

**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”  
FACULTATEA DE FIZICĂ**

**Investigații spectroscopice și electrice ale unor polimeri de  
uz general**

**Rezumat**

**Conducător științific:  
Prof. Dr. Todică Mihai**

**Doctorand:  
Ștefan Traian**

**Cluj-Napoca**

**2013**

## Cuprins

Introducere	3
I. Membrane polimerice	5
1.1 Membrane polimerice și aplicații	5
1.2 Aplicații ale alcoolului polivinilic (PVA) și ale acidului poliacrilic, (PAA) în industria farmaceutică și în tehnologia unor celule de combustie.	9
1.3 Tehnici de obținere a membranelor polimerice	12
II. Metode de studiu și aparatura folosită	15
2.1 Măsurători electrice	15
2.2 Spectroscopia UV VIS	19
2.3 Spectroscopia IR	23
2.4 Spectroscopia Raman	26
2.5 Spectroscopia de rezonanță electronică de spin (RES]	33
2.6. Difracția de raze X	35
2.7. Calorimetria termică diferențială (DSC)	41
III. Rezultate experimentale	43
3.1. Prepararea membranelor	43
3.2. Investigații electrice	46
3.2. 1. Măsurători de rezistivitate electrică	46
3.2.2. Determinarea permitivității dielectrice	59
3.3. Investigații spectroscopice ale membranelor de PVA impurificat cu TiO <sub>2</sub>	71
3.3.1. Investigații UV-VIS	71
3.3.2. Investigații Raman	75
3.3.3. Investigații prin spectroscopie RES	80
3.3.4. Investigații prin difracție de raze X	84
3.3.5. Investigații DSC ale membranelor de PVA dopat cu TiO <sub>2</sub>	93
3.4. Investigații spectroscopice ale membranelor de PVA pur și dopat	

cu carbon	97
3.4.1. Investigații IR ale membranelor de PVA pur și dopat cu carbon	97
3.4.2. Masurători UV-VIS	101
3.4.3. Investigații Raman	104
3.4.4. Investigații XRD	108
3.4.5. Investigații RES ale membranelor de PVA dopat cu carbon	110
IV. Celule de combustie cu electrozi polimerici	114
4.1 Utilizarea membranelor de PVA dopate cu $\text{TIO}_2$ și carbon în celule de combustie	114
4.2 Pile de combustie	115
4.3 Principii funcționale ale pilelor de combustie	115
4.4 Experimentarea membranelor polimerice de PVA în construcția D.M.F.C	118
V. Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA	124
5.1 Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA dopate cu carbon	124
5.1.1 Investigații UV-VIS	124
5.1.2. Investigații XRD	126
5.1.3. Investigații RES ale membranelor PAA-Carbon	134
5.2. Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA dopate cu $\text{TIO}_2$	140
5.2.1. Investigații UV-VIS	141
5.2.2. Investigații Raman	144
Concluzii generale	149

*Cuvinte cheie:* Alcool polivinilic, Acid poliacrilic, Carbon, Bioxid de titan, Metanol, Polimeri, Monomeri, Geluri, Membrane, Electrozi polimerici, Celule de combustie, Rezistivitate, Permittivitate, Iradiere, Raman, Rezonanță paramagnetică electronică , Difracție de raze X.

## Introducere

Peste două treimi din producția industriei chimice mondiale o reprezintă polimerii de sinteză. Aproape jumătate din obiectele manipulate zilnic de om sunt sau conțin polimeri. Aceste constatări sugerează importanța pe care au câștigat-o polimerii în lumea actuală. Aceștia au lărgit considerabil aria de materiale utile omului modern, ceea ce justifică eforturile de cercetare având drept scop studiul complex al acestor tipuri de materiale artificiale. După 1965, când chimistul Ziegler reușește polimerizarea la temperaturi și presiuni moderate cu ajutorul catalizatorilor de polimerizare, industria polimerilor ia o amploare deosebită, devenind printre cele mai importante ramuri ale industriei chimice. Polimerii pot oferi structuri materiale din cele mai diverse, de la fibre și membrane de dimensiuni micrometrice, la obiecte compacte și durabile care, spre deosebire de structurile compacte minerale sau metalice, au avantajul că pot ajunge la densități inferioare densității apei, păstrând calități mecanice acceptabile. Aceasta se datorează proprietăților remarcabile ale atomului carbonului (element chimic cu masa relativ mică) de a forma ușor legături covalente puternice cu el însuși și cu multe alte elemente formând macromolecule. (Se cunosc peste două milioane de specii chimice ce au ca element integrativ comun covalențele carbonului). Polimerii naturali, cât și cei din structura materiei vii (biopolimerii), au apărut odată cu sinteza materiei organice și stau la baza vieții. Combinând simultan proprietăți ale solidelor și lichidelor vâscoase, polimerii sunt capabili deseori să ofere soluția unică și optimă într-o multitudine de situații practice.

În această lucrare am expus rezultatele unor investigații electrice și spectroscopice efectuate asupra unor membrane conținând polimeri puri sau combinați cu substanțe de adaos, urmărind posibilele modificări ale unor proprietăți electrice sau modificări structurale microscopice survenite în urma impurificării. Deoarece, în unele aplicații preponderent din domeniul medico-farmaceutic, substanțele polimerice pot fi expuse voit sau accidental unor

procese de iradiere gamma (de exemplu în cursul unor proceduri de sterilizare sau al unor manevre terapeutice specifice) am urmărit modificări ale comportamentului electric sau spectroscopic apărute în urma iradierii. Polimerii utilizați au fost PVA (alcoolul polivinilic) și PAA (acidul poliacrilic) iar dopanții adăugați, preponderent pulberi de carbon negru și bioxid de titan. S-a studiat de asemenea posibilitatea utilizării unor membrane realizate din PVA dopat cu carbon respectiv cu bioxid de titan la construcția unor celule elementare de combustie folosind drept combustibil metanolul. În experimentele efectuate s-a recurs și la iradierea gamma a acestor membrane urmărindu-se dacă eventualele modificări structurale induse de radiații pot servi aplicației propuse.

Lucrarea a fost structurată în două părți, prima parte fiind dedicată descrierii în ansamblu a membranelor polimerice, proprietăților lor generale și metodelor specifice de investigare, iar partea a doua conține rezultatele experimentale obținute și concluziile desprinse în urma experimentelor.

## **CAPITOLUL 1. Membrane polimerice**

Acest capitol prezintă o definiție a noțiunii de membrană polimerică, ținând cont de criterii morfologice și funcționale, expune o clasificare a tipurilor de membrane utilizate în cele mai diverse aplicații, prezintă metode tehnologice moderne de obținere a acestor membrane, precum și aplicațiile specifice ale alcoolului polivinilic și ale acidului poliacrilic în farmacologie, în construcția de senzori sau de celule electrice de combustie. Întreaga lucrare este dedicată de altfel studiului acestor doi polimeri în stare pură sau impurificați cu pulberi anorganice, cât și după expunerea la diferite doze de radiații gamma.

### **1.1. Membrane polimerice și aplicații**

Polimerii sunt o clasă de substanțe alcătuite din macromolecule constituite prin înlanțuirea prin legături covalente a  $n$  unități de bază identice numite monomeri. Mulți polimeri au proprietăți elastice bune și se pot prelucra sub formă de foițe subțiri (membrane flexibile) sau au proprietatea ca, sub acțiunea unor solvenți, să absoarbă fizic molecule de solvent, înmuindu-se și

formând geluri. Prin evaporarea solventului, gelurile redevin solide, aceasta facilitând obținerea de membrane prin simpla întindere pe un suport plan a unui strat și lăsându-l apoi să se usuce.

Membrana reprezintă o barieră selectivă care participă activ sau pasiv la transferul de masă între fazele pe care le separă.

### ***Membranele superacide***

În afara tipurilor de membrane obișnuite, utilizate de mult timp pe scară largă ca elemente de separare unde are loc efectiv un transfer de substanțe între compartimentele delimitate de membrană prin diverse mecanisme (capilaritate, gradienti de presiune, concentrație, dizolvarea aparentă a membranei în mediul de lucru), au fost create mai recent membrane aproape impermeabile față de moleculele speciilor chimice separate dar care permit totuși transferul cu ușurință al protonului ( $H^+$ ) în sensul determinat de gradientul de potențial electrochimic. Ele sunt alcătuite din compuși polimerici dopați și posedă atomi de hidrogen slab legați de scheletul moleculei. Această legătură vulnerabilă poate apărea între un atom de hidrogen și un atom de O al unei grupări OH marginale, în cazul dopării unui polimer cu un dopant foarte electronegativ (ex. Fl. din Nafion). Legătura slabă poate fi indusă și de dopanți neutri, care interpunându-se între macromoleculele matricii polimerice determină modificări conformaționale ale acestora perturbând echilibrul electrostatic preexistent, astfel încât unii atomi de hidrogen legați de elemente electronegative (ex O) ajung în ipostaza de atomi slab legați (Cazul PVA dopat cu  $TiO_2$  mult studiat în această lucrare).

#### 1.2. Aplicații ale alcoolului polivinilic, (PVA) și ale acidului poliacrilic, (PAA) în industria farmaceutică și în tehnologia unor celule de combustie

Această lucrare a avut drept obiectiv studiul polimerilor PVA și PAA în stare pură și dopați cu nanoparticule anorganice, (cu precădere  $TiO_2$  și carbon), acești polimeri cu o structură monomerică simplă fiind utilizați pe scară largă în diverse aplicații, atât sub formă de gel, cât și sub formă de membrane subțiri sau masă polimerică compactă. Studiul s-a efectuat și pe aceiași polimeri după iradierea gamma cu diferite doze până la 17 KGy pentru a observa modificări ale proprietăților electrice sau ale structurii induse de radiații.

Membranele de PVA dopate cu  $\text{TIO}_2$  au utilizări în tehnică ca electrolit solid schimbător de protoni în pile de combustie. În urma dopării cu carbon și nanoparticule de catalizatori, pot servi ca electrozi polimerici la confectionarea acestor celule de combustie. În industria farmaceutică, PVA se poate folosi ca suport pentru diferite substanțe medicamentoase, fiind biocompatibil. Acidul poliacrilic (PAA) are de asemenea aplicații în farmacologie ca suport pentru substanțe medicamentoase active fiind la rândul său biocompatibil. Matricea polimerică poate îngloba în structura ei substanțele medicamentoase pe care apoi le poate elibera treptat pe măsura dizolvării lente a polimerului, prelungindu-se astfel perioada de acțiune a medicamentului asupra țesuturilor bolnave. Procedul este aplicat cu precădere în tratamente dermatologice substanțele fiind aplicate pe piele și mucoase. Expunerea la doze ridicate de radiații gamma este frecvent utilizată pentru sterilizare, și uneori ca metodă de terapie pentru bolile de piele sau neoplasme. Astfel de radiații de mare energie pot induce degradarea matricei polimerice prin ionizarea atomilor, ruperea de legături moleculare, cu scindarea lanțului, urmate de modificări ale unor proprietăți fizice, cum ar fi transparența UV-VIS sau cristalinitatea. Cunoașterea efectului indus de iradiere asupra matricei polimerice precum și cunoașterea dozei maxime suportate de produs înainte de degradare sunt de interes pentru uzul medical. Aceste posibile modificări ale suportului polimeric după expunerea la radiații gamma nefiind bine cunoscute este necesar să fie efectuate experimente și investigații pentru elucidarea unor aspecte ale acestui proces.

Observațiile pot fi făcute la scară microscopică prin tehnicile spectroscopice UV-VIS, IR, Raman, RES și XRD. La scară macroscopică, se pot obține informații utile apelând la măsurători electrice de rezistivitate și permitivitate dielectrică.

## **CAPITOLUL 2. Metode de studiu și aparatura folosită**

Acest capitol prezintă tipurile de investigații la care s-a apelat pentru descifrarea unor proprietăți fizice macroscopice și microscopice ale probelor propuse pentru studiu, cât și aparatura de laborator utilizată pentru îndeplinirea acestor obiective. Au fost efectuate în principal măsurători electrice de rezistivitate și permitivitate precum și investigații spectroscopice UV-VIS, IR, Raman, difracție de raze X, spectrometrie RES sau investigații termice (DSC). Investigațiile respective au fost realizate diferențiat pe categorii de probe în

funcție de scopul urmărit și de valoarea prezumtivă a informațiilor furnizate în particular de ele în contextul aplicațiilor practice vizate.

## 2.1. Măsurători electrice

Măsurătorile electrice oferă informații despre comportamentul substanțelor polimerice plasate în câmp electric sau expuse unor diferențe de potențial. Se pot evidenția astfel proprietăți cum ar fi polarizabilitatea moleculară sau mobilitatea de ansamblu a purtătorilor de sarcină. Aceste măsurători prezintă importanță și prin prisma aplicativității practice a polimerilor în tehnică.

### a. Determinarea rezistivității

Polimerii puri se caracterizează prin rezistivitate electrică ridicată, pentru măsurarea ei fiind necesare metode speciale de măsură sau direct, utilizând teraohmetrul. Teraohmetrele permit măsurarea în mod direct a unor valori ridicate ale rezistivității folosind afișarea analogică sau digitală. Teraohmetru utilizat tip Orion TR -2201 are domeniul maximal  $50 \times 10^7 \text{ M}\Omega$  și permite aplicarea pe eșantion a unei tensiuni continue între 0-1000 V în trepte de 100V.

### b. Determinarea permitivității dielectrice

Permitivitatea este o caracteristică importantă a materialelor polimerice, cunoașterea ei prezentând importanță pentru aplicații practice, de exemplu în industria electronică și în construcția de senzori.

Pentru determinarea permitivității, am utilizat o metodă care se bazează pe apariția rezonanței în circuite RLC serie cu ajutorul Q-metrului Tesla BM409 care permite și aprecierea variației permitivității cu frecvența (Fig.2.2).



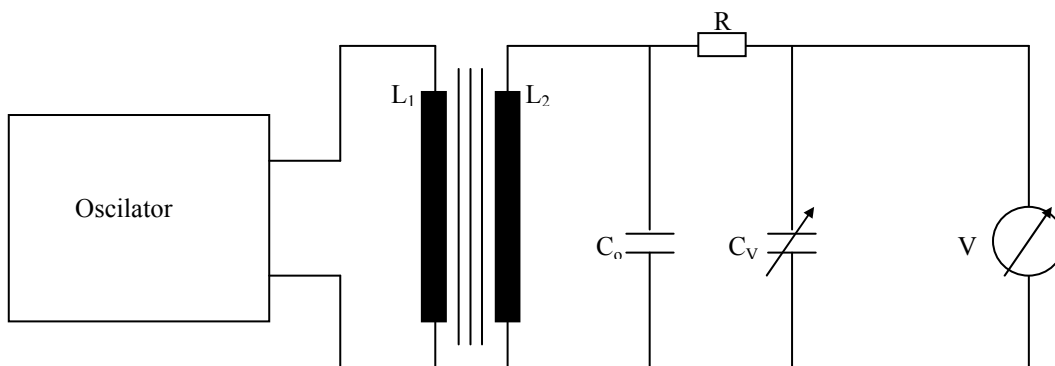


Fig. 2.2. Schema de principiu a montajului experimental folosit pentru măsurarea constantei dielectrice prin metoda rezonanței

## 2.2. Investigații spectroscopice

Investigațiile UV-VIS prezentate au fost făcute cu sistemul Jasco V-670, cu o viteză de scanare de 200 nm/min, lățimea benzii UV- VIS de 2 nm, și lățimea benzii NIR de 8 nm.

Investigațiile IR au fost realizate pe spectrometrul de tip FT-IR Equinox 55.

Spectrele Raman prezentate au fost înregistrate cu echipamentul WITEC CRM 200 microscop Raman confocal, la temperatura camerei. Toate spectrele Raman au fost obținute prin excitarea probelor cu lumina de 100 mW produsă de un laser He-Ne, cu lungimea de undă de 633 nm.

Spectrele RES expuse în lucrare au fost înregistrate la temperatura camerei cu spectrometrul tip Bruker- BioSpin EMX, operând în banda X (9-10 GHz).

Difracția de raze X (XRD) prezentată a fost efectuată cu difractometrul de raze X Bruker cu Cu Ka ( $\lambda = 0154$  nm) la 45 kV și 40 mA. A fost înregistrată toată gama unghiulară  $2\theta$  între 10-120°.

Măsurătorile de analiză termică diferențială au fost realizate cu derivactograful termic Shimadzu tip DTG 60/60 H.

Expunerea la iradierea gamma a membranelor a fost realizată folosind surse  $^{60}\text{Co}$  cu fluxul de radiații 5 Gy / h, pe durate de timp diferite, până la acumularea unei doze maxime de 17 KGy.



Fig 2.11. Fotografie a cuptorului utilizat la efectuarea DSC.

### CAPITOLUL 3. Rezultate experimentale

Acest capitol este dedicat prezentării unor rezultate experimentale obținute în urma investigațiilor electrice, termice și spectroscopice efectuate asupra probelor preparate. Investigațiile electrice au fost efectuate comparativ, pe loturi de probe de PAA și de PVA, pentru a se putea evidenția asemănările precum și particularitățile unor parametri electrici aparținând fiecărui tip de polimer. Investigațiile spectroscopice expuse în acest capitol se referă doar la probe de PVA care au servit de altfel și la experimentarea unor aplicații practice concrete.

#### 3.1 Prepararea membranelor

Am utilizat în experimente în special alcoolul polivinilic, (PVA), acidul poli-acrilic, (PAA), în stare pură și dopate cu substanțe anorganice, cele mai utilizate fiind  $\text{TiO}_2$  și carbonul.

Alcoolul polivinilic (PVA) cu monomerul  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (Foto.1) și acidul poliacrilic (PAA) cu monomerul ( $\text{CH}_2\text{-CH-COOH}$ ), se prezintă sub formă de pulbere de culoare albă cu greutatea specifică de  $1,293 \text{ g/cm}^3$  pentru PVA și  $1,320 \text{ g/cm}^3$  pentru PAA. Ambele substanțe sunt higroscopice și foarte solubile în apă distilată, cu care se amestecă la temperatura camerei până la o concentrație de 30% masă polimer față de masa apei dizolvante, formând un gel transparent de consistență variabilă dependentă de procentul de apă utilizată drept solvent. Alcoolul polivinilic este insolubil în alcool metilic pur cât și în soluțiile concentrate ale acestuia cu apă. Pentru asigurarea unei bune omogenități și a unei dispersii uniforme a dopanților, am utilizat la preparare concentrația polimerică de 10%. Membranele se prepară pornind de la polimerul pur

care se dizolvă în apă distilată după care se amestecă energic, eventual se ultrasonează. Gelul transparent de consistență scăzută obținut se întinde pe un suport plan în vederea uscării în aer liber. Dacă se dorește obținerea unor membrane de grosimi mai mari, uscarea se poate face în cuve plate prevăzute cu margini cu înălțimea corespunzătoare. Pentru experimentarea unor celule de combustie, au fost realizate și membrane de PVA dopat cu carbon cu grosimi mai mari de 1 mm pentru a rezulta un volum absorbant apreciabil pentru reactanți. Uscarea durează, la temperatura camerei ventilate, aproximativ 48 de ore, fiind mai îndelungată pentru membranele groase. Membranele obținute sunt transparente, cea de PVA este flexibilă iar cea de PAA, mai rigidă și mai casantă. Membranele dopate cu carbon au fost obținute din gel apos, în care se adaugă carbon natural (proveniența Aldrich prezentându-se sub formă de nanoparticule fine de culoare neagră) de puritate 99.9% în concentrația dorită, (1%, 5%, 15%, 30% și 50%) față de masa de PVA sau de PAA inițială, (Foto.2). Porozitatea membranelor crește progresiv cu adăugarea de carbon, dar la depășirea unui procent de 50% carbon, rolul de liant al PVA sau al PAA dispare și membranele se destramă. Doparea cu  $\text{TiO}_2$  se realizează la fel ca și doparea cu carbon.  $\text{TiO}_2$  utilizat se prezintă sub formă de nanoparticule de culoare albă (predomina faza anatas) și are puritatea de 99.5%.

În urma dopării cu  $\text{TiO}_2$  se obțin membrane de culoare albă cu transparența variabilă în funcție de procentul de  $\text{TiO}_2$  adăugat. La atingerea unui procent de 50%  $\text{TiO}_2$ , membranele devin opace pentru lumina vizibilă. În urma dopării cu carbon, membranele primesc culoarea neagră, la 30% carbon devenind opace.



Foto.1 Monomerul PVA și forma de prezentare înainte de prepararea membranelor.



Foto.2. Imaginea carbonului negru.

A fost urmărit riguros procesul de uscare al membranelor pentru a se cunoaște cantitatea de apă rămasă definitiv în componența matricii polimerice, (apa legată), care influențează valorile parametrilor electrici cât și comportamentul spectroscopic al probelor, (Fig.3.1). Se constată că masa membranei uscate e mai mare decât masa PAA pulbere folosit inițial la prepararea membranei, ceea ce ne indică faptul că membrana reține definitiv molecule de apă sub forma de apă legată. Astfel, pentru membrana de PAA diferența dintre masa membranei uscate și masa PAA pudră inițial este de  $0,2960-0,2800\text{g}=0,016\text{g}$  și pentru cea de PVA, diferența este de  $1,3025-1,2800=0,0225\text{g}$  apa rămasă reprezentând aprox. 5% pentru PAA respectiv aprox. 2% pentru PVA din masa polimerului pudră.

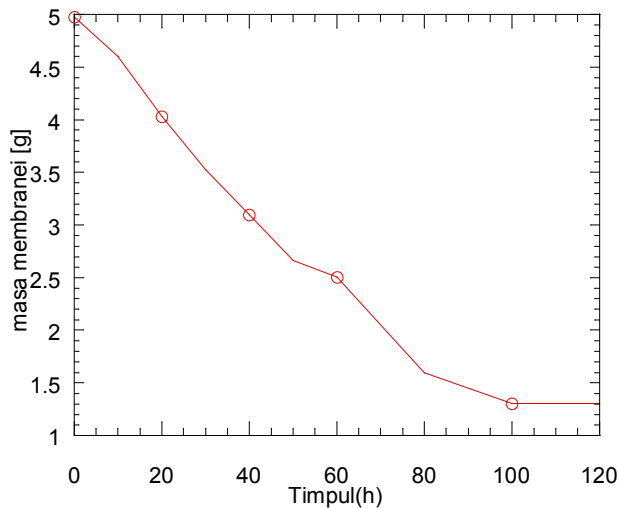


Fig. 3.1. Membrana de PVA. Masa în funcție de timpul de uscare.

## 3.2. Investigații electrice

### 3.2.1. Măsurători de rezistivitate electrică

Cunoașterea rezistivității electrice prezintă interes pentru aplicațiile polimerilor în tehnică. De exemplu, pentru utilizarea lor ca dielectrice la fabricarea condensatorilor, ca izolanți electrici sau ca electroliti solizi în pile de combustie, trebuie să prezinte o rezistivitate maximă. În schimb, pentru confecționarea de electrozi polimerici pentru pile de combustie, trebuie să prezinte rezistivitate minimă. Pentru folosirea ca senzori de gaze, trebuie să aibă rezistivitatea variabilă dependentă de absorbția gazelor. Marea majoritate a polimerilor se caracterizează prin conductivitate electrică foarte scăzută. O posibilitate de a obține conducție electrică în polimeri este introducerea unor elemente anorganice în matricea lor. Se obține astfel un material compozit în care nu există legătură chimică între polimer și dopant, dopantul fiind prezent în spațiile determinate de împachetarea imperfectă a lanțurilor polimerice cu care stabilește legături fizice slabe. Polimerul în sine nu participă aproape deloc la transferul sarcinilor, conductivitatea electrică fiind determinată aproape în exclusivitate de dopant. Conductivitatea materialului compozit este determinată de conectivitatea care există între domeniile spațiale ocupate de dopant. Interacțiunea radiațiilor gamma cu lanțurile polimerice poate avea ca efect excitarea

atomilor, scindarea lanțurilor polimerice sau ruperea unor legături din cadrul monomerilor, urmată de apariția de ioni și electroni liberi. Scindarea lanțurilor conduce la modificarea dinamicii locale segmentale, urmată de modificarea rețelei polimerice. În această situație, probabilitatea stabilirii de conexiuni între domeniile ocupate de dopant crește, urmată de creșterea conductivității electrice.

Măsurătorile de rezistivitate au relevat în general creșterea rezistivității probelor de PAA sau de PVA neiradiate pe măsura evaporării apei din gel, (Fig.3.2) în urma dopării cu  $\text{TiO}_2$ , (Fig.3.3) sau cu sulf (Tabelul 3.1), precum și scăderea accentuată a acesteia în urma dopării cu carbon.(Tabelul 3.2).

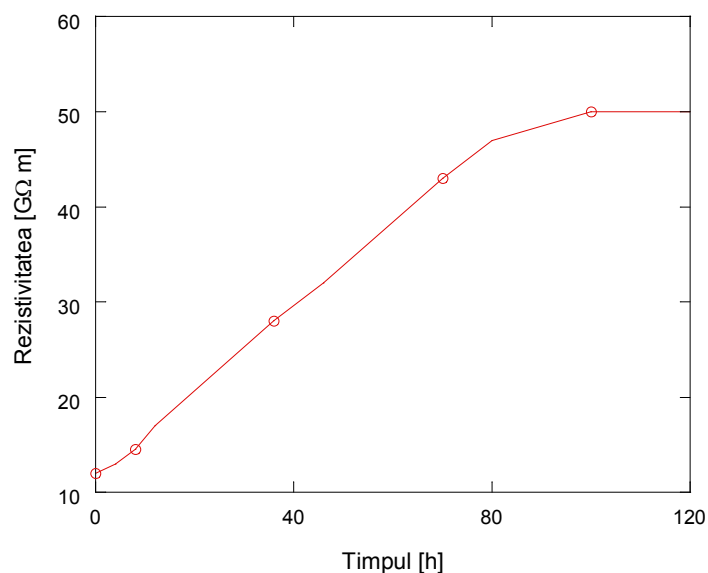


Fig.3.2. Membrana de PAA. Rezistivitatea în funcție de timpul de uscare.

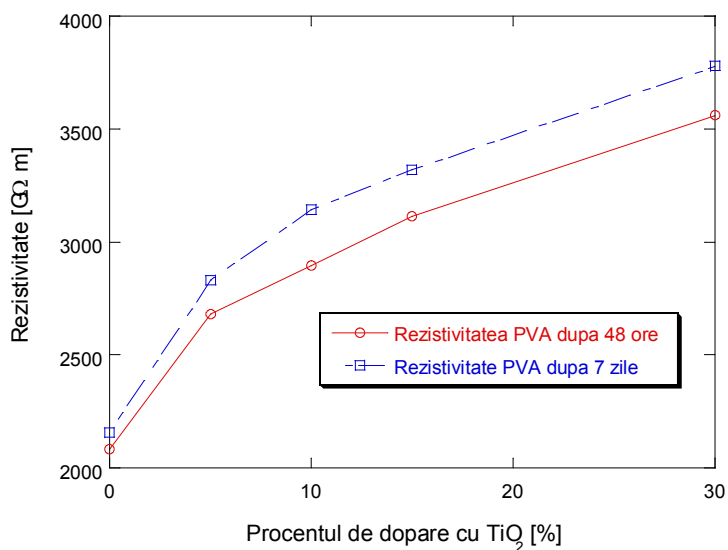


Figura 3.3 Rezistivitatea PVA în stare parțial și complet uscată în funcție de procentul de dopare cu TiO<sub>2</sub>.

1

Tabelul 3. Rezistivitatea PAA dopat cu sulf.

Tip de polimer	Procent de dopare%	Rezistivitatea GΩm
PAA pur	0	50
PAA-S	5	80
PAA-S	10	135
PAA-S	15	160
PAA-S	30	230

Tab  
elul  
3.2.  
Rez  
istiv  
itate  
a

PVA dopat cu Carbon în funcție de procentul de dopare.

Membrana PVA dopat cu carbon	Grad de dopare	Rezistivitate după o zi uscare	Rezistivitate după 7 zile
PVA pur	0%	1600 GΩm	2000GΩm
PVA-C	50%	460 Ωm	230 Ωm
PVA-C	5%	4100Ωm	2800 Ωm
PVA-C	15%	1470 Ωm	1120 Ωm
PVA-C	30%	800 Ωm	560 Ωm

Membranele de PVA și PAA pure și dopate cu TiO<sub>2</sub> (Fig.3.4) și carbon (Fig.3.5) au fost supuse iradierii gamma pentru a se observa eventualele efecte exercitate de aceste radiații penetrante, efecte detectabile prin măsurarea rezistivității electrice. Astfel s-a putut constata tendința de scădere a rezistivității în urma acțiunii radiative. Măsurătorile s-au realizat după

iradierea cu dozele de 5000, 10000 respectiv 16000 Gy constatându-se o scădere continuă a rezistivității odată cu acumularea dozelor.

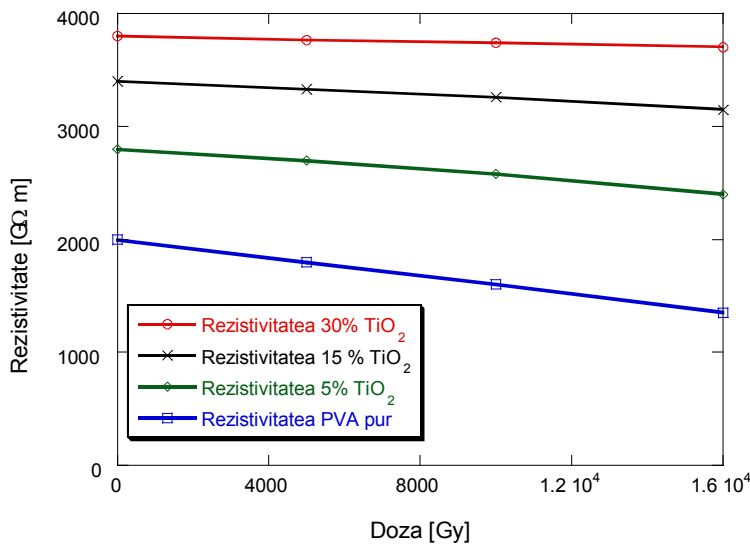


Fig. 3.4 Rezistivitatea PVA pur și dopat cu 5,15 și 30% TiO<sub>2</sub> funcție de doza gamma cumulată.

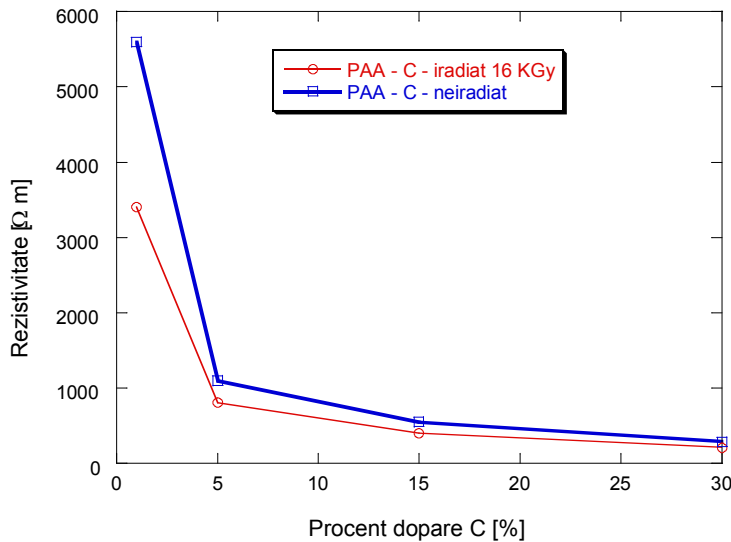


Fig. 3.5 Rezistivitatea PAA-C iradiat gamma 16KGy și neiradiat în funcție de procentul de dopare.

### 3.2.2. Determinarea permitivității dielectrice

Am efectuat măsurători de permitivitate pentru a observa influența apei libere, a frecvenței, a dopanților și a iradierii gamma asupra constantei dielectrice a polimerilor. Am



constatat că apa liberă mărește permitivitatea probelor (Fig.3.6). Creșterea frecvenței câmpului electric extern conduce în mod constant la scăderea permitivității (Fig.3.7).

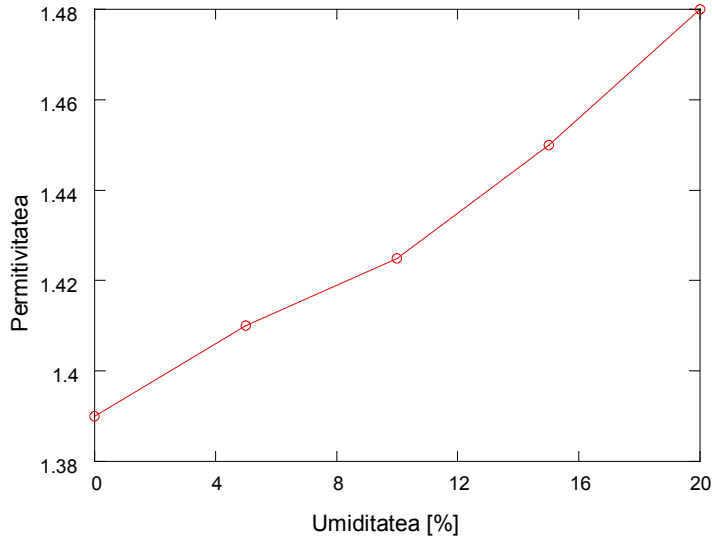


Fig. 3.6 Permitivitatea PVA pur în funcție de umiditatea probei.

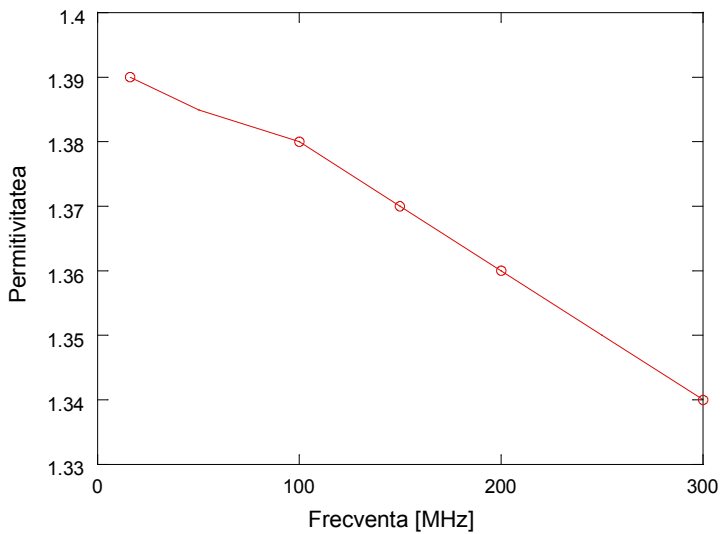


Fig. 3.7 Permitivitatea PVA pur în funcție de frecvență.

Impurificarea cu  $\text{TiO}_2$  (Fig.3.8) sau cu carbon (Fig.3.9) provoacă de asemenea scăderea permitivității.

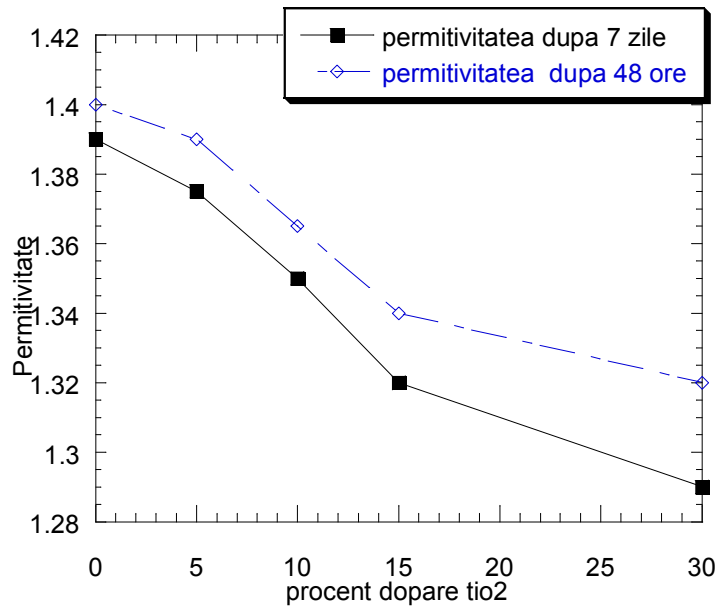


Fig.3.8. Permitivitatea membranei de PVA semiuscată și complet uscată în funcție de procentul de dopare cu  $\text{TiO}_2$ .

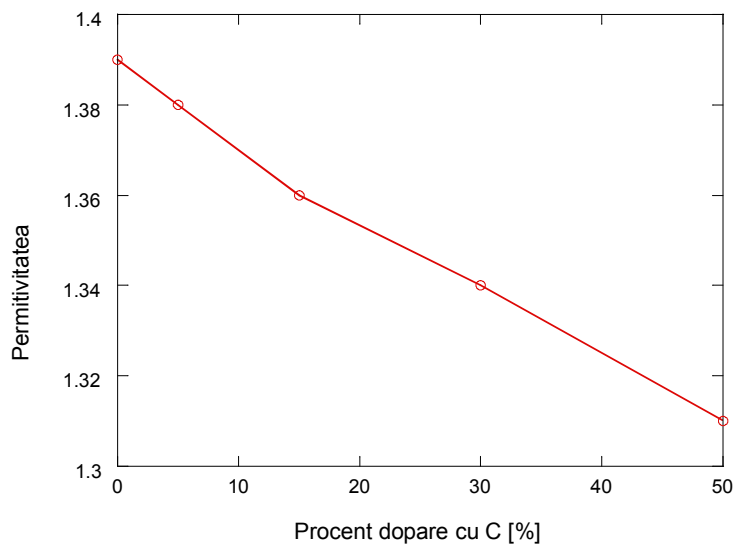


Fig. 3.9. Permitivitatea PVA dopat cu carbon în funcție de procentul de dopare.

În urma iradierii gamma se constată creșterea ușoară a permitivității atât pentru probele pure cât și pentru cele impurificate cu  $\text{TiO}_2$  (Fig.3.27) sau cu carbon. (Fig.3.29).

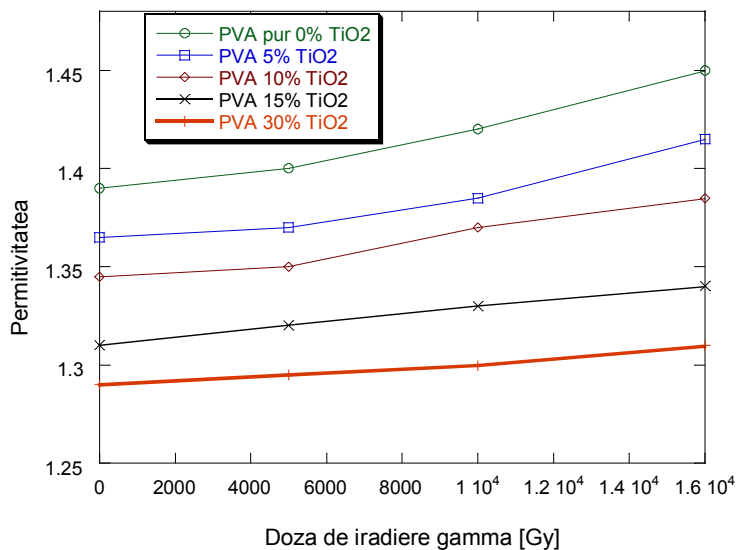


Fig. 3.27 . Permitivitatea PVA pur și dopat cu  $\text{TiO}_2$  în funcție de doza de iradiere gamma.

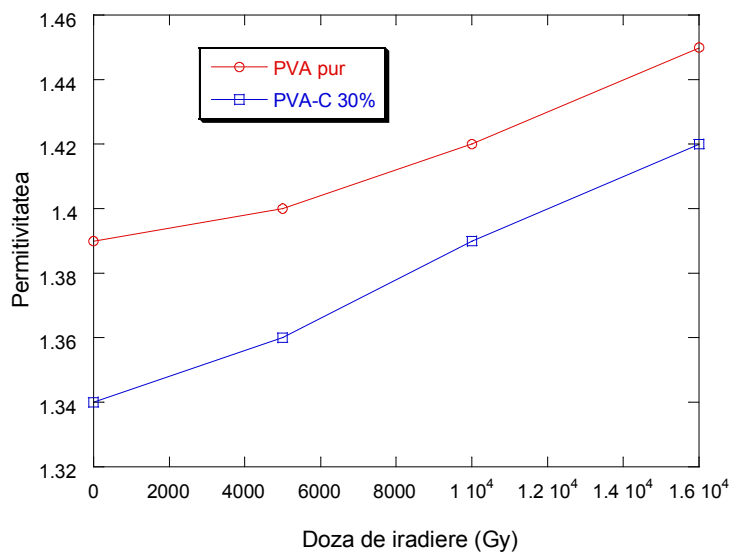


Fig. 3.29 . Permitivitatea membranelor de PVA pur și dopat cu 30% carbon în funcție de doza de iradiere gamma.

### 3.3. Investigații spectroscopice ale membranelor de PVA pur și impurificat cu $\text{TiO}_2$

Pentru proba de PVA pur, maximul de absorbție este observat la 277 nm și corespunde grupării cromofore carbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) tranziția electronică dominantă fiind de tip  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Fig 3.32).

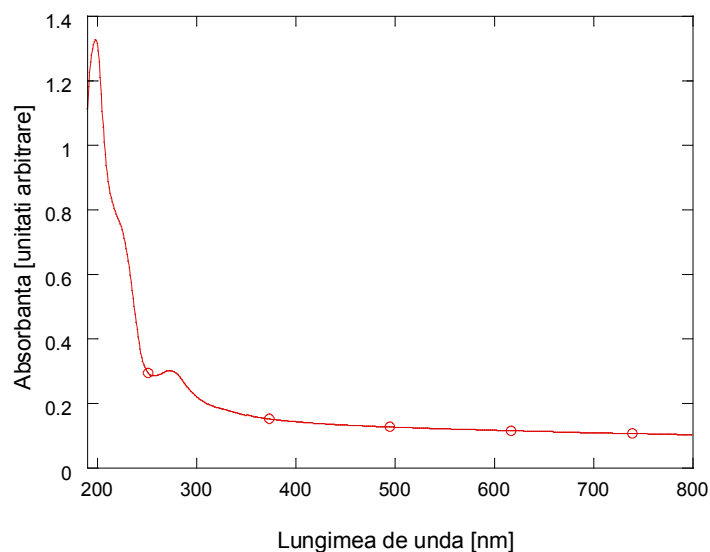


Fig 3.32. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru PVA pur.

În urma dopării se observă că, dacă concentrația de  $\text{TiO}_2$  crește, maximul de absorbție apare la aceeași lungime de undă (277 nm), dar amplitudinea crește continuu fiind substanțial mai mare decât a membranei nedopate (Figura 3.33).

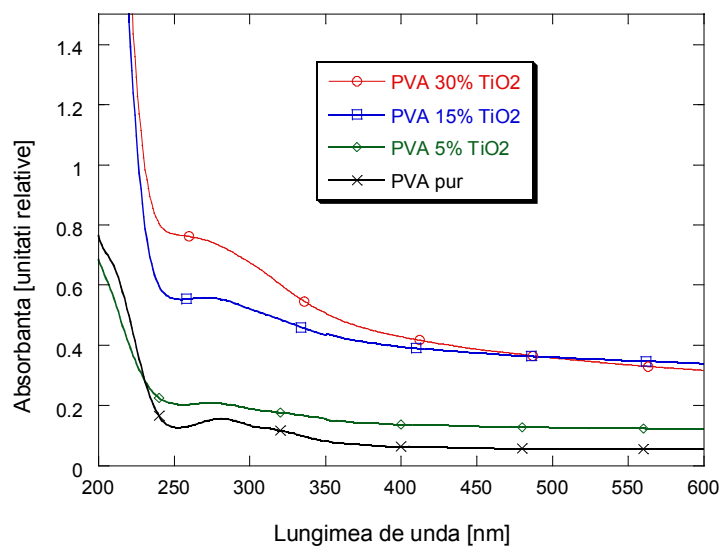


Fig 3.33. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru membrane de PVA pur și impurificat cu TiO<sub>2</sub>.

În urma iradierii gamma se observă creșterea pronunțată a maximului de absorbție de la 277 nm precum și creșterea monotonă a absorbției între 500 și 300 nm (Fig 3.34). Creșterea coeficientului de absorbție de la 277 nm în domeniul UV indică faptul că în urma iradierii gamma crește abundența speciilor moleculare cu proprietăți de cromofori. La această lungime de undă absoarbe puternic în UV gruparea carbonil. Creșterea accentuată a procentului de grupări carbonil în urma iradierii poate fi explicată prin scindarea grupării hidroxil și formarea legăturii duble de carbonil în urma ruperii lanțului polimeric.

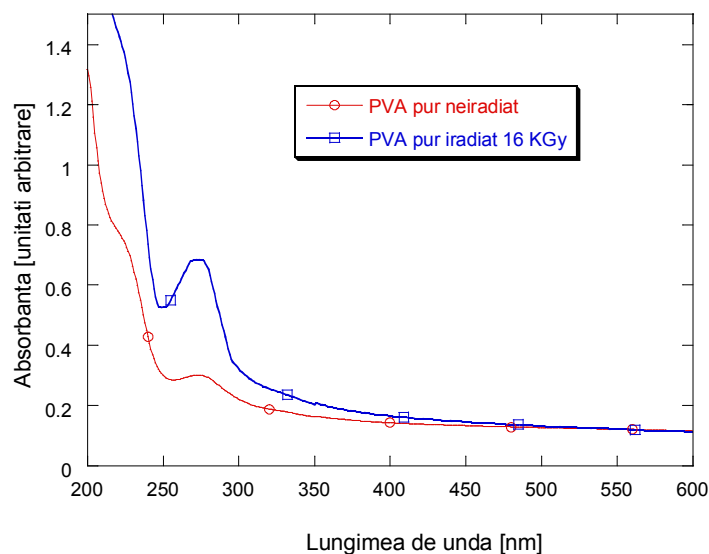


Fig 3.34 Spectrul de absorbție UV-VIS pentru PVA pur neiradiat și iradiat gamma cu 16 KGy.

### 3.3.2. Investigații Raman

PVA pur prezintă benzi bine definite în domeniul  $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Cele mai intense benzi sunt atribuite după cum urmează:  $1287 \text{ cm}^{-1}$  – CH balansare (wagging),  $1362 \text{ cm}^{-1}$  – CH încovoiere (bending) și OH – încovoiere (bending),  $1415 \text{ cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  încovoiere (bending) (Fig 3.36).

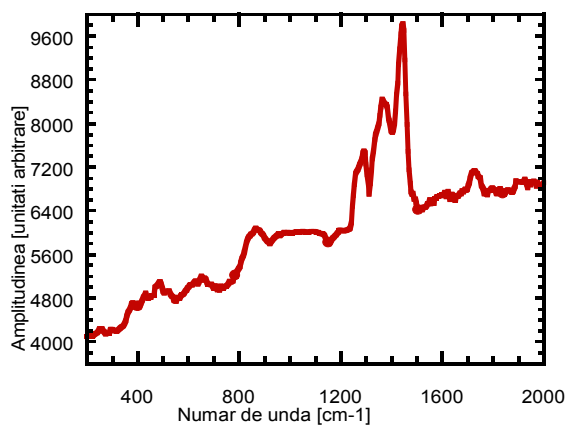


Fig 3.36. Spectrul Raman al membranei de PVA pur.

După doparea cu  $\text{TiO}_2$  în spectrul corespunzător PVA pur apar benzi suplimentare datorate dopantului. Aceste benzi suplimentare datorate dopării PVA cu  $\text{TiO}_2$  apar la  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,

514  $\text{cm}^{-1}$  și 638  $\text{cm}^{-1}$ , amplitudinea lor crescând odată cu mărirea concentrației de  $\text{TiO}_2$ .(Fig 3.37).

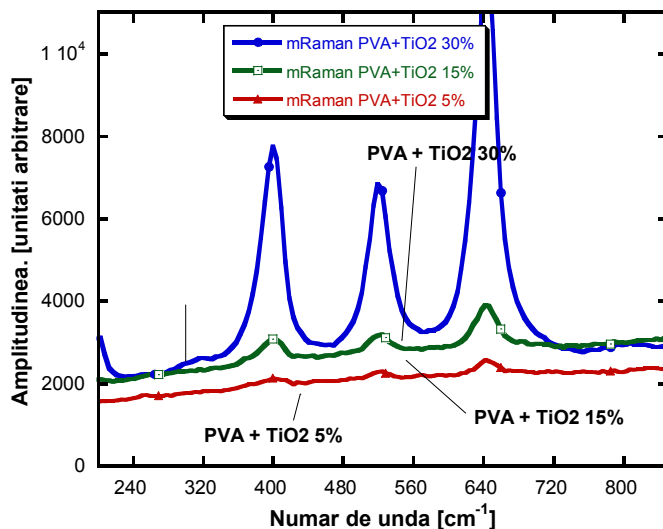


Fig 3.37. Spectrul Raman al membranelor de PVA dopate cu 5, 15 și 30%  $\text{TiO}_2$ .

După iradierea gamma intensă cu acumularea unei doze de 16KGy, se observă estomparea puternică a benzilor vibraționale caracteristice PVA-ului pur, (Fig 3.39), datorită modificărilor produse prin iradiere ca urmare a scindărilor unor legături.

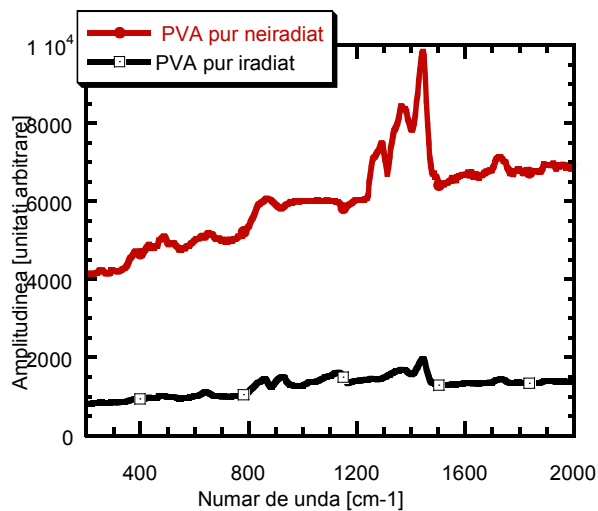


Fig 3.39. Spectrul Raman al membranei de PVA pur neiradiat și iradiat gamma cu 16 KGy.

### 3.3.3. Investigații prin spectroscopie RES

Existența speciilor paramagnetice de tipul radicalilor liberi sau a electronilor neîmperecheați, înainte și mai ales după iradierea gamma, pot fi puse în evidență cu acuratețe apelând la spectroscopia RES. În urma iradierii gamma, se produc scindări ale macromoleculelor cu formarea de electroni și radicali liberi. Fenomenul este evidențiat de spectrul RES al membranei de PVA pur (Fig.3.42). În cazul PVA dopat cu  $\text{TiO}_2$  se observă că dopantul induce un efect de protecție al matricii polimerice față de iradierea gamma. Astfel se constată că la o anumită doză de radiație amplitudinea semnalului RES este mai mare pentru proba cu concentrație scăzută de  $\text{TiO}_2$ . Amplitudinea scade monoton cu creșterea concentrației de  $\text{TiO}_2$ . (Fig 3.43).

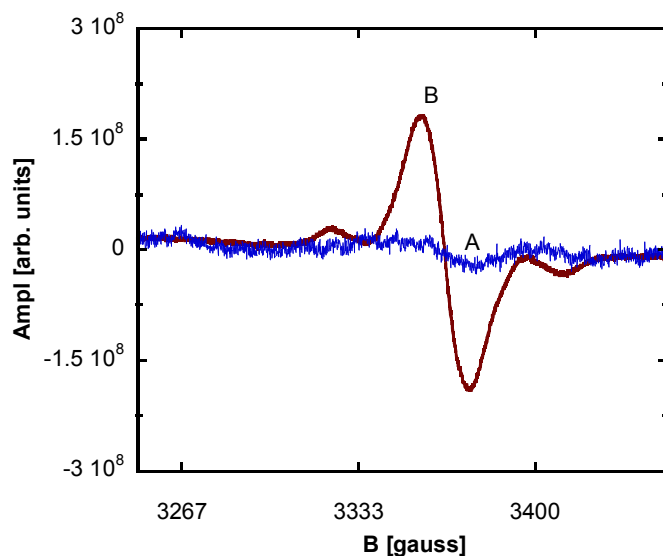


Fig. 3.42. Spectrul RES al PVA pur neiradiat (curba A) și după iradierea gamma cu o doză de 16 KGy (curba B).



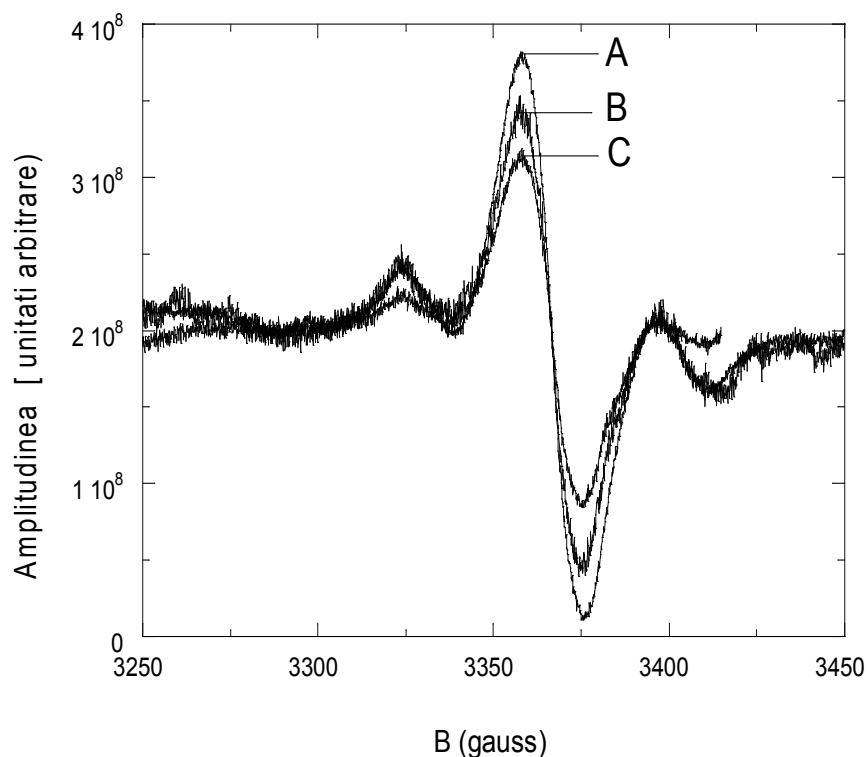


Fig 3.43 Spectrul RES al membranelor de PVA-TiO<sub>2</sub> iradiate gamma cu 16 KGy. A-10% TiO<sub>2</sub>, B-20%TiO<sub>2</sub>, C-30%TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.4. Investigații prin difracție de raze X

Difractogramele XRD pentru PVA pur înainte de iradiere, prezintă un semnal larg între 10° și 22°, cu trei maxime (fig.3.46.). Faza cristalină a PVA prezintă un maxim de difracție la  $2\theta = 19^\circ$ , care corespunde la un amestec de planuri paralele și anume (101) și (10-1). Amplificarea acestui maxim este determinată de creșterea fazei cristaline în detrimentul fazelor amorfe. Acest maxim se poate observa în difractograma înregistrată pentru PVA pur la  $2\theta = 19.6^\circ$ , care indică existența unei cantități importante de fază cristalină. Celelalte două maxime pot fi observate la  $2\theta = 13.5^\circ$  și  $16.3^\circ$ . Ele sunt determinate de difracția pe planele (100) și (00-1). În urma iradierii se observă scăderea amplitudinii maximelor de la  $2\theta = 13.5^\circ$  și de la  $2\theta = 19.6^\circ$ , fenomen asociat cu scăderea concentrației de fază cristalină datorită distrugerii ordinii locale în urma scindării macromoleculilor. Doparea cu TiO<sub>2</sub> conduce la creșterea cristalinității compusului progresiv cu creșterea dozei dopantului (Fig.3.48).

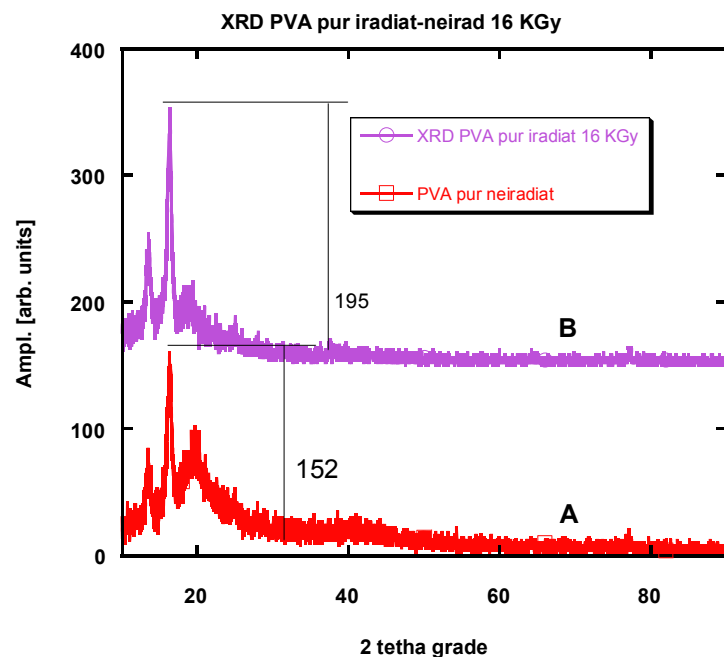


Fig. 3.46. Difractograma PVA pur înainte iradierii (curba A) respectiv după iradierea gamma cu doza de 16 KGy (curba B).

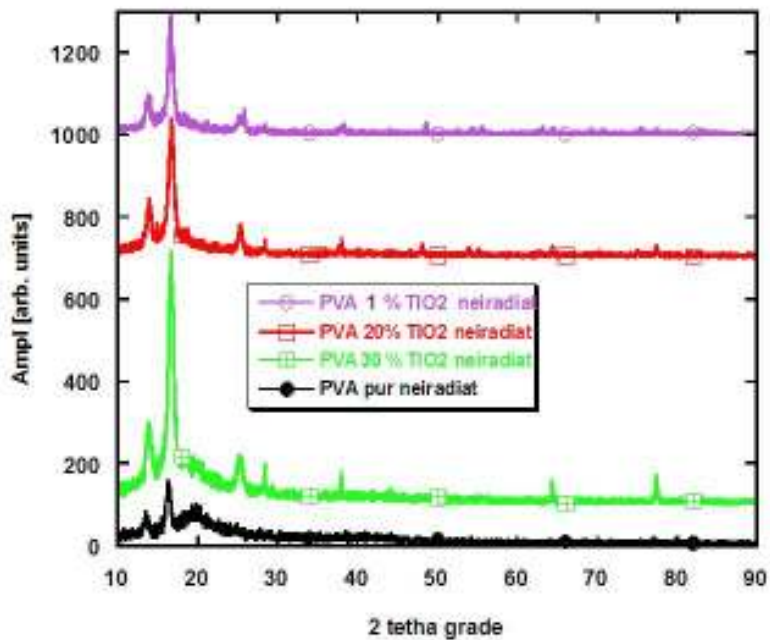


Fig. 3.48. Difractograma PVA pur respectiv PVA dopat cu 1, 20, 30% TiO<sub>2</sub> neiradiate.

### 3.3.5. Investigații DSC ale membranelor de PVA dopat cu $\text{TiO}_2$

Se constată lărgirea intervalului de temperaturi între care are loc topirea, pe măsura scăderii procentului de impurificare cu  $\text{TiO}_2$ . Astfel, dacă pentru proba cu 30%  $\text{TiO}_2$  topirea are loc la  $500^\circ\text{C}$  (Fig. 3.52), pentru cea cu 1%  $\text{TiO}_2$ , acest interval este cuprins între  $400^\circ$  și  $560^\circ\text{C}$  (Fig.3.54). Topirea pe un interval mai larg de temperaturi este specifică substanțelor amorfe sau cu un grad scăzut de cristalinitate, cele total cristaline topindu-se la o temperatură constantă. Creșterea gradului de dopare cu  $\text{TiO}_2$  are ca efect creșterea fazei cristaline a PVA în defavoarea fazei amorfe.

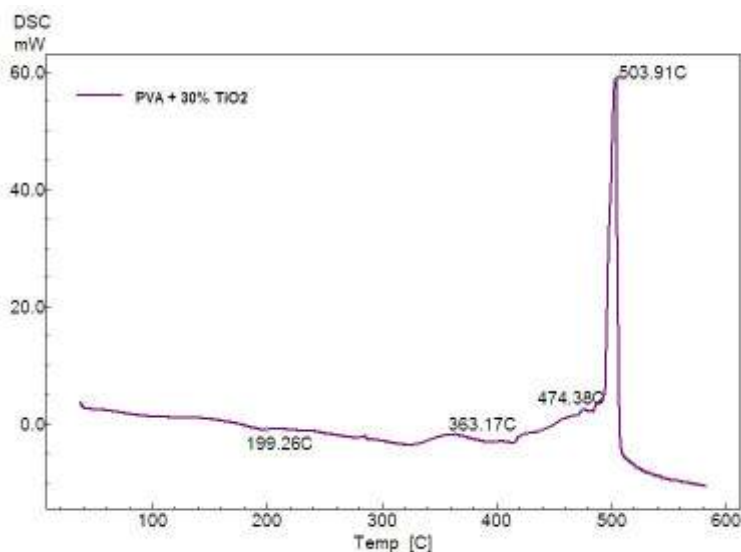


Fig 3.52. Termograma probei de PVA dopat 30% cu  $\text{TiO}_2$ .

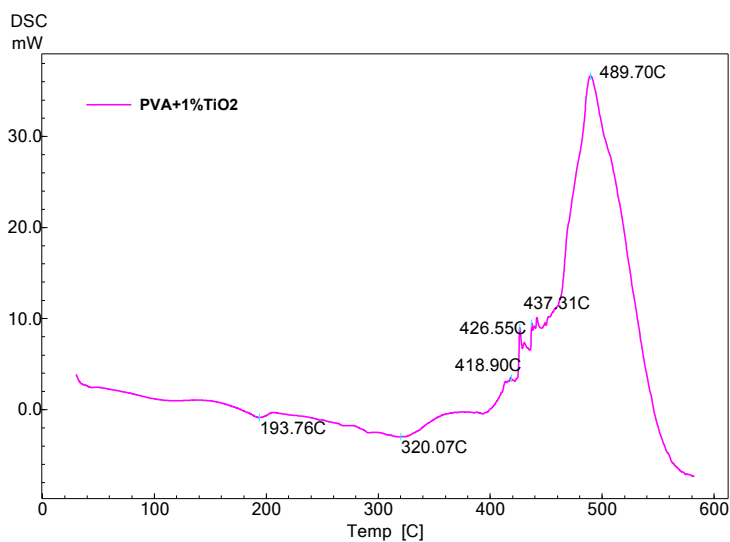


Fig 3.54. Termograma probei de PVA dopat 1% cu TiO<sub>2</sub>.

### 3.4. Investigații spectroscopice ale membranelor de PVA pur și dopat cu carbon

#### 3.4.1. Investigații IR ale membranelor de PVA pur și dopat cu carbon

Câteva dintre cele mai intense benzi ale spectrului IR ale PVA-ului pur sunt atribuite astfel:  $798\text{ cm}^{-1}$  C-C stretching;  $1161\text{ cm}^{-1}$  C-C stretching și OH bending;  $1241\text{ cm}^{-1}$  C-O stretching;  $1440\text{ cm}^{-1}$  CH bending și OH bending;  $1704\text{ cm}^{-1}$  C=O stretching;  $2912\text{ cm}^{-1}$  C-H stretching. (Fig.3.55.)

În urma dopării slabe cu carbon, constatăm păstrarea nemodificată a benzilor vibraționale caracteristice PVA și apariției unei benzi suplimentare la  $1022\text{ cm}^{-1}$  datorată carbonului (Fig 3.56).

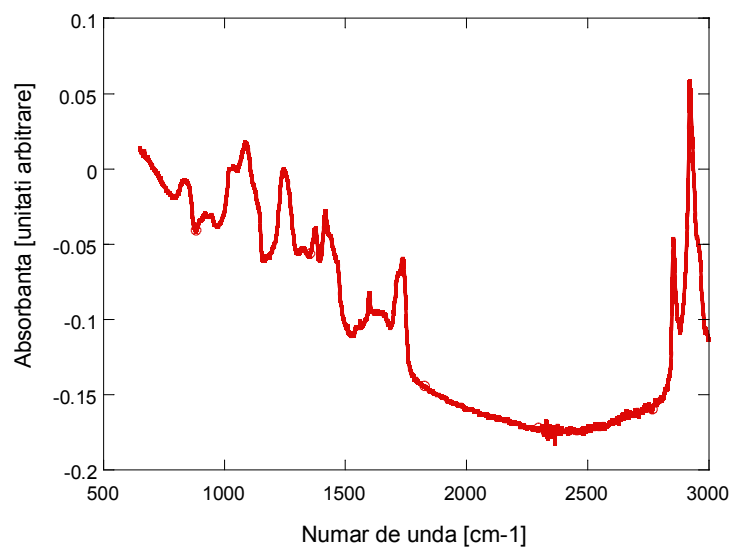


Fig.3.55. Spectrul IR al membranei de PVA pur.

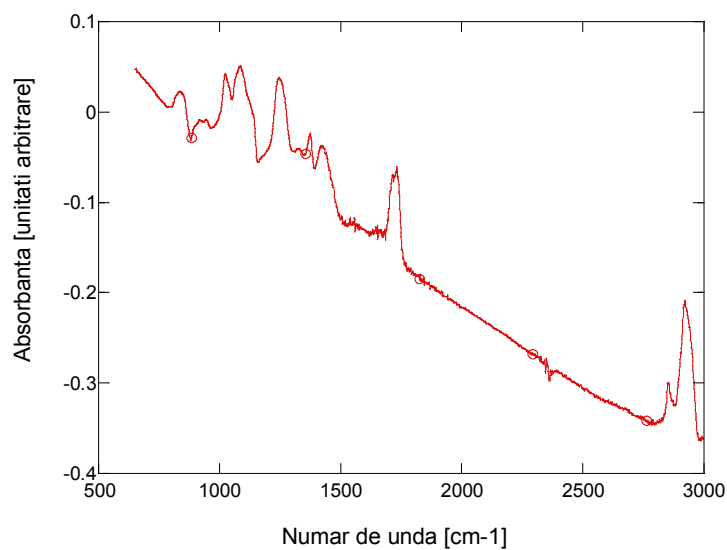


Fig.3.56. Spectrul IR al membranei de PVA dopat cu 1 % carbon.

### 3.4.2. Măsurători UV-VIS

În cazul PVA pur, avem un maxim de absorbție la 277 nm, cu o lărgime a benzii de absorbție de aprox. 20 nm, (Fig 3.59 și Fig. 3.32.), mecanismul de absorbție fiind descris anterior.

S-a înregistrat spectrul de absorbție în UV-VIS pentru compusul PVA-Carbon pentru diferite procente de dopare comparativ cu spectrul specific al PVA pur. Pentru PVA dopat cu Carbon se evidențiază păstrarea maximului de absorbție de la 277 nm caracteristic PVA-ului pur cu păstrarea lărgimii benzii la 20 nm și translatarea curbelor spre zona absorbanțelor mai mari, proporțional cu creșterea conținutului de carbon în amestec (Fig3.59).

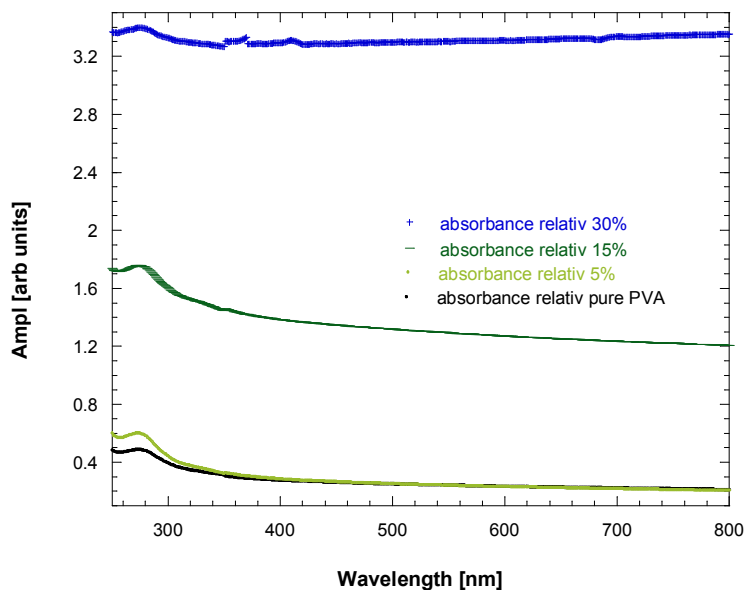


Fig 3.59. Spectrul de absorbție UV-VIS al membranelor de PVA pur și dopat 5.15 și 30% cu carbon.

### 3.4.3. Investigații Raman

Cele mai importante benzi observate în spectrul PVA pur sunt situate la  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  corespunzând vibrației de îndoire a grupurilor CH și OH,  $1232\text{ cm}^{-1}$  corespunde la CH balansare,  $1145\text{ cm}^{-1}$  corespunde la CO și CC îndoire,  $918\text{ cm}^{-1}$  și  $856\text{ cm}^{-1}$  corespund la CC torsiune, (Fig.3.62).

În urma dopării cu carbon, se constată că prezența dopantului în vecinătatea segmentelor polimerice poate induce o mică modificare a modurilor de vibrație ale unor legături chimice ale monomerului. În scopul de a observa posibilele modificări, am înregistrat spectrul pentru PVA pur și apoi spectrul membranelor dopate, (Fig.3.62). Maximele aparținând probelor dopate apar la următoarele numere de undă:  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1349\text{ cm}^{-1}$ ,  $1232\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $918\text{ cm}^{-1}$  și  $856\text{ cm}^{-1}$ . Pentru membranele dopate spectrele Raman au fost înregistrate la

concentrații diferite de carbon de la 1% până la 50%. Un astfel de spectru conține benzi specifice vibrațiilor legăturilor PVA-ului pur situate la valorile 1710, 1440, 1232, 1145, 918 și 856  $\text{cm}^{-1}$ . În plus, două benzi intense au fost observate la 1349  $\text{cm}^{-1}$  și 1598  $\text{cm}^{-1}$ . Amplitudinea lor crește semnificativ cu creșterea concentrației de carbon, în timp ce amplitudinea altor benzi rămâne aproape constantă (Fig.3.62). Știind că amplitudinea benzilor de vibrație crește cu numărul de legături chimice implicate în astfel de vibrații, putem trage concluzia că aceste legături aparțin dopantului de carbon. Pe de altă parte, poziția benzilor specifice vibrațiilor legăturilor PVA-ului nu se schimbă odată cu creșterea concentrației dopantului. Spectrul Raman al membranelor dopate conține benzi caracteristice PVA-ului pur la care se adaugă benzi corespunzătoare carbonului amorf. În consecință, spectrul probei dopate apare ca o simplă suprapunere de spectre. Fiecare componentă a acestei combinații păstrează propria identitate, deci legăturile intermoleculare sunt legături fizice slabe. Din această observație putem trage concluzia că nu apar noi legături chimice între dopant și matricea polimerică.

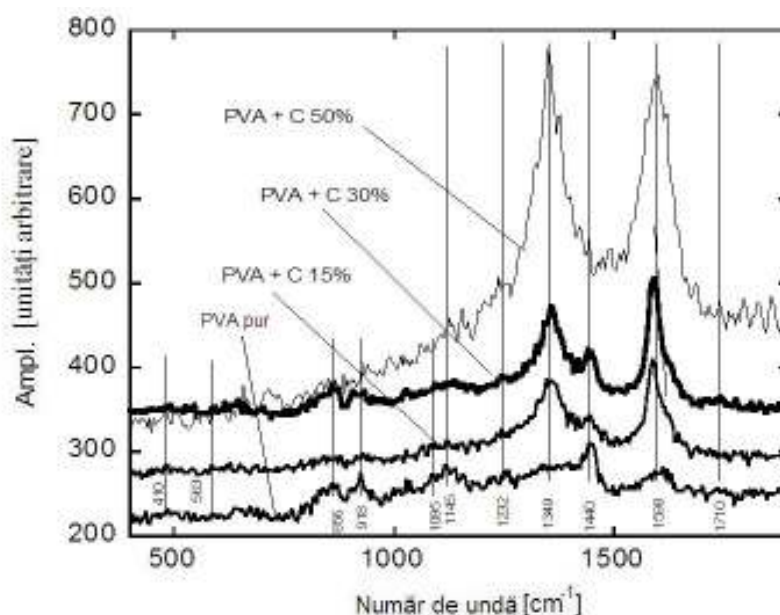


Fig.3.62. Spectrul Raman al membranelor de PVA pur și dopat cu 15, 30 și 50% carbon.

#### 3.4.4. Investigații XRD

Difractogramele înregistrate pentru probele de PVA pur au fost prezentate anterior (Fig.3.46.) unde am semnalat apariția unui maxim de difracție larg centrat pe unghiul de  $19,6^\circ$

(Fig.3.64). Acest maxim este generat de existența unui mic procent de fază ordonată în constituția matricii polimerice.

Difracția de raze X a membranelor de PVA dopat cu carbon conține maximele specifice ale PVA-ului pur la  $2\theta = 19,6^\circ$  și încă un maxim la  $2\theta = 25^\circ$  caracteristic carbonului. Amplitudinea acestui maxim crește cu mărirea concentrației de carbon, (Fig. 3.64). Faptul că mărirea concentrației de carbon provoacă creșterea maximului de difracție specific PVA-ului, indică creșterea fazei cristaline a compusului datorată prezenței carbonului. Prin crearea de noi legături intermoleculare, carbonul provoacă scăderea dinamicii moleculare și rigidizarea rețelei, având ca efect apariția a noi plane de reflexie și a fazelor ordonate în compus.

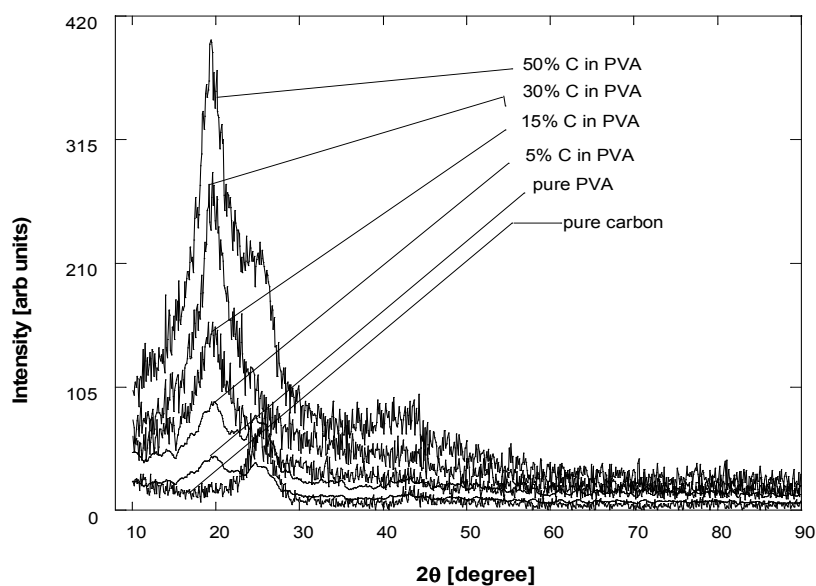


Fig 3.64. Diffractograma probelor de carbon pur, PVA pur, respectiv PVA dopat cu 5, 15, 30 și 50% carbon.

După iradierea gamma cu o doză de aprox. 9 KGy, se observă scăderea amplitudinii maximului de difracție corespunzătoare PVA-ului pur, (Fig 3.65). Acest comportament poate fi atribuit unei modificări a ordinii locale a polimerului determinată de posibila rupere a lanțurilor datorită iradierii. În urma scurtării lanțurilor, acestea devin mai mobile, ordinea locală scade iar faza cristalină a polimerului se diminuează în favoarea fazei amorfe. Totuși, comparația spectrelor XRD ale membranelor dopate înainte și după iradiere, arată modificări moderate, indicând în general o bună stabilitate a sistemului, (Fig 3.65). De asemenea, aceste constatări sunt în acord cu observațiile Raman.



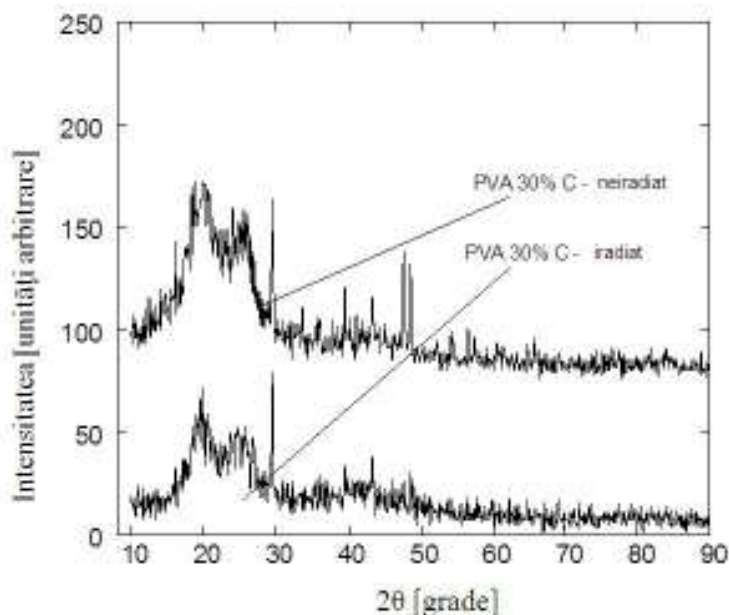


Fig 3.65. Difractograma pentru probe de PVA dopate 30% cu carbon neiradiate și iradiate gamma.

#### 3.4.5. Investigații RES ale membranelor de PVA dopat cu carbon

Membranele de PVA dopat cu carbon prezintă proprietăți paramagnetice datorate carbonului inclus. Ele absorb din energia câmpului de microunde și prezintă semnal de rezonanță care are valoare mai mare dacă concentrația de carbon crește. Astfel, amplitudinea semnalului RES pentru 30% concentrație de carbon este mai mare decât amplitudinea corespunzătoare la 15% concentrație de carbon în PVA (Fig 3.67).

În urma iradierii gamma, se observă creșterea apreciabilă a semnalului de rezonanță, ceea ce semnifică creșterea numărului de electroni neîmperecheați rezultați în urma ruperii unor legături covalente. Creșterea amplitudinii semnalelor rezonante în urma iradierii nu e proporțională cu creșterea concentrației de carbon în probe și nu respectă raportul existent între amplitudinea semnalelor rezonante corespunzătoare diferitelor concentrații înaintea iradierii.

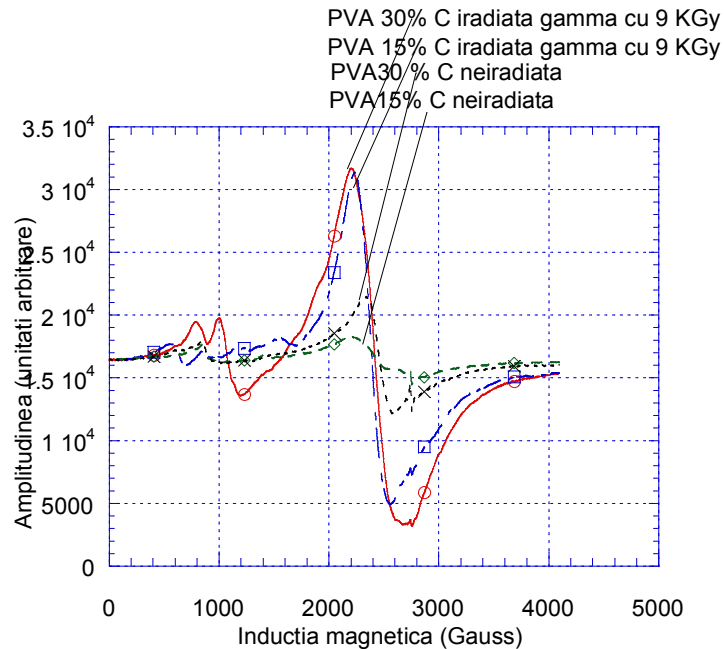


Fig 3.67. Spectrul RES al membranelor de PVA-C dopate cu 15 și 30% neiradiate și iradiate cu 9 KGy.

#### Capitolul 4. Celule de combustie cu electrozi polimerici

Membranele de PVA dopate cu  $\text{TIO}_2$  și carbon, investigate electric și spectroscopic, au fost utilizate pentru asamblarea și experimentarea unor celule electrice de combustie. Rezistivitatea scăzută prezentată de PVA în urma impurificării cu carbon precum și stabilitatea chimică ridicată a compusului au făcut posibilă utilizarea acestuia ca electrozi polimerici pentru aceste celule. Rezistivitatea ridicată conferită de impurificarea cu  $\text{TIO}_2$  a făcut posibilă utilizarea compusului ca electrolit solid cu transfer protonic direcționat. Investigațiile spectroscopice au indicat efectul distructiv al iradierii gamma asupra matricii polimerice urmat de rearanjamente moleculare, un efect asemănător obținându-se prin tratarea polimerului la cald cu soluții chimice complexe pentru a putea îndeplini anumite cerințe impuse de utilizarea ca electrolit solid în celule. De aceea, în experimentele efectuate, au fost utilizate cu rezultate favorabile și membrane de PVA dopat cu  $\text{TIO}_2$  iradiate.

##### 4.1. Utilizarea membranelor de PVA dopate cu $\text{TIO}_2$ și carbon în celule de combustie

Membranele de PVA dopate cu  $\text{TIO}_2$  prezintă, în medii de lucru fluide, proprietăți de membrane superacide, deoarece pot asigura cu ușurință sub influența unui gradient de potențial electrochimic, transferul protonilor ( $\text{H}^+$ ) între compartimentele pe care le separă. Datorită acestei calități, s-a încercat utilizarea lor în celule de combustie cu metanol (D.M.F.C.) cu rolul de separator cu transfer direcționat de sarcini pozitive între reactanți. Încercările de introducere a acestor membrane în construcția pilelor de combustie reprezintă o soluție atractivă economic, ele fiind mai ieftine decât membranele de Nafion care sunt deja consacrate, fiind de altfel și primele tipuri de membrane cu această destinație. Câțiva autori au raportat rezultate pozitive în cercetarea lor, experimentând ansamble de pile de combustie având drept separator ionic PVA dopat cu  $\text{TIO}_2$  tratat chimic în vederea îmbunătățirii structurii (cross-linking), iar drept electrozi, hârtie pe care a fost depus un strat de carbon combinat cu catalizatori. Pornind de la premisa creșterii randamentului prin amplificarea suprafeței de schimb protonic și prelungirea zonei de reacție în interiorul stratului catalitic, am încercat cu rezultate favorabile, utilizarea de electrozi polimerici având drept suport tot PVA dopat puternic cu carbon în vederea asigurării conductivității electronice. De asemenea, am experimentat înlocuirea tratamentului chimic complex al membranei separatoare (PVA dopat cu  $\text{TIO}_2$ ) cu iradierea ei cu doze mari de radiații gamma, al căror efect s-a dovedit benefic pentru această aplicație. Membranele netratate chimic prezintă o permeabilitate inadecvată (prea mare) pentru soluția de metanol în care lucrează precum și retenție de lichid cu efect nefavorabil asupra performanțelor. În urma tratamentului, macromoleculele suferă procese de reorientare, paralelismul anumitor zone macromoleculare care e predominant în starea inițială fiind dezorganizat prin apariția a numeroase încrucișări și orientări aleatoare a lanțurilor macromoleculare.

Această modificare structurală se realizează prin tratarea la cald a membranei în soluții concentrate de GA, (glutaraldehydă) și HCl. GA este foarte toxică și scumpă.

Am constatat că și iradierea gamma cu doze mari are efecte asemănătoare producând modificări structurale prin scindarea macromoleculelor urmată de rearanjarea lor, aceste membrane căpătând proprietăți apropiate cu cele ale membranelor supuse tratamentului chimic.

#### 4.2. Experimentarea membranelor polimerice de PVA în construcția D.M.F.C.

Am experimentat realizarea unor celule elementare de combustie utilizând ca electrolit solid membrane de PVA +30% TiO<sub>2</sub> tratate chimic cu GA și HCl, ca anod PVA+50% carbon cu o încărcătură catalitică de 10 mg /cm<sup>2</sup> particule de Ni și Zn, în cantități egale, iar ca și catod PVA +50% carbon, cu încărcătura catalitică de 6 mg/cm<sup>2</sup> MnO<sub>2</sub>. De asemenea am folosit și alte combinații de catalizatori anodici constând din Pt-Ni ,Pt-Sn,Pt-Zn (platina- nanoparticule ultrafine din hexaclorură platinată) precum și Ni-Sn (Tabelul4.1.).

În urma presării la cald, se obține o membrană cu o grosime de 5 mm anodul și catodul rămânând suficient de poroși. Suprafața activă a celulei este de 2 cm<sup>2</sup> fiind determinată de mărimea suprafeței circulare a celor două fălci ale preseii.

Combustibilul folosit a fost alcool metilic 65% în apă (10M) iar oxidantul oxigen din aer. Parametrii electrici mășurați au fost U=0,220V și I=0,022 A pe o sarcină de 10 Ω (pe scala de 100 mA a unui ampermetru analogic cu Ri=1.6 Ω) ceea ce corespunde la o putere de 2,42 mW pentru o suprafață de 1 cm<sup>2</sup> (Tabelul 4.1.).

În cazul folosirii membranei iradiate gamma cu doza de 16 KGy, după un interval de 30 zile de relaxare, în locul membranei tratate chimic, parametrii electrici mășurați în aceleași condiții au fost U=0,220V și I=0,009 A, corespunzând unei puteri de 1.98 mW ceea ce denotă o pierdere de putere de cca. 20% față de situația anterioară (Fig.4.3.).

În situația utilizării membranei de PVA + TIO<sub>2</sub> netratate chimic și neiradiate, pierderea de putere a fost de cca 65% iar stabilitatea în timp a parametrilor celulei a fost afectată (după o oră de experiment, s-a observat scăderea sesizabilă a performanțelor).

Presupunem că iradierea poate fi utilă în obținerea unor modificări structurale ale matricei polimerice necesară în unele aplicații.

Deși performanțele obținute cu aceste celule au fost inferioare celor care utilizează Nafion și catalizatori nobili și a căror putere a ajuns la cca. 17 mW/cm<sup>2</sup>, prețul scăzut și marea disponibilitate a componentelor utilizate constituie un avantaj care justifică preocupările pentru studiul lor. În cazul folosirii catalizatorilor din metale nobile (Pt, Ru), performanțele celulelor cu separator ionic din PVA + TIO<sub>2</sub> devin comparabile cu ale celor cu Nafion (Tabelul4.1).

Tabelul 4.1. Performanțele electrice pentru câteva celule elementare de combustie cu metanol și aer pentru 1 cm<sup>2</sup> suprafață activă la temperatura ambiantă. Membrana separatoare e din PVA cu TiO<sub>2</sub> iar electrozii din PVA cu carbon, cu excepția situațiilor menționate.

Membrana de PVA+TiO <sub>2</sub> netratată chimic și neiradiată	U =0,220V pe sarcină de 10Ω	I =4 mA	P=0.88 mW	Cu catalizatori nenobili de Ni-Zn
Membrana iradiată cu doza gamma de 16 KGy	U =0.220V pe sarcină de 10Ω	I.=9 mA	P=1.98 mW	Cu catalizatori nenobili Ni-Zn
Membrana tratată chimic. Electrozi din carbon depus pe hârtie			P=1.5 mW	Cu catalizatori nenobili (date din literatură)
Membrana tratată chimic cu GA, HCl și acetonă	U =0,220V pe sarcină de 10Ω	I =12 mA	P=2.42 mW	Cu catalizatori nenobili Ni-Zn
Membrana iradiată cu doza gamma de 16 KGy	U =0.340V pe sarcină de 10Ω	I =30 mA	P=10.2 mW	Cu catalizator de Pt și Ni
Membrana tratată chimic cu Ga, HCl și acetonă	U =0.340V pe sarcină de 10Ω	I =38 mA	P=12.92 mW	Cu catalizator de Pt și Ni
Membrana de Nafion	U=0.355V pe sarcină de 10Ω	I=42 mA	P=14.91 mW	Cu catalizator de Pt și Ni
Membrana de Nafion			P=17.1mW	Cu catalizator Pt-Ru (date din literatură)

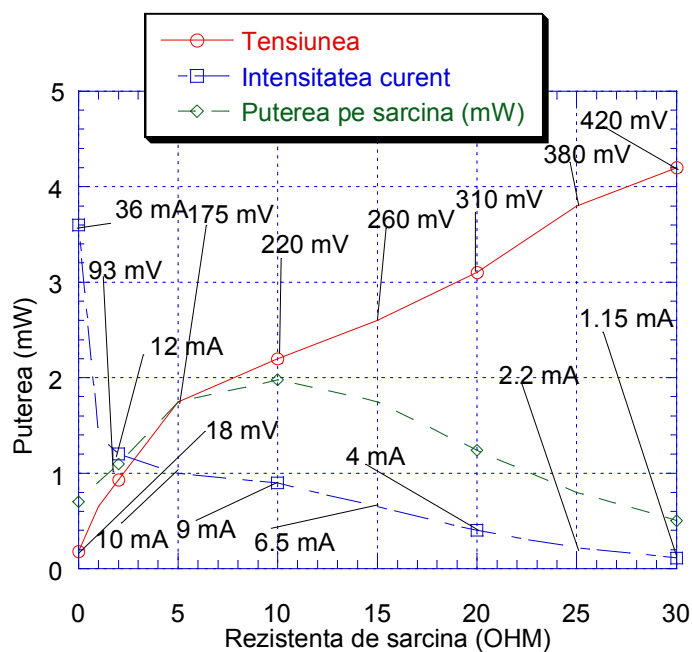


Fig.4.3. Dependența tensiunii, curentului și puterii debitate de rezistența externă de sarcină pentru celula cu membrana de PVA –TiO<sub>2</sub> iradiată gamma cu 16 KGy electrozi de PVA-Carbon și catalizatori anodici din Ni-Zn respectiv catodici din MnO<sub>2</sub> pentru suprafața activă de 1 cm<sup>2</sup>.

## CAPITOLUL 5. Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA

Acest capitol prezintă rezultatele unor investigații spectroscopice ale membranelor de PAA impurificat cu carbon respectiv TiO<sub>2</sub>, care prezintă multiple aplicații practice, mai ales în farmacologie.

### 5.1. Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA dopate cu carbon

#### 5.1.1. Investigații UV-VIS

Membrana pură arată transparență bună în domeniu 250-800 nm, cu un maxim de absorbție la 207 nm, (Fig.5. 1).

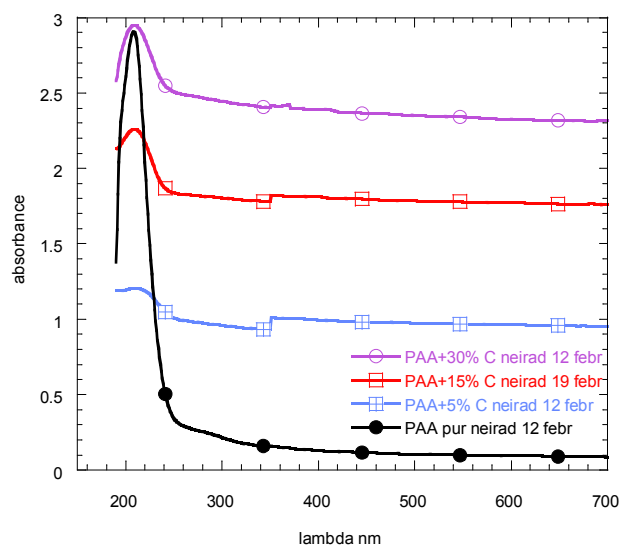


Fig 5.1. Spectrul de absorbție pentru membrana de PAA pură și dopată cu 5.15 și 30% carbon.

După adăugarea de carbon, absorbția în întreg domeniul UV-VIS crește semnificativ. De exemplu, la concentrația de 15% carbon, absorbanta este cu 70%, iar la 30% este cu 135% mai mare decât absorbanta la 5%. Totuși maximul caracteristic de absorbție al PAA poate fi văzut din nou în spectre la aceeași lungime de undă ca pentru membrana PAA pură (Fig.5. 1). Spectrele membranelor dopate apar ca o suprapunere a spectrelor polimerului pur și a carbonului pur. Materialul compozit combină caracteristicile ambelor componente, fiecare componentă păstrând nealterate proprietățile sale optice. Din aceste observații rezultă că adăugarea de carbon nu modifică structura chimică a polimerului.

### 5.1.2. Investigații XRD

Din diagrama de difracție a membranei PAA pură se poate observa o dispersie a unghiului central de difracție. Difractograma se caracterizează printr-un semnal intens și larg centrat pe unghiul  $2\theta = 17.2^\circ$  și un umăr mai intens la  $2\theta = 35^\circ$ , în acord cu alte lucrări (Fig.5. 2).

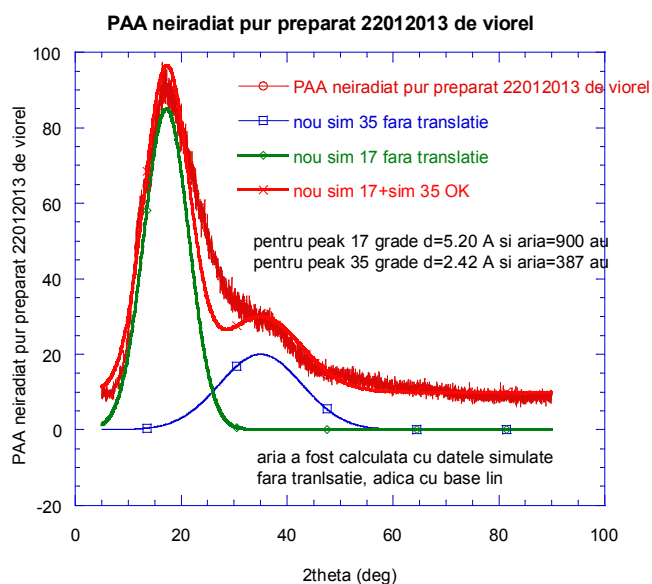


Fig 5.2. Difractograma probei de PAA pur și deconvoluția spectrului corespunzător.

Această difractogramă este rezultatul suprapunerii a două maxime de difracție, care pot fi clar observate numai după simularea și deconvoluția spectrului. Fiecare maxim a fost aproximat prin funcția Gauss centrată pe unghiul de difracție, considerând amplitudinea și lățimea ca parametri variabili. Acești parametri au fost ajustați până s-a obținut o bună concordanță între datele experimentale și calculate, (Fig.5. 2).

După iradiere nu apar modificări semnificative. Maximele apar la aceleași unghiuri de difracție, lățimea lor rămâne neschimbată, numai amplitudinea scade ușor, și în consecință, aria de sub maxime scade (Fig.5.4.). Amplitudinile maximelor simulate sunt de 69 și 17 a.u. și zonele aflate sub aceste maxime au ariile de 731 și 331 au. Aceasta înseamnă că, după iradiere, nu apar modificări ale distanțelor interplanare și nici a mărimilor fazelor ordonate ci doar o modificare ușoară a concentrației totale a fazei cristaline în eșantion. Această diminuare a fazei ordonate este determinată de ruperea lanțurilor indusă prin iradiere urmată de creșterea dinamicii locale și reașezarea lor.

A fost înregistrat și spectrul XRD pentru PAA dopat cu carbon pentru observarea modificării structurii ordonate a polimerului după dopare. În acest scop am investigat dopantul pur, (grafit), iar apoi probele dopate. În experimentele efectuate, diagrama de difracție a



grafitului pur conține două maxime importante la  $2\theta = 25.2^\circ$  și  $2\theta = 43^\circ$  care apar cu intensități diferite, și un maxim slab la  $2\theta = 55^\circ$  (Fig.5.5.).

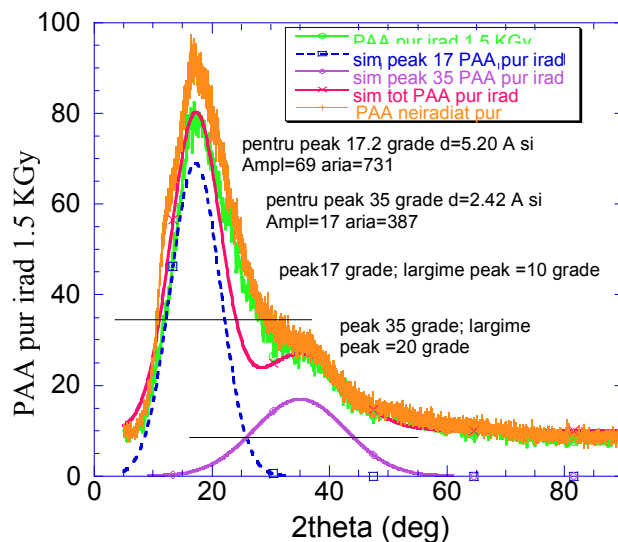


Fig.5.4. Diffractograma pentru PAA pur neiradiat, iradiat gamma cu 1.5KGy și deconvoluția spectrelor.

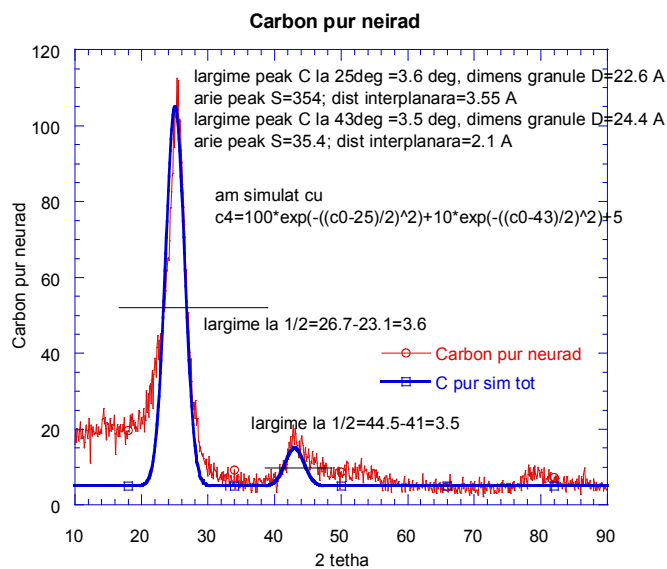


Fig. 5.5. Diffractograma carbonului pur neiradiat.

Ulterior au fost investigate probele dopate. Diffractograma materialului compozit apare ca o suprapunere a spectrelor celor două componente (Fig.5.6 și Fig.5.7). Probele dopate conțin

maximele caracteristicile ale PAA-ului și grafit-ului fără modificarea semnificativă a unghiurilor de difracție, dar cu amplitudini diferite în funcție de concentrația de grafit. Astfel, la o concentrație scăzută de grafit, și anume 5%, maximele specifice grafitului se disting greu datorită suprapunerii cu maximele PAA-ului care sunt largi și înalte. Când concentrația de grafit crește, maximele generate de grafit devin mai evidente și apar mai clar în difractograme (Fig.5.6.). Cu toate acestea, indiferent de concentrația dopantului, parametrii maximelor, amplitudinea, lățimea și aria pot fi evaluate cantitativ numai după simularea difractogramelor. Un astfel de exemplu este arătat în Figura 5.8. pentru concentrația de 30% carbon. La această concentrație primul maxim al PAA se schimbă de la  $2\theta = 17.2^\circ$  la  $2\theta = 18.2^\circ$  și lățimea liniei la semiînălțime crește de la  $9^\circ$  la  $10^\circ$ . Aceasta este echivalent cu o modificare a distanței interplanare de la 5,15 Å la 4,86 Å și o modificare a dimensiunii fazei ordonate de la 8,9 Å la 8,06 Å. Fazele ordonate ale polimerului devin mai compacte în prezența grafitului. Aceste rezultate sugerează o repulsie a lanțului polimeric de către grafit, forțând astfel polimerul să adopte o structură mai compactă. Valorile acestor parametri sunt comparate cu cele ale probei iradiată pentru a observa efectul exercitat de radiații.

După iradiere, pentru concentrația de 30% carbon maximele de difracție ale PAA-ului apar la unghiurile  $2\theta = 18^\circ$  și  $2\theta = 35^\circ$  cu amplitudinile  $A = 68$  și  $A = 21$ , lățimea liniilor la semiînălțime fiind  $\beta = 10^\circ$  și  $\beta = 19^\circ$  și ariile corespunzătoare fiind  $S = 720$  au respectiv  $S = 398$  au. (Fig. 5.8). Raportul suprafețelor aflate sub maximele de la  $18^\circ$  ale PAA-ului și de la  $25^\circ$  ale grafit-ului, înainte de iradiere, este 3.29 și după iradiere este 3.69. Aria de sub maxime fiind proporțională cu concentrația fazei ordonate, rezultă că există o scădere a gradului de ordine în polimer după iradiere. Acest comportament se poate explica dacă am presupune că iradierea produce un efect de rupere a unor lanțuri polimerice, urmată de creșterea dinamicii lor și în consecință, o diminuare a ordinii locale.

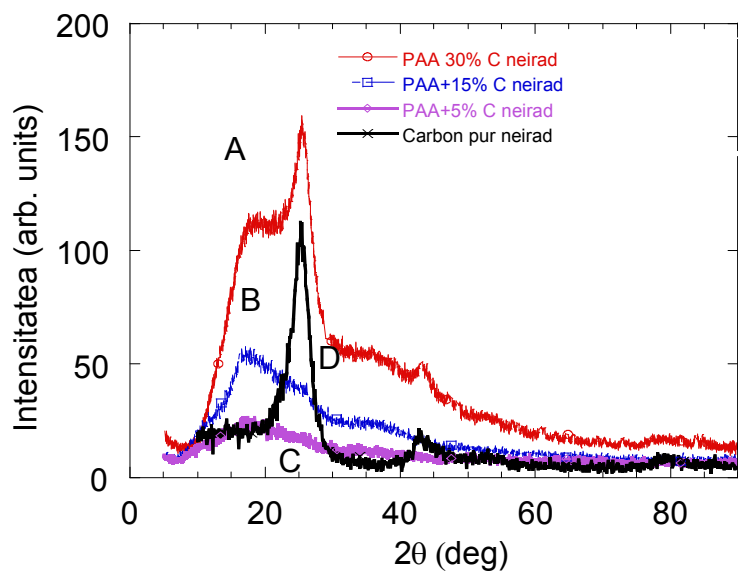


Fig.5.6. Difractograma Carbon pur (curba B) PAA 5% carbon (C) PAA 15% carbon(D) și PAA 30% carbon(A)

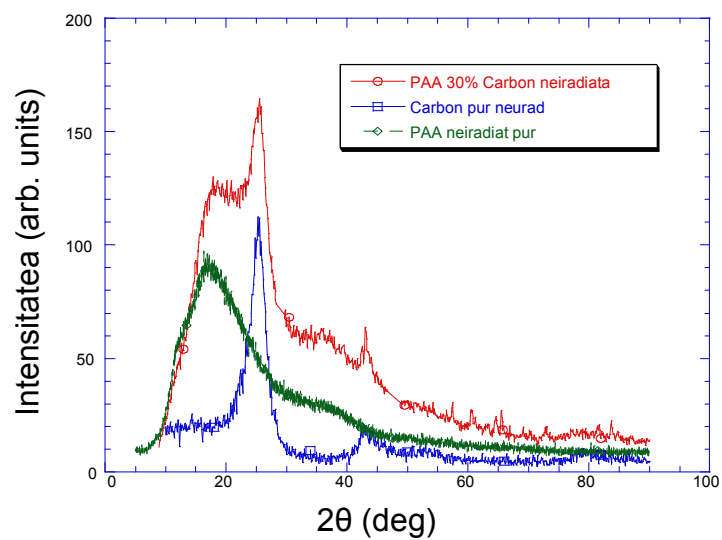


Fig.5.7. Difractograma PAA pur, PAA dopat 30% cu Carbon și Carbon pur.

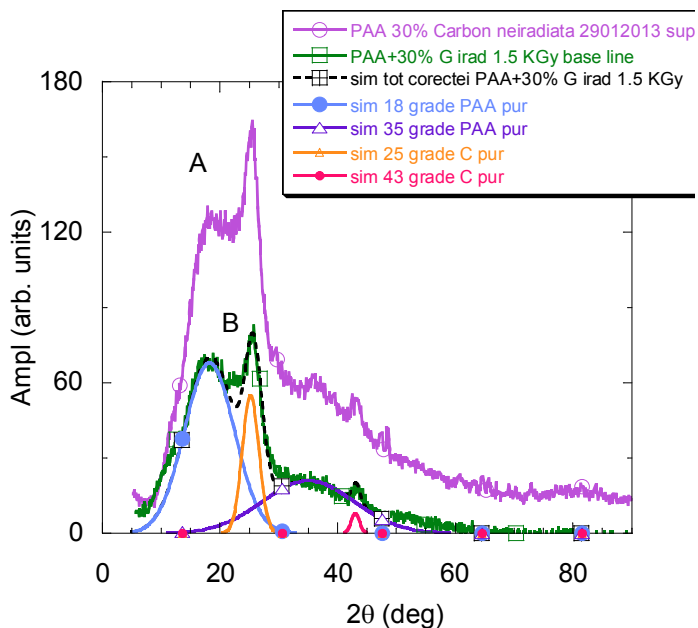


Fig.5.8. Difractograma probei de PAA cu 30% carbon neiradiată (curba A), iradiată cu 1.5 KGy (curba B) și simularea fiecărui maxim respectiv a întregului spectru pentru proba iradiată.

### 5.1.3. Investigații RES ale membranelor PAA-Carbon

Polimerii cu monomeri simpli cum ar fi PVA, (sau PAA), care conțin numai atomi de C, H, O, de obicei, nu dau nici un semnal RES, toți electronii de valență fiind incluși în legături saturate. Această situație este ilustrată de spectrul RES al membranei din PAA pur, înainte de iradiere, (Fig.5.9, curba A). Practic, proba nu dă nici un semnal RES.

În urma iradierii gamma cu doza de 1,5 KGy, datorită scindărilor macromoleculilor, apar specii paramagnetice evidențiate prin semnalul RES (Fig.5.9., curba B).

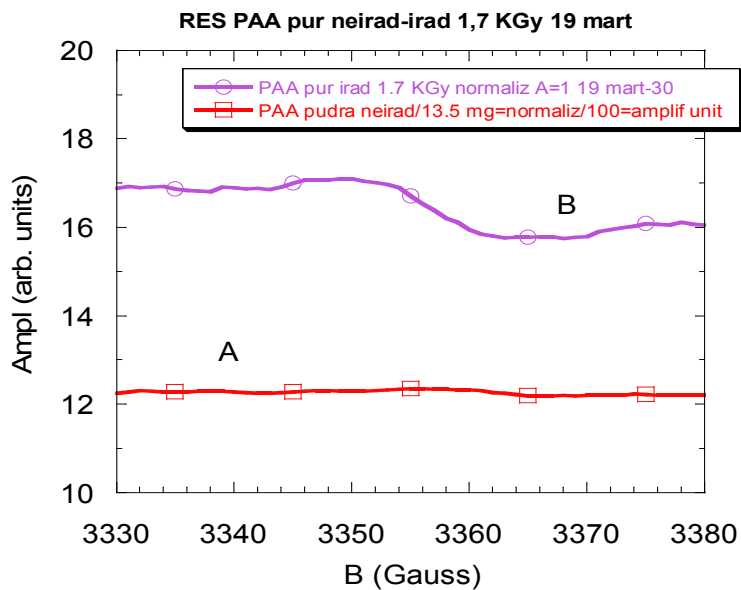


Fig. 5.9. Spectrul RES al membranei de PAA pur neiradiată (curba A) și iradiată cu 1.5 KGy (curba B)

Introducerea de cantități mici de grafit în matricea polimerică determină apariția unui semnal puternic și ascuțit, fără structură hiperfină. Pentru toate concentrațiile semnalul este centrat la 3357 Gs, care corespunde unui factor giromagnetic  $g = 2.002$ .

Această valoare a factorului giromagnetic corespunde cu existența electronilor paramagnetici. Amplitudinea semnalului crește progresiv cu concentrația de grafit, (Fig. 5.11.).

Din acest comportament și știind că polimerul nu a dat nici un semnal înainte de iradiere, am concluzionat că semnalul RES al probelor dopate este asigurat numai de grafit. Acest semnal este determinat exclusiv de către electronii nepereche aparținând grafitului.

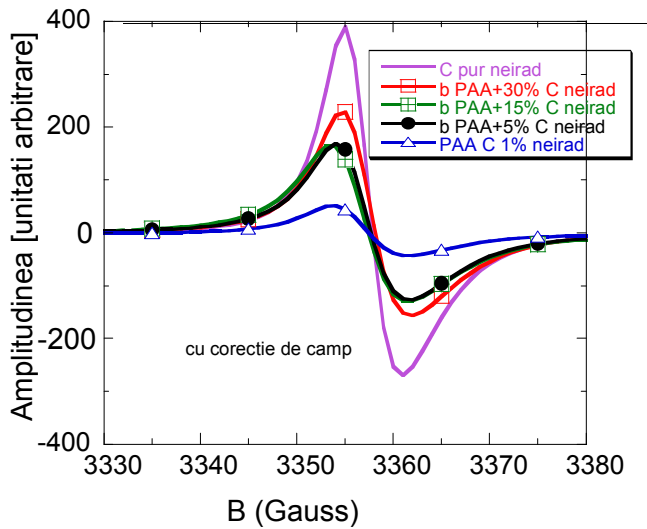


Fig 5.11. Spectrul RES al PAA-Carbon 1, 5, 15 și 30% și al carbonului pur.

După iradiere, amplitudinea semnalului RES a grafitului pur crește în mod semnificativ indicând apariția unui număr important de electroni nepereche, (Fig.5.14.). Un comportament similar se observă pentru probele dopate. Pentru o concentrație dată de grafit, amplitudinea semnalelor RES în raport cu amplitudinea înainte de iradiere, crește. Acest comportament este observat pentru concentrațiile 5% și 30% grafit în figura 5.13, dar se observă pentru toate probele. Luând în considerare faptul că semnalul PAA-ului pur după iradiere este foarte mic în comparație cu cel al grafitului, se poate afirma că creșterea semnalului RES al probelor dopate este determinată în principal de grafit.

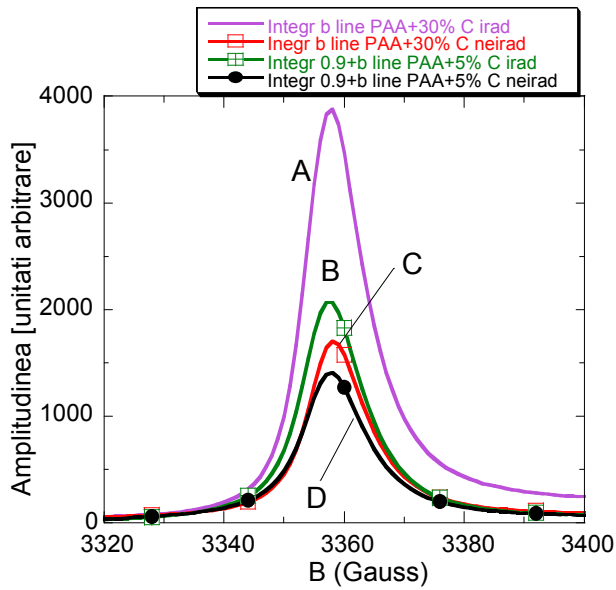


Fig. 5.13. Semnalul absorbției RES pentru PAA 30% C după iradiere (curba A) înainte de iradiere (curba C) respectiv PAA 5% C după iradiere (curba B) și înainte de iradiere (curba D).

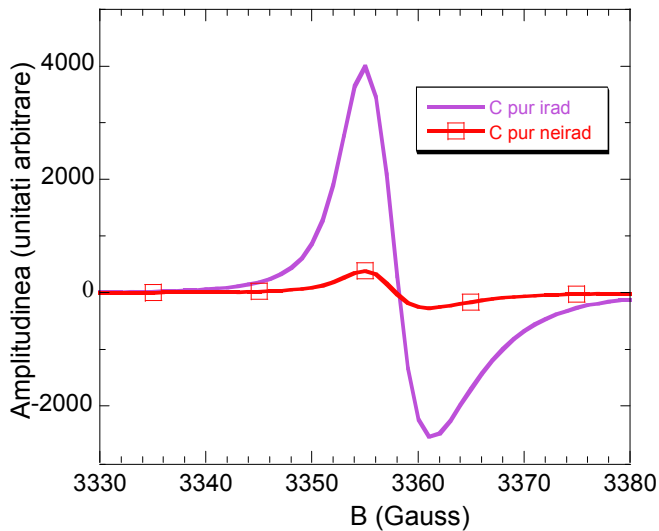


Fig. 5.14. Spectrul RES al carbonului pur înainte și după iradiere.

## 5.2. Investigații spectroscopice ale membranelor de PAA dopate cu $\text{TIO}_2$

### 5.2.1. Investigații UV-VIS

Pentru membranele pure, absorbanta are o valoare foarte redusă și rămâne aproape constantă în domeniul lungimilor de undă 800-300 nm, dar crește în domeniul 300-200 nm, cu un maxim la 207 nm, (Fig.5.15.).

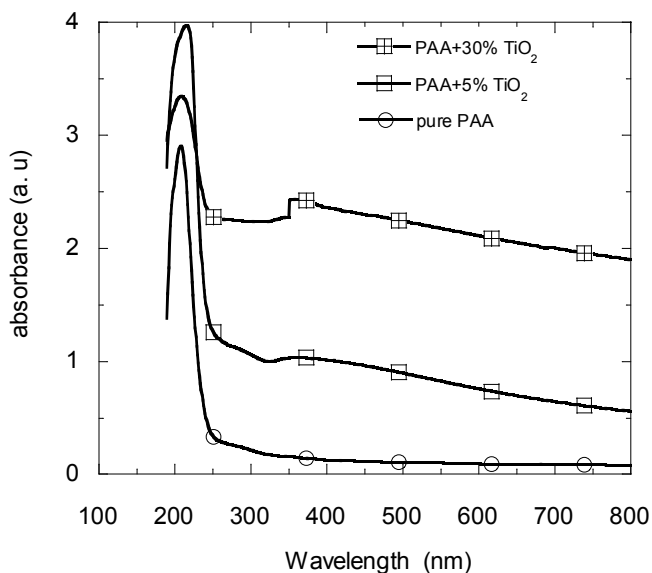


Fig.5.15. Spectrul de absorbție UV-VIS al membranelor de PAA pur și dopat cu 5 și 30% TiO<sub>2</sub>.

Prezența maximului de la 207 nm este cel mai probabil datorită absorbției puternice a polimerului și datorită existenței unor molecule de apă rămase definitiv în matricea polimerică, după procesul de uscare a membranelor. Cunoșcând comportamentul apei în domeniul UV, putem explica creșterea absorbției în domeniul 350-200 nm prin existența unei anumite cantități de apă în membranele PAA.

Absorbția în domeniul UV-VIS este îmbunătățită prin adăugarea de TiO<sub>2</sub>. Spectrele UV-VIS ale membranelor compozite au aceeași formă ca și cele ale membranelor PAA pure, fără maxime de absorbție suplimentare, dar absorbanta crește continuu cu cantitatea de TiO<sub>2</sub> în întreg domeniul UV-VIS, (Fig.5.15.). Dacă absorbanta membranei pure rămâne aproape constantă în domeniul 800-300 nm, pentru membranele cu TiO<sub>2</sub> absorbanta crește încet dar continuu în acest domeniu.

### 5.2.2. Investigații Raman



Spectrul Raman al PAA pur înainte de iradiere este prezentat în figura 5.17.

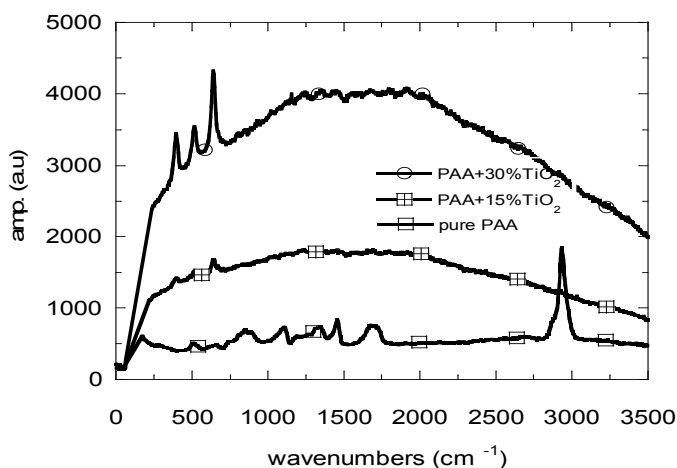


Fig.5.17. Spectrul Raman pentru PAA pur și dopat cu 15 și 30 % TiO<sub>2</sub> neiradiat.

Cele mai intense benzi de vibrație ale polimerului sunt atribuite după cum urmează: 500 cm<sup>-1</sup> - CCO deformare; 822 cm<sup>-1</sup> - CH<sub>2</sub> răsucire; 1096 cm<sup>-1</sup> - CH<sub>2</sub>- balansare în plan; 1461 cm<sup>-1</sup> - CH<sub>2</sub> deformare; 1690 cm<sup>-1</sup> - C = O întindere.

Aceste benzi apar și în spectrul corespunzător membranelor dopate cu TiO<sub>2</sub> fără modificări, dar cu o intensitate mai mică. În plus, aceste spectre conțin trei benzi suplimentare la 399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> și 639 cm<sup>-1</sup>. Intensitatea acestor benzi crește progresiv cu concentrația de TiO<sub>2</sub>, (Fig.5.17.). TiO<sub>2</sub> prezintă trei benzi de vibrație : la 400, 514 și 638 cm<sup>-1</sup>, care corespund celor trei faze ale TiO<sub>2</sub>, rutil, anatas și brooklite. Apariția benzilor de vibrație ale PAA și TiO<sub>2</sub> în materialul compozit la același număr de undă ca și pentru componentele pure, sugerează că nu apar legături chimice între polimer și TiO<sub>2</sub>. Structura chimică a ambelor componente rămâne neschimbata în materialul compozit.

După iradiere, spectrul membranei de PAA pur nu se schimbă în mod semnificativ. Benzile caracteristice ale polimerului apar la aceleași numere de undă ca și înainte de iradiere, amplitudinile lor cresc lent, cu modificarea generală a formei. Acestea se comportă ca probele care conțin o anumită cantitate de apă, (Fig.5.18.).

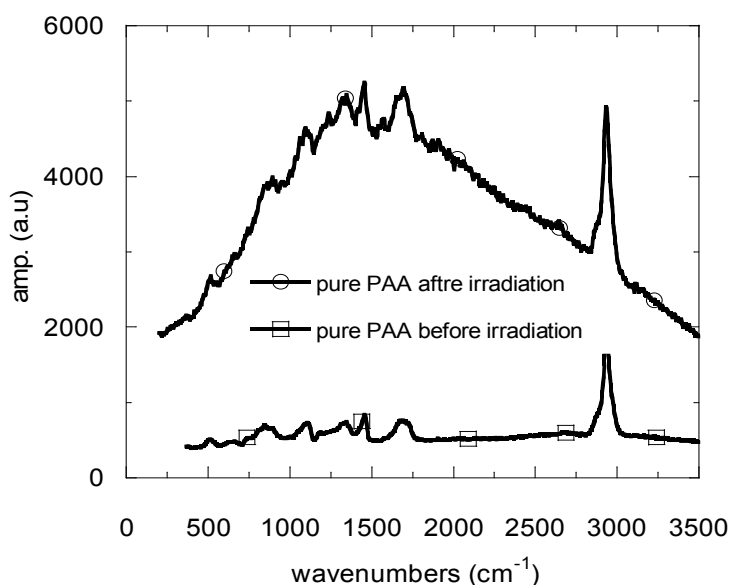


Fig.5.18. Spectrul Raman al membranelor de PAA pur înainte și după iradiere.

Este cunoscut faptul că membranele polimerice obținute din geluri apoase conțin apă rămasă în spațiile vacante ale matricei polimerice, care rămâne chiar și după procesul de uscare completă. Sub iradiere gamma, matricea polimerică este perturbată și permite apei de a se agrega în domenii cu o dimensiune mai mare decât înainte de iradiere. Schimbările de formă ale spectrului Raman pot fi atribuite deci și contribuției apei.

## Concluzii generale

Polimerii al căror monomer este alcoolul polivinilic (PVA) și acidul poliacrilic (PAA) prezintă numeroase aplicații practice atât sub formă de gel cât și sub formă de membrane. Proprietățile lor pot fi deseori modificate în urma dopării cu diverse substanțe anorganice, lărgind astfel gama aplicațiilor posibile ale acestor compuși.

Iradierea gamma determină de asemenea modificări ale proprietăților acestor materiale, dintre care unele pot fi exploatate în scopuri practice. Investigațiile electrice și spectroscopice efectuate au demonstrat ca impurificarea cu nanoparticule de compuși anorganici provoacă

modificări ale unor proprietăți mecanice, electrice, optice și de cristalinitate, fără a fi însă afectată stuctura chimică fundamentală a polimerilor sau dopanților.

Iradieră cu radiații gamma are efecte distructive asupra polimerilor puri, care pot fi atenuate în unele cazuri prin impurificare cu compuși anorganici stabili la acțiunea radiativă. Relaxarea, survenită după scoaterea din mediul radioactiv, conduce la revenirea unor parametri la valori apropiate de cele inițiale (ex.parametri electrice), pe când alte modificări induse de iradiere, cum ar fi gradul de cristalinitate sau modificări arhitecturale ale matricii polimerice, capătă un caracter ireversibil. Aceste comportamente pot fi exploatate cu succes la confecționarea membranelor schimbătoare de protoni din PVA dopat cu  $\text{TIO}_2$ , prin substituirea tratamentului chimic complex cu o iradiere gamma moderată. Importanța acestor materiale va crește semnificativ odată ce noile cercetări și progrese tehnologice vor permite utilizarea lor curentă în sisteme farmaceutice complexe ca suport cu eliberare controlată a substanței active sau ca electrozi și electroliți solizi schimbători de protoni, în pile de combustie.