

聚合物 使用EPR监测聚合反应和降解过程

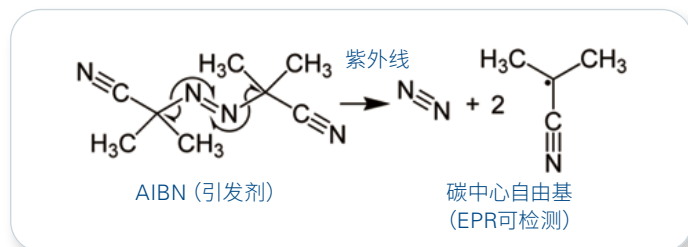
由于光照发生的聚合物降解会导致聚合物变色和机械性能（弹性、韧度等）下降。为了防止这种分解发生，光稳定剂被添加到聚合物中。通过使用Magnettech ESR5000监测这些光稳定剂的EPR信号，可以评估它们的有效性。

引言

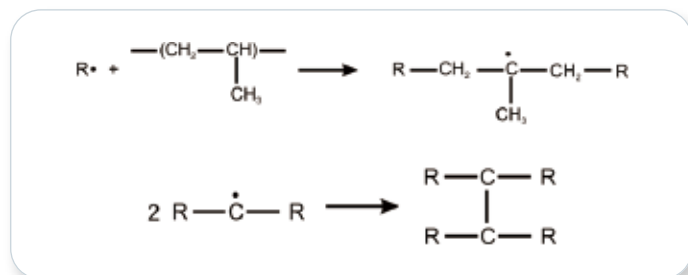
在聚合物中，聚合、交联和降解等多个过程涉及自由基反应。可以利用电子顺磁共振（EPR）波谱研究这些现象。这些方法在学术和工业领域的研究和质量控制中都有应用。

EPR是研究不同聚合反应的重要工具，比如：

- 激光辐射下的光引发和自由基的形成



- 聚合反应动力学
- 交联反应



- 光降解分析
- 受阻胺类光稳定剂 (HALS) 对聚合物在紫外线暴露下发生的降解的抑制作用



挑战

由于热激活和光激活机理，聚合物中会发生多种反应。这些反应由自由基主导，影响聚合物的生成和崩坏。

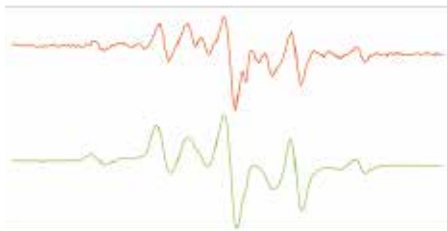
解决方案

在热处理或光处理过程中直接检测聚合物中存在的自由基，为有效控制聚合物的形成和降解提供了深刻见解。

设备

Magnettech ESR5000 UV-Vis辐照系统和变温系统能够在对微波腔内的目标样品进行原位辐照和热化时监测自由基。UV-Vis系统采用集成光源，同时其支架帮助实现精确定位，将UV-Vis光引导至样品腔界面，从而保证较高的光传输效率，并且符合国际安全标准。

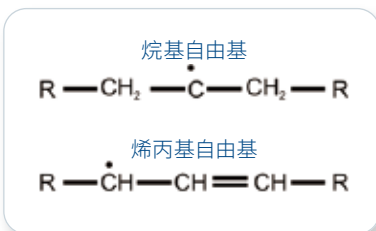
集成光源支持特定波长的UV-Vis照射，并且可以通过ESRStudio软件直接操控。另一种可选的外部UV-Vis照射系统可以提供更大波长范围的照射。变温系统使用惰性传输气体加热样品，温度可达473 K。此外，高温控制器可以将样品加热到最高723 K的温度。



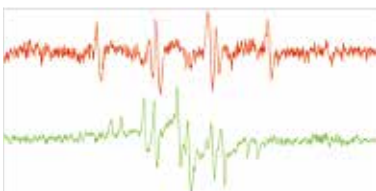
■ 使用ESR5000监测50°C紫外线照射下掺入了引发剂AIBN (偶氮二异丁腈) 的MMA (甲基丙烯酸甲酯) 发生的聚合反应。

■ 动力学实验的快照显示了紫外线照射4分钟 (顶部) 和8分钟 (底部) 时所形成自由基的演变。

■ 加热到150°C时, 聚乙烯 (PE) 在交联剂DCP (过氧化二异丙苯) 的作用下形成两种碳中心自由基。



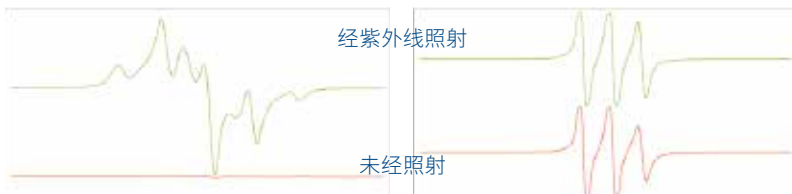
■ 加热初期形成烷基自由基 (顶部), 长时间加热后形成烯丙基自由基 (底部)。



■ SpinCount利用EPR谱图的双重积分值来计算随着时间推移所形成的聚乙烯自由基的浓度。

未添加HALS的PMMA

添加HALS的PMMA



■ 使用ESR5000可轻松评估光稳定剂 (HALS) 防止聚合物在紫外线照射下发生降解的有效性。

■ 添加HALS稳定剂后, 紫外线照射下聚合物中产生的EPR信号 (左图) 完全被抑制, 仅观察到HALS的EPR谱图 (右图)。

主要特点包括:

- 易用的ESRStudio软件
- 动力学试验可以揭示聚合物自由基的形成过程
- SpinCount模块用于量化自旋总数, 并测定自由基浓度
- 集成UV-Vis辐照系统 (400 mW, 波长365 nm、462 nm、523 nm、590 nm、625 nm和850 nm) 支持在微波腔中对样品进行原位辐照
- 外部UV-Vis辐照系统 (高达200 W的汞-氙灯) 支持在UVA-, UVB-, Vis-或UV-Vis区域进行照射。两个系统均可由ESRStudio软件完全控制。

参考文献

1. Peng J.S., Ming L.-J., Lin Y.-S., Lee S. EPR study of radical annihilation kinetics of γ -ray-irradiated acrylic (PMMA) at elevated temperatures, *Polymer* (2011) 52(26) 6090
2. De Cooman H., Desmet T., Callens F., Dubruel P. Role of radicals in UV-initiated postplasma grafting of poly- ϵ -caprolactone: an electron paramagnetic resonance study, *J. Pol. Sci. Part A* (2012) 50(11) 2142
3. Kasser M.J., Silverman J., Al-Sheikhly M. EPR simulation of polyenyl radicals in ultrahigh molecular weight polyethylene, *Macromolecules* (2010) 43(21) 8862



布鲁克磁共振微信公众号

● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bbco.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

上海办公室
上海市闵行区合川路
2570号1号楼9楼
邮编: 200233
电话: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886