

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

in perioada octombrie 2011– octombrie 2013

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 2011-2013

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 ¹ H-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 ↔ 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 ↔ apa legata in materiale poroase ideale si prin canalele membranelor PFSA/SiO ₂	100 %

1.2 Activitatile/rezultatele proiectului pentru perioada 2011-2013

Activitati/rezultate prevazute			Activitati/rezultate obtinute	Gradul de realizare
2011	O1	O noua procedura bazata pe transformata Fourier pentru analiza curbelor de DQ	S-a dezvoltat o noua procedura numerica cu un factor de corectie pentru obtinerea transformatei Fourier a curbelor de DQ	100 %
		Spectrele Fourier de DQ pentru probele de EPDM ranforsate cu fileri bzati pe carbon-negru, siliciu si precipitat CaCO ₃	S-au obtinut spectrele Fourier de DQ pentru toate probele de EPDM cu fileri	100 %
		Valorile parametrilor specifici, distributiile si dependenta de constrangerile topologice (clusteri de fileri si densitatea legaturilor reticulate)	S-au determinat distributia (maximul, largimea) cuplajelor reziduale dipolare pentru cauciucul de EPDM cu fileri.	100 %
		O noua procedura Laplace bazata pe solutiile teoretice si numerice ale ecuatiilor de difuzie de spin uni-dimensionale	S-a dezvoltat un model teoretic (Laplace-analitic + numeric) de rezolvare a 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	S-a aplicat o secventa de impulsuri de tip filtru-DQ cu un timp de difuzie variabil specific experimentelor de difuzie de spin. S-a dezvoltat o noua procedura Laplace cu nucleu compus (Gaussian + exponential) pentru diferentiarea, in campuri magnetice joase, in curbele de difuzie de spin a componentelor rigida si mobila.	100 %
		Curbele de difuzie de spin in functie de timpii de difuzie. Coeficientii de difuzie de spin	Prin analiza datelor masurate utilizand modelul teoretic si procedura Laplace dezvoltata s-au obtinut curbele de difuzie de	100 %

			spin si valorile medii ale coeficientilor de difuzie de spin	
		Distributia domeniilor lanturilor polimerice de EPDM in prezenta filerilor. Anizotropia. Interpretarea rezultatelor.	S-a dezvoltat un nou algoritm de inversie Laplace cu nucleu numeric care a fost utilizat pentru obtinerea distributiei lungimii segmentelor mobile ale lanturilor polimerice de EPDM. Din caracterul bimodal obtinut s-a calculat anizotropia.	100 %
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 probe de cauciuc natural imbatranit artificial in cicluri de variatie a	S-au masurat curbele de DQ pentru NR1-7 imbatranit in mod artificial (modificand durata,	100 %

		temperaturii in functie de valorile temperaturii, a numarului de cicluri si durata acestora	temperatura si numarul de cicluri de incalzire-racire) si s-au obtinut valorile cuplajelor reziduale dipolare.	
		Corelarea parametrilor obtinuti pentru probele de cauciuc natural imbatranite natural si artificial-accelerat.	S-a determinat ca pentru anumite valori specifice de temperatura si durata, curbele de DQ masurate si parametrii caracteristici sunt similare pentru probele imbatranite natural si cele imbatranite artificial.	100 %
	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 curbilor de cadere a ecoului stimulat prin metoda PGSSE pentru membranele hidratate de PFSA in functie de continutul 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	100 %
			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 .	
		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 valorile masurate. S-a obtinut distributia cuplajelor rezituate dipolare in functie de gradul de hidratare a membranelor PEM.	100 %
		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 %

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, Chem. Phys. Lett., 513, 251-255 (2011) (fara acknowledgements)
	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) (cu acknowledgements, ISI 3.548)
				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) (cu acknowledgements, ISI 2.337)
	2013	2	3	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) (cu acknowledgements, ISI)
				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) (cu acknowledgements, ISI)
				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) (cu acknowledgements, ISI)
				4. 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, (trimisa la <i>Chem. Phys. Lett.</i> in 2013 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, <i>Investigate the effect of some plasticizers on the macrostructure of corn starch used to obtain biodegradable packaging</i> , INMATEH – Agricultural Engineering, Volume 36, Issue 1, 2012, Pages 69-70, (2012) (Scopus - 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)
Cereri de brevete nationale/internationale	2011	0	0	
	2012	0	0	
	2013	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-

Participari la conferinte nationale/internationale				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).
	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, <i>Morphology of Filled EPDM Rubber by Laplace Distribution of ^1H NMR Spin-Diffusion Decays</i> , 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).
	2013	0	2	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).
				1. E. Jumate, D. Moldovan, R. Fechete, D. Manea, Relaxometry Study Of Plaster Mortar With Polymer Additives, Processes in Isotopes and Molecules PIM 2013, 25-27 septembrie 2013, Cluj-Napoca, Romania (Poster cu acknowledgements).
				2. R. Fechete, Applications of 1D and 2D Laplace inversion analysis, 4th Transylvanian NMR Workshop - Frontiers of Magnetic Resonance Applications to nano- and microscopically structured systems (Prezentare orală 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

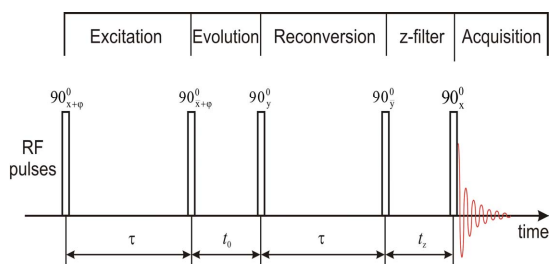


Fig. 1 Secvența de doua cuante utilizată pentru măsurarea curbelor de crestere de doua cuante.

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 $\overline{\omega}_D$ 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,

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

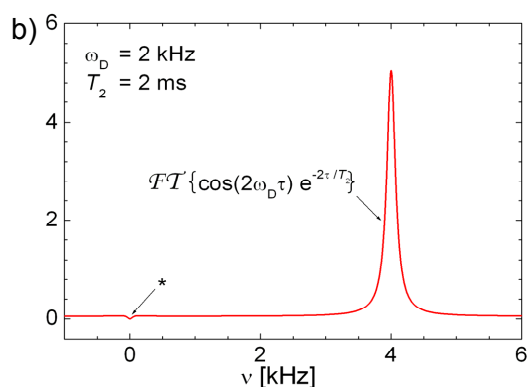
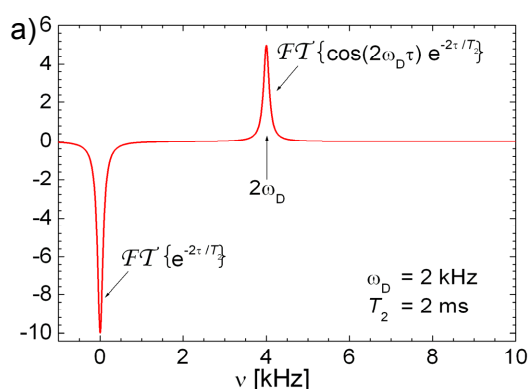


Fig. 2 a) Spectrul Fourier al semnalului de doua cuante simulat cu ec. (1) pentru valoarea constantei de cuplaj dipolar rezidual $\overline{\omega}_D = 2$ kHz si timpul de relaxare efectiv $T_2^* = 2$ ms fara corectie; b) Spectrul Fourier de DQ dupa aplicarea procedurii de corectie. Simbolul "*" reprezinta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

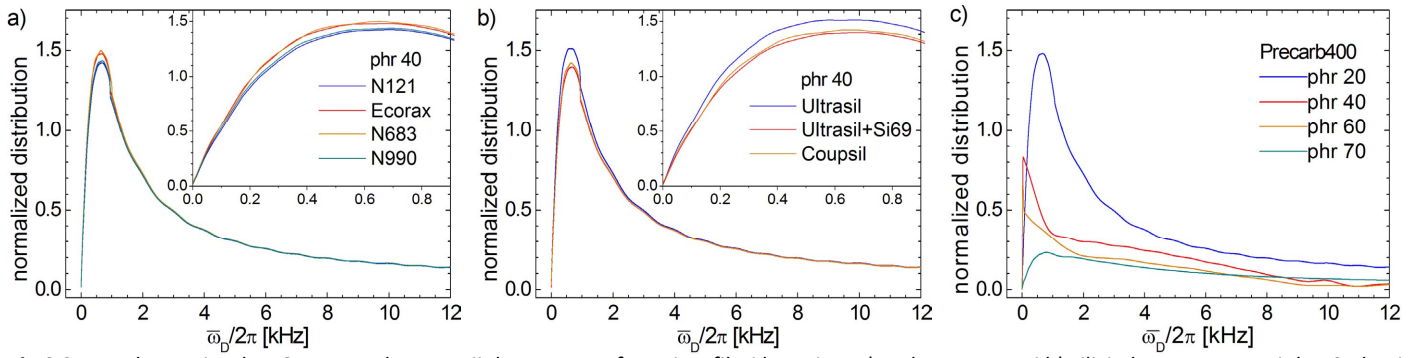


Fig.3 Spectrele Fourier de DQ pentru elastomerii de EPDM ranforsati cu fileri bazati pe a) carbon-negru, si b) siliciu la o concentrati de 40 phr si c) bazati pe CaCO_3 in functie de concentratia de fillerilor de la 20 phr la 70 phr.

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, $\bar{R}$:

$$\bar{\omega}_D(R) = -\frac{1}{2}\sqrt{6}DS_sP_2(\cos\beta)(\bar{R})^2/\langle R^2 \rangle. \quad (2)$$

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.

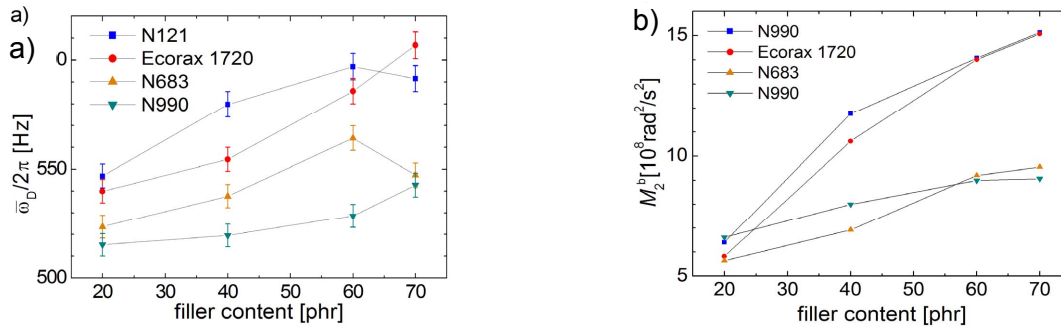


Fig. 4 a) Constanta de culplaj dipolar rezidual si b) momentele reziduale van Vleck de ordinul doi prezentate in functie de concentratia fillerilor pentru probe de EPDM ranforsate cu fileri din categoria carbon-negru (N121, Ecorax[®] 1720, N683, N990).

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,

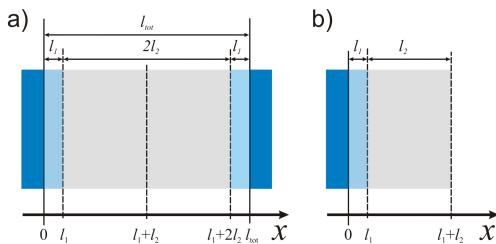


Fig. 5 a) Reprezentarea unei morfologii uni-dimensionale; b) jumatatea morfologiei relevante pentru problema difuziei de spin 1D.

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

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

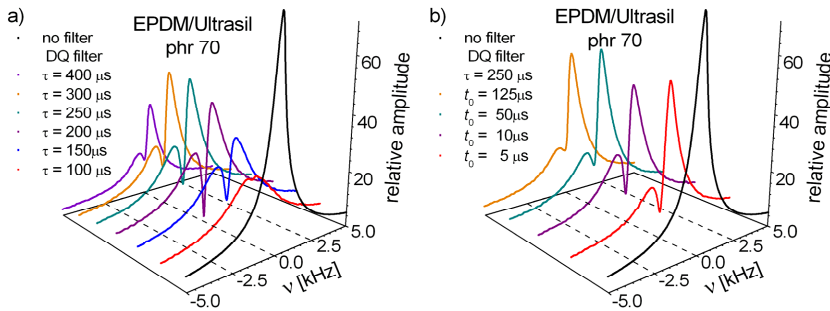


Fig. 6 Spectrele Fourier obtinute in urma aplicarii diferitelor filtre de DQ pentru care s-au modificat a) timpului de excitare/reconversie τ si b) timpul de evolutie t_0 (vezi Fig. 1).

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,

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

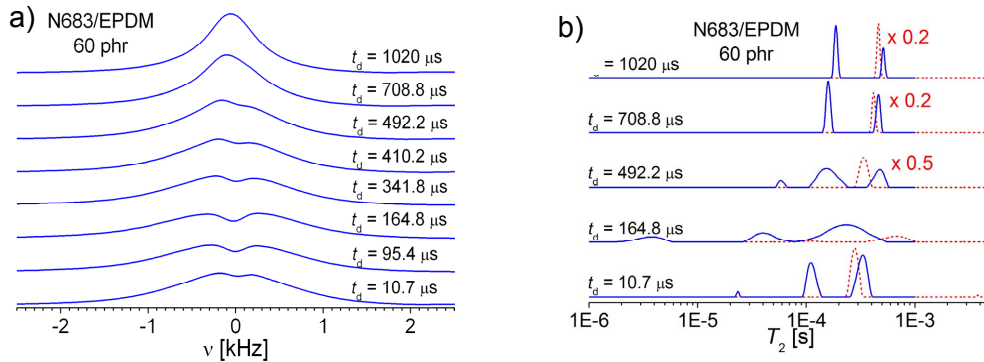


Fig. 7 Spectre Fourier ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Lorentziene (a) si Laplace ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Gaussiene in scara logaritmica (b) obtinute din masuratori RMN filtrate de coerentele de doua cuante pentru probele EPDM ranforsate cu N683 la un continut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

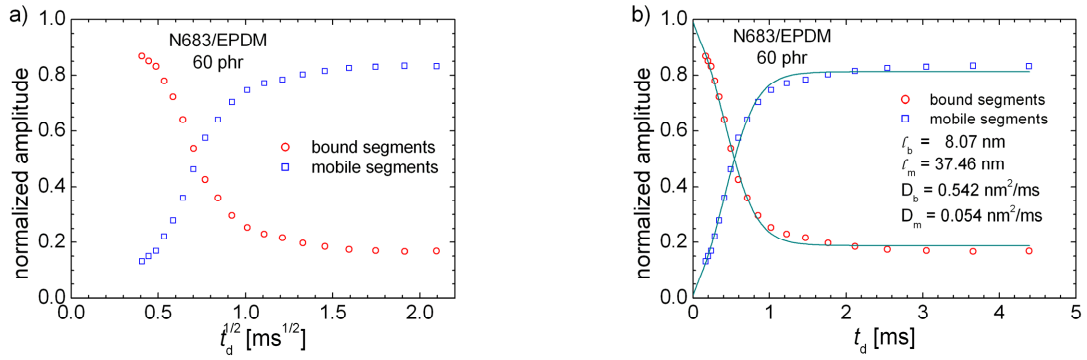


Fig. 8 a) Magnetizarea normalizata a segmentelor polimerice EPDM legate si mobile in functie de radacina patrata a timpului de difuzie de spin t_d si b) Fitarea datelor experimentale in functie de timpul de difuzie de spin cu ecuatiile (7) si (8).

Distributia domeniilor lanturilor polimerice de EPDM in prezenta fillerilor. 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

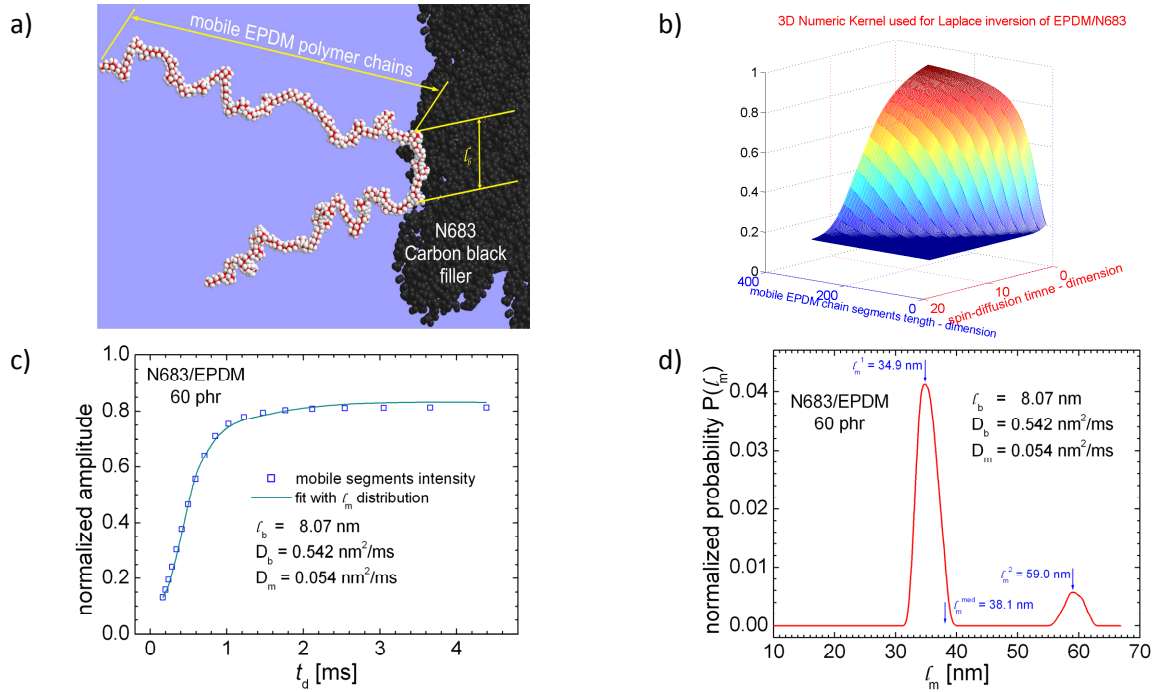


Fig. 9 a) Modelarea folosind ChemOffice® a unui lant de EPDM in interactiune cu un cluster de fileri; b) reprezentarea unui nucleu numeric generat din ecuatia (6) pentru transformata Laplace inversa a unor date de difuzie de spin; c) fitarea curbei de crestere a magnetizarii segmentelor mobile ale lanturilor 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 studiul 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

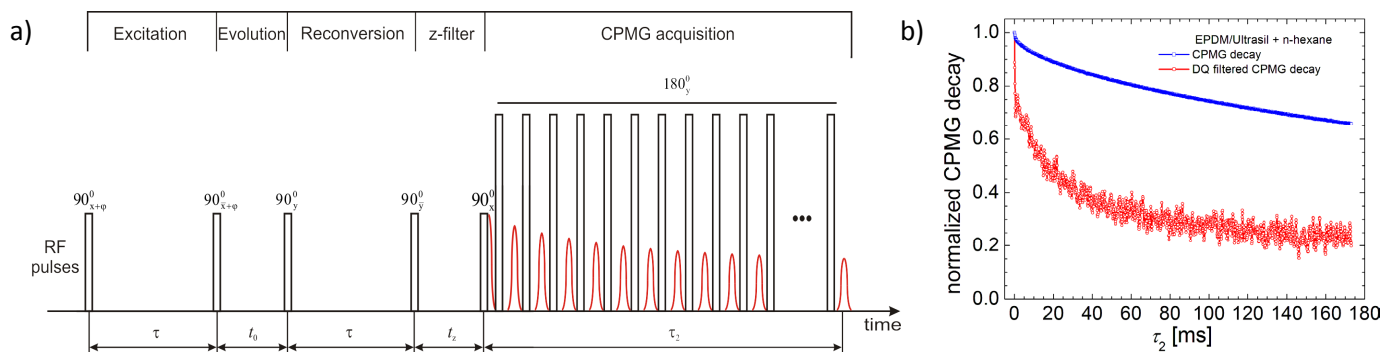


Fig. 10 a) Secventa de impulsuri CPMG cu un filtru dipolar de doua cuante; b) Caderea ecourilor CPMG fara filtru dipolar (curba albastra) si cu filtru dipolar DQ (curba rosie).

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

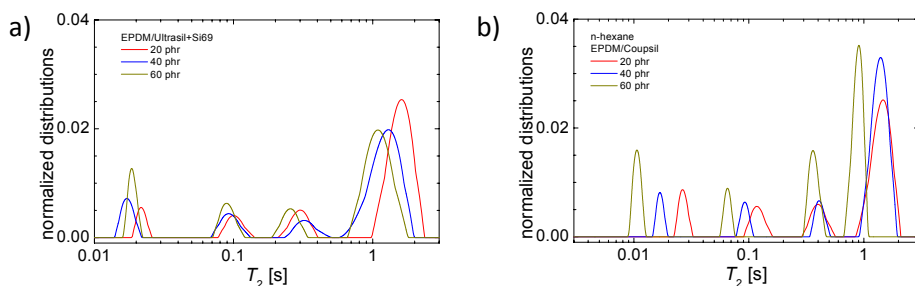


Fig. 11 Distributia timpilor de relaxare T_2 a n-hexanului absorbit in cauciucul de EPDM cu a) Ultrasil+Si69 si b) Coupsil.

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 polimeride 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.

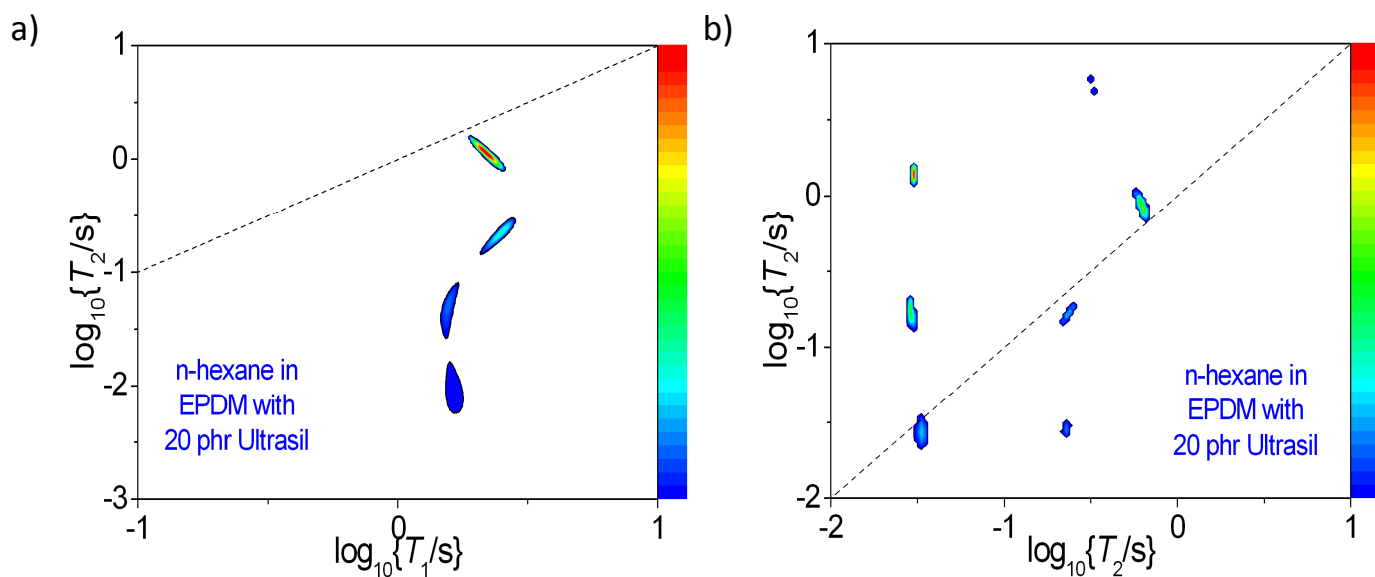


Fig. 12 Mapele de corelare 2D a) T_1 – T_2 si b) T_2 – T_2 ale moleculelor de n-hexan absorbit in EPDM cu 20 phr de filler de tip Ultrasil.

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).

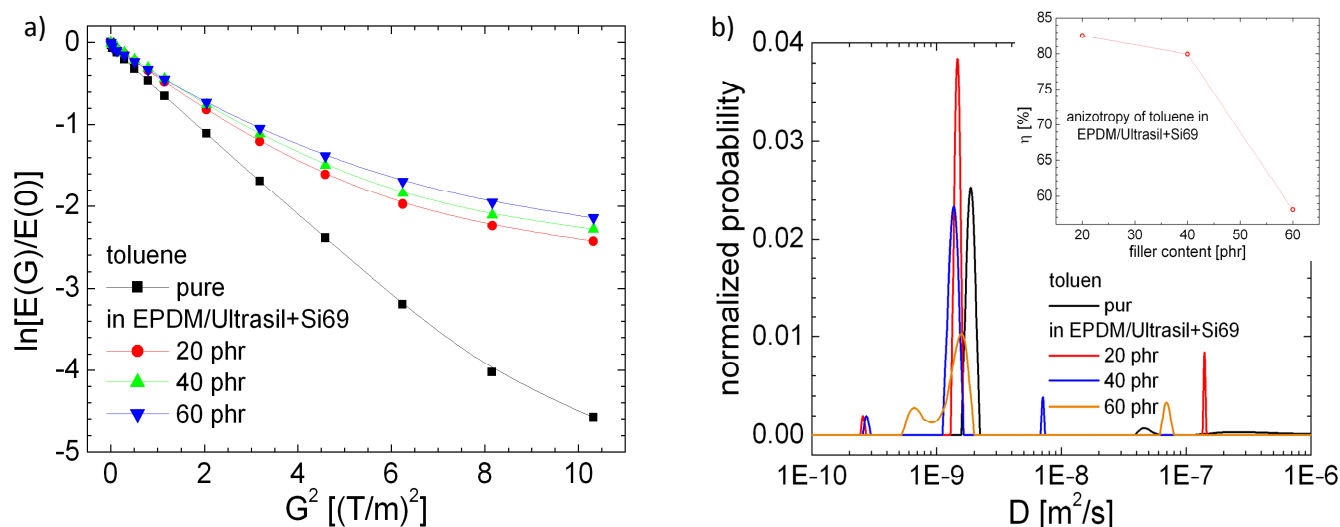


Fig. 13 a) Curbele de cadere ale ecoului stimulat in experimentele RMN de tip PGSE pentru toluenul pur si absorbit in cauciucul de EPDM cu un continut de 20, 40 si 60 phr de Ultrasil+Si69; b) Distributia coeficientului de autodifuzie D , a toluenului obtinuta din curbele prezentate in a) si anizotropia.

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

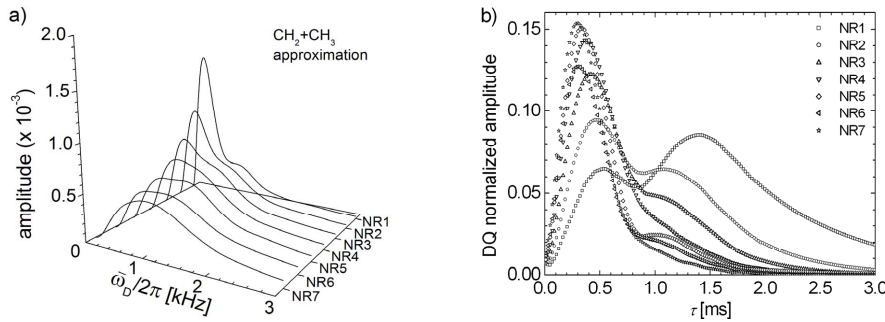


Fig. 14 a) Distributia constantei de cuplaj rezidual dipolar pentru o serie de cauciucuri naturale imbatranite in mod natural timp de 6 ani obtinute din b) curbele de doua cuante bimodale ale seriei NR1-NR7.

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.

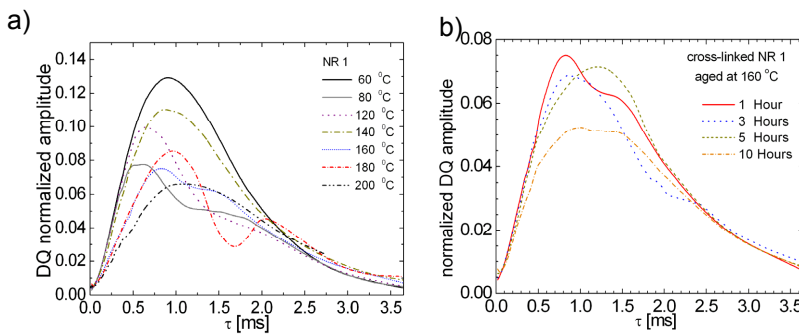


Fig. 15 Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit a) timp de o ora la diverse temperaturi intre 60 – 200 °C si b) la 160 °C in functie de durata.

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

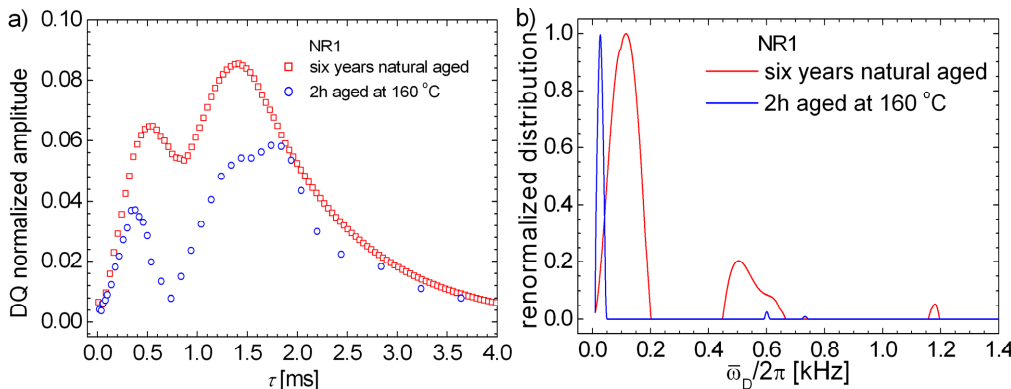


Fig. 16 a) Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit natural timp de 6 ani si la temperatura de 160 °C timp de 2h si b) compararea distributiilor cuplajelor reziduale dipolare pentru datele din fig. a).

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

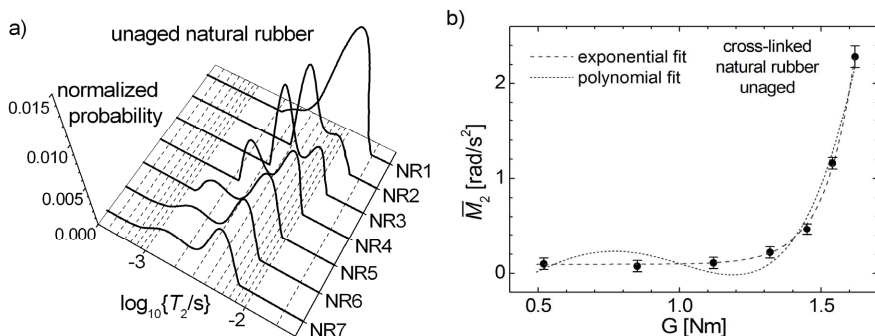


Fig. 17 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru seria de NR masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta momentului van Vleck de ordinul doi in functie de modulul de torsiune pentru seria de NR.

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

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-particle

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

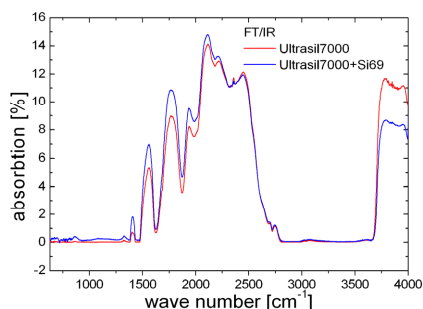


Fig. 18 Spectre FT/IR de absorbtie inregistrate pentru EPDM cu filerii de Ultrasil (rosu) si Ultrasil+Si69 (albastru) inainte de imbatranire.

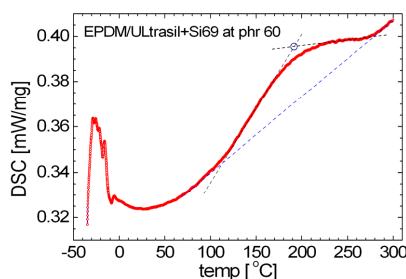


Fig. 19 Curbe de DSC pentru EPDM-ul cu filer de tip Ultrasil+Si69 obtinute in domeniul de temperatura -35 °C ÷ 300 °C.

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

Imagini AFM obtinute la suprafata probelor si interpretarea acestora

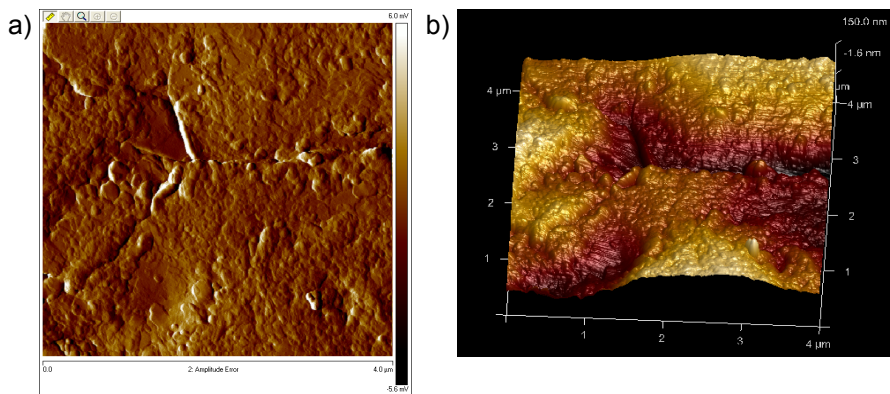


Fig. 20 Imagini AFM a suprafetei cauciucului natural NR1 a) in amplitudine si b) reprezentare 3D prin combinarea informatiilor amplitudine si faza.

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

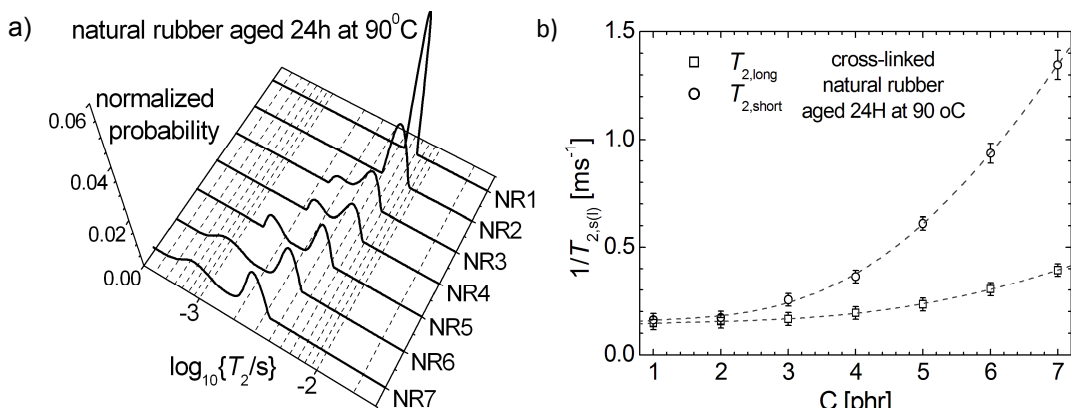


Fig. 21 a) Curbele de distributie T_2 pentru seria de NR imbatranite 24 h la 90 °C masurate cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta componentelor lungi si scurte ale vitezelor de relaxare $1/T_{2, \text{long(short)}}$.

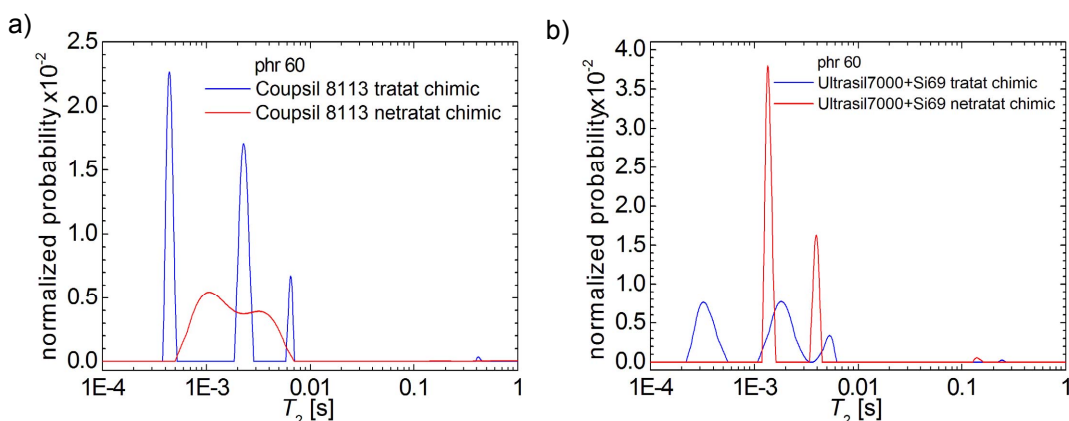


Fig. 22 Distributiile timpilor de relaxare T_2 pentru elastomerii de EPDM cu filerii a) Coupsil si b) Ultrasil+Si69, tratati chimic (albastru) si netratati chimic (rosu).

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 filerilor 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 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$.

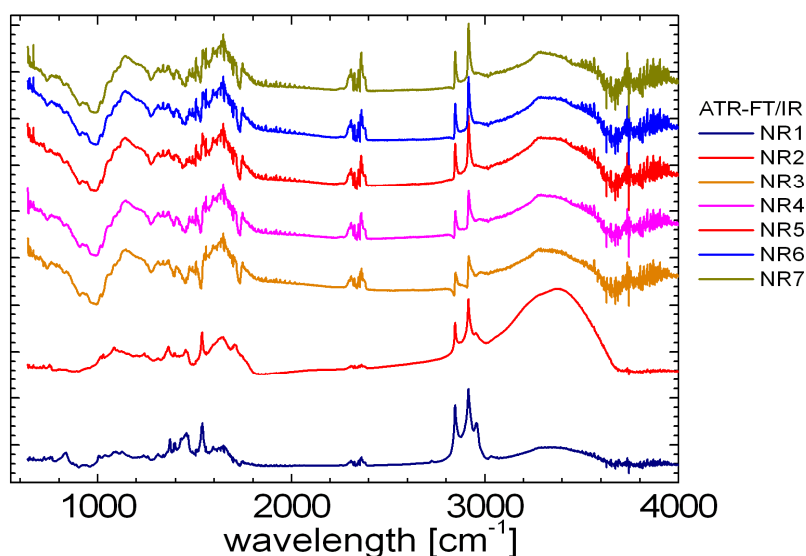


Fig. 23 Spectrele ATR-FT/IR masurate la suprafata cauciucului natural imbatranit timp de 24 h de radiatia UV in functie de densitatea de cross-linkuire (NR1-NR7).

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

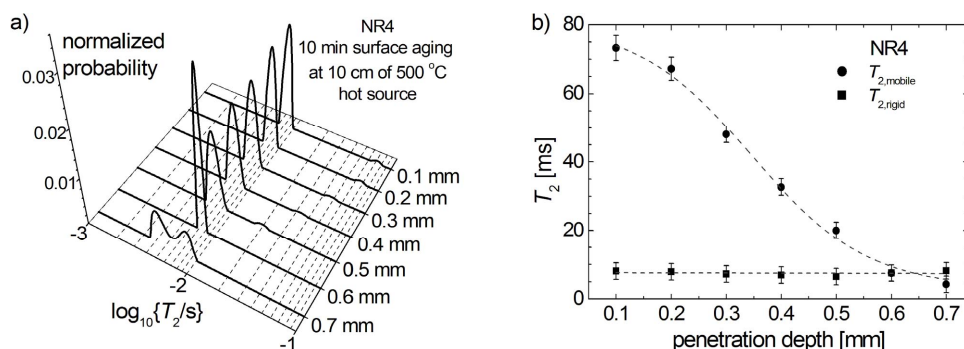


Fig. 24 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR4 masurate cu NMR-MOUSE® in functie de volumul senzitiv; b) dependenta componentelor mobila si rigida a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare.

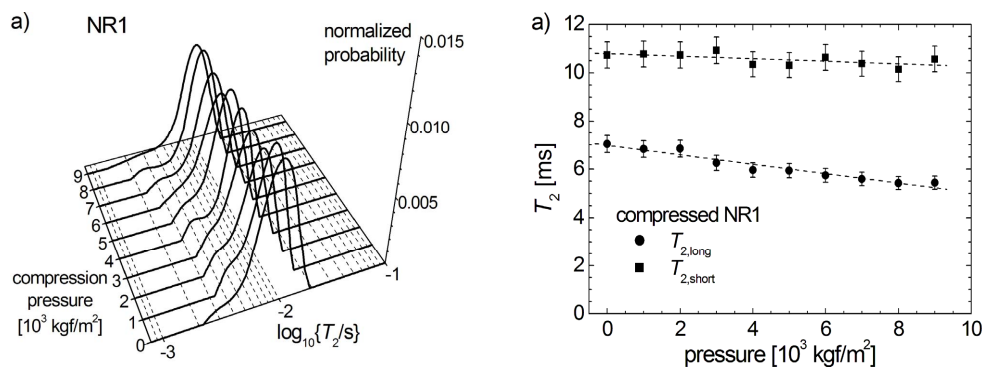


Fig. 25 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR1 masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora in functie de presiunea externa; b) dependenta componentelor lungi si scurte a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare obtinute prin deconvolutia distributiilor din a).

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

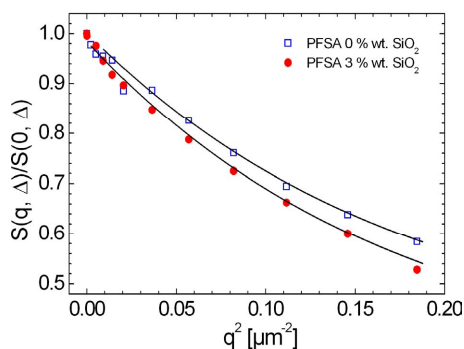


Fig. 26 Curbele de cadere a ecoului stimulat in functie de gradient reprezentate pentru doua valori ale continutului de SiO_2 .

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 SiO_2 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

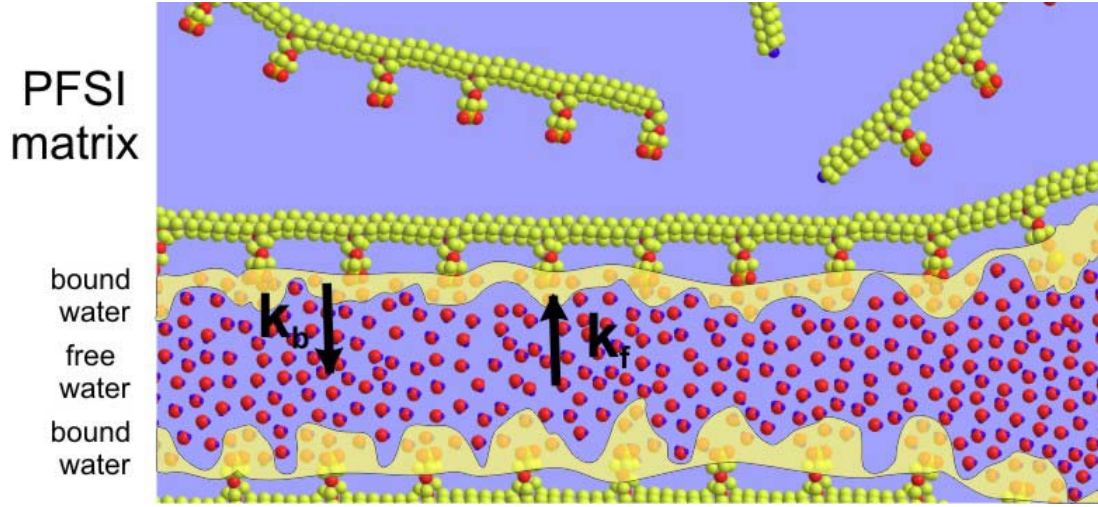


Fig. 27 Simulări numerice folosind programul ChemDraw a unui canal în membranele de tip PFSI(PFSA) cu apă. Se observa schimbul între apa liberă și apa legată descris de constantele de schimb k_b și k_f .

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 $D_f \equiv D$ obținem semnalul:

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

și

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

unde

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

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

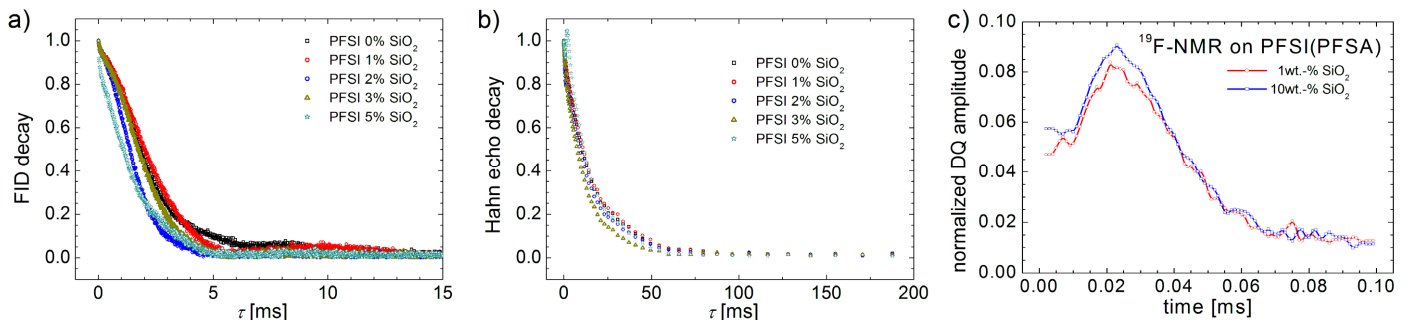


Fig. 28 Curbele de cadere a) FID-ului și b) ecoului Hahn măsurate pentru 1H din membrane PFSA(A) uscate în funcție de continutul de SiO_2 ; c) curbele de două-cuante măsurate pentru ^{19}F din scheletul polimeric al membranelor PFSA(A) uscate reprezentate pentru 1wt.-% și 10wt.-% SiO_2 .

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

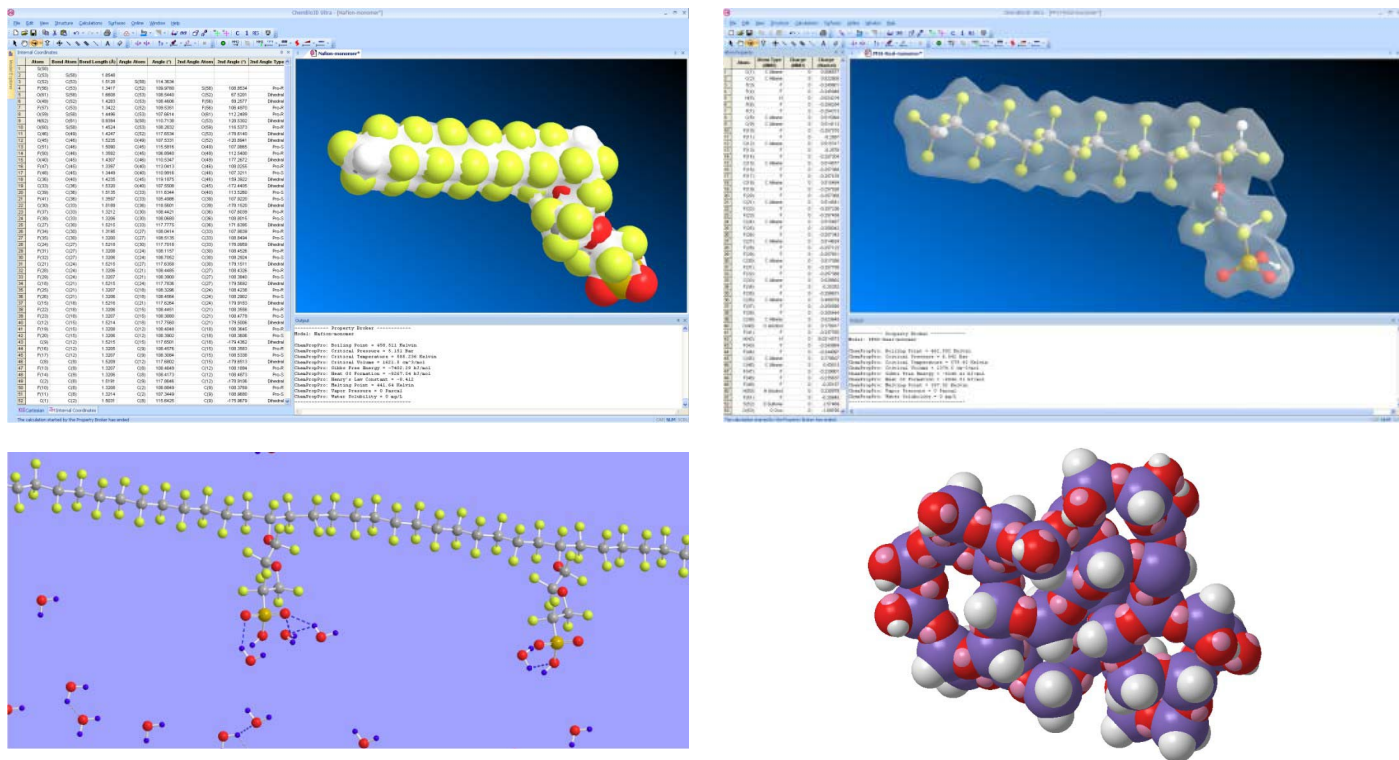


Fig. 29 Simulari de mecanica moleculara a) ale unor proprietati structurale si b) unor proprietati fizice ale monomerului de PFSA (perfluorosulfonic acid) c) proprietati fizice ale unui lant de PFSA in prezenta apei si d) o posibila conformatie a SiO_2 inclusa in simularile de mecanica moleculara ale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

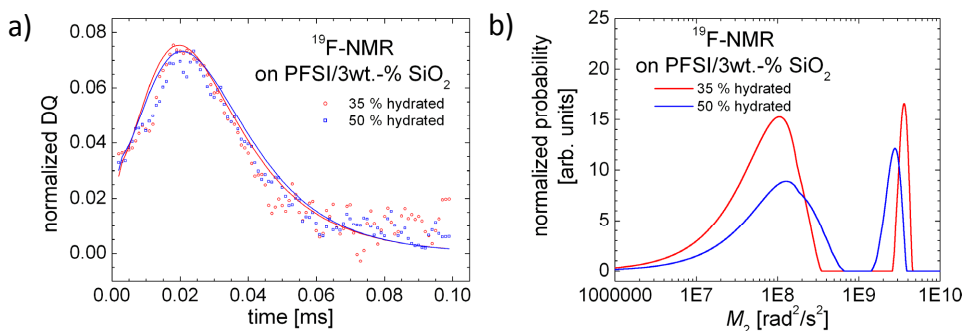


Fig. 30 a) Curbele de crestere a coerentelor de doua cuante masurate prin RMN- ^{19}F pentru membrane de tip PFSA/ SiO_2 la grade de hidratare diferite si fitarea; b) distributia momentelor van Vleck de ordinul doi, M_2 obtinute prin fitarea curbelor de DQ experimentale.

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

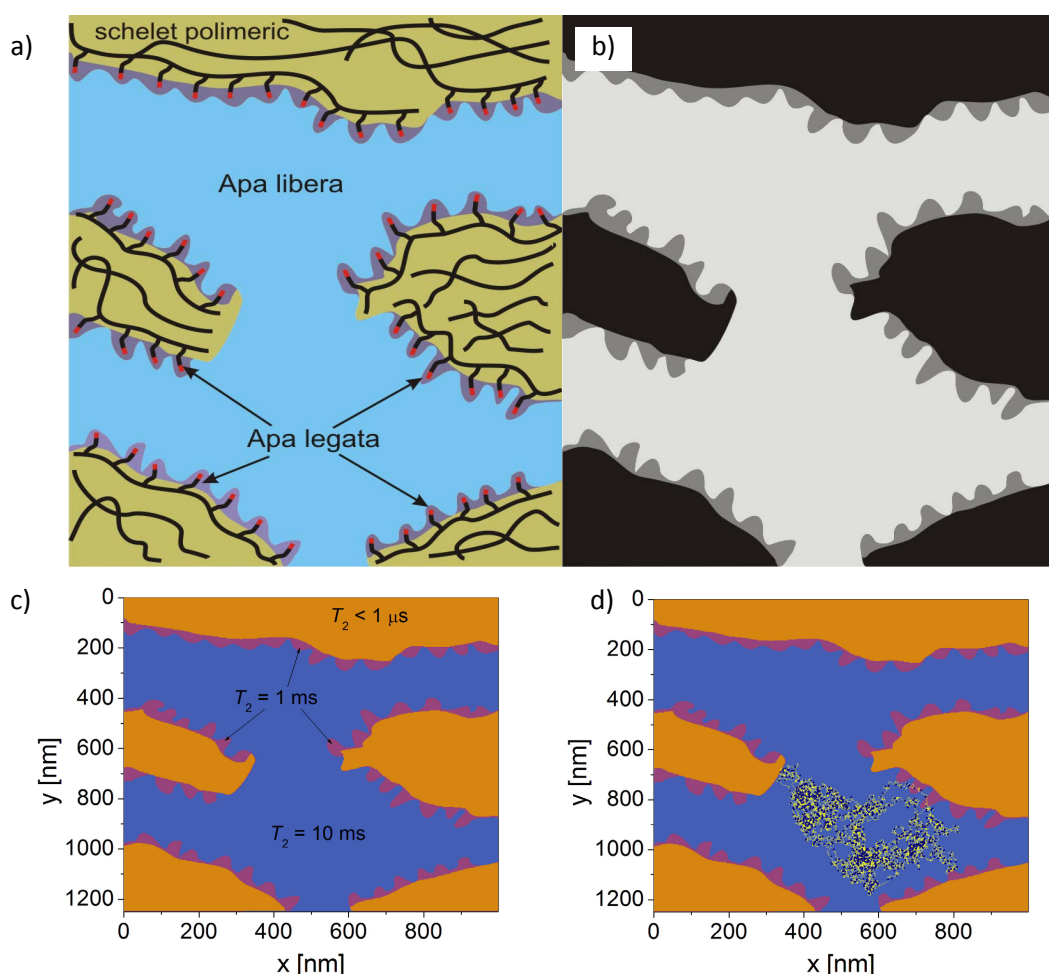


Fig. 31 a)Reprezentare grafica a scheletului polimeric de PFSA cu ramurile functionale care au la capete SO $_3^-$; b) reprezentarea logica in nuante de gri de tip (schelet polimeric, apa legata si apa libera) bazata pe reprezentarea din fig a); conversia mapei de biti din fig. b) intr-o mapa de tip 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

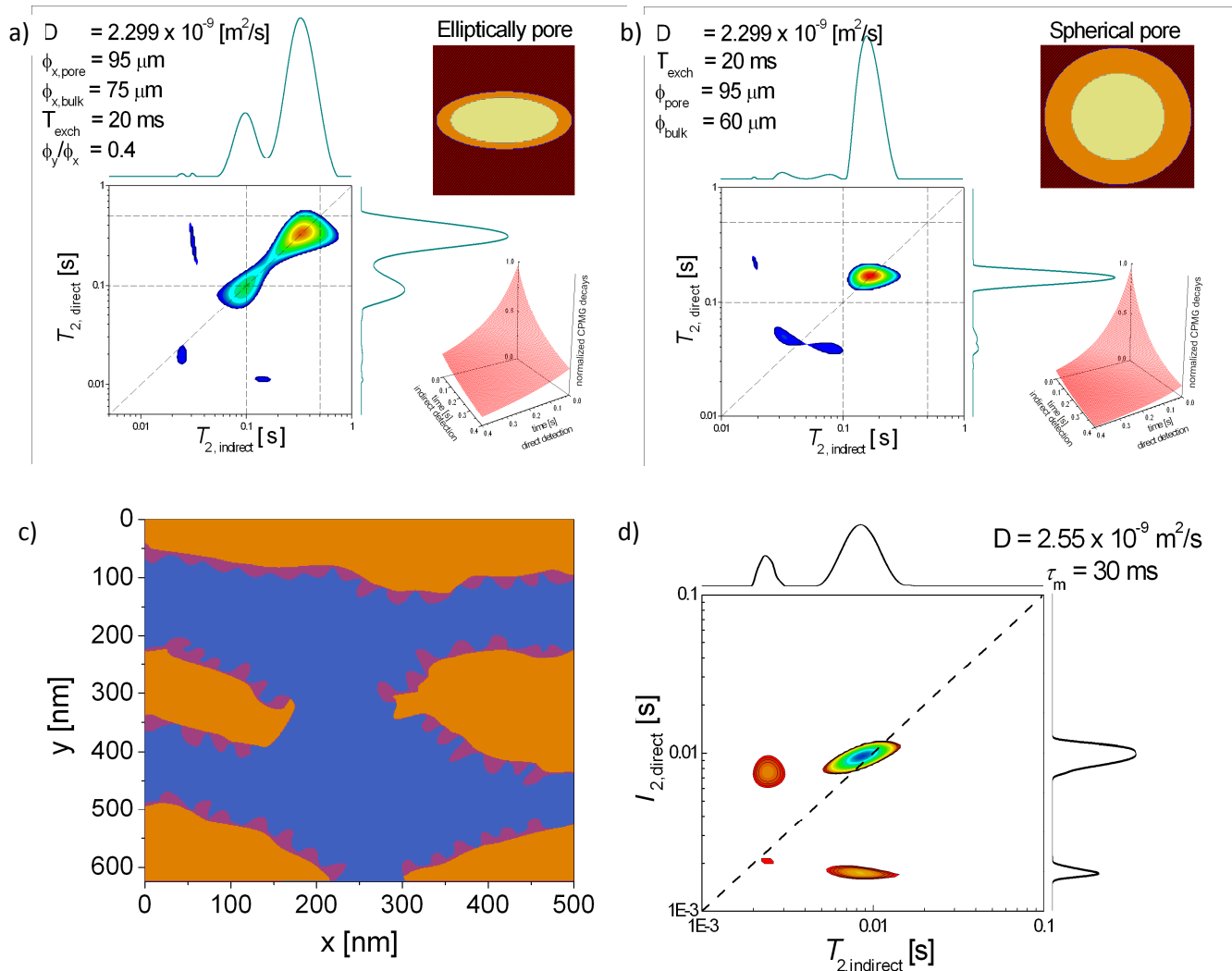


Fig. 32 Simulări MONTE-CARLO ale mapelor 2D de schimb REXY de tip T_2-T_2 pentru cazul ideal al a) unui por eliptic si b) por sferic; c) mapa de T_2 caracteristica membranelor PEM prezentata in Fig. 31c rescalata si d) mapa de schimb T_2-T_2 obtinuta pentru mapa din Fig. 31c in conditii ideale dar pentru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

Concluzie Finala

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

Data
15.10.2013

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