Определение растворимости полипропилена в ксилоле с помощью ЯМР-анализатора «Спин Трэк»

ВВЕДЕНИЕ

Полипропилен (ПП) это синтетический полимер, широко используемый в качестве сырья во многих видах промышленности. Как и у большинства других полимеров, реактивная способность ПП напрямую зависит от содержания аморфной фазы, увеличиваясь при росте ее содержания. Способность вступать в химические реакции и возможность модифицикации ПП определяются количественной оценкой фракции, растворимой в ксилоле (XS).

Традиционные химические методы определения специфических параметров (ASTM D5492-17 и ISO 16152) основываются на принципе экстракции. Это требует растворения полимера в опасных реагентах при высокой температуре. Методы характеризуются большой длительностью анализа, кроме того, не исключается значительное влияние человеческого фактора.

Растворимость ПП в ксилоле также может быть оценена с помощью ИК Фурье-спектроскопии. Этот метод сокращает время анализа, но требует тщательной пробоподготовки. Кроме того, при использовании ИК методов в большинстве случаев исследуется только внешняя поверхность образца, а не весь его объем, что приводит к существенным погрешностям измерения.

В качестве альтернативы указанных методов лишенной перечисленных недостатков используется ЯМР спектроскопия низкого разрешения, обеспечивающая минимальное время исследования и большую точность измерений.

ОСНОВЫ МЕТОДА

ПП состоит из аморфной и кристаллической фаз. В процессе растворения в ксилоле значительная часть аморфной фазы переходит в раствор. Соответственно, доля данной аморфной фазы в образце полипропилена соответствует значению параметра растворимости полимера в ксилоле.

Разница между кристаллической и аморфной долями образца ПП раскрывается при помощи исследования процессов поперечной релаксации. Фазы имеют различные времена релаксации, поэтому их вклады в сигнал ЯМР можно разделить. Это свойство лежит в основе неразрушающего метода, не требующего сложной пробоподготовки и применения опасных химикатов.

Метод основан на возбуждении ядер водорода в образце 90° радиочастотным импульсом и последующей регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) (Рис. 1). Сигнал от кристаллической фазы (A_{cr}) спадает значительно быстрее чем сигнал от аморфной (A_{am}). Параметр растворимости (XS) пропорционален соотношению $A_{am}/(A_{cr}+A_{am})$.

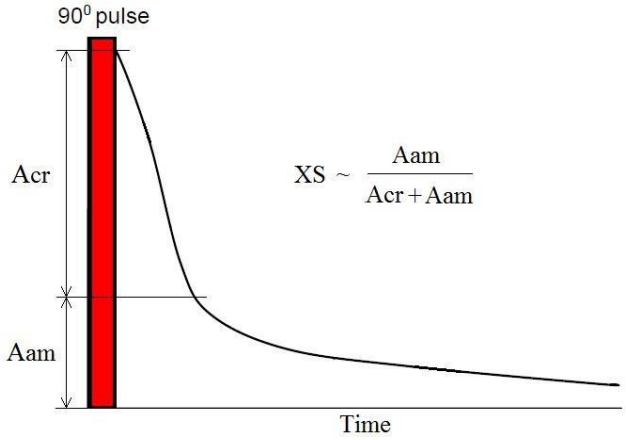

Рис. 1. Сигнал ССИ.

ОБОРУДОВАНИЕ

ЯМР-анализатор «Спин Трэк», производимый ООО «Резонансные системы» (Рис. 2) полностью соответствует требованиям для определения параметра растворимости имея короткое мертвое время, высокую чувствительность и соотношение сигнал/шум, что делает измерения точными и воспроизводимыми.

Рис.2. ЯМР-анализатор «Спин Трэк»

«Спин Трэк» совмещает в себе последние достижения в электронике и обработке сигналов, очень прост в использовании, все измерения запускаются либо при нажатии кнопки запуска, либо при установке образца в датчик. **«Спин Трэк»** может быть сконфигурирован для удаленного управления через Интернет. Процесс измерения может быть полностью автоматизированным при использовании автосэмплера.

Конфигурация **«Анализатор XS»** позволяет проводить быстрые и точные измерения с минимальными затратами.

Конфигурация **«Анализатор XS»** включает в себя следующее оборудование:

- ЯМР-анализатор «Спин Трэк» с термостабилизированной магнитной системой (индукция 0,4 - 0,5 Тл, зазор для использования датчика с пробиркой диаметром 18 мм*);
- Управляющий ПК с предустановленной ОС Microsoft© Windows© 10 или 11** и управляющей программой Relax 8.0;
- Термостат «СТ-80»;
- Пробирки диаметром 18 мм;
- Пробки для пробирок

*Определяется типом магнитной системы анализатора
**Определяется производителем ПК

КАЛИБРОВКА И ИЗМЕРЕНИЕ

Процесс измерения состоит в следующем:

1. Заполнение пробирки образцом;
2. Темперирование при 40°C или 60°C в течение не менее чем 20 минут;
3. Установка образца в датчик вручную либо с помощью автосэмплера;
4. Запуск измерения;
5. Все результаты измерения записываются в электронном журнале и доступны либо онлайн, либо локально на управляющем ПК.

Взвешивание образца не требуется, так как измеряется соотношение протонов в разных фазах.

Для калибровки и ежедневной проверки используются стабильные образцы ПП с известным параметром растворимости.

Типичная калибровочная кривая, построенная с использованием стабильных образцов ПП показана на рис. 3.

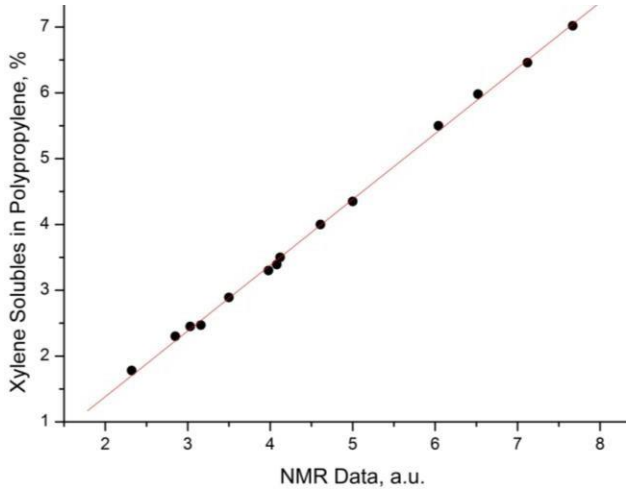

Рис.3. Калибровочная кривая анализатора

СЕРТИФИКАЦИЯ

Приказом № 401 от 1 апреля 2015 г. Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандартом) утвержден тип средств измерений «ЯМР-анализатор «Спин Трэк». Регистрационный номер в Государственном реестре средств измерений 32677-15.

КОНТАКТЫ

Фактический адрес:

424006, Россия, респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. 70-летия Вооруженных Сил СССР, 20, оф. 307.

Почтовый адрес:

424002, Россия, респ. Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Комсомольская, 145, 7.

Тел.: 8 8362 436020

E-mail: info@nmr-design.com

URL: http://www.nmr-design.com/ru/