

Raport stiintific

privind implementarea proiectului: **Relatiile structura-dinamica-proprietati si efectele imbatranirii elastomerilor nanocompoziti si membranelor de schimb protonice**
in perioada ianuarie – decembrie 2014

Obiectivele anului 2014

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

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

S-a observat un caracter non-exponential al curbelor de relaxare pentru membranele PFSA/SiO₂. Acest lucru a dus la dezvoltarea unui nou model de transformata Laplace care contine un nucleu complex constituit ca o suma de componente multi-Gaussian + multi Exponential (vezi ec. 1). In figura 1a este prezentata curba FID inregistrata pentru un continut de 10wt SiO₂ in mebrana PFSA. Pentru fitarea datelor experimentale (linia continua din Fig. 1a) s-a folosit noul algoritm de inversie Laplace. Se observa ca prin introducerea componentelor Gaussiene se obtine o excelenta aproximare a datelor experimentale. Distributiile timpilor de relaxare corespunzatori componentelor Gaussiene si exponentiale sunt prezentate in Fig. 1b.

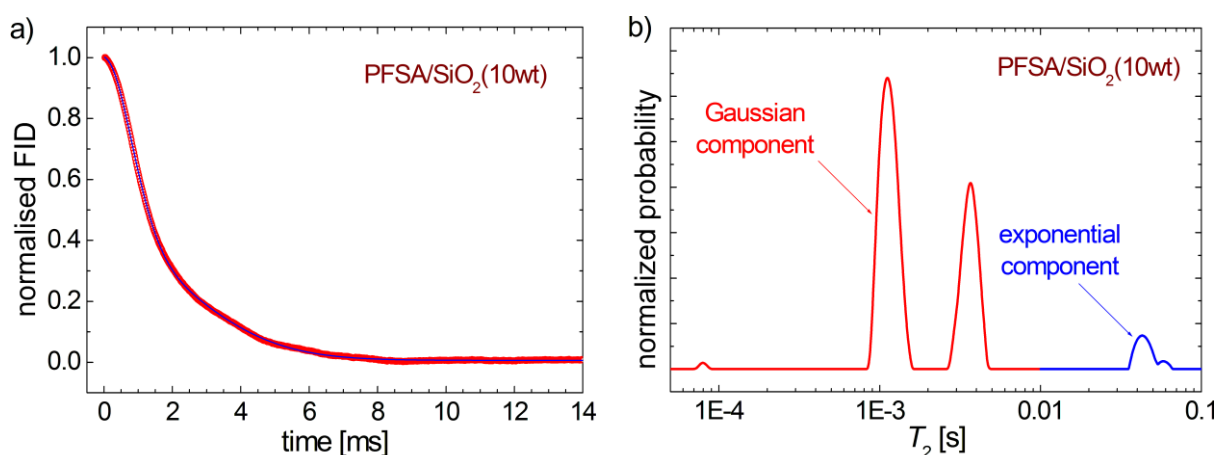
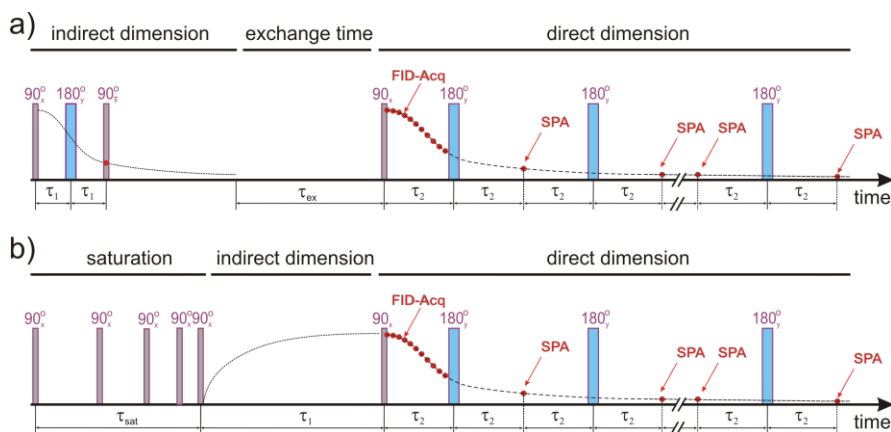


Fig. 1 a) Curba FID obtinuta pentru membrana PFSA/SiO₂ (10wt); b) Distributiile timpilor de relaxare $T_{2,Gauss}$ si $T_{2,exp}$ obtinute prin analiza curbei prezentate in Fig. 1a.

Secventa de impulsuri CPMG presupune inregistrarea stroboscopica (intre impulsuri) a raspunsului sistemului de spini cu o periodicitate legata de timpul de aparitie a ecorilor, tipic acesta este mai mare de 70 μ s si astfel se pierde caracterul Gaussian proeminent la timpi mici. Astfel s-au scris noi secvente de impulsuri RMN specifice masuratorilor mapelor de corelare 2D



T_2-T_2 si T_1-T_2 si care sa pastreze acest caracter. Secventele de impulsuri sunt prezentate in Fig. 2. Astfel in dimensiunea directa avem o achizitie complexa a semnalului ca o suma FID a componentei Gaussiene si CPMG clasic.

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

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

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

$$M(t) = \int_{T_{2,min}^{Gauss}}^{T_{2,max}^{Gauss}} f_{Gauss}(T_2^{Gauss}) \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^{Gauss}}\right)^2\right] dT_2^{Gauss} + \int_{T_{2,min}^{exp}}^{T_{2,max}^{exp}} f_{Gauss}(T_2^{exp}) \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^{exp}}\right)^2\right] dT_2^{exp} \quad (1)$$

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

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

S-au inregistrat mai multe serii de mape de schimb RMN 2D T_2-T_2 . Acestea au fost obtinute in functie de continutul de SiO_2 (0, 1, 2, 3, 5 si 10 wt) in membranele PEM (PFSA/ SiO_2) hidratate (vezi Fig. 3) si in functie de timpul de schimb (vezi Fig. 4a, 4b si 4c).

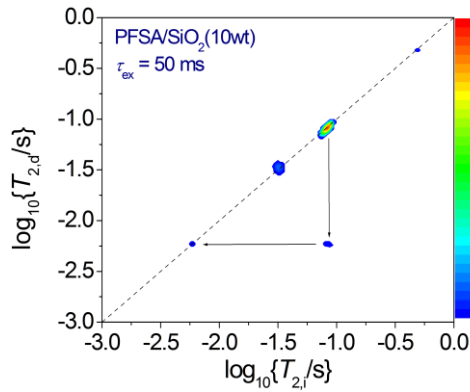


Fig. 3 Mapa de schimb 2D T_2-T_2 pentru membrana PFSA/ SiO_2 (10wt) hidratata 100 % la un timp de schimb $\tau_{ex} = 50$ ms.

astfel de mapa obtinuta pentru PFSA/ SiO_2 (10wt) pentru un timp de schimb de 50 ms.

In Fig. 4 sunt prezentate mape de schimb 2D T_2-T_2 masurate in functie de timpul de schimb. Sistemul de ecuatii diferentiale care descriu relaxarea si schimbul intre doua sisteme de spini cuplate A si B este descris de:

$$\begin{cases} \frac{dM_A}{dt} = -k_{AB}M_A + k_{BA}M_B + R_A^1(M_A^\infty - M_A) \\ \frac{dM_B}{dt} = -k_{BA}M_B + k_{AB}M_A + R_B^1(M_B^\infty - M_B) \end{cases} \quad (3)$$

unde $M_{A,B}$ sunt magnetizarile sistemului A si respectiv B, k_{AB} si k_{BA} sunt vitezele de schimb, iar $R_{A,B}^1 = 1/T_{1,A,B}$ inversii

timpilor de relaxare transversali. Din amplitudinea ariilor integrale ale pic-urilor extradiagonali:

$$M_{A \rightarrow B}(\tau_{ex}) = \frac{k_{A,B}}{\lambda_+ - \lambda_-} e^{\lambda_+ \tau_{ex}} (1 - e^{-(\lambda_+ - \lambda_-) \tau_{ex}}) \quad (4)$$

se pot calcula vitezele de schimb k_f (free to bound) si k_b (bound to free) asa cum se vede in Fig. 4d.

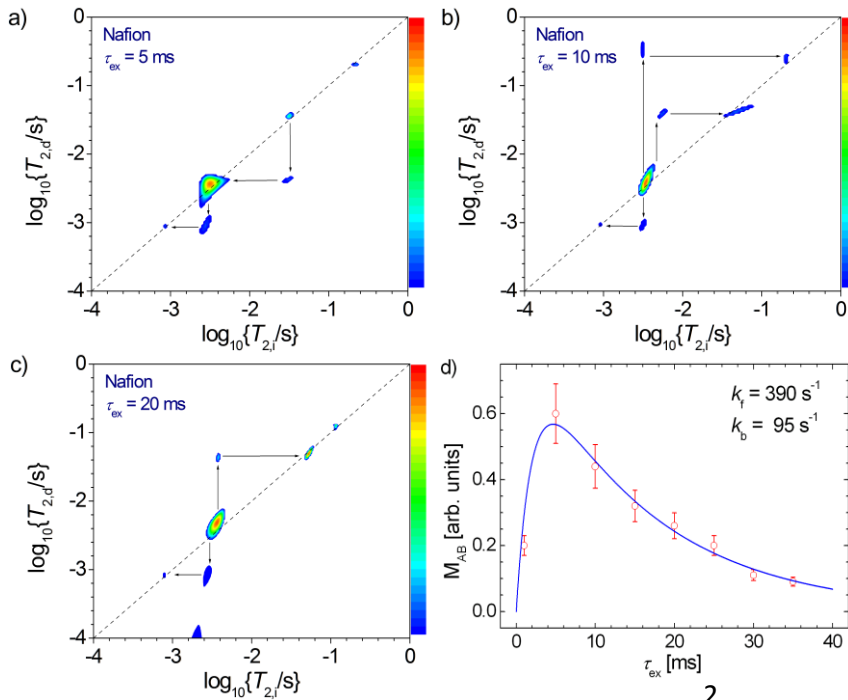


Fig. 4 Mape de schimb 2D T_2-T_2 obtinute pentru membrana Nafion 117 hidratata 100 % la un timp de schimb a) $\tau_{ex} = 5$ ms, b) $\tau_{ex} = 10$ ms si c) $\tau_{ex} = 20$ ms; d) Valorile ariilor integrale ale pic-urilor extra-diagonali si valorile vitezelor de schimb caracteristice schimbului apa libera $\leftrightarrow$ apa legata.

Corelarea mapelor de schimb T_2 - T_2 experimentale cu mapele simulate

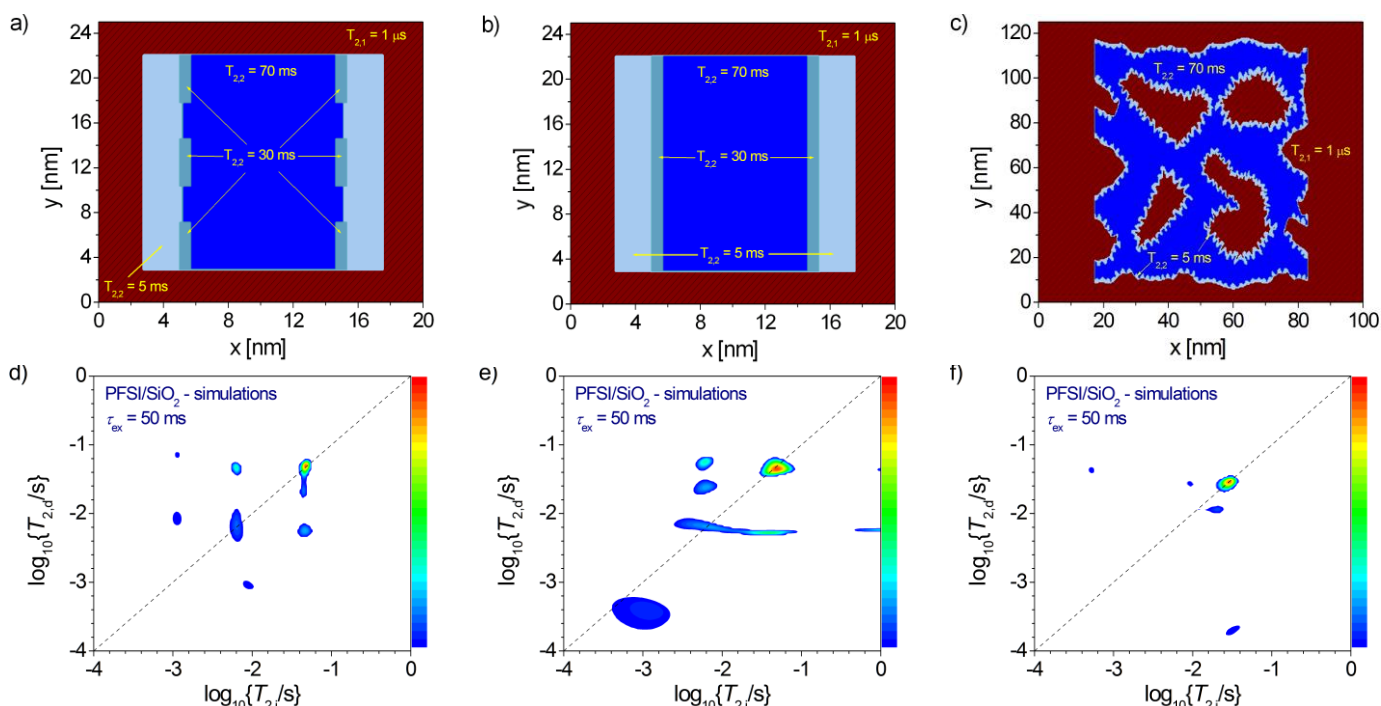


Fig. 5 Mapele de distributie T_2 pentru situatia ideala a 3 componente care comunica a) direct b) indirect si c) un caz semi-ideal. Mapele de schimb T_2 - T_2 corespunzatoare celor 3 mape sunt prezentate in fig. d) e) si f) pt $\tau_{ex} = 50$ ms.

S-au simulat prin metoda MONTE-CARLO mape ideale cu trei cpmponente care comunica direct (Fig. 5a) sau indirect (Fig. 5b) iar mapele 2D T_2 - T_2 au fost comparte cu cele masurate.

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

Masuratori de absorbtie a diferiti solventi in membranele PEM.

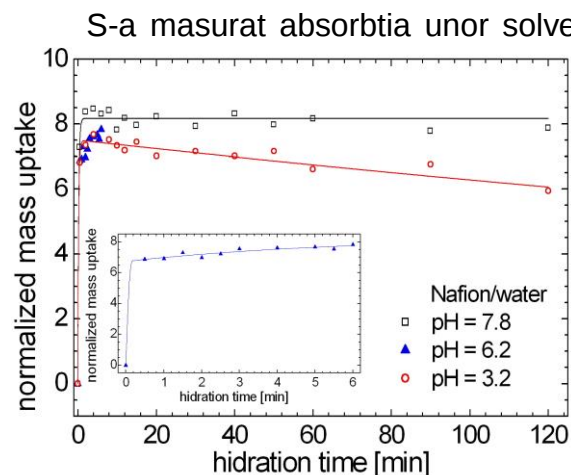


Fig. 6. Curbele de absorbtie a diversi solventi (solutii cu diferite concentratii de H_2O_2 in H_2O -distilata) in Nafion pentru valori de 3.2, 6.2 si 7.8 ale pH-ului.

S-a masurat absorbtia unor solventi cu pH diferit in membranele PEM. S-a obtinut variatii relativ mici ale curbelor de absorbtie pentru valori diferite ale pH-ului solventilor dar s-au observat doi timpi de absorbtie, din care unul foarte rapid (sub 1 minut) si care duce la o hidratarea rapida cu ~ 80 % din totalul masei de apa de hidratare absorbita. Al doilea timp de absorbtie este de ordinul sutelor de minute ceea ce inseamna ca o hidratare completa se realizeaza intr-un timp de cateva ore pana la o zi. Valorile timpilor de absorbtie sunt slab dependente de pH solventului. Un efect de degradare a lanturilor polimerice se observa (vezi curba de cadere rosie din Fig. 6) pentru solutiile cu pH mic (acide). Pentru explorarea dimensiunii canalelor in membranele PEM s-au efectuat masuratori de absorbtie a diverselor molecule sferice (toluen) si liniare. S-a aratat ca incepand cu octanul (~ 9.2 Å), solventul nu mai

patrunde in PEM.

Tabelul 1. Lista solventilor compatibili si valorile pH-ului acestora (in solutii 50 % solvent, 50 % apa distilata).

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

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

S-au masurat curbele de cadere PGSSE pentru membrane PEM cu solventi diferiti la concentratii de la 0 pana la 100 wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. In Figura 5a sunt prezentate curbele de cadere a ecourilor stimulat pentru solutiile de 20wt, 35wt, 100wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Datele au fost analizate prin transformata Laplace inversa. S-au obtinut distributii bimodale ale coeficientului de difuzie. S-a observat ca parametru macroscopic si anume pH acestor solutii poate sa fie corelat liniar cu procentului de solvent dar coeficientul de difuzie prezinta un maxim pentru o concentratie de 35wt $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ si un pH de ~ 1.78 . Comparat cu proba de PEM in care s-a absorbit apa distilata semnalul (STE) este mai intens si calitatea datelor este mai buna datorita numarului mai mare de protoni (H_2O_2) in membrana. Membrana in apa deionizata este galbena (pH = 4.18) iar in 35% H_2O_2 este transparent-incolora. Deci la suprafata au loc procese intense de oxidare (cleaning). Daca dimensiunea canalelor nu se modifica, atunci prezenta lui H_2O_2 care are masa mai mare decat H_2O face ca D sa fie mai mic (D prop. cu $1/M$). Desigur situatia este mai complexa deoarece avem si $D(\text{H}_2\text{O})$ care este mai mare plus efecte legate de prezenta apei libere si legate.

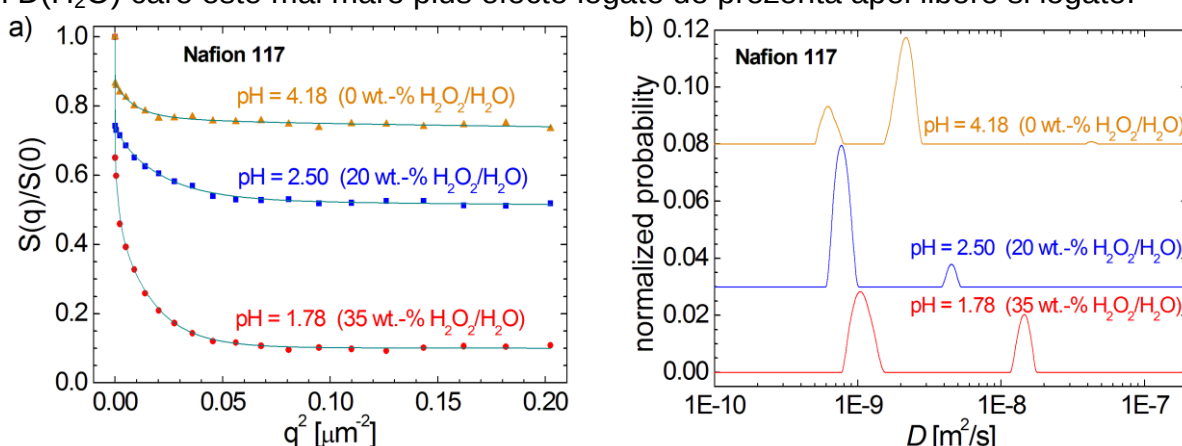


Fig. 7 a) Curbele de cadere PGSSE obtinuta pentru membrana PEM in functie de pH solutiilor absorbite de la 1.78 la 4.18; b) Distributiile coeficientilor de autodifuzie a moleculelor de H_2O_2 si H_2O obtinute prin analiza Laplace inversa a curbelor PGSSE.

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

Pentru cresterea valorii pH-ului solventilor s-au folosit solutii saline (ioni ai diferitelor saruri). S-au masurat si comparat caderile de tipul CPMG (Fig. 8a). Se observa o dependenta puternica a timpilor de relaxare de pH solutiilor. Distributiile timpilor de relaxare (Fig. 8b) se deplaseaza inspre valori mai mari odata cu cresterea valori pH-ului. Masuratori de tip CPMG si caderea ecoului Hahn s-au efectuat pentru membrane PEM expuse unor cicluri repetate (30 minute fiecare) de radiatie UV. Se observa o usoara dependenta a distributiilor timpilor de relaxare T_2 si a momentelor van

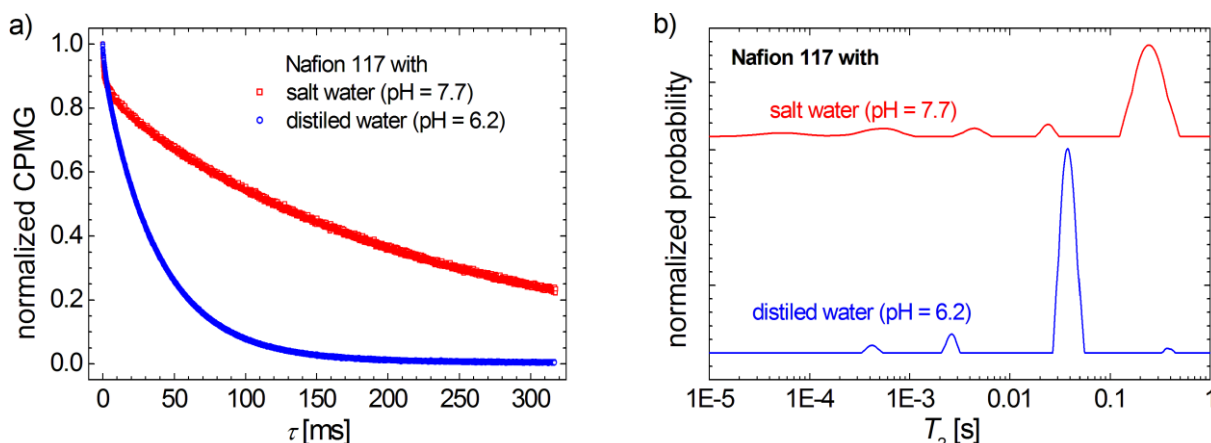


Fig. 8 a) Curbele de cadere a trenurilor de ecouri CPMG pentru membrane PEM hidratate 100 % cu apa distilata (pH = 6.9) si solutii saline (pH = 7.8) si b) Distributiile timpilor de relaxare T_2 corespunzatori.

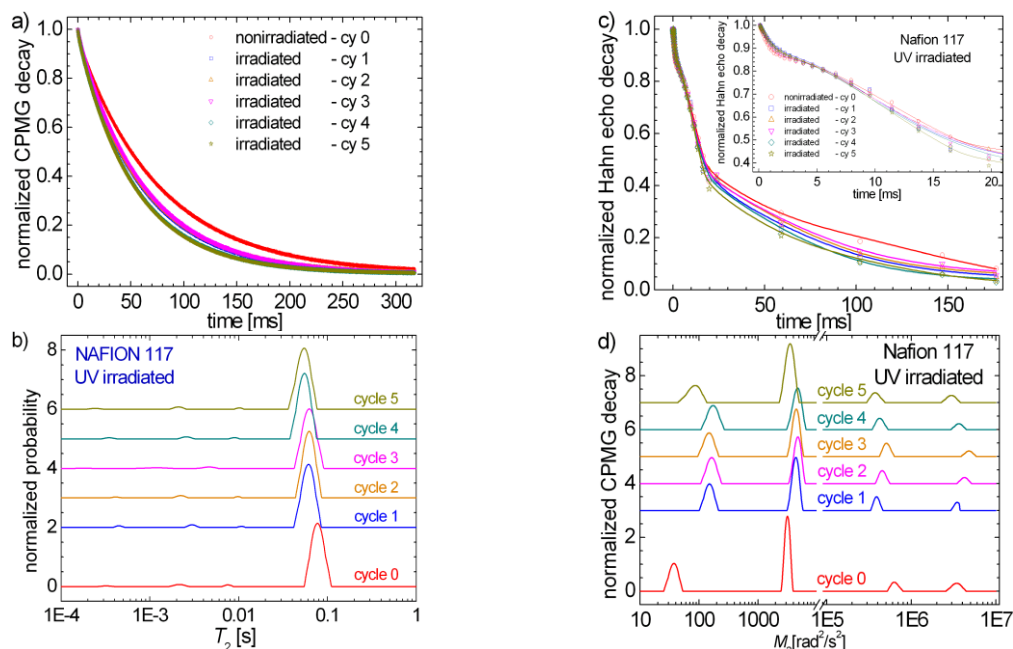


Fig. 9 Curbele de cadere a) CPMG si c) ale ecului Hahn pentru membrane PEM hidratate 100 % supuse mai multor cicluri de radiatii UV de 30 min si distributiile corespunzatoare b) T_2 si d) M_2 .

Vleck de ordin doi, M_2 in functie numarul de cicluri.

Diseminarea rezultatelor

1. R. Fechete, D. E. Demco, X. Zhu, W. Tillmann, R. Vinokur, M. Möller, Water states and dynamics in perfluorinated ionomer proton exchange membranes by 1H one- and two-dimensional NMR spectroscopy, relaxometry, and diffusometry, Chem. Phys. Lett. 597 6-15 (2014).
2. N. Cioica, R. Fechete, C. Filip, I.B. Cozar, C. Cota, E.M. Nagy, NMR and SEM Investigation of Extruded Native Corn Starch with Plasticizers (Romanian Journal of Physics, acceptat 2014).
3. Nicolae Cioica, Radu Fechete, Ramona Chelcea, Constantin Cota, Mihai Todica, Cornel V. Pop , Onuc Cozar, Water Absorption And Degradation Of Packages Based On Native Corn Starch With Plasticizers, (Studia UBB Chemica, acceptat 2014).
4. Ramona I. Chelcea, Remus S. Sipos, Radu Fechete, Dumitrita Moldovan, Ioana Sus, Zoltan Pávai and Dan E. Decmo, One-Dimensional Laplace Spectroscopy Used For The Assessment Of Pore-Size Distribution On The Ovariectomized Rats Femur, (Studia UBB Chemica, acceptat 2014).
5. E. Jumate, D. L. Manea, C. Aciu, L. Molnar, R. Fechete, Innovative Materials Made by Adding Cellulose to Cement Mortars, (trimisa la Thomson Reuters Conference Proceedings Citation Index-ScienceSM -ISI Web of Science, 2014).
6. Nicolae Cioica, Radu Fechete, Ramona Chelcea, Constantin Cota, Mihai Todica, Cornel V. Pop , Onuc Cozar, Water Absorption And Degradation Of Packages Based On Native Corn Starch With Plasticizers, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems BioNanoSpec, Cluj-Napoca, Romania, September 7-10, 2014 - Poster.
7. Ramona I. Chelcea, Remus S. Sipos, Radu Fechete, Dumitrita Moldovan, Ioana Sus, Zoltan Pávai and Dan E. Decmo, One-Dimensional Laplace Spectroscopy Used For The Assessment Of Pore-Size Distribution On The Ovariectomized Rats Femur, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems BioNanoSpec, Cluj-Napoca, Romania, September 7-10, 2014 - Poster.
8. E. Jumate, D. L. Manea, C. Aciu, L. Molnar, R. Fechete, Innovative Materials Made by Adding Cellulose to Cement Mortars, The 8th International Conference Interdisciplinary in Engineering INTER-ENG, 9-10 oct. 2014, Tg. Mures, Romania - prezentare orală.

Toate obiectivele si activitatile au fost pe deplin indeplinite.

Data
29.11.2014

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