

Raport stiintific

privind implementarea proiectului **Relatiile structura-dinamica-proprietati si efectele imbatranirii elastomerilor nanocompoziti si membranelor de schimb protonice** in perioada octombrie – decembrie 2011

Pentru anul 2011 proiectul de cercetare PN II Idei 307/2011 are următorul obiectiv:

- 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

O secventa de impulsuri de radiofrecventa tipica pentru generarea curbelor de crestere de doua cuante contine 5 impulsuri, dupa cum se observa si in figura 1. Pentru aceasta secventa de impulsuri, in aproximatia perechilor de spini- $\frac{1}{2}$, semnalul RMN de doua cuante poate fi exprimat in functie de constanta de interactiune rezidual dipolara $\bar{\omega}_D$ si timpul de relaxare efectiv,

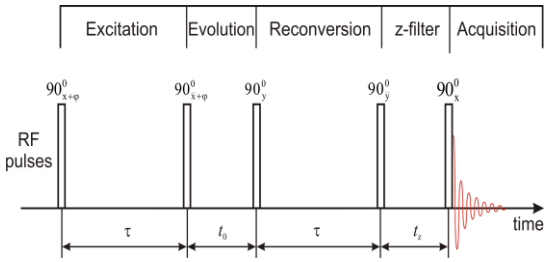


Fig. 1 Secventa de doua cuante utilizata pentru masurarea curbelor de crestere de doua cuante.

$$S_{DQ}(2\tau) = \left\langle \sin^2(\omega_D \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \right\rangle, \quad (1)$$

unde $\langle \dots \rangle$ reprezinta medierea dupa anasamblul statistic. Analiza curbelor filtrate de coerentele de doua cunate se realizeaza in mod obisnuit: i) prin fitarea curbelor in domeniul initial al timpilor de excitare/reconversie τ^2 (Fig. 2) sau ii) fitarea cu o expresie care contine momentele reziduale van Vleck de ordinul doi,

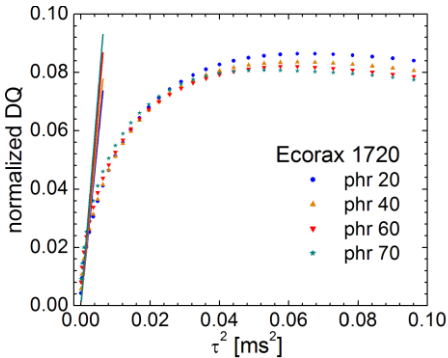


Fig. 2. Curbele de doua cuante reprezentate in functie de patrutul timpul de excitare/reconversie τ^2 , pentru proba de EPDM ranforsata cu Ecorax® 1720 la diferite concentratii.

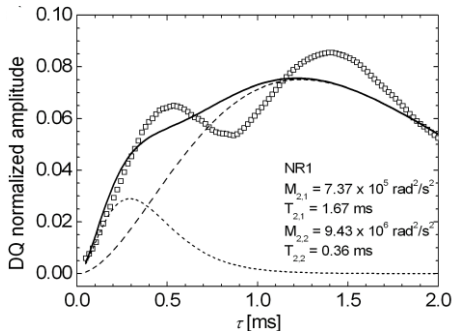


Fig. 3 Fitarea cu ecuația (2) a curbelor de DQ pentru cauciucul natural imbatranit natural care prezinta o distributie bimodala pentru care s-au ales doua componente descrise de momentele van Vleck si timpiei de relaxare.

$$S(\tau) = \left[1 - \exp\left(-\frac{M_2 \tau^2}{2}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right). \quad (2)$$

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 paramatrilor macroscopici asa cum sunt elastomerii de EPDM cu fileri si cauciucul natural imbatranit, vezi Fig 3. 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 utiliznad 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. 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,

$$\begin{aligned} \mathcal{FT}\{S_{DQ}(2\tau)\} = & \left\{ -\frac{4}{7} \left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_2)} \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_2)}}\right) \right\rangle \right. \\ & \left. - \frac{9}{35} \left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_3)} \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_3)}}\right) \right\rangle \right. \\ & \left. + \frac{29}{70} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \right\} \cong \frac{1}{14} \mathcal{FT} \left\{ \left\langle 4 \cos(2\bar{\omega}_D^{(CH_2)} \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_2)}}\right) \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle \frac{9}{5} \cos(2\bar{\omega}_D^{(CH_3)} \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_3)}}\right) \right\rangle \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

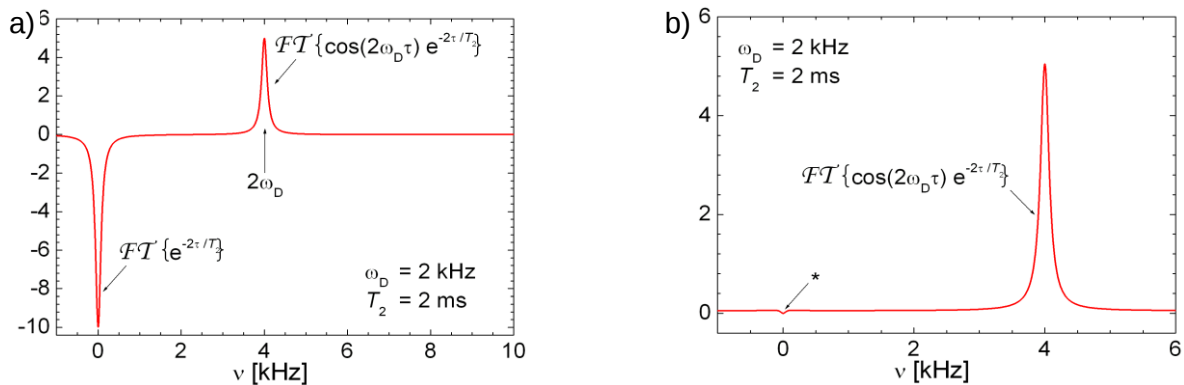


Fig. 4 a) Spectrul Fourier al semnalului de doua cuante simulat cu ec. (1) pentru valoarea constantei de cuplaj dipolar rezidual $\bar{\omega}_D = 2$ kHz si timpul de relaxare efectiv $T_2^* = 2$ ms fara corectie; b) Spectrul Fourier de DQ dupa aplicarea procedurii de corectie. Simbolul "*" reprezinta eroarea minima in spectrul care apare in urma procedurii de corectie.

Spectrele Fourier de DQ pentru probe 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 , si concentratii de 20, 40, 60 si 70 phr, s-au obtinut spectrele Fourier de DQ. Cateva exemple reprezentative sunt prezentate mai jos, pentru fiecare tip de filer. Curbele de DQ si spectrele Fourier corespunzatoare sunt asemanatoare pentru toate probele cu exceptia celei de Precarb 400 la 40-70 phr.

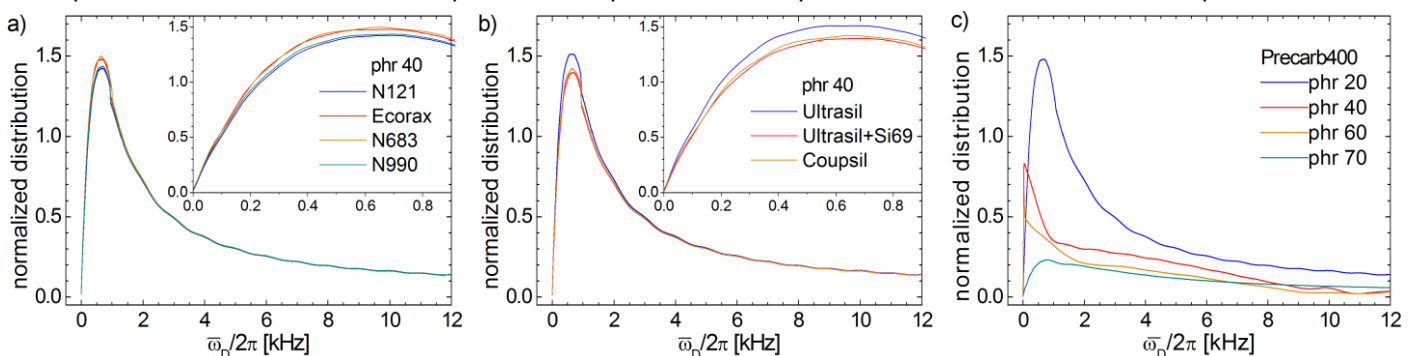


Fig.5 Spectrele Fourier de DQ pentru elastomerii de EPDM ranforsati cu fileri bazati pe a) carbon-negru, si b) siliciu la o concentratie de 40 phr si c) bazati pe CaCO_3 in functie de concentratia de fillerilor de la 20 phr la 70 phr.

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

Parametrul specific curbelor de DQ care rezulta din calculul semnalului RMN (vezi ec. 1) 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 premeditate de miscarea rapida a grupurilor functionale localizate de-a lungul lantului polimeric descris de vectorul end-to end, $\bar{R}$:

$$\bar{\omega}_D(R) = -\frac{1}{2}\sqrt{6}DS_sP_2(\cos\beta)(\bar{R})^2/\langle R^2 \rangle. \quad (4)$$

Valorile constantei de cuplaj dipolar rezidual determinate din curbele de DQ (Fig. 5) cresc cu cresterea continutului de fileri in domeniul 0-60 phr pentru toti fillerii bazati pe carbon-negru (Fig. 6a), siliciu si precipitat de carbonat de calciu (neprezentate aici). 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 , care prezinta acelasi comportament pe intreg domeniul 0 – 70 phr. S-au masurat distributiile constantelor de cuplaj dipolar rezidual

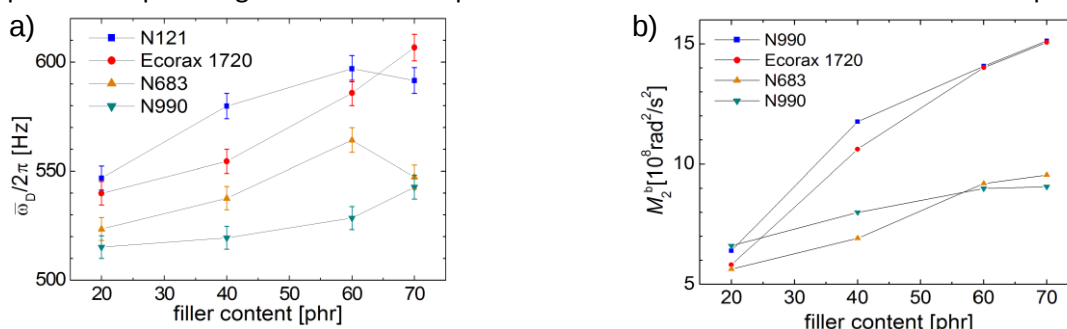


Fig. 6 a) Constanta de cuplaj dipolar rezidual si b) momentele reziduale van Vleck de ordinul doi prezentate in functie de concentratia fillerilor pentru probe de EPDM ranforsate cu fileri din categoria carbon-negru (N121, Ecorax® 1720, N683, N990).

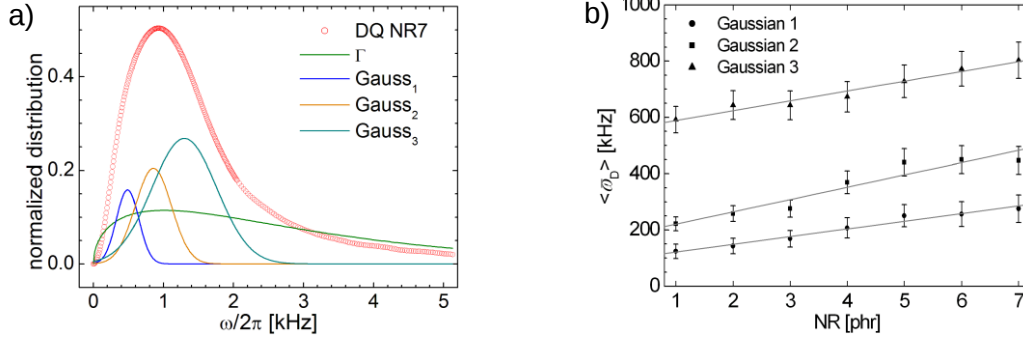


Fig. 7 a) Spectrele Fourier de DQ pentru NR7 si distributiile Γ si Gauss_{1,2,3} care compun acest spectru; b) Dependenta liniara a larginii de lini la semiinaltime pentru distributiile Gauss_{1,2,3} in functie de densitatea legaturilor incrucisate.

pentru intreaga serie de cauciucuri naturale cu diferite grade de vulcanizare prin deconvolutia spectrelor Fourier-DQ.

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

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

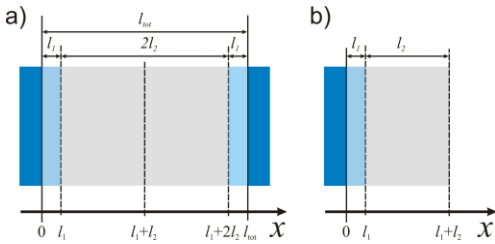


Fig. 8 a) Reprezentarea unei morfologii uni-dimensionale; b) jumătatea relevantă pentru problema difuziei de spin 1D.

$$m(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r})} \frac{dM(\vec{r}, t)}{dV(\vec{r})}, \quad (5)$$

unde $dM(\vec{r}, t)$ este magnetizarea-z totală a unui element de volum infinitesimal $dV(\vec{r})$ aflat în poziția $\vec{r}$ la momentul de timp t . Densitatea numerică de spini $\rho(\vec{r})$ din elementul de volum depinde numai de poziția $\vec{r}$ dar este independenta de timp. Ecuatiile de difuzie pentru coeficienții de difuzie de spin constanți D_1 și D_2 care descriu lanturile polimerice legate si mobile si condițiile inițiale pentru experimentul de difuzie de

spin imediat după aplicarea filtrului sunt,

$$\begin{cases} \frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x^2} \\ \frac{\partial m_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 m_2}{\partial x^2} \end{cases} \quad \text{si conditiile} \quad \begin{cases} m_1(x, 0) = m_1^0 & \text{pt } 0 \leq x \leq l_1 \\ m_2(x, 0) = 0 & \text{pt } l_1 \leq x \leq l_1 + l_2 \end{cases} \quad (6)$$

De unde, dupa rezolvarea problemei, datele experimentale sunt fitate cu cantitățile integrale fie pentru sursă,

$$I_1(t_d) = \int_0^{l_1} m_1(x, t_d) \rho(x) dx = \frac{\rho l_1 l_2 m_1^0}{l_1 + l_2} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{2\rho m_1^0}{\beta_m^2} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \sin\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) \sin(\beta_m l_1) e^{-D_1 \beta_m^2 t_d}}{l \cos(l_1 \beta_m) \cos\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right) - \left[l_2 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} + l_1 \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}\right] \sin(l_1 \beta_m) \sin\left(l_2 \beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right)}, \quad (7)$$

și pentru mediu difuziv,

$$I_2(t) = I_1(0) - I_1(t), \quad (8)$$

unde valorile $\pm \beta_m$ cu $m = 1, 2, 3, \dots$ sunt calculate ca rădăcini ale următoarei ecuații hiperbolice,

$$\sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \sin(\beta_m l_1) \cos\left(\beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} l_2\right) + \cos(\beta_m l_1) \sin\left(\beta_m \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} l_2\right) = 0. \quad (9)$$

Intensitatea semnalelor RMN pentru sursa (lantul polimeric legat de clusterii de fileri) si mediului de difuzie (lantul polimeric de EPDM mobil) sunt date de ecuatiile (7) si (8). Dupa cum se vede in ecuatia (7) caderea semnalului pentru sursa este descrisa de o ecuatie pentru care trebuie sa se calculeze o suma infinita care in plus mai contine si radacinile unei ecuatii trigonometrice (9). 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 (vezi ultima sectiune).

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

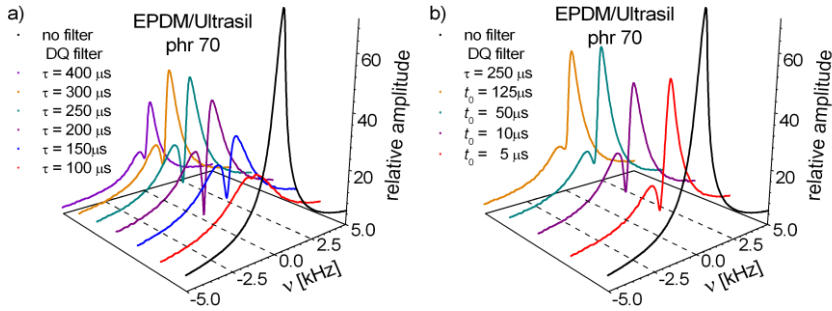


Fig. 9 Spectrele Fourier obtinute in urma aplicarii diferitelor filtre de DQ pentru care s-au modificat a) timpului de excitare/reconversie τ si b) timpul de evolutie t_0 (vezi Fig. 1).

Experimentele de difuzie de spin presupun selectarea magnetizarii unei componente (de obicei cea rigida) si „distrugerea” magnetizarii in cealalta componenta (de obicei mai mobila) prin aplicarea unui filtru RMN. In Fig. 9 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.

In figura 9a sunt prezentate spectrele Fourier filtrate de coerentele de DQ pentru probele de EPDM ranforsate cu N683 la un continut de fileri de 60 phr pentru cateva valori particulare ale timpului de difuzie de spin $t_d = 10.7 \mu s \div 1020 \mu s$. Distributiile T_2 din spectrele Laplace (Fig. 9b) 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,

$$FID(t) = \int_0^\infty f_A(T_2) \frac{\sin(a \cdot t)}{a \cdot t} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2 + \int_0^\infty f_E(T_2) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2, \quad (10)$$

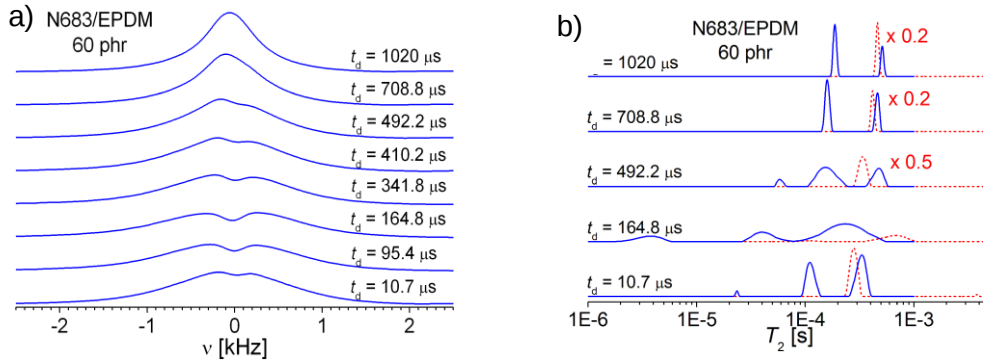


Fig. 9 Spectre Fourier ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Lorentziene (a) si Laplace ca suprapuneri ale distributiilor Abragamiane si Gaussiene in scara logaritmica (b) obtinute din masuratori RMN filtrate de coerentele de doua cuante pentru probele EPDM ranforsate cu N683 la un continut 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 fileri 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. 9b. In Fig. 10a sunt prezentate curbele tipice de difuzie de spin in functie de radacina patrata a timpului de difuzie pentru proba de EPDM ranforsat cu filerul de tip carbon negru N683 la o concentratie de 60 phr. Pentru extragerea lungimi segmentelor lanturilor polimerice legate (l_b) si mobile (l_m) si a coeficientilor de difuzie de spin corespunzatoare acestor lanturi D_b si respectiv D_m . Aproximarea datelor experimentale este buna dar nu descrie perfect dependenta acestora. Acest lucru se datoreaza folosirii valorilor medii pentru lungimile lanturilor de EPDM.

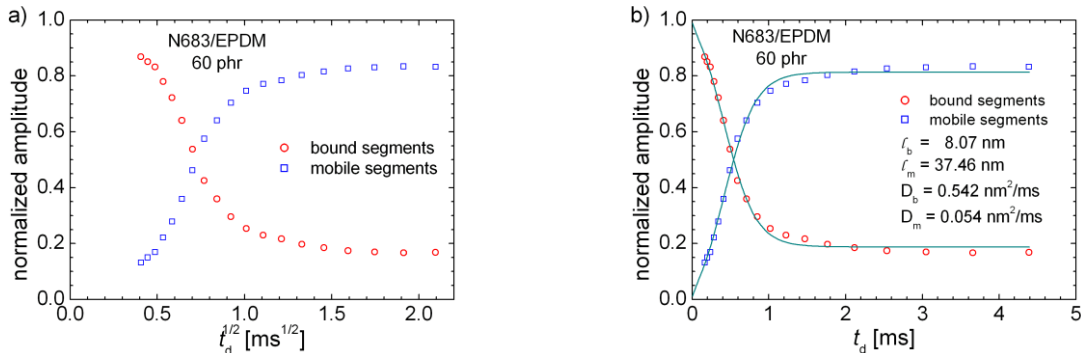


Fig. 10 a) Magnetizarea normalizata a segemnetlor polimerice EPDM legate si mobile in functie de radacina patrata a timpul de difuzie de spin t_d si b) Fitarea datelor experimentale in functie de timpul de difuzie de spin cu ecuatiile (7) si (8).

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

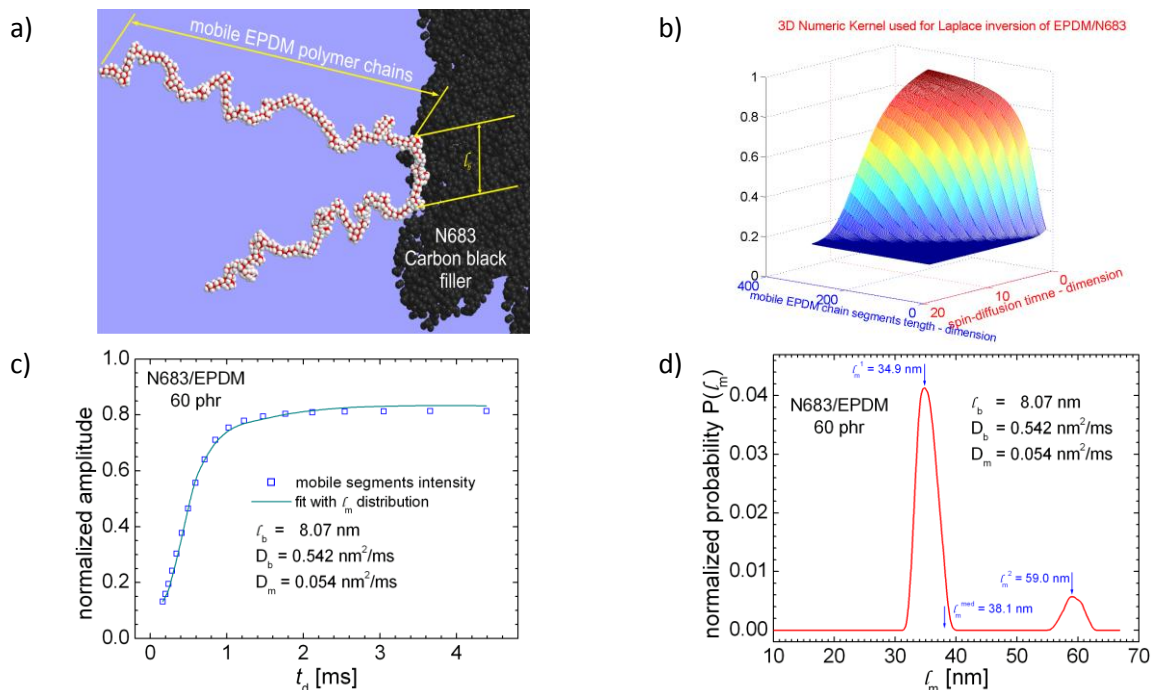


Fig. 11 a) Modelarea folosind ChemOffice® a unui lant de EPDM in interactiune cu un cluster de fileri; b) reprezentarea unui nucleu numeric generat din ecuatie (6) pentru transformata Laplace inversa a unor date de difuzie de spin; c) fitarea curbei de crestere a magnetizarii segmentelor mobile ale lanturilor polimerice EPDM/N683 in functie de timpul de difuzie de spin t_d prin metoda transformatei Laplace inversa; d) distributia lungimii lanturilor polimerice mobile de EPDM in interactiune cu 60 phr N683 obtinute din transformata Laplace.

In sectiunea anterioara s-a arata ca valorile medii ale paramatrilor difuziei de spin, nu pot sa descrie perfect dependenta intensitatii magnetizarii corespunzatoare segmentelor lanturilor mobile si legate de EPDM. Un model mai realist ar presupune ca lungimea segmentelor mobile ale lanturilor polimerice nu are o valoare fixa ci este distribuita. In fig. 11a este prezentata o modelare a interactiunii dintre un lant de EPDM in interactiune cu un cluster de fileri din carbon-negru. Se observa ca dimensiunile celor doua „capete” mobile sunt diferite. S-a scris un program in C++ care fiteaza datele experimentale de difuzie de spin iar valorile medii sunt prezentate in medalionul Fig. 10b 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 s-au generat curbe de difuzie de spin (un nou program scris in C++) 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. 10b) pentru obtinerea distributiilor lungimilor l_m (Fig. 11d). Anizotropia se poate defini in functie de valorile maximelor celor doua distributii si a valorii medii a distributiei:

$$\eta = \frac{l_m^2 - l_m^1}{l_m^{med}}, \quad (11)$$

de unde folosind valorile prezentate in Fig. 11d se obtine pentru aceasta proba o valoare de $\eta_{EPDM/N683} = 63.25\%$. S-a observat ca anizotropia creste cu cresterea continutului de fileri.

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.

Pagina Web a proiectului: http://www.phys.utcluj.ro/resurse/Cercetare/PNII_ID_307_2011.html

Publicatii

1. C. Filipoi, D. E. Demco, X. Zhu, R. Vinokur, O. Conradi, R. Fechete, M. Möller, Channel orientation anisotropy in perfluorosulfonic acid/SiO₂ composite proton exchange membranes: Water self-diffusion study using NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **513**, 251–255 (2011).
2. D. Moldovan, M. Pop, R. Fechete, A. Baudouine, M. Todica, Investigate the Effects of Degradation of High Density Polyethylene by ¹³C NMR Spectroscopy and ¹H Relaxometry, (Accepted *Studia Chimica Babes-Bolyai*, 2011).

Data

12.12.2011

Director Proiect PN II Idei 307/2011

Conf. Dr. Radu FECHETE