, K. Strzakowski and D. Dadarlat

AIP Conference Proceedings 1565, 156 (2013)

3. Simple method for highlighting the temperature distribution into a liquid sample heated by microwave power field.

V. Surducan, E. Surducan, D. Dadarlat

AIP Conference Proceedings 1565, 167 (2013)

4. The photothermoelectric technique (PTE), an alternative photothermal calorimetry.

D. Dadarlat, M. Streza, R. Chan Yu King, F. Roussel, M. Kuriakose, M. Depriester, E. Guilmeau, A. Hadj Sahraoui

Meas. Sci. Technol. **25**, 015603 (2014)

5. Low cost method for temperature measurements on a multilayer system heated by a microwave power field.

V. Surducan, E. Surducan, D. Dadarlat

Meas. Sci. Technol. **25**, 015011 (2014)

6. Preparation of a new type of giomers and their thermal characterization by photopyroelectric calorimetry. Comparison with commercially available materials.

L. Silaghi-Dumitrescu, D. Dadarlat , M. Streza , T. Buruiana , D. Prodan , I. Hodisan and C. Prejmerean

J. Therm. Analysis Calor. 2014, DOI 10.1007/s10973-013-3561-x

7. Thermal characterization of II-VI binary crystals by photopyroelectric calorimetry and infrared lock-in thermography.

K. Strzalkowski, M. Streza, D. Dadarlat, A. Marasek
J. Therm. Analysis Calor. 2014, DOI 10.1007/s10973-014-4137-0
8. Complementary photothermal techniques for complete thermal characterization of porous or semi-transparent solids.
D. Dadarlat, M. Streza, O. Onija, K. Strzalkowski, C. Prejmerean, L. Silaghi-Dumitrescu, N. Cobirzan
J. Therm. Analysis Calor. 2014, DOI 10.1007/s10973-014-4091-x
9. Thermoelectrics (TE) used as detectors of radiation. An alternative calorimetry based on the photothermoelectric (PTE) effect.
D. Dadarlat, P. R. N. Misse, A. Maignan, E. Guilmeau, M. Depriester, M. Kuriakose, A. Hadj Saharaoui
Proc SPIE, 2014-accepted

4.3. Pagina Web.

Vezi pagina Web reactualizata: <http://www.itim-cj.ro/PNCIDI/idei7/>

5. Mobilitati.

5.1. Stagii de lucru.

D. Dadarlat

- stagiul de lucru la Laboratory for Environmental Research, University of Nova Gorica, Slovenia, in perioada 04-18 iulie 2014

Raport de activitate: Laboratorul in care a fost efectuat stagiul de lucru este specializat in tehnici fototermice, in special variante non-contact: lentile termice si deflexie fototermica. Pe durata stagiului au fost investigate in paralel avantajele si dezavantajele tehnicilor fototermice de contact si non-contact in studiul lichidelor. Pe durata stagiului am sustinut seminarul cu titlul: Contact Photothermal Techniques for Thermal Characterization of Liquids. Trends and Recent Developments. Au fost stabilite directii comune de cercetare in studiul proprietatilor termice ale lichidelor in general si ale nanofluidelor magnetice in special. Specialisti prezenti pe durata stagiului: Prof. M. Franko, Prof. C. Tran.

5.2. Participari la conferinte internationale.

D. Dadarlat

- IC-ANMBES, Brasov, June 13-15, 2014

- ATOM-N2014, Constanta, Aug.21-24, 2014

-2nd Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA), Warsaw, Poland, Sept. 23-26, 2014.

Stadiul actual al cercetarii si propuneri pentru continuarea proiectului

Au fost atinse toate obiectivele prevazute pina in etapa prezenta. Urmatoarele activitati prevazute in derularea cercetarii vizeaza studiul comportarii parametrilor termici statici si dinamici ai nanofluidelor magnetice in functie de tipul, concentratia si dimensiunea nanoparticulelor.