

## Rezumat

In teza de Abilitare intitulata *Materiale nanocompozite si biomateriale caracterizate prin tehnice moderne de RMN* prezint in sapte capitole studii de RMN pentru diferite clase de materiale nanocompozite de tipul cauciucului EPDM, cauciucul natural vulcanizat, cauciucul PDMS grefat, membrane de schimb protonic (PEMs) cu aplicatii in celulele de combustie, medii instabile si poroase precum si biomateriale ca tendonul lui Ahile ovin si fibrele de cheratina- $\alpha$  din par uman si lana. In a doua parte prezint rezultatele mele stiintifice si academice precum si cateve din directiile de cercetare viitoare unde arat cum cercetarile acuale pot sa fie extinse la alte tipuri de materiale ca, creierului uman, sisteme de tip microgeluri precum si la alte tipuri de biomateriale.

In capitolul 1 sunt studiatii elastomerii EPDM din punctul de vedere al RMN-ului precum si al proprietatilor mecanice. Pentru aceasta s-a ales un domeniu larg de fileri de tipul carbonului negru sau bazati pe siliciu si carbonat de calciu. Neomogenitatile acestora au fost caracterizate prin timpii de relaxare transversal  $T_2$ , longitudinal  $T_1$  si longitudinal in sistemul de referinta rotitor  $T_{1\rho}$ . Datele au fost analizate folosind un algoritm de inversie Lapalce. Un alt tip de masuratori au fost bazate pe caderile ecoului Hahn cu un filtru dipolar. Acestea au dus la masurarea distributiilor timpului de corelare si ale momentului secund rezidual  $\tilde{M}_2$ . Pentru inceput, din fitarea curbelor ecoului Hahn, au fost obtinute valorile medii ale momentelor secunde residuale si ale timpilor de corelatie. Dupa aceea, pentru timpii de corelatie s-a presupus o distributie de tipul log-Gauss. In final, s-au determinat distributiile lui  $\tilde{M}_2$  presupunandu-se o valoare medie pentru timpii de corelatie. Legatura cu proprietatile mecanice a fost obtinuta prin efectul Payne care a fost folosit pentru a se obtine distributiile cu caracter slab, mediu si puternica al interactiunilor filer-filer.

In capitolul 2 este descris senzorul unilateral NMR-MOUSE cu bobina fluture care opereaza in campuri magnetice neomogene. In prima parte, senzorul NMR-MOUSE<sup>®</sup> este caracterizat numeric si sunt simulate volumul selectiv si proprietatea de selectie planara. Dupa aceea sunt prezentate curbele experimentale CPMG pentru o serie de probe de cauciuc

natural pentru care s-a determinat vitezele de relaxare efective,  $1/T_{2,\text{scurt}}$  și  $1/T_{2,\text{lung}}$ . Dinamica rețelelor polimerice *moi* a fost analizată în termeni de funcții multi-exponențiale. A fost simulat numeric efectul raportului  $T_1/T_2$  asupra curbelor CPMG măsurate în câmpuri neomogene în funcție de raportul  $T_1/T_2$  obținându-se un factor de corecție  $T_2/T_{2,\text{eff}}$ . În final sunt obținute mapele de corelare 2D  $T_1$ - $T_2$  corectate. În ultima parte sunt caracterizate spectrele de DQ Fourier și de tipul Laplace pentru seria de probe NR îmbătrânite natural. Curbele de DQ pentru probele îmbătrânite natural prezintă un caracter bimodal. Spectrul Fourier al curbelor de două cuante a putut fi obținut numai după aplicarea unei proceduri de corecție și a fost descris ca o distribuție a cuplajelor reziduale dipolare pentru care s-au calculat momentele  $\overline{M}_2$  și  $\overline{M}_4$ . Spectrele de tipul Laplace, cu rezoluție crescută au fost utilizate pentru a se discuta efectul îmbătrânirii naturale timp de șase ani a cauciucului NR vulcanizat.

În capitolul 3 s-a investigat neomogenitatea dinamicii segmentelor polimerice pentru PDMS-ul grefat pe siliciu folosind RMN de difuzie de spin. S-a aplicat un filtru dipolar de două cuante pentru selectarea regiunilor rigide de interfață. Ecuațiile difuziei de spin 1D au fost rezolvate numeric pentru o dependență spațială a difuzivității de spin  $D(x)$  a lanțurilor mobile de PDMS. Gradul de neomogenitate a fost cuantificat prin parametrii funcțiilor de distribuție ale difuzibilității de tip Gaussian și exponențial. Dimensiunile domeniilor rigide și mobile au fost corelate cu lungimea lanțurilor PDMS, temperatură și cuplajele reziduale dipolare ale protonului.

În capitolul 4 sunt introduse și discutate câteva aspecte legate de membranele de schimb ale protonilor cu aplicații la celulele de combustie. În acest sens, pentru a descrie transportul apei în materialele nanocompozite PFSA/SiO<sub>2</sub> s-a aplicat un model al difuziei în prezența schimbului bazat pe presupunerea existenței a două *rezervoare* de apă. S-a măsurat difuzibilitatea în filme dealungul planului și perpendicular pe planul filmului. Anizotropia orientării canalelor din PFSA a fost determinată în funcție de conținutul de nanofileri. Astfel, s-a stabilit că distribuția deplasărilor de tip Gauss a difuzibilității apei în membranele PFSA pentru concentrații mici de siliciu este independentă de direcția gradientilor.

În capitolul 5 sunt prezentate o serie de experimente RMN 2D  $T_2$ - $T_2$  de schimb molecular. Mapele 2D din domeniul timp au fost analizate folosind un algoritm de inversie Laplace bidimensională. Sunt prezentate și discutate mape RMN de corelație 2D pentru bule de aer în apă și spuma coloidală, petrol și apă în nisip, precum și schimbul molecular care

apare la interfata spuma-lichid si lichid-vapori saturati de cloroform. In mai multe cazuri s-au identificat procese de schimb molecular uni- si bi-directionale. In partea a doua au fost studiate numeric prin simulari Monte-Carlo efectele proceselor de schimb molecular asupra mapelor 2D  $T_2$ - $T_2$ . Astfel simulari sistematice au fost efectuate in functie de diversi parametri, cum ar fi coeficientul de difuzie meoleculara, timpul de stocare  $\tau_{store}$  precum si raportul  $T_1/\tau_{store}$ . S-a studiat de asemenea si influenta conectivitatii porilor, a interfetelor acestora precum si geometria porilor.

In capitolul 6 s-a studiat problema difuziei apei libere in tendonul lui Ahile ovin. In acest scop a fost masurata dependenta coeficientului de auto-difuzie de unghiul azimutal folosind secventa de impulsuri PGSE combinata cu achizitia de tip CPMG. Tensorul de difuzie astfel obtinut evidentiaza doua procese de difuzie, unul rapid si unul lent. Pentru evaluarea coeficientilor de difuzie care caracterizeaza moleculele de apa din porii care inconjoara fibrilele de colagen s-a folosit un model care descrie amplitudinea ecoului stimulat codata atat de difuzia apei cat si de transferul de magnetizare. S-a considerat o functie de distributie a orientarii porilor care urmeaza orientarea fibrilelor de colagen. Din valorile principale ale tensorului de difuzie a apei s-au estimat rapoartele medii ale geometriei porilor.

In capitolul 7 s-a investigat cheratina- $\alpha$  tare din lana si par uman. In particular accentul a fost pus pe i) denaturarea termica a cheratinei din lana, investigata prin masuratori RMN a  $^1H$  de difuzie de spin si ii) efectul hidratarii cheratinei- $\alpha$  tari din parul uman caucazian investigat prin RMN a starii solide. Din spectrele RMN de linie larga au fost obtinute fazele rigida, semi-rigida si amorfa. Modificarile compozitiei de faza au fost asociate cu procesele de denaturare. Marimile domeniilor morfologice au fost masurate prin RMN folosind difuzia de spin. Pentru a avea cea mai buna descriere a datelor de difuzie de spin s-au comparat morfologiile cilindrice 2D patratice cu cele cilindrice. S-a dezvoltat un model calitativ care sa descrie procesele de denaturare ale proteinei de cheratina. Pentru a se obtine dimensiunea domeniilor din fibrile de par caucazian hidratate s-au implementat experimente de difuzie de spin RMN folosind un filtru de doua cuante. Pentru aceasta solutiile ecuatiilor difuziei de spin pentru morfologia cilindrica, considerate in aproximatia initiala, au fost combinate cu intensitatea semnalului la cvasi-echilibru. S-a dezvoltat un model care descrie calitativ interactiunea proteinelor de cheratina cu apa.