

Relatiile structura-dinamica-proprietati si efectele imbatranirii elastomerilor nanocompoziti si membranelor de schimb protonice

in perioada octombrie 2011– octombrie 2016

Proiectul isi propune studiul relatiilor dintre structura si dinamica polimerilor cu fileri in corelatie cu proprietatile mecanice sau de conductie protonica pentru diverse conditii ale mediului in care se gasesc materialele. Pentru aceasta, ne-am propus sa dezvoltam noi si complexe instrumente pentru caracterizarea polimerilor nanocompoziti, care sunt atat elastomeri cat si membrane protonice, si care presupune combinarea metodelor RMN avansate cu proceduri de analiza bazate pe transformata Laplace inversa, precum si corelarea rezultatelor cu analiza prin spectroscopia clasica FT-IR, imagistica AFM, analiza termica DSC, si analiza mecanica. Rezultatele experimentate vor fi corelate cu abordari teoretice si cu simulari numerice: simulari MONTE-CARLO ale dinamicii moleculelor penetrante absorbite in retele polimerice in prezenta schimbului molecular precum si simulari de mecanica moleculara a dinamicii retelei polimerice. Pentru prima data efectele imbatranirii accelerate sunt corelate cu cele ale imbatranirii naturale.

I Sistematizarea rezultatelor obtinute

1.1 Obiectivele proiectului pentru perioada 2011-2016

Obiective prevazute		Obiective realizate	Gradul de realizare
2011	O1. Dezvoltarea unui nou instrument bazat pe experimentele RMN de spectroscopie Fourier de doua cuante, difuzie de spin combinate cu distributii Laplace pentru determinarea morfologiei probelor de EPDM ranforsate studiate in functie de tipul de fileri si de continutul acestora	S-au dezvoltat noi instrumente: i) de analiza a curbelor ^1H RMN de doua cuante bazate pe analiza Fourier si Laplace care duc la obtinerea distributiei cuplajelor reziduale dipolare; si ii) prelucrarea curbelor ^1H NMR de difuzie de spin bazata pe analiza primara (datelor experimentale) si secundara (datelor prelucrate primar) de tip inversie Laplace.	100 %
2012	O2. Dezvoltarea unui nou instrument bazat pe distributiile Laplace 1D si 2D pentru studiul cantitativ al dinamicii si modificarilor morfologice, precum si a anizotropiei difuziei caracteristica elastomerilor cu fileri care absorb diverse molecule sferice si liniare	S-a dezvoltat un nou instrument care coreleaza masuratori RMN dedicate (studiului cantitativ al dinamicii si modificarilor morfologice, precum si a anizotropiei difuziei caracteristica elastomerilor cu fileri care absorb diverse molecule sferice si liniare) cu analiza Laplace inversa 1D si 2D.	100 %
	O3. Caracterizarea efectului modificarii temperaturii asupra proprietatilor structurale si dinamice globale ale elastomerilor cu fileri si a cauciucului natural croslink-uit	S-au masurat curbe RMN de DQ pentru probe imbatranite artificial prin cresterea temperaturii si s-au comparat proprietatile structurale si dinamice obtinute din analiza acestora cu acelea ale probelor imbatranite natural.	100 %
	O4. Dezvoltarea de tehnici RMN, FTIR, DSC, si AFM pentru studiul modificarilor la suprafata elastomerilor supusi imbatranirii accelerate prin tratament termic, chimic, UV, si mecanic	Au fost aplicate diverse tehnici RMN (MOUSE), FTIR, DSC si AFM si pentru fiecare s-a estimat gradul de aplicabilitate, fiabilitate si incredere pentru studiul modificarilor la suprafata elastomerilor supusi degradarii termice, chimice, UV, si actiunii mecanice.	100 %

2013	O5. Dezvoltarea de metode RMN specifice pentru studiul anizotropiei autodifuziei protonilor precum si a difuziei anormale pentru membranele PFSA hidratate cu continuturi diferite de SiO_2 si a structurii retelei PEMs in prezenta apei deuterate	S-au efectuat masuratori ^1H -RMN specifice si s-a dezvoltat un model teoretic pentru studiul anizotropiei autodifuziei protonilor precum si a difuziei anormale pentru membranele PFSA hidratate cu continuturi diferite de SiO_2 . S-au dezvoltat metode de ^{19}F -RMN pentru studiul structurii retelei PEMs in prezenta apei nedeuterate si deuterate.	100 %
	O6a. Dezvoltarea de noi instrument bazat pe mapele de corelare bidimensionale, inversia Laplace 2D si simulari MONTE-CARLO pentru caracterizarea proceselor de schimb apa libera $\leftrightarrow$ apa legata prin masurarea vitezei de schimb si a conductiei protonilor prin canalele membranelor PFSA/ SiO_2	S-a scris un program in C++ bazat pe generarea de pasi aleatorii prin metoda MONTE-CARLO pentru caracterizarea proceselor de schimb apa libera $\leftrightarrow$ apa legata in materiale poroase ideale si prin canalele membranelor PFSA/ SiO_2	100 %
2014	O6b. Dezvoltarea unui noi instrument bazat pe mapele de corelare bidimensionale, inversia Laplace 2D si simulari MONTE-CARLO pentru caracterizarea proceselor de schimb apa libera $\leftrightarrow$ apa legata prin masurarea vitezei de schimb a protonilor si a conductiei protonilor prin canalele membranelor PFSA/ SiO_2 .	S-a scris secvente de impulsuri RMN 2D specifice corelatiilor de tip T_2-T_2 si T_1-T_2 pentru membranele PEM hidratate combinta cu analiza prin inversie Laplace bazat pe nuclee complexe de tip multi-Gaussian combinat cu multi-exponential. S-a folosit algoritmul MONTE-CARLO dezvoltat anterior cu mape de T_2 cu geometrii ideale (cu 2 si 3 componente) si cu geometrie care se apropie de cea a membranelor polimerice PEM.	100 %
	O7a. Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu diversi solventi la valori diferite ale concentratiei si pH-ului precum si a cantitatii de radiatie ultravioleta.	S-a studiat compatibilitatea la absorbtie (cube de absorbtie si valoare pH) in membrane PEM a mai multor solventi (Toluen, n-Hexan, Octan, n-Decan, etc.). S-au masurat curbele de cadere PGSSE. S-au obtinut distributiile timpilor de relaxare T_2 si distributiile momentelor reziduale van Vleck de ordin doi M_2 in functie de cicluri de radiatie UV.	100 %
2015	O7b. Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu radiatia ultravioleta.	S-au masurat spectrele ATR FT-IR, imagini AFM, distributiile timpilor de relaxare si coeficientul de auto-difuzie pentru membrane PEM iradiate UV (ultimele in functie de timpul de iradiere) si neiradiate pentru comparatie.	100 %
	O8a. Efectul deformatiilor mecanice la temperaturi inalte asupra proceselor de auto-difuzie a protonilor pentru membrane PEMs hidratate.	S-a confectionat un dispozitiv mecanic pentru intinderea membranelor PEM la temperatura inalta si s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 pentru valori diferite a raportului de intindere.	100 %

2016	O7c. Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu diversi solventi.	S-au masurat spectre ATR FT-IR, UV-nearIR si imagini AFM pentru membranele PEM in interactiune cu diversi agenti chimici.	100 %
	O8b. Efectul temperaturii asupra proceselor de auto-difuzie a protonilor pentru diverse membrane PEMs hidratate.	S-au masurat curbele de cadere PGSSE pentru membranele hidratate PFSA/SiO ₂ la temperaturi inalte in functie de continutul de SiO ₂ . S-au stabilit conditiile pentru obtinerea difuziei anormale definit prin intermediul parametrului kurtosis si s-a calculat factorului de structura magnetic.	100 %

1.2 Activitatile/rezultatele proiectului pentru perioada 2011-2016

Activitati/rezultate prevazute		Activitati/rezultate obtinute	Gradul de realizare
2011	O1	O noua procedura bazata pe transformata Fourier pentru analiza curbelor de DQ	100 %
		Spectrele Fourier de DQ pentru probele de EPDM ranforsate cu fileri bziati pe carbon-negru, siliciu si precipitat CaCO ₃	100 %
		Valorile parametrilor specifici, distributiile si dependenta de constrangerile topologice (clusteri de fileri si densitatea legaturilor reticulate)	100 %
		O noua procedura Laplace bazata pe solutiile teoretice si numerice ale ecuatiilor de difuzie de spin uni-dimensionale	100 %
		Rezultatele aplicarii mai multor filtre de DQ. Spectrele Fourier si Laplace pentru experimentele de difuzie de spin	100 %
		Curbele de difuzie de spin in functie de timpii de difuzie. Coeficientii de difuzie de spin	100 %
		Distributia domeniilor lanturilor polimerice de EPDM in prezenta filerilor. Anizotropia. Interpretarea rezultatelor.	100 %

			lungimii segmentelor mobile ale lanturilor polimerice de EPDM. Din caracterul bimodal obtinut s-a calculat anizotropia.	
2012	O2	Tabel cu solventii cei mai potriviti cu molecule sferice sau liniare care pot sa fie absorbiti in cauciucul EPDM cu fileri si aportul de masa.	S-a dat un tabel care contine aportul de masa la absorbtie completa a mai multor solventi cu molecule sferice sau liniare absorbiti in EPDM cu cele opt tipuri de fileri.	100 %
		Secvente de impulsuri specifice pentru filtrarea semnalului RMN a i) polimerului si ii) a solventului.	S-au dezvoltat secvente de impulsuri specifice de tipul CPMG cu un filtru de tip DQ pentru filtrarea semnalului RMN a solventului + un filtru de tip T_1 ; pentru filtrarea semnalului lanturilor polimerice s-a crescut timpul de aparitie a ecoului.	100 %
		Distributiile 1D ale timpului de relaxare transversal specific solventului absorbit sau retelei polimerice modificate prin absorbtie. Corelatii intre tipurile de fileri continutul filerilor si forma moleculelor.	Au fost efectuate masuratori si prin analiza acestora s-au obtinut distributiile 1D a timpului de relaxare T_2 pentru solventul absorbit sau al retelei polimerice. S-au stabilit efectele produse de continutul, tipul filerilor si tipul solventului.	100 %
		Mapele 2D de corelatie COSY T_1 - T_2 si de schimb REXY T_2 - T_2 ale moleculelor de solvent spion care exploreaza porii si canalele retelei polimerice de EPDM	S-au obtinut mape de schimb 2D de tipul T_2 - T_2 REXY si de corelatie T_1 - T_2 COSY specifice moleculelor de solvent absorbite in EPDM cu fileri.	100 %
		Distributia si anizotropia coeficientilor de difuzie pentru lichidele absorbite. Corelatii cu tipul continutul de fileri.	Prin analiza Laplace inversa a datelor masurate s-a obtinut o distributie bimodala a coeficientilor de autodifuzie de unde s-a estimat anizotropia lichidelor absorbite in EPDM cu mai multi fileri in procente variabile.	100 %
	O3	Curbele de doua cuante (DQ) si parametrii specifici pentru probe de cauciuc natural imbatranit in mod natural timp de 6 ani in functie de densitatea de reticulare	S-au masurat curbele de DQ pentru NR1-7 imbatranit in mod natural la temperatura camerei timp de 6 ani si prin analiza s-au obtinut distributia momentelor M_2 , M_4 si a cuplajelor reziduale dipolare.	100 %
		Curbele de doua cuante (DQ) si parametrii specifici pentru probele de cauciuc natural imbatranit artificial in cicluri de variatie a temperaturii in functie de valorile temperaturii, a numarului de cicluri si durata acestora	S-au masurat curbele de DQ pentru NR1-7 imbatranit in mod artificial (modificand durata, temperatura si numarul de cicluri de incalzire-racire) si s-au obtinut valorile cuplajelor reziduale dipolare.	100 %
		Corelarea parametrilor obtinuti pentru probele de cauciuc natural imbatranite	S-a determinat ca pentru anumite valori specifice de	100 %

		natural si artificial-accelerat.	temperatura si durata, curbele de DQ masurate si parametrii caracteristici sunt similare pentru probele imbatranite natural si cele imbatranite artificial.	
	O4	Distributia timpilor de relaxare transversala obtinuta pentru elastomerii nanocompoziti masurata la suprafata probei	S-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 la suprafata placilor de cauciuc natural NR1-7.	100 %
		Spectrele ATR FT-IR, curbele DSC si interpretarea lor pentru EPDM cu fileri in functie de tipul si continutul de nano-particule	S-au masurat si interpretat spectrele ATR FT-IR, curbele DSC pentru EPDM cu opt tipuri de fileri pentru toate tipurile si proportiile filerilor	100 %
		Imagini AFM obtinute la suprafata probelor si interpretarea acestora	S-au masurat si interpretat imagini AFM pentru cauciucul natural nedegradat	100 %
		Distributia timpilor T_2 , a spectrelor ATR FT-IR si imagini AFM ale acelorasi tipuri de probe masurate dupa cicluri repetate de imbatranire termica si actiune a radiatiei ultraviolete sau a diversilor agenti corozivi.	S-au masurat si interpretat distributia timpilor T_2 , a spectrelor ATR FT-IR si imagini AFM pentru materialele nanocompozite degradate prin imbatranire artificiala.	100 %
		Determinarea adancimii de penetrare a efectelor imbatranirii pentru elastomerii imbatraniti prin expunere la o sursa calda prin masurarea la suprafata a distributiilor T_2 , dependenta parametrilor RMN microscopici specifici si a spectrelor ATR FT-IR in functie de presiunea de compresie.	S-a masurat, folosind senzorul unilateral NMR-MOUSE, dependenta distributiei timpilor T_2 , iar din analiza acestora s-a determinat gradul si adancimea de patrundere a efectelor de degradare termica sau mecanica a unei probe de cauciuc natural. S-au masurat spectrele ATR FT-IR.	100 %
2013	O5	Masurarea curbelor de cadere a ecoului stimulat prin metoda PGSSE pentru membranele hidratate de PFSA in functie de continutul de SiO_2 .	S-au masurat curbele de cadere a ecoului stimulat in functie de amplitudinea gradientului corespunzatoare apei libere si legate pentru membranele de hidratate de PFSA in prezenta unei cantitati de SiO_2 .	100 %
		Dezvoltarea unui aparat teoretic si a unui algoritm de fitare care sa descrie curbele de cadere PGSSE in prezenta difuziei, relaxarii si a schimbului apei libere cu apa legata	S-au dedus teoretic expresiile pentru algoritmul de fitare. S-au determinat valorile coeficientului de auto-difuzie D a ^1H , vitezelor de relaxare longitudinala R_1 , si de schimb k pentru membranele PEMs in functie de continutul de SiO_2 .	100 %
		Masurarea curbelor: FID, caderea ecoului Hahn si de doua cuante DQ pentru scheletul polimeric al membranelor PEM	S-au masurat curbele FID, ecoul Hahn si DQ pentru membranele PEM. S-au enumerat parametri masurabili si s-au tabelat	100 %

			valorile masurate. S-a obtinut distributia cuplajelor rezituate dipolare in functie de gradul de hidratare a membranelor PEM.	
		Simulari de mecanica moleculara a dinamicii PFSA/SiO ₂ in prezenta apei.	S-au stabilit parametri specifici care descriu dinamica scheletului PFSA/SiO ₂ .	100 %
		Corelarea schimbarilor valorilor parametrilor masurati cu modificarile retelei polimerice a membranelor PEM.	S-au corelat valorile parametrilor masurati, pozitia maximului a largimii liniei distributiilor acestora.	100 %
	O6a	Scrierea unui program numeric de tipul MONTE-CALRO pentru simularea mapelor de schimb 2D ale apei in pori si canale, de forme si dimensiuni diferite, in prezenta schimbului apei libere cu apa legata.	S-a scris in C++ un program numeric bazat pe conceptul de simulare MONTE-CARLO pentru obtinerea mapelor de schimb 2D ale apei in porii si canalele membranelor PEM.	100 %
		Utilizarea programului numeric MONTE-CALRO ca nou instrument pentru simularea mapelor de schimb 2D de tipul T_2-T_2 in conditii ideale sau reale.	S-au obtinut mai multe serii de mape de schimb 2D de tipul T_2-T_2 simulate pentru forme si dimensiuni ale porilor si canalelor bine definite, pentru valori diferite ale lui D, $1/T_1$ si a vitezelor de schimb k.	100 %
	2014	O6b	Scrierea unor noi secvente de impulsuri RMN specifice masuratorilor mapelor de corelare 2D T_2-T_2 si T_1-T_2 .	100 %
			Dezvoltarea unui nou algoritm de inversie Laplace pentru obtinerea mapelor de schimb T_2-T_2 pentru apa libera si legata din membranele PEM hidratate.	100 %
			Corelarea mapelor de schimb T_2-T_2 experimentale cu mapele simulate.	100 %

			geometrii ideale (cu 2 si 3 componente) si cu geometrie care se apropie de cea a membranelor polimerice PEM. Mapele simulate au fost comparate cu cele experimentale si s-a caracterizat gradul de corelatie dintre cele doua.	
	O7a	Masuratori de absorbtie a diferiti solventi in membranele PEM.	S-a studiat compatibilitatea la absorbtie in PEM a mai multor solventi (Toluen, n-Hexan, Octan, n-Decan, etc.). S-a dat lista solventilor compatibili, valorile pH-ului acestora, si curbele de absorbtie pentru care s-au identificat 2 timpi caracteristice la 2 mecanisme de absorbtie.	100 %
		Masurarea curbelor de difuzie PGSSE a membranelor PEM cu diferiti solventi la concentratii diferite.	S-au masurat curbele de cadere PGSSE . Valorilor parametrilor RMN pentru solventi utilizati au fost corelate cu pH acestora si a cantitatii (procentuale) de solvent.	100 %
		Masurarea curbelor de cadere CPMG si a ecoului Hahn pentru membrane PEM dupa interactiunea cu diferite solutii saline si cicluri repetate de radiatii UV.	Din curbele de cadere CPMG masurate pentru membranele PEM in interactiune cu solutii cu diferite grade de salinitate s-au obtinut distributiile timpilor de relaxare T_2 iar din curbele de cadere a ecoului Hahn s-au obtinut distributiile momentelor reziduale van Vleck de ordin doi M_2 .	100 %
2015	O7b	Masuratori de spectre IR si imagini AFM pentru filme subtiri de membrane PEM imbatrinite prin expunere la radiatie UV.	S-au masurat spectrele ATR FT-IR pentru membrane PEM (Nafion) in functie de timpul de iradiere UV. S-au obtinut imagini AFM ale membranelor PEM neiradiate si iradiate UV. S-au obtinut distributiile timpilor de relaxare si coeficientul de auto-difuzie pentru membrane PEM iradiate UV in functie de timpul de iradiere.	100 %

	O8a	Masuratori ale parametrilor RMN sensibili la modificari structurale pentru membrane de Nafion deformate mecanic la temperatura inalta.	S-a confectionat un dispozitiv mecanic folosit pentru intinderea la rapoarte diferite a membranelor PEM la temperatura inalta si s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 pentru valori diferite. S-au comparat efectele deformatiilor mecanice si ale interactiunii cu radiatia UV.	100 %
2016	O7c	Masuratori de spectre IR si imagini AFM pentru filme subtiri de membrane PEM imbatrinite chimic	S-au masurat spectre ATR FT-IR pentru membranele PEM in interactiune cu diversi agenti chimici. S-au inregistrat imagini AFM ale suprafetelor membranelor PEM neimbatrinite si imbatranite chimic.	100 %
	O8b	Masuratori ale curbelor PGSSE pentru membranele PFSA/SiO ₂ hidratate la diferite temperaturi pana la 70 C.	S-au masurat curbele de cadere PGSSE pentru membranele hidratate PFSA/SiO ₂ la temperaturi inalte in functie de continutul de SiO ₂ . S-au obtinut curbele de dependenta a lui D, R1 si vitezelor de schimb k in functie de temperatura masurate in membrane PFSA cu diferite continuturi ale SiO ₂ .	100 %
		Determinarea conditiilor de obtinere a difuziei anomale	S-au stabilit conditiile pentru obtinerea difuziei anomale definit prin intermediul parametrului kurtosis. S-a calculat factorului de structura magnetic.	100 %

1.3 Criterii de performanta

Criteriul de performanta	Anul de raportare	Numar prevazut	Numar realizat	Denumire
Articole publicate sau acceptate spre publicare in reviste cotate ISI	2011	0	1	1. D. Moldovan, M. Pop, R. Fechete, A. Baudouine, M. Todica, Investigate the Effects of Degradation of High Density Polyethylene by ¹³ C NMR Spectroscopy and ¹ H Relaxometry, Studia Chemica Babes-Bolyai, 3, 56, 103-110 (2011) (cu acknowledgements, ISI 0.089)
				2. C. Filipoi, D. E. Demco, X. Zhu, R. Vinokur, O. Conradi, R. Fechete, M. Möller, Channel orientation anisotropy in perfluorosulfonic acid/SiO ₂ composite proton exchange

				membranes: Water self-diffusion study using NMR, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 513 , 251–255 (2011) (<i>fara acknowledgements</i>)
	2012	2	2	1. C. I. Horvat, X. Zhu, D. Türp, R. A. Vinokur, D. E. Demco, R. Fechete, O. Conradi, A. Graichen, D. Anokhin, D. A. Ivanov, M. Möller, Perfluorosulfonic acid ionomer – silica composite membranes prepared using hyperbranched polyethoxysiloxane for polymer electrolyte membrane fuel cells, <i>Int. J. Hydr. Energy</i> , 37 (19) 14454–14462 (2012) (<i>cu acknowledgements</i> , <i>ISI 3.548</i>)
				2. C. Filipoi, D. E. Demco, X. Zhu, R. Vinokur, O. Conradi, R. Fechete, M. Möller, Water self-diffusion anisotropy and electrical conductivity of perfluorosulfonic acid/SiO ₂ composite proton exchange membranes, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 554 143–149 (2012) (<i>cu acknowledgements</i> , <i>ISI 2.337</i>)
	2013	2	2	1. D. Demco; A.-M. Oros-Peusquens, L. Utu, R. Fechete, B. Blümich, N. J. Shah, Molecular dynamics parameter maps by 1 H Hahn echo and mixed-echo phase-encoding MRI, <i>J. Magn. Reson.</i> , 227 , 1–8 (2013) (<i>cu acknowledgements</i> , <i>ISI</i>)
				2. N. Cioica, R. Fechete, C. Cota, E.M. Nagy, L. David, O. Cozar, NMR relaxation investigation of the native corn starch structure with plasticizers, <i>J. Molec. Struct.</i> , 1044 , 128–133 (2013) (<i>cu acknowledgements</i> , <i>ISI</i>)
				3. D. Demco; Carmen Filipoi, Xiaomin Zhu, Radu Fechete, Martin Möller, Morphological Heterogeneity by Diffusional Kurtosis NMR Spectroscopy in Perfluorosulfonic Acid/SiO ₂ Composite Proton-Exchange Membranes, <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 214 , 1345–1355 (2013) (<i>cu acknowledgements</i> , <i>ISI</i>)
	2014	2	2	1. R. Fechete, D. E. Demco, X. Zhu, W. Tillmann, R. Vinokur, M. Möller, Water states and dynamics in perfluorinated ionomer proton exchange membranes by 1H one- and two-dimensional NMR spectroscopy, relaxometry, and diffusometry, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 597 6-15 (2014) (<i>cu acknowledgements</i>).
				2. N. Cioica, R. Fechete, C. Filip, I.B. Cozar, C. Cota, E.M. Nagy, NMR and SEM Investigation of Extruded Native Corn Starch with Plasticizers (Romanian Journal of Physics, acceptat 2014, 60, 3-4, 512-520, (2015)) (<i>cu acknowledgements</i>).
	2015	2	3	1. Nicolae Cioica, Radu Fechete, Ramona Chelcea, Constantin Cota, Mihai Todica, Cornel V. Pop , Onuc Cozar, Water Absorption And Degradation Of Packages Based On Native Corn Starch With Plasticizers, <i>STUDIA UBB CHEMIA, LX</i> , 1 , 45-55, (2015) (<i>cu acknowledgements</i>).
				2. Ramona I. Chelcea, Remus S. Sipos, Radu Fechete, Dumitrita Moldovan, Ioana Sus, Zoltan Pávai and

				Dan E. Decmo, One-Dimensional Laplace Spectroscopy Used For The Assessment Of Pore-Size Distribution On The Ovariectomized Rats Femur, STUDIA UBB CHEMIA, LX, 1, 57-70, (2015) (cu acknowledgements).
				3.R. Sipos, R. Fechete, R. I. Chelcea, D. Moldovan, Z. Pap, Z. Pávai, D. E. Demco, Ovariectomized rats' femur treated with fibrates and statins. Assessment of pore-size distribution by 1H-NMR relaxometry, Rom. J. Morphol. Embryol., 56, 743-752 (2015) (cu acknowledgements).
	2016	2	3	1.S. Singh, D. E. Demco, K. Rahimi, R. Fechete, J. C. Rodriguez-Cabello, M. Möller Coacervation of elastin-like recombinamer microgels, Macromolecular Rapid Communications, 37 (2), 181-186 (2016) (cu acknowledgements).
				2.S. Singh, D. E. Demco, K. Rahimi, R. Fechete, J. C. Rodriguez-Cabello, M. Möller, Aggregation behaviour of biohybrid microgels from elastin-like recombinamers, SoftMatter, 12 , 6240-6252 (2016) (cu acknowledgements).
				3.E. Jumate, D. Moldovan, D. L. Manea, D. E. Demco and R.Fechete, The effects of Walocel polymer and limestone fillers in Portland cement based mortars (submitted to Applied Magnetic Resonance - 2016) (cu acknowledgements).
				4.R. S. Şipos, R. Fechete, D. Moldovan, I. Şuş, Z. Pávai, D. E. Demco, Ovariectomy-induced osteoporosis evaluated by ¹ H one- and two-dimensional NMR transverse relaxometry (accepted Applied Magnetic Resonance - 2016) (cu acknowledgements)
Articole publicate sau acceptate spre publicare in reviste indexate in baze de date internationale	2011	0	0	
	2012	0	1	1.N. Cioica, R. Fechete, O. Cozar, C. Cota, Investigate the effect of some plasticizers on the macrostructure of corn starch used to obtain biodegradable packaging, INMATEH – Agricultural Engineering, Volume 36, Issue 1, 2012, Pages 69-70, (2012) (Scopus - cu acknowledgements)
				2.E. Jumate, D. C. Moldovan, R. Fechete, D. L. Manea, The porosity and exchange processes in Portland cement pastes by 1D and 2D NMR relaxometry, First International Conference for PhD students in Civil Engineering, 4-7 Novembrie, Cluj-Napoca, CE-PhD, 421-427 (2012) (cu acknowledgements).
	2013	0	1	1.E. Jumate, D. Moldovan, R. Fechete, D. Manea, NMR Relaxometry Study Of Plaster Mortar With Polymer Additives, AIP Conference Proceedings (acceptat 2013) (Scopus - cu acknowledgements)
	2014	0	0	1.
	2015	0	1	1.E. Jumate, D. L. Manea, C. Aciu, L. Molnar, R. Fechete, Innovative Materials Made by Adding Cellulose to Cement Mortars, Procedia

				Technology 19 (2015) 291 – 298 (Google Academic - cu acknowledgements).
	2016	0	2	1.D. M. Andres, D. L. Manea, R. Fechete, E. Jumate, Clay Mortar Performance Improvement by Modifying the Physical Characteristics of Wheat Straw, Procedia Technology 22, 335-342 (2016) (Google Academic - cu acknowledgements).
				2.D. M. Andres, D. L. Manea, R. Fechete, E. Jumate, Green Plastering Mortars Based on Clay and Wheat Straw, Procedia Technology 22, 327-334 (2016) (Google Academic – cu acknowledgements)
				3. E. Jumate, D. L. Manea, D. Moldovan, R. Fechete, The effects of hydrophobic redispersible powder polymer in Portland cement based mortars, Procedia Engineering (acceptat 2016 va fi publicat in 2017) (Google Academic – cu acknowledgements)
Cereri de brevete nationale/internationale	2011	0	0	
	2012	0	0	
	2013	0	0	
	2014	0	0	
	2015	0	0	
	2016	0	0	
Carti sau capitole de carte	2011	0	0	
	2012	0	1	1.D. Moldovan, Metode moderne RMN pentru caracterizarea materialelor avansate, ISBN: 978-973-53-0902-2, Editura Risoprint Cluj-Napoca (2012) (cu acknowledgements)
	2013	1	1	1. R. Fechete, D. Moldovan, R. Chelcea, Applications of modern NMR techniques to nanocomposite materials and biomaterials, ISBN: 978-973-662-906-8, Editura U.T.PRESS Cluj-Napoca, 2013(cu acknowledgements).
	2014	0	0	
	2015	0	1	1.E. Jumate, Cercetari privind optimizarea compozitiei mortarelor pe baza de ciment si polimeri, ISBN: 978-606-737-059-1, Editura U.T. PRESS Cluj-Napoca (2015)
	2016	0	0	
Participari la conferinte nationale/internationale	2011	0	1	1.Prof. Dr. Dan E. Demco, Nuclear Magnetic Resonance: from theory to experiments on advanced materials and biomaterials, Prezentare sustinuta pentru acceptarea ca membru corespondent al Academiei Romane, 15 dec. 2011, Aula Academiei Romane, Bucuresti.
	2012	1	4	1.R. Fechete, D. Corpodean Moldovan, D. E. Demco, Morphology of Filled EPDM Rubber by Laplace Distribution of ^1H NMR Spin-Diffusion Decays, Poster prezentat la Conferinta Internationala EUROMAR 2012, Dublin, Irlanda, 1-5 Iulie (2012) (Poster cu acknowledgements).

				2. D. Corpodean Moldovan, R. Fechete, D. E. Demco, <i>Characterization of the ^1H Double Quantum Fourier and Laplace Spectra of Aged Natural Rubber Samples</i> , Poster prezentat la Conferinta Internationala EUROMAR 2012, Dublin, Irlanda, 1-5 Iulie (2012) (Poster cu acknowledgements).
				3.E. Jumate, D. C. Moldovan, R. Fechete, D. L. Manea, <i>The porosity and exchange processes in Portland cement pastes by 1D and 2D NMR relaxometry</i> , First International Conference for PhD students in Civil Engineering, 4-7 Novembrie , Cluj-Napoca, CE-PhD, 421-427(2012) (Articol cu acknowledgements).
				4.N. Cioica, R. Fechete, O. Cozar, C. Cota, Investigate the effect of some plasticizers on the macrostructure of corn starch used to obtain biodegradable packaging (Poster cu acknowledgements).
	2013	0	2	1.E. Jumate, D. Moldovan, R. Fechete, D. Manea, <i>Relaxometry Study Of Plaster Mortar With Polymer Additives, Processes in Isotopes and Molecules PIM 2013</i> , 25-27 septembrie 2013, Cluj-Napoca, Romania (Poster cu acknowledgements).
				2.R. Fechete, <i>Applications of 1D and 2D Laplace inversion analysis</i> , 4th Transylvanian NMR Workshop - Frontiers of Magnetic Resonance Applications to nano- and microscopically structured systems (Prezentare orală cu acknowledgements).
	2014	0	3	1.Nicolae Cioica, Radu Fechete, Ramona Chelcea, Constantin Cota, Mihai Todica, Cornel V. Pop , Onuc Cozar, <i>Water Absorption And Degradation Of Packages Based On Native Corn Starch With Plasticizers, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems BioNanoSpec</i> , Cluj-Napoca, Romania, September 7-10, 2014 - (Poster cu acknowledgements).
				2.Ramona I. Chelcea, Remus S. Sipos, Radu Fechete, Dumitrita Moldovan, Ioana Sus, Zoltan Pávai and Dan E. Decmo, <i>One-Dimensional Laplace Spectroscopy Used For The Assessment Of Pore-Size Distribution On The Ovariectomized Rats Femur, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems BioNanoSpec</i> , Cluj-Napoca, Romania, September 7-10, 2014 - (Poster cu acknowledgements).
				3.E. Jumate, D. L. Manea, C. Aciu, L. Molnar, R. Fechete, <i>Innovative Materials Made by Adding Cellulose to Cement Mortars</i> , The 8th International Conference Interdisciplinary in Egeineering INTER-ENG, 9-10 oct. 2014, Tg. Mures, Romania - (Prezentare orală cu acknowledgements).

	2015	0	1	1.C. Cota, N.Cioica, C. Filip, R. Fechete, M. Todica, E.M. Nagy and O.Cozar, Spectroscopic Investigation of the Constituent Components Effect on the Biodegradable Package Characteristics, Poster, PIM International Conference, Cluj-Napoca, 23-25 Septembrie (2015) (Poster cu acknowledgements).
	2016	0	3	1.D. Moldovan, R. I. Chelcea, D. E. Demco, R. Fechete, Characterization of Superabsorbent Hydrogels by Low-Field 1D and 2D 1H NMR Laplace Spectroscopy, Conferinta Internationala EUROMAR 2016, Aarhus, Danemarca, 3-7 Iulie (2016) - (Poster cu acknowledgements).
				2.R. Fechete, D. Moldovan, R. I. Chelcea, D. E. Demco, Experimental and numeric characterization of various PEM membranes for fuel cells, Conferinta Internationala EUROMAR 2016, Aarhus, Danemarca, 3-7 Iulie (2016) - (Poster cu acknowledgements).
				3.R. I. Chelcea, D. Moldovan, D. E. Demco, R. Fechete, The NR segmental dynamics response at thermal treatment monitored by 1H DQ NMR and Laplace spectra, Conferinta Internationala EUROMAR 2016, Aarhus, Danemarca, 3-7 Iulie (2016) - (Poster cu acknowledgements).

Pagina Web a proiectului in limba romana:

http://www.phys.utcluj.ro/resurse/Cercetare/PNII_ID_307_2011.html

Pagina Web a proiectului in limba engleza:

http://www.phys.utcluj.ro/resurse/Cercetare/PNII_ID_307_2011_Eng.html

II Detalierea rezultatelor obtinute

Obiectivul pentru anul 2011

O1. Dezvoltarea unui nou instrument bazat pe experimentele RMN de spectroscopie Fourier de doua cuante, difuzie de spin combinate cu distributii Laplace pentru determinarea morfologiei probelor de EPDM ranforsate studiate in functie de tipul de fileri si de continutul acestora

O noua procedura bazata pe transformata Fourier pentru analiza curbelor de DQ

Secventa de impulsuri tipica pentru generarea curbelor de crestere de doua cuante este prezentata in figura

1. Analiza curbelor filtrate de coerentele de doua cuante se realizeaza in mod obisnuit: i) prin fitarea curbelor in

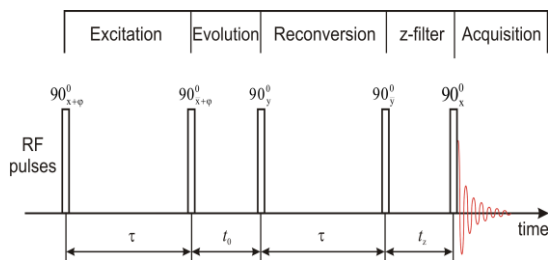


Fig. 1 Secventa de doua cuante utilizata pentru masurarea curbelor de crestere de doua cuante.

domeniul initial al timpilor de excitare/reconversie τ^2 sau ii) fitarea cu o expresie care contine momentele reziduale van Vleck de ordinul doi. Ambele abordari prezinta avantaje si dezavantaje dar inconvenientul major este acela ca nu reusesc sa descrie curbele de crestere/cadere de DQ pentru sisteme complexe caracterizate de distributii bimodale ale parametrilor macroscopici asa cum sunt elastomerii de EPDM cu fileri si cauciucul natural imbatranit. Pentru caracterizarea curbelor de DQ masurate pe astfel de sisteme

complexe este necesara o alta abordare si anume aceea a utilizarii intregii curbe de DQ pentru a fi analizata utilizand transformata Fourier. Curba de DQ nu poate sa fie folosita asa cum este obtinuta in urma masuratorilor RMN pentru ca informatia despre distributia cuplajelor reziduale dipolare $\bar{\omega}_D$ este mascata de o linie larga care apare la frecventa zero (Fig. 2a). Pentru ca, curbele de DQ sa poata fi analizate prin procedura de transformata Fourier este nevoie de o noua procedura care foloseste un termen de corectie exponential cu un prefactor care depinde de gruparile functionale care sunt localizate la nivelul lanturilor polimerice si determina cea mai buna valoare a timpului de relaxare de corectie,

$$FT\{S_{DQ}(2\tau)\} = FT\left\{-\frac{4}{7}\left\langle\sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_2)}\tau)\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_2)}}\right)\right\rangle - \frac{9}{35}\left\langle\sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_3)}\tau)\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_3)}}\right)\right\rangle + \frac{29}{70}\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right)\right\}. \quad (1)$$

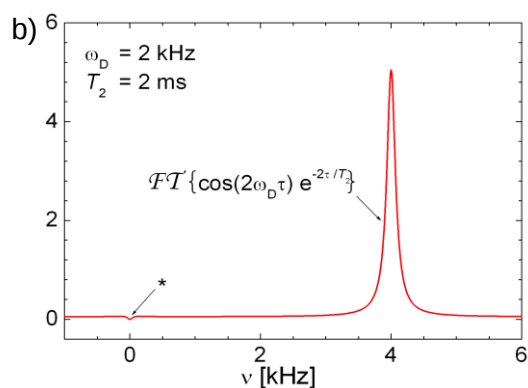
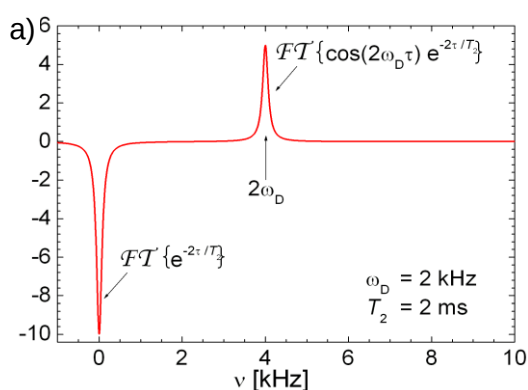


Fig. 2 a) Spectrul Fourier al semnalului de doua cuante simulat cu ec. (1) pentru valoarea constantei de cuplaj dipolar rezidual $\bar{\omega}_D = 2$ kHz si timpul de relaxare efectiv $T_2^* = 2$ ms fara corectie; b) Spectrul Fourier de DQ dupa aplicarea procedurii de corectie. Simbolul "*" reprezinta eroarea minima in spectrul care apare in urma procedurii de corectie.

Spectrele Fourier de DQ pentru probele de EPDM ranforsate cu fileri bazati pe carbon-negru, siliciu si precipitat $CaCO_3$

Pentru intreaga serie de probe de EPDM ranforsate cu 8 tipuri de fileri diferiti, bazati pe carbon negru, siliciu si precipitat $CaCO_3$, cu concentratii de 20, 40, 60 si 70 phr, s-au obtinut spectrele Fourier de DQ. Cateva exemple reprezentative sunt prezentate in Fig. 3, pentru fiecare tip de fileri.

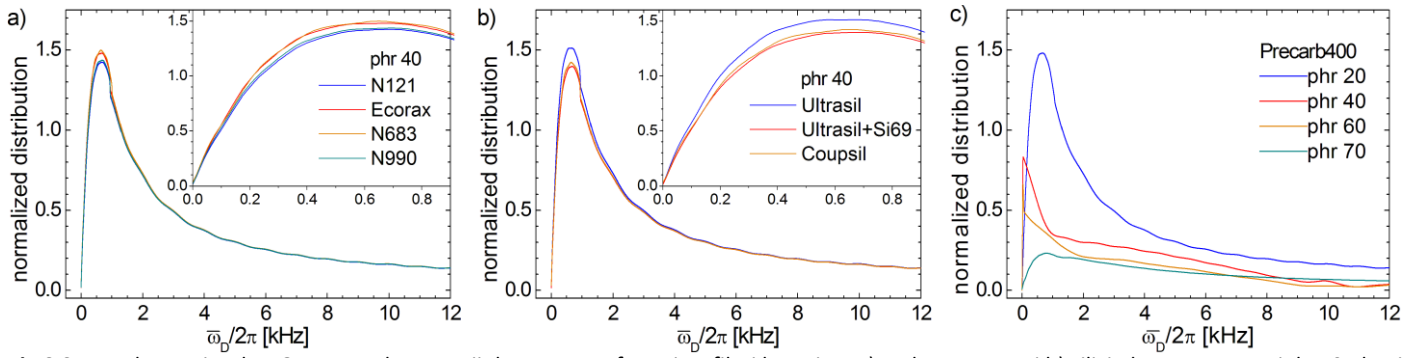


Fig.3 Spectrele Fourier de DQ pentru elastomerii de EPDM ranforsati cu fileri bazati pe a) carbon-negru, si b) siliciu la o concentrati de 40 phr si c) bazati pe CaCO_3 in functie de concentratia de fillerilor de la 20 phr la 70 phr.

Valorile parametrilor specifici, distributiile si dependenta de constrangerile topologice (clusteri de fileri si densitatea legaturilor reticulate)

Parametrul specific curbelor de DQ care rezulta din calculul semnalului RMN bazat pe algebra operatorilor ireductibili folosind formalismul matricei de densitate statistica este constanta de cuplaj dipolar reziduala $\bar{\omega}_D$, care descrie interactiunile dipolare dintre spinii nucleari premiate de miscarea rapida a gruparilor functionale localizate de-a lungul lantului polimeric descris de vectorul end-to end, $\bar{R}$:

$$\bar{\omega}_D(R) = -\frac{1}{2} \sqrt{6} D S_2 P_2(\cos \beta) \langle \bar{R}^2 \rangle / \langle R^2 \rangle. \quad (2)$$

Un alt parametru care descrie comportarea segmentelor mobile ale lanturilor polimerice, corelat cu constanta de cuplaj dipolar rezidual, este momentul van Vleck de ordinul 2 M_2^b . S-au masurat distributiile constantelor de cuplaj dipolar rezidual pentru intreaga serie de cauciucuri naturale cu diferite grade de vulcanizare prin deconvolutia spectrelor Fourier-DQ.

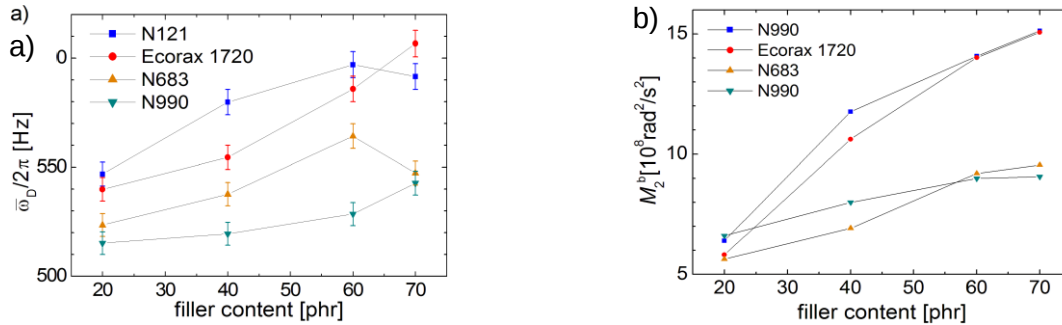


Fig. 4 a) Constanta de culpaj dipolar rezidual si b) momentele reziduale van Vleck de ordinul doi prezentate in functie de concentratia fillerilor pentru probe de EPDM ranforsate cu fileri din categoria carbon-negru (N121, Ecorax[®] 1720, N683, N990).

O noua procedura Laplace bazata pe solutiile teoretice si numerice ale ecuatiilor de difuzie de spin uni-dimensionale

Concentratia, sau densitatea de magnetizare-z a spinilor nucleari $m(\vec{r}, t)$ în pozitia $\vec{r}$ la un moment arbitrar de timp t este,

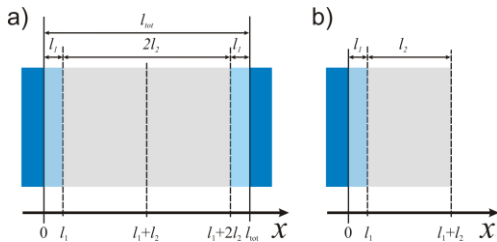


Fig. 5 a) Reprezentarea unei morfologii uni-dimensionale; b) jumatatea relevanta pentru problema difuziei de spin 1D.

$$m(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r})} \frac{dM(\vec{r}, t)}{dV(\vec{r})}, \quad (3)$$

unde $dM(\vec{r}, t)$ este magnetizarea-z totala a unui element de volum infinitesimal $dV(\vec{r})$ aflat în pozitia $\vec{r}$ la momentul de timp t . Densitatea numerica de spin $\rho(\vec{r})$ din elementul de volum depinde numai de pozitia $\vec{r}$ dar este independenta de timp. De unde, dupa rezolvarea problemei, datele experimentale sunt fitate cu cantitatile integrale fie pentru sursa,

$$I_1(t_d) = \int_0^{l_1} m_1(x, t_d) \rho(x) dx = \frac{\rho l_1 l_2 m_1^0}{l_1 + l_2} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{2\rho m_1^0}{\beta_m^2} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \sin\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) \sin(\beta_m l_1) e^{-D_1 \beta_m^2 t_d}}{l \cos(l_1 \beta_m) \cos\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) - \left[l_2 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} + l_1 \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}\right] \sin(l_1 \beta_m) \sin\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right)}, \quad (4)$$

fie pentru mediu difuziv,

$$I_2(t) = I_1(0) - I_1(t), \quad (5)$$

Pentru prima data s-a scris o noua procedura de transformata de tip Laplace a carui nucleu nu mai este descris de o functie ci este citit numeric ca o matrice 2D in functie de valorile timpului de difuzie t_d si lungimea domeniilor l_1 a lanturilor polimerice de EPDM legate de clusterii de filleri si l_2 a lanturilor polimerice de EPDM mobile. Rezultatele algoritmului nu vor mai fi distributii ale timpilor de relaxare ci distributii ale lungimii lanturilor mobile pentru diferiti fileri si concentratii ale acestora.

Rezultatele aplicarii mai multor filtre de DQ. Spectrele Fourier si Laplace pentru experimentele de difuzie de spin

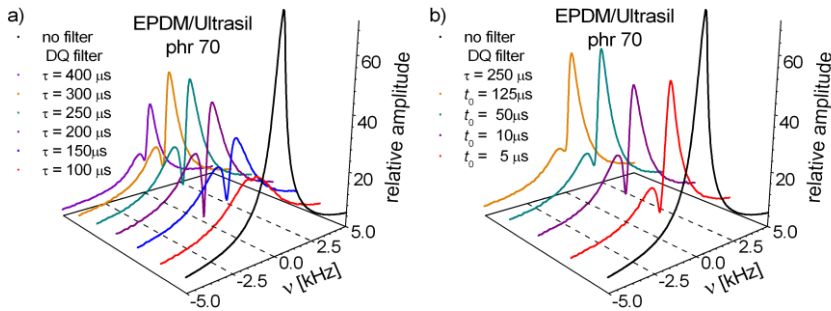


Fig. 6 Spectrele Fourier obtinute in urma aplicarii diferitelor filtre de DQ pentru care s-au modificat a) timpului de excitare/reconversie τ si b) timpul de evolutie t_0 (vezi Fig. 1).

Experimentele de difuzie de spin presupun selectarea magnetizarii unei componente si „distrugerea” magnetizarii in cealalta componenta prin aplicarea unui filtru RMN. In Fig. 6 sunt prezentate cateva spectre Fourier obtinute pentru proba de EPDM ranforsata cu Ultrasil 7000 la 70 phr si care au fost utilizate pentru a testa eficienta filtrului DQ.

DQ pentru probele de EPDM ranforsate cu N683 la un continut de filleri de 60 phr. Distributiile T_2 din spectrele Laplace (Fig. 7b) au fost obtinute prin inversia Laplace a curbelor de cadere a FID-ului pentru care s-a utilizat pentru prima data o functie compusa dintr-un nucleu Abragamian si unul exponential,

$$FID(t) = \int_0^{\infty} f_A(T_2) \frac{\sin(a \cdot t)}{a \cdot t} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2 + \int_0^{\infty} f_E(T_2) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2, \quad (6)$$

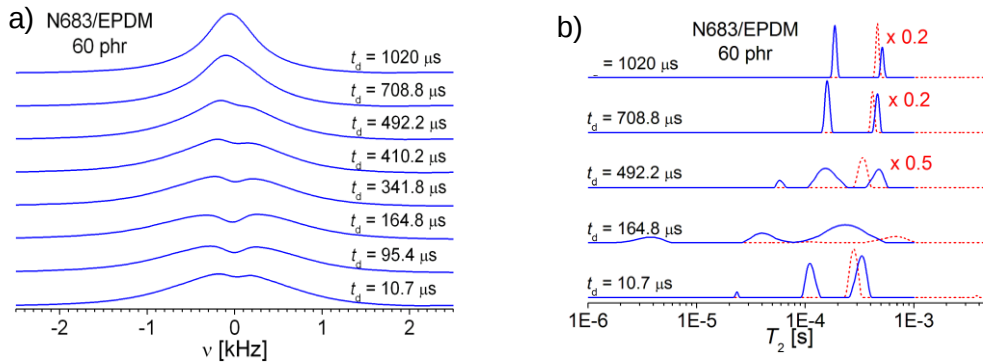


Fig. 7 Spectre Fourier ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Lorentziene (a) si Laplace ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Gaussiene in scara logaritmica (b) obtinute din masuratori RMN filtrate de coerentele de doua cuante pentru probele EPDM ranforsate cu N683 la un continut de 60 phr pentru cateva valori particulare ale timpului de difuzie de spin.

Curbele de difuzie de spin in functie de timpii de difuzie. Coeficientii de difuzie de spin

Cele doua componente ale magnetizarii nucleare care corespund lanturilor polimerice legate de clusterii de filleri si cele mobile, nelegate, sunt calculate ca fiind ariile integrale ale tuturor picurilor Gaussiene in scara logaritmica din regimul Abragamian (pentru segmentele legate) si din regimul Gaussian (pentru segmentele mobile) asa cum se vede si din Fig. 7b. In Fig. 8a sunt prezentate curbele tipice de difuzie de spin in functie de radacina patrata a timpului de difuzie pentru proba de EPDM ranforsat cu fillerul de tip carbon negru N683 la o concentratie de 60 phr. EPDM.

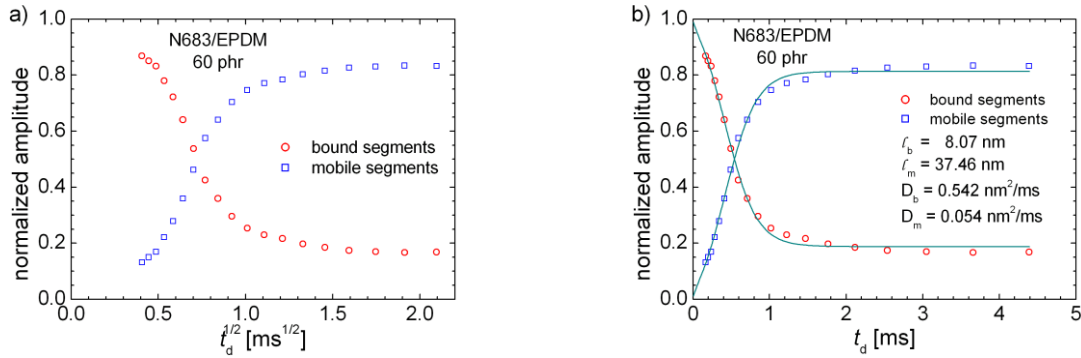


Fig. 8 a) Magnetizarea normalizata a segmentelor polimerice EPDM legate si mobile in functie de radacina patrata a timpului de difuzie de spin t_d si b) Fitarea datelor experimentale in functie de timpul de difuzie de spin cu ecuatiile (7) si (8).

Distributia domeniilor lanturilor polimerice de EPDM in prezenta filerilor. Anizotropia. Interpretarea rezultatelor

Un model realist al distributiei lanturilor polimerice presupune ca lungimea segmentelor mobile nu are o valoare fixa ci este distribuita. In fig. 9a este prezentata o modelare a interactiunii dintre un lant de EPDM in interactiune cu un cluster de fileri din carbon-negru. S-a scris un program in C++ care fiteaza datele experimentale de difuzie de spin iar valorile medii sunt prezentate in medalionul Fig. 9b pentru EPDM/N683. Cu valorile medii pentru lungimi segmentelor legate l_b si a coeficientilor de difuzie de spin D_b si respectiv D_m obtinute un nou program scris in C++ a generat curbele de difuzie de spin in functie de lungimea segmentelor mobile l_m . S-a construit un nou instrument numeric care realizeaza pentru prima data transformata Laplace inversa folosind un nucleu de tip numeric (Fig. 9b) pentru obtinerea distributiilor lungimilor l_m (Fig. 9d). Anizotropia se poate defini in functie de valorile maximelor

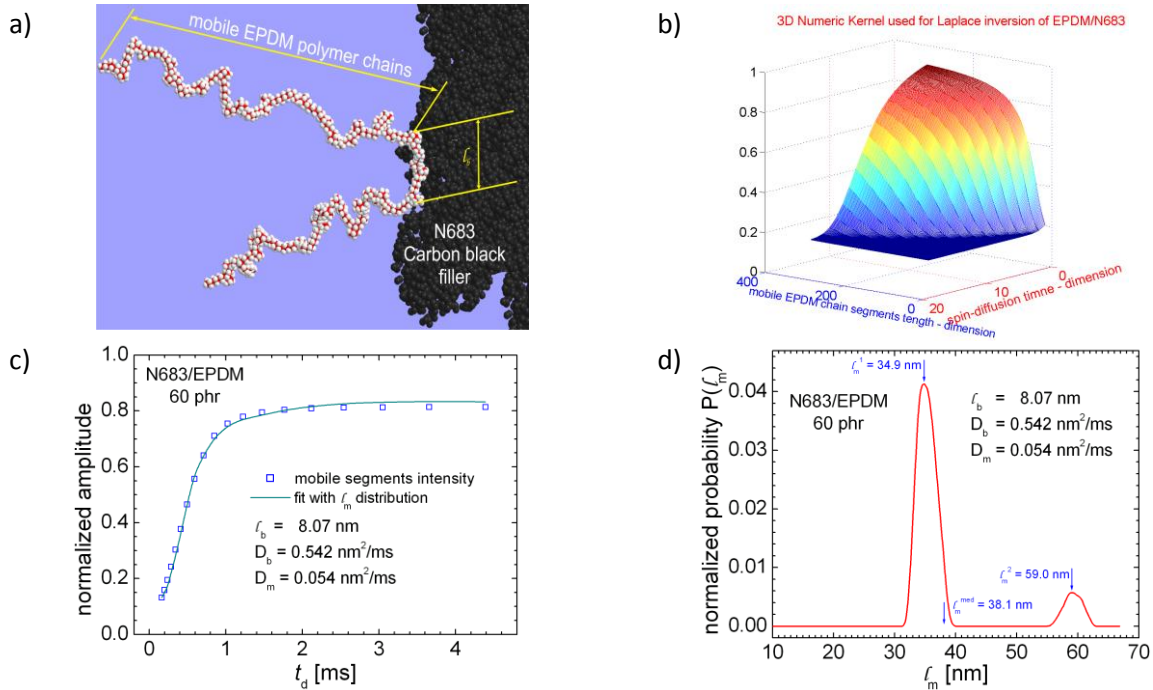


Fig. 9 a) Modelarea folosind ChemOffice® a unui lant de EPDM in interactiune cu un cluster de fileri; b) reprezentarea unui nucleu numeric generat din ecuatia (6) pentru transformata Laplace inversa a unor date de difuzie de spin; c) fitarea curbei de crestere a magnetizarii segmentelor mobile ale lanturilor polimerice EPDM/N683 in functie de timpul de difuzie de spin t_d prin metoda transformatei Laplace inversa; c) distributia lungimii lanturilor polimerice mobile de EPDM in interactiune cu 60 phr N683 obtinute din transformata Laplace.

celor doua distributii si a valorii medii a distributiei:

$$\eta = \frac{l_m^2 - l_m^1}{l_m^{med}}, \quad (7)$$

de unde folosind valorile prezentate in Fig. 9d se obtine pentru aceasta proba o valoare de $\eta_{EPDM/N683} = 63.25 \%$.

Pentru prima data s-a folosit un nou instrument bazat pe experimentele RMN de difuzie de spin combinate cu distributii Laplace pentru determinarea morfologiei (dimensiunea domeniilor rigide si mobile a lanturilor polimerice) unor elastomeri de tip EPDM ranforsati cu diferite tipuri si continuturi de fileri. S-au obtinut distributii multimodale ale lungimilor segmentelor mobile ale lanturilor polimerice de EPDM care conecteaza clusterii de fileri.

O2 Dezvoltarea unui nou instrument bazat pe distributiile Laplace 1D si 2D pentru studii cantitativ al dinamicii si modificarilor morfologice, precum si a anizotropiei difuziei caracteristica elastomerilor cu fileri care absorb diverse molecule sferice si liniare

Tabel cu solventii cei mai potriviti cu molecule sferice sau liniare care pot sa fie absorbiti in cauciucul EPDM cu fileri si aportul de masa

S-a testat gradul de absorbtie a mai multor solventi in cauciuri de tip EPDM cu fileri. In tabelul 1 este prezentat gradul de absorbtie al solventilor: toluen (molecula „sferica”) percum si n-hexan si octan (molecule liniare) pentru un continut al filerilor de 60 phr.

Tabel 1 Tipuri de solventi cu molecule liniare si sferice absorbiti in EPDM precum si aportul de masa Q_w .

Solvent	Cauciuc EPDM cu diversi fileri (60 phr)							
	N121	Ecorax® 1720	N68 3	N990	Ultrasil® 7000 GR	Ultrasil® 7000 GR + Si69	Coupsil® 8113	Precarb® 400
Toluen (C_7H_8)	1.40	1.15	1.31	0.10	1.11	2.38	1.96	0.79
N-Hexan (C_6H_{14})	1.01	0.86	0.83	0.56	0.72	1.76	1.28	0.34
Octan (C_8H_{18})	1.08	0.89	0.90	0.06	1.70	0.75	1.53	0.23

Secvente de impulsuri specifice pentru filtrarea semnalului RMN a i) polimerului si ii) a solventului

S-a implementat o noua secventa de impulsuri care filtreaza semnalul RMN al solventului. Aceasta se bazeaza pe adaugarea unui filtru dipolar de doua cuante in fata secventei de impulsuri de tip CPMG (vezi Fig. 10a), in plus timpul de remagnetizare a fost ales la 0.2 s astfel ca suplimentar s-a mai folosit si un filtru partial de tip T_1 . Curba de cadere a ecourilor CPMG cu filtru dipolar cu rosu in Fig. 10b. Pentru filtrarea semnalului polimerului s-a folosit secventa de impulsuri CPMG cu un timp de remagnetizare de 10 s, cu un timp de aparitie a ecoului de 4 ms, primele

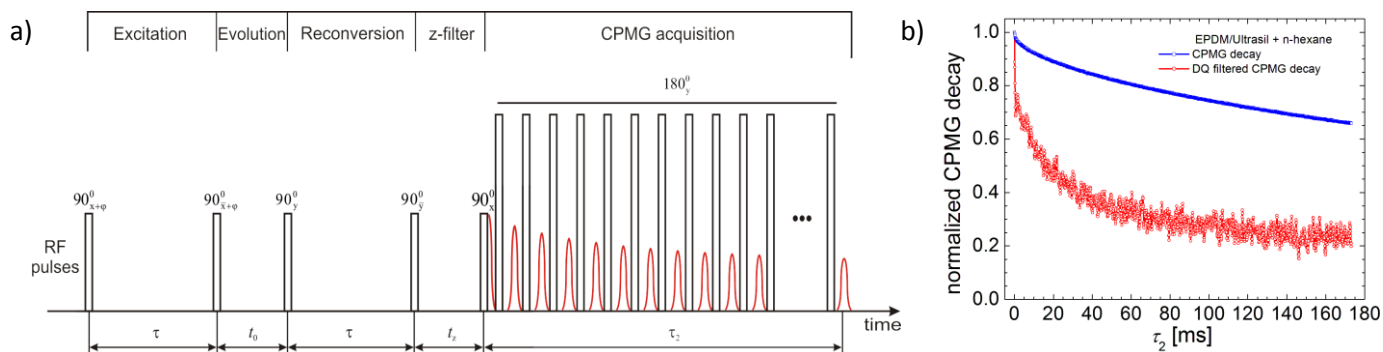


Fig. 10 a) Secventa de impulsuri CPMG cu un filtru dipolar de doua cuante; b) Caderea ecourilor CPMG fara filtru dipolar (curba albastra) si cu filtru dipolar DQ (curba rosie).

ecouri au fost neglijate.

Distributiile 1D ale timpului de relaxare transversal specific solventului absorbit sau retelei polimerice modificate prin absorbtie. Corelatii intre tipurile de fileri continutul filerilor si forma moleculelor

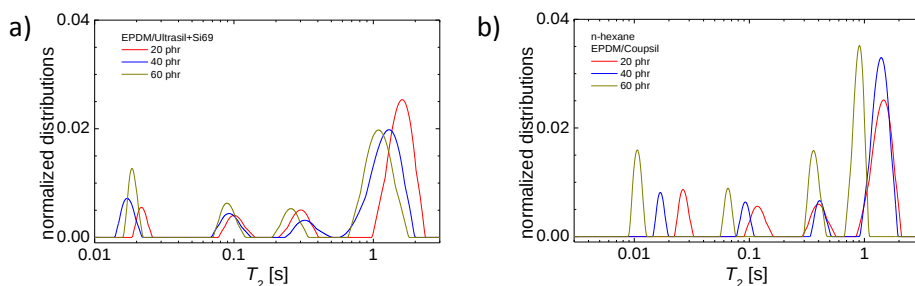


Fig. 11 Distributia timpilor de relaxare T_2 a n-hexanului absorbit in cauciucul de EPDM cu a) Ultrasil+Si69 si b) Coupsil.

Distributiile 1D ale lui T_2 corespunzatoare n-hexanului absorbit in EPDM cu Ultrasil+ Si69 si Coupsil sunt prezentate in Fig. 11. Acesta interpretare a fost corelata cu analiza mapelor de corelare 2D T_1-T_2 si T_2-T_2 ale moleculelor de solvent absorbite in cauciucul de EPDM cu fileri.

Mapele 2D de corelatie COSY T_1 – T_2 si de schimb REXY T_2 – T_2 ale moleculelor de solvent spion care exploreaza porii si canalele rețelei polimerice de EPDM

In Fig. 12a se observa mapele de corelare T_1 – T_2 care prezinta patru pic-uri caracterizate de o distributie larga in T_2 si o distributie ingusta in T_1 . In Fig. 12b mapa de schimb T_2 – T_2 prezinta 3 pic-uri diagonale corespunzatoare a 3 tipuri de medii in care se gaseste solventul n-hexan si intre care poate sa existe schimb asa cum se vede si din aparitia pic-urilor extradiagonale.

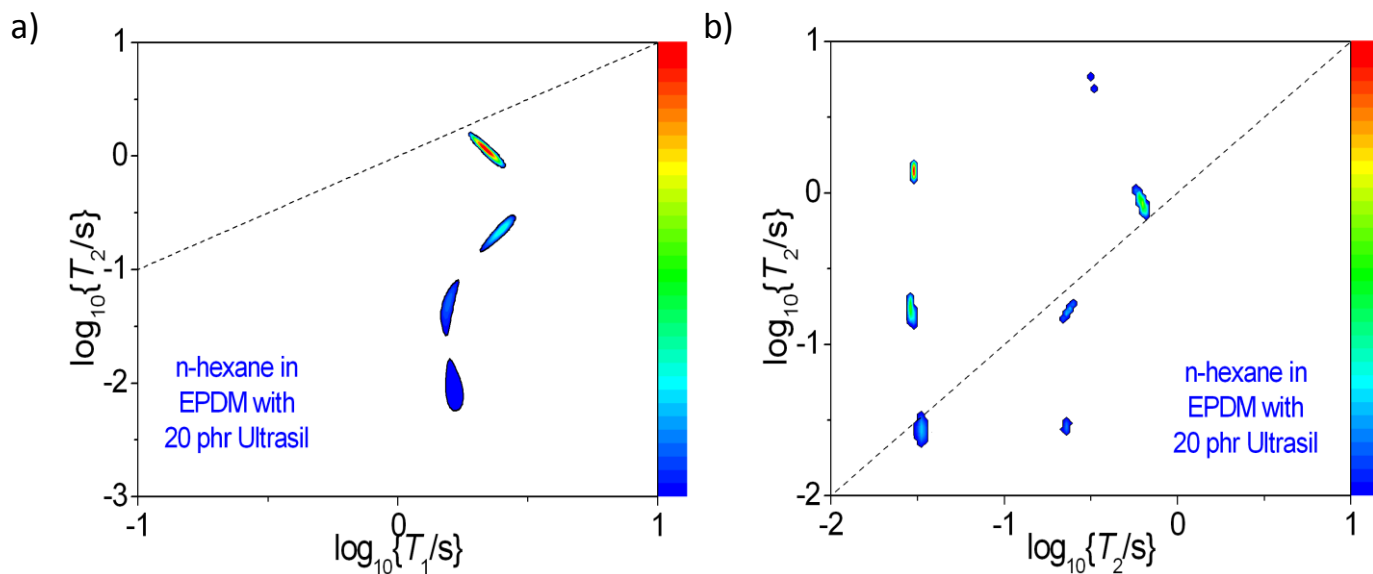


Fig. 12 Mapele de corelare 2D a) T_1 – T_2 si b) T_2 – T_2 ale moleculelor de n-hexan absorbit in EPDM cu 20 phr de filler de tip Ultrasil.

Distributia si anizotropia coeficientilor de difuzie pentru lichidele absorbite. Corelatii cu tipul continutului de fileri

Dinamica moleculelor de solvent aflate in porii si canalele rețelei polimerice de EPDM in prezenta filerilor a fost pusa in evidenta prin masuratori ale distributiei coeficientilor de auto-difuzie D . Pentru aceasta, curbele inregistrate (vezi Fig. 13a ca exemplu pentru toluenul absorbit in EPDM cu Ultrasil) prin aplicarea secvenței de impulsuri PGSE (pulsed gradient stimulated echo) au fost analizate folosind transformata Laplace. Distributia coeficientului de autodifuzie pentru toluenul pur prezinta un pic principal si un pic de intensitate scazuta localizat la valori mari ale lui D (curba neagra din Fig. 4b). Pentru toluenul absorbit se observa un al treilea pic localizat la valori mai mici ale lui D care indica o restrictionare a mobilitatii moleculelor de toluen datorate interactiunii cu rețeaua polimerica legata de fileri. S-a masurat anizotropia lui D care este sensibila la tipul si continutul de fileri (vazi legenda in Fig. 4b).

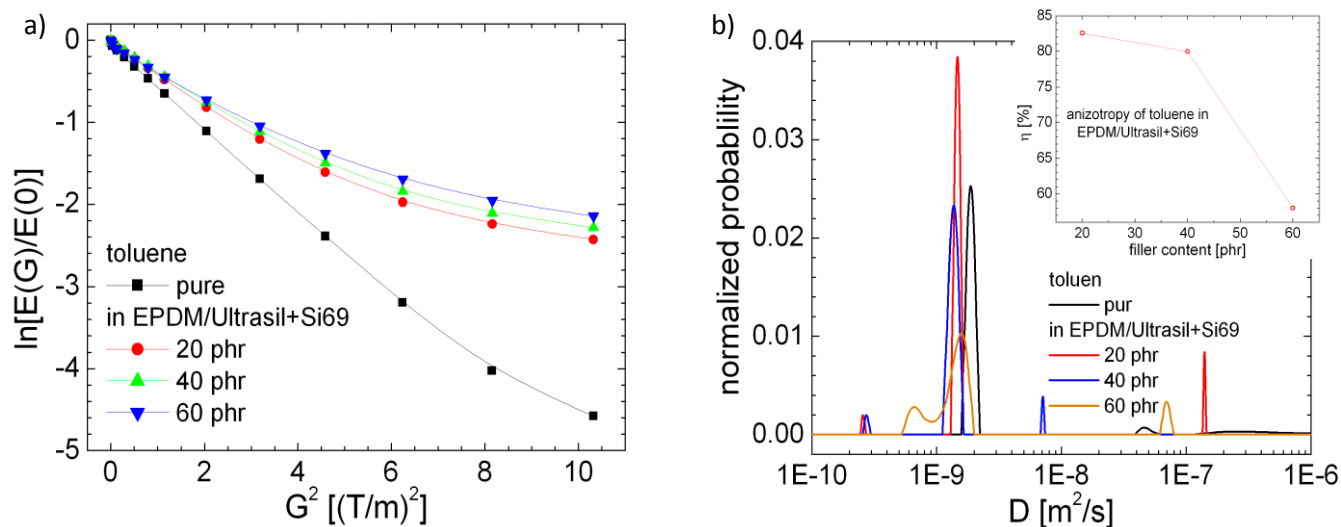


Fig. 13 a) Curbele de cadere ale ecoului stimulat in experimentele RMN de tip PGSE pentru toluenul pur si absorbit in cauciucul de EPDM cu un continut de 20, 40 si 60 phr de Ultrasil+Si69; b) Distributia coeficientului de autodifuzie D , a toluenului obtinuta din curbele prezentate in a) si anizotropia.

O3 Caracterizarea efectului modificarii temperaturii asupra proprietatilor structurale si dinamice globale ale elastomerilor cu fileri si a cauciucului natural croslink-uit.

Curbele de doua cuante (DQ) si parametrii specifici pentru probe de cauciuc natural imbatranit in mod natural timp de 6 ani in functie de densitatea de reticulare

Curbele de distributie ale cuplajelor reziduale dipolare (Fig. 5a) obtinute pentru probe de cauciuc natural

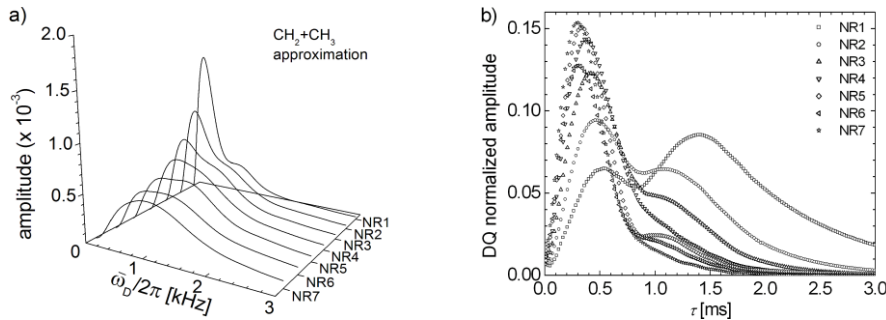


Fig. 14 a) Distributia constantei de cuplaj rezidual dipolar pentru o serie de cauciucuri naturale imbatranite in mod natural timp de 6 ani obtinute din b) curbele de doua cuante bimodale ale seriei NR1-NR7.

imbatranite natural timp de 6 ani in functie de densitatea de crosslink-uire. Acestea au fost obtinute prin transformata de tip Laplace a curbelor RMN de DQ descrisa de,

$$S_{DQ}(2\tau, T_2^*) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \int_0^\infty f(\bar{\omega}_D) \sin^2(\bar{\omega}_D \tau) d\bar{\omega}_D, \quad (8)$$

inregistrate pentru toate probele de NR1-NR7 (Fig. 5b).

Curbele de doua cuante (DQ) si parametrii specifici pentru probele de cauciuc natural imbatranit artificial in cicluri de variatie a temperaturii in functie de valorile temperaturii, a numarului de cicluri si durata acestora

Au fost inregistrate curbe RMN de DQ pentru probele de cauciuc natural imbatranite artificial la diverse temperaturi.

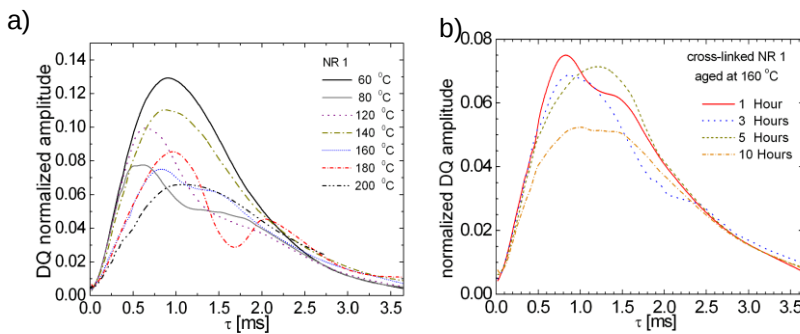


Fig. 15 Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit a) timp de o ora la diverse temperaturi intre 60 – 200 °C si b) la 160 °C in functie de durata.

In Fig. 15a sunt prezentate selectiv o serie de astfel de curbe de DQ pentru NR1 care au fost masurate dupa imbatranirea timp de o ora in intervalul de temperatura 60 °C - 200 °C. Se observa un efect profund al temperaturii asupra cuplajelor reziduale dipolare ale retelei polimerice evidentiat prin modificari dramatice ale curbelor de DQ. S-a studiat efectul duratei de imbatranire asupra curbelor de DQ. In Fig. 15b sunt prezentate selectiv curbele de DQ pentru NR1 imbatranite la 160 °C de la o ora la 10 ore.

Corelarea parametrilor obtinuti pentru probele de cauciuc natural imbatranite natural si artificial-accelerat

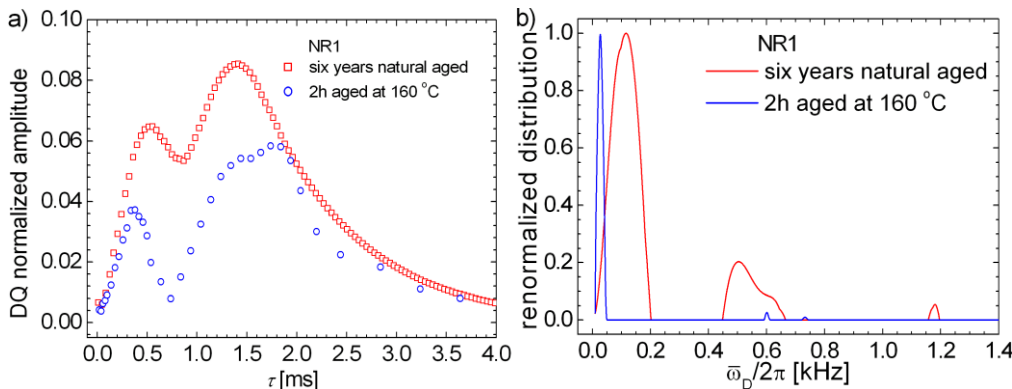


Fig. 16 a) Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit natural timp de 6 ani si la temperatura de 160 °C timp de 2h si b) compararea distributiilor cuplajelor reziduale dipolare pentru datele din fig. a).

Imbatranirea sub efectul temperaturii prezinta caracterul bimodal care a fost observat si in cazul imbatranirii naturale (Fig. 16a). Prin analiza de tip Laplace se pot stabili corelatii intre cuplajele reziduale dipolare in cazul celor doua tipuri de imbatranire naturala si artificiala (Fig. 16b).

O4 Dezvoltarea de tehnici RMN, FTIR, DSC, si AFM pentru studiul modificarilor la suprafata elastomerilor supusi imbatrinirii accelerate prin tratamente termic, chimic, UV, si mecanic.

Distributia timpilor de relaxare transversal obtinuta pentru elastomerii nanocompoziti masurata la suprafata probei

Distributiile timpilor de relaxare T_2 obtinute pentru o serie de elastomeri nanocompoziti, neimbatraniti, masurate la suprafata cauciucului sunt prezentate in Fig. 17a. Prin masurarea valorii

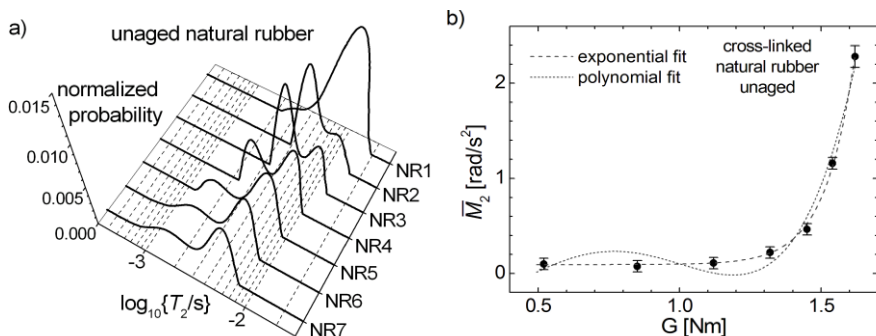


Fig. 17 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru seria de NR masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta momentului van Vleck de ordinul doi in functie de modulul de torsiune pentru seria de NR.

$$\frac{1}{T_{2,s}} = \sqrt{\frac{\overline{M}_2}{2}}, \quad (9)$$

care este reprezentata in Fig. 17b.

Spectrele ATR FT-IR, curbele DSC si interpretarea lor pentru EPDM cu fileri in functie de tipul si continutul de nano-particule

Studiul efectelor factorilor de imbatranire asupra suprafetelor probelor de cauciuc pot sa fie evidentiata si prin inregistrarea spectrelor FT-IR folosind accesoriul ATR (reflexia totala atenuata). In Fig. 18 sunt prezentate comparativ curbele FT-IR pentru probele de EPDM cu doua tipuri de fileri Ultrasil si Ultrasil +Si69 pentru phr 60. Efectele tipului

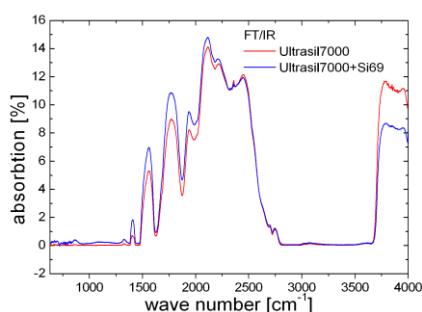


Fig. 18 Spectre FT/IR de absorbtie inregistrate pentru EPDM cu filerii de Ultrasil (rosu) si Ultrasil+Si69 (albastru) inainte de imbatranire.

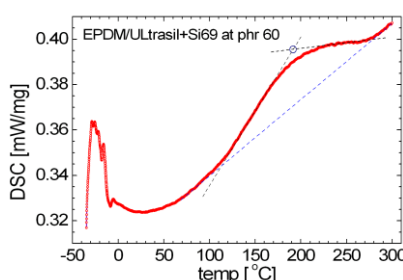


Fig. 19 Curbe de DSC pentru EPDM-ul cu filer de tip Ultrasil+Si69 obtinute in domeniul de temperatura -35 °C ÷ 300 °C.

observa aparitia unei deviatii in domeniul 150-250 °C.

Imagini AFM obtinute la suprafata probelor si interpretarea acestora

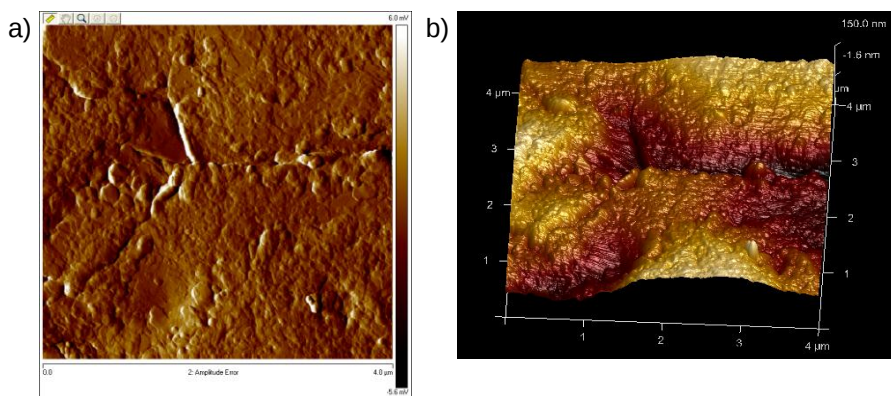


Fig. 20 Imagini AFM a suprafetei cauciucului natural NR1 a) in amplitudine si b) reprezentare 3D prin combinarea informatiilor amplitudine si faza.

de fileri se pot observa in special din diferentele dintre amplitudinile specifice ale unor linii in intervalul 1400–2500 cm⁻¹ decat din aparitia unor noi linii spectrale. Efectele temperaturii asupra intensitatii interactiunii lanturilor polimerice cu clusterii de fileri poate sa fie pus in evidenta prin inregistrarea curbelor DSC. In Fig. 19 este prezentata o astfel de curba pentru EPDM cu Ultrasil +Si69 inregistrata cu o viteza este 10 K/min. Se

O metoda specifica pentru studiul efectelor superficiale este bazata pe microscopia de forta atomica. In Fig. 20 sunt prezentate pentru exemplificare doua imagini AFM ale suprafetei unei probe de cauciuc natural NR1, 2D si 3D. Masuratorile AFM ale probelor supuse actiunii unei surse de caldura intense nu sunt triviale deoarece suprafata aceasta devine lipicioasa, fapt care impiedica *palparea* corespunzatoare a acesteia de catre senzor.

Distributia timpilor T_2 , a spectrelor ATR FT-IR si imagini AFM ale acelorasi tipuri de probe masurate dupa cicluri repetate de imbatranire termica si actiune a radiatiei ultraviolete sau a diversilor agenti corozivi

Temperatura ridicata poate sa aiba un efect de ordonare a lanturilor polimerice. Acest efect a fost observat pentru

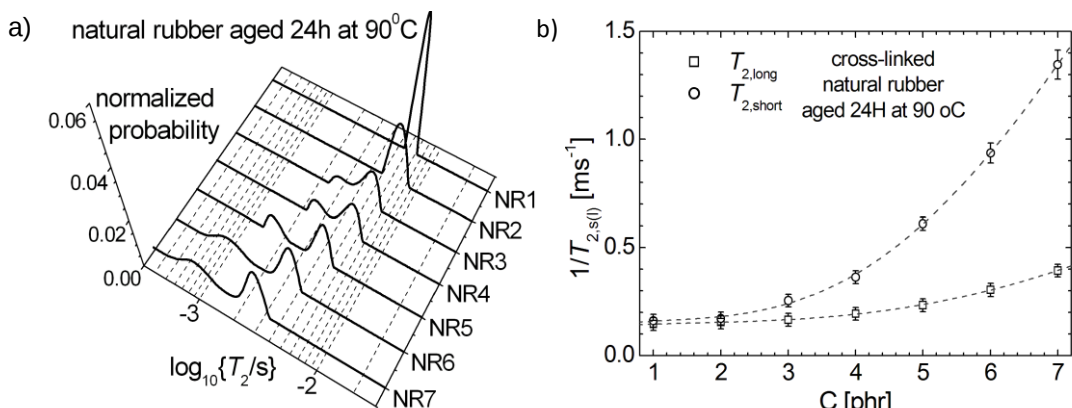


Fig. 21 a) Curbele de distributie T_2 pentru seria de NR imbatranite 24 h la 90 °C masurate cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta componentelor lungi si scurte ale vitezelor de relaxare $1/T_{2, long(short)}$.

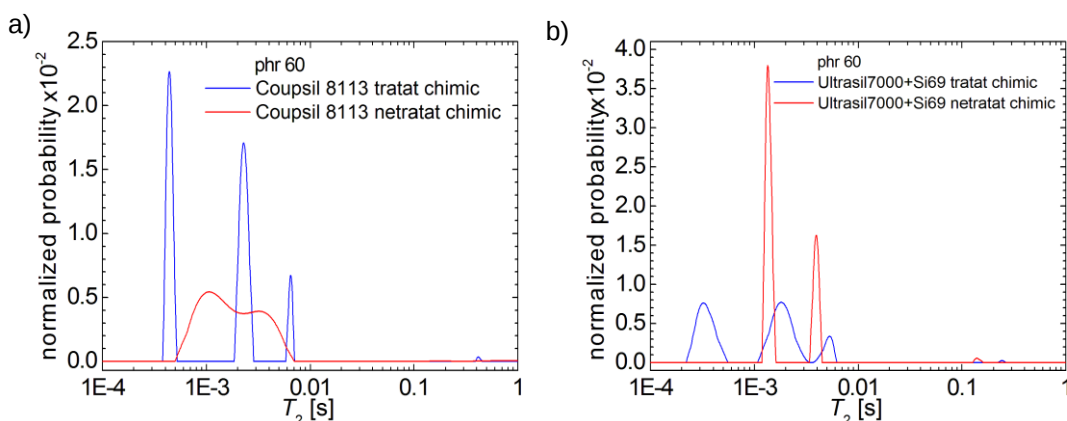


Fig. 22 Distributiile timpilor de relaxare T_2 pentru elastomerii de EPDM cu filerii a) Coupsil si b) Ultrasil+Si69, tratati chimic (albastru) si netratati chimic (rosu).

distributia timpilor de relaxare T_2 masurata la suprafata cauciucurilor NR1-7 (Fig. 21a). Din aceste distributii se pot obtine vitezele de relaxare $1/T_2$ ale componentelor scurte si lungi care pot sa fie bine corelate cu densitatea de crosslinkuire C (Fig. 21b).

S-au studiat modificarile care apar in distributia timpilor de relaxare T_2 ale probelor de elastomeri EPDM cu fileri dupa tratamentul cu diversi agenti corozivi. Astfel, in Fig. 22 sunt prezentate prin comparatie distributiile T_2 ale EPDM-ului cu filerii Coupsil si Ultrasil +Si69 la un continut de 60 phr. S-a demonstrat ca tipul fillerilor este important, astfel in timp ce pentru EPDM/

Coupsil dupa tratamentul chimic largimea liniilor scade si cu un ordin de marime (Fig. 22a) pentru EPDM/Ultrasil +Si69 efectul este invers (Fig. 22b). Efectele radiatiei UV au fost puse in evidenta prin masuratori RMN de DQ si prin inregistrarea spectrelor ATR FT-IR. In Fig. 23 sunt prezentate spectrele ATR-FT/IR masurate la suprafata unei serii de cauciucuri naturale imbatranit timp de 24 h de radiatia UV cu lungimea de unda $\lambda = 253.7$ nm provenite de la o lampa cu puterea $P = 30$ W, pozitionata la o distanta de 15 cm de suprafata expusa. Se pot observa diferente intre probe in domeniul $2800-3000\text{ cm}^{-1}$.

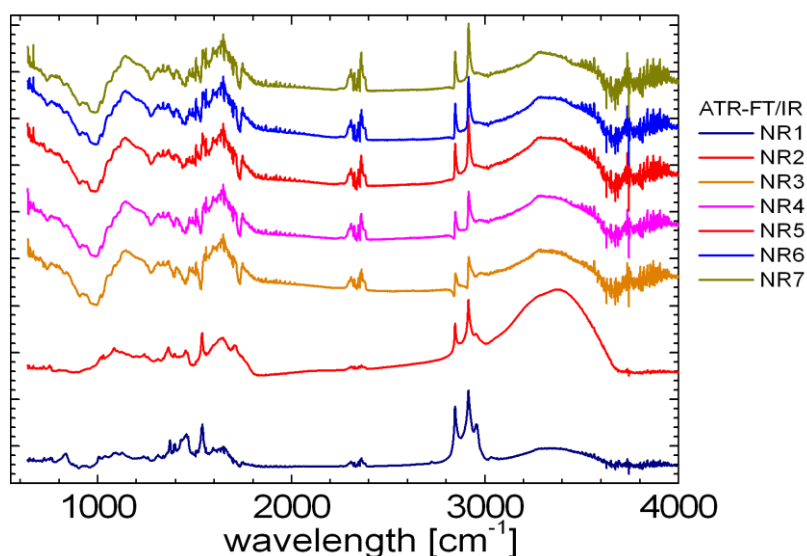


Fig. 23 Spectrele ATR-FT/IR masurate la suprafata cauciucului natural imbatranit timp de 24 h de radiatia UV in functie de densitatea de cross-linkuire (NR1-NR7).

Determinarea adancimii de penetrare a efectelor imbatranirii pentru elastomerii imbatraniti prin expunere la o sursa calda, prin masurarea la suprafata a distributiile T_2 , dependenta parametrilor RMN microscopici specifici si a spectrelor ATR FT-IR in functie de presiunea de compresie

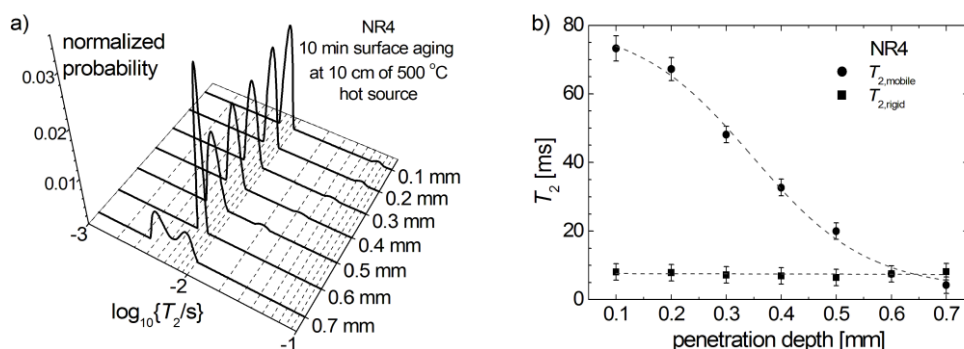


Fig. 24 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR4 masurate cu NMR-MOUSE® in functie de volumul senzitiv; b) dependenta componentelor mobile si rigida a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare.

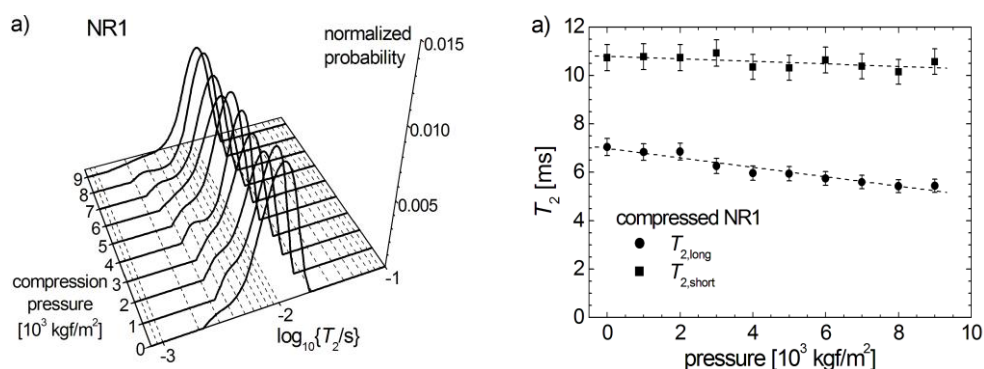


Fig. 25 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR1 masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora in functie de presiunea externa; b) dependenta componentelor lungi si scurte a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare obtinute prin deconvolutia distributiilor din a).

Obiectivele anului 2013

05 Dezvoltarea de metode RMN specifice pentru studiul anizotropiei autodifuziei protonilor precum si a difuziei anormale pentru membranele PFSA hidratate cu continuturi diferite de SiO_2 si a structurii retelei PEMs in prezenta apei deuterate

Masurarea curbelor de cadere a ecoului stimulat prin metoda PGSSE pentru membranele hidratate de PFSA in functie de continutul de SiO_2

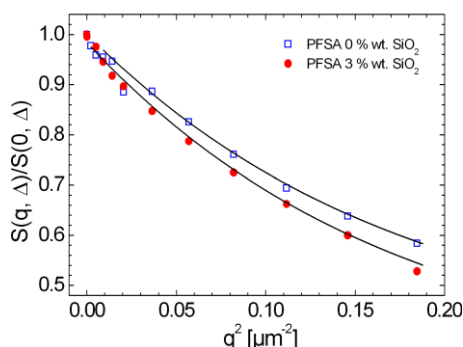


Fig. 26 Curbele de cadere a ecoului stimulat in functie de gradient reprezentate pentru doua valori ale continutului de SiO_2 .

Adancimea de penetrare a efectelor temperaturii extreme, prin expunerea unei probe de elastomeri in apropierea unei surse calde (500°C), a fost determinata prin masurarea distributiei timpilor de relaxare T_2 , la suprafata probei, care in acest caz a fost NR4, in functie de pozitia volumului senzitiv a senzorului unilateral fata de suprafata probei (Fig. 24a). Se observa doi pic-uri, unul relativ fix si unul mobil ale caror valori ale lui T_2 sunt dependente de efectul temperaturii (Fig. 24b). In acest caz distributia corespunzatoare probei neafectate este obtinuta la o adancime de 0.7 mm. Timpii de relaxare scurt si lung, obtinuti din distributiile lui T_2 pentru cauciucul natural NR1 supus presiunii externe, au o dependenta liniara, descrescatoare, in functie de aceasta presiune (Fig. 25).

Dezvoltarea membranelor de schimb protonice (PEM) pentru aplicatii in celulele electrice de combustie este la ora actuala un subiect de mare interes. Una din abordarile recente implica imbunatatirea proprietatilor de interes prin elaborarea de membrane din materiale compozite bazate pe un schelet polimeric de acid (ionomer) perfluor sulfonic, PFSA(I). Introducerea de fileri duce la un nivel nou compromisul dintre conductivitatea protonica, proprietatile fizico-chimice care apar la bariera dintre combustibil si oxidant si stabilitatea acestora. In acest context masuratorile de autodifuzie a apei au devenit esentiale. Metoda PGSSE este clasica in acest sens si a fost folosita utilizand gradient de camp magnetic in 16 pasi de la 0% la 90% din $G_{x, \text{max}}$. In Fig. 26 avem un exemplu pentru caderea semnalului normalizat (amplitudine ecoului stimulat) masurat in functie de vectorul de unda $q = \gamma \delta G_x$ unde γ este factorul giromagnetic al ^1H iar δ

este durata gradientului de camp magnetic. Se observa ca, continutul de fileri de SiO₂ influenteaza caderea ecoului stimulat deci a proceselor de autodifuzie a apei.

Dezvoltarea unui aparat teoretic si a unui algoritm de fitare care sa descrie curbele de cadere PGSSE in prezenta difuziei, relaxarii si a schimbului apei libere cu apa legata

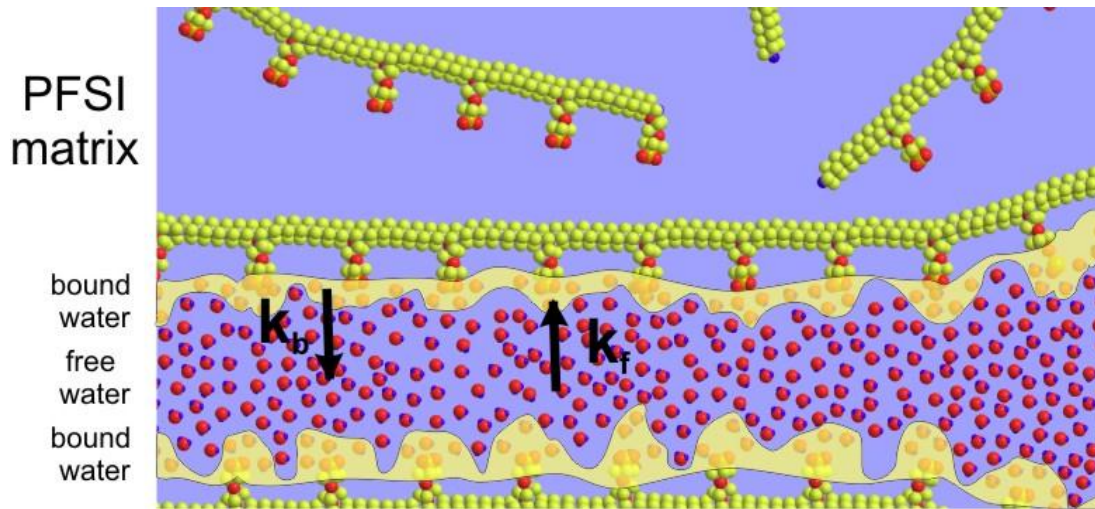


Fig. 27 Simulări numerice folosind programul ChemDraw a unui canal în membranele de tip PFSI(PFSA) cu apă. Se observa schimbul între apa liberă și apa legată descris de constantele de schimb k_b și k_f .

În tratarea teoretică a problemei autodifuziei apei prin canalele dintre lanțurile polimerice de PFSA (Fig. 27) s-a presupus existența a două bazine ale apei. Primul este reprezentat de către apă legată (bound) reprezentată cu un indice b care înconjoară grupările SO_3^- , și apă liberă (free) reprezentată de cu un indice f , și care este capabilă să difuzeze prin canalele formate în matricea polimerică. Între cele două bazine pot să apară procese de schimb cu vitezele de schimb k_b de la apa legată la apa liberă și k_f de la apa liberă la apa legată (vezi reprezentările din Fig. 27). Ca o condiție de echilibru trebuie să includem ca condiție $n_b k_b = n_f k_f$, unde n_b și n_f sunt numărul de protoni din apă legată și respectiv liberă. Cu presupunerea că coeficientul de difuzie a apei legate este foarte mic $D_b \approx 0$ și coeficientul de difuzie a apei libere $D_f = D$ obținem semnalul:

$$\frac{S_f(q, \Delta)}{S_f(0, \Delta)} = \left[(a_+ - k_f - k_b - R_{1b}) \exp(-a_+ \Delta) - (a_- - k_f - k_b - R_{1b}) \exp(-a_- \Delta) \right] (a_+ - a_-)^{-1}, \quad (10)$$

și

$$\frac{S_b(q, \Delta)}{S_b(0, \Delta)} = \left[(a_+ - q^2 D - k_f - k_b - R_{1f}) \exp(-a_+ \Delta) - (a_- - q^2 D - k_f - k_b - R_{1f}) \exp(-a_- \Delta) \right] (a_+ - a_-)^{-1}. \quad (11)$$

unde

$$a_{\pm} = \frac{1}{2} \left[q^2 D + k_f + k_b + R_{1f} + R_{1b} \right] \pm \frac{1}{2} \sqrt{(q^2 D + k_f - k_b + R_{1f} - R_{1b})^2 + 4k_f k_b}. \quad (12)$$

Măsurarea curbelor: FID, caderea ecoului Hahn și de două cuante DQ pentru scheletul polimeric al membranelor PEM

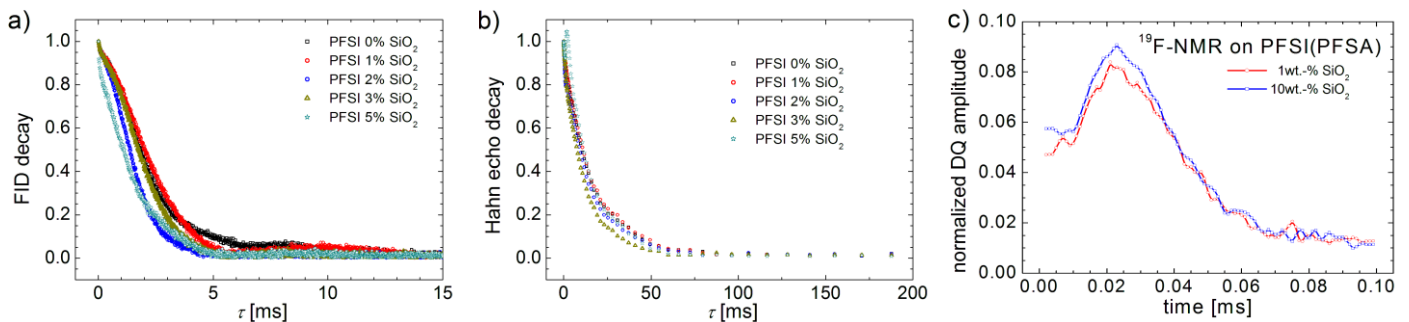


Fig. 28 Curbele de cadere a) FID-ului și b) ecoului Hahn măsurate pentru ^1H din membrane PFSI(A) uscate în funcție de conținutul de SiO₂; c) curbele de două-cuante măsurate pentru ^{19}F din scheletul polimeric al membranelor PFSI(A) uscate reprezentate pentru 1wt.-% și 10wt.-% SiO₂.

Proprietatile dinamice ale scheletului molecular infuntesteaza in mare masura proprietatile de conductie protonica ale membranelor PEM, in special lungimea ramurii care contine la capat gruparea SO_3^- de care se leaga moleculele de apa. In figura 28a se prezinta caderea magnetizarii FID dupa un impuls de radiofrecventa masurata pentru membrane PFSA(PFSA) deshidratate in functie de continutul de SiO_2 . Se observa ca o mai mare rigiditate este obtinuta la un continut de 3wt.-% de SiO_2 . Aceeasi concluzie se obtine si din analiza curbelor caderii ecoului Hahn (Fig. 28b). Pentru membranele PFSA deshidratate distanta dintre 1H este foarte mare si intre acestia nu exista interactiuni dipolare, deci nu poate sa fie inregistrat un semnal filtrat de coerentele de doua cuante. Dinamica scheletului polimeric a putut fi masurata prin implementarea unui nou tip de masuratori si anume de doua cuante pentru scheletul polimeric fuorinat ^{19}F -DQ (vezi Fig. 28c).

Simulari de mecanica moleculara a dinamicii PFSA/ SiO_2 in prezenta apei

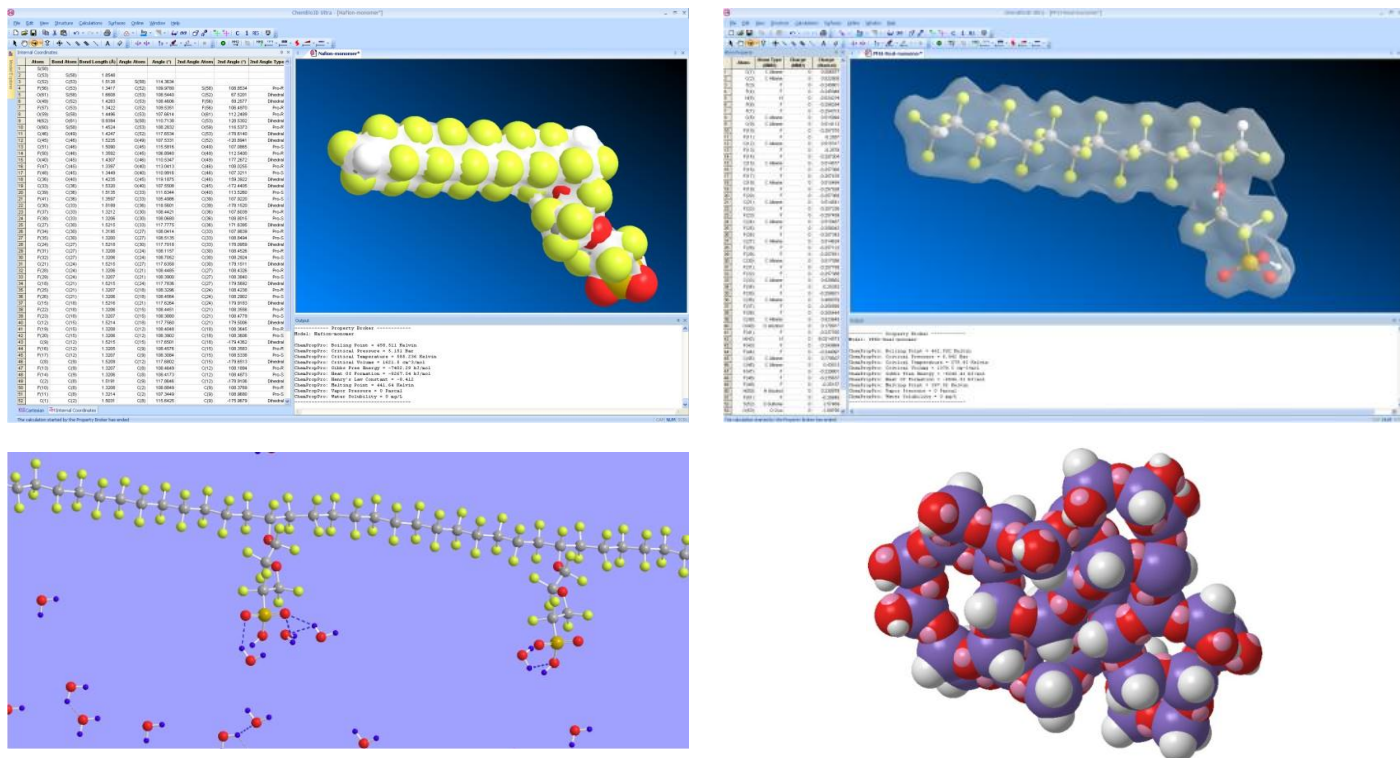


Fig. 29 Simulari de mecanica moleculara a) ale unor proprietati structurale si b) unor proprietati fizice ale monomerului de PFSA (perfluorosulfonic acid) c) proprietati fizice ale unui lant de PFSA in prezenta apei si d) o posibila conformatie a SiO_2 inclusa in simularile de mecanica moleculara ale lanturilor de PFSA.

Intelegerea mecanismelor de schimb ale apei nu poate atinge detalii subtile fara simulari numerice de mecanica moleculara. In acest sens s-a utilizat programul ChemDraw[®] 2010 corelat cu Gaussian 09 pentru simulari de mecanica moleculara, dinamica moleculara si obtinerea de valori specifice ale proprietatilor fizico-chimice, pornind de la modelul simplu al monomerilor de perfluorosulfonic acid (vezi Fig. 29a si 29b). Dupa aceea s-au studiat comportamentul lanturilor polimerice pentru ca in final sa se urmareasca comportamentul in prezenta apei (Fig. 29c) si a SiO_2 (Fig. 29d).

Corelarea schimbarilor valorilor parametrilor masurati cu modificarile retelei polimerice a membranelor PEM

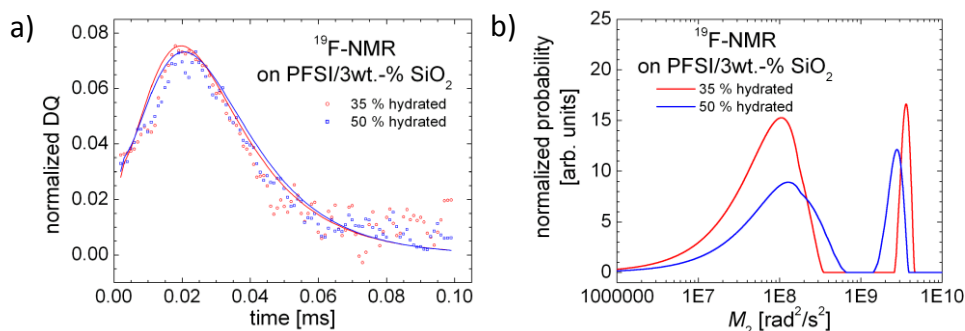


Fig. 30 a) Curbele de crestere a coerentelor de doua cuante masurate prin RMN- ^{19}F pentru membrane de tip PFSA/ SiO_2 la grade de hidratare diferite si fitarea; b) distributia momentelor van Vleck de ordinul doi, M_2 obtinute prin fitarea curbelor de DQ experimentale.

Gradul de hidratare a membranelor PEM afecteaza dinamica retelelor polimerice de PFSA. O masuratoare sensibila la modificarile dinamicii scheletului polimeric de PFSA in interactiune cu apa de hidratare este cea de DQ. S-a implementat pentru prima data masuratori de DQ prin RMN- ^{19}F pentru membranele de PFSA/SiO $_2$ in functie de gradul de hidratare a membranei. Un astfel de exemplu este prezentat in Fig 30a. Curbele de DQ obtinute au fost analizate folosind o noua procedura Laplace si s-au obtinut pentru prima data pentru astfel de membrane distributia momentelor van Vleck de ordin doi reziduale (vezi Fig. 30b). Valorile maximelor si distributia acestora a fost corelata cu gradul de hidratare al membranelor unde apa de hidratare impiedica miscarea retelei polimerice de PFSA.

O6a Dezvoltarea de noi instrument bazat pe mapele de corelare bidimensionale, inversia Laplace 2D si simulari MONTE-CARLO pentru caracterizarea proceselor de schimb apa libera ↔ apa legata prin masurarea vitezei de schimb si a conductiei protonilor prin canalele membranelor PFSA/SiO $_2$

Scrierea unui program numeric de tipul MONTE-CALRO pentru simularea mapelor de schimb 2D ale apei in pori si canale, de forme si dimensiuni diferite, in prezenta schimbului apei libere cu apa legata

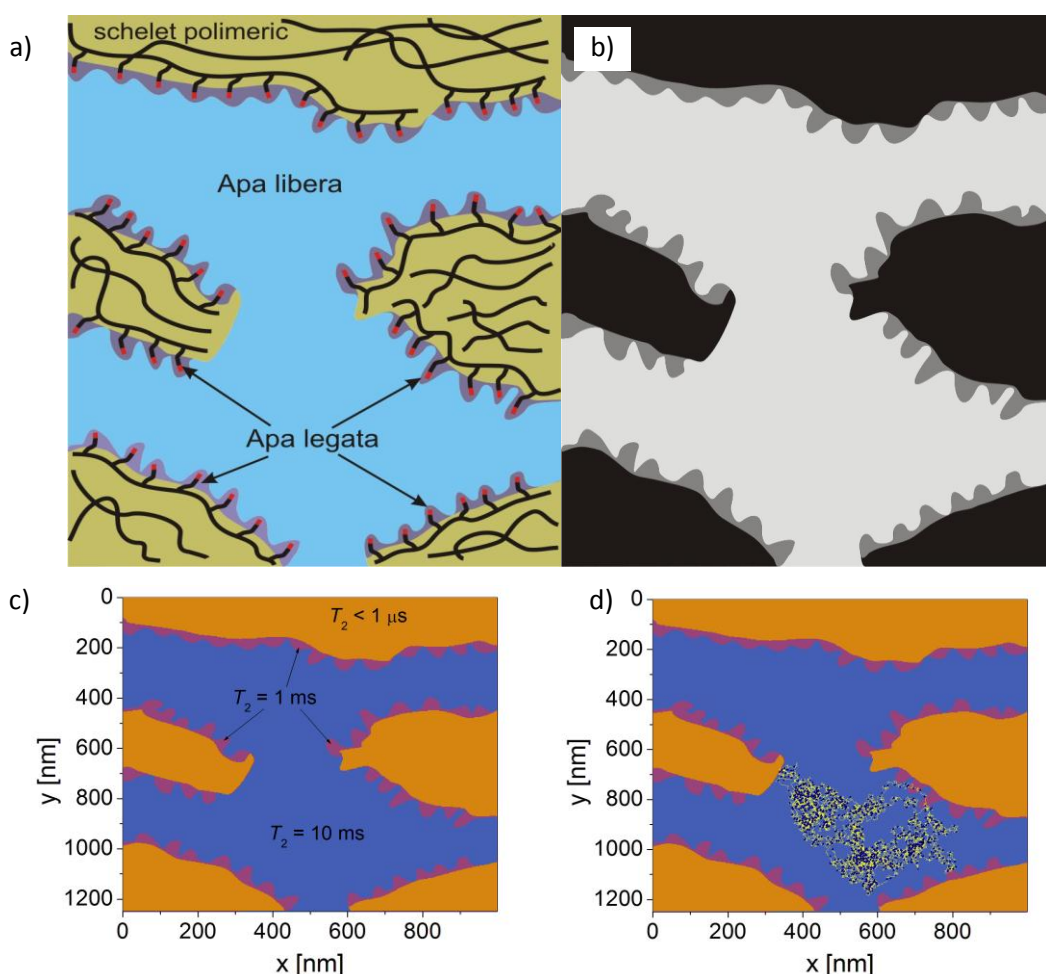


Fig. 31 a)Reprezentare grafica a scheletului polimeric de PFSA cu ramurile functionale care au la capete SO_3^- ; b) reprezentarea logica in nuante de gri de tip (schelet polimeric, apa legata si apa libera) bazata pe reprezentarea din fig a); conversia mapei de biti din fig. b) intr-o mapa de tip timpi de relaxare T_2 ; d) folosirea mapei de T_2 din fig. c) pentru generarea MONTE-CARLO a difuziei moleculare in interiorul porilor si canalelor membranelor PFSA.

S-a scris un program in C++ care este bazat pe difuzia aleatorie de tip MONTE-CARLO a moleculelor in porii si canalele materialelor poroase. Acest program are ca date de intrare o mapa a timpilor de relaxare asa cum se poate vedea in Fig. 31c) obtinuta in pasii prezentati in Fig. 31a) -31c) pornind de la o reprezentare grafica simulata sau conversia logica a unor imagini obtinute experimental de exemplu prin procedee de imagistica AFM sau RMN. Programul genereaza difuzia aleatorie a moleculelor in pori (Fig. 31d) si simuleaza date numerice specifice experimentelor RMN de timpul mape 2D de relaxare de tip REXY T_2-T_2 cu doua perioade de codare de tip CPMG, directa si indirecta si un timp de schimb (mixing time) intre ele. Se poate considera sau nu schimbul pe durata CPMG.

Utilizarea programului numeric MONTE-CALRO ca nou instrument pentru simularea mapelor de schimb 2D de tipul T_2-T_2 in conditii ideale sau reale

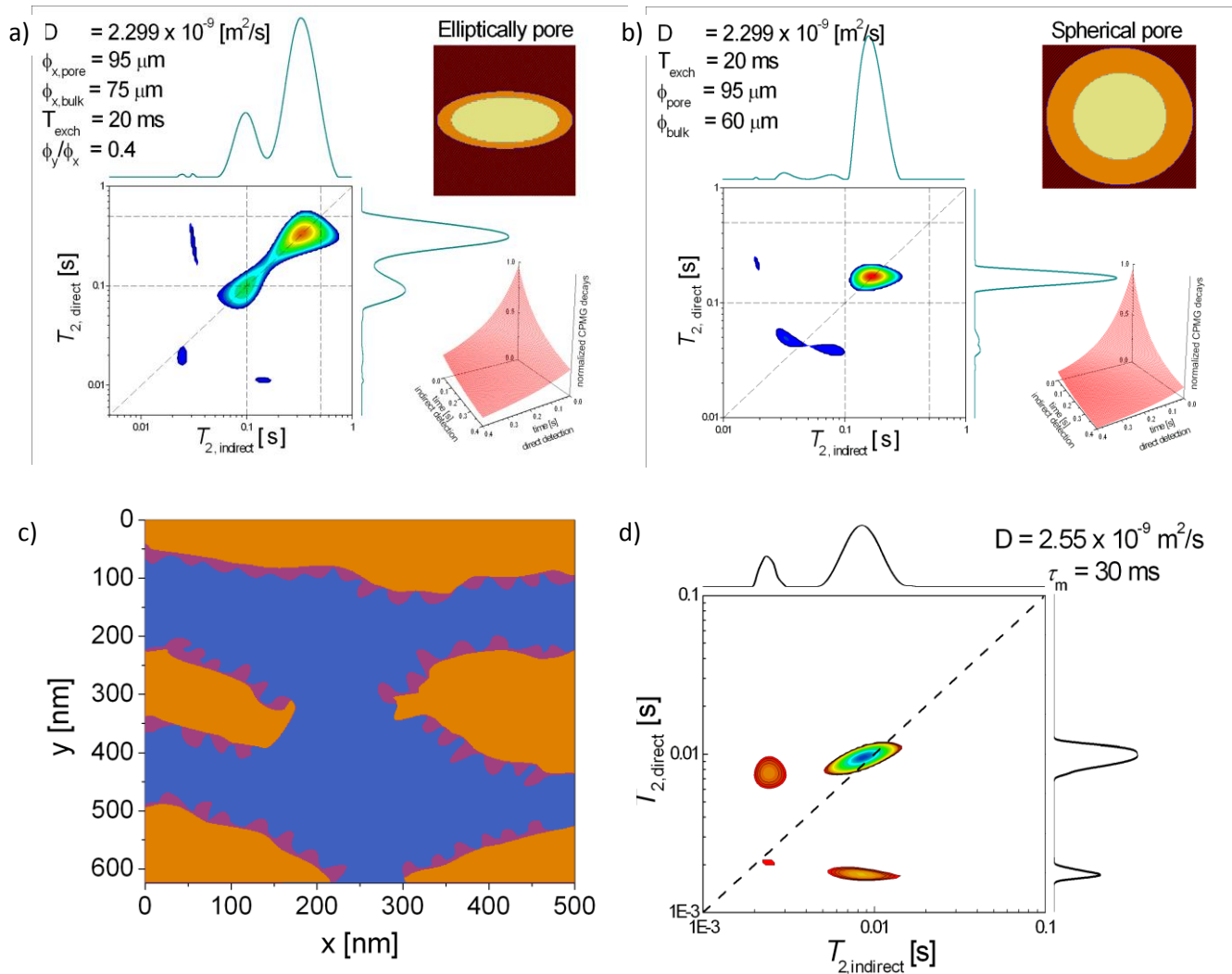


Fig. 32 Simulări MONTE-CARLO ale mapelor 2D de schimb REXY de tip T_2-T_2 pentru cazul ideal al a) unui por eliptic si b) por sferic; c) mapa de T_2 caracteristica membranelor PEM prezentata in Fig. 31c rescalata si d) mapa de schimb T_2-T_2 obtinuta pentru mapa din Fig. 31c in conditii ideale dar pentru parametrii ($T_{2,1}$, $T_{2,2}$ si D , τ_m) reali.

Programul numeric de simulare MONTE-CARLO a mapelor de cadere a ecorilor CPMG- τ_m -CPMG (vezi caderile cu rosu din Fig. 32a si 32b) a fost folosit pentru a simula comportamentul apei in materiale poroase ideale (pori sferici, eliptici) in functie de mai multe caracteristici ale porilor (dimensiune, forma, conectivitate) a apei (timpi de relaxare si coeficienti de difuzie) si ale conditiilor experimentale (numar de ecouri, timpul dintre ecouri, timpul de schimb). Mapele 2D de caderea a ecorilor de tip CPMG- τ_m -CPMG au fost analizate utilizand transformata Laplace inversa 2D pentru a se obtine mapele 2D de schimb REXY T_2-T_2 . Doua astfel de exemple sunt prezentate in Fig. 32a si 32b). In plus pentru mapele simulate, specifice canalelor din membranele PEM prezentate in Fig. 31 dar rescalate (Fig. 32c) s-au efectuat o serie de simulari in diverse conditii semi-reale. O astfel de mapa 2D de schimb REXY T_2-T_2 unde s-a considerat un singur coeficient de difuzie este prezentata in Fig. 32d).

Obiectivele anului 2014

O6b Dezvoltarea unui nou instrument bazat pe mapele de corelare bidimensionale, inversia Laplace 2D si simulari MONTE-CARLO pentru caracterizarea proceselor de schimb apa libera ↔ apa legata prin masurarea vitezei de schimb a protonilor si a conductiei protonilor prin canalele membranelor PFSA/SiO₂

Scrierea unor noi secvente de impulsuri RMN specifice masuratorilor mapelor de corelare 2D T_2-T_2 si T_1-T_2

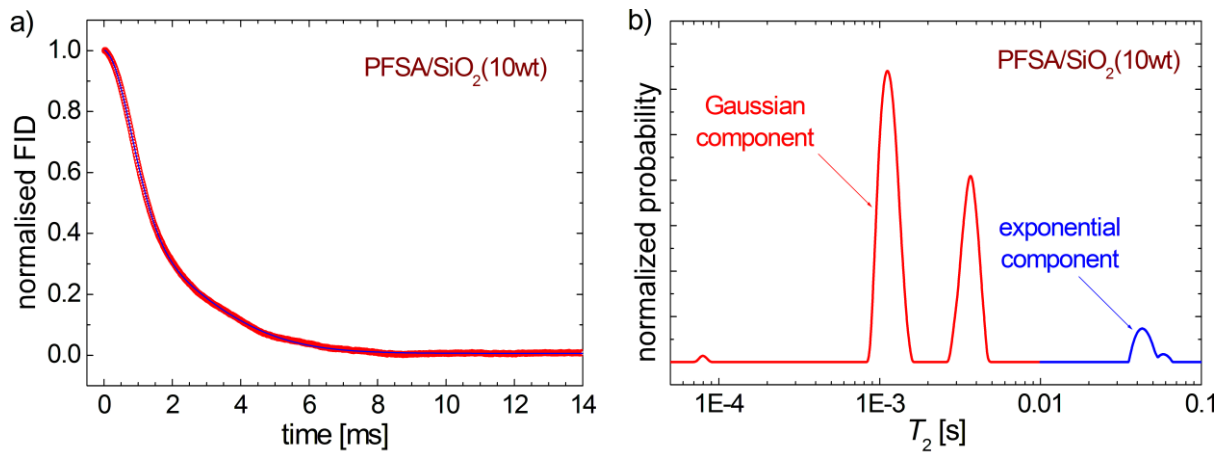


Fig. 33 a) Curba FID obtinuta pentru membrana PFSA/SiO₂ (10wt); b) Distributiile timpilor de relaxare $T_{2,Gauss}$ si $T_{2,exp}$ obtinute prin analiza curbei prezentate in Fig. 1a.

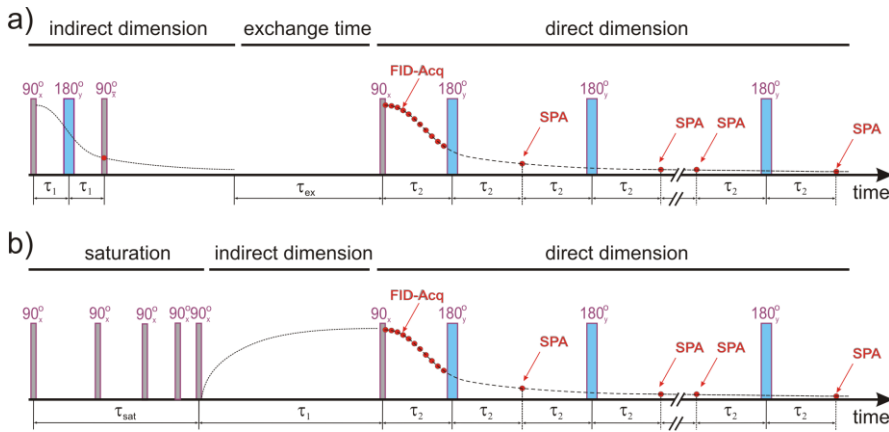


Fig. 34 a) Secvențele de impulsuri RMN specifice membranelor PFSA/SiO₂ hidratate pentru corelățiile 2D de tipul a) T_2-T_2 si b) T_1-T_2 .

observa ca prin introducerea componentelor Gaussiene se obtine o excelenta aproximare a datelor experimentale. Distributiile timpilor de relaxare corespunzatori componentelor Gaussiene si exponentiale sunt prezentate in Fig. 33b. S-au scris noi secvențe de impulsuri RMN specifice masuratorilor mapelor de corelare 2D T_2-T_2 si T_1-T_2 si care sa pastreze acest caracter. Secvențele de impulsuri sunt prezentate in Fig. 34. Astfel in dimensiunea directa avem o achizitie complexa a semnalului ca o suma FID a componentei Gaussiene si CPMG clasic.

Dezvoltarea unui nou algoritm de inversie Laplace pentru obtinerea mapelor de schimb T_2-T_2 pentru apa libera si legata din membranele PEM hidratate

Curbele de cadere FID 1D au fost analizate dupa dezvoltarea de noi algoritmi de inversie Laplace bazati pe nuclee complexe de tip multi-Gaussian combinat cu multi-exponential:

$$M(t) = \int_{T_{2,min}^{Gauss}}^{T_{2,max}^{Gauss}} f_{Gauss}(T_2^{Gauss}) \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^{Gauss}}\right)^2\right] dT_2^{Gauss} + \int_{T_{2,min}^{exp}}^{T_{2,max}^{exp}} f_{Gauss}(T_2^{exp}) \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^{exp}}\right)\right] dT_2^{exp} \quad (13)$$

Mapele de corelare 2D T_2-T_2 au fost analizate dupa ce s-a implementat un nou algoritm de inversie Laplace bazat pe nuclee Gaussiene si exponentiale asa cum sunt descrise de:

$$M(\tau_d, \tau_i) = \int_{T_{2d,min}^{Gauss}}^{T_{2d,max}^{Gauss}} \int_{T_{2i,min}^{Gauss}}^{T_{2i,max}^{Gauss}} \exp\left[-\left(\frac{\tau_d}{T_{2,d}}\right)^2\right] f_1(T_{2,d}^{Gauss}, T_{2,i}^{Gauss}) \exp\left[-\left(\frac{\tau_i}{T_{2,i}}\right)^2\right] dT_{2,i}^{Gauss} dT_{2,d}^{Gauss} + \\ + \int_{T_{2d,min}^{exp}}^{T_{2d,max}^{exp}} \int_{T_{2i,min}^{Gauss}}^{T_{2i,max}^{Gauss}} \exp\left[-\left(\frac{\tau_d}{T_{2,d}^{exp}}\right)\right] f_2(T_{2,d}^{exp}, T_{2,i}^{Gauss}) \exp\left[-\left(\frac{\tau_i}{T_{2,i}}\right)^2\right] dT_{2,i}^{Gauss} dT_{2,d}^{exp} \quad (14)$$

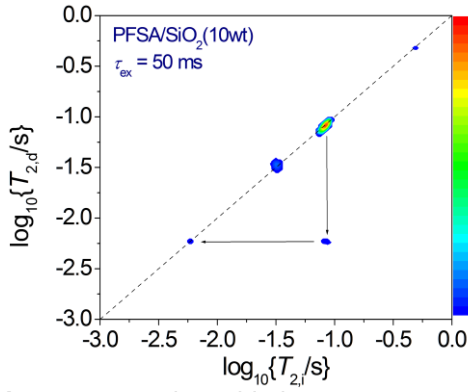


Fig. 35 Mapa de schimb 2D T_2 - T_2 pentru membrana PFSA/SiO₂ (10wt) hidratata 100 % la un timp de schimb $\tau_{ex} = 50$ ms.

S-au inregistrat mai multe serii de mape de schimb RMN 2D T_2 - T_2 obtinute in functie de continutul de SiO₂ (0, 1, 2, 3, 5 si 10 wt) in membranele PEM (PFSA/SiO₂) hidratate (vezi Fig. 35) si in functie de timpul de schimb (vezi Fig. 36a-36c). In fig. 35 este prezentata o astfel de mapa obtinuta pentru PFSA/SiO₂ (10wt) pentru un timp de schimb de 50 ms. Sistemul de ecuatii diferentiale care descriu relaxarea si schimbul intre doua sisteme de spini cuplate A si B este descris de:

$$\begin{cases} \frac{dM_A}{dt} = -k_{AB}M_A + k_{BA}M_B + R_A^1(M_A^\infty - M_A) \\ \frac{dM_B}{dt} = -k_{BA}M_B + k_{AB}M_A + R_B^1(M_B^\infty - M_B) \end{cases} \quad (15)$$

unde $M_{A,B}$ sunt magnetizarile sistemului A si respectiv B, k_{AB} si k_{BA} sunt vitezele de schimb, iar $R_{A,B}^1 = 1/T_{1,A,B}$ inversii timpilor de relaxare transversali. Din amplitudinea ariilor integrale ale picurilor extradiagonali se pot calcula vitezele de schimb k_f (free to bound) si k_b (bound to free) asa cum se vede din:

$$M_{A \rightarrow B}(\tau_{ex}) = \frac{k_{A,B}}{\lambda_+ - \lambda_-} e^{\lambda_+ \tau_{ex}} (1 - e^{-(\lambda_+ - \lambda_-) \tau_{ex}}) \quad (16)$$

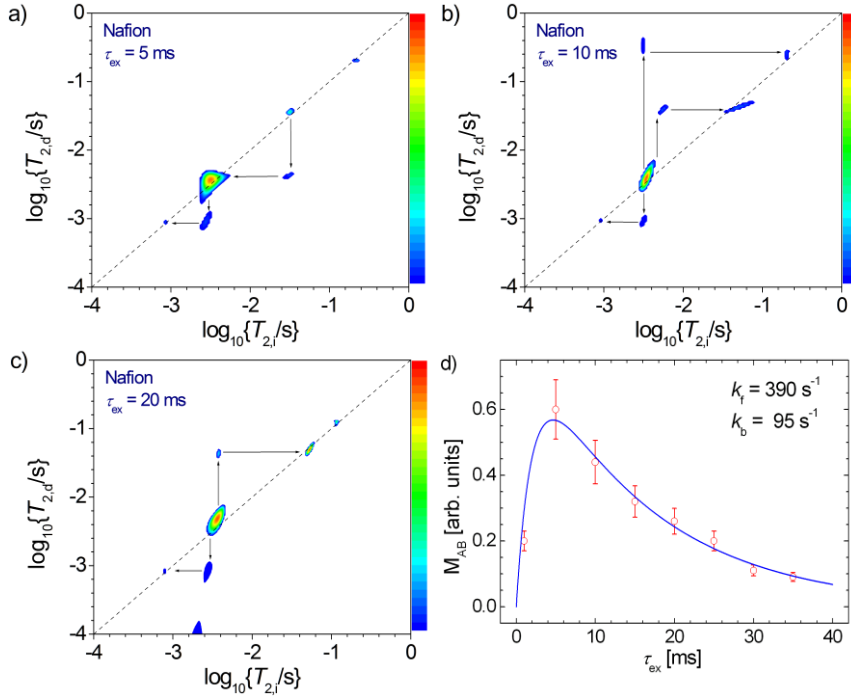


Fig. 36 Mape de schimb 2D T_2 - T_2 obtinute pentru membrana Nafion 117 hidratata 100 % la un timp de schimb a) $\tau_{ex} = 5$ ms, b) $\tau_{ex} = 10$ ms si c) $\tau_{ex} = 20$ ms; d) Valorile ariilor integrale ale pic-urilor extra-diagonali si valorile vitezelor de schimb caracteristice schimbului apa libera $\leftrightarrow$ apa legata.

Corelarea mapelor de schimb T_2 - T_2 experimentale cu mapele simulate

S-au simulat prin metoda MONTE-CARLO mape ideale cu trei cmpoante care comunica direct (Fig. 37a) sau indirect (Fig. 37b), sau bazate pe geometria membranelor PEM asa cum se poate vedea din Fig 32. Mapele 2D T_2 - T_2 au fost comparte cu cele masurate.

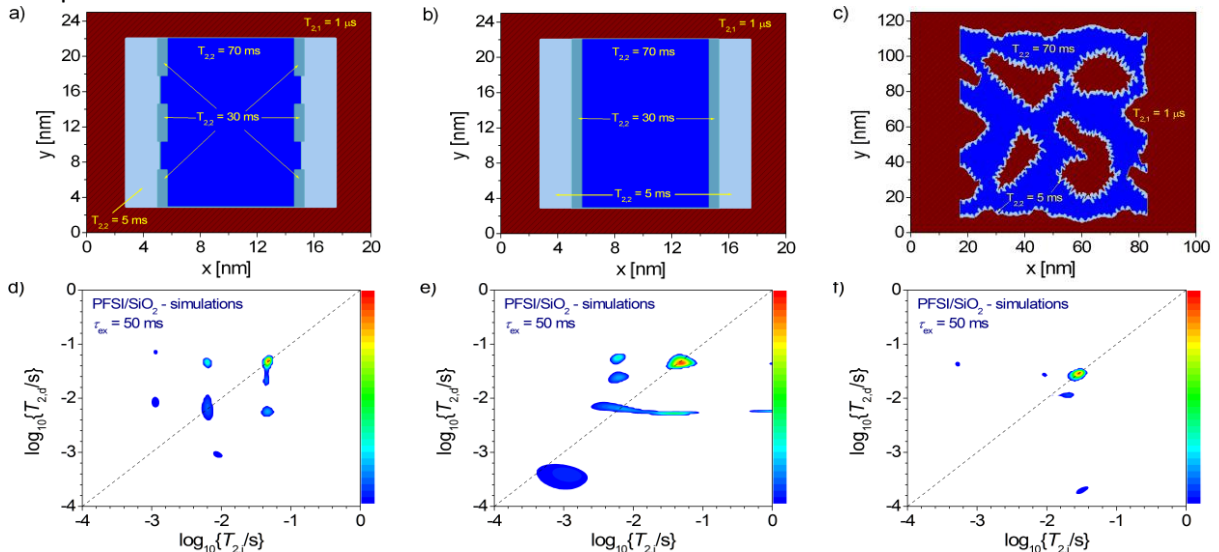


Fig. 37 Mapele de distributie T_2 pentru situatia ideala a 3 componente care comunica a) direct b) indirect si c) un caz semi-ideal. Mapele de schimb T_2 - T_2 corespunzatoare celor 3 mape sunt prezentate in fig. d) e) si f) pt $\tau_{ex} = 50$ ms.

O7a Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu diversi solventi la valori diferite ale concentratiei si pH-ului precum si a cantitatii de radiatie ultravioleta.

Masuratori de absorbtie a diferiti solventi in membranele PEM.

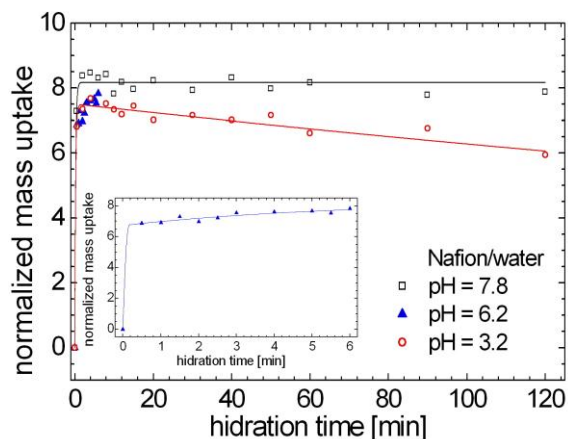


Fig. 38. Curbele de absorbtie a diversi solventi (solutii cu diferite concentratii de H_2O_2 in H_2O distilata) in Nafion pentru pH de 3.2, 6.2 si 7.8.

S-a masurat absorbtia unor solventi cu pH diferit in membranele PEM. S-a obtinut variatii relativ mici ale curbelor de absorbtie pentru valori diferite ale pH-ului solventilor dar s-au observat doi timpi de absorbtie, din care unul foarte rapid (sub 1 minut) si care duce la o hidratarea rapida cu $\sim 80\%$ din totalul masei de apa de hidratare absorbita. Al doilea timp de absorbtie este de ordinul sutelor de minute ceea ce inseamna ca o hidratare completa se realizeaza intr-un timp de cateva ore pana la o zi. Valorile timpilor de absorbtie sunt slab dependente de pH solventului. Un efect de degradare a lanturilor polimerice se observa (vezi curba de cadere rosie din Fig. 38) pentru solutiile cu pH mic (acide). Pentru explorarea dimensiunii canalelor in membranele PEM s-au efectuat masuratori de absorbtie a diverselor molecule sferice (toluen) si liniare. S-a aratat ca incepand cu octanul ($\sim 9.2 \text{ \AA}$), solventul nu mai patrunde in PEM.

Tabelul 2. Lista solventilor compatibili si valorile pH-ului acestora (in solutii 50 % solvent, 50 % apa distilata).

Solventul	Tipul de molecula	Dimensiunea maxima	pH	Compatibilitate la absorbtia in PEM
Toluen	Sferica	$4.5664 \text{ \AA}$	6.8	DA
n-Hexan	Liniara	$6.6384 \text{ \AA}$	6.9	DA
Octan	Liniara	$9.2642 \text{ \AA}$	7.1	NU
n-Decan	Liniara	$11.8952 \text{ \AA}$	-	NU

Masurarea curbelor de difuzie PGSSE a membranelor PEM cu diferiti solventi la concentratii diferite

S-au masurat curbele de cadere PGSSE pentru membrane PEM cu solventi diferiti la concentratii de la 0 pana la 100 wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. In Figura 39a sunt prezentate curbele de cadere a ecourilor stimulat pentru solutiile de 20wt, 35wt, 100wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Datele au fost analizate prin transformata Laplace inversa. S-a observat ca parametru macroscopic si anume pH acestor solutii poate sa fie corelat liniar cu procentului de solvent dar coeficientul de difuzie prezinta un maxim pentru o concentratie de 35wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ si un pH de ~ 1.78 . Membrana in apa deionizata este galbena (pH = 4.18) iar in 35% H_2O_2 este transparent-incolora. Deci la suprafata au loc procese intense de oxidare (cleaning). Daca dimensiunea canalelor nu se modifica, atunci prezenta lui H_2O_2 care are masa mai mare decit H_2O face ca D sa fie mai mic ($D \propto 1/M$). Desigur situatia este mai complexa deoarece avem si $D(\text{H}_2\text{O})$ care este mai mare plus efecte legate de prezenta apei libere si legate.

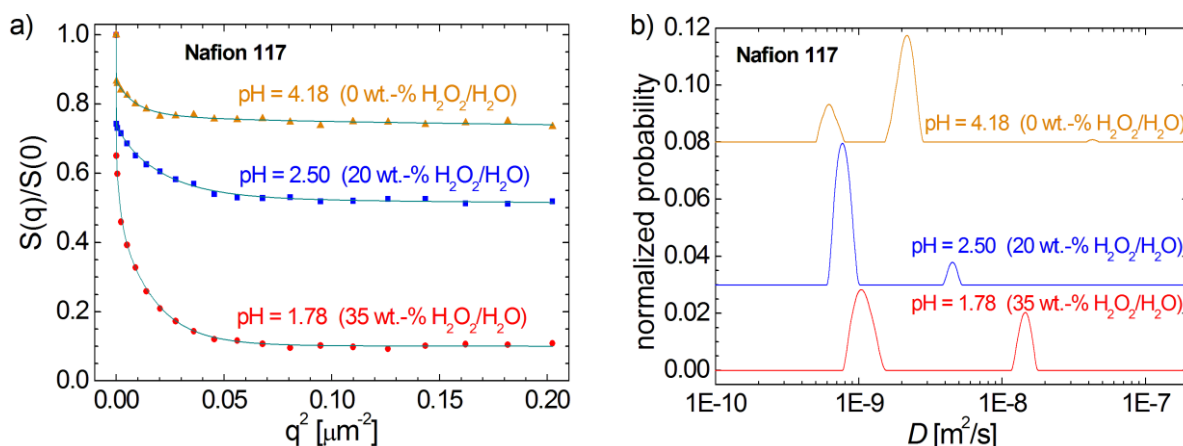


Fig. 39 a) Curbele de cadere PGSSE obtinuta pentru membrana PEM in functie de pH solutiilor absorbite de la 1.78 la 4.18; b) Distributiile coeficientilor de autodifuzie a moleculelor de H_2O_2 si H_2O din analiza Laplace a curbelor PGSSE.

Masurarea curbelor de cadere CPMG si a ecoului Hahn pentru membrane PEM dupa interactiunea cu diferite solutii saline si cicluri repetate de radiatii UV

Pentru cresterea valorii pH-ului solventilor s-au folosit solutii saline (ioni ai diferitelor saruri). S-au masurat si comparat caderile de tipul CPMG (Fig. 40a). Se observa o dependenta puternica a timpilor de relaxare de pH solutiilor. Distributiile timpilor de relaxare (Fig. 40b) se deplaseaza inspre valori mai mari odata cu cresterea valorii pH-ului.

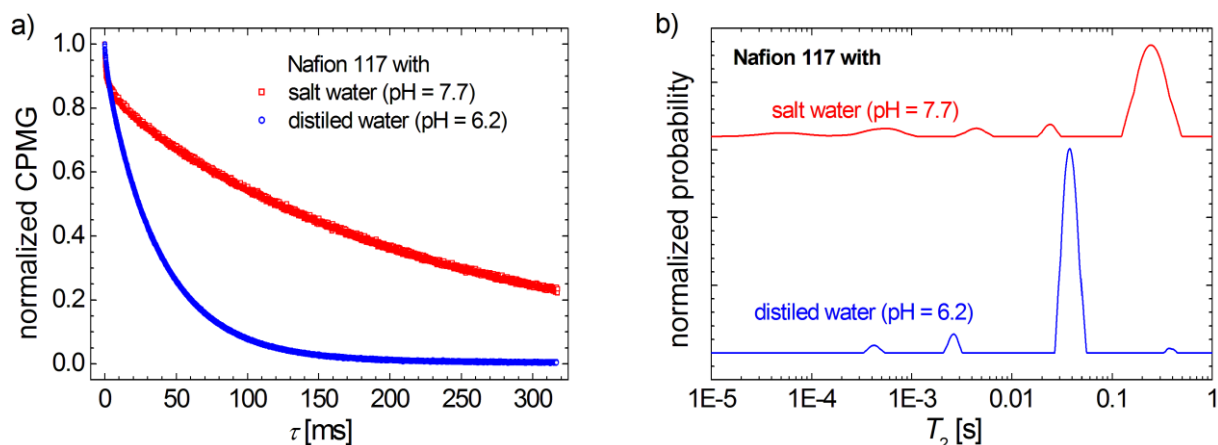


Fig. 40 a) Curbele de cadere a trenurilor de ecouri CPMG pentru membrane PEM hidratate 100 % cu apa distilata (pH = 6.9) si solutii saline (pH = 7.8) si b) Distributiile timpilor de relaxare T_2 corespunzatori.

Masuratori de tip CPMG si caderea ecoului Hahn s-au efectuat pentru membrane PEM expuse unor cicluri repetate (30 minute fiecare) de radiatie UV. Se observa o usoara dependenta a distributiilor timpilor de relaxare T_2 si a momentelor van Vleck de ordin doi, M_2 in functie numarul de cicluri.

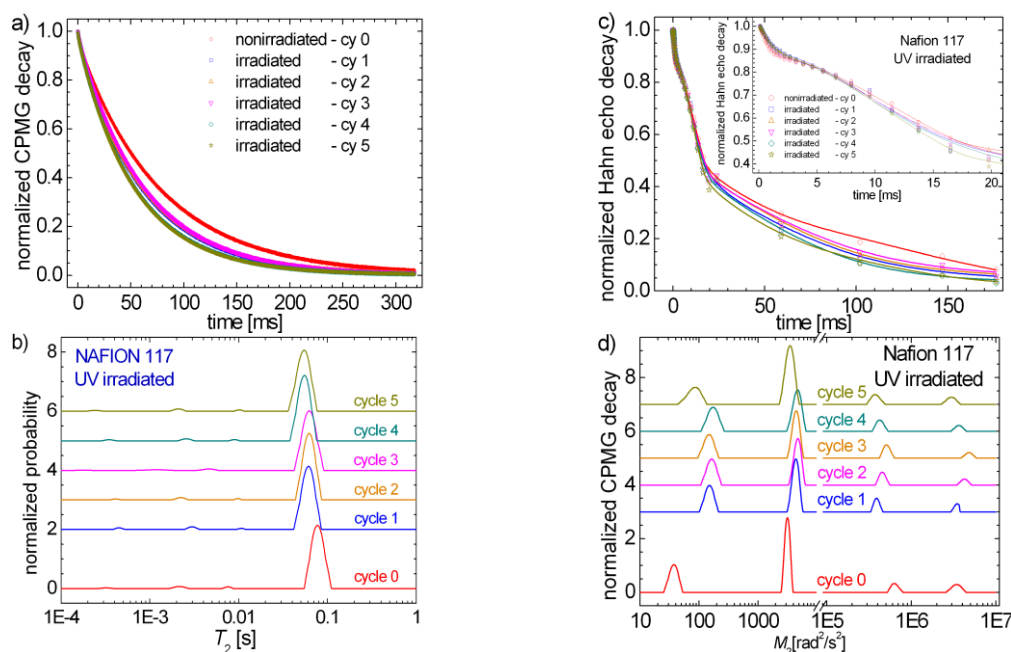


Fig. 41 Curbele de cadere a) CPMG si c) ale ecoului Hahn pentru membrane PEM hidratate 100 % supuse mai multor cicluri de radiatii UV de 30 min si distributiile corespunzatoare b) T_2 si d) M_2 .

Obiectivele anului 2015

7b. Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu radiatia ultravioleta

Masuratori de spectre IR, Laplace si coeficienti de autodifuzie pentru filme subtiri de membrane PEM imbatrinite prin expunere la radiatie UV

Pentru studiul efectelor modificarilor structurale in urma expunerii la radiatia ultravioleta, membranele PEMs au fost iradiate cu o lampa UV cu lungimea de unda $\lambda = 253.7$ nm aflata de la o distanta de 10 cm timp de 1, 2 si 3 ore. Pentru aceste membrane la care s-a adaugat membrana de Nafion neiradiata s-a masurat spectrul de transmisie

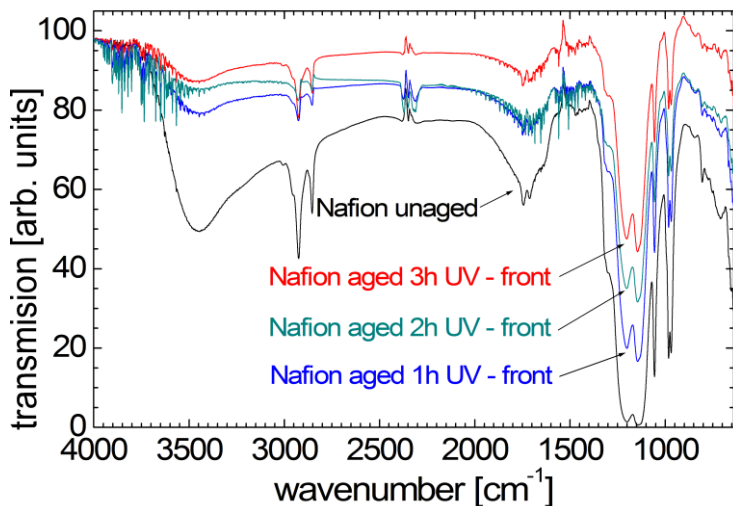


Fig. 42 Spectrele ATR FT-IR ale membranelor PEM iradiate UV pentru trei timpi de iradiere.

maximul picului principal – Fig. 43b) creste linear cu cresterea timpului de aparitie a ecourilor CPMG, τ (Fig. 44a). Considerand dependenta liniara, ca cea aratata in insertul din Fig. 44a, prin fitarea datelor experimentale s-a obtinut o valoare a coeficientului de auto-difuzie efectiv al apei in membrana de Nafion care scade pana la ~66% la 3 ore de iradiere UV (Fig. 44b).

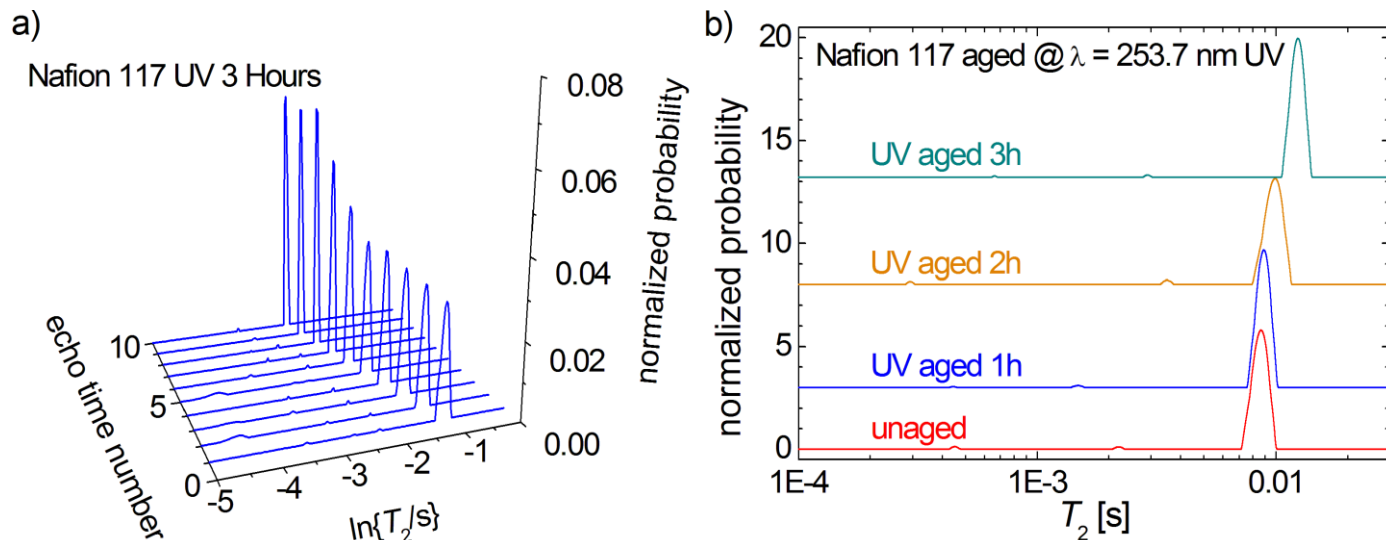


Fig. 43 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM iradiate UV a) la 3 ore, in functie de timpul de aparitie a ecoului in CPMG si b) in functie de timpul de iradiere pentru un timp de aparitie a ecoului de 1.07 ms.

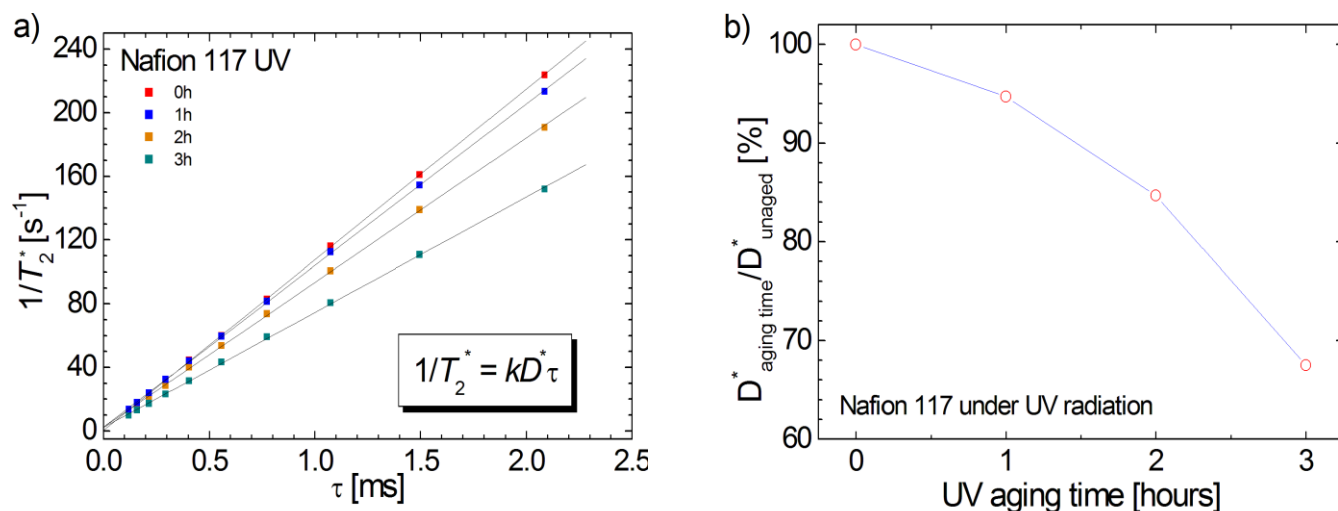


Fig. 44 a) Dependenta vitezei de relaxare $1/T_2^*$ in functie de timpul de aparitie a ecoului si legatura cu coeficientul de autodifuzie D^* ; b) Coeficientul D^* pentru membrane PEM iradiate UV raportat la $D_{\text{neiradiat}}^*$ al membranei neiradiate.

in infrarosu folosind accesoriul ATR al spectrometrului FT-IR. Spectrele sunt prezentate in figura 42. Se observa efectul clar al iradierii care este asociat cu distrugerea atat a grupurilor functionale ($\langle \text{CF}_2\text{CF}_2 \rangle$; $\langle \text{CF}_2\text{CF}_2 \rangle$; $\langle \text{OCF}_2\text{CFO} \rangle$; $\langle \text{CF}_2 \rangle$; $\langle \text{CF}_3 \rangle$; $\langle \text{SO}_3^- \text{H}^+ \rangle$) (numerele de unda mari) cat si a coloanei vertebrale a polimerului ($[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m - (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n]$) care duce la cresterea transmitantei (la numere de unda mici).

Efectele modificarilor structurale ale Nafionului supus la doze crescatoare de radiatie UV, se observa si din distributia timpilor de relaxare T_2 (masurate pentru ^1H din apa libera si apa legata) obtinuti din curbele de cadere a ecourilor CPMG in functie de timpul de aparitie a ecourilor (Fig. 43). S-a aratat ca inversul timpului de relaxare (masurat la

Imagini AFM obtinute pentru filme subtiri de membrane PEM imbatrinite prin expunere la radiatie UV

Efectul radiatiei ultraviolete asupra membranelor PEM, in particular asupra Nafionului 117, se observa foarte bine si din masuratorile AFM (microscopie de forta atomica) inainte de iradiere (figura 45) si dupa iradiere (figura 46). Imaginile au fost masurate in amplitudine (figurile a) si in faza (figurile b). Se observa ca imaginile AFM obtinute pentru proba neiradiata (Fig. 45) au reusit sa surprinda reseaua de canale (valorile scazute reprezentate cu culoare inchisa) care permite conductia protonica si lanturile polimerice (valori ridicate reprezentate cu culoare deschisa). Din imaginile AFM putem sa masuram grosimea lanturilor polimerice care este de ordinul a 100 nm in timp ce diametrul canalelor este variabil de la 130 nm – pana la 450 nm (masurate local in imaginile AFM); iar lungimea acestor canale poate sa depaseasca 1 μm . Aceasta retea bine definita de canale dispare dupa iradiere UV (Fig. 46) prin distrugerea dramatica a lanturilor polimerice. Imaginile AFM in amplitudine surprind o retea locala multi-stratificata de canale cu insertii de fragmente polimerice. Imaginile AFM in faza prezinta o distributie cuasi-uniforma a suprafetei membranei iradiate. Doar la o rezolutie crescuta a imaginilor putem observa o structura mai mult poroasa care este foarte putin conectata. Conductia in aceste membrane este asigurata de reseaua de canale din adancime.

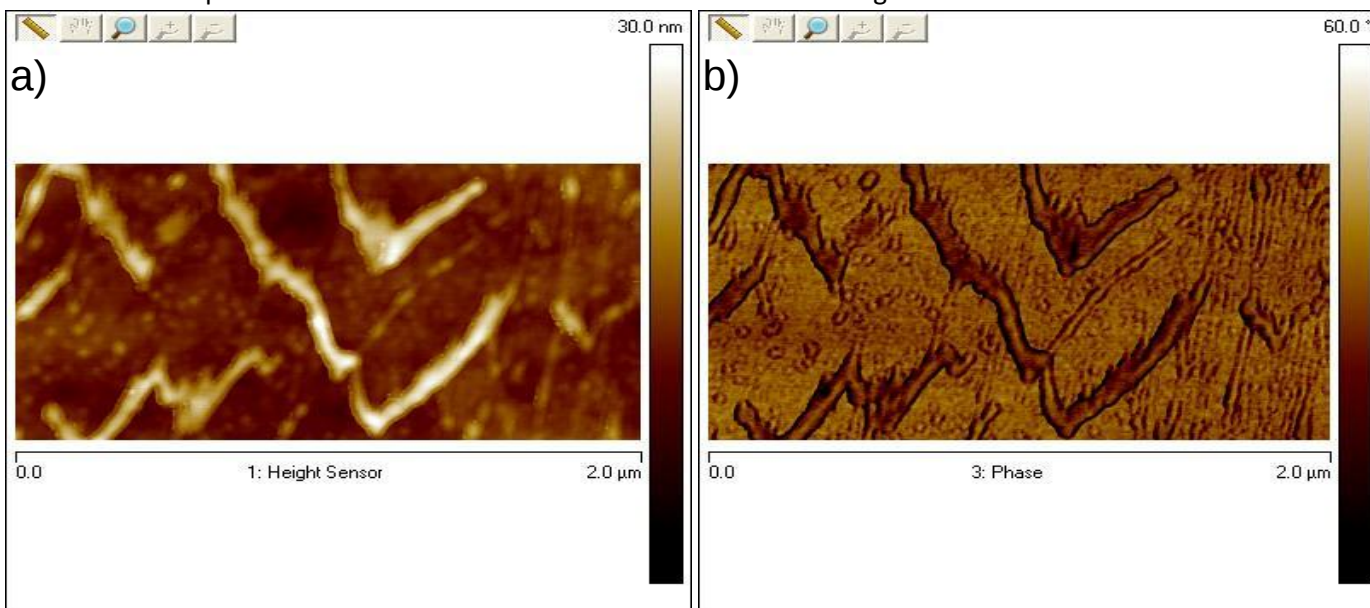


Fig. 45 Imaginile AFM ale membranelor PEM de Nafion 117 neiradiate.

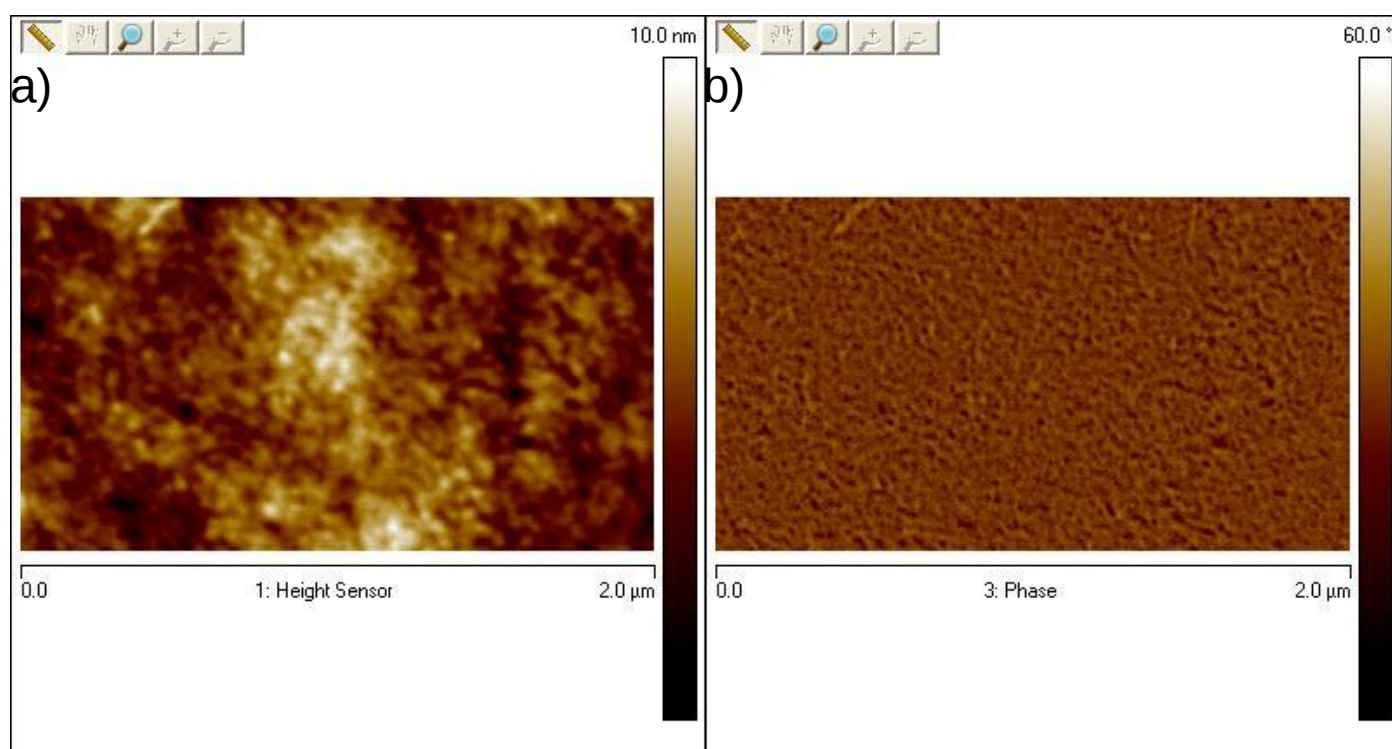


Fig. 46 Imaginile AFM ale membranelor PEM de Nafion 117 a) in amplitudine si b) n faza iradiate UV.

O8a) Efectul deformarilor mecanice la temperaturi inalte asupra proceselor de auto-difuzie a protonilor pentru membrane PEMs hidratate

Masuratorile parametrilor RMN sensibili la modificari stucturale pentru membrane de Nafion deformat mecanic la temperatura inalta.

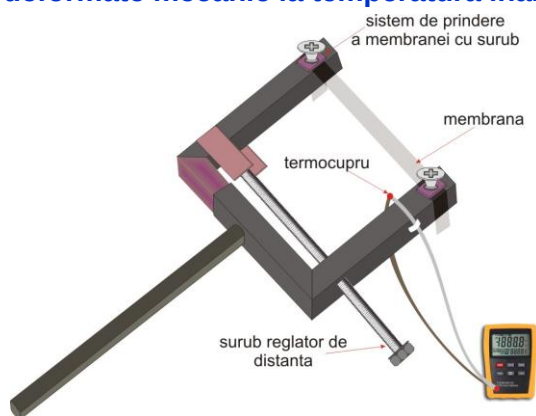


Fig. 47 Dispozitivul de alungire a membranelor PEM la temperaturi inalte.

Pentru studiul efectelor temperaturii asupra deformarilor mecanice ale membranelor PEM s-a confectionat un mecanism de intindere a acestora prevazut cu un brat extensibil si un termocuplu asa cum se vede in figura 47. Membrana este fixata la capete si poate fi intinsa cu ajutorul surubului de distanta.

O serie de membrane de Nafion (in numar de 4) de dimensiune 15 cm $\times$ 1 cm au fost fixate in dispozitiv si apropiate de un cuptor reglat la temperatura de 1000 $^{\circ}$ C. Membranele au fost intinse in rapoarte diferite (de la $\lambda = 1.076$ la $\lambda = 1.312$) cu ajutorul surubului de distanta. Cu ajutorul termocuplului s-a masurat la toate probele, o temperatura de 70 $^{\circ}$ C $\pm$ 5 $^{\circ}$ C. Apoi, pentru fiecare grad de intindere a membranei s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 in functie de timpul de aparitie a ecourilor (Fig. 48). Parametru care este sensibil in plus si la coeficientul de difuzie al protonilor in membranele PEM. Efectele notabile pot fi observate

in functie de raportul λ .

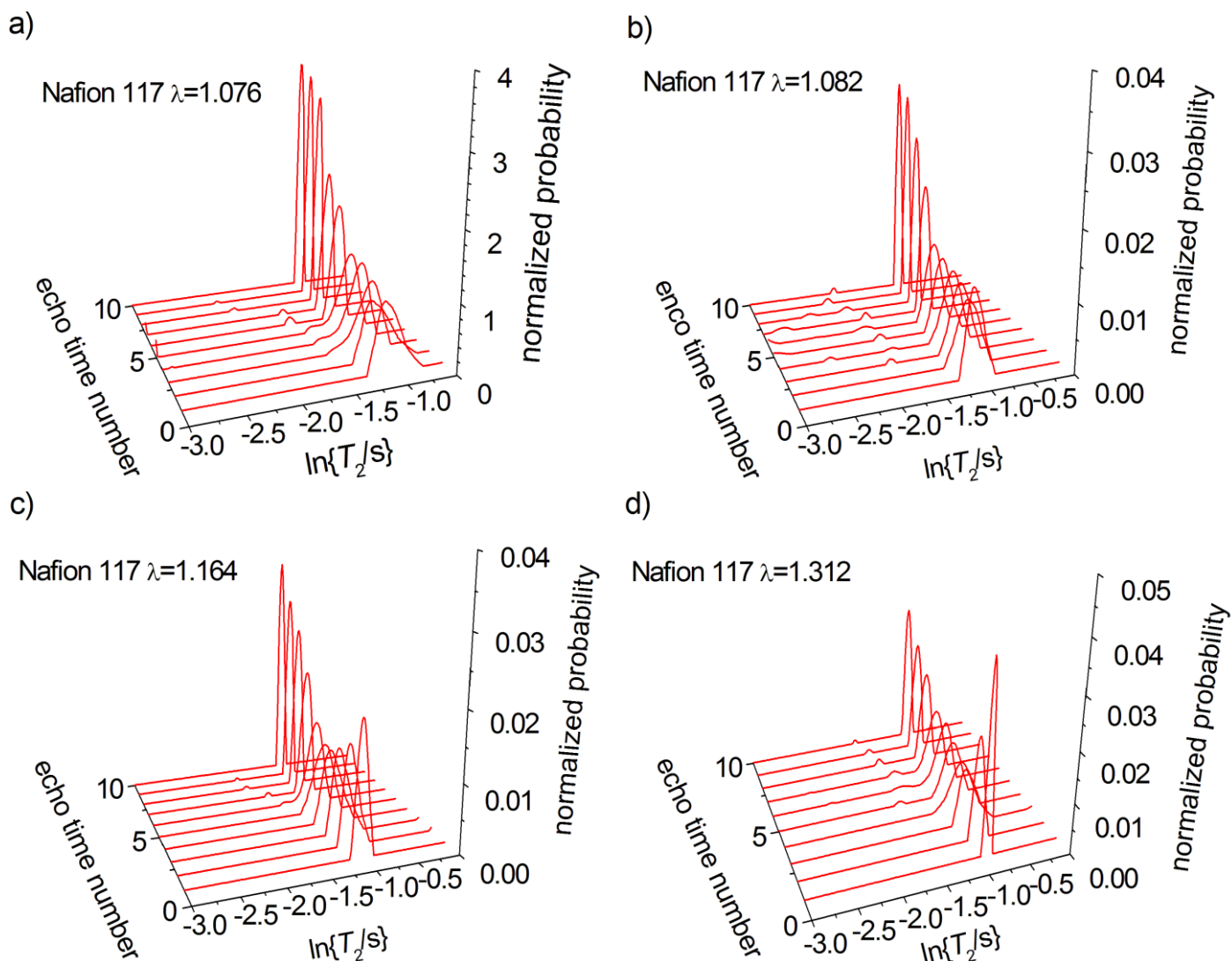


Fig. 48 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM deformat mecanic la temperatura inalta supuse la 4 valori ale raportului de intindere a) $\lambda = 1.076$, b) $\lambda = 1.082$, c) $\lambda = 1.164$ si d) $\lambda = 1.312$, masurate pentru mai multe valori ale timpului de aparitie a ecourilor CPMG.

Caracterizarea efectului deformatiilor mecanice

Pentru 4 valori ale raportului de intindere λ (lungimea membranei deformate raportata la lungimea initiala) s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 prezentate mai jos in figura 49. Efectul deformatiilor membranei este clar observat in special asupra componentelor cele mai mobile caracterizate de pic-ul localizat la valori mari ale lui T_2 , care se deplasesza inspre valori mai mari ale lui T_2 , indicand o crestere a mobilitatii sub actiunea deformatiilor mecanice, cel mai probabil datorata intinderii lanturilor moleculare.

Daca se compara efectul deformatiilor mecanice (Fig. 49) cu efectul radiatiei UV (Fig. 43b) se observa ca, structura pic-urilor distributiilor T_2 este aceeaasi doar ca intinderea mecanica duce la o heterogenitate si o mobilitate mai mare (valori ale lui T_2 de 10 ori mai mari) a lanturilor polimerice in timp ce radiatia UV duce la ruperea legaturilor chimice si lanturi mai mici.

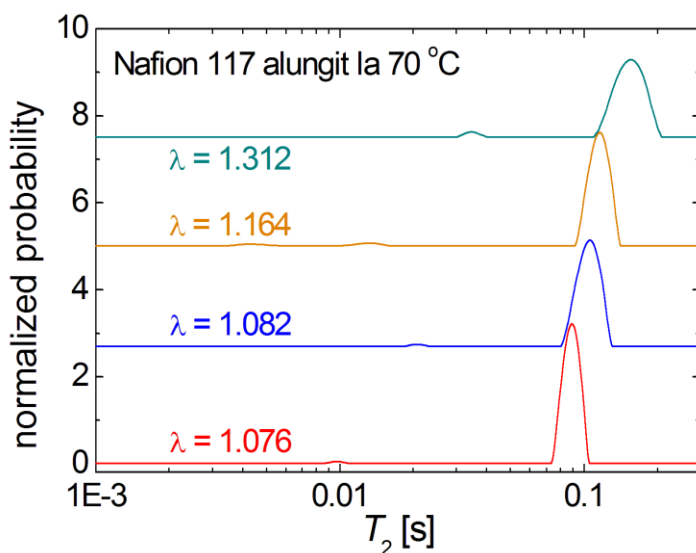


Fig. 49 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM supuse intinderilor la temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru 4 valori ale raportului de intindere λ . Timpul de aparitie a ecoului a fost de 1.07 ms.

Obiectivele anului 2016

O7c. Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu diversi solventi.

Masuratori de spectre IR si imagini AFM pentru filme subtiri de membrane PEM imbatrinite chimic

Interactiunea principala a membranelor PEM, datorita regimului de functionare in celulele electrice de combustie, este cu apa. Se pune problema daca exista un alt mediu, probabil tot apos, mai eficient de a fi folosit pentru producerea energiei electrice. In acest sens interactiuna membrana PEM solvent nu trebuie sa duca la degradarea membranei cu efecte asupra conductiei protonice ale acesteia. Un candidat pentru astfel de solventi este apa oxigenata H_2O_2 . Din pacate apa distilata s-a dovedit un agent puternic de imbatranire a membranelor PEM cu efecte distructive asupra lanturilor polimerice de Nafion (sau PFSA/ SiO_2) care pot fi puse in evidenta prin metode spectroscopice. In Fig. 50 sunt prezentate spectrele FT-IR masurate folosind accesoriul ATR (attenuated total reflexion) la suprafata membranelor de Nafion initial uscate (Fig. 50 a) si initial hidratate (Fig. 50 b) in functie de

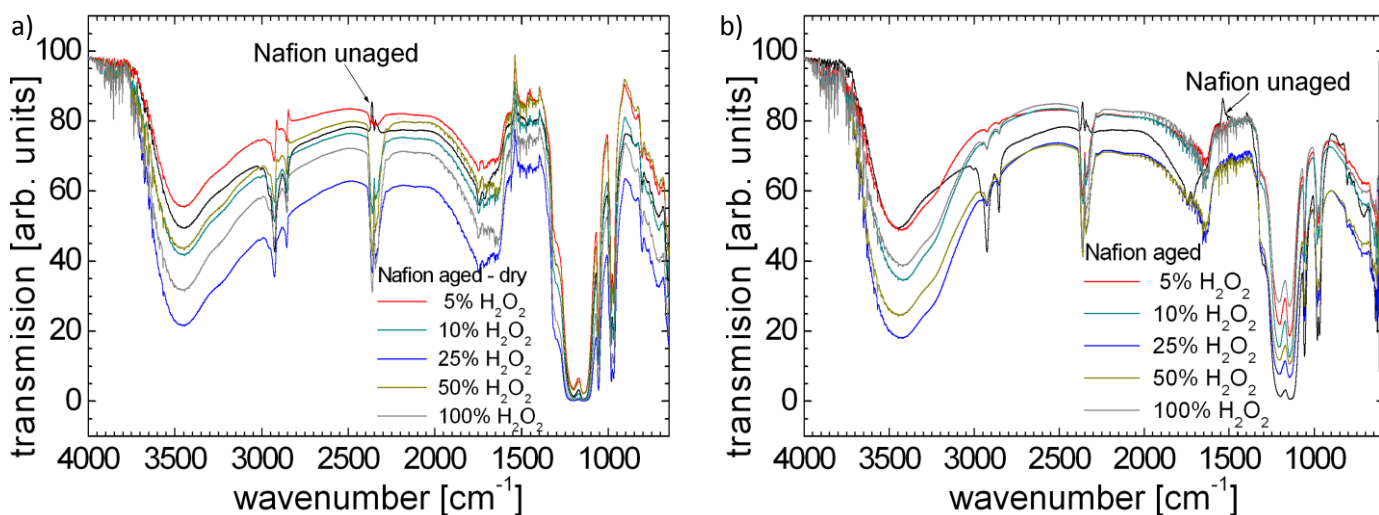


Fig. 50 Spectrele de tip ATR-FT IR masurate pentru membrana PEM de tip Nafion suspusa actiunii agentului chimic (apa oxigenata – H_2O_2) pentru Nafionul 117 initial a) uscat si b) ud.

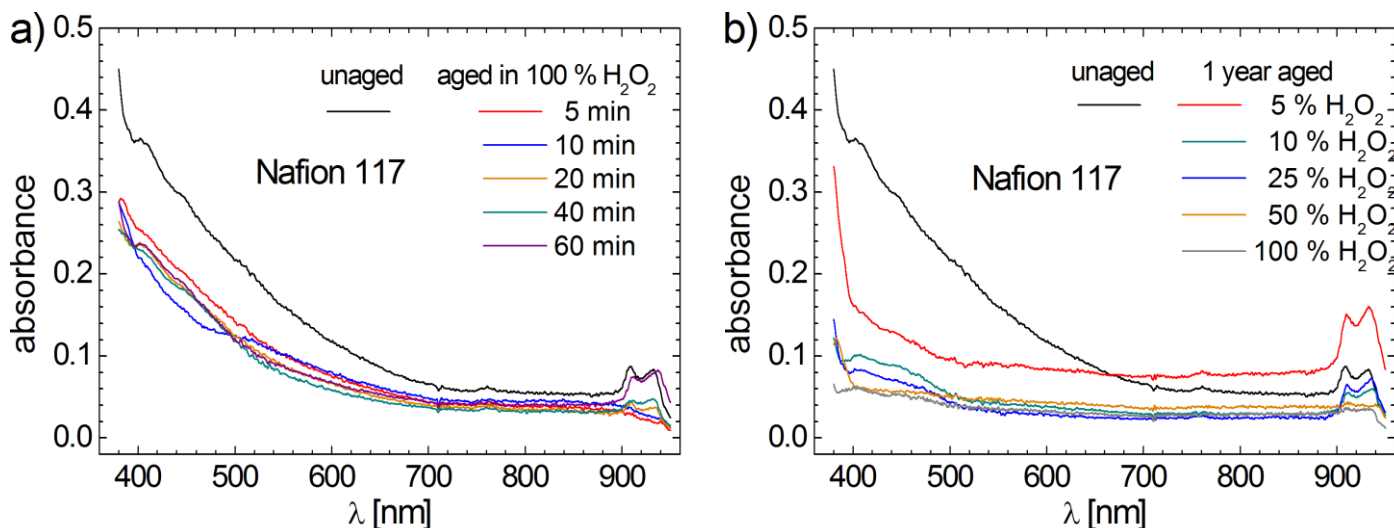


Fig. 51 Spectrele VIS-NearIR integrate pentru membranele de Nafion 117 imbatranite chimic (in 100 H_2O_2) a) in functie de timpul de imbatranire si b) imbatranita timp de 1 an in functie de concentratia H_2O_2 in H_2O .

continutul de apa oxigenata (0 – 100 %). Actiunea apei oxigenate (Fig. 50) ca si agent de imbatranire are un efect global al spectrelor ATR-FT-IR contrar actiunii radiatiei UV (Fig. 42), in sensul ca odata cu cersterea concentratiei de H_2O_2 transmitanta scade. Sacederea maxima a fost observata pentru o concentratie de 25 % H_2O_2 in H_2O dupa care se observa o noua crestere a acesteia. Se observa efecte diferite ale imbatranirii membranei de Nafion sub actiunea apei oxigenate in functie de starea initiala a membranei uscata sau hidratata. Astfel modificari majore pot fi observate pentru membrabna de Nafion initial hidratata (Fig. 50b): i) dubletul de la ~ 2800 si $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ este puternic redus sub actiunea H_2O_2 ; ii) pic-ulur de absorbtie de la $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ este deplasat catre $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$; iii) intreg scheletul molecular este afectat pentru Nafionul initial ud sub actiunea H_2O_2 (Fig. 50b) in comparatie cu Nafionul initial uscat (Fig. 50 a) asa cu se vede din modificarea amplitudinii pic-ulurului de absorbtie centrat la $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ in cazul primului.

Actiunea atiunea rapida (prima ora) si actiunea lenta (un an) a agentului de imbatranire apa oxigenata a fost monitorizata prin inregistrarea spectrelor VIS-NearIR asa cum se vede din Fig. 51. Spectrul VIS-NearIR nu este asa de plin de informatii ca si spetrul IR dar se poate observa in toata cazurile o scaderea a absorbantei pentru membranele

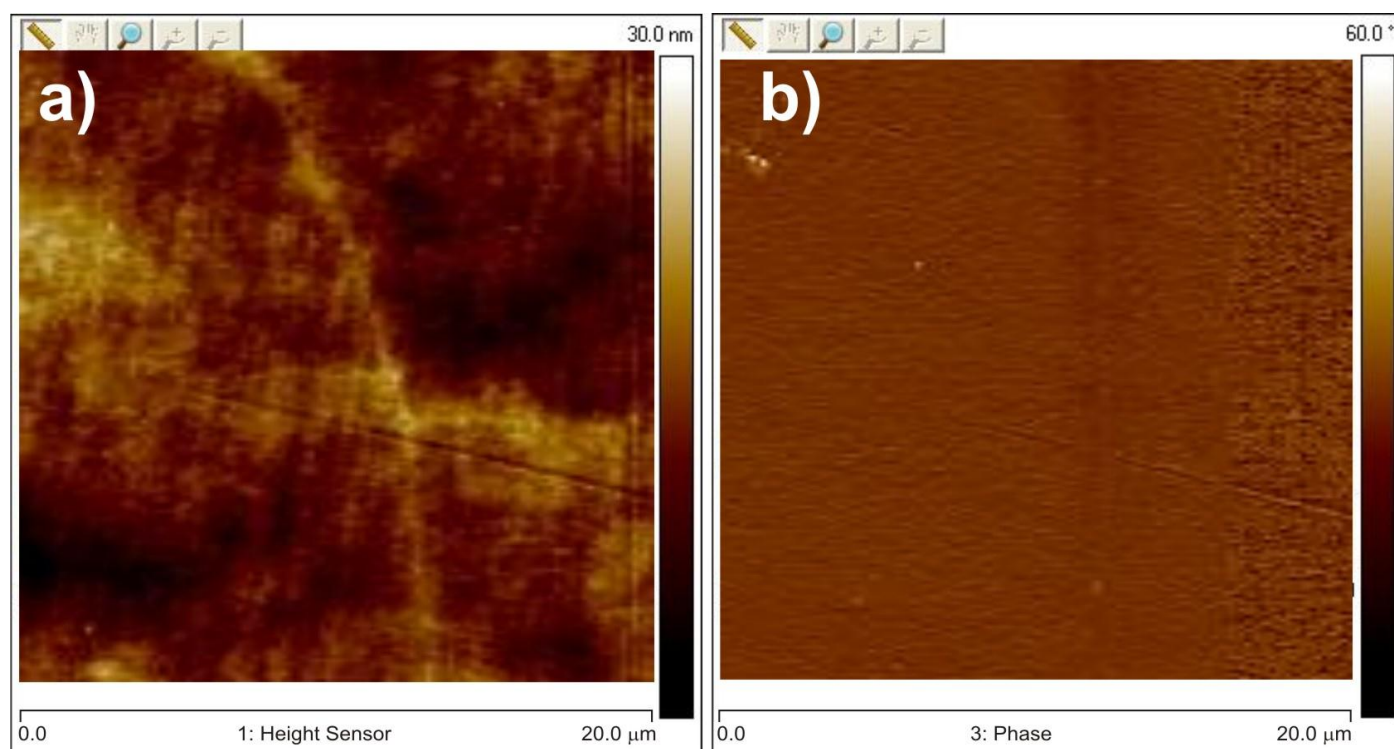


Fig. 52 Imagini AFM a) in amplitudine si b) in faza a membranei de Nafion 117 imbatranita.

imbatreanite sub actiunea H_2O_2 . Efecte dramatice pot fi observate in primele 10 minute de la actiunea H_2O_2 (Fig. 51 a) dupa care se observa un proces lent de modificare a structurii membranei. In functie de lungimea de unda a radiatiei electromagnetice care interactioneaza cu membrana de Nafion 117 o absorbtie mai puternica se observa in domeniul vizibil spre UV si mai mica in domeniul IR apropiat. Lent, apa oxigenata la concentratie mica 5 % in solutie de H_2O modifica legarurile electronice la nivel molecular ale lanturilor polimerice de Nafion caracterizate de electroni cu tranzitii in vizibil si IR apropiat asa cum se vede din aplatizarea la valoare mica a spectrului VIS-NearIR (curba rosie in Fig. 51b) dar nu are efect asupra electronilor care sufera tranzitii in domeniul ultraviolet. La concentratii mai mari toti electronii sunt afectati de actiunea H_2O_2 asa cum se vede din aplatizarea spectrului VIS-NearIR pe intreg domeniul.

Modificari structurale la suprafata membrnai PEM sub actiunea agentului chimic de imbatranire se observa si din imaginile AFM inregistrate in amplitudine si in faza si care sunt prezentate in Fig. 52. Vagi urme ale canalelor bine conturate prezentate de Nafionul nedegradat (vezi Fig. 45) mai pot fi observate pentru Nafionul 117 degradat.

O8b. Efectul temperaturii asupra proceselor de auto-difuzie a protonilor pentru diverse membrane PEMs hidratate.

Masuratori ale curbelor PGSSE pentru membrane PFSA/SiO₂ hidratate la diferite temperaturi pana la 70 °C (90 °C)

Pentru estimarea efectului temperaturii asupra proceselor de auto-difuzie s-au efectuat o serie de masuratori RMN de tipul PGSSE pentru membranele PFSA/SiO₂ hidratate la temperaturi cuprinse in intervalul de la 50 °C pana la 90 °C. O parte din acestea cube sunt prezentate in Fig. 53 pentru trei dintre concentratiile SiO₂ 0, 3 si 5 –wt. in PFSA(PFSI). Pentru analiza curbelor s-a scris un program dedicat de fitare in C++ in care s-a implementat modelul teoretic dezvoltat in anul 2013 la obiectivul O5 al prezentului contract in particular ecuatiile 10-12. Ca si variabile de

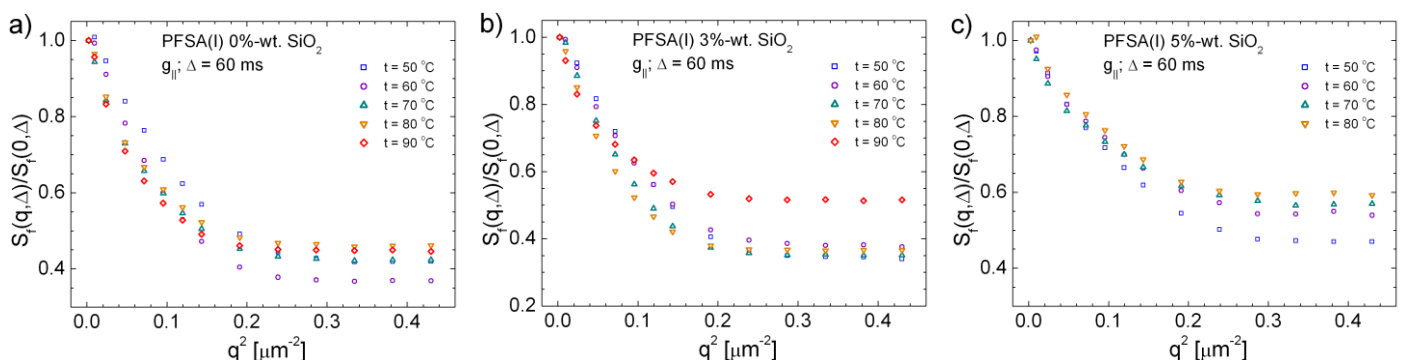


Fig. 53 Caderile curbelor PGSSE pentru membrane PFSA(I) cu a) 0% –wt., b) 3% –wt., c) 5% –wt. SiO₂ in functie de temperatura in domeniul 50-90 °C.

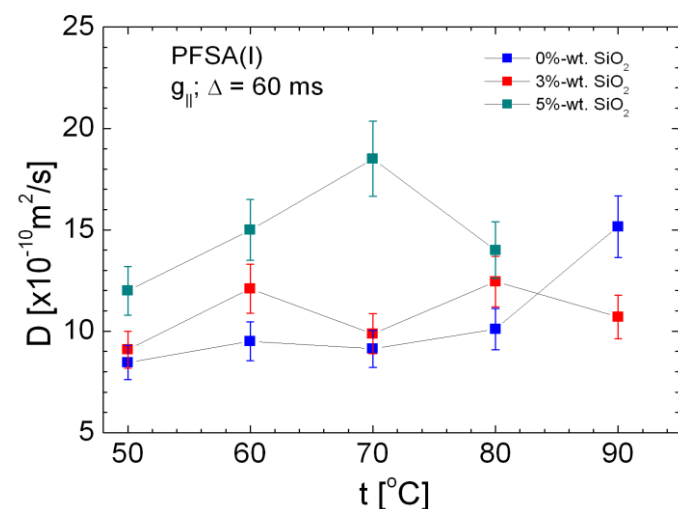


Fig. 54 Dependenta coeficientului de autodifuzie a apei libere (free) in canalele din membranele PEM (PFSA(I) cu procente diferite 0%, 3% si 5% -wt. de SiO₂) masuata din curbele PGSSE din Fig. 53 in functie de temperatura.

fitare au fost: i) coeficientul de autodifuzie D a carui dependenta de temperatura este prezentata in Fig. 54 si a carui valoare se observa ca creste cu crestea concentratiei de SiO₂; ii) vitezele de schimb k_f de la apa libera (f) → apa legata (b) si k_b de la apa legata (b) → apa libera (f) a caror dependenta de temperatura etse prezentata in Fig. 55 a si 55b si iii) vitezele de relaxare $R_{1,f}$ corespunzator apei libere (f) si $R_{1,b}$ corespunzator apei legate (b). In general, odata cu cresterea temperaturii se observa o crestere a acestor parametrii (vezi Figurile 54 si 55). Ca si exceptii se pot aminti coeficientii k_f , si k_b si $R_{1,b}$ pentru membranele PFSA/SiO₂ cu un continut de 5 –wt. SiO₂. In plus se observa in domeniul de temperatura 60-70 °C au loc modificari ale tendintei de variatie ale unor parametrii dinamici pentru PFSA/SiO₂ (vezi Fig. 55).

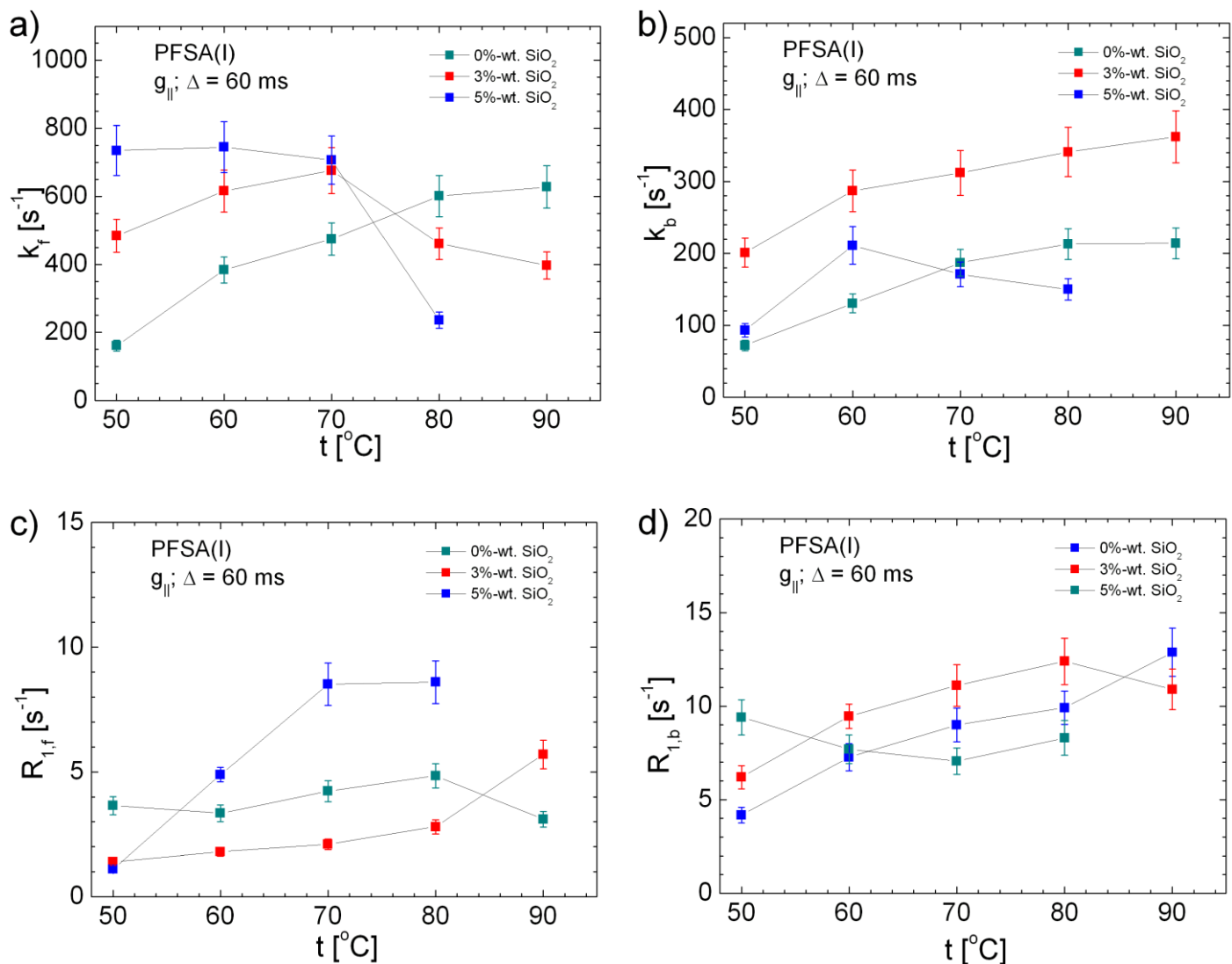


Fig. 55 Dependenta vitezelor de schimb $k_{f(b)}$ a) apa libera (f) $\rightarrow$ apa legata (b) si b) apa legata (b) $\rightarrow$ apa libera (f) si a vitezelor de relaxare $R_{1,f(b)}$ c) apa libera (f) si d) apa legata (b) in membranele PEM (PFSA(I) cu procente diferite 0%, 3% si 5% -wt. de SiO_2) calculate din curbele PGSSE din Fig. 53 in functie de temperatura.

Determinarea conditiilor de obtinere a difuziei anormale

Difuzia anomala este legata de restrictiile slabe ale difuziei apei datorita caracteristicilor structural si dinamice ale matricii polimerice ale membranelor PEM duc la un propagator care este non-Gaussian (Fig. 56). Caracterizarea cantitativa a propagatorului se poate face folosind parametrul numit kurtosis (Fig. 57). Fenomenul de autodifuzie moleculara poate fi descris intr-un model liber de:

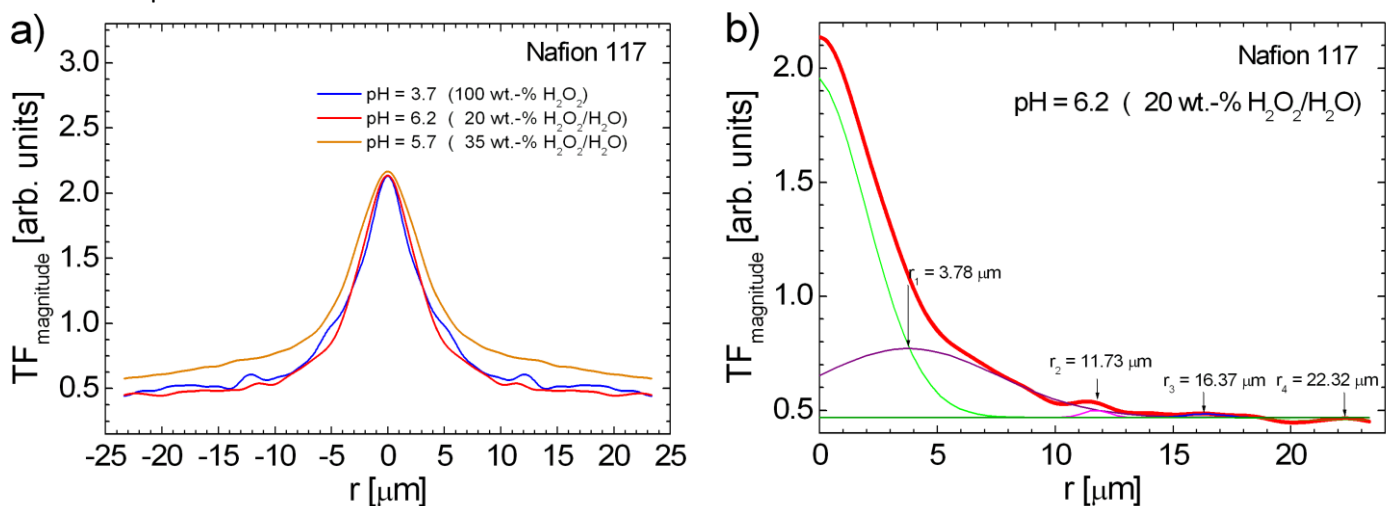


Fig. 56 a) Propagatorul non-Gaussian masurat pentru membrana de Nafion PFSA(I) in interactiune cu H_2O_2 in concentratii diferite; b) Factorii de structura pentru Nafion 117 afectat de interactiunea cu apa distilata la pH = 6.2.

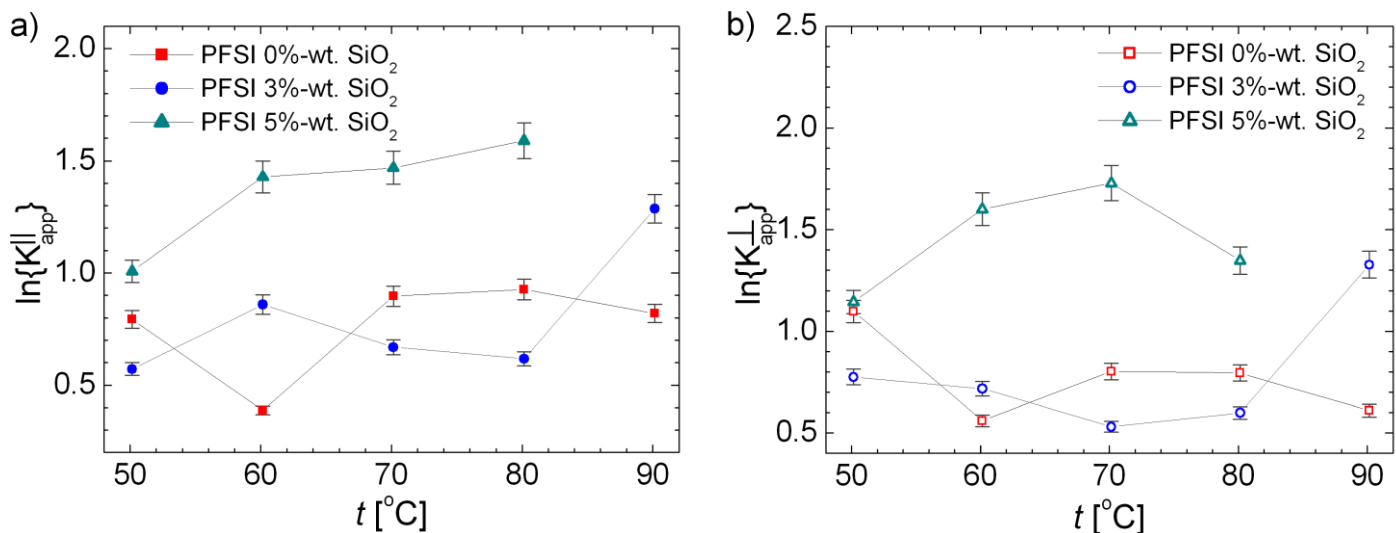


Fig. 57 Dependenta $\ln(K_{app})$ pentru a) paralel si b) perpendicular masurat pentru membrane PFSA(l) cu 0% -wt., 3% -wt. si 5% -wt. SiO_2 in functie de temperatura in domeniul 50-90 °C.

$$E(q, \Delta) = \int \bar{P}(X, \Delta) e^{iqX} dX, \quad (17)$$

unde $E(q, \Delta)$ este amplitudine ecoului stimulat iar $\bar{P}(X, \Delta)$ este propagatorul mediat sau functia de densitate de probabilitate care descrie probabilitatea ca o molecula din orice pozitie de start se va deplasa pe o distanta X in timpul de difuzie Δ . Pentru a introduce parametrul kurtosis aparent K_{app} (*vide infra*) pentru moleculele care difuzeaza intr-o directie specifica data de gradientul de camp magnetic se considera dezvoltarea logaritmului natural din valoarea normalizata a ecoului stimulat in serie de puteri:

$$\ln\left(\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)}\right) \cong -\frac{1}{2}\langle X^2 \rangle q^2 + \frac{1}{24}\langle X^2 \rangle^2 \left(\frac{\langle X^4 \rangle}{(\langle X^2 \rangle)^2} - 3 \right) q^4 - \dots \quad (18)$$

Parametrul de difuzie adimensional numit kurtosis K , poate fi definit ca:

$$K_{app} \equiv \frac{\langle X^4 \rangle}{(\langle X^2 \rangle)^2} - 3, \quad (19)$$

si care pentru o difuzie de tip Gaussian valoare scalara este $K=0$. In final obtinem functia:

$$\ln\left(\frac{E(q, \Delta)}{E(0, \Delta)}\right) \cong -\Delta D_{app} q^2 + \frac{1}{6} \Delta^2 D_{app}^2 K_{app} q^4 - \dots \quad (20)$$

care este valabila in limita gradientilor de pul scurti pentru care $\delta \ll \Delta$, in plus trebuie indeplinita si conditia $\langle X^2 \rangle^{1/2} q \ll 1$.

Concluzie Finala

Toate obiectivele si activitatile, stiintifice si manageriale propuse pentru perioada 2011-2013 au fost indeplinite in totalitate.

Data
30.09.2016

Director proiect PN II Idei 307/2011,
Prof. Dr. Radu Fechete