

NEW!

Мощный инструмент для исследования материалов

Система для оценки воздействия УФ-излучения
на полимерные материалы

“Micro-UV Irradiator” UV-1047Xe

Japanese Patent: 4571892, US Patent: US7655185B2, EPC: 14198126.3-1554



Особенности системы Micro-UV Irradiator (UV-1047Xe)

Тесты, связанные с оценкой воздействия окружающей среды на деградацию полимерных материалов обычно очень длительны и требуют недели а то и месяцы для исследований. Система Micro-UV irradiator от Frontier Lab использует ксеноновую лампу для воздействия на образец ультрафиолетом. Такой источник света в 2000 раз мощнее чем, например, дейтериевая лампа. Это позволяет сократить время необходимое для проведения тестов.

Техника УФ/Пиро-ГХ/МС разработана для быстрой оценки фото/термо-окислительного воздействия на исследуемый образец. В результате такого эксперимента можно получить очень полезную информацию о поведении образца, особенно при разработке новых материалов. Этот подход также широко используется для исследования влияния добавок на физические и химические свойства полимеров (например, влияние антиоксидантов). Также этот метод может быть полезен при изучении фотохимических реакций.

1) Анализ летучих продуктов, генерируемых процессом деградации

В процессе воздействия на полимерный образец УФ-излучением в атмосфере воздуха генерируются продукты окисления и фото-/термической деградаций. Качественный и количественный анализ соединений можно провести путем криоулавливания этих веществ в начальном участке колонки с последующим нагревом и хроматографическим разделением.

2) Анализ полимеров после воздействия на него УФ-излучения

Образец полимера после УФ-облучения может быть проанализирован в режиме EGA-MS или(и) Py-GC/MS. Данные полученные после таких экспериментов часто позволяют выяснить какие структурные изменения произошли с полимерным материалом.

Конфигурация системы для реализации УФ/Пиро-ГХ/МС

Конфигурация системы для измерений в режиме УФ/Пиро-ГХ/МС изображена на Рисунке 1.

УФ-излучение поступает от ксеноновой лампы через оптоволоконный кабель в печь пиролизической приставки где находится тигель с образцом. Также в течение процедуры облучения образец может быть нагрет при любой желаемой температуре в атмосфере воздуха. Воздействие на образец окислительной среды, температуры и УФ-излучения генерирует соединения, которые задерживаются на начальном участке хроматографической колонки, помещенной в криоловушку. В данном примере для этого используется небольшой сосуд Дьюара, но также можно использовать устройство Micro-Jet Cryo-Trap. Пойманные в ловушку компоненты, анализируются в режиме термодесорбции (TD-GC/MS), а затем сам полимерный образец анализируют в режиме EGA-MS или(и) Py-GC/MS.

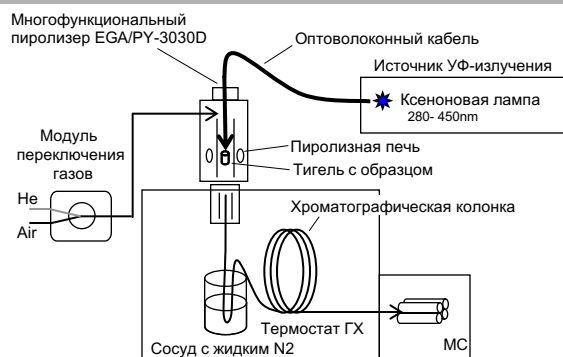


Рис. 1 Конфигурация УФ/Пиро-ГХ/МС системы

Анализ полистирола до и после воздействия УФ-излучения

1. Определение летучих продуктов деградации --- На рисунке 2 представлены хроматограммы образца полистирола, полученные в режиме термодесорбции до и после облучения образца ультрафиолетом в течении 1 часа при 60°C в атмосфере воздуха. Отчетливо заметны соединения, такие как бензальдегид (BA), ацетофенон (AP) и бензойная кислота (BAC), образующие именно в результате воздействия УФ-излучения на образец. Причем наблюдается хорошая повторяемость между параллельными измерениями (Таблица 1).

2. Анализ полистирола --- Износ образца полистирола можно оценить, проведя анализ в режиме EGA и Py-GC/MS. Рисунок 3 наглядно демонстрирует, что после облучения температура начала разложения полистирола снизилась на 60°C, а максимум пика сместился на 6°C. Это говорит о том, что среднечисловая молекулярная масса полимера (Mn) существенно снизилась в результате воздействия УФ-излучения и окислительной среды. На рисунке 4 изображены уже пирохроматограммы, из которых видно, что УФ-излучение повлияло на уменьшение молекулярной массы полистирола. Об этом говорит заметное снижение площади пиков димера и тримера стирола.

Образец: 20 мкг (тонкая пленка), Температура: 60°C, Время облучения: 1 час, Атмосфера: воздух, 1 мл/мин, Деление потока: 1/10, Колонка: Ultra ALLOY-1 (30м, 0.25мм, 0.5мкм), 50 - 240°C (20 °C/мин)

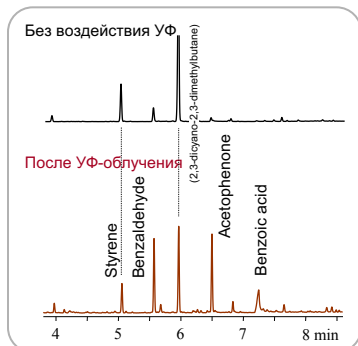


Table1 Сходимость (СКО отношения площади пиков)			
	Отношение площадей		
	BA m/z=106	AP m/z=120	BAC m/z=122
1	0.483	0.235	0.282
2	0.471	0.237	0.292
3	0.512	0.244	0.245
4	0.485	0.249	0.267
5	0.424	0.228	0.348
Ср.	0.475	0.239	0.286
СКО	6.78	3.30	13.5

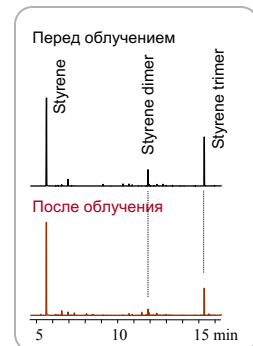
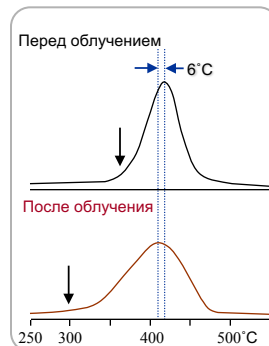
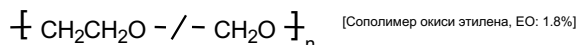


Рис. 2. Хроматограммы летучих продуктов деградации полистирола

Рис. 3. EGA-термограмма

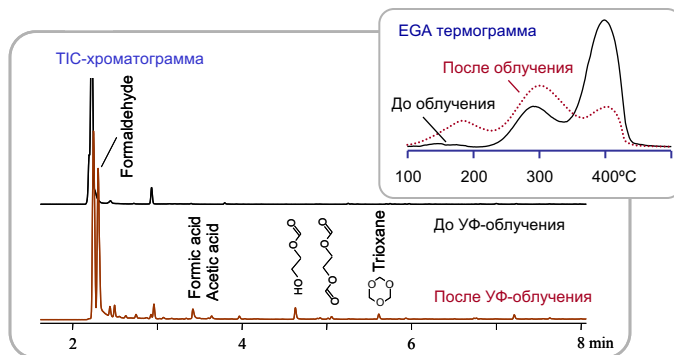
Рис. 4. Пирограмма (600°C)

5. Полиформальдегид



УФ-облучение полимера приводит к выделению мономера (формальдегид), тримера (параальдегид), а также этиленгликолевый эфир муравьиной кислоты. Анализ же деградированного полимера наглядно показывает существенное снижение температуры начала разложения полимера, доказывая ухудшение термической стабильности материала в результате его УФ-старения.

Температура: 60°C, Время облучения: 1 час, Масса навески: 100 мкг, Атмосфера: воздух Деление потока: 1/10, Колонка: UA1, 30м (0.25мм) 0.5мкм, Программа ГХ: 40 – 320°C(20°C/мин), Температура термодесорбции: 200°C (5 мин)

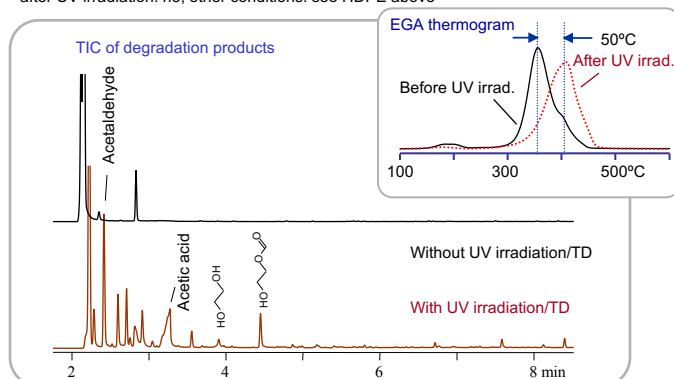


6. Полигидроксиэтилметакрилат

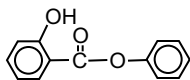


Уксусная кислота, этиленгликоль (образуется в результате отщепления боковой цепи) были обнаружены в качестве основных летучих продуктов деградации. EGA эксперимент показал сильное изменение профиля пика и смещение апекса в зону с высоких температур. Как и в примере 3, увеличение молекулярной массы вызвано реакцией кросс-сочетания.

Irradiation temp.: 60°C, UV irradiation time: 1 hr, thermal desorption after UV irradiation: no, other conditions: see HDPE above

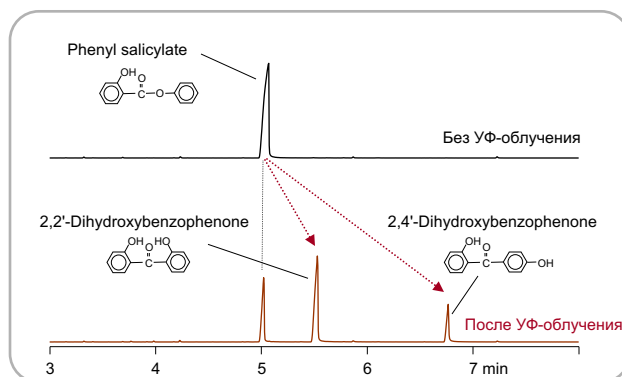


7. Фотохимия (перегруппировка Фриса фенолсиликата)



УФ-облучение: 2 часа, 40°C Масса навески: 5 мкг (пленка), Атмосфера: He, Деление потока: 1/50, Колонка Ultra ALLOY 15 m (0.25мм) 0.05мкм, Программа термостата ГХ: 60 – 220°C (20 °C/мин). Термодесорбция: 40-250°C

После двухчасового УФ-облучения фенолсиликата (используется в косметической промышленности) наблюдается появление двух продуктов перегруппировки Фриса, 2,2'-дигидроксифенона и 2,4'-дигидроксифенона.



Спецификация

- ◆ Диапазон длин волн: 280 – 450 нм
- ◆ Интенсивность: >60 мВт/см² при 365 нм, >700 мВт/см² в диапазоне 280 – 450 нм
- ◆ Контроль интенсивности: 0 - 100% (с шагом 1%), Время облучения: 1 мин – 999 часов (с шагом 1 мин),
- ◆ Совместимость: Пиролизеры, произведенные компанией Frontier Laboratories Ltd.

Аксессуары для работы: УФ-лампа, оптоволоконный кабель, регулятор давления, хроматографическая колонка Ultra ALLOY, сосуд Дьюара

Опции: Ксеноновая лампа (не содержит ртути), фильтры: 280 – 400 нм, 350 – 400 нм

Требования к установке: Сжатый воздух (300 – 500 кПа), жидкий азот, 100 – 240В (300Вт)



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