

## RMN de pulsos en el Análisis de Elastómeros

### Descripción breve de experimentos básicos realizados por el analizador de RMN Spin Track

#### 1. Introducción

La reología es conocida como uno de los métodos básicos para las investigaciones en goma durante varios años. A la vez existen otros métodos útiles de análisis, químico y físico, para la industria de goma. Uno de ellos, el análisis por Resonancia Magnética Nuclear de baja resolución, (LR RMN), es muy sensible a las propiedades estructurales de materiales elastómeros. Además al usar el método de RMN es posible obtener información complementaria para reología. Abajo se describen varios experimentos de investigaciones por LR RMN en las estructuras de elastómeros.

#### 2. Equipo

El analizador de RMN portátil de banda ancha **Spin Track** (Fig. 1) ha sido utilizado en todos los experimentos en goma por varios investigadores.



Fig. 1. El analizador de RMN **Spin Track**

Las ventajas principales del **Spin Track** son su portabilidad, su bajo coste y sus excelentes características técnicas. Para los experimentos el analizador llevaba 2 tipos de sonda, una para los tubos convencionales de 10 mm y la otra para analizar superficies por RMN (Fig. 2). Utilizando la sonda de superficies es

posible investigar objetos grandes mediante su colocación en la superficie de la sonda sin necesidad de preparar previamente las muestras.



Fig.2. Sonda RMN de superficie

#### 3. Dependencias de temperatura en goma relleno de carbón negro

La rigidez de cadenas de polímeros está directamente relacionado con la movilidad de los núcleos de hidrógeno - protones. La información de la movilidad de protones puede ser derivada de la decaída de relajación mediante RMN (Fig. 3).

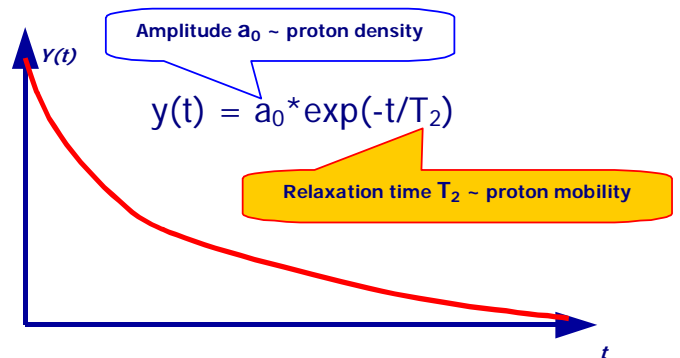


Fig. 3. Relajación del spin-spin de  $T_2$  caracteriza movilidad de protones

El relleno negro de carbón enlaza cadenas de polímeros que forman estructuras con la movilidad de los protones restringida. Un juego de muestras de goma relleno de carbón negro de distintos grados de densidad de enlaces cruzadas ha sido investigado utilizando instrumentación original de Resonance Systems Ltd.

Se observa clara dependencia del  $T_2$  (tiempo de relajación spin-spin) en el grado de vulcanización (Fig. 4). Es más efectiva a temperaturas elevadas (más de  $90^{\circ}\text{C}$ ).

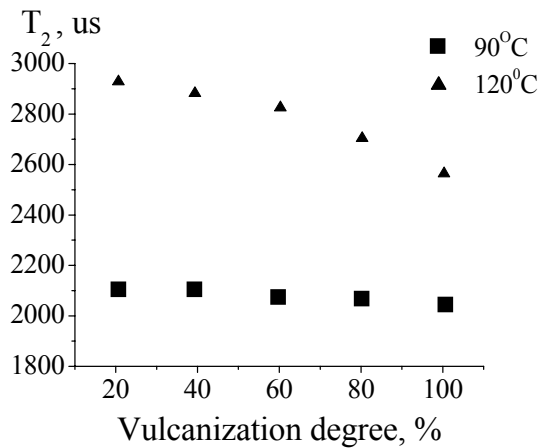


Fig. 4. Dependencia del  $T_2$  en el grado de vulcanización a diferentes temperaturas

Usando estos datos es posible predecir el comportamiento de la elasticidad de los polímeros a temperaturas elevadas.

#### 4. Dependencias de temperatura en goma de EPDM con distintos rellenos

6 muestras de EPDM con distintos rellenos (tabla 1) han sido investigados empleando el método antes mencionado.

Table 1

Relleno	Nº muestra
Sin relleno	211
N121	215
Ecorax1720	219
N990	224
Ultrasil7000	234
Ultrasil7000+Si69	238

Los resultados se muestran en Fig. 5. Es fácil notar la dependencia observada a temperaturas altas.

Usando la ecuación WLF, ecuación VFT y la teoría del volumen libre un acercamiento original de la determinación de la

temperatura de la transición en vidrio ha

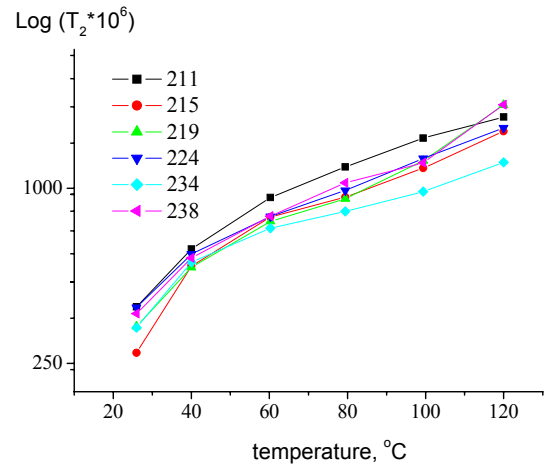


Fig. 5. Dependencias del  $T_2$  en temperaturas en muestras EPDM

Se puede calibrar cualquier sonda utilizando un compuesto con la temperatura de la transición del vidrio conocida ( $T_g$ ) mediante ecuación original:

$$T_2 = e^{2.303 \left[ a + b \left( \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \right)^{-1} \right]}$$

Tabla 2

Tipo Sonda	a	b	c
Superficie	-7	4.5	0.2
Tubo de 10m	-5.9	5.58	0.27

Los resultados de la calibración según sonda usada se muestran en la tabla 2. Empleando dichas calibraciones es posible determinar la temperatura de la transición de vidrio a cualquier temperatura ambiental.

Resultados del cálculo de la temperatura de la transición de vidrio empleando fórmula enseñada se muestran en la tabla 3. Mediciones efectuadas con <sup>\*1</sup> – sonda

para tubos de 10 mm y con  $T_2^*$  – sonda de RMN de superficie. La columna a la derecha contiene valores de la temperatura de la transición de vidrio estimada por el método de reología<sup>1</sup>.

Tabla 3

Relleno	$T_g^{*1}$ , °C	$T_g^{*2}$ , °C	$T_g$ , °C
Sin relleno	-76	-75	-75
N121	-79	-79	-80
Ecorax1720	-80	-84	-85
N990	-85	-80	-82
Ultrasil7000	-74	-71	-79
Ultrasil7000+Si69	-74	-72	-77

## 6. Curación de compuestos de PDMS

Un compuesto PDMS de auto-curación ha sido analizado utilizando ambas configuraciones del analizador antes mencionadas. El proceso de curación entero por el método RMN se muestra en Fig. 6.

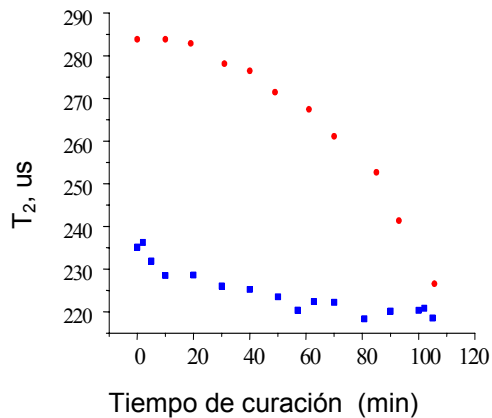


Fig. 6. Dependencia del tiempo de relajación  $T_2$  en el tiempo de curación de las muestras PDMS en sonda cerrada del analizador RMN conveniente a 40°C (●) y sonda de RMN de superficie a 26°C (■)

Para observar procesos de curación y mantener la muestra en condiciones normales el mejor método es de emplear la sonda de superficie.

La sensibilidad del método RMN en el proceso de curación es más fiable que el método de reología estándar. Proceso completo de curación de PDMS enseñado en Fig. 7.

Productor garantiza que 24 horas son suficientes para la curación completa del volumen entero de la muestra. Fácilmente se puede ver que el proceso no ha terminado durante este tiempo.  $T_2$  disminuye sensiblemente después de dicho punto indicando que la viscosidad reduce y el proceso de curación continúe.

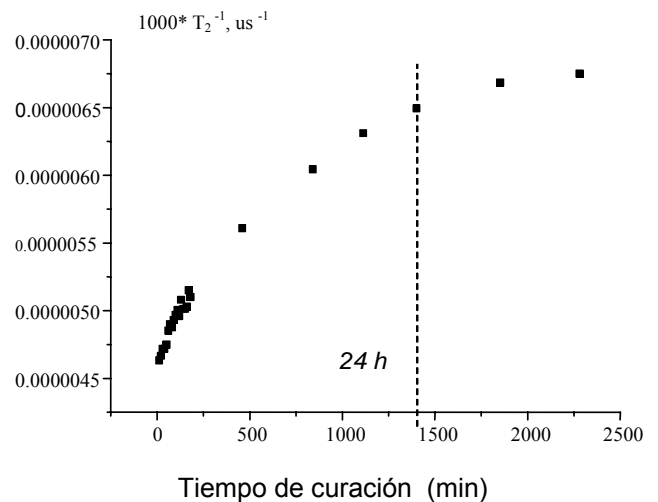


Fig. 7. Dependencia de la velocidad del tiempo de la relajación del spin en el tiempo de curación

## 7. RMN de superficie en la industria del neumático

Una sonda de RMN de superficie ha sido empleado en la industria de neumáticos para investigar la profundidad para forzar la penetración de un compuesto dentro del volumen del neumático.

Sondas de RMN de superficie de Resonance Systems Ltd. tienen un puntos de penetración muy alta, hasta 10 mm. Mediante operación por frecuencia es posible desplazar el punto de resonancia en la muestra y adquirir una decaída de la relajación  $T_2$  proporcional a la movilidad de los protones, pero al forzar el compuesto lo reduce. En conclusión  $T_2$  aporta la

<sup>1</sup> Molecular dynamics of elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE@/ Herrmann V., Unseld K., Fuchs H.-B., Bluemich B.// Colloid Pol Sci.-2002.-№280.-pp.758-764.

posibilidad de obtener la distribución del compuesto en la muestra. (Fig. 8).

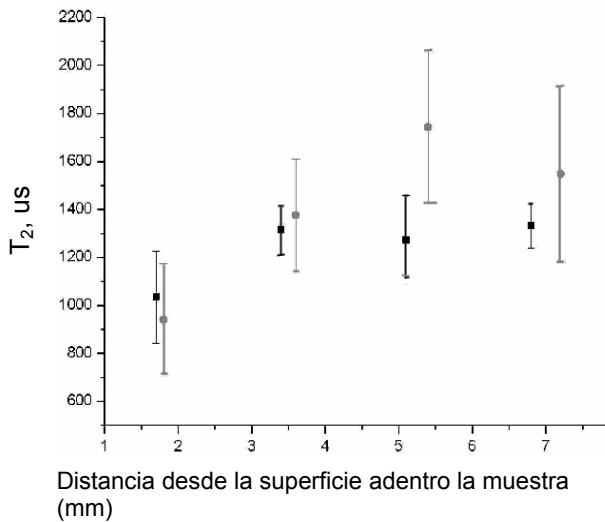


Fig. 8. Dependencia de  $T_2$  a la profundidad de penetración

## 8. Defecto Identificado en tubos de Tráquea

Se usó la medición del  $T_2$  por Hahn Echo Decay. Muestras han sido cortadas a tamaños pequeños para caber en las ampollas de la sonda de RMN. El  $T_2$  de las muestras es proporcional a la rigidez molecular que reduce ligeramente al aumentar los ciclos de esterilización.

La muestra 'defectuosa' tiene la movilidad mínima de los núcleos de hidrógeno internos. Se puede relacionar esta a su elasticidad reducida. El  $T_2$  de las muestras es proporcional a la rigidez molecular que reduce al aumentar los ciclos de esterilización (tabla 4). La muestra 'defectuosa' tiene la movilidad mínima de los núcleos de hidrógeno internos. Esta se puede relacionar a su elasticidad reducida. Resultados de las medidas son críticas a cambios de temperatura. La precisión de la estimación del  $T_2$  es debido a una buena promedia estadística.

Tabla 4

Muestra:	Nuevo	1 ciclo	10	Defectuosa
----------	-------	---------	----	------------

			ciclos	
$T_2$ , ms	1.31	1.27	1.28	1.19
	1.30	1.25	1.25	1.15
	1.27	1.26	1.24	1.19
	1.28	1.27	1.23	1.21
Promedio $T_2$ , ms	<b>1.29</b>	<b>1.2625</b>	<b>1.25</b>	<b>1.185</b>

## 9. Imágenes 1-D con sonda de RMN de superficie

Un sistema para complicadas mediciones ha sido desarrollado para resolver la distribución de espacios de fibras armadas en una muella de amortización. Distancia entre fibras es exacta e igual a 0.8 mm. El sistema de medición se muestra en Fig. 9.



Fig. 9. Analizador de RMN de imágenes de superficie 1-D

Tiene incluido un sistema de gradientes por pulsos, motor de paso para la rotación de la muestra y ejecutado por el analizador de RMN **Spin Track**. La secuencia de pulsos de codificación de la fase estándar ha sido utilizada. Los resultados se muestran en Fig. 10. Los picos corresponden a la base de goma. Resolución del sistema es mejor que 0.4 mm.

Image of a rubber bellow sample  
 220 scans per point  
 4 Echoes, Echo-time 100 us  
 42 space-enc. steps  
 500 zeros added  
 Cos apodiz.  
 10-point FFT smoothing

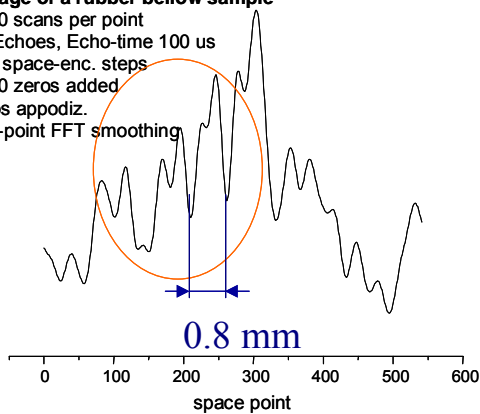


Fig. 10. Imagen de una muella armada

## 10. Programas

Todos los procesos están ejecutados por el programa original **Relax** desarrollado por Resonance Systems Ltd.

## 11. Contactos

Para información adicional, le rogamos, comunicar con nuestras especialistas de aplicaciones.

### R&D departamento:

424000, Russian Federation, Mary El, Yoshkar-Ola, Mary State Technical University, Lenin sq., 3, Physics department.

Móvil: +7 906 1397409

Teléfonos: +7 8362 654833  
 +7 8362 990865

Fax: +7 8362 410872

E-mail: [lg@mobilenmr.com](mailto:lg@mobilenmr.com)

URL: <http://www.mobilenmr.com/sp/>

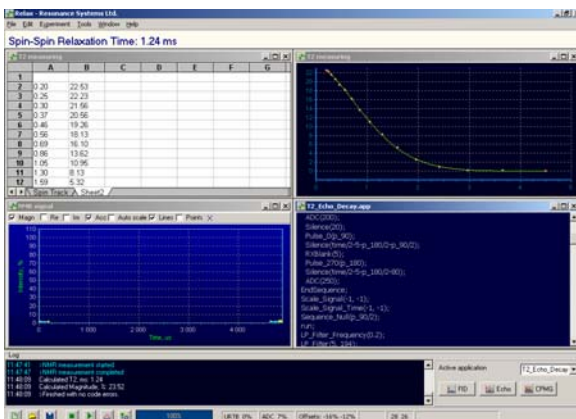


Fig. 11. Pantalla del programa **Relax**