

Metode moderne RMN pentru caracterizarea materialelor avansate

Rezumat

Teza de doctorat

Doctorand: Dumitrița Moldovan
Coordonator Științific: Prof. Dr. Dan Eugen Demco

Cuvinte cheie

EPDM, elastomeri, fileri, efect Payne, cauciuc natural cross-link-uit, biopolimeri orientati, cheratina- α , 1H RMN, sevante de impulsuri 1D si 2D, CPMG, Ecou Hahn, curbe de doua cuante, DQ, curbe de recuperare dupa satratie, spin-lock, timp de relaxare transversal, timp de relaxare longitudinal, timp de corelare, moment rezidual van Vleck de ordinul doi, procese de schimb molecular, procese de schimb de magnetizare, timp de stocare, timp de schimb, distributia parametrilor RMN, Monte-Carlo, transformata Laplace, transformata Fourier, Hamiltonianul rezidual dipolar, cuplaje reziduale dipolare.

Cuprins

Capitol 1. Introducere

Capitol 2. Conceptul RMN

- 2.1 Bazele RMN
- 2.2 Fenomene de relaxare in polimeri
- 2.3 Transformata Laplace inversa

Capitol 3. Caracterizarea polimerilor nanocompoziti

- 3.1 Clasificarea materialelor polimerice
- 3.2 Mecanisme care pot duce la neomogenitatea dinamicii lanturilor polimerice
- 3.3 Proprietatile filerilor utilizati
- 3.4 Caracterul vasco-elastic al elastomerilor ranforsati evidentiat prin efectul Payne
- 3.5 Cauciucul natural cross-linkuit
- 3.6 Biopolimeri orientati – cheratina α .

Capitol 4. Neomogenitatile dinamicii lanturilor polimerice evidențiate prin distributia timpilor de relaxare

- 4.1 Relaxarea transversala
 - 4.1.1 Curbele de cadere CPMG
 - 4.1.2 Distributia timpilor de relaxare transversali T_2
 - 4.1.3 Efectul filerilor asupra distributiilor de T_2
 - 4.1.4 Neomogenitatile dinamicii retelei polimerice de EPDM evidențiate din largimea distributiilor
- 4.2 Relaxarea longitudinala
 - 4.2.1 Curbele de recuperare a magnetizarii dupa saturatie
 - 4.2.2 Interpretarea distributiilor timpilor de relaxare longitudinali T_1 pentru EPDM ranforsat
 - 4.2.3 Efectul filerilor asupra distributiilor de T_1
- 4.3 Relaxarea longitudinala in sistemul de referinta rotitor
 - 4.3.1 Curbele de cadere dupa conservarea magnetizarii prin spin-lock
 - 4.3.2 Distributia timpilor de relaxare longitudinali in sistemul de referinta rotitor $T_{1\rho}$
 - 4.3.3 Efectul filerilor asupra distributiilor de $T_{1\rho}$

Capitol 5. Neomogenitatile dinamicii moleculare evidențiate prin distributia momentelor reziduale de ordinul doi M_2 si a timpilor de corelare τ_c

- 5.1 Metodica experimentală
- 5.2 Hamiltonianul rezidual dipolar
- 5.3 Caderea ecoului Hahn
- 5.4 Contributia segmentelor mobile ale lanturilor polimerice la caderea ecoului Hahn
- 5.5 Aproximarea momentului rezidual de ordin doi mediu al ^1H si a timpului de corelare
- 5.6 Distributia timpului de corelare a ^1H
- 5.7 Distributia momentului rezidual de ordin doi a ^1H

Capitol 6. Experimentele RMN de mai multe cuante utilizate in caracterizarea elastomerilor

- 6.1 Caracterizarea efectului de imbatranire a cauciucului natural utilizand spectrul Fourier a curbelor de doua cuante ale ^1H
 - 6.1.1 Metodica experimentală
 - 6.1.2 Evidențierea efectelor de imbatranire în curbele de două cuante
 - 6.1.3 Caracterizarea curbelor de DQ prin aproximativă momentelor van Vleck multi-spin
 - 6.1.4 Spectrul Fourier în aproximativă perechi de spini $-\frac{1}{2}$
 - 6.1.5 Spectrul Fourier în aproximativă a trei spini $-\frac{1}{2}$
 - 6.1.6 Spectrul Fourier în aproximativă gruparilor CH_2 și CH_3 izolate
 - 6.1.7 Distribuția cuplajelor reziduale dipolare și vectorului cap-la-cap
 - 6.1.8 Caracterizarea spectrului Fourier de două cuante
 - 6.1.9 Efectul gradului de cross-linkuire
- 6.2 Caracterizarea neomogenităților EPDM-ului ranforsat prin masuratori de DQ
 - 6.2.1 Curbele de DQ în funcție de tipul și de concentrația filerilor
 - 6.2.2 Efectele interacțiuni filer-polimer asupra dinamicii lanturilor polimerice

Capitol 7. Morfologia polimerilor si biopolimerilor nanocompoziti evidentiata din masuratori de difuzie de spin

- 7.1 Esenta experimentului de difuzie de spin
- 7.2 Difuzia de spin pentru probele de EPDM ranforsat
- 7.3 Morfologia și dinamica lanturilor marginale în fibrile de cheratină α hidratată
 - 7.3.1 Compozitia fazelor cheratinei- α
 - 7.3.2 Curbele de cadere a difuziei de spin în aproximativă unei morfologii cilindrice
 - 7.3.3 Dimensiunea relativă a domeniilor rigide

Capitol 8. Metode moderne RMN pentru evidențierea proceselor de schimb

- 8.1 Tehnica experimentală de obținere a mapelor de corelație T_2-T_2
- 8.2 Descrierea și interpretarea mapelor de corelație 2D T_2-T_2
- 8.3 Procese de schimb molecular ultra-rapide
- 8.4 Simularea Monte-Carlo
 - 8.4.1 Descrierea programului de simulare
 - 8.4.2 Interpretarea mapele de corelare T_2-T_2 în prezența schimbului molecular
 - 8.4.3 Efectul timpului de relaxare longitudinal T_1
 - 8.4.4 Efectul geometriei, conectivitatii și a dimensiunii porilor
- 8.5 Procese de schimb de magnetizare evidențiate în elastomeri
 - 8.5.1 Mape de schimb bidimensionale T_2-T_2 specifice cauciucului natural
 - 8.5.2 Determinarea timpului de schimb
 - 8.5.3 Mape de schimb bidimensionale T_2-T_2 specifice EPDM-ului cu fileri

Capitol 9. Concluzii**Capitol 10. Anexe****Capitol 11. Lista de lucrari si multumiri**

Introducere

Rezonanta Magnetica Nucleara este una din metodele spectroscopice cel mai frecvent utilizata in chimie, folosita pentru determinarea structurii si dinamicii moleculelor de la cele simple la cele complexe. In aceasta metoda are loc o aranjare a niveelor de energie prin aplicarea unui camp magnetic care conduce la o separare energetica corespunzatoare frecventei unui camp electromagnetic si se observa o absorbtie puternica. Rezonanta magnetica este un fenomen care se intalneste in sistemele care poseda atat momente magnetice cat si momente unghiulare. In aceste experiente suntem capabili sa selectam din susceptibilitatea magnetica totala, contributii de interes particular, care pot sa fie de o rezolutie relativ slaba. In acest fel se pot obtine informatii despre procese care au loc la nivel atomic.

Scopul acestei teze este dezvoltarea de noi metode de rezonanta magnetica nucleara pentru studierea materialelor avansate. Din categoria materialelor avansate, pentru acest studiu s-au ales trei tipuri de materiale diferite: cauciucul natural cu diferite grade de vulcanizare, elastomeri nano-compoziti cu fileri si cheratina- α din categoria biopolimeri. Proprietatiile acestor materiale sunt deschise pe larg in capitolul trei. Ca o parte de noutate s-a introdus pentru prima data caracterizarea efectului Payne specific EPDM cu fileri, un material cu proprietati vasco-elastice, datele fiind prelucrate cu ajutorul transformatiei Laplace inversa.

In capitolele patru si cinci neomogenitatatile elastomerilor ranforsati cu diferite tipuri de fileri au fost evidențiate prin distributii ale timpilor de relaxare, T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$, momentelor reziduale van Vleck de ordinul doi M_2 si a timpilor de corelare τ_c . Aceste distributii au fost masurate prin diferite metode RMN in functie de parametrii specifici. Interpretarea datelor experimentale si caracterizarea proprietatiilor elastomerilor nano-compoziti s-a facut cu ajutorul unui algoritm de calcul bazat pe transformata Laplace inversa, fiind un alt punct de noutate.

In capitolul sase s-au utilizat experimentele RMN de mai multe cuante pentru a caracteriza efectul de imbatranire a cauciucului natural si a caracteriza neomogenitatea elastomerilor ranforsati. Efectele de imbatranire au fost observate in curbele de doua cuante prin aparitia doi pic-uri interpretati ca distributii bimodale a cuplajelor reziduale dipolare ale protonilor din lanturile polimerice. Pentru prima data analiza unor astfel de curbe masurate experimental din semnalul de doua cuante, s-a efectuat cu ajutorul transformatiei Fourier.

Curbele de crestere de doua cuante si curbele de scadere au fost inregistrate pe durata a mai multor ani pentru o serie de probe de cauciuc natural cu diferite densitati de cross-link.

In capitoul sapte s-a discutat esenta experimentului de difuzie de spini si s-au efectuat experimente de difuzie de spin pentru a intelege morfologia elastomerilor ranforsati si a fibrilelor de cheratina α hidratata. Aceste experimente de difuzie de spin presupun observarea efectelor de difuzie care afecteaza parametrii de transport ai spinilor nucleari. Pentru prima data s-a folosit transformata Laplace inversa cu nucelul complex, Abragamian si exponential, pentru identificarea diferitelor faze in elastomerii de EPDM ranforsati cu fileri.

Ultimul capitol prezinta procese de schimb molecular ultra-rapide insuficient interpretate pana acum in literatura de specialitate. Pentru a intelege si interpreta mapele de corelare T_2-T_2 in prezena schimbului molecular s-a creat un program de simulare Monte-Carlo care este descris in acest capitol. In ultima parte s-au inregistrat pentru prima data procese de schimb de magnetizare pentru probe de cauciuc natural vulcanizati si elastomeri ranforsati cu fileri.

Ideile si discutiile din aceasta teza de doctorat s-au finalizat cu cinci articole publicate in reviste internationale de specialitate cotate ISI si cu alte trei in pregatire, de asemenea cu participari la conferinte internationale. Teza dezvolta o tema cu iz acutual si modern ramanand deschisa pentru a se continua cercetarile pe acest domeniu si dupa finalizarea acestei lucrari.

Rezultate experimentale din cadrul tezei

Capitol 3 Caracterizarea polimerilor nanocompoziti

3.3 Proprietatiile filerilor utilizati

EPDM-ul (ethylene-propylene-diene terpolymers) si compusi inruditi cu acestea sunt cei mai populari printre elastomeri. Astfel, la aceeasi concentratie de fileri, diferentele din proprietatile produsului sunt dominate de catre interactiunea specifica filer-filer si de interactiunea dintre suprafata filerilor si lanturile polimerice. Unul din cei mai utilizat nano-fileri este filerul de *carbon negru* (CB). Un alt tip de filer cu efecte de ranforsare spectaculoase este acela bazat pe siliciu. A treia clasa de fileri este aceea bazata pe *carbonat de calciu* [1-13].

Tabel 3.1 Caracteristicile filerilor de *carbon-negru*. STSA reprezinta grosimea statistica a ariei de suprafata, BET indica metoda de absorbtie de azot, si CTAB este metoda de absorbtie a bromurei de acetil-trimetil-amoniu. Pragul de percolare a fost masurat prin metoda rezistentei electrice.

Tipul de Filler	Dimensiunea medie a particulei [nm]	Aria suprafetei [m ² /g]			Pragul de Percolare [phr]
		STSA	BET	CTAB	
N121	28	115	118	117	20 ÷ 40
Ecorax® 1720	47	115	123	116	20 ÷ 40
N683	73	34	36	40	60 ÷ 70
N990	254	7.1	7.8	8.3	> 70

3.4 Caracterul vasco-elastic al elastomerilor ranforsati evideniat prin efectul Payne

Cunoasterea topologiei locale este extrem de relevanta pentru a intelege proprietatiile rehologiei a elastomerilor. Interactiunile de tip filer-matrice polimérica exprima natura formatiunilor lantului polimeric, jucand un rol important in procesul de aglomerare a filerilor. O data ce fileri sunt fortati sa se amestecce cu matricea polimérica are loc o mare aglomerare, de multe ori ducand la efectul de intarire a polimerului dar si la aparitia efectului Payne. Elastomerii cu fileri nu mai prezinta o dependenta liniara dar apare un efect de histereza. Astfel ca, scaderea modulul de torsiune G' cu cresterea amplitudinii de torsiune γ_0 , se numeste efectul Payne. Odata cu cresterea amplitudinii de torsiune γ_0 , valorile lui G' se micsoreaza si ating valorile masurate pentru proba fara fileri (Fig. 3.9) [7].

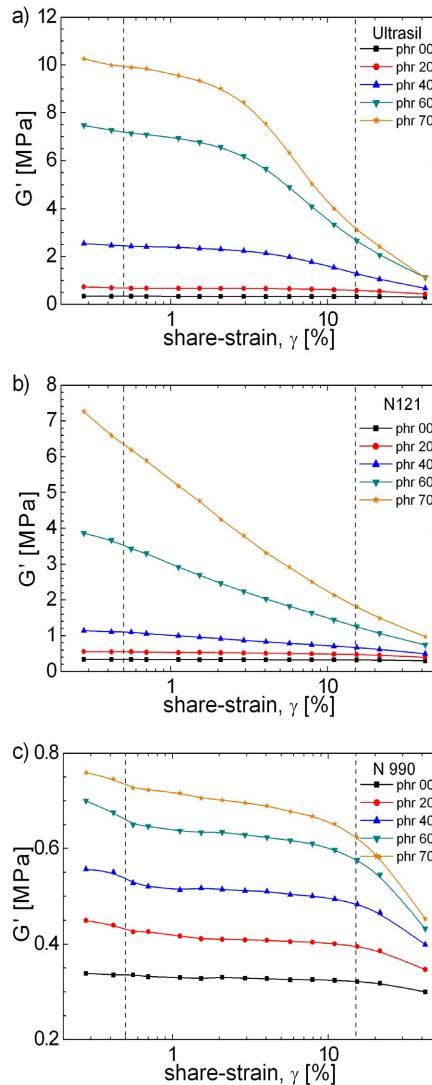


Fig. 3.9 Dependentele partii reale a modului de stocare G' în funcție de valorile procentuale ale solicitării pentru diferite concentrații de fileri: 0 phr (fără fileri), 20, 40, 60 și 70 phr pentru a) Ultrasil® 7000 GR; b) N121, și c) tipurile de fileri N990. Liniile punctate verticale indica valoările de 0.5 % și 15 % utilizate pentru a evalua efectul Payne.

Caracteristicile cantitative ale efectului Payne

In literatura de specialitate efectul Payne este cunoscut din date experimentale prin considerarea raportului dintre modulul de stocare masurat la 15% din amplitudinea de torsion și valoarea modulului masurata la 0,5% din amplitudinea de torsion.

$$P_e = \frac{G'(\gamma_0 = 15\%)}{G'(\gamma_0 = 0.5\%)}. \quad (3.2)$$

In acest punct se poate introduce o alta cantitate care sa poata descrie efectul Payne. Aceasta tine cont de cresterea modulului de taiere datorita interactiunilor filer-filerin functie de

intervalul amplitudinilor torsiune. Aceasta cantitate este legata de panta din scara logaritmica a modulului de stocare G' , adica:

$$P(\gamma_{0,1}, \gamma_{0,2}) = \frac{\log\{G'_f(\gamma_{0,2}) - G'_{uf}(\gamma_{0,2})\} - \log\{G'_f(\gamma_{0,1}) - G'_{uf}(\gamma_{0,1})\}}{\gamma_{0,2} - \gamma_{0,1}}, \quad (3.3)$$

unde $\gamma_{0,1}$ si $\gamma_{0,2}$ sunt limitele domeniului torsiune, G'_{uf} este modulul de stocare al probelor EPDM fara fileri si G'_f este modulul de stocare al elastomerilor cu fileri. In cele ce urmeaza se va discuta utilizarea acestei cantitati pentru caracterizarea interactiunilor filer-filer referitoare la efectul Payne.

Complexitatea interactiunilor filer-filer reflectata in efectul Payne poate fi evidenitata mai bine daca modulul de stocare este reprezentat grafic in scara logaritmica (fig. 3.10). La un continut mic de fileri se pot observa pentru fiecare proba doua regimuri liniare care pot fi caracterizate prin pante diferite la amplitudini mici si mari ale torsiunii.

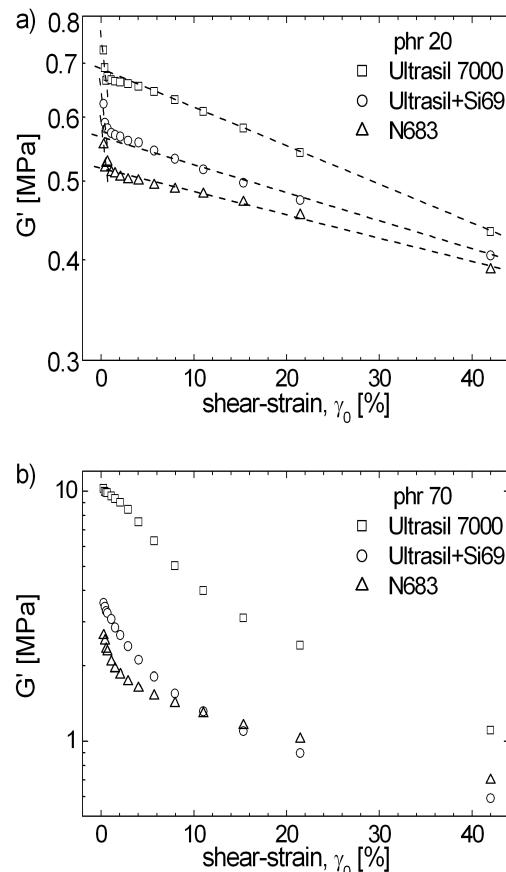


Fig. 3.10 Comportarea curbelor de cadere ale modulului de torsiune masurat, G' in functie de amplitudinea de torsiune γ_0 pentru elastomerii EPDM ranforsati cu Ultrasil® 7000 GR, Ultrasil® 7000 GR + Si69, si N683 la concentratii de a) 20 phr si b) 70 phr. Linile drepte din a) reprezinta cele mai bune fitari liniare a valorilor mici si mari γ_0 .

Evaluările efectului Payne utilizând cantități empirice $P(\gamma_{0,1}, \gamma_{0,2})$ definite în ecuația (3.3) în funcție de continutul de fileri sunt prezentate în figura 3.11b pentru cauciucul de EPDM intarit cu filerii de carbon negru și în figura 3.11c pentru cauciuc EPDM intarit cu Siliciu și fileri pe baza de precipitat Carbonat de Calciu, unde $\gamma_{0,1} = 0.005$ și $\gamma_{0,2} = 0.15$ (vezi ecuația 3.3) corespund intervalului de amplitudine a torsionii cuprins între 0.5 % și 15 %.

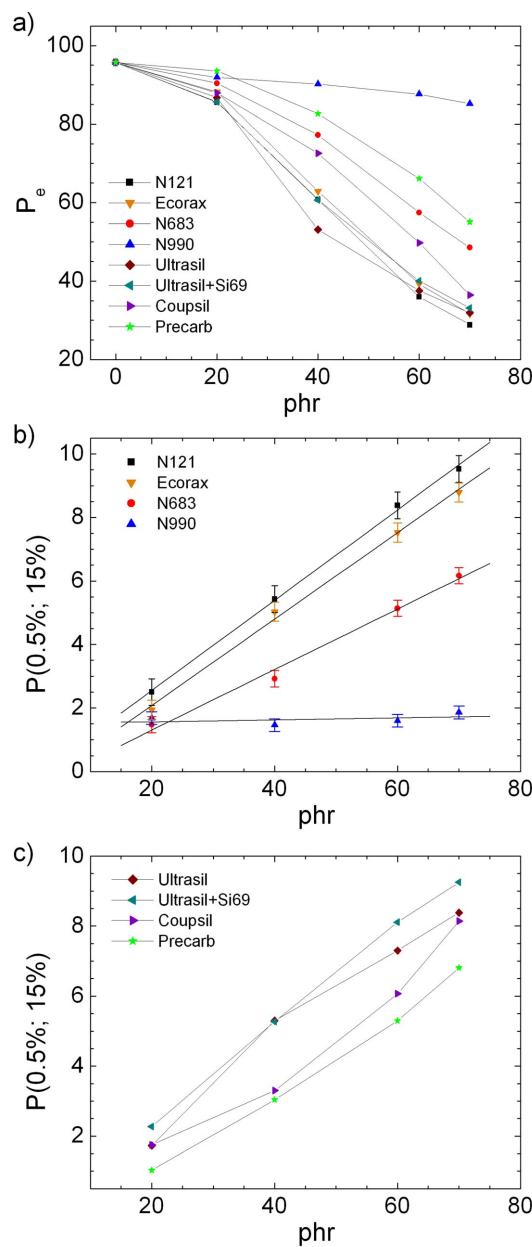


Fig. 3.11 Evaluarea efectului Payne pentru seriile de probe EPDM specificate în Tabelul 3.1 calculate conform cu ecuația (3.2) a) pentru toate probele și ecuația (3.3) b) pentru probe cu carbon negru și c) probe non-carbon negru. Liniile drepte sunt desenate pentru a usura analiza graficului.

Heterogenitatea efectului Payne prin inversia Laplace

In cele ce urmeaza, functiile complexe de cadere din Fig. 3.9 sunt analizate in termenii unei functii de distributie $f(\gamma_c)$ si a unor constante critice de torsione, adica:

$$G'(\gamma_0) = \int_0^{\infty} f(\gamma_c) \exp\left\{-\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right\} d\gamma_c \quad (3.6)$$

Relatia de mai sus poate fi privita ca si o transformata Laplace. Cele mai mici valori ale constantei critice de torsione γ_c , si care le corespund cele mai mari pante ale caderii Payne pot fi asociate cu interactiuni filer-filer slab, in timp ce valori mari ale lui γ_c pot fi asociate cu interactiuni puternice de tipul filer-filer. Algoritmii de transformare inversa Laplace pot fi aplicati succesiv pentru a obtine functia de distributie $f(\gamma_c)$. Aceasta vor descrie heterogenitatea interactiunii filer-filer. Varfurile din functia de distributie $f(\gamma_c)$ pot fi numite varfuri centre de greutate a lui γ_c .

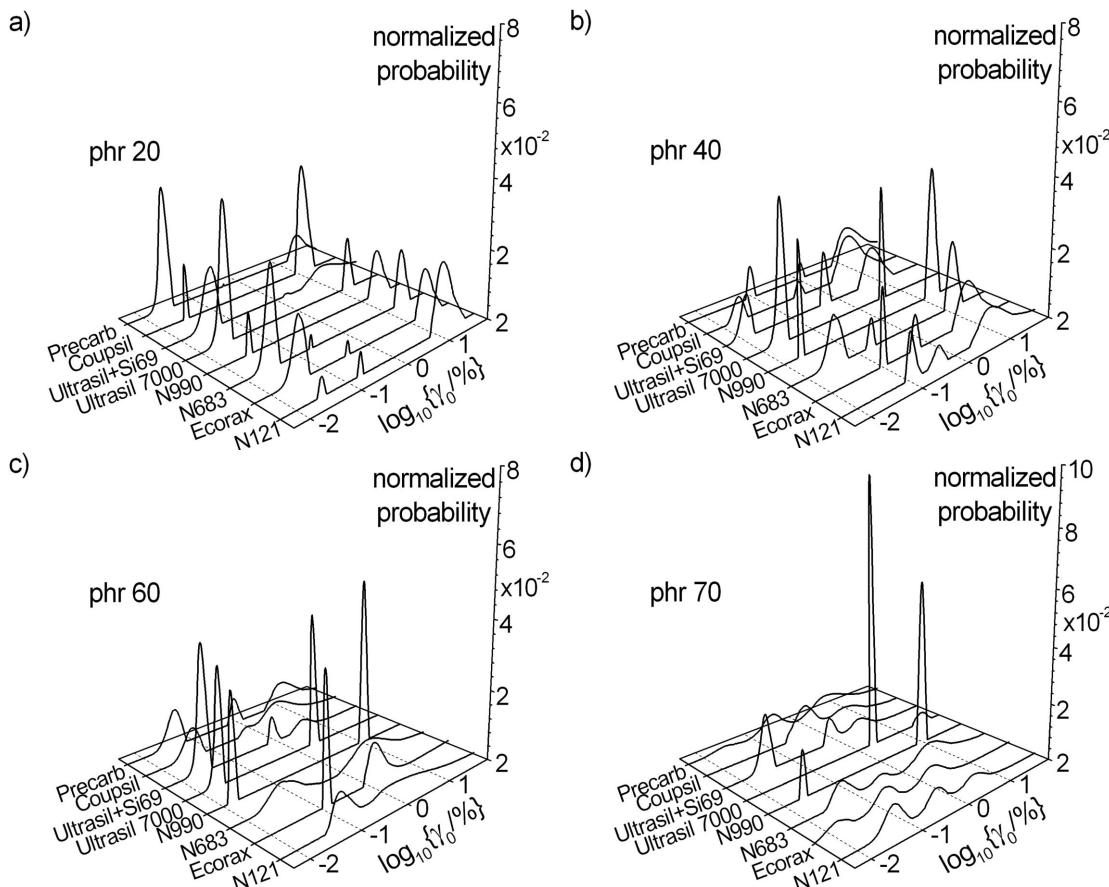


Fig. 3.12 Probabilitatile normalizate obtinute prin inversa Laplace a curbelor modulului de stocare in functie de amplitudinea de torsione pentru toate serile de probe EPDM intarite cu concentratii de: a) 20 phr, b) 40 phr, c) 60 phr, si d) 70 phr.

3.5 Cauciucul natural cross-linkuit

Tabel 3.3 Proprietatiile seriilor de probe de cauciuc natural cross-linkuit.

Probe	Continut de accelerator de Sulf (phr)	Modulul de forfecare (torsiune) G (dNm)	Modulul lui Young E(MPa)
NR1	1-1	5.2	0.9
NR2	2-2	8.5	1.5
NR3	3-3	11.2	2.0
NR4	4-4	13.2	2.1
NR5	5-5	14.5	2.2
NR6	6-6	15.4	2.4
NR7	7-7	16.2	2.8

*Gradul de incertitudine este de mai putin de 10%.

Capitol 4. Neomogenitatile dinamicii lanturilor polimerice evidențiate prin distributia timpilor de relaxare

Un rol important în caracterizarea proprietăților mecanice ale elastomerilor îl joacă interconexiunea lanturilor polimerice care formează matricea sau rețeaua polimerică [15-31].

4.1.2 Distributia timpilor de relaxare transversali T_2

Figura 4.2 prezintă caderile trenului de ecouri CPMG normalize la primul punct, pentru probele de EPDM ranforstate cu Ecorax® 1720 în funcție de continutul de fileri.

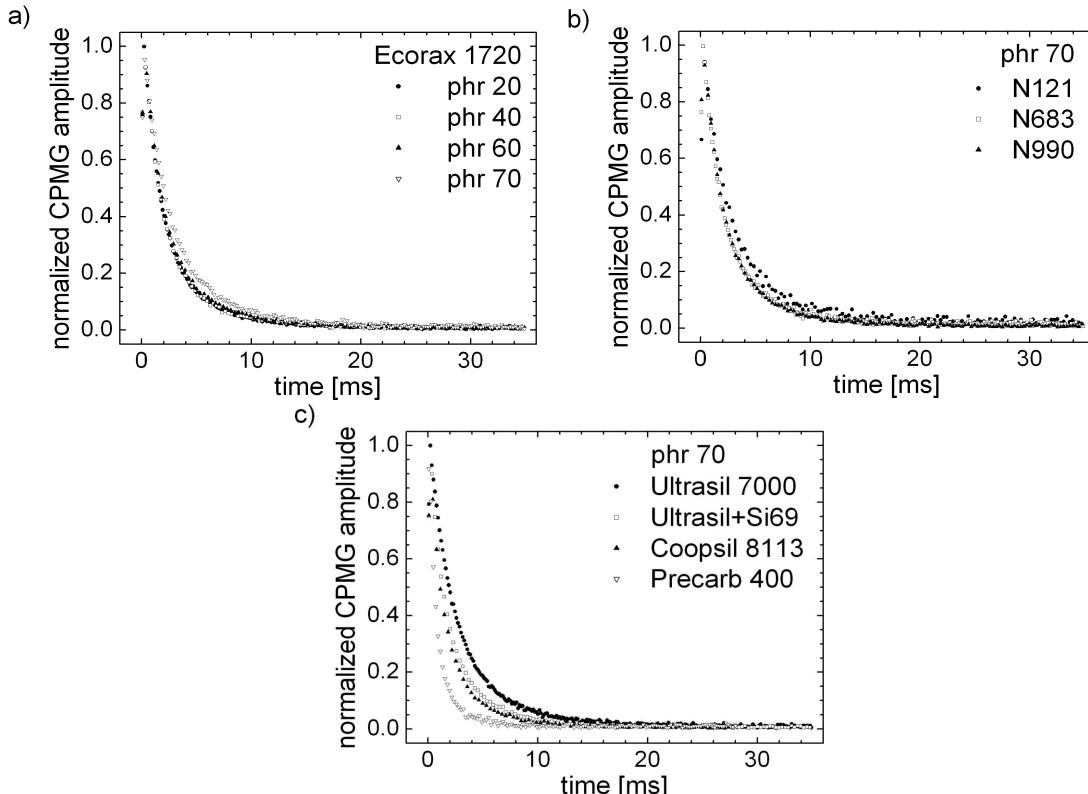


Fig. 4.2 Prezentarea comparativă a caderilor normalize a 500 de ecouri CPMG pentru: a) probele ranforstate cu Ecorax 1720 pentru toate în comparație cu concentrații de fileri, și prezentarea comparativă a probelor ranforstate la 70 phr pentru filerii de tip b) carbon-negru N121, N683 și N990, și c) non carbon negru Ultrasil® 7000 GR, Ultrasil® 7000 GR +Si69, Coopsil® 8113 și Precarb® 400.

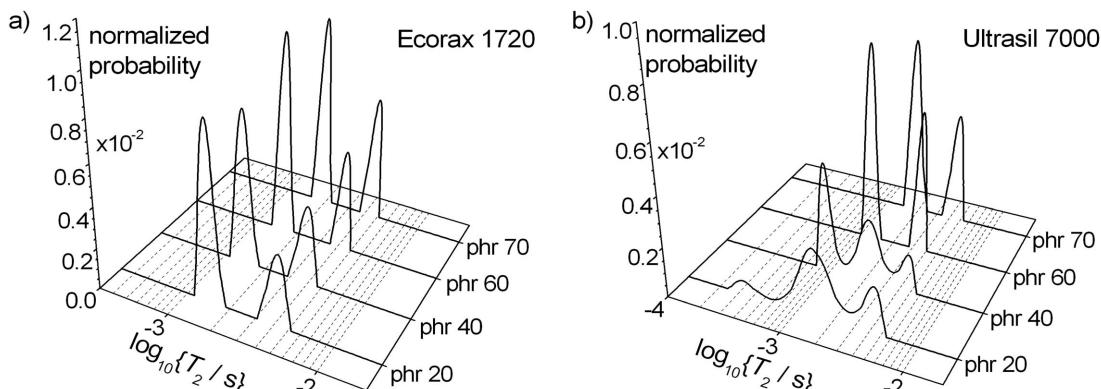


Fig. 4.3 Compararea distribuțiilor normalize ale timpilor de relaxare transversali în funcție de concentrațiile de fileri pentru probele cu: a) Ecorax® 1720 și b) Ultrasil® 7000 GR.

Tabel 4.1 Probele de EPDM cu diferite concentratii de fileri. Valoarea T_2 a maximului si aria integrala corespunzatoare picurilor principali din distributiile prezentate in fig 4.4.

Proba	Concentratie de filer (phr)	$T_{2,\text{short}}$ [ms]	A_{short} [%]	$T_{2,\text{long}}$ [ms]	A_{long} [%]	$T_{2,\text{out}}$ [ms]	A_{out} [%]
Neranforsata	0	0.99	34.7	2.42	65.3	-	-
N121	20	1.46	71.6	4.45	28.4	-	-
N121	40	1.34	66.4	3.87	33.6	-	-
N121	60	1.27	62.0	3.82	37.9	-	-
N121	70	1.66	51.4	4.09	48.6	-	-
Ecorax® 1720	20	1.37	68.0	4.02	32.0	-	-
Ecorax® 1720	40	1.35	66.6	3.89	33.4	-	-
Ecorax® 1720	60	1.53	70.2	4.48	29.8	-	-
Ecorax® 1720	70	1.85	65.2	4.75	34.8	-	-
N683	20	1.58	75.5	4.75	24.5	-	-
N683	40	1.26	64.2	3.80	35.8	-	-
N683	60	1.27	55.5	3.47	44.5	-	-
N683	70	1.43	62.7	3.78	37.3	-	-
N990	20	1.78	78.6	5.32	21.4	-	-
N990	40	1.71	76.7	5.12	23.3	-	-
N990	60	1.28	55.6	3.47	44.4	-	-
N990	70	1.64	75.3	4.58	24.7	-	-
Ultrasil® 7000 GR	20	1.50	72.6	4.62	18.5	0.34	8.9
Ultrasil® 7000 GR	40	2.30	48.8	5.46	10.4	0.89	40.8
Ultrasil® 7000 GR	60	1.24	63.5	3.63	36.5	-	-
Ultrasil® 7000 GR	70	1.82	66.4	4.71	33.6	-	-
Ultrasil® 7000 GR + Si69	20	1.28	68.2	4.02	20.8	0.28	11.0
Ultrasil® 7000 GR + Si69	40	1.24	61.9	3.77	25.1	0.24	13.0
Ultrasil® 7000 GR + Si69	60	1.34	69.9	3.85	30.1	-	-
Ultrasil® 7000 GR + Si69	70	1.18	62.1	3.57	27.7	0.13	10.2
Coupsil® 8113	20	1.46	72.1	4.50	27.9	-	-
Coupsil® 8113	40	1.17	58.2	3.41	41.8	-	-
Coupsil® 8113	60	1.45	62.5	4.09	25.5	0.57	12.0
Coupsil® 8113	70	1.68	46.5	3.96	16.3	0.69	37.2
Precarb® 400	20	1.43	66.4	4.47	17	0.25	16.6
Precarb® 400	40	0.70	69.8	2.65	30.2	-	-
Precarb® 400	60	0.35	71.4	1.42	28.6	-	-
Precarb® 400	70	0.42	72.3	1.64	27.7	-	-

Erorile de fitare sunt mai mici de 5 %

4.1.3 Efectul filerilor asupra distributiilor de T_2

In figura 4.4 se compara distributiile lui T_2 pentru intreaga serie de probe EPDM cu

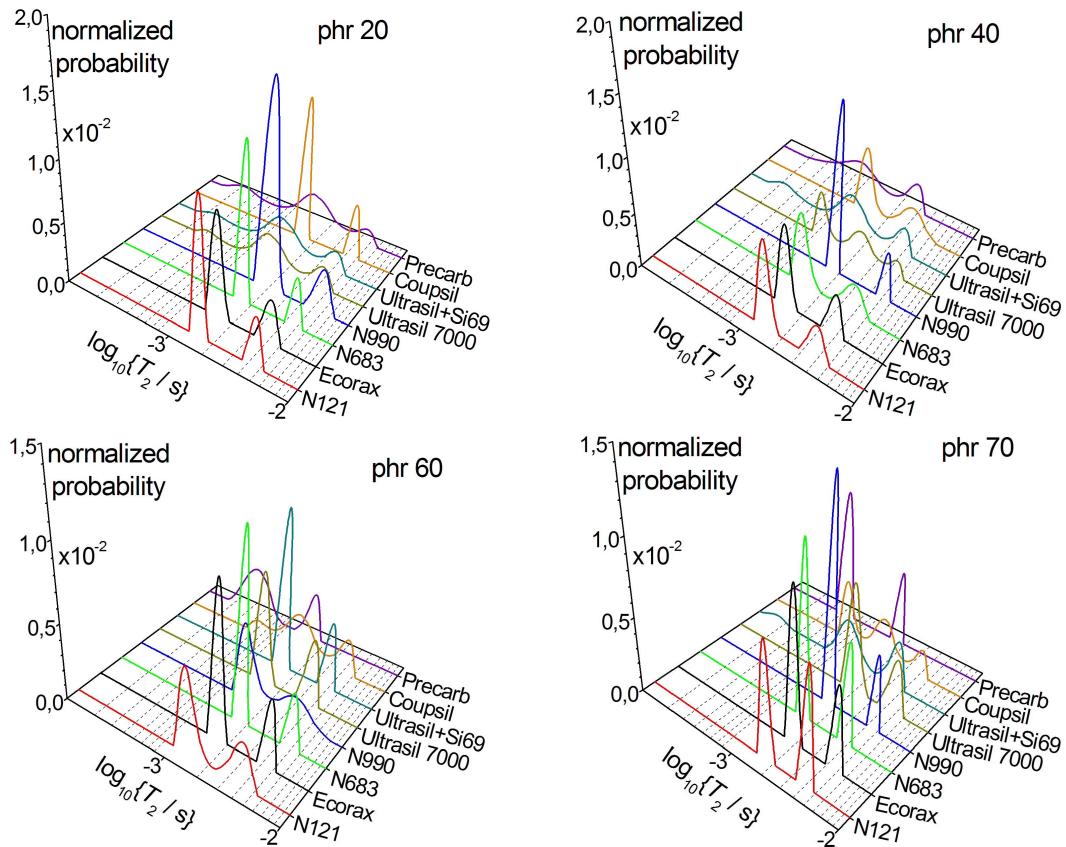


Fig. 4.4 Distributiile normalize ale timpilor de relaxare transversali cu concentratii ale filerilor de: a) 20 phr, b) 40 phr , c) 60 phr, si d) 70 phr pentru toate seriile de fileri.

concentratii de fileri de la 20 phr pana la 70 phr. Ordinea probelor corespunde cu cea din Tabelul 4.1, incepand cu filerii de carbon-negru in ordinea cresterii marimii particulelor si a scaderii ariei suprafetei. Apoi urmeaza filerii bazati pe siliciu iar la sfarsit sunt filerii pe baza

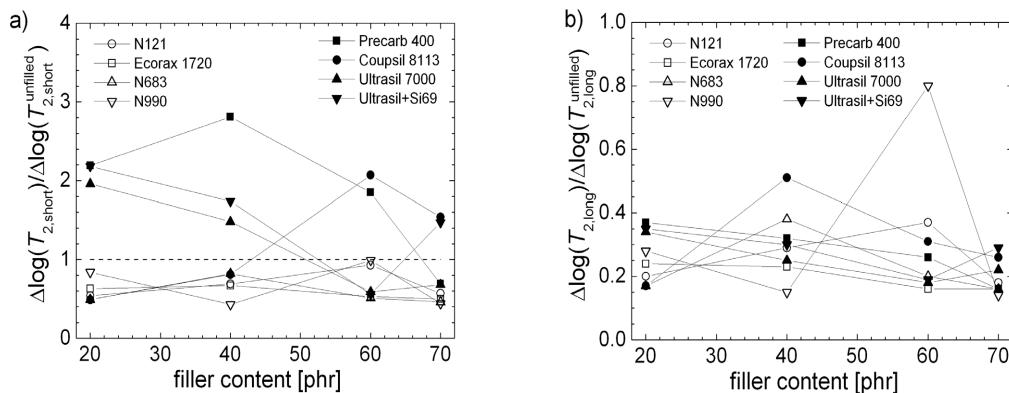


Fig. 4.5 Largimea relativă la jumătatea înalțimii picurilor $\Delta \log(T_2)/\Delta \log(T_2^{\text{unfilled}})$ obținută din distributiile timpilor de relaxare T_2 , pentru componente dinamice caracterizate de valori a) mici (short) si b) mari (long).

de precipitat de carbonat de calciu.

Un parametru cantitativ pentru descrierea efectului interacțiunii filer-polimer este largimea relativă la jumătatea înalțimii picurului $\Delta \log(T_2)/\Delta \log(T_2^{\text{unfilled}})$, calculată din distribuțiile timpilor de relaxare transversali T_2 ale elastomerilor cu fileri în raport cu largimea distribuțiilor la jumătatea înalțimii picurului corespunzători EPDM-ului fără fileri.

4.2.2 Interpretarea distribuțiilor timpilor de relaxare longitudinali T_1 pentru EPDM ranforsat

Distribuția timpilor de relaxare longitudinali $f(T_1)$ este obținuta în aceeași manieră ca și $f(T_2)$, dar trebuie schimbata funcția nucleului integrant:

$$S_{T_1}(\tau_1) = \int_0^\infty f(T_1) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_1}\right) \right] dT_1, \quad (4.3)$$

unde, τ_1 este perioada de timp de relaxare longitudinală.

Recuperarea curbei de magnetizare longitudinală după saturare pentru probă de cauciuc de tipul EPDM fără fileri este prezentată în Fig. 4.7a împreună cu distribuția timpilor de relaxare longitudinală T_1 asociată $f(T_1)$ (vezi Fig. 4.7b) obținută conform ecuației (4.3). Zgomotul redus al datelor experimentale (cercurile deschise în Fig. 4.7a) asigură o aproximare bună a acestora (linia continuă din Fig. 4.7a) și conferă certitudinea că picurul mic care apare în distribuția T_1 (Fig. 4.7) este real. Mai mult, pentru a crește gradul de certitudine a faptului că picurul cu amplitudinea mică observat în distribuția timpului T_1 este real s-a aplicat un test care presupune invarianta distribuției la schimbarea limitelor acesteia și/sau a numarului de puncte. Rezultatele confirmă faptul că acest picur mic din distribuția T_1 a probei EPDM neranforsate nu se datorează zgomotului.

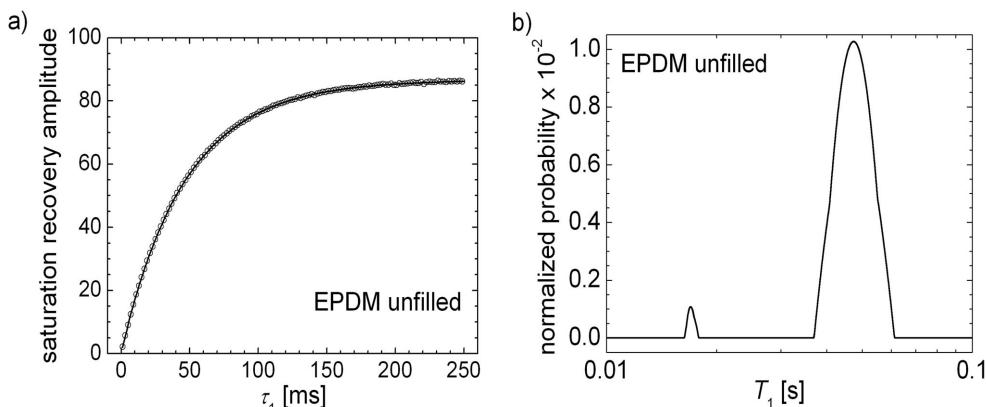


Fig. 4.7 a) Recuperarea curbei de magnetizare pentru o probă ne-ranforsată de EPDM 00 phr, b) Distribuția timpului T_1 pentru aceeași probă.

4.2.3 Efectul filerilor asupra distributiilor de T_1

Adaugarea la matricea polimerica de EPDM a unei cantitati de 20 phr de fileri pe baza de carbon-negru si Ultrasil® 7000 GR duce , la aparitia unei componente caracterizata de o valoare a lui T_1 mica (Fig. 4.9). Cei lalii fileri, Precarb® 400, Coupsil® 8113 si Ultrasil® 7000 GR +Si69 duc la apariatia numai a un singur picur in distributia lui T_1 . Comparativ cu proba EPDM fara fileri (Fig. 4.7b), adaugarea de 20phr Ultrasil® 7000 GR nu produce nici un efect asupra distributiei de T_1 .

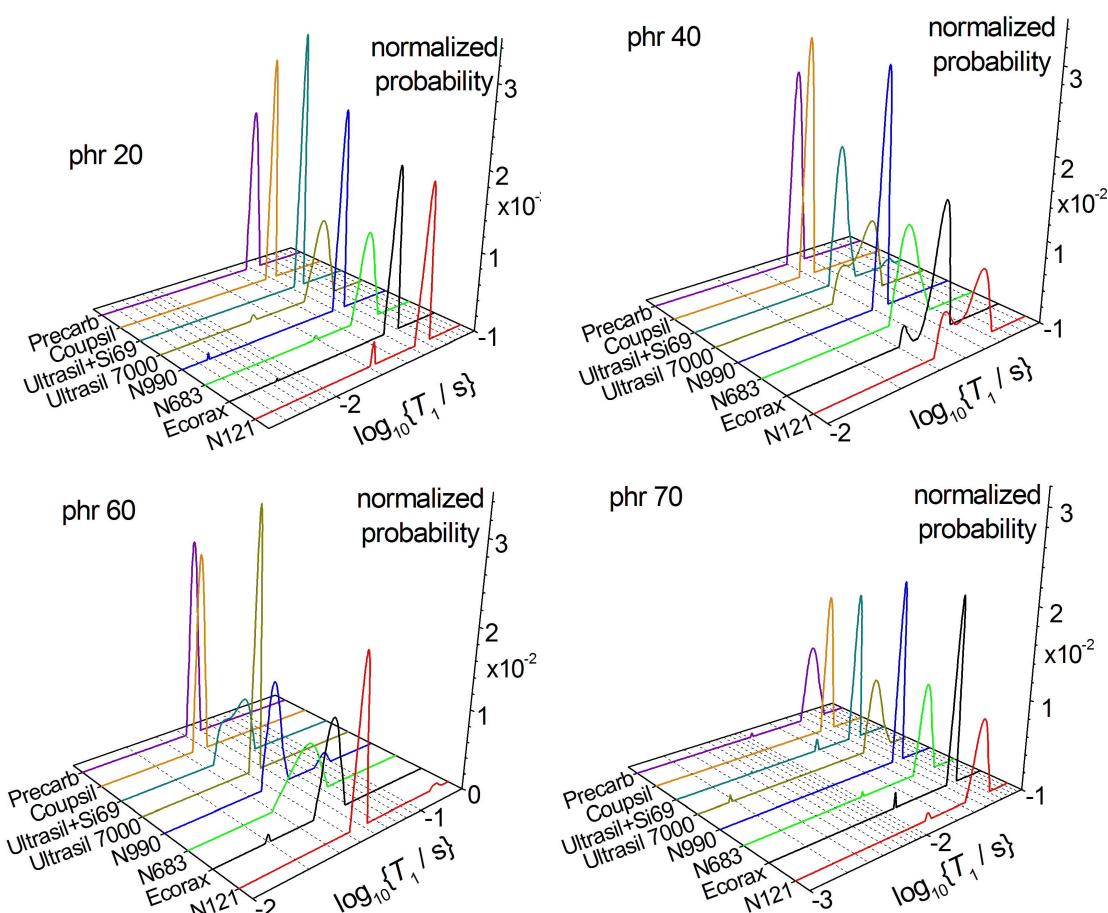


Fig. 4.9 Distributiile normalizate ale timpilor de relaxare longitudinali pentru proble de EPDM cu concentratii ale filerilor de: a) 20 phr, b) 40 phr, c) 60 phr, si d) 70 phr pentru toate seriile de fileri.

4.3.3 Distributia timpilor de relaxare longitudinali in sistemul de referinta rotitor $T_{1\rho}$

Distributia timpului de relaxare longitudinala in sistemul de referinta rotitor $T_{1\rho}$ descrisa de functia $f(T_{1\rho})$ poate fi obtinuta prin aplicarea transformatiei Laplace inverse asupra datelor experimentale, si este definita la fel ca si pentru T_2 ,

$$S_{T_{1\rho}}(\tau) = \int_0^{\infty} f(T_{1\rho}) \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}}\right) dT_{1\rho}, \quad (4.5)$$

unde τ este durata impulsului spin-lock.

In general, distributiile timpilor de relaxare longitudinali in sistemul de referinta rotitor $T_{1\rho}$, pot fi interpretate sub forma a unui sau a doi picuri largi centrati intre 1 ms si 10 ms si un picur mic la valori mici ale lui $T_{1\rho}$, de regula sub 1 ms (Fig. 4.11).

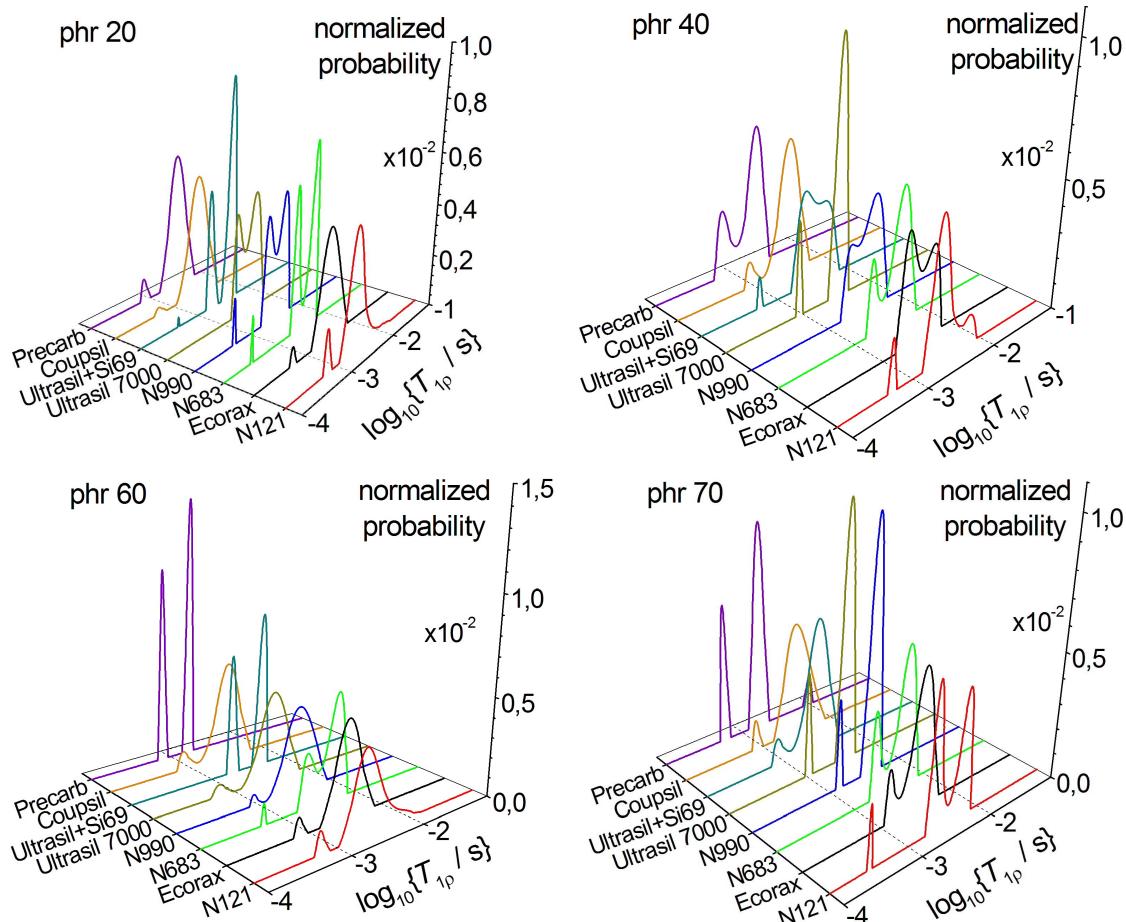


Fig. 4.11 Distributia normalizata a timpului de relaxare longitudinal $T_{1\rho}$ in sistemul de referinta rotitor pentru probele de EPDM cu concentratii de fileri de: a) 20 phr, b) 40 phr, c) 60 phr, si d) 70 phr pentru toate seriile de fileri.

Capitol 5. Neomogenitatile dinamicii moleculare evidențiate prin distributia momentelor reziduale de ordinul doi M_2 și a timpilor de corelare τ_c

5.3 Caderea ecoului Hahn

Hamiltonianul total de spini în sistemul de referință rotitor care descrie evoluția liberă a sistemului de spini cuplați dipolar este dat de,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(t) &= -\Delta\Omega \cdot I_z + \bar{\mathcal{H}}_D + \Delta\bar{\mathcal{H}}_D(t) \\ &= -\Delta\Omega \cdot T_{1,0} + \bar{\omega}_D T_{2,0} + \Delta\omega_D(t) T_{2,0},\end{aligned}\quad (5.1)$$

unde: $\Delta\Omega$ este Hamiltonianul care descrie ieșirea din rezonanță iar $T_{1,0}$ este operatorul tensorial ireductibil corespunzător operatorului de spin I_z . Prefactorii operatorului tensorial ireductibil $T_{2,0}$ sunt legați de interacțiunea dipolară premediată de miscarea rapidă a spinilor nucleari între diferite pozitii echivalente. Expresia $\Delta\bar{\mathcal{H}}_D(t) = \mathcal{H}_D(t) - \bar{\mathcal{H}}_D$ reprezintă partea Hamiltonianului dipolar care fluctuează în jurul partii reziduale și este dată de [32-40].

Caderile normalizate ale ecoului Hahn al 1H pentru $\Delta\Omega = 0$, pot fi scrise ca,

$$\frac{S_y(2\tau)}{S_y(0)} = \langle \cos(2\bar{\omega}_D\tau) \rangle \left\langle \cos \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \int_0^\tau \Delta\omega_D(\tau') d\tau' + \sqrt{\frac{3}{2}} \int_\tau^{2\tau} \Delta\omega_D(\tau'') d\tau'' \right] \right\rangle. \quad (5.11)$$

unde, simbolul $\langle \langle \dots \rangle \rangle \equiv \langle \langle \dots \rangle \rangle_{\bar{R}}$ reprezintă medierea peste ansamblul statistic și care include două medii separate, una a lungimii vectorului end-to end \bar{R} , reprezentat prin $\langle \langle \dots \rangle \rangle_{\bar{R}}$ iar cealaltă a unghiului azimutal β reprezentat prin $\langle \langle \dots \rangle \rangle_\beta$.

$$\langle \cos[\phi(0,\tau) + \phi(\tau,2\tau)] \rangle = \exp\{-\langle \phi^2(0,\tau) \rangle\} \times \exp\{-\langle \phi(0,\tau)\phi(\tau,2\tau) \rangle\}. \quad (5.13)$$

Pentru evaluarea ecuației (5.13) se pot introduce funcțiile de corelare dipolară [32, 35-36],

$$\int_0^t \int_0^t \langle \Delta\omega(t') \Delta\omega(t'') \rangle dt' dt'' = 2 \int_0^t (t-t') C(t) dt', \quad (5.14)$$

unde s-a presupus un proces cu distribuție gaussiană a lui $\Delta\omega_D(t)$. Funcția de corelare $C(t)$ a fluctuației dipolare se consideră a fi exponentială [30, 32, 37] după cum se vede mai jos,

$$C(t) = \langle \Delta\omega_D(t) \Delta\omega_D(0) \rangle = \langle \Delta\omega_D^2(0) \rangle \exp\{-t/\tau_c\} = \tilde{M}_2 \exp\{-t/\tau_c\}, \quad (5.15)$$

unde fluctuata patratica medie a constantei de cuplaj dipolar este notata cu: $\tilde{M}_2 \equiv \langle \Delta\omega_D^2(0) \rangle$, iar τ_c este timpul de corelare a miscarii segmentelor lanturilor polimerice. Tinand cont de ecuatii (5.11), (5.13) si (5.15), semnalul normalizat al ecou lui Hahn (HE) poate fi scris sub forma,

$$\frac{S_{\text{HE}}(2\tau)}{S_{\text{HE}}(0)} = \langle \cos(2\bar{\omega}_D \tau) \rangle \left\langle \begin{array}{l} \exp \left[-2\sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{M}_2 \tau_c^2 (e^{-\tau/\tau_c} - 1 + \tau/\tau_c) \right] \\ \times \exp \left[-\sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{M}_2 \tau_c^2 (1 - 2e^{-\tau/\tau_c} + e^{-2\tau/\tau_c}) \right] \end{array} \right\rangle. \quad (5.16)$$

De unde se observa ca semnalul ecou lui Hahn, pentru o pereche de spini- $\frac{1}{2}$ poate fi scris sub forma de produs intre contributiile medii (av) si fluctuante (fl) [33, 34] dupa cum urmeaza,

$$\frac{S_{\text{HE}}(2\tau)}{S_{\text{HE}}(0)} = \langle S_{\text{av}}(\bar{\omega}_D, \tau) \rangle \langle S_{\text{fl}}(\Delta\omega_D, \tau_c, \tau) \rangle, \quad (5.17)$$

unde contributia medie in timp este data de:

$$S_{\text{av}}(\bar{\omega}_D, \tau) = \cos(2\bar{\omega}_D \tau), \quad (5.18a)$$

si contributia fluctuanta este data de:

$$S_{\text{fl}}(\tilde{M}_2, \tau_c, \tau) = \exp \left[-\sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{M}_2 \tau_c^2 (e^{-2\tau/\tau_c} + 2\tau/\tau_c - 1) \right]. \quad (5.18b)$$

5.4 Contributia segmentelor mobile ale lanturilor polimerice la scaderea ecou lui Hahn

In cele ce urmeaza se considera trei componente dinamice ale lanturilor polimerice caracteristice elastomerilor umpluti (Fig. 5.3). Aceste componente sunt: i) segmentele lanturilor polimerice legate de fileri (bound rubber), ii) interfata dintre segmentele lanturilor polimerice legate si segmentele mobile ale lanturilor polimerice (interfacial rubber) si iii) segmentele mobile ale lanturilor polimerice (mobile rubber), cu un capat conectat, prin interfata, la segmentele legate de fileri, in timp ce, celalalt capat poate fi liber sau, ca in majoritatea cazurilor poate fi conectat la un alt cluster de fileri.

Semnalul RMN complet poate fi scris ca o suma de semnale care sunt asociate cu componentele legate (bd-bound) si mobile (mb-mobile),

$$\frac{S_{\text{HEc}}(2\tau)}{S_{\text{HEc}}(0)} = \langle S_{\text{av}}^{\text{bd}}(\bar{\omega}_D^{\text{bd}}, \tau) \rangle \langle S_{\text{fl}}(\tilde{M}_2^{\text{bd}}, \tau_c^{\text{bd}}, \tau) \rangle + \langle S_{\text{av}}^{\text{mb}}(\bar{\omega}_D^{\text{mb}}, \tau) \rangle \langle S_{\text{fl}}(\tilde{M}_2^{\text{mb}}, \tau_c^{\text{mb}}, \tau) \rangle, \quad (5.19)$$

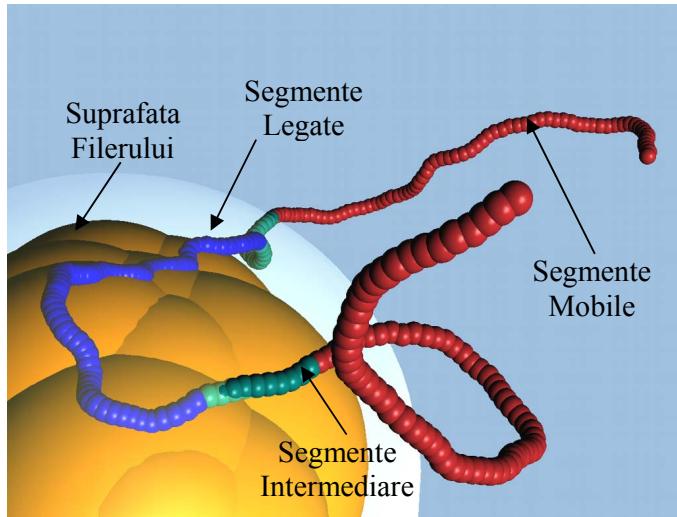


Fig. 5.3 Reprezentarea schematica a lanturilor polimerice la interfata dintre lanturile de EPDM si particulele de nano-fileri din clusteri. Dinamica segmentelor lanturilor polimerice legate este restrictionata de interacțiunea directă, puternică dintre particulele de fileri și segmentele lanturilor polimerice. Aceste interacțiuni influențează de asemenea și dinamica lanturilor segmentelor intermediare [13].

Relatia finala care exprima caderea ecoului Hahn este descrisa de relatia de mai jos,

$$\frac{S_{\text{Hec}}(2\tau)}{S_{\text{Hec}}(0)} = \left\langle S_{\text{fl}}\left(\tilde{M}_2^{\text{mb}}, \tau_c^{\text{mb}}, \tau\right) \right\rangle = \left\langle \exp\left[-\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{M}_2\tau_c^2(e^{-2\tau/\tau_c} + 2\tau/\tau_c - 1)\right] \right\rangle, \quad (5.21)$$

unde \tilde{M}_2 reprezinta momentul rezidual de ordinul doi a segmentelor mobile ale lanturilor polimerice iar τ_c este timpul de corelare asociat miscarii acestora.

In Fig. 5.4 sunt prezentate simulari ale caderilor normalizate ale ecoului Hahn pentru segmentele legate a) si segmente mobile b) ale lanturilor polimerice cu valori constante ale parametrilor $\bar{\omega}_D$, momentul rezidual de ordinul doi \tilde{M}_2 , si timpul de corelatie τ_c .

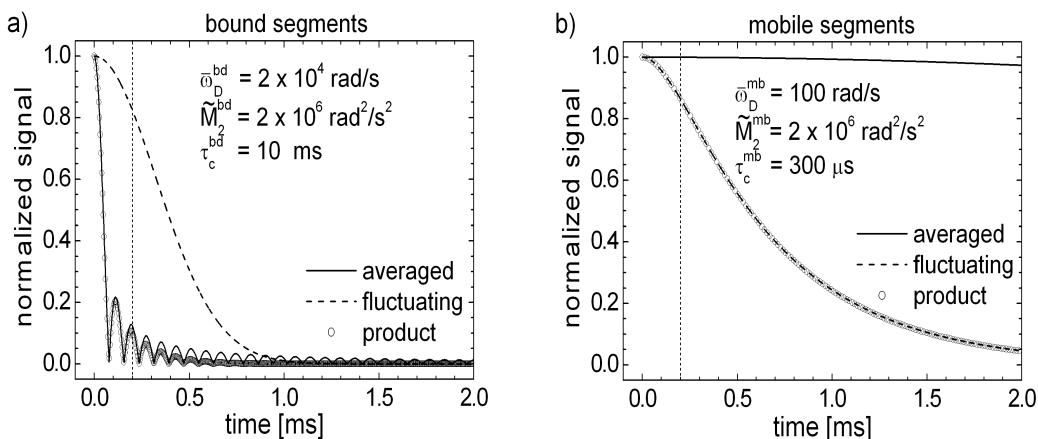


Fig. 5.4 Reprezentarea semnalelor normalizate obtinute din ecuatii (5.18) pentru a) segmentele legate ale lanturilor polimerice (bound) cu $\bar{\omega}_D^{\text{bd}} = 2 \times 10^4 \text{ rad/s}$, $\langle \tilde{M}_2^{\text{bd}} \rangle = 2 \times 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$, $\tau_c^{\text{bd}} = 10 \text{ ms}$ si b) segmentele mobile ale lanturilor polimerice cu $\bar{\omega}_D^{\text{mb}} = 100 \text{ rad/s}$, $\langle \tilde{M}_2^{\text{mb}} \rangle = 2 \times 10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$, $\tau_c^{\text{mb}} = 300 \mu\text{s}$. Componenta mediata (line continua – ec. 5.18a); componenta fluctuanta (linie punctata – ec. (5.18b), si produsul lor (cercuri) ec. (5.17).

5.5 Aproximarea momentului rezidual de ordin doi mediu al ^1H si a timpului de corelare

Tabelul 5.1. Caracteristicile dinamice ale cauciucului de EPDM cu fileri: Momentul rezidual de ordin doi mediu $\langle \tilde{M}_2 \rangle$, centrul de greutate $\tau_{c,0}$, si largimea distributiei in scara logaritmica mica $\Delta\tau_c$.

Probe	Continut de fileri (phr)	Valorile medii		Distributia timpului de corelare		
		$\langle \tilde{M}_2 \rangle$ [$10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$]	$\langle \tau_c \rangle$ [μs]	$\langle \tilde{M}_2 \rangle$ [$10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$]	$\tau_{c,0}$ [μs]	$\Delta\tau_c$
Neumplut (Unfilled)	0	2.45	230.5	1.76	341.4	0.24
N121	20	2.07	286.6	1.59	399.4	0.25
N121	40	2.72	238.4	2.05	335.2	0.47
N121	60	2.56	228.1	1.89	324.4	0.22
N121	70	2.20	294.6	1.95	340.6	0.14
Ecorax® 1720	20	2.18	261.3	1.71	349.9	0.21
Ecorax® 1720	40	2.42	259.4	1.93	340.8	0.20
Ecorax® 1720	60	3.17	189.5	3.18	288.8	0.21
Ecorax® 1720	70	2.26	273.2	1.97	321.7	0.14
N683	20	5.66	115.1	2.70	256.2	0.23
N683	40	3.44	181.5	2.25	294.6	0.23
N683	60	2.78	220.3	2.01	321.6	0.22
N683	70	2.19	280.7	1.76	369.2	0.21
N990	20	1.83	335.9	1.47	449.8	0.25
N990	40	2.55	244.5	1.95	337.9	0.21
N990	60	2.76	229.6	2.05	327.22	0.21
N990	70	2.60	237.7	2.00	324.9	0.20
Ultrasil® 7000 GR	20	1.89	342.2	1.62	419.56	0.193
Ultrasil® 7000 GR	40	2.13	271.1	1.90	309.46	0.130
Ultrasil® 7000 GR	60	4.26	142.6	2.67	235.3	0.176
Ultrasil® 7000 GR	70	3.67	163.3	2.63	234.1	0.153
Ultrasil® 7000 GR + Si69	20	2.84	214.3	1.98	327.7	0.237
Ultrasil® 7000 GR + Si69	40	5.29	111.0	2.59	236.7	0.205
Ultrasil® 7000 GR + Si69	60	2.78	234.4	2.06	336.8	0.219
Ultrasil® 7000 GR + Si69	70	2.31	261.5	1.87	338.5	0.189
Coupsil® 8113	20	28.52	21.44	2.95	216.7	0.223
Coupsil® 8113	40	31.62	21.11	3.86	180.8	0.213
Coupsil® 8113	60	30.55	20.39	2.30	287.8	0.211
Coupsil® 8113	70	29.82	19.88	2.30	270.8	0.20
Precarb® 400	20	30.29	20.2	2.56	249.9	0.19
Precarb® 400	40	52.04	20.3	4.03	409.6	0.599
Precarb® 400	60	51.28	20.3	25.73	61.72	0.482
Precarb® 400	70	47.24	20.5	19.66	70.20	0.472

5.7 Distributia momentelor reziduale de ordin doi ale ^1H

In acest caz caderea ecoului Hahn poate fi scrisa dupa cum urmeaza,

$$S(\tau) = \sum_{i=1}^N f(\tilde{M}_{2,i}) \exp \left[-\sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{M}_{2,i} \bar{\tau}_c^2 (e^{-2\tau/\bar{\tau}_c} + 2\tau/\bar{\tau}_c - 1) \right] d[\log_{10}(\tilde{M}_2)]. \quad (5.27)$$

Distributiile normalize ale momentelor reziduale de ordin doi ale ^1H , \tilde{M}_2 sunt prezentate in Fig. 5.7 pentru elastomeri EPDM intariti cu fileri de carbon-negru. Distributiile au fost obtinute aplicand procedura de inversiune Laplace folosindu-se ecuatia (5.27) unde timpul de corelare mediu a fost ales la $\bar{\tau}_c = 312.3 \mu\text{s}$. Pentru a fi comparate direct, toate distributiile au fost normalize, acest lucru insemnand ca, pe scara logaritmica, aria integrala de sub distributie este egala cu unitatea. Pentru o mai buna comparatie a efectelor filerilor asupra distributilor lui \tilde{M}_2 pentru toate probele cu fileri s-au prezentat si distributia corespunzatoare elastomerului EPDM fara fileri vezi Fig. 5.7.

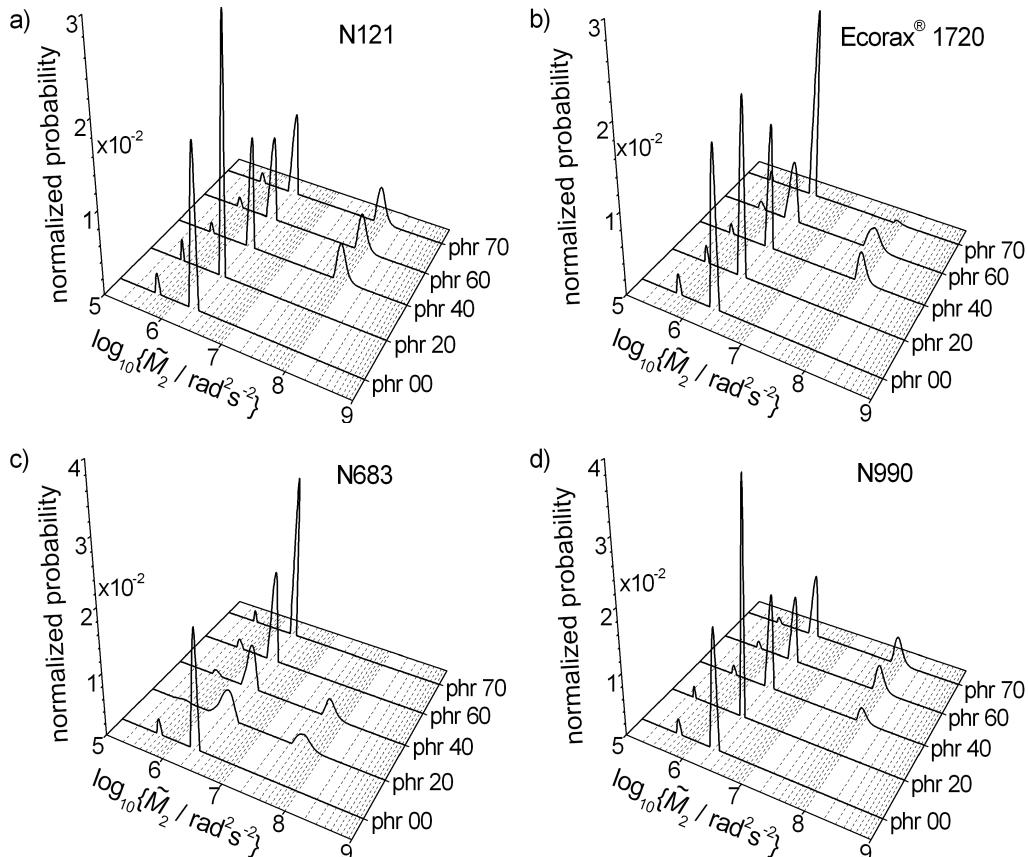


Fig. 5.7 Distributiile normalize ale probabilitatilor corespunzatoare momentelor reziduale de ordinul doi \tilde{M}_2 , pentru probele de EPDM umplute cu carbon-negru pentru fileri: a) N121, b) Ecorax® 1720, c) N683, si d) N990 pentru continutul de fileri cu valorile 20, 40, 60 si 70 phr. Impreuna cu aceste probe este prezentata si distributia normalizata a probabilitatilor pentru EPDM-ul neumplut (00 phr).

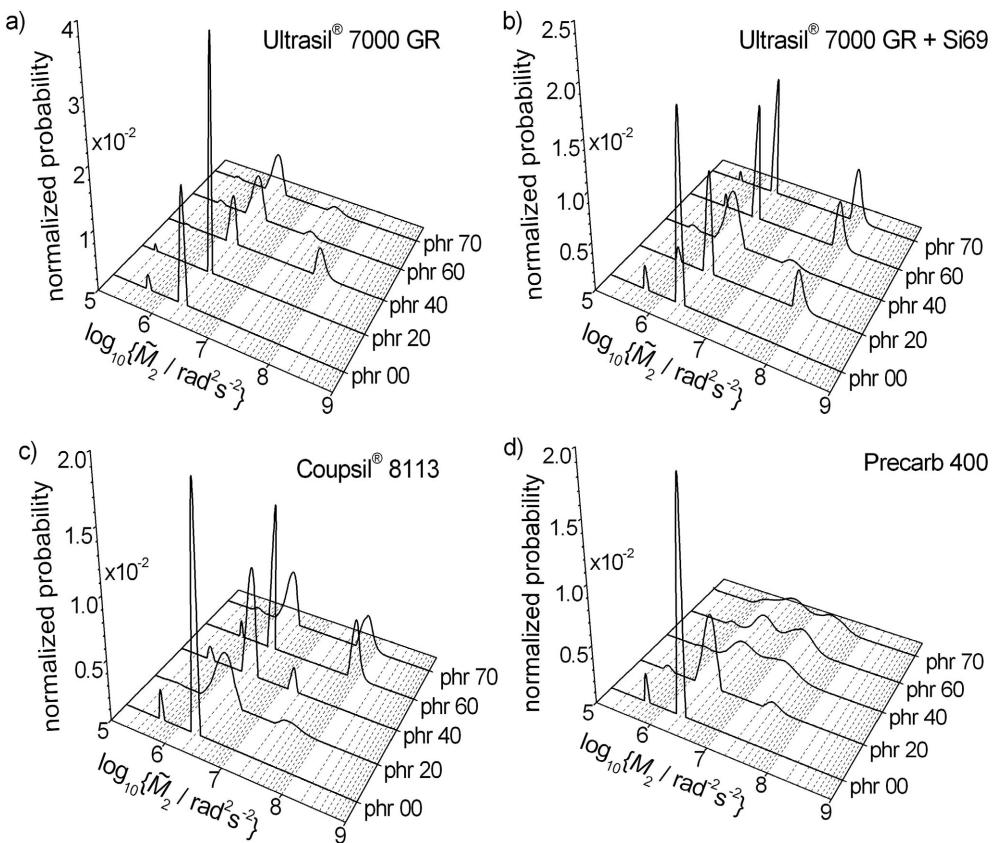


Fig. 5.8 Distributia normalizata a probabilitatii momentului rezidual de ordinul doi \tilde{M}_2 pentru probele de EPDM umplute cu diverse tipuri de filer non-carbon-negru ca: a) Ultrasil® 7000 GR, b) Ultrasil® 7000 GR+Si69, c) Coupasil® 8113, si d) Precarb® 400 pentru continut de filer de 20, 40, 60 si 70 phr. S-a reprezentat si distributia normalizata a probabilitatii lui \tilde{M}_2 pentru proba de EPDM neumplut (00 phr).

Efectul continutului de fileri asupra segmentelor lanturilor polimerice de EPDM este mai pronuntat pentru filerii care nu sunt de tip carbon-negru dupa cum se poate vedea in Fig. 5.8. Distributia momentelor reziduale de ordin doi $f(\tilde{M}_2)$ pentru probele intarite cu Ultrasil® 7000 GR la un continut al filerului de 20 phr este caracterizata de doi picuri (Fig. 5.8a). Pentru aceasta proba, distributia consta dintr-un picur ingust si un al doilea mai mic care este centrata la o valoare \tilde{M}_2 cu un ordin de marime mai mica fata de picurul principal. Pentru continuturi medii si mari de fileri se observa si contributiile segmentelor lanturilor polimerice din interfata care sunt caracterizate de picuri centratii la valori \tilde{M}_2 mai mari chiar cu un ordin de marime. In acelasi timp, cresterea interactiunilor dintre fileri si lanturile polimerice se poate observata direct din distributiile momentelor reziduale prin largirea picurilor cu cea mai mare intensitate corespunzatoare segmentelor mobile.

Capitol 6. Experimentele RMN de mai multe cuante utilizate in caracterizarea elastomerilor

6.1.2 Evidențierea efectelor de imbatranire in curbele de doua cuante

Efectul imbatraniri in conditii naturale dupa un an pot fi observate prin aparitia unei noi componente in curbele de crestere de doua cuante, ca un fel de umar deplasat la valori mai mari comparativ cu maximul probei neimbatranite (vezi Fig 6.2 cercuri neumplute). Acest nou maxim poate fi asociat cu aparitia de segmente ale lanturilor polimerice caracterizate prin interacțiuni dipolare reduse combinate cu cresterea mobilitatii.

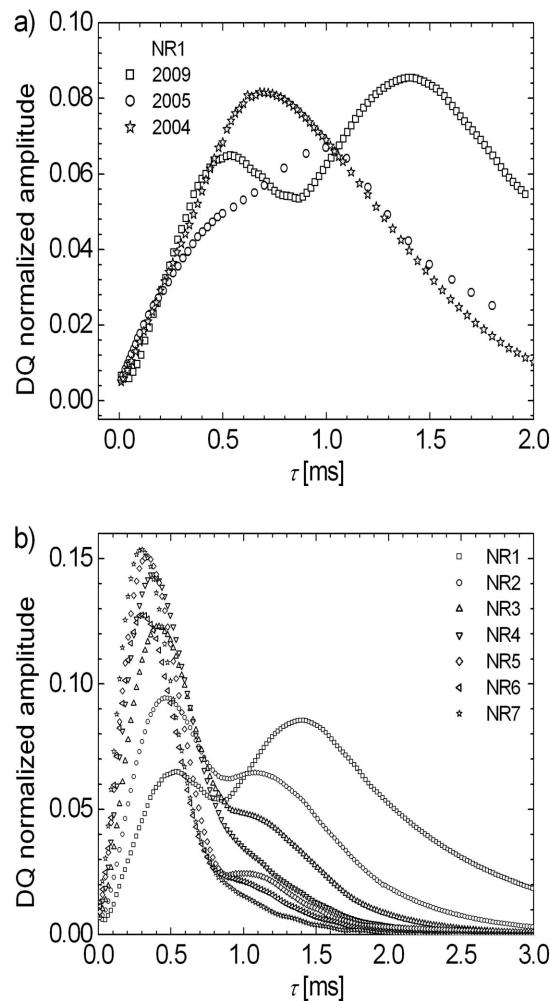


Fig. 6.2 Curbele de crestere de doua cuante pentru cauciucul natural cross-link-uit imbatranit in conditii naturale a) masurat in timp, dupa un an (2004), doi ani (2005) si sase ani (2009) de la data fabricarii produsului; si b) masurat dupa sase ani de la data fabricarii in functie de densitatea cross-link-ului pentru NR1-NR7.

6.1.4 Spectrul Fourier in aproximatia perechi de spini -½

Pentru o pereche de spini -½ toti termenii Hamiltonianului sunt descrisi de catre ecuatia (5.2) din capitolul anterior, comutand fiecare cu fiecare si care permit obtinerea unei evolutii exacte a raspunsului sistemului de spini din secventa de doua cuante cu cinci impulsuri:

$$S_{DQ}(2\tau) = \left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \right\rangle, \quad (6.5)$$

unde τ este perioada de timp excitare/reconversie si T_2 timpul de relaxare transversal pentru coerente de doua cuante.

procedura de transformata Fourier este aplicata la o noua functie in domeniul timp unde la semnalul RMN de doua cuante negativ considerat ca un semn este adaugata o cadere exponentiala cu un timp de relaxare efectiv si amplitudine ½:

$$\begin{aligned} \mathcal{FT}\{S_{DQ}(2\tau), T_2^*\} &= \mathcal{FT}\left\{-\left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)\right\rangle + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right)\right\}, \\ &\equiv \frac{1}{2} \mathcal{FT}\left\{\left\langle \cos(2\bar{\omega}_D \tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right)\right\rangle\right\} \end{aligned} \quad (6.8)$$

unde T_2^* este corelatia efectiva a timpului de relaxare transversal.

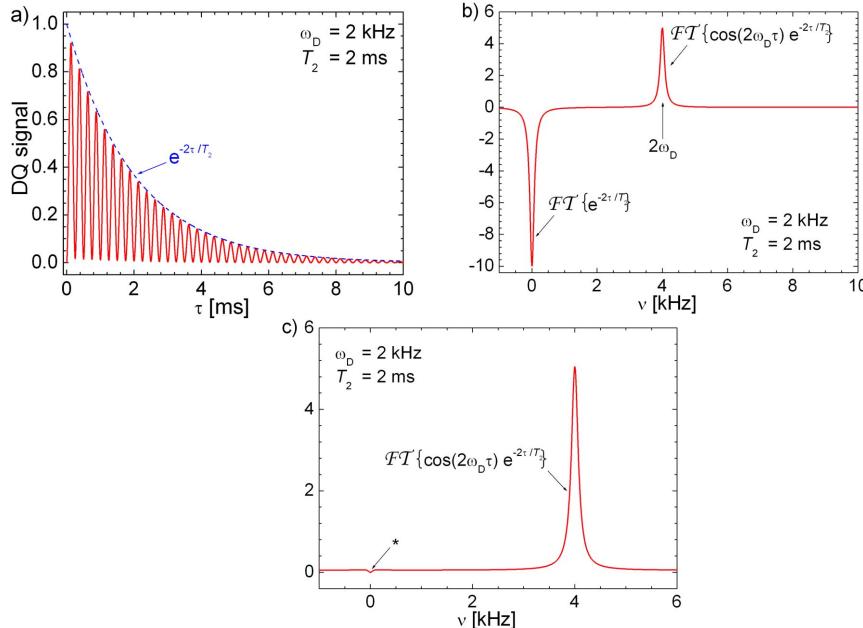


Fig. 6.4 a) Smularile curbelor de crestere de doua cuante descrise de ecuatiiile (6.6) cu o singura valoare constanta a cuplajului rezidual dipolar $\bar{\omega}_D = 2$ kHz si a timpului de relaxare efectiv $T_2^* = 2$ ms; b) spectrul Fourier a semnalului de doua cuante prezentat in a); si c) forma corectata a spectrului Fourier de doua cuante din b), iar "*" reprezinta eroarea minima in spectrul de primire in urma procedurii de corectie.

6.1.6 Spectrul Fourier in aproximatia gruparilor CH₂ si CH₃ izolate

Daca consideram faptul ca si monomerul characteristic cauciucului natural ca avand o singura pereche de CH₃ si doua perechi de CH₂ atunci raportul dintre numarul de spini ¹H apartinand acestor grupari fuctionale este de 3:4. Daca vom considera contributiile celor doua perechi CH₃ si CH₂, semnalul de doua cunate poate fi rescris luand in considerare urmatoarea relatie:

$$\begin{aligned} FT\{S_{DQ}(2\tau)\} &= FT \left\{ -\frac{4}{7} \left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_2)}\tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_2)}}\right) \right\rangle - \frac{9}{35} \left\langle \sin^2(\bar{\omega}_D^{(CH_3)}\tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_3)}}\right) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{29}{70} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^*}\right) \right\} . \quad (6.12) \\ &\approx \frac{1}{14} FT \left\{ \left\langle 4 \cos(2\bar{\omega}_D^{(CH_2)}\tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_2)}}\right) \right\rangle + \left\langle \frac{9}{5} \cos(2\bar{\omega}_D^{(CH_3)}\tau) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{(CH_3)}}\right) \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Figura 6.6a prezinta distributiile cuplajelor reziduale dipolare, ca o transformata Fourier cu o corectie a a curbelor de crestere de doua cuante, pentru intreaga serie de probe NR cross-linkuite in timp ce Figura 6.6b prezinta dependenta T_2^* in functie de densitatea cross-linkului obtinuta prin utilizarea ecuatiei (6.12).

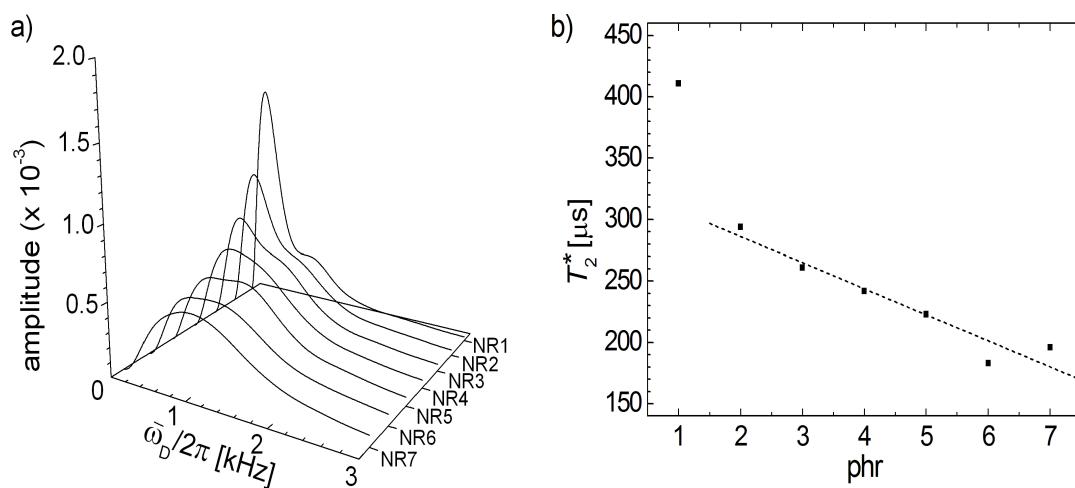


Fig. 6.6 a) Spectrul Fourier de doua cuante obtinut din curbele de crestere de doua cunate tratate in aproximarea gruparilor functionale CH₂ si CH₃ izolate pentru toata seria de probe NR cross-linked imbatranite si b) dependenta valorilor timpului de relaxare efectiv corectat in functie de densitatea cross-link. Linile intrerupe reprezinta dependenta liniara a datelor de la NR2 pana la NR7.

6.1.8 Caracterizarea spectrului Fourier de doua cuante

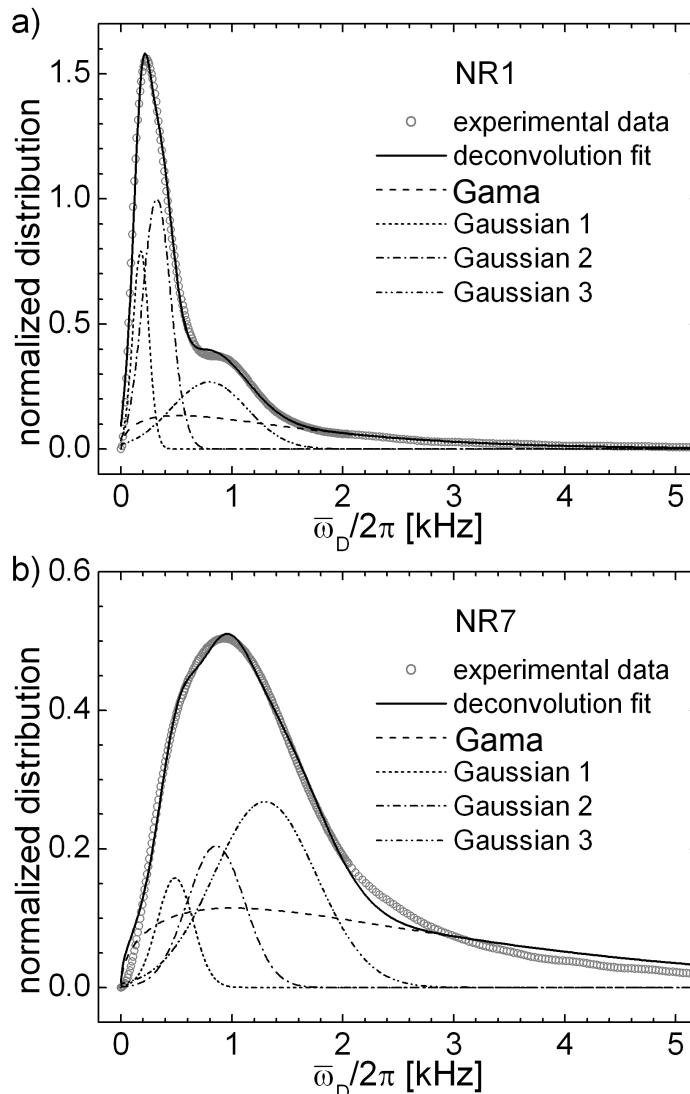


Fig. 6.8 Fitarea prin deconvolutia (linie continua) a spectrului Fourier de doua cuante (cercuri neumplute) pentru probele imbatranite a) NR1 si b) NR7 a cauciucului natural cross-linkuit cu o suma de distributii Γ descrise in ecuatie (6.18) prezentata prin line intrerupta si trei functii Gausiene descrise de ecuatie (6.19).

Spectrul Fourier de doua cuante a cauciucului natural cross-linkuit imbatranit este compus din doua componente. Fitarile acestor spectre Fourier cu o suma de functii Γ si Gaussiane pentru fiecare din cele doua componente duce la rezultate neconcludente. In schimb cea mai buna fitare (linia continua) a fost gasita atunci cand spectrul Fourier de doua cuante (cercuri deschise) a fost rezolvat cu o functie Γ (linia punctata) si trei functii Gausiene (reprezentate prin linie punctata mica, linie-punct-linie si linie-punct-punct). Rezultatele deconvolutiei este prezentat in Figura 6.8 pentru NR1 si NR7 imbatranit.

6.2 Caracterizarea heterogenitatilor EPDM ramforsat prin masuratori de DQ

6.2.1 Curbele de DQ in functie de tipul si de concentratia filerilor

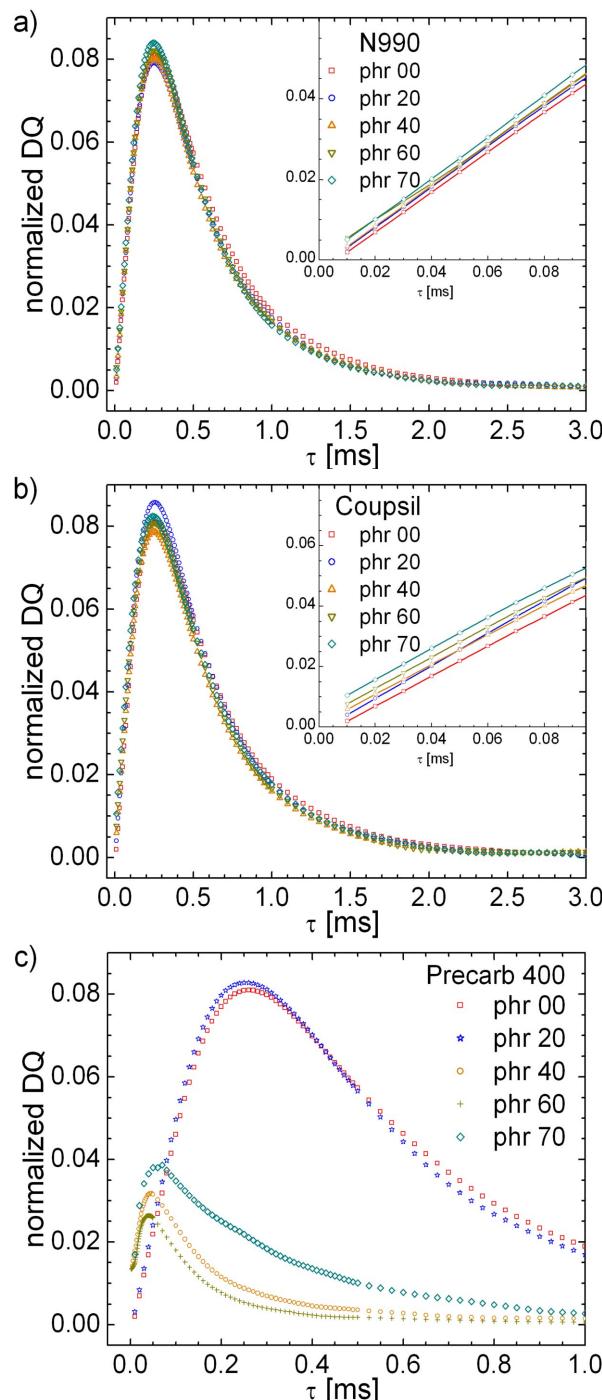


Fig. 6.10 Curbele de doua cuante reprezentate in functie de timpul de excitare/reconversie τ pentru o serie de probe EPDM ranforsate si neranforsate cu un continut de fileri de 20 phr, 40 phr, 60 phr si 70 phr ale a) N990, b) Coupasil si c) Precarb 400.

6.2.2 Efecte le interactiuni filer-polimer aspura dinamicii lanturilor polimerice

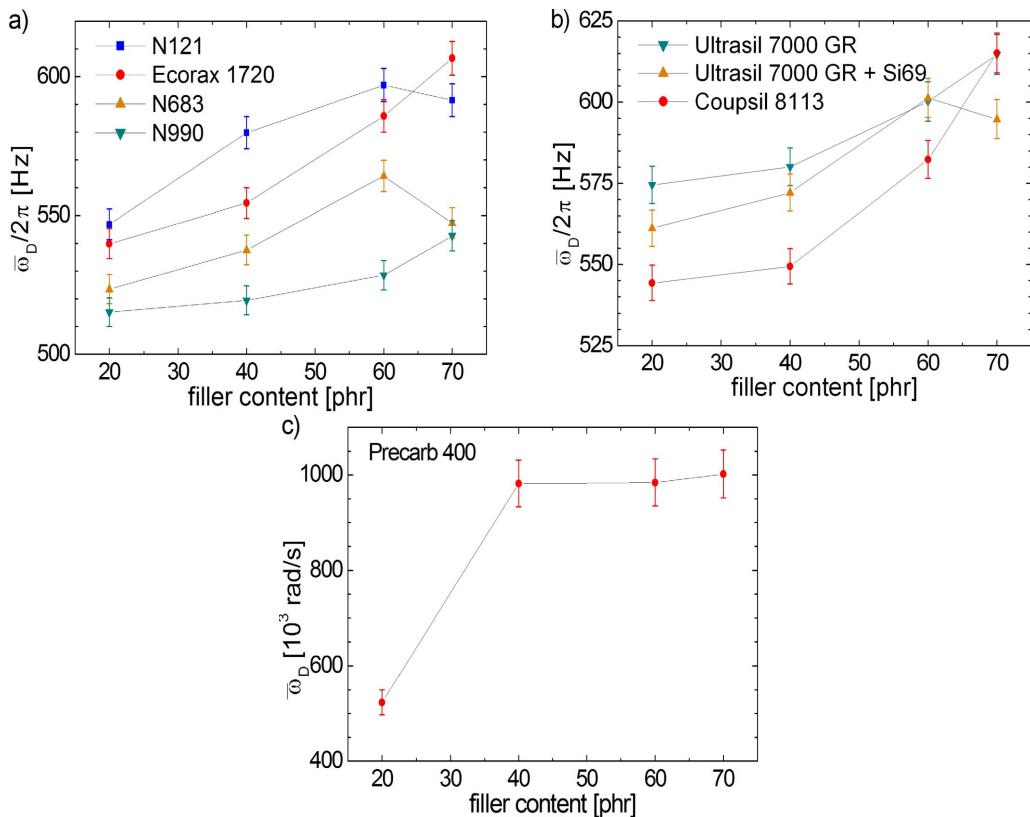


Fig. 6.13 Reprezentarea grafica a constantei de culaj dipolar in functie de diferite concentratii de fileri pentru probe de EPDM ranforstate cu a) N121, Ecorax 1720, N683, N990; b) Ultrasil 7000 GR, Ultrasil 7000 GR+Si69, Coupasil 8113; c) Precarb 400. Liniile negre drepte fiind doar pentru ghidare.

Reprezentarea grafica a constantei cuplajului rezidual dipolar in functie de continutul de fileri de la 20 phr la 70 phr pentru probele EPDM intarite cu diferiti fileri sunt prezentati in figura 6.13. Astfel in figura 6.13a se observa fileri de tip carbon negru cu patrat albastru N121, cercuri rosii Ecorax 1720, triunghiuri portocalii cu varful in sus N683 si cu triunghiuri cu varful in jos N990. Cea mai clara dependenta a constantei de cuplaj rezidual dipolar in functie de continutul de fileri se observa la probele N990 si la Ecorax 1720, in schimb la celelalte doua probe la concentratie de 70 phr se observa o usoara scadere in dependenta.

Capitol 7. Morfologia polimerilor si biopolimerilor nanocompoziti evidențiata din masuratori de difuzie de spin

Suprapunera intre picurii de tip Abragamian si picurii de tip Lorentzian. Magnetizarea segmentelor legate este cea care domina la timpul de difuzie de spini mici, acest lucru fiind si mai evident la continut mai mare de fileri (vezi fig 7.5b). Dupa difuzia de spin magnetizarea s-a regasit in cea mai mare parte in segmentele mobile. Contrar asteptarilor caracterul cel mai „Abragamina” nu este observat la timpul de difuzie cel mai mic ci la $t_d = 164.8 \mu\text{s}$ [41-48].

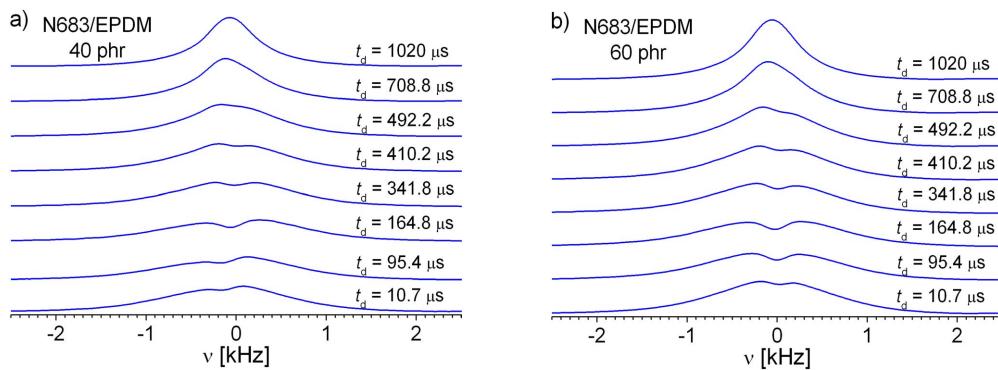


Fig. 7.5 Spectrul Fourier obtinut din masuratori RMN filtrate de coerentele de doua cuante ale suprapunerii functiilor Abragamiane si Lorentziane, pentru probele EPDM ranforstate cu N683 la un continut de a) 40 phr si b) 60 phr pentru cateva valori particulare ale timpului de difuzie de spin.

7.2 Difuzia de spin pentru probele de EPDM ranforsat

Distributiile exponentiale pentru timpi de difuzie de spin t_d mai mari de 490 μs au fost inmultite cu un factor adevarat ca sa poata fi in aceiasi scara cu celelalte distributii.

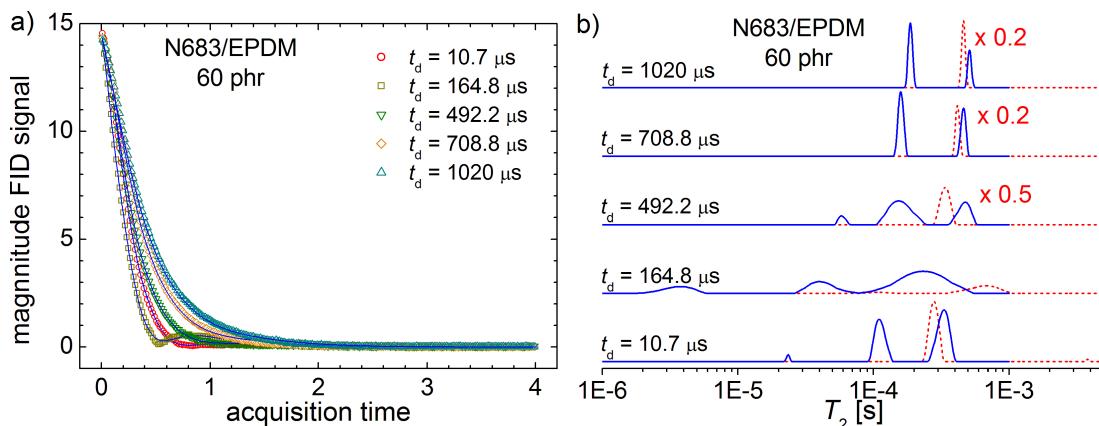


Fig. 7.6 a) Caderile magnetizarii FID pentru probele EPDM ranforstate cu N683 cu un continut de 60 phr pentru cateva valori particulare ale timpului de difuzie de spini de $t_d = 10.7 \mu\text{s}, 164.8 \mu\text{s}, 492.2 \mu\text{s}, 708.8 \mu\text{s} \text{ si } 1020 \mu\text{s}$, si fitarile corespunzatoare cu linie continua; b) Distributiile Abragamiene (linie continua) si exponentiala (linie intrerupta) a lui T_2 , obtinuta din inversia caderilor FID din fig a) analizate cu nucelul descris de ecuatie 7.7.

7.3 Morfologia si dinamica lanturilor marginale in fibrile de cheratina- α hidratata

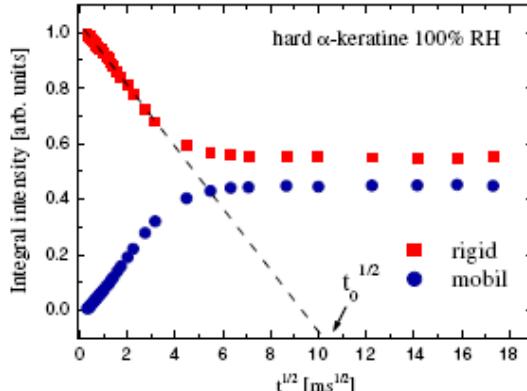


Fig. 7.11 Curbele de crestere si scadere de difuzie de spin pentru intensitatea spectrala normalizata. Linia dreapta descrie raportul initial al comportamentului care intersecteaza axa orizontala la $\sqrt{t_0}$ [41-48].

rigida a fost determinata cu ecuatia

$$\frac{\bar{d}_R}{d_R^{dry}} = \sqrt{\frac{\Delta\nu_{1/2}t_0}{\Delta\nu_{1/2}^{dry}t_0}} \sum_{n=1}^{\infty} S_n / \sum_{n=1}^{\infty} S_n^{dry} \quad (7.16)$$

In regimul initial al difuziei de spin, transferul de magnetizare spre apa mobila nu este esential. Pentru a evita calculul cantitatii $\langle r^2 \rangle$ fiind dificila evaluarea ei pentru spirala de cheratina- α , se vor calcula valorile d_R normalize la d_R^{dry} dimensiunea domeniu rigid pentru cheratina- α puternic uscata. In figura 7.12 este prezentata dependenta dimensiunilor relative medii a domeniilor rigide pentru cheratina- α puternic uscata in functie de umiditatea relativă, unde se poate observa ca transferul de magnetizare a apei mobile in regiunea initiala a difuziei de spini nu este esentiala.

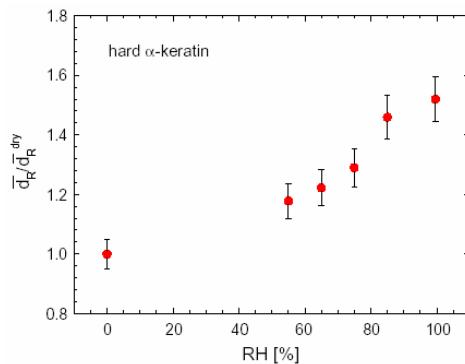


Fig. 7.12 Dependenta diametrului relativ mediu al domeniilor rigide pentru cheratina- α in functie de umiditatea relativă RH% [41].

Capitol 8. Metode moderne RMN pentru evidențierea proceselor de schimb

8.2 Descrierea și interpretarea mapelor de corelație 2D T_2-T_2

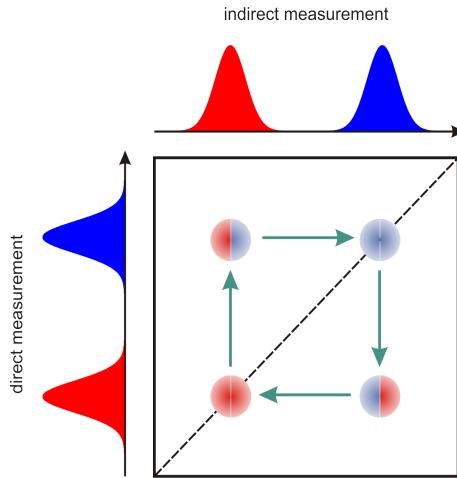


Fig. 8.2 Transformata Lapalce a mapei 2D din domeniul timp (a) si care reprezinta o mapa de corelatie ideală pentru schimbul intre doua sisteme de spini cu timpuri de relaxare diferiti.

Evolutia intensitatii termenului de schimb poate fi masurata experimental in functie de timpul de stocare pe oz din mapele de schimb 2D $T_2 - T_2$ [49-53]. Din ecuatiile (8.2) si (8.3) se poate considera prefactorul din termenul de schimb, care poate fi rescris ca un produs de doua exponentiale una descrescatoare si una crescatoare,

$$\frac{e^{\lambda_+ \tau_{stor}} - e^{\lambda_- \tau_{stor}}}{\lambda_+ - \lambda_-} k = \frac{k}{\lambda_+ - \lambda_-} e^{\lambda_+ \tau_{stor}} \left(1 - e^{-(\lambda_+ - \lambda_-) \tau_{stor}} \right). \quad (8.5)$$

Amplitudinea acestui termen simulata in functie de timpul de stocare este prezentata in fig. 8.3.

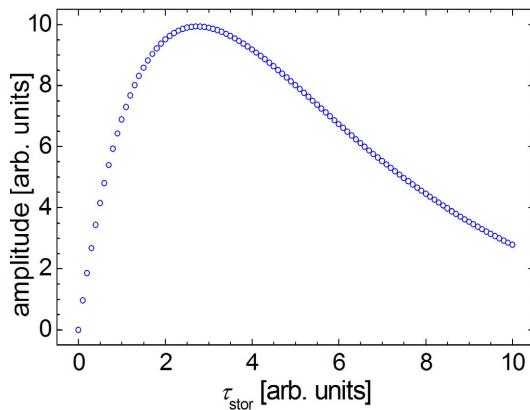


Fig. 8.3 Simularea cu valori arbitrate ale prefactorului care corespunde termenului de schimb $(e^{\lambda_+ \tau_{stor}} - e^{\lambda_- \tau_{stor}})/(\lambda_+ - \lambda_-)$ din ecuatiile (8.2) si (8.3).

8.3 Procese de schimb ultra-rapide

Schimburile „chimice” din materiale descriu migrarea gruparilor functionale dintr-o locatie in alta locatie. Daca fiecare dintre aceste locatii sunt descrise de diferite viteze de relaxare atunci se poate dezvolta o noua unealta de analiza bazata pe studiul mapelor de corelare T_2-T_2 , si care poate sa fie utilizata la evidențierea proceselor de schimb [1]. Un exemplu este acela al proceselor de schimb ultra-rapide. Astfel, mapele de schimb 2D inregistrate pentru bulele de aer barbotate in apa sunt prezentate in fig. 8.4 pentru doi timpii de stocare.

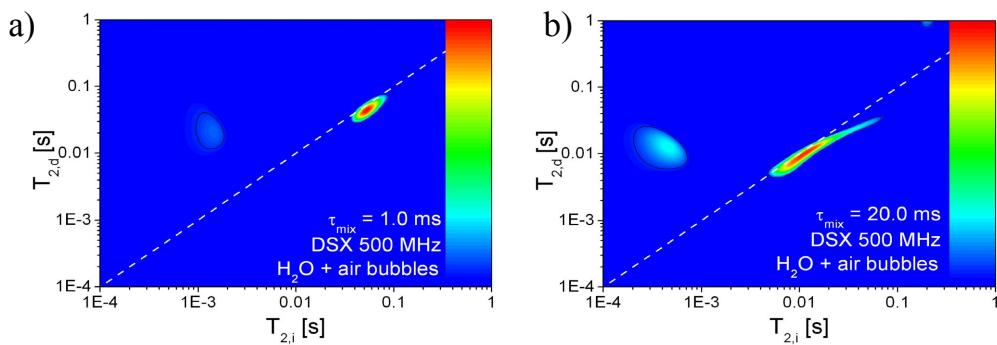


Fig. 8.4 Mape de schimb 2D ^1H RMN T_2-T_2 ale bulelor de aer in apa inregistrate cu un timp de schimb de a) $\tau_{\text{mix}} = 1 \text{ ms}$ si b) $\tau_{\text{mix}} = 20 \text{ ms}$.

8.4 Simularea Monte-Carlo

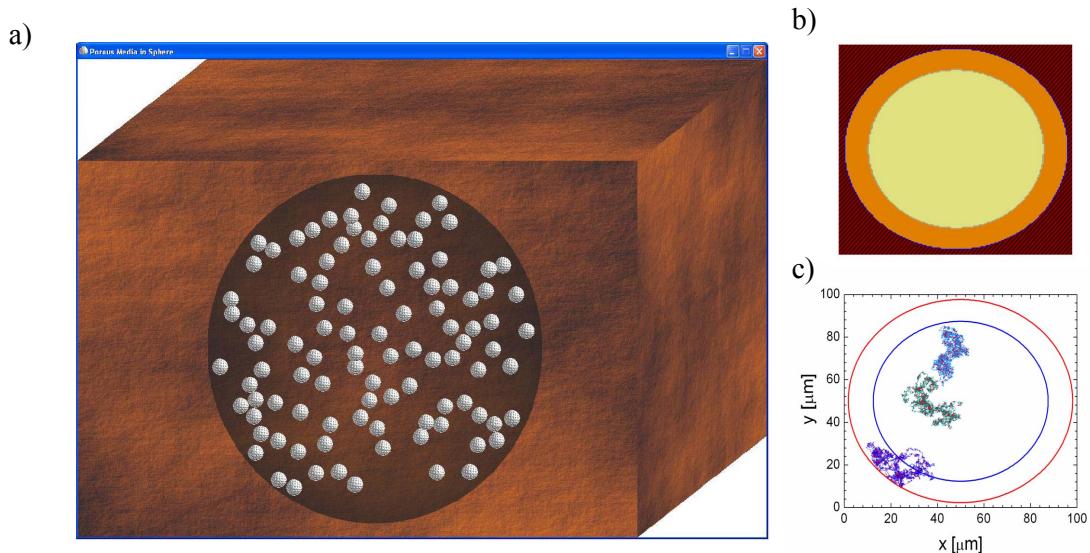


Fig. 8.5 a) Material poros cu un por ideal, sferic care contine molecule libere sa se miste liber in toate cele trei directii; b) mapa bidimensională a timpilor de relaxare pentru care zona materiala reprezentata cu culoare maro si hasura verticala are un timp de relaxare $T_2 = 1 \mu\text{s}$ corespunde materialului solid in care nu pot patrunde moleculele, porul sferic (reprezentat 2D) este compus din zona de halou portocalie caracterizata de un timp de relaxare T_2 mic si zona de disc centrala corespunzatoare unui timp de relaxare T_2 mare; c) Simulare Monte-Carlo a deplasarii unei molecule de lichid cu pasi aleatorii, liberi in zona porului.

8.4.2 Interpretarea mapele de corelare T_2-T_2 in prezenta schimbului molecular

Efectul schimbului molecular a fost studiat prin simulari Monte-Carlo ale mapelor RMN bi-dimensionale de corelare T_2-T_2 . S-a considerat un camp magnetic static omogen care nu are efecte perturbatoare cum ar fi diferențele de susceptibilitate magnetica la suprafata porilor. Ariaile pic-urilor de pe diagonala principala sunt proportionale cu populatia componentelor dinamice care au o valoare specifica a lui T_2 . In figura 8.7a si b sunt prezentate simulariile 2D a mapelor de T_2-T_2 avand un coeficient de autodifuzie de $D = 2.299 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ (vezi 8.7a) si respectiv $D = 2.299 \times 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$.

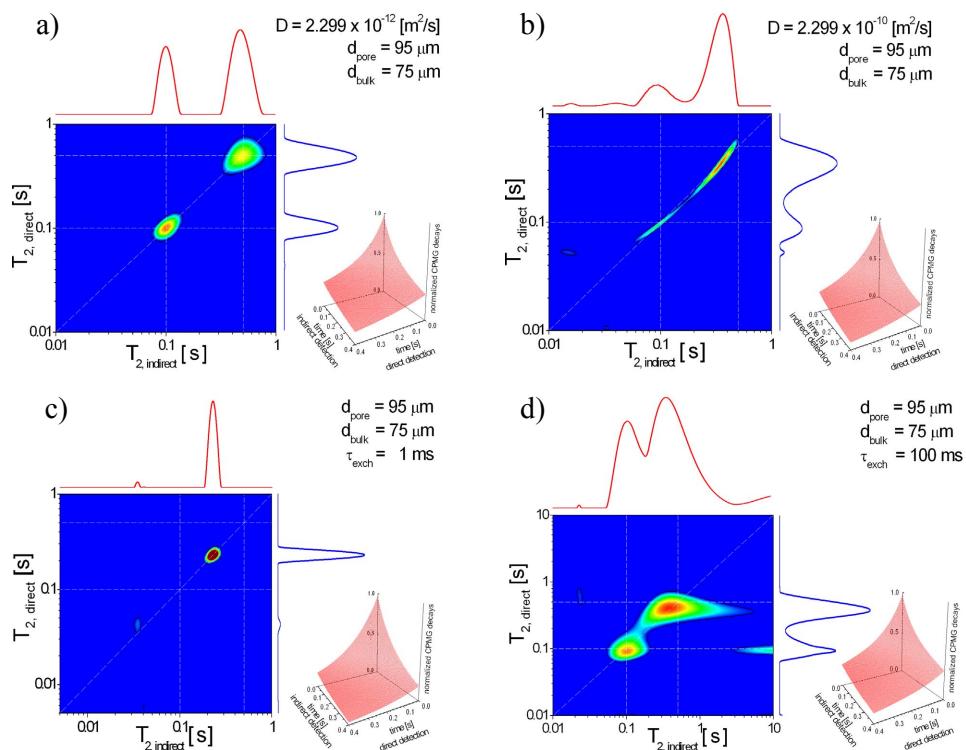


Fig. 8.7 Mapele de schimb simulate 2D T_2-T_2 dintre stratul superficial al volumului apei dintr-un por sferic a) $D = 2.299 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ b) $D = 2.299 \times 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$ iar in functie de timpul de schimb c) $\tau_{\text{exch}} = 1 \text{ ms}$ si d) $\tau_{\text{exch}} = 100 \text{ ms}$. Linile intrerupte indica valorile introduse ale lui T_2 .

8.4.3 Efectul timpului de relaxare longitudinal T_1

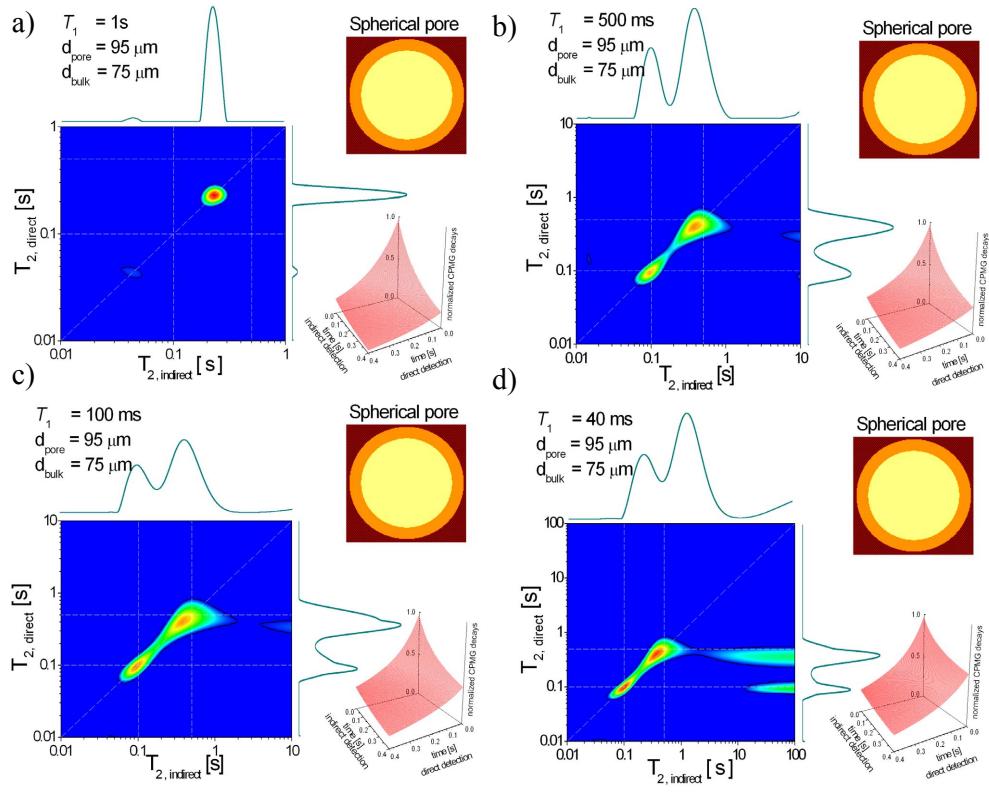


Fig. 8.8 Mape de schimb 2D $T_2 - T_2$ pentru porii sferici in functie de timpul de relaxare longitudinal a) $T_1 = 1\text{ s}$; b) $T_1 = 0.5\text{ s}$; c) $T_1 = 0.1\text{ s}$ and d) $T_1 = 0.04\text{ s}$; pentru apa cu un coeficient de difuzie $D = 2.299 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ si timpul de stocare de $\tau_{\text{stocare}} = 20\text{ ms}$.

8.4.4 Efectul geometriei, conectivitatii, dimensiunii porilor

Dinamica moleculara si geometria specifica a unui sistem poate sa determine aparitia doar a unui singur pic extra-diagonal, de schimb, asa cum se poate observa in figura 8.9. a. Astfel un pic de schimb unic este adesea intalnit in mapele experimentale (vezi capitolul 8.2 unde a fost descris procesul de schimb ultra-rapid).

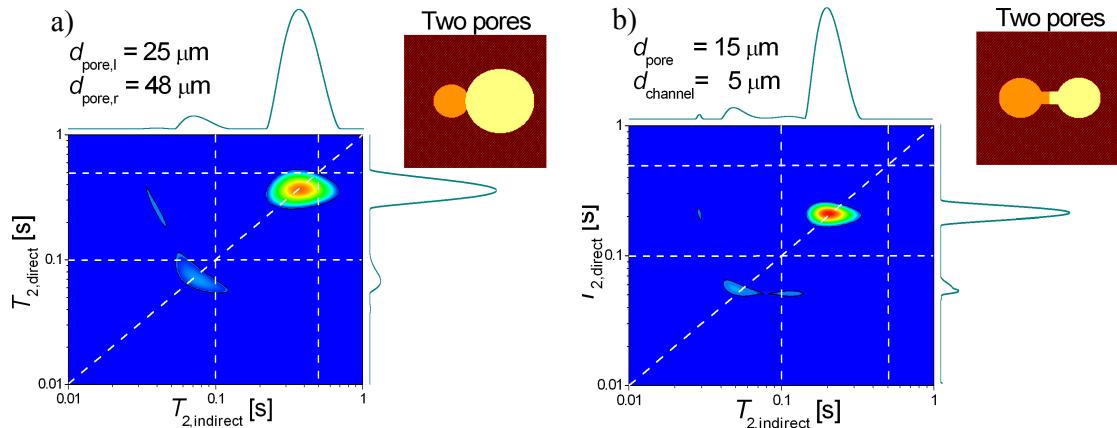


Fig. 8.9 Similarile 2D pentru mape de schimb $T_2 - T_2$ la $\tau_{\text{stocare}} = 20\text{ ms}$ si $D = 2.299 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ pentru doi pori conectati a) direct, b) printr-un canal.

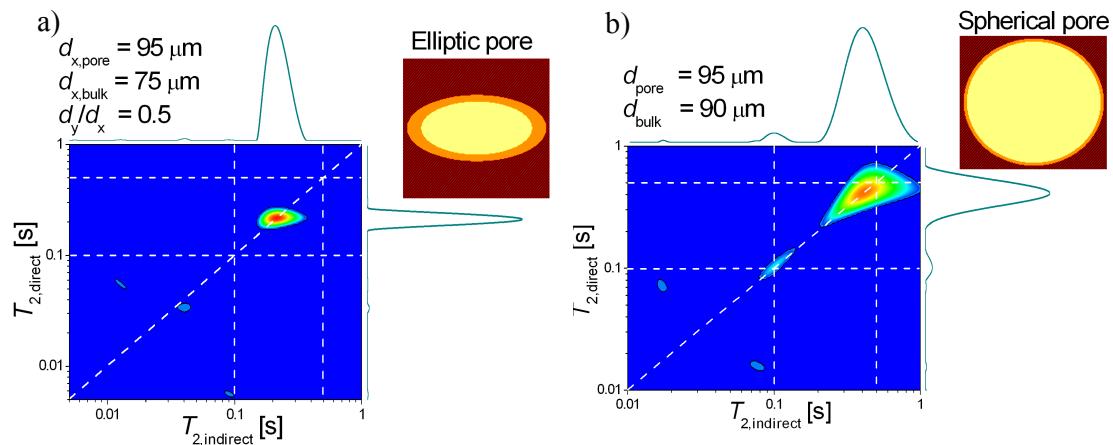


Fig. 8.10 Simularile 2D pentru mape de schimb T_2-T_2 la $\tau_{\text{stocare}} = 20 \text{ ms}$ si $D = 2.299 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pentru doi pori a) por eliptic, b) por sferic cu o interfata mica de apa.

Influenta grosimii stratului de la suprafata porilor, cunoscut in literatura de specialitate ca raportul suprafata/volum, poate sa conduca la trasaturi specifice in mapele T_2-T_2 asa cum se vede din 8.10b.

8.5.1 Mape de schimb bidimensionale T_2-T_2 specifice cauciucului natural

Pentru prima data se prezinta masuratorile RMN bi-dimensionale T_2-T_2 de schimb de magnetizare cu o perioada de stocare a magnetizarii intre doua perioade de codare T_2 pentru probe semi-solida.

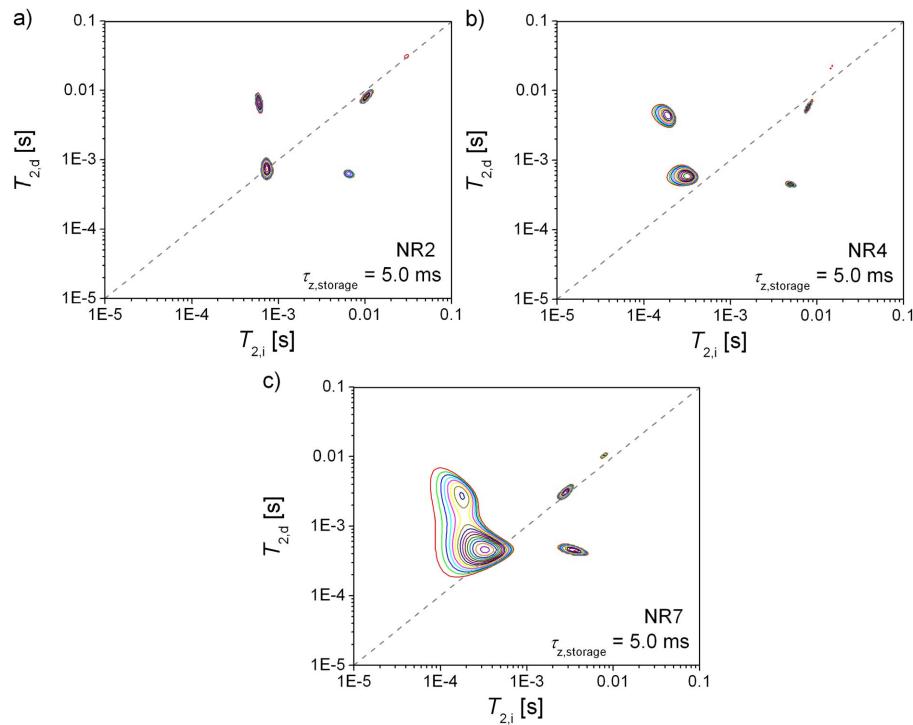


Fig. 8.12 Procesele de schimb 2D T_2-T_2 RMN pentru a) NR2, b) NR4, c) NR7, cu o perioada de stocare dintre doua impulsuri CPMG de $\tau_{z,\text{storage}} = 5 \text{ ms}$.

8.5.2 Determinarea timpului de schimb

Parametrii de fitare pentru probele NR1, NR4 si NR7 sunt prezentati in tabelul 8.1. Se observa ca timpul de schimb scade cu cresterea densitatii cross-link-uire. Ariile integrale ale pic-urilor extra-diagonali stanga-sus si dreapta-jos din mapele T_2-T_2 inregistrate pentru proba NR4 in functie de timpii de stocare τ sunt reprezentate in figura 8.14.

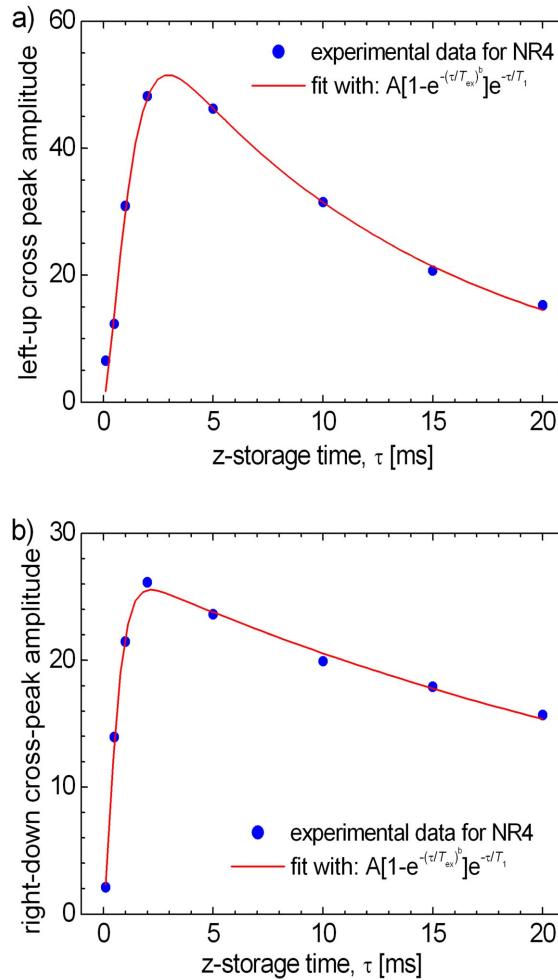


Fig. 8.14 Reprezentarea 2D pentru mape de schimb T_2-T_2 NMR (2D) inregistrate pentru NR4 cu perioada de stocare dintre doua impulsuri CPMG de $\tau_{z,\text{storage}} = 5$ ms.

Tabel 8.1 Timpul de schimb, T_{ex} si caderile T_1 pentru cross-pic-uri stanga-jos si dreapta sus a mapelor de schimb T_2-T_2 pentru cauciucul natural NR1, NR4 si NR7.

Probe	stanga-sus			dreapta-jos		
	T_{ex}^{LU-CP} [ms]	T_1^{LU-CP} [ms]	b	T_{ex}^{RD-CP}	T_1^{RD-CP}	b
NR1	4.0	23.6	1	5.3	17.9	1
NR4	1.4	12.9	1.4	0.7	34.0	1.3
NR7	0.7	23.5	1.8	0.7	16.9	1.8

8.5.3 Mape de schimb bidimensionale T_2-T_2 specifice EPDM cu fileri

Interactiunile dintre aggregatele de fileri si lanturile polimerice de EPDM duce la

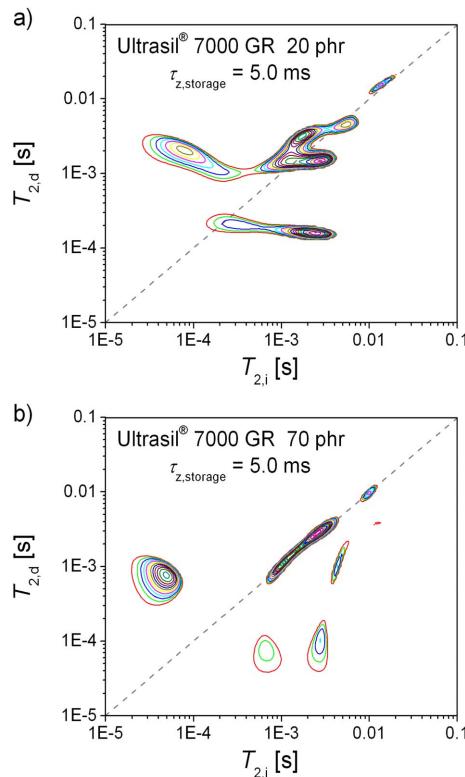


Fig. 8.15 Reprezentarea 2D pentru mapa de schimb RMN T_2-T_2 (2D) inregistrata pentru NR1 cu perioada de stocare dintre doua impulsuri CPMG de $\tau_{z,\text{storage}} = 5$ ms.

interactiuni complexe care sunt evidențiate în modul cel mai spectaculos în mapele de corelare 2D T_2-T_2 . În figura 8.15 sunt prezentate mapele de schimb de magnetizare pentru elastomerul de EPDM cu filerul Ultrasil 7000 GR la concentrații extreme de 20 și de 70 phr. Din rezoluția crescută a pic-urilor observați în aceste mape bi-dimensionale (vezi 8.15b) rezultă că concentrațiile mari de fileri fac ca schimbul de magnetizare să fie mai bine definit. În cazul în care concentrația de fileri este scăzută vezi 8.15a, analiza mapelor bi-dimensională este mai greu de realizat, din cauza pic-urilor care sunt extinși intersecționându-se și cu pic-uri extra-diagonali.

Capitol 9. Selectii din concluzii

Teza de doctorat prezintă noi metode bazate pe Rezonanța Magnetica Nucleară aplicate în studiul materialelor nanocompozite cum ar fi elastomerii de tip EPDM cu fileri, cauciucul natural vulcanizat și cheratina- α . Aceste metode combină tehnici RMN experimentale și teoretice cu analiza bazată pe transformata Laplace a semnalelor și nu în ultimul rand cu simulații numerice în particular simulații MONTE CARLO. Astfel, pentru o serie de probe EPDM ranforstate cu fileri de diverse tipuri și în diverse concentrații s-a

masurat modulul de torsiune (partea reala numit si modul de stocare), G' in functie de amplitudinea de torsionare, γ_0 . S-a aratat ca modulul de stocare creste cu cresterea continutului de fileri indiferent de tipul filerului. Pentru astfel de materiale cu proprietati vasco-elastice reprezentarea logaritmica a modulului de torsiune in functie de amplitudinea torsionari releva gradul mare de neomogenitate a distributiilor interactiunilor filer-filer care se presupune a fi responsabile pentru asa numitul efect Payne. Astfel ca, in special pentru un continut scazut de fileri, din dependentele liniare (in scara logaritmica) ale G' in functie de γ_0 au putut fi evidențiate două tipuri de interacțiuni: i) interacțiunile directe filer-filer și ii) interacțiunilor indirecte filer-filer mijlocite de către matricea polimerului.

Neomogenitatatile dinamice ale lanturilor polimerice care mediaza interacțiunile filer-filer au fost studiate in detaliu prin metode specifice de relaxometrie RMN. Din distributia timpilor de relaxare s-a observat ca gradul de neomogenitate, care poate fi asociat cu complexitatea tipului de interacțiuni si care modifica dinamica segmentelor lanturilor polimerice in prezenta filerilor, creste cu cresterea continutului de filer. Distributiile mai multor parametrii specifici ca, timpii de relaxare transversali T_2 , longitudinali T_1 si longitudinali in sistemul de referinta rotitor $T_{1\rho}$, precum si a momentelor reziduale de ordinul doi \tilde{M}_2 si a timpilor de corelare τ_c , au fost obtinute prin aplicarea transformatiei Laplace inversa, uni-dimensionalala asupra curbelor experimentale masurate.

Analiza combinata a distributiilor timpilor de relaxare si a distributiilor bi-dimensionale T_1-T_2 duce la identificarea mai multor componente de natura dinamica corespunzatoare segmentelor lanturilor polimerice care rezulta din interacțiunile complexe ale matricii polimerului cu clusteri de fileri. Primul efect, observat chiar la un continut scazut de fileri 20 phr, este deplasarea pic-ului din distributia lui T_2 la valori mai mari. Acest lucru indica o crestere a mobilitatii segmentelor lanturilor polimerice. Alt efect este acela al aparitiei unui al doilea pic ingust in distributiile lui T_2 care sugereaza prezenta unui grad ridicat de neomogenitati locale ale dinamicii segmentelor lanturilor polimerice. Al treilea efect, al adaugarii de nano-fileri in matricea polimérica de EPDM observat din studiul distributiilor lui T_2 este cresterea cantitatii procentuale de lanturi polimerice caracterizate de valori mici ale lui T_2 . Acestea indica cresterea numarului de segmente a lanturilor polimerice care datorita interacțiunilor filer-lant polimeric vor avea miscarile limitate deci o mobilitate mai redusa. Adaosul de fileri la matricea polimérica de EPDM poate duce la o crestere a cantitatii de componente mai putin mobile pentru filerii non carbon-negru si la o scadere a largimii distributiilor in comparatie cu valorile obtinute pentru probele fara fileri sau cele cu

filerii de tip carbon-negru. Simpla prezenta a unei cantitati de fileri de oricare tip duce la o reducere a largimii distributiei corespunzatoare segmentelor mobile ale lanturilor polimerice.

Neomogenitatile dinamice corespunzatoare *exclusiv* segmentelor mobile ale lanturilor polimerice au fost studiate din caderile ecoului Hahn corespunzatoare protonului, masurate cu o intarziere la achizitie care joaca rolul de filtru dipolar si care elimina contributia semnalului care provine de la segmentele lanturilor polimerice legate de aglomerarile de fileri. In felul acesta caderile masurate ale ecoului Hahn sunt sensibile doar la partea fluctuanta a segmentelor mobile lanturilor polimerice. Ca o prima aproximare s-a aratat ca aceste curbe de cadere depend de valori medii a momentelor reziduale de ordinul doi $\langle \tilde{M}_2 \rangle$ si timpii de corelare $\langle \tau_c \rangle$. Aceste cantitati au fost masurate pentru intreaga serie de probe EPDM cu si fara fileri. Caracteristicile acestor fileri pot fi corelate cu valori mai mari ale $\langle \tilde{M}_2 \rangle$ si $\langle \tau_c \rangle$.

Distributiile momentului rezidual de ordinul doi \tilde{M}_2 si a timpului de corelare τ_c au fost extrase din functiile care descriu caderile ecoului Hahn. Datorita complexitatii matematice a problemei, atunci cand amandoua cantitatiile pot avea valori multiple, s-au studiat doua cazuri distincte care reduc aceasta problema bidimensională la o problema unidimensională, astfel ca avem problema: (i) care presupune o valoare medie a lui $\langle \tilde{M}_2 \rangle$ si o distributie Gausiana in sala logaritmica a timpilor de corelare si (ii) o alta problema care presupune o valoare medie a timpului de corelare $\bar{\tau}_c$ si o distributie a valorilor \tilde{M}_2 .

Curbele de crestere de doua cuante pentru o serie de cauciuc natural cross-link imbatranite natural au fost caracterizate pentru prima data prin interpretarea spectrului Fourier. Pentru aceasta s-a scris un program numeric in C++ care sa duca la o corectie cu un timp de relaxare efectiv. Astfel spectrul Fourier corectat a permis evidențierea caracteristicilor specifice din distributia cuplajelor reziduale dipolare. Prin compararea cu alte metode putem concluziona faptul ca spectrul Fourier de doua cuante poate fi tratat in termeni de suprapunere a distributilor Γ si Gaussian ale cuplajelor reziduale dipolare. Cu toate ca timpul de relaxare de doua cuante poate afecta doar largimea distributiilor si deci rezolutia spectrala, aspectul general este adesea neafectat. Parametri care sunt obtinuti ca rezultat din corectia cu un timp de relaxare efectiv si ca rezultat a deconvolutiei spectrale Fourier par sa aiba o dependenta liniara in functie de densitatea cross-link-urilor. S-au inregistrat curbele de crestere a coerentelor de doua cuante pentru seria de elastomeri EPDM ranforsati cu toate

cele opt tipuri de fileri. Acestea prezinta doua componente care pot fi caracterizate de momentele reziduale van Vleck de ordinul doi M_2 si timpi de relaxare transversali T_2 . Dintre toti parametrii RMN, caracteristici acestor elastomeri ranforsati, studiati in aceasta teza doar valorile lui M_2 extrase din curbele de doua cuante caracteristice componentei dinmice a segmentelor lanturilor de EPDM rigide, aflate in interactiune cu clusterii de fileri prezinta dependente monotone la modificarea continutului de fileri pentru toate tipurile de fileri.

S-au efectuat masuratori de difuzie de spin bazate pe un filtru dipolar pe probele de EPDM pentru intreaga serie de fileri. Pentru prima data s-a aplicat transformata Lapalce inversa cu nucleu complex Abragamian si exponential pentru obtinerea de distributii ale timpilor de relaxare caracteristici, cu scopul de a diferentia componentele sursa si mediu de difuzie. Alte masuratori de difuzie de spin au permis caracterizarea morfologiei cheratinei- α . Curbele de cadere a difuziei de spin au fost interpretate teoretic in aproximativa unei morfologii cilindrice. Pentru calculul dimensiuni relative a domeniilor rigide in functie de gradul de hidratare i) s-a scris un program in C++ care a permis insumarea a 10^6 valori ale radacinilor unor functii Bessel specifice si ii) s-a fitat partea initiala a curbelor experimentale cu o dreapta care intersecteaza axa radicalului timpului de difuzie la o valoare t_0 .

S-au dezvoltat metode de spectroscopie Laplace bi-dimensionalala pentru caracterizarea proceselor de schimb molecular si de schimb de magnetizare. Aceste procese sunt evideniate prin i) aparitia pic-urilor extradiagonali si ii) modificarea pic-urilor diagonali din mapele de corelare 2D T_2-T_2 . Amplitudinea ariei integrale a pic-urilor extra-diagonali in functie de timpul de stocare a magnetizarii nucleare de-a lungul campului magnetic a fost calculata teoretic. Spre deosebire de calculele teoretice amplitudinile si pozitiile pic-urilor extra-diagonali, observati in mapele de corelare 2D T_2-T_2 experimentale pentru procese de schimb ultrarapide, nu sunt simetrice. Pentru expliarea trasaturilor particulare ale maperelor de corelare T_2-T_2 experimentale s-a scris un program de simulare in C++ pentru modelarea MONTE-CARLO a proceselor de schimb ale apei in medii poroase. Metoda MONTE-CALRO bazata pe citirea unei mape a timpilor de relaxare s-a dovedit foarte veratila in studiul efectelor, valorii coeficientului de auto-difuzie, a raportului intre timpul de relaxare longitudinal care afecteaza semnalul RMN in perioada de stocare a magnetizarii de-a lungul campului magnetic static si durata acestei stocari, a dimensiunii porilor, a geometriei porilor si a conectivitatii acestora, asupra amplitudinilor si a pozitiei pic-urilor diagonali si extra-diagonali din mapele de corelare 2D T_2-T_2 . Pentru prima data s-au pus in evidenta procesele de schimb de magnetizare pentru materiale elastomericice solide, ca de exemplu cauciucul natural vulcanizat si elastomerii de tip EPDM cu fileri, din mape de

corelare 2D T_2-T_2 bazate pe transformata Laplace inversa bi-dimensionalala. Complexitatea interactiunilor lanturilor polimerice de EPDM cu clusterii de fileri sunt evidențiate foarte bine în mapele de corelare T_2-T_2 experimentale caracteristice acestor materiale nano-compozite.

Bibliografie selectiva

- [1] T. A. Vilgis, G. Heinrich, M. Klüppel, Reinforcement of polymer nano-composites, Theory, Experiments and Applications, Cambridge University Press, 2009
- [2] Shinzo Kohjiya, Atushi Katoh, Toshiya Suda, Junichi Shimanuki, Yuko Ikeda, Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image, *Polymer*, 47, 3298–3301 (2006).
- [3] K. Gorna, M. Hund, M. Vucak, F. Grohn, G. Wegner, Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers, *Materials Science and Engineering A*, 477, 217–225 (2008).
- [4] V. Herrmann, K. Unseld, H.-B. Fuchs, B. Blümich, *Colloid Polym. Sci.*, 280, p. 758 (2002).
- [5] P. J. McDonald, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spect.* 30, 69-99 (1997) and references therein.
- [6] M.-J. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, 71, 520 (1998).
- [7] D. Moldovan, R. Fechete, D. E. Demco, E. Culea, B. Blümich, V. Herrmann, M. Heinz, Heterogeneity of Nanofilled EPDM Elastomers Investigated by Inverse Laplace Transform ^1H NMR Relaxometry and Rheometry, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 1579-1594 (2010).
- [8] G. J. Kraus, *Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 39, 75 (1984).
- [9] A.-J. Zhu, S. S. Sternstein, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1113 (2003).
- [10] R. L. Klinberg, A. Sezginer, D. D. Griffin, M. Fukuhara, *J. Magn. Reson.*, 97, 466 (1992).
- [11] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümler, B. Blümich, *J. Magn. Reson. A*, 122, 104 (1992).
- [12] Q. W. Yuanb, J. E. Mark, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 206 (1999).
- [13] D. Moldovan, R. Fechete, D. E. Demco, E. Culea, B. Blümich, V. Herrmann, M. Heinz, The heterogeneity of segmental dynamics of filled EPDM by ^1H transverse relaxation NMR, *J. Magn. Reson.*, 208 156-162 (2011).
- [14] J. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 627.

- [15] V.J. McBrierty, J.C. Kenny, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1994, **47**, 342.
- [16] V. M. Litvinov, P. A, M. Steeman, *Macromolecules* 1999, **32**, 8476.
- [17] R. A. Orza, Pieter C. M. M. Magusin, Victor M. Litvinov, Martin van Duin, and M. A. J. Michels, *Macromolecules* 2007, **40**, 8999.
- [18] V. Herrmann, K. Unseld, H.-B. Fuchs, B. Blümich, *Colloid Polym. Sci.* 280, 2002, p. 758.
- [19] P. J. McDonald, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spect.* 30, 69-99 (1997) and references therein.
- [20] Z. Zhu, T. Thompson, S. Q Wang, E. D. von Meerwall, A. Halasa, *Macromolecules* 2005, **38**, 8816.
- [21] M.-J. Wang, *Rubber Chem. Technol.* 1998, **71**, 520.
- [22] G. J. Kraus, *Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 1984, **39**, 75.
- [23] T. A. Vilgis, *Polymer*, 2005, **46**, 4223.
- [24] G. Heinrich, M. Klüppel, T.A. Vilgis, Reinforcement theories in Physical Properties of Polymers Handbook 2nd Edition, Springer, Heidelberg, 2007
- [25] Sternstein, S. S.; Zhu, A.-J. *Macromolecules* 2002, **35**, 7262.
- [26] A.R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* 1962, **6**, 57.
- [27] A.Roychoudhury, P. P. De, *J. App. Polym. Sci.* 1995, **55**, 9.
- [28] R. L. Klinberg, A. Sezginer, D. D. Griffin, M. Fukuhara, *J. Magn. Reson.* 1992, **97**, 466.
- [29] R. Kimmich, NMR: Tomography, Diffusiometry, Relaxometry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1997).
- [30] G. J. Bowden si W.D. Hutchinson, Tensor operator formalism for multiple-quantum NMR 1. Spin-1 nuclei, *J.Magn. Rezon.*, 67,403-414, (1986).
- [31] G. J. Bowden si W.D. Hutchinson, Tensor operator formalism for multiple-quantum NMR 2. Spin-3/2, 2 and 5/2 and General I, *J.Magn. Rezon.*, 67,415-437, (1986).
- [32] R. C. Ball, P. T. Callaghan, E. T. Samulski, A Simplified Approach to the Interpretation of Nuclear Spin Correlations in Entangled Polymeric Liquids, *J. Chem. Phys.*, 106, 17, (1997).
- [33] P. T. Callaghan and E. T. Samulski, The Molecular Weight Dependence of Nuclear Spin Correlations in Entangled Polymeric Liquids, *Macromolecules*, 31 3693-3705 (1998).

- [34] P. T. Callaghan and E. T. Samulski, Molecular Ordering and the Direct Measurement of Weak Proton-Proton Dipolar Interactions in a Rubber Network, *Macromolecules*, 30, 113-122 (1997).
- [35] D. A. Vega, M. A. Villar, and E. M. Vallés, C. A. Steren and G. A. Monti, Comparison of Mean-Field Theory and ^1H NMR Transversal Relaxation of Poly(dimethylsiloxane) Networks, *Macromolecules*, 34, 283-288 (2001).
- [36] J.-P. Cohen-Addad, NMR and Fractal Properties of Polymeric Liquids and Gels, In Progress in NMR Spectroscopy; Emsley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, L. H., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 25, 1-316 (1993).
- [37] P. Sotta, C. Fülber, D. E. Demco, B. Blümich, and H. W. Spiess, Effect of Residual Dipolar Interactions on the NMR Relaxation in Cross-Linked Elastomers, *Macromolecules*, 29 6222-6230 (1996).
- [38] Claudiu Melian, Dan E. Demco, Monica Istrate, Andreea Balaceanu, D. Moldovan, Radu Fechete, Crisan Popescu, Martin Möller, Morphology and side-chain dynamics in hydrated hard α -keratin fibres by ^1H solid-state NMR *Chemical Physics Letters* 480 (2009) 300–304.
- [39] Maria Baias, Dan E. Demco, Daniel Istrate, Crisan Popescu, Bernhard Blümich, and Martin Moller, Morphology and Molecular Mobility of Fibrous Hard α -Keratins by ^1H , ^{13}C , and ^{129}Xe NMR, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 12136–12147.
- [40] J. Wang, on the determination of domain sizes in polymers by spin diffusion, *J. Chem. Phys.*, (1996) 104(12), 4850-4858.
- [41] A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press Oxford, prima editie 1961, reprint 1996.
- [42] L. Venkataramanan, Y. Q. Song, M. D. Hürlimann, *Solving Fredholm Integrals of the first kind with tensor product structure*, *IEEE Trans. Sig. Process.*, 50, 1017-1026, 2002.
- [43] Y. Q. Song, L. Venkataramanan, M. D. Hürlimann, M. Flaum, P. Frulla, and C. Straley, *T_1 - T_2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion*, *J. Magn. Reson.* 154, 261-268, 2002.
- [44] M. D. Hürlimann, M. Flaum, L. Venkataramanan, C. Flaum, R. Freedman, G. J. Hirasaki, *Diffusion-relaxation distribution functions of sedimentary rocks in different saturation states*, *Magn. Reson. Imag.* 21, 305 – 310, 2003.
- [45] T. Yokomizo, M. Nakasako, T. Yamazaki, H. Shindo, J. Higo, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 332.

- [46] R. Fechete, D. Moldovan, D. E. Demco, and B. Blümich Laplace Inversions Applied to Multi-Component T_2-T_2 Exchange Experiments, *Diffusion Fundamentals* 10 (2009) 14.1 - 14.3
- [47] D. Moldovan, R. Fechete, D. E. Demco, E. Culea, and B. Blümich, Monte-Carlo Simulations of the Two-Dimensional NMR T_2-T_2 Exchange of Fluids in Porous Media, *Diffusion Fundamentals* 10 (2009) 20.1 - 20.3.
- [48] L. Monteilhet, J.-P. Korb, J. Mitchell, and P. J. McDonald, Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T_2-T_2 nuclear magnetic resonance relaxometry, *Physical Review E* 74, 061404 (2006)
- [49] P. J. McDonald, J.-P. Korb, J. Mitchell, and L. Monteilhet, Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study, *Physical Review E* 72, 011409 (2005)
- [50] P. J. McDonald, Jonathan Mitchell, Michael Mulheron, Luc Monteilhet, Jean-Pierre Korb, Two-dimensional correlation relaxation studies of cement pastes, *Magnetic Resonance Imaging*, 25, 470–473 (2007).