

Raport stiintific

privind implementarea proiectului: **Relatiile structura-dinamica-proprietati si efectele imbatranirii elastomerilor nanocompoziti si membranelor de schimb protonice**
in perioada ianuarie – decembrie 2012

Obiectivele anului 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 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	N683	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

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. 1a), 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 ecurilor CPMG corespunzatoare EPDM-ului cu Ultrasil care a absorbit n-hexan este prezentata cu rosu in Fig. 1b.

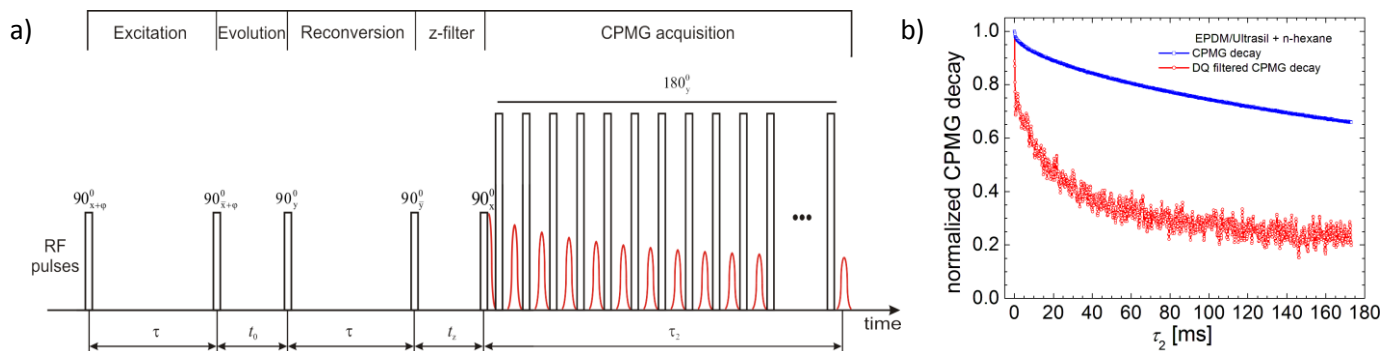


Fig. 1 a) Secventa de impulsuri CPMG cu un filtru dipolar de doua cuante; b) Caderea ecurilor CPMG fara filtru dipolar (curba albastra) si cu filtru dipolar DQ (curba rosie).

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 ecului de 4 ms, primele ecouri au fost neglijate.

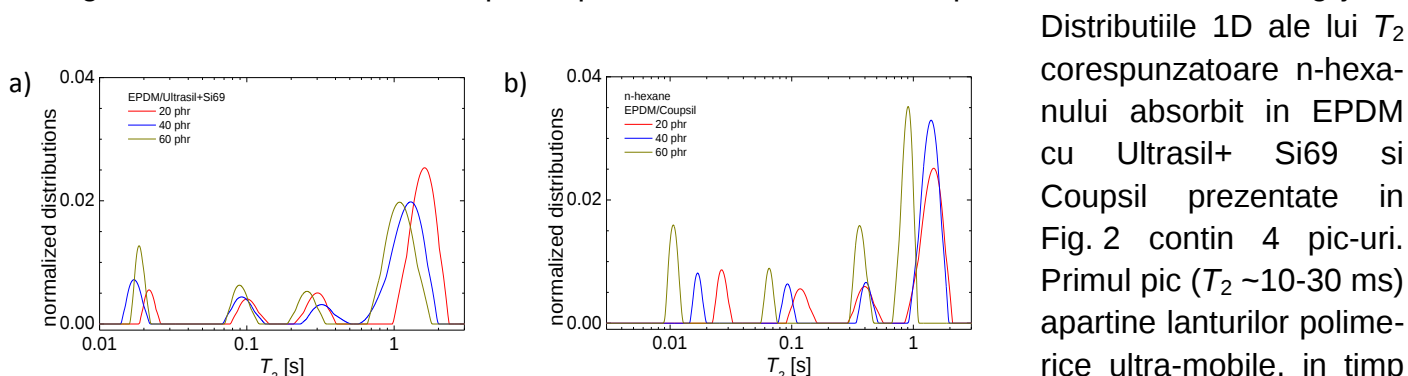


Fig. 2 Distributia timpilor de relaxare T_2 a n-hexanului absorbit in cauciucul de EPDM cu a) Ultrasil+Si69 si b) Coupsil.

Distributiile 1D ale lui T_2 corespunzatoare n-hexanului absorbit in EPDM cu Ultrasil+ Si69 si Coupsil prezentate in Fig. 2 contin 4 pic-uri. Primul pic ($T_2 \sim 10-30$ ms) apartine lanturilor polimerice ultra-mobile, in timp ce pic-uri care apar in

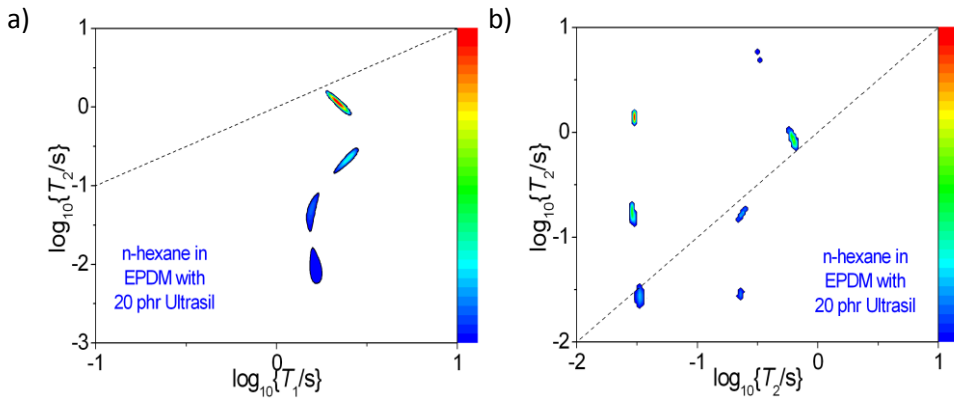


Fig. 3 Mapele de corelare 2D a) T_1-T_2 si b) T_2-T_2 ale moleculelor de n-hexan absorbit in EPDM cu 20 phr de filer de tip Ultrasil.

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. 3b 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 pot sa existe schimb asa cum se vede si din aparitia pic-urilor extradiagonale.

Dinamica moleculelor de solvent aflate in porii si canalele rețelei polimerice de EPDM in

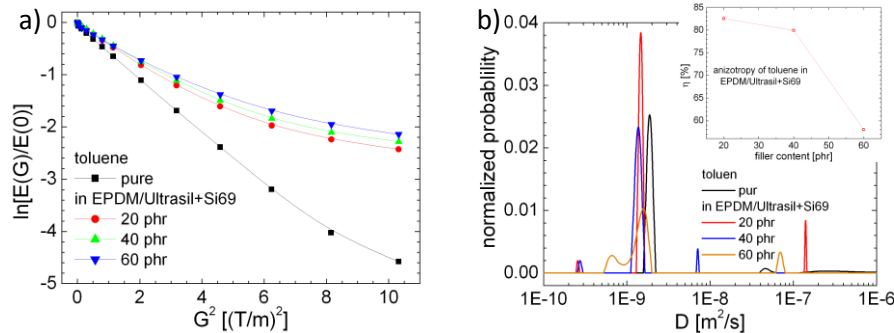


Fig. 4 a) Curbele de cadere ale ecoului stimulat in experimentele RMN de tip PGSE pentru toluenul pur si absorbit in cauciucul de EPDM cu un continut de 20, 40 si 60 phr de Ultrasil+Si69; b) Distributia coeficientului de autodifuzie D, a toluenului obtinuta din curbele prezentate in a) si anizotropia.

prezenta filerilor a fost pusa in evidenta prin masuratori ale distributiei coeficientilor de autodifuzie D. Pentru aceasta, curbele inregistrate (vezi Fig. 4a ca exemplu pentru toluenul absorbit in EPDM cu Ultrasil) prin aplicarea secventei 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). Ultimul poate sa fie asociat cu stratul superficial de toluen din care moleculele se evaporata rapid. Pentru toluenul absorbit, in plus fata de cei doi pic-uri se mai observa si un al treilea pic localizat la valori mult mai mici ale lui D si care indica o restrictionare a mobilitatii moleculelor de toluen datorate interactiunii cu rețeaua polimerica de EPDM legata de fileri. S-a masurat anizotropia lui D si s-a constatat ca este sensibila la tipul si continutul de fileri (vazi legenda in Fig. 4b).

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

Curbele de distributie ale cuplajelor reziduale dipolare (Fig. 5a) obtinute pentru probele de cauciuc natural imbatrinite natural timp de 6 ani in functie de densitatea de crosslink-uire. Acestea au fost

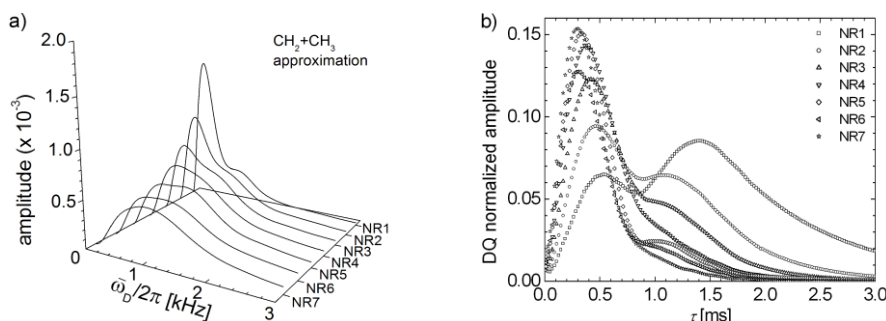


Fig. 5 a) Distributia constantei de cuplaj rezidual dipolar pentru o serie de cauciucuri naturale imbatranite in mod natural timp de 6 ani obtinute din b) curbele de doua cuante bimodale ale seriei NR1-NR7.

domeniul ($T_2 \sim 60 \text{ ms} - 2 \text{ s}$) sunt asociati cu solventul n-hexan care exploreaza porii si canalele dintre lanturile polimerice de EPDM conectate la fileri. Acesta interpretare a fost corelata cu analiza mapele de corelare 2D T_1-T_2 si T_2-T_2 ale moleculelor de solvent absorbite in cauciucul de EPDM cu fileri. In Fig. 3a se

prezenta filerilor a fost pusa in evidenta prin masuratori ale distributiei coeficientilor de autodifuzie D. Pentru aceasta, curbele inregistrate (vezi Fig. 4a ca exemplu pentru toluenul absorbit in EPDM cu Ultrasil) prin aplicarea secventei 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). Ultimul poate sa fie asociat cu stratul superficial de toluen din care moleculele se evaporata rapid. Pentru toluenul absorbit, in plus fata de cei doi pic-uri se mai observa si un al treilea pic localizat la valori mult mai mici ale lui D si care indica o restrictionare a mobilitatii moleculelor de toluen datorate interactiunii cu rețeaua polimerica de EPDM legata de fileri. S-a masurat anizotropia lui D si s-a constatat ca este sensibila la tipul si continutul de fileri (vazi legenda in Fig. 4b).

obtinute pentru probele de cauciuc natural imbatrinite 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,

$$S_{DQ}(2\tau, T_2^*) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \int_0^\infty f(\bar{\omega}_D) \sin^2(\bar{\omega}_D \tau) d\bar{\omega}_D, \quad (1)$$

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

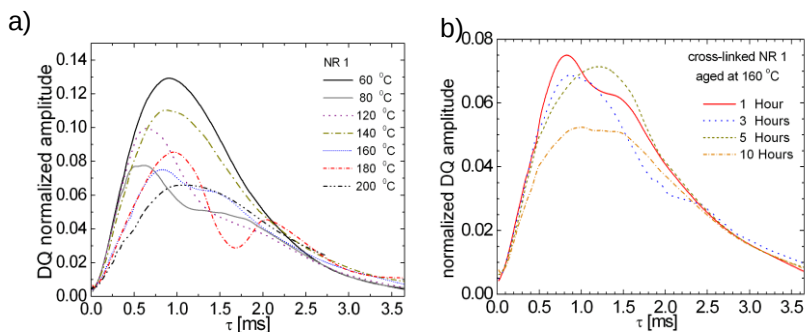


Fig. 6 Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit a) timp de o ora la diverse temperaturi intre 60 – 200 °C si b) la 160 °C in functie de durata.

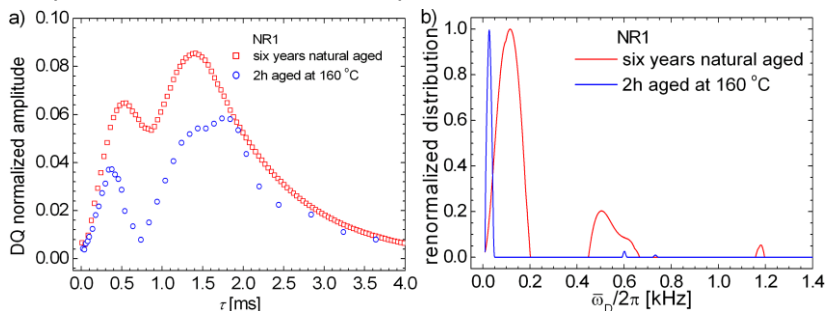


Fig. 7 a) Curbele de DQ pentru NR1 imbatranit natural timp de 6 ani si la temperatura de 160 °C timp de 2h si b) compararea distributiilor cuplajelor reziduale dipolare pentru obtinute din datele din fig. a).

cuplajele reziduale dipolare in cazul celor doua tipuri de imbatranire naturala si artificiala (Fig. 7b).

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

Distributiile timpilor de relaxare T_2 obtinute pentru o serie de elastomeri nanocompoziti, neimbatraniti, masurate la suprafata cauciucului sunt prezentate in Fig. 8a. Prin masurarea valorii

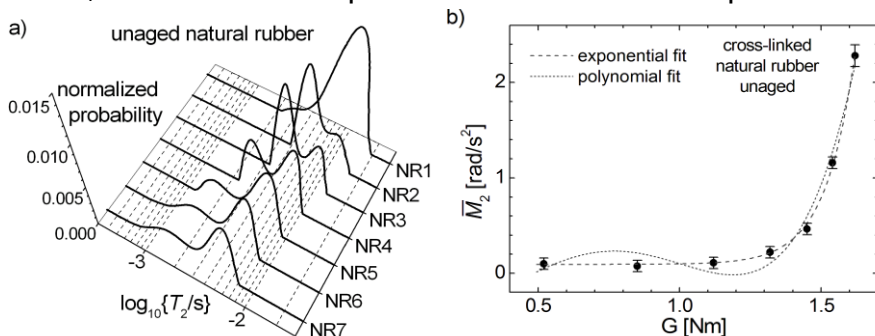


Fig. 8 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru seria de NR masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta momentului van Vleck de ordinul doi in functie de modulul de torsiune pentru seria de NR.

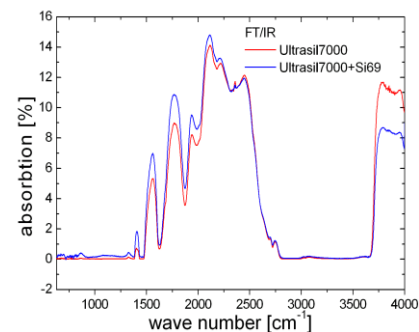


Fig. 9 Spetre FT/IR de absorbtie inregistrate pentru EPDM cu filerii de Ultrasil (rosu) si Ultrasil+Si69 (albastru) inainte de imbatranire.

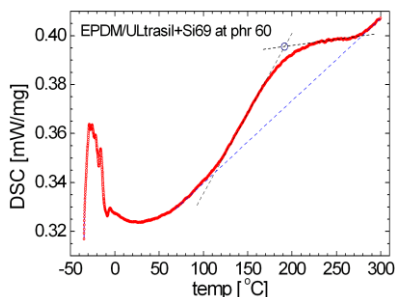


Fig. 10 Curbe de DSC pentru EPDM-ul cu filer de tip Ultrasil+Si69 obtinute in domeniul de temperatura – 35 °C ÷ 300 °C.

Au fost inregistrate curbe RMN de DQ pentru probele de cauciuc natural imbatranite artificial la diverse temperaturi. In Fig. 6a 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. 6b sunt prezentate selectiv curbele de DQ pentru NR1 imbatranite la 160 °C de la o ora la 10 ore. Imbatranirea sub efectul temperaturii prezinta caracterul bimodal care a fost observata si in cazul imbatranirii naturale (Fig. 7a). Prin analiza de tip Laplace se pot stabili corelatii intre

maximului sau deconvolutia picurilor se obtin doua componente, scurta si lunga, care pot sa fie corelate cu componentele rigide si mobile ale lanturilor polimerice. Doar comonenta scurta poate sa fie corelata cu momentul rezidual van Vleck de ordin doi,

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

care este reprezentata in Fig. 8b. 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. 9 sunt prezentate comparativ curbele FT-IR pentru probele de EPDM cu doua tipuri de fileri Ultrasil si Ultrasil+Si69 pentru phr 60. Efectele tipului de fileri se pot observa in

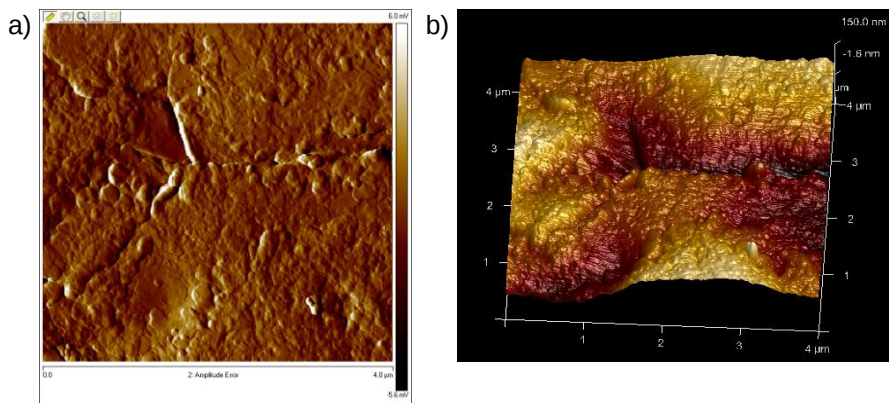


Fig. 11 Imagini AFM a suprafetei cauciucului natural NR1 a) in amplitudine si b) reprezentare 3D prin combinarea informatiilor amplitudine si faza.

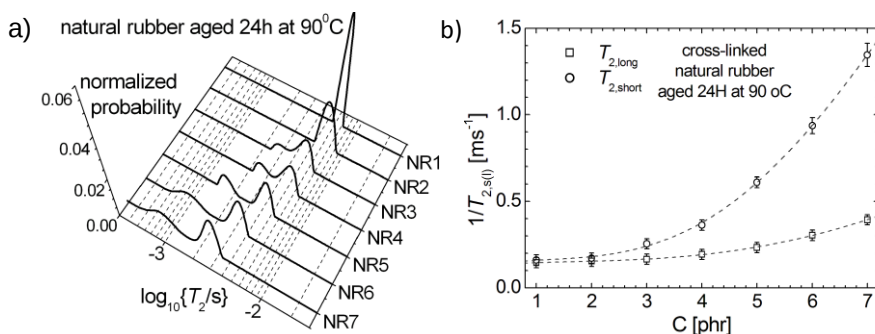


Fig. 12 a) Curbele de distributie T_2 pentru seria de NR imbatranite 24 h la 90 °C masurate cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora; b) dependenta componentelor lungi si scurte ale vitezelor de relaxare $1/T_{2,long(short)}$.

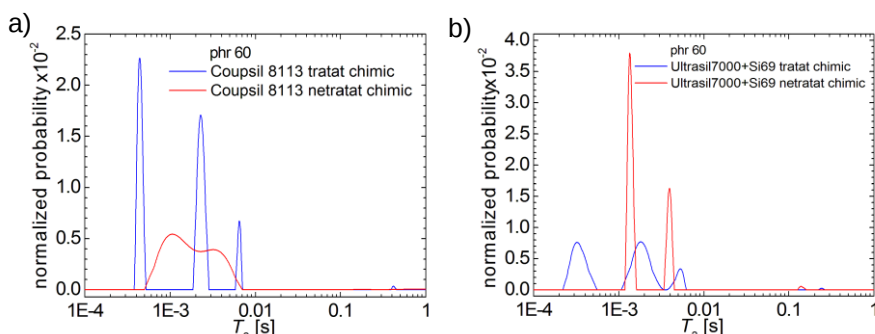


Fig. 13 Distributiile timpilor de relaxare T_2 pentru elastomerii de EPDM cu filerii a) Coupsil si b) Ultrasil+Si69, tratati chimic (albastru) si netratati chimic (rosu).

cu densitatea de crosslink-uire C (Fig. 12b). S-au studiat modificarile care apar in distributia timpilor de relaxare T_2 ale probelor de elastomeri EPDM cu fileri dupa treatmentul cu diversi agenti corozivi. Astfel, in Fig. 13 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 tratament chimic largimea liniilor scade si cu un ordin de marime (Fig. 13a) pentru EPDM/Ultrasil +Si69 efectul este invers (Fig. 13b). Efectele radiatiei UV au fost puse in evidenta prin masuratori RMN de DQ si prin inregistrarea spectrelor ATR FT-IR. In Fig. 14 sunt prezentate spectrele ATR-FT/IR masurate la suprafata unei serii de cauciucuri naturale imbaranite 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 $2800-3000$ cm^{-1} .

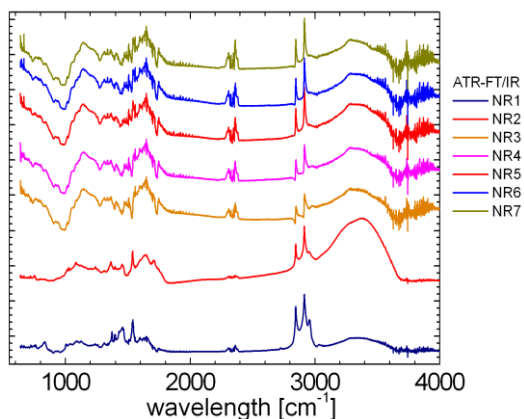


Fig. 14 Spectrele ATR-FT/IR masurate la suprafata cauciucului natural imbaranite timp de 24 h de radiatia UV in functie de densitatea de cross-linkuire (NR1-NR7).

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 inregidtrarea curbelor DSC. In Fig. 10 este prezentata o astfel de curba pentru EPDM cu Ultrasil +Si69 inregistrata cu o viteza este 10 K / min. Se observa aparitia unei deviatii in domeniul 150-250 °C. O metoda specifica pentru studiul efectelor superficiale este bazata pe microscopia de forta atomica. In Fig. 11 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.

Temperatura ridicata poate sa aiba un efect de ordonare a lanturilor polimerice. Acest efect a fost observat pentru distributia timpilor de relaxare T_2 masurata la suprafata cauciucurilor NR1-7 (Fig. 12a). Din aceste distributii se pot obtine vitezele de relaxare $1/T_2$ ale componentelor scurte si lungi care pot sa fie bine corelate

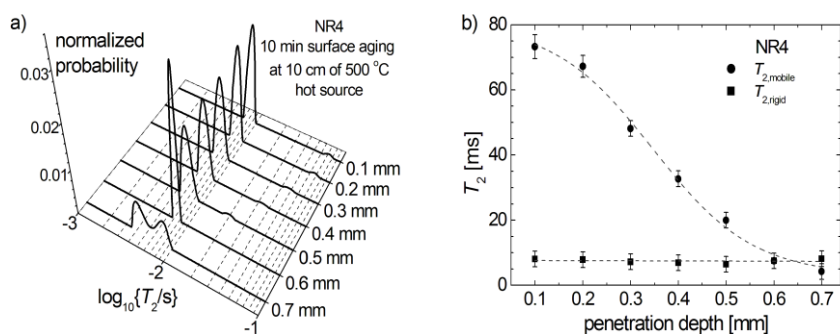


Fig. 15 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR4 masurata cu NMR-MOUSE® in functie de volumul senzitiv; b) dependenta componentelor mobila si rigida a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare.

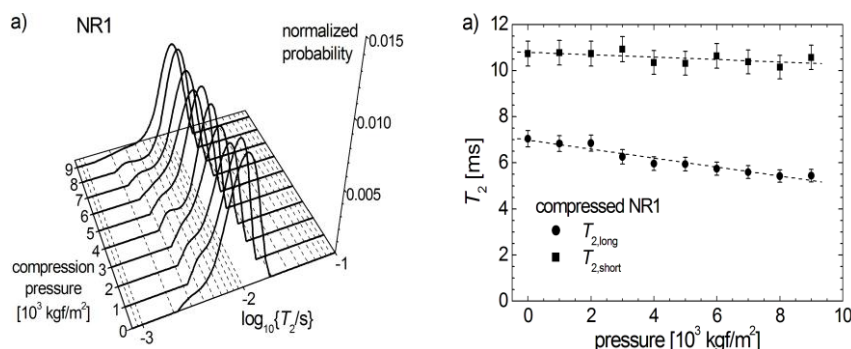


Fig. 16 a) Curbele de distributie a lui T_2 pentru NR1 masurata cu NMR-MOUSE® la suprafata acestora in functie de presiunea externa; b) dependenta componentelor lungi si scurte a lui T_2 in functie de adancimea de penetrare obtinute prin deconvolutia distributiilor din a).

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 distributia 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. 15a). Se observa doi pic-uri, unul relativ fix si unul mobil ale caror valori ale lui T_2 sunt dependente de efectul temperaturii (Fig. 15b). In acest caz distributia corespunzatoare probei neafectata 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. 16).

Diseminarea rezultatelor

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*, Int. J. Hydr. Energy, 37 (19) 14454–14462 (2012).
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/SiO₂ composite proton exchange membranes*, Chem. Phys. Lett., 554 143–149 (2012).
3. D. Demco; A.-M. Oros-Peusquens, L. Utiiu, R. Fechete, B. Blümich, N. J. Shah, *Molecular dynamics parameter maps by ¹H Hahn echo and mixed-echo phase-encoding MRI*, J. Magn. Reson. (2012) DOI: 10.1016/j.jmr.2012.11.005.
4. D. Moldovan, Metode moderne RMN pentru caracterizarea materialelor avansate, ISBN: 978-973-53-0902-2, Editura Risoprint Cluj-Napoca (2012).
5. 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).
6. 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 Noiembrie, Cluj-Napoca, CE-PhD, 421-427(2012).
7. D. Corpodean Moldovan, R. Fechete, D. E. Demco, *Characterization of the ¹H Double Quantum Fourier and Laplace Spectra of Aged Natural Rubber Samples*, Poster prezentat la Conferinta Internationala EUROMAR 2012, Dublin, Irlanda, 1-5 Iulie (2012).
8. 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).