

Raport stiintific

privind implementarea proiectului: **Relatiile structura-dinamica-proprietati si efectele imbatranirii elastomerilor nanocompoziti si membranelor de schimb protonice**
in perioada ianuarie – decembrie 2015

Obiectivele anului 2015

O6c Caracterizarea conductiei protonice in membrane electrolitice polimerice aflate in interactiune cu radiatia ultravioleta

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

Pentru studiul efectelor modificarilor structurale in urma expunerii la radiatia ultravioleta, membranele PEMs au fost iradiate cu o lampa UV cu lungimea de unda $\lambda = 253.7$ nm aflata de la o distanta de 10 cm timp de 1, 2 si 3 ore. Pentru aceste membrane la care s-a adaugat membrana de Nafion neiradiata s-a masurat spectrul de transmisie in infrarosu folosind accesoriul ATR al spectrometrului FT-IR. Spectrele sunt prezentate in figura 1. Se observa efectul clar al iradierii care este asociat cu distrugerea atat a gruparilor functionale ($\text{<CFCF}_2\text{>}$; $\text{<CF}_2\text{CF}_2\text{>}$, $\text{<OCF}_2\text{CFO>}$; $\text{<CF}_2\text{>}$; $\text{<CF}_3\text{>}$; $\text{<SO}_3^-\text{H}^+\text{>}$) (numerele de unda mari) cat si a coloanei vertebrale a polimerului ($[(\text{CFCF}_2)_m-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n]$) care duce la cresterea transmitantei (la numere de unda mici).

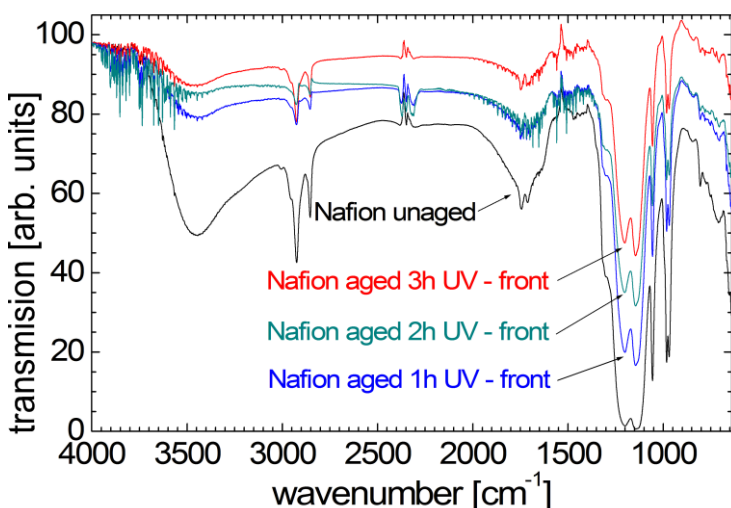


Fig. 1 Spectrele ATR FT-IR ale membranelor PEM iradiate UV pentru trei timpi de iradiere.

Efectele modificarilor structurale ale Nafionului supus la doze crescatoare de radiatie UV, se observa si din distributia timpilor de relaxare T_2 (masurate pentru ^1H din apa libera si apa legata) obtinuti din curbele de cadere a ecourilor CPMG in functie de timpul de aparitie a ecourilor (Fig. 2). S-a aratat ca inversul timpului de relaxare (masurat la maximul picului principal – Fig. 2b) creste liniar cu cresterea timpului de aparitie a ecourilor CPMG, τ (Fig. 3a). Considerand dependenta liniara, ca cea aratata in insertul din Fig. 3a, prin fitarea datelor experimentale s-a obtinut o valoare a coeficientului de auto-difuzie efectiv al apei in membrana de Nafion care scade pana la ~66% la 3 ore de iradiere UV (Fig. 3b).

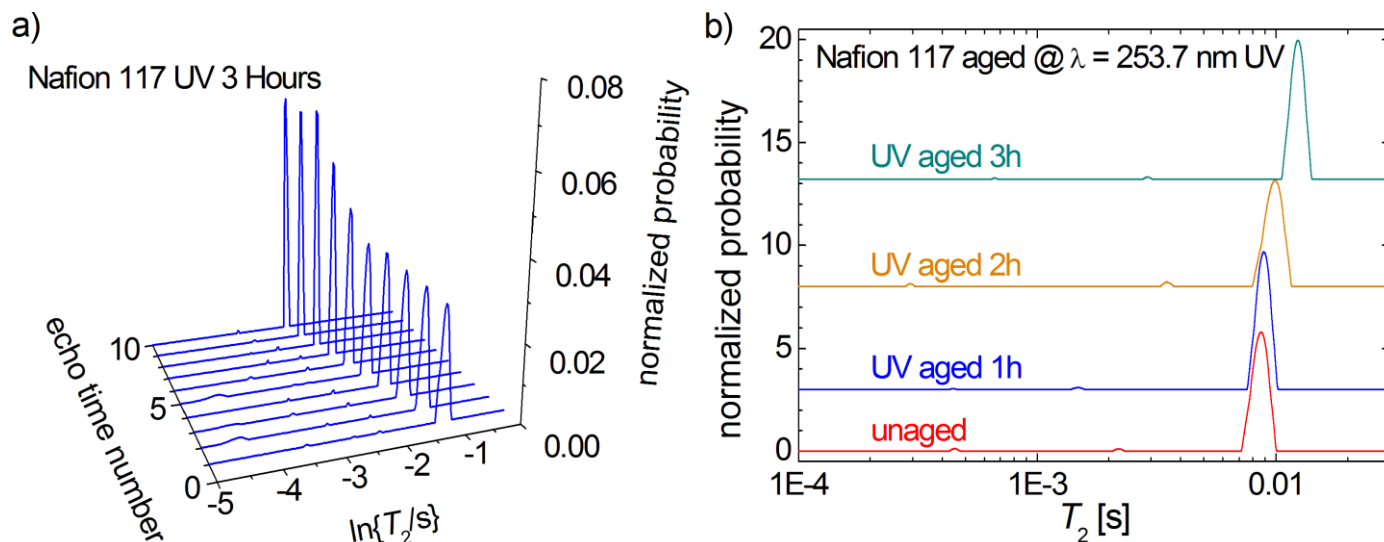


Fig. 2 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM iradiate UV a) la 3 ore, in functie de timpul de aparitie a ecoului in CPMG si b) in functie de timpul de iradiere pentru un timp de aparitie a ecoului de 1.07 ms.

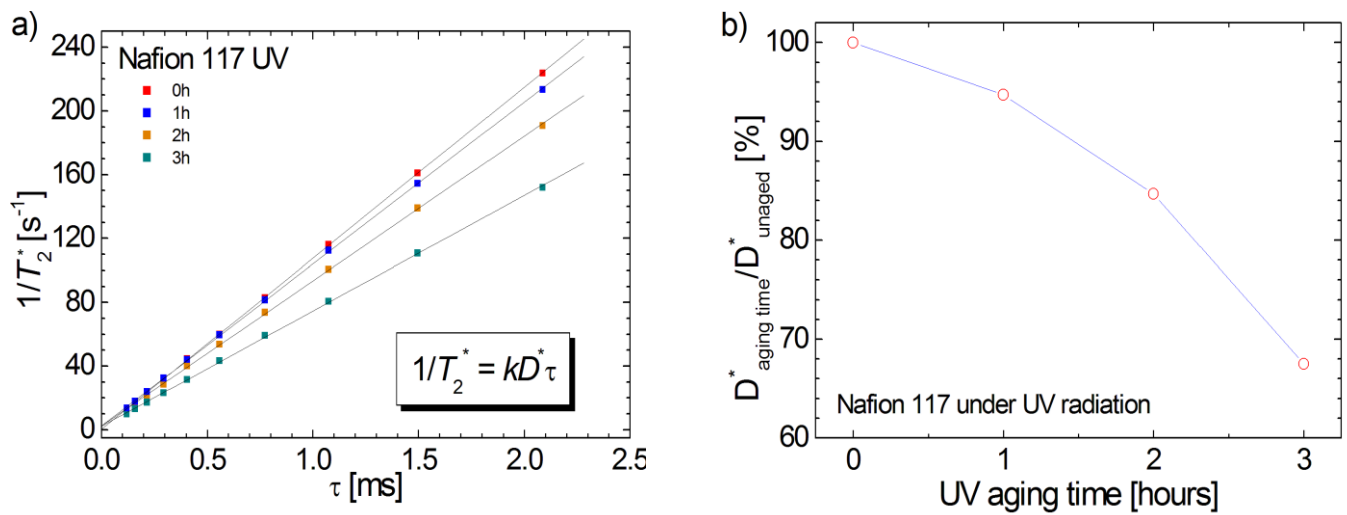


Fig. 3 a) Dependenta vitezei de relaxare $1/T_2^*$ in functie de timpul de aparitie a ecoului si legatura cu coeficientul de autodifuzie D^* ; b) Coeficientul de auto-difuzie D^* pentru membrane PEM iradiate UV raportat la D^* neiradiat al membranei neiradiate.

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

Efectul radiatiei ultraviolete asupra membranelor PEM, in particular asupra Nafionului 117, se observa foarte bine si din masuratorile AFM (microscopie de forta atomica) inainte de iradiere (figura 4) si dupa iradiere (figura 5). Imaginile au fost masurate in amplitudine (figurile de sus a) si

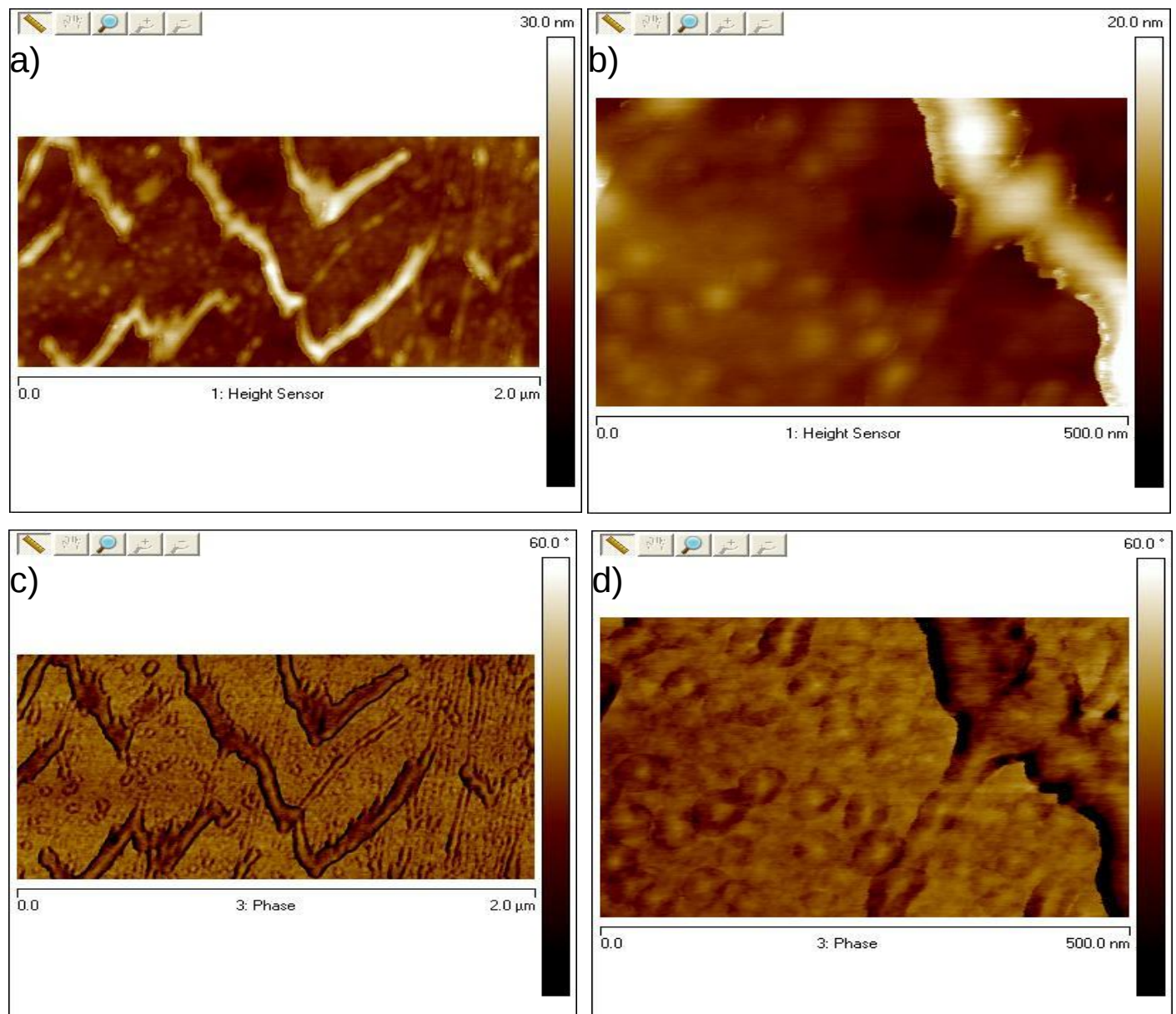


Fig. 4 Imaginile AFM ale membranelor PEM de Nafion 117 neiradiate pentru magnitudini diferite.

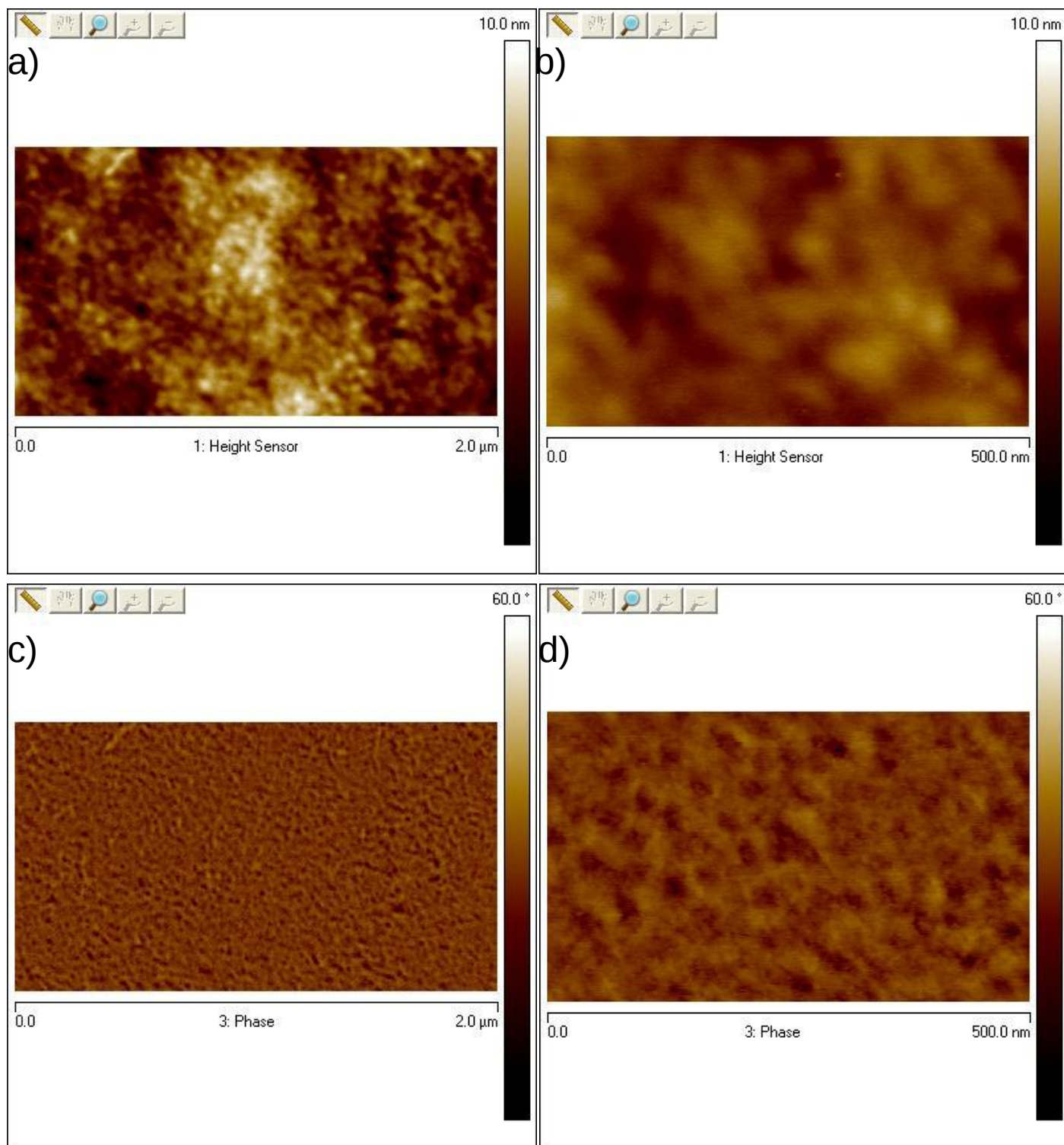


Fig. 5 Imaginile AFM ale membranelor PEM de Nafion 117 iradiate UV la magnitudini diferite .

b)) si in faza (figurile de jos c) si d)) si au fost obtinute cu rezolutii diferite de la 500 nm (stanga) pana la 2 μm (dreapta). Se observa ca imaginile AFM obtinute pentru proba neiradiata (Fig. 4) au reusit sa surprinda reseaua de canale (valorile scazute reprezentate cu culoare inchisa) care permite conductia protonica si lanturile polimerice (valori ridicate reprezentate cu culoare deschisa). Din imaginile AFM putem sa masuram grosimea lanturilor polimerice care este de ordinul a 100 nm in timp ce diametrul canalelor este variabil de la 130 nm – pana la 450 nm (masurate local in imaginile AFM); iar lungimea acestor canale poate sa depaseasca 1 μm .

Aceasta retea bine definita de canale dispare dupa iradiere UV (Fig. 5) prin distrugerea dramatica a lanturilor polimerice. Imaginile AFM in amplitudine resusesc sa surprinda doar o retea locala multistratificata de canale cu insertii de fragmte polimerice, in timp ce imaginile AFM in faza prezinta chiar o distributie cuasi-uniforma a suprafetei membranei iradiate. Doar la o rezolutie crescuta a imaginilor putem observa o structura mai mult poroasa care este foarte putin conectata. Conductia in aceste membrane este asigurata de reseaua de canale din adancime.

O7-I) Efectul deformatiilor mecanice la temperaturi inalte asupra proceselor de auto-difuzie a protonilor pentru membrane PEMs hidratate

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

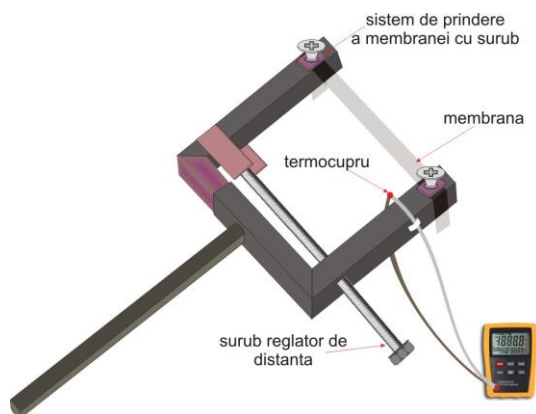


Fig. 6 Dispozitivul de alungire a membranelor PEM la temperaturi inalte.

Pentru studiul efectelor temperaturii asupra deformatiilor mecanice ale membranelor PEM s-a confectionat un mecanism de intindere a acestora prevazut cu un brat extensibil si un termocuplu asa cum se vede in figura 6. Membrana este fixata la capete si poate fi intinsa cu ajutorul surubului de distanta.

O serie de membrane de Nafion (in numar de 4) de dimensiune $15\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ au fost fixate in dispozitiv si apropiate de un cuptor reglat la temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Membranele au fost intinse in rapoarte diferite (de la $\lambda = 1.076$ la $\lambda = 1.312$) cu ajutorul surubului de distanta. Cu ajutorul termocuplului s-a masurat la toate probele, o temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apoi, pentru fiecare grad de intindere a membranei s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 in functie de timpul de aparitie a

ecourilor (Fig. 7). Parametru care este sensibil in plus si la coeficientul de difuzie al protonilor in membranele PEM. Efectele notabile pot fi observate in functie de raportul λ .

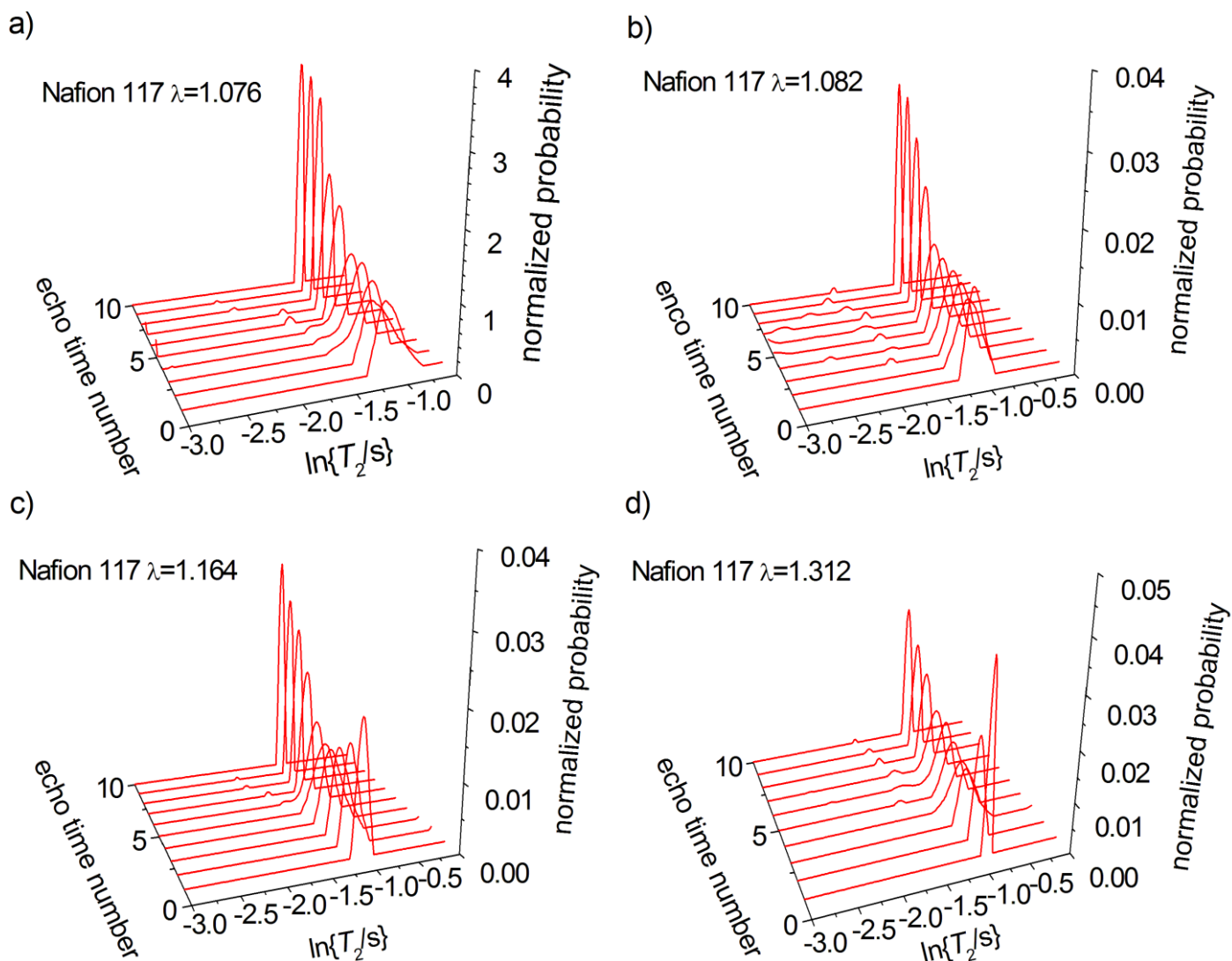


Fig. 7 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM deformat mecanic la temperatura inalta supuse la 4 valori ale raportului de intindere a) $\lambda = 1.076$, b) $\lambda = 1.082$, c) $\lambda = 1.164$ si d) $\lambda = 1.312$, masurate pentru mai multe valori ale timpului de aparitie a ecourilor CPMG.

Caracterizarea efectului deformatiilor mecanice

Pentru 4 valori ale raportului de intindere λ (lungimea membranei deformate raportata la lungimea initiala) s-au masurat distributiile timpilor de relaxare T_2 prezentate mai jos in figura 8. Efectul deformatiei membranei este clar observat in special asupra componentelor cele mai mobile caracterizate de pic-ul localizat la valori mari ale lui T_2 , care se deplaseaza inspre valori mai mari ale lui T_2 , indicand o crestere a mobilitatii sub actiunea deformatiilor mecanice, cel mai probabil datorata intinderii lanturilor moleculare.

Daca se compara efectul deformatiilor mecanice (Fig. 8) cu efectul radiatiei UV (Fig. 2b) se observa ca, structura pic-urilor distributiilor T_2 este aceeaasi doar ca intinderea mecanica duce la o heterogenitate si o mobilitate mai mare (valori ale lui T_2 de 10 ori mai mari) a lanturilor polimerice in timp ce radiatia UV duce la ruperea legaturilor chimice si lanturi mai mici.

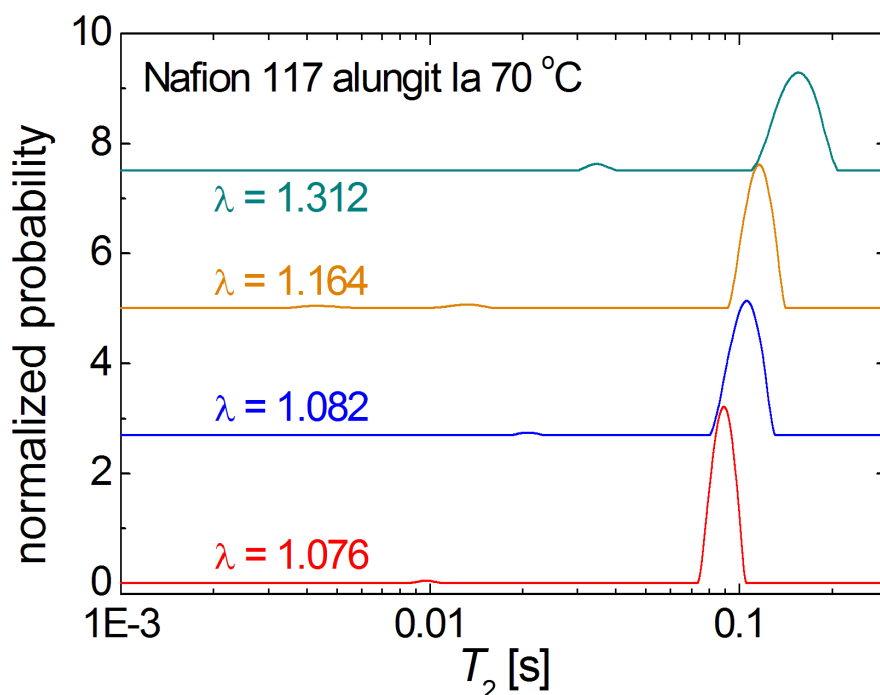


Fig. 8 Distributiile timpilor de relaxare pentru membrane PEM supuse intinderilor la temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru 4 valori ale raportului de intindere λ . Timpul de aparitie a ecoului a fost de 1.07 ms.

Diseminarea rezultatelor

1. R. Șipoș, R. Fechete, R. I. Chelcea, D. Moldovan, Z. Pap, Z. Pávai, D. E. Demco, Ovariectomized rats' femur treated with fibrates and statins. Assessment of pore-size distribution by ^1H -NMR relaxometry, Rom. J. Morphol. Embryol., 56, 743-752 (2015).
2. E. Jumate, Cercetari privind optimizarea compozitiei mortarelor pe baza de ciment si polimeri, Editura U.T. Press, Cluj-Napoca, (2015), ISBN 978-606-737-059-1.
3. S. Singh, D. E. Demco, K. Rahimi, R. Fechete, J. C. Rodriguez-Cabello, M. Möller Coacervation of elastin-like recombinamer microgels, Macromolecular Rapid Communications, DOI: 10.1002/marc.201500457, online octombrie, (2015).
4. D. M. Andreș, D. L. Manea, R. Fechete, E. Jumate, Green plastering mortars based on clay and wheat straw, acceptat Procedia Technology 00 (2016) 000–000.
5. D. M. Andreș, D. L. Manea, R. Fechete, E. Jumate, Clay mortar performance improvement by modifying the physical characteristics of wheat straw, acceptat Procedia Technology 00 (2016) 000–000.
6. E. Jumate, D. Moldovan, D. L. Manea, D. E. Demco and R. Fechete, The effects of Walocel polymer and limestone fillers in Portland cement based mortars (trimis la Construction & Building Materials - 2015).
7. C. Coța, N.Cioica, C. Filip, R. Fechete, M. Todica, E.M. Nagy and O.Cozar, Spectroscopic Investigation of the Constituent Components Effect on the Biodegradable Package Characteristics, Poster, PIM International Conference, Cluj-Napoca, 23-25 Septembrie (2015).

Toate obiectivele si activitatile au fost pe deplin indeplinite.

Data
29.11.2015

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