RAPORT ŞTIINŢIFIC FINAL

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-1595, Contract numarul: PCE 33/2021 Perioada de execuție: 01.01.2023 - 31.12.2023

Etapa 3 - Prepararea compozitelor polimerice

Act 3.1 - Prepararea compozitelor polimerice; Act 3.2 - Investigarea morfologică şi a compoziţei chimice a compozitelor polimerice; Act 3.3 - Caracterizarea structurală a compozitelor polimerice utilizând spectroscopia XPS, FTIS şi Raman; Act 3.4 Caracterizarea termică a compozitelor polimerice utilizând TGA şi măsurători ale conductivităţii termice.

În cadrul acestei etape pe lângă prepararea de compozite polimerice ne-am concentrat și pe prepararea de noi tipuri de nanoparticule, și aici putem enumera: diferite tipuri de nanoparticule magnetice, nanoparticule de cupru, argint si aur. Deși majoritatea nanoparticulelor metalice se pot achiziționa, am încercat să sinetizăm aceste nanoparticule metalice gata funcționalizate cu molecule care să facă mai uşoară încorporarea nanoparticulele metalice în matricea polimerilor. *Nanoparticulele preparate și folosite în cadrul acestei etape au fost publicate în două articole unul în zona roșie*.

Acidul politartaric este un polimer care a fost descoperit recent. Se remarcă prin faptul că este realizat dintr-un precursor verde (acid tartaric, care este produs biologic) și este sintetizat printr-un simplu tratament termic. Această metodă de sinteză permite, de asemenea, o scalabilitate ușoară, făcând-o un candidat promițător pentru viitoare aplicații industriale. Aceste experimente realizate demonstrează faptul că PTA poate fi folosit în sinteza verde a nanoparticulelor de aur, nanoparticulelor de argint, particulelor de cupru și nanoparticulelor de magnetită. În acest caz, PTA acționează atât ca reductor, cât și ca agent de acoperire. Este pentru prima dată când acidul politartaric este folosit în sinteza verde a mai multor tipuri diferite de nanoparticule folosind-ul un singur reactiv atât ca reductor, cât și ca acoperire. Prin acoperirea acestor nanoparticule metalice direct cu **PTA** face mai ușoară înglobarea lui în matricea polimerică. Acest studiu a fost publicat în revista **Polymers**, revistă aflată în zona roșie.

Sinteza nanoparticulelor magnetice prin oxidarea Fe(II) cu diferite baze, a fost realizată conform procedurii descrise în articolul din *Nanomaterials*. Oxidarea ionilor de Fe(II) se poate face cu orice tip de bază, alegerea bazei se face în funcție de molecula care se urmărește a fi la suprfața MNP. S-a adăugat 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamină (TTD) (22 mL, 100 mmol) sub agitare magnetică puternică la temperatura camerei la o soluție formată prin dizolvarea clorurii de Fe(II) tetrahidrat (0,8 g, 4 mmol) în apă distilată (100 ml). Amestecul a fost agitat magnetic la temperatura camerei timp de 30 de minute, iar apoi **MNP-Ox** sa separat magnetic

înainte de a fi clătit cu apă și acetonă. După uscare, s-au obținut 0,54 g de **MNP-Ox** ca material magnetic negru. Aceste nanoparticule magnetice au fost folosite în cadrul acestei etape pentru înglobarea lor în matricea **PTA**, **PTGA**, **PBAAA** dar și a noului polimer termoplastic **PFMA**. Această reacție de sinteză este importantă pentru sinteza de MNP în cantitate mare iar magnetizarea de saturație a MNP-uri finale are valori foarte mari peste 80 emu/g.

Pe lângă sinteza nanoparticulelor metalice am preparat și materiale polimerice pe baza acestora. Vom prezenta în continuare cel mai interesant exemplu care a făcut subiectul articolului trimis spre publicare în Composites Part B: Engineering. Ținta principală a acestei cercetări a fost de a examina influenta mărimii si concentratiei nanoparticulelor de magnetit asupra îmbunătățirii conductivității termice într-un politartric reticulat cu 1,6-hexametilen diizocianat. Proprietățile structurale și morfologice ale PTA reticulat au fost analizate amănunțit folosind ss-RMN, spectroscopie FTIR si microscopie SEM. Ulterior, proprietătile structurale si morfologice ale compozitelor magnetice pe bază de acid politartric reticulat rezultate au fost de asemenea investigate utilizând spectroscopie FTIR și microscopia SEM. În plus, au fost studiate proprietătile magnetice ale compozitelor. Stabilitatea termică a acidului politartric reticulat și a compozitelor sale magnetice a fost evaluată prin analiză termogravimetrică. În general, nanoparticulele magnetice sunt descrise în literatura de specialitate doar ca materiale de umplutură în matricele polimerice împreună cu alte materiale de umplutură care au o λ mai mare. Doar foarte putine lucrări din literatură descriu influența nanoparticulelor magnetice ca un singur umplutură. De aceea, această lucrare si-a propus să studieze modul în care diferitele tipuri de MNP obtinute prin diferite căi sintetice și având diferite dimensiuni pot influența conductivitatea termică a polimerului reticulat. MNP-urile au fost obținute folosind trei metode de sinteză chimică: coprecipitare, o reacție de oxidare a clorurii de fier (II) în prezență de bază și reacții de descompunere. Tehnicile menționate mai sus sunt utilizate pentru a sintetiza MNP-uri cu dimensiuni diferite. Acest articol discută influentele concentratiei de MNP în matricea PTA reticulată asupra conductivității termice a compozitelor polimerice. Pentru a le crește conductivitatea termică, este esențial ca metrialele de umplutură să se distribuie uniform în matricea polimerică. Funcționalizarea suprafeței materialelor de umplutură este o abordare extrem de eficientă. Deoarece, în mod obisnuit, suprafata nanoparticulelor de oxid de fier a fost functionalizată cu compuși compatibili cu strutura PTA-ului. Din acest motiv MNP-urile au fost selectate ca umpluturi pentru matricea **PTA** reticulat pentru a crește λ a materialului nostru compozit. PTA a fost ales ca opțiune ideală deoarece este derivat dintr-un monomer de resursă regenerabilă și are un număr mare de grupe hidroxilice, ceea ce îl face ușor de reticulat. Acest lucru îl face o alternativă mai ecologică la alți polimeri de pe piață. Structurile de tip core-shell unde MNP sunt acoperite doar cu PTA nu formează nanostructuri cu valori ale λ notabile. Cu toate acestea, dacă **PTA** suferă reacții de reticulare, devine posibilă integrarea eficientă a unei cantități considerabile de MNP, rezultând generarea de compozite magnetice cu conductivitate termică semnificativ îmbunătățită. Introducerea legăturilor reticulate reprezintă un pas crucial către

generarea de căi eșalonate de conducere a căldurii și formarea de rețele spațiale tridimensionale sofisticate prin conectarea lanțurilor polimerice cu legături covalente robuste. În ciuda acestor progrese, domeniul se confruntă încă cu mai multe probleme nerezolvate care necesită explorare și clarificări suplimentare. În mod specific, este nevoie să se înțeleagă mai bine relația dintre conductibilitatea termică și densitatea de reticulare, corelația dintre conductibilitatea termică și tipurile de agenți de reticulare și impactul temperaturii, printre alte efecte legate de reticulare. Pentru a aborda aceste întrebări, prezentul studiu își propune să ofere o analiză cuprinzătoare a datelor relevante și să ofere perspective asupra acestui domeniu important al cercetării conductivității termice.

Polimerul **PTA** (1,5 g) a fost dizolvat în 50 ml de tetrahidrofuran (THF) într-o baie cu ultrasunete timp de 30 de minute mai târziu, nanoparticulele magnetice descrise mai sus au fost adăugate (10%, 30% sau 50%) și introduse în baia cu ultrasunete. timp de 5 minute pentru o mai bună dispersie a nanoparticulelor magnetice. După aceea, s-a adăugat la probă o cantitate de 0,95 ml de HMDI, iar proba a fost lăsată sub agitare magnetică timp de 24 de ore. După 24 de ore, proba a fost plasată pe un magnet extern pentru a separa materialul magnetic din amestecul de reacție, urmate de mai multe cicluri de spălare cu THF pentru a îndepărta agentul de reticulare nereacționat. În cele din urmă, probele magnetice au fost introduse în cuptor la 60°C și lăsate timp de 24 de ore să se usuce. Cantitatea de nanoparticule de oxid de fier a variat în toate probele menținând în același timp un raport de 1,5 între **PTA** și **HMDI** (Tabelul 1).

Tabelul 1: Descrierea preparării compozitelor magnetice pe bază de PTA reticulat.		
Probe	Tipuri MNP	MNP (%) adăugat în
		reacție
PTA-MNP-Co-1	Coprecipitare (MNP-Co)	10
PTA-MNP-Co-2	Coprecipitare (MNP-Co)	30
PTA-MNP-Co-3	Coprecipitare (MNP-Co)	50
PTA-MNP-Ox-1	Oxidarea Fe(II) (MNP-Ox)	10
PTA-MNP-Ox-2	Oxidarea Fe(II) (MNP-Ox)	30
PTA-MNP-Ox-3	Oxidarea Fe(II) (MNP-Ox)	50
PTA-MNP-D-1	Decompoziție (mici) (MNP-D)	10
PTA-MNP-D-2	Decompoziție (mici) (MNP-D)	30
PTA-MNP-D-3	Decompoziție (mici) (MNP-D)	50
PTA-MNP-D-4	Decompoziție (medii) (MNP-D)	10
PTA-MNP-D-5	Decompoziție (medii) (MNP-D)	30
PTA-MNP-D-6	Decompoziție (medii) (MNP-D)	50

Spectroscopia FTIR este o tehnică extrem de eficientă pentru caracterizarea structurii atât a polimerilor, cât și a compozitelor magnetice pe bază de polimeri. Această metodă permite analiza precisă a legăturilor chimice și a grupurilor funcționale

prezente în materiale, oferind informații valoroase asupra proprietăților și aplicațiilor potentiale ale acestora. Cu capacitatea sa de a identifica si cuantifica componente moleculare specifice, spectroscopia FTIR este un instrument indispensabil în știința materialelor. Este semnificativ de subliniat că în timpul înregistrării FTIR, o cantitate egală de probă a fost utilizată în scopul analizei cantitative a benzilor de absorbție. Această abordare asigură acuratețea și precizia datelor obținute. Spectroscopia FTIR a fost folosită pentru a corobora încorporarea nanoparticulelor magnetice în rețeaua polimerică reticulata. Rezultatele demonstrează prezența nanoparticulelor magnetice în matricea polimerică, confirmând astfel înglobarea cu succes a acestora. Pentru a demonstra formarea compozitului magnetic, am ales selectiv două mostre reprezentative din fiecare tip de material. Figura 1 prezintă spectrele FTIR ale compozitelor magnetice care se bazează pe nanoparticule magnetice obținute printro reactie de coprecipitare. Spectrul FTIR al polimerului reticulat este de asemenea prezentat pentru comparatie. Spectrele FTIR ale compozitelor magnetice demonstrează prezența benzilor de absorbție specifice magnetitei precum și acele caracteristici ale matricei polimerice. Banda puternică la 580 cm⁻¹ este tipică pentru Fe-O din magnetit, s-au găsit benzi puternice la 1750 cm⁻¹ și 1640 cm⁻¹, atribuite legăturii C=O prezente în lanțul PTA. Compozitele magnetice de tip PTA-MNP-Co prezintă benzi suplimentare în spectrele lor FTIR, care servesc ca un indicator al prezentei matricei polimerice. Reactia de reticulare în prezenta MNP este de succes, așa cum este confirmat de benzile semnificative găsite la 2866 cm⁻¹ și 2940 cm⁻¹, care sunt specifice grupărilor metilen. Spectrele FTIR ale compozitelor magnetice PTA-MNP-Ox, preparate din MNP-uri produse prin oxidarea ionilor de Fe(II) prezintă caracteristici similare cu cele observate în compozitele PTA-MNP-Co. Ambele probe, ilustrate în Figura 2 (PTA-MNP-Ox-2 și PTA-MNP-Ox-3), prezintă benzi de adsorbție specifice pentru magnetit împreună cu cea specifică polimerului.









Determinarea structurală a compozitelor magnetice de tip **PTA-MNP-D** preparate folosind **MNP** sintetizat prin reacția de descompunere, a fost realizată de asemenea cu ajutorul spectroscopiei FTIR atât pentru **PTA-MNP-D** pe bază **MNP** de dimensiuni mici cât și pentru **PTA-MNP-D** pe bază de MNP de mărime medie. Aceste spectre au revelat succesul reacției de reticulare a PTA în prezența **MNP**, așa cum sa stabilit în cazurile precedente discutate.

Analiza termogravimetrică a fost folosită pentru a prezenta stabilitatea termică îmbunătătită a matricei polimerice în cazul adăugării de MNP. Această tehnică a fost, de asemenea, utilă în determinarea cantității aproximative de magnetită prezentă în compozitia finală compozită. În comparatie, se constată că compozitele magnetice suferă degradare termică în trei etape distincte, în timp ce polimerii reticulați suferă acest fenomen în două etape. Este de remarcat faptul că natura degradării termice diferă între PTA reticulat și compozitele sale magnetice. Se poate observa, de asemenea, că, pe măsură ce concentratia de nanoparticule magnetice din matricea polimerică este crescută, stabilitatea termică a materialului compozit rezultat crește (Fig. 3, 4 si 5), în special în prima parte a curbei till. la 390°C. De asemenea, este încurajator de observat că încorporarea MNP-urilor sintetizate prin procesul de oxidare a Fe(II) în reteaua PTA are ca rezultat o stabilitate termică crescută a matricei polimerice (Fig. 4). Curba termogravimetrică arată că polimerul reticulat suferă o pierdere totală de masă, în timp ce compozitele magnetice pierd între 60% și 90% din masă atunci când sunt încălzite la 800°C, în funcție de cantitatea de MNP adăugată în timpul sintezei compozitelor. În cazul PTA-MNP-Ox MNP-ul încorporat în matricea polimerică pare să fie într-o cantitate mai mare ca la celelalte tipuri de compozite magnetice, chiar dacă în timpul preparării s-a adăugat cantitatea de MNP în același procent (10 %, 30, 50%). Acest lucru demonstrează că unele MNP sunt mai bine încorporate în matricea polimerică, acest lucru se poate datora unei mai bune interacțiuni a compușilor care se află la suprafața MNP-urilor cu lanțul polimeric.



Fig. 3. Curba TGA pentru PTA reticulat şi compozitele magnetice PTA-MNP-Co-1 şi PTA-MNP-Co-3



Weight (%) 6 09

20

PTA-HMDI-1

PTA-MNP-Ox-2

PTA-MNP-Ox-3

PTA reticulat şi compozitele magnetice PTA-MNP-Ox-2 and PTA-MNP-Ox-3



Fig. 5. Curba TGA pentru PTA reticulat şi compozitele magnetice PTA-MNP-D-1 and PTA-MNP-D-6.

Aşa cum am discutat la faza l a proiectului prin reacțiile de reticulare ale **PTA** se ajunge la o descreștere a valorii conductivității termice. Aşa cum se observă în Fig. 6 prin adăugarea de nanoparticule magnetice (MNP) obținute prin reacția de coprecipitare înmatricea polimerică se înregistrează o creștere a valorii λ , creșterea este direct proporțională cu cantitatea de **MNP** adăugate în reacție. De asemenea valoarea λ este mai mare chiar și ca cea a polimerului pur de plecare. Pentru proba de

compozit polimeric magnetic **PTA-MNP-Co-3** înregistrăm o creștere a conductivității termice de 138%, de la 0.13 W/(mK) a PTA-ului reticulat la 0.31 W/(mK), procentul masic de **MNP** adăugat în probă este de 50%. În general, λ crește odată cu temperature în cazul nostrum nu sunt înregistrate doar modificări minore ale λ odată cu creșterea temperaturi. Fluctuațiile valorilor λ ale compozitelor magnetice studiate în funcție de temperature sunt foarte mici, ceea ce înseamnă că au o anumită stabilitate și pot fi folosite în diferite aplicații. Pe baza absenței oricăror modificări vizibile în valoriile conductivității terimce la 100°C față de celela temperature camerei (RT) și 50°C, ne vom îndrepta atenția asupra măsurătorilor de conductivitate termică și difuzivitate obținute la temperature camerei și 50°C. Astfel, în figura 7 avem înregistrate valorile λ doar la temperature camerei (RT) și la 50°C, unde se observă aceeaşi creștere direct proporțională cu procentul masic de MNP adăugat în reacție. În cazul celor două probe **PTA-MNP-Ox-2** și **PTA-MNP-Ox-3** conductivitatea termică este mai mare chiar decât cea a polimerului de plecare pur **PTA**. Creșterea λ de la **PTA** reticulat la proba cu cea mai mare cantitate de MNP este de 184 %.



Compozitele magnetice sunt preparate prin încorporarea MNP-urilor într-o matrice adecvată. Sinteza MNP-urilor prin metoda de descompunere oferă mai multe avantaje, inclusiv cristalinitatea ridicată, controlul dimensiunii particulelor și puritatea. Prin urmare, MNP-urile sintetizate folosind această metodă sunt foarte potrivite pentru încorporarea în compozite magnetice, care să își găsească aplicabilitate în industria electronică. Așa cum se observă în figuriile 8 și 9 există mari diferențe între probele de compozit magnetic preparate cu **MNP** având dimensiune mică (Fig. 8) și cele cu dimensiune medie (Fig. 9) obținute prin metoda descompunerii termice. În cazul compozitelor magnetice sinetizate cu **MNP** având dimesiune mică creșterea λ nu are loc deloc în cazul probelor obținute prin adăugarea a 10% MNP (**PTA-MNP-D-1**) respectiv 30% (**PTA-MNP-D-2**) (Fig.8). Acest fenomen menționat poate avea mai multe explicații interacția dintre MNP și lanțurile polimerice nu este asigurată mișcarea fotonilor neputând lua loc, se poate ca o parte bună din MNP să nu fi fost înglobată în structura **PTA-**ului. Acest lucru este posibil avândîn vedere ca valoarea magnetizației

de saturație determinată pentru proba **PTA-MNP-1** este de 4 emu/g, o valoare care indică o prezență foarte mică a MNP. Iar în cazul probei de compozit magnetic **PTA-MNP-D-3** unde s-a adăugat 50% MNP cu dimensiune mică în reacția de preparare se înregistrează o creștere a λ de 207 % fața de **PTA-HMDI-1** (Fig. 8). În cazul **MNP** cu dimensiune medie lucrurile stau total altfel, creșterea λ are loc direct proporțional cu cantitatea de **MNP** adăugată în timpul reacției de reticulare. Deși și în acest caz diferența conductivității termice dintre compozitul magnetic **PTA-MNP-D-4** (10% MNP adăugat) și **PTA-MNP-D-5** (30% MNP adăugat) nu este foarte mare, λ = 0.43 W/(mK) pentru prima probă menționată și λ = 0.49 W/(mK) pentru **PTA-MNP-D-5** (Fig. 9). În cazul probei unde s-au adăugat 50 procente masice de MNP cu dimensiune medie cerșterea λ este de 515 % față de polimerul reticulat și de aproape 250 % față de polimerul **PTA** pur. Deci, am putut demonstra că influența marimii MNP și a metodei de preparare a acestora este extrem de importantă pentru sinteza de compozite polimerice cu conductivitate termică ridicată.



Aceste **MNP** sintetizate prin procesul de decompoziţie termică au fost folosite şi pentru a forma compozite polimerice cu noul polimer florurat **PFMA**. Pentru sinteza compoozitelor magnetice pe bază de **PFMA** au fost folosite trei tipuri de MNP având trei mărimi diferite: mici (**PFMA-MNP-D-1**, **PFMA-MNP-D-2** şi **PFMA-MNP-D-3**), medii (**PFMA-MNP-D-4**, **PFMA-MNP-D-5** şi **PFMA-MNP-D-6**) şi mari (**PFMA-MNP-D-7**, **PFMA-MNP-D-8** şi **PFMA-MNP-D-9**). Sinteza acestor compozite are loc direct prin amestecarea fizică a diferitelor **PFMA** şi **MNP** în diferite procente (10%, 30% respectiv 50%). După obţinerea amestecului fizic, acesta este lăsat la temperatura de 130°C timp de 1 oră. În acest timp polimerul topeşte înglobând **MNP**-urile în structura acestuia. Aceste structuri au fost analizate din punct de vedere structural cu ajutorul spectroscopiei FTIR. Spectrele FTIR ale tuturor probelor de compozit magnetic pe bază de **PFMA** pot fi observate în Fig. 10 a,b şi c. În spectrele FTIR ale compozitelor magnetice se pot observa atât benziile de adsorbţie specifice magnetitei cât şi cele specifice polimerului **PFMA**. Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind aceaşi cantitate de probă ceea ce ne oferă posibilitatea de a putea integra şi compara benziile de adsorbţie. Dacă comparăm banda specifică legăturii Fe-O de la valoarea de 595 cm⁻¹ atribuită magnetitei vedem că intensitatea iei creşte direct proporţional cu cantitatea de MNP adăugată în timpul reacţiei de preparare a compozitelor magnetice.



Influența **MNP** în matricea polimerului **PFMA** asupra λ este total diferită față de influența pe care a avut-o în cazul **PTA**-ului reticulat. În figura 26 se află valorile λ ale compozitelor magnetice pe bază de **MNP** cu dimensiune mică și **PFMA**, în figura 27 sunt pezente valorile λ ale compozitelor magnetice pe bază de **PFMA** și **MNP** cu dimensiune medii iar în figura 13 relevă valorile λ ale compozitelor magnetice preparate pe bază de **MNP** cu dimensiune mare și **PFMA**. În cazul acestor compozite magnetice pe bază de **PFMA** se observă că temperatura are un efect asupra λ , astfel în majoritatea cazurilor se observă că odată cu creșterea temperaturi se înregistrează și o creștere a λ . Pentru compozitelor magnetice preparate cu **MNP** cu dimensiune mică nu se înregistrează fluctuații ale valorilor λ cu creșterea temperaturi. În cazul probei cu 10% **MNP** valoarea λ este aproape aceași, dar odată cu creșterea cantității la 30% de **MNP** adăugată în timpul reacției se înregistrează o creștere a conductivității termice de 57% (Fig. 11). Iar pentru compozitele magnetice cu 50% **MNP** adăugat în timpul reacției ace polimerică creșterea λ este de 185%. În ceea ce privește compozitele magnetice care conțin MNP cu dimensiuni medii conductivitatea termică

la temperatura camerei nu suferă schimbări doar în cazul probei cu cantitatea cea mai mare de MNP (PFMA-MNP-D-6) aceasta înregistrează o creștere de peste 120% (Figura 12). Dar în probele cu 10% MNP și 30 % MNP, PFMA-MNP-D-4 și PFMA-**MNP-D-5** se observă o creștere mare a λ la temperatura de 50°C, aceasta se datorează probabil faptului că la această temperatură polimerul începe să se înmoaie iar particulele magnetice ar putea să migreze. Dar în mod general creșterea λ în funcție de temperatură este normală. Pentru compozitele polimerice având încorporat MNP cu dimensiuni mari valorile de conductivitate termică cresc odată cu adăugarea MNP în structura polimerului (figura 13). La adăugarea a 10% de MNP conductivitatea termică a crescut cu 100% iar la 30% cu aproape 80%. Deci ca în cazurile precedente la 10% și 30% material de umplutură în rețeaua polimerului nu aduce o îmbunătățire foarte mare a λ . Dar adăugarea unui procent de 50% masic de MNP în structura polimerului (**PFMA-MNP-D-9**) aduce o îmbunătătire a λ de 136%. Nici în cazul acestor composite magnetice nu putem spune că schimbarea temperaturi induce schimbări mari ale λ. Concluzia finală în cazul acestor probe este că înglobarea MNP în structura PFMA nu aduce o creștere a conductivității termice ătâț de mare ca cea în cazul PTA dar totuşi o creştere de peste 100% a λ înseamnă mult.



În cadrul acestei etape pe lângă nanoparticulele sintetizate în cadrul grupului nostru au fost folosite și nanoparticule comerciale de tipul oxid de aluminiu sau nitrură de bor, dar și materiale de umplutură sintetizate de alte grupuri de cercetare din carul institutului cum ar fi grafene ozidate și reduse și a silicelui mezoporos (**SBA-15**) dopat cu ioni de argint sintetizați în institut. Deși grafenele reduse sunt cunoscute ca fiind materiale de umplutură cu conductivitate termică ridicată folosite în structura polimerilor care duc la creșterea λ , în cazul nostru creșterea λ nu a fost foarte mare. Aceasta se poate datora faptului că interacția dintre grafene și polimer nu există, fapt care nu ajută fononii să se deplaseze pentru a obține o conductivitate termică ridicată. Datorită faptului că am obținut și cu aceste materiale multe rezultate ne vom rezuma doar la prezentarea compozitelor polimerice pe bază de **SBA-15** dopat cu ioni de argint și **PTA** reticulat. În figura 14 se pot observa valorile λ a materialelor compozite sintetizate prin reacția de reticulare a **PTA** în prezența silicatului mezoporos (SBA-15) dopat cu ioni de argint, înregistrate la temperatura camerei (RT) și la 50°C.



Fig. 14. Valorile λ a PTA, PTA-HMDI-1, PTA-SBA-15_Ag1, PTA-SBA-15_Ag2 şi PTA-SBA-15_Ag3





Deși doparea SBA-15 cu ioni de argint este doar într-un procent de 10%, iar după aceea SBA-ul dopat este folosit în procent de 10% (PTA-SBA-15_Ag-1), 30% (PTA-SBA-15 Ag-2) și 50% (PTA-SBA Ag-3) în prepararea compozitelor pe bază de PTA reticulat, totuși creșterea conductivității termice de la 0.13 W/(mK) pentru PTA-HMDI la 0.52 W/(mK) pentru PTA-SBA_Ag3 deci cu 300% este impresionantă. Creșterea λ cu 223 % înregistrată chiar și pentru proba PTA-SBA_Ag-1 în care s-a adăugat doar un procent de 10% umplutură în matricea polimerului este una remarcabilă. Deși datorită cresterii temperaturii materialului compozit viteza internă a particulelor ar trebui sa crească, la fel si conductivitatea termică, în acest caz febomenul este invers, odată cu creșterea temperaturi se înregistrează o scadere nesimnificativă a λ. Datorită faptului că și difusivitatea (α) termică este un parametru important în Figura 15 avem valorile α înregistrate pentru aceleași probe. Difusivitatea termică este conductivitatea termică împărțită la densitate și capacitatea termică specifică la presiune constantă. Măsoară capacitatea unui material de a conduce energia termică în raport cu capacitatea sa de a stoca energie termică. Difuzivitate mare înseamnă transferuri rapide de căldură. Difusivitatea termică este importantă în multe aplicații pentru a selecta cele mai bune materiale care pot oferi un flux optim de căldură fără a fi încălzit în timpul procesului. Un radiator, de exemplu, profită de materialele cu difuzivitate termică ridicată pentru a-și îndeplini scopul de a transporta rapid căldura dintr-un alt corp, în timp ce izolatiile folosesc materiale cu difuzivitate termică scăzută pentru a se asigura că căldura nu se pierde dintr-un corp. În general polimerii au valoarea α foarte mică. Dar în cazul nostru se înregistrează o creștere de 910% a valorii α, de la 0.19 mm²/s penru PTA reticulat la 1.92 mm²/s pentru proba PTA-SBA_Ag-2 (Fig. 15).

> Director Proiect, Nan Alexandrina