

用于设计和开发材料的强大工具

高分子材料的快速光/热-氧化降解分析

“微型紫外线辐照器” UV-1047Xe

日本专利: 4571892, 美国专利: US7655185B2, EPC: EP1742035



微型紫外线辐照器 (UV-1047Xe) - GC/MS 系统的特点

聚合物材料的由于天气引起的降解测试通常需要数周或数月才能完成。Frontier Laboratory 的新型使用氙灯的微型紫外线辐照器，提供的紫外线强度比氙灯强约 2000 倍。这缩短了获取反映样品降解的有意义数据所需的时间。

UV/Py-GC/MS技术 --- 可以快速评估“天气”对于光/热-氧化降解过程的影响。 这些信息非常有助于设计和开发新材料。 相同的系统还可以应用于其他分析领域，例如阐明添加剂对聚合物物理和化学行为（例如抗氧化剂）的影响。 还可以检查光化学反应和紫外线固化。

1) 光/热-氧化降解过程中产生的挥发物的分析

当聚合物材料在空气中被紫外线照射而加热时，会产生少量的光/热-氧化降解产物。降解产物的定性或定量分析可以通过先将降解产物冷却捕集在分离柱的顶端，然后再进行色谱分离分析。

2) 分析暴露在光/热-氧化环境下降解的聚合物材料

辐照后的聚合物可以通过释放气体分析 (EGA-MS) 或瞬时热裂解 (Py-GC/MS) 进行评估。获得的数据通常可提供聚合物材料结构变化的信息。

UV/Py-GC/MS 系统配置和基本性能

UV/Py-GC/MS系统的配置如图1所示。来自氙 (Xe) 弧灯的紫外线通过光纤电缆传输到热解炉的中心。安装在样品杯中的样品被直接照射。在紫外线照射期间，样品可以在大气（例如空气）中加热到任何所需的温度。通过将色谱柱顶端的一段长度浸入液氮中来冷却捕集光/热-氧化引起的挥发性降解产物（也可使用冷阱；可配选）。然后通过 TD-GC/MS 分析捕集的挥发性成分。此外，样品杯中残留的劣化聚合物材料可以通过 EGA-MS 或 Py-GC/MS 进行分析。

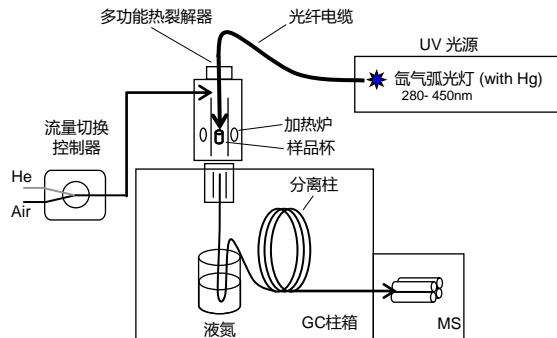


图1. UV/Py-GC/MS系统配置

PS样品的紫外线照射后挥发物和降解的分析

1. 紫外线照射过程中产生的挥发性化合物的分析 --- 图2显示了在1小时UV照射之前和之后观察到的挥发物的色谱图。PS样品在空气气氛下保持在 60°C。PS的紫外线照射产生各种光/热-氧化降解产物，例如二甲苯酮 (BA) 和苯乙酮 (AP)，其重现性 RSD 为 7% 或更低。

2. 降解PS的分析 --- 降解PS的EGA和PY分析提供了有关PS劣化的信息。

在图 3 所示的 EGA 热分析图中，紫外线照射使 PS 的峰顶温度降低了 6°C，而热分解起始温度从 360°C 降低到 300°C。该结果表明基础聚合物的平均分子量在照射后降低。图 4 中的热解图显示，苯乙烯三聚体的峰面积积在 UV 照射后减小，反映了 PS 平均分子量的降低。

样本: 20 µg (薄膜), 温度: 60°C, 照射时间: 1 hour, 气氛气体: Air, 流量: 1 ml/min, 分流比: 1/10, 超合金毛细管柱: UA*-1 30m (0.25ø) 0.5 µm, GC: 50 - 240°C (20 °C/min)

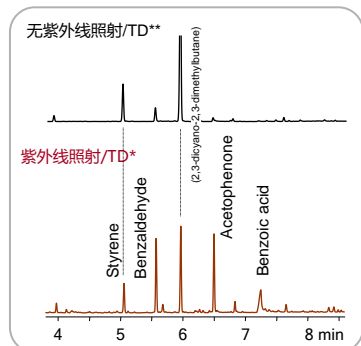


图2. 挥发性降解产物的色谱图

表1. 峰面积比的重现性(RSD%)

	Peak area ratio		
	BA m/z=106	AP m/z=120	BAC m/z=122
1	0.483	0.235	0.282
2	0.471	0.237	0.292
3	0.512	0.244	0.245
4	0.485	0.249	0.267
5	0.424	0.228	0.348
Avg	0.475	0.239	0.286
RSD	6.78	3.30	13.5

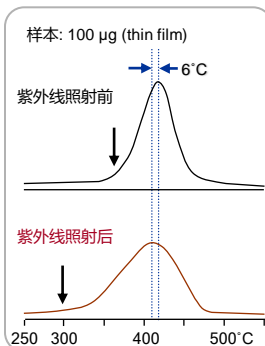


图3. EGA 热分析图

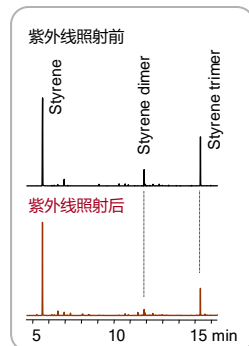
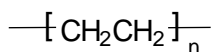


图4. 热解图 (600°C)

*:紫外线照射过程中产生的挥发物分析, **:无需紫外线照射即可分析挥发物

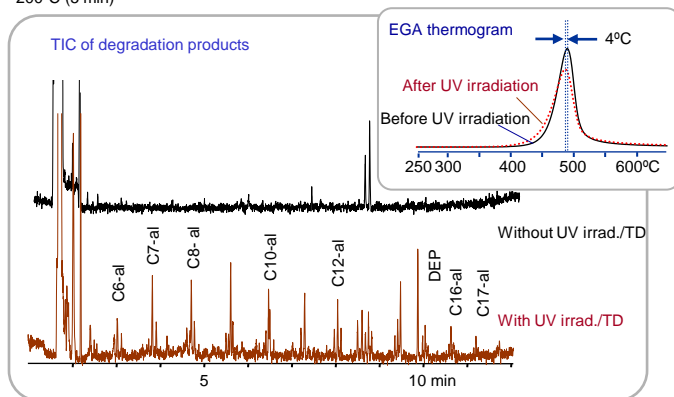
使用 UV/Py-GC/MS 系统的应用

1. 高密度聚乙烯 (HDPE)

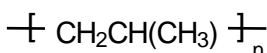


在紫外线照射下，观察到各种醛作为降解产物。这些化合物被认为是由聚合物的主链断裂和光/热-氧化引起的连续氧化而产生的。随后对降解聚合物进行的 EGA 分析表明，聚合物主链断裂导致主峰下移 4°C，表明基础聚合物的分子量已降低。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 3 h, 样本量: 100 µg (粉末), 气氛气体: air, 分流比: 1/10, 分离柱: UA1, 30m (0.25ø) 0.5 µm, GC 柱箱: 40 – 320°C(20°C/min), UV 辐照后热脱附: 200°C (5 min)

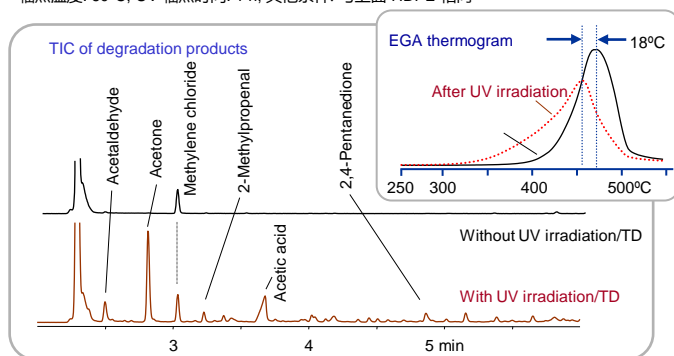


2. 聚丙烯 (isotactic)(PP)

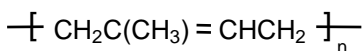


紫外线照射后观察到乙酸、醛和酮作为挥发性降解产物。随后通过 EGA 对降解聚合物进行分析发现，归因于聚合物主链断裂的主峰已转移至较低温度，并且分解起始温度已从 400°C 降至 300°C，这表明辐照导致基础聚合物的分子量降低。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 1 h, 其他条件: 与上面 HDPE 相同

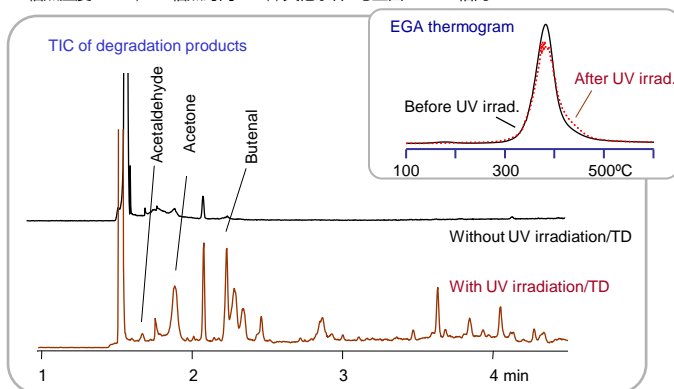


3. 天然橡胶 (聚异戊二烯) (NR)

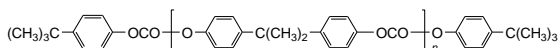


天然橡胶经紫外线照射会产生各种醛、酮和有机酸作为挥发性降解产物。随后对 UV 降解聚合物的 EGA 分析结果表明，该聚合物的分子量由于交联反应而增加，从而导致温度升高。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 1 h, 其他条件: 与上面 HDPE 相同

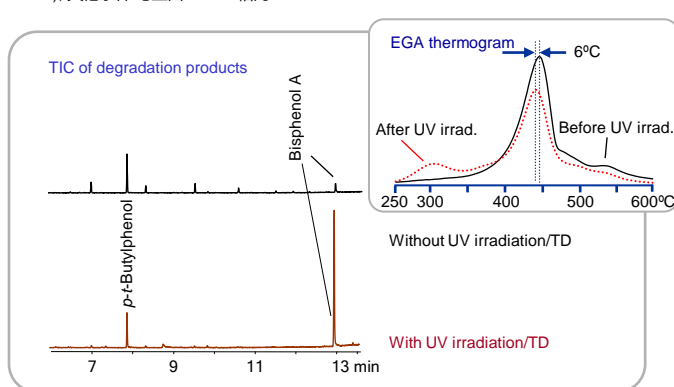


4. 聚碳酸酯 (PC) (溶液处理)



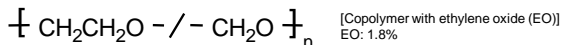
在紫外线照射下观察到叔丁基苯酚 (PC 封端剂) 和双酚 A (单体)。这可能是由于聚合物碳酸酯键的反复断裂造成的。随后通过 EGA 对降解聚合物进行分析表明，在 UV 照射后，主峰已转移至较低温度。这表明平均分子量由于聚合物主链的断裂而降低。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 1 h, 样本量: 10 µg (薄膜), UV 辐照后热脱附: 330°C (5 min), 其他条件: 与上面 HDPE 相同



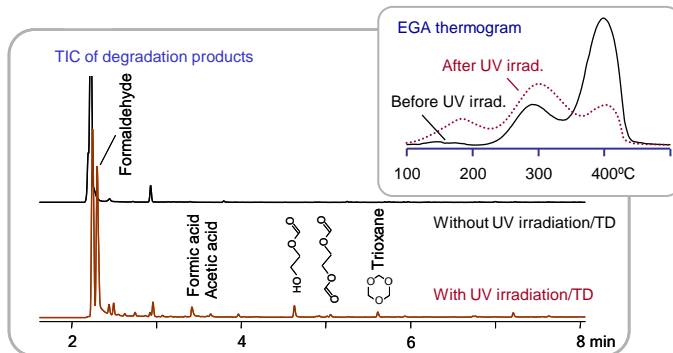
使用 UV/Py-GC/MS 系统的应用

5. 聚缩醛



照射后, 观察到源自环氧乙烷单元的单体 (甲醛)、三聚体 (三氧杂环己烷) 和环氧乙烷单元生产的乙二醇甲酸酯。随后对降解聚合物进行的 EGA 分析结果表明, 在温度低于 230°C 时, 释放气体的量显著增加。因此, 证明降解聚合物的热稳定性降低。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 1 h, 其他条件: 与前面 HDPE 相同

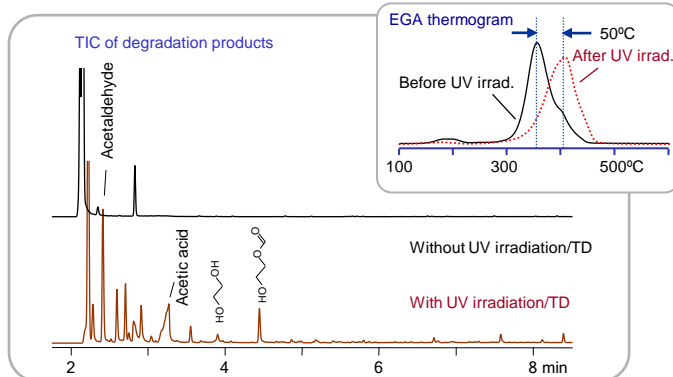


6. 聚甲基丙烯酸羟乙酯

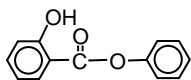


乙酸、乙二醇 (由侧链消除产生) 及其甲酸酯被观察为挥发性降解产物。随后对降解聚合物进行的 EGA 分析表明, 降解聚合物的峰形已显著转移至更高的温度, 表明发生了交联反应。该结果还表明在紫外线照射期间发生的分子量增加。

辐照温度: 60°C, UV 辐照时间: 1 hr, UV 辐照后热脱附: no, 其他条件: 参见上面 HDPE 的那些



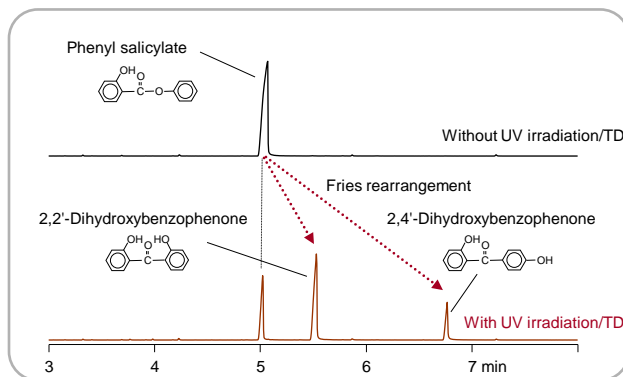
7. 光化学反应的应用(引起水杨酸苯酯的Fries重排)



UV 辐照: 在 40°C 2 小时,
UV 辐照后热脱附: 40-250°C

样品量: 5 μg (薄膜), 气体氛围: He, 分流比: 1/50
Ultra ALLOY 金属毛细管柱: UA-Fries, 15 m (0.25φ) 0.05 μm
GC 柱箱温度: 60 - 220°C (20°C/min)

在紫外线照射下, 水杨酸苯酯通常作为紫外线吸收剂添加到化妆品中, 经过光Fries重排得到吸收紫外线的2,2'-二羟基二苯甲酮和2,4'-二羟基二苯甲酮。右图显示了该反应的在线分析。



规格

- ◆ 波长范围 (光纤端部): 280 - 450 nm [Xe弧光灯 (含汞)]
- ◆ 光强度: >60 mW/cm² at 365 nm, >700 mW/cm² 波长范围为 280 - 450 nm
- ◆ 光强控制器: 0 - 100% (1% 每), 辐照时间: 1 min - 999 hours (1 min step), PC控制通过 RS-232C
- ◆ 兼容系统: Frontier Laboratories Ltd 所制的各种热裂解器和GC/MS的组合 (无需修改现有热裂解器)

标准配件: UV 光源部, 光纤电缆/进样器, He/Air 快速稳压器, Ultra ALLOY 金属毛细管柱, 液氮容器等

可选配件: Xe弧光灯(不含Hg), 2种过滤器: 280 - 400 nm (透过范围)/350 - 400 nm (透过范围), Ultra ALLOY 金属毛细管柱

用户准备品: 压缩空气(300 - 500 kPa), 液氮, AC: 100 - 240VAC (300W)



FRONTIER LABORATORIES LTD.
4-16-20 Saikon, Koriyama, Japan, 963-8862
TEL: 81(24)935-5100 FAX: 81(24)935-5102
www.frontier-lab.com/