



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Characterisation of polymeric network structures

Peters, R.

Publication date

2009

Document Version

Final published version

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Peters, R. (2009). *Characterisation of polymeric network structures*. [Thesis, externally prepared, Universiteit van Amsterdam]. Universitaire Pers Maastricht.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Polymere netwerken hebben een breed toepassingsgebied zoals medische materialen, rubbers, constructie plastics, coatings, enz. Aangezien de toepassing van deze polymere netwerken afhankelijk is van hun eigenschappen, die direct gerelateerd zijn aan de chemie, is het belangrijk om technieken te hebben om netwerkstructuur parameters te meten zoals de gemiddelde molecuulmassa van de ketens tussen knooppunten (netwerk dichtheid), de molaire massaverdeling van de polymere ketens and de (in)perfectie van het netwerk.

De doelstelling van de beschreven studie is het onderzoeken van de chemische netwerkstructuur van met peroxide vernette rubber netwerken en chemische vernette di-acrylaat systemen m.b.v. een indirecte methodiek. Verschillende indirecte methodes zijn gebruikt om inzicht te krijgen in de chemische netwerkstructuur van deze vernette systemen: hydrolyse, pyrolyse en het gebruik van modelcomponenten.

Hydrolyse, gevolgd door waterige size-exclusion chromatografie (SEC), on-line gekoppeld met reversed-phase vloeistof-chromatografie (LC), is een zeer geschikte methodiek voor de bepaling van de concentratie en de molaire massaverdeling van de ketens tussen knooppunten en de polyacrylaat keten van verschillende di-acrylaat/mono-acrylaat netwerken. Inzicht in de totale netwerkstructuur werd verkregen door analyse van de uitgang producten, gecombineerd met de analyse van de extraheerbare fractie van deze acrylaat netwerken. De acrylaat netwerkstructuur kan worden uitgedrukt in netwerk parameters zoals de mate van vernetting en de de netwerk dichtheid. De laatste is vergeleken met de resultaten verkregen met vaste-stof nuclear-magnetic resonance (s-NMR) en dynamische mechanische analyse, die overeenkomstige netwerkdichtheden geven voor de verschillende onderzochte acrylaat netwerken. In het geval van di-methacrylaat/styreen netwerken, geeft een eenvoudige isolatie van de copolymere styreen/methacrylzuur ketens, na hydrolyse onder extreme condities, gevolgd door SEC analyse, inzicht in de netwerkstructuur zoals de concentraties en de molaire massaverdeling van de copolymere ketens. Vloeistof-NMR analyse van de hydrolyseproducten geeft de gemiddelde serie lengte van styreen en methacrylaat eenheden in de ketens. Door het toepassen van deze technieken werd niet alleen inzicht verkregen in de netwerkstructuur, maar ook in de invloed van de concentratie styreen en een radical-transfer agent op de uiteindelijke netwerkstructuur.

De verschillende fases van hydrolytische degradatie van een chemische vernette poly-(*D,L*-lactide-*co*-glycolide 50/50)-di-acrylaat film, werden gekarakteriseerd m.b.v. SEC en vloeistof chromatografie–massaspectrometrie (LC-MS). Gedetailleerde informatie werd verkregen betreffende de concentraties en oligomeer samenstelling van de verschillende opgeloste oligomere en polymere producten tijdens de verschillende stadia van degradatie: extractie, netwerk aanval, netwerk penetratie, volume degradatie en tenslotte het vrijmaken van hardnekkige netwerkfragmenten.

Deze bovengenoemde studies tonen aan dat hydrolyse, gevolgd door chromatografische en massaspectrometrische technieken, een krachtige methodiek is om inzicht te krijgen in de chemische netwerkstructuur van acrylate netwerken.

In het geval van een met peroxide vernette terpolymeer van ethyleen, propyleen en diene monomeer (EPDM), dat niet kan worden gehydrolyseerd, werd de netwerkstructuur bestudeerd door gebruik te maken van laag-moleculaire modelcomponenten, die de peroxide crosslinking reacties van EPDM imiteren. Zowel gaschromatografie–massaspectrometrie (GC-MS) als volledige tweedimensionale GC-MS (GC×GC-MS) analyse werd toegepast voor de analyse van de verschillende isomere reactieproducten. De MS-fragmentatie en de GC-elutie patronen werden gedetailleerd bestudeerd om de verschillende isomere reactieproducten te identificeren. Deze studie met modelcomponenten heeft geleid tot een meer nauwkeurige beschrijving van het peroxide vernettingschema van EPDM en een waardevol inzicht in het vernettingsmechanisme (H-abstractie reactiviteit, sterische hindering, enz.). Concluderend, het gebruik van laag-moleculaire modelcomponenten is een krachtig middel om het vernettingsmechanisme van EPDM te bestuderen.

Pyrolyse gevolgd door analyse is een andere indirecte methodiek om netwerken te bestuderen. De haalbaarheid van thermische degradatiemethodes voor de karakterisering van netwerkstructuren werd onderzocht m.b.v. chemisch vernette acrylaten. Technieken zoals thermogravimetrische analyse en differentiële scannende calorimetrie geven inzicht in de ontledingstemperatuur, terwijl pyrolyse (Pyr) gevolgd door directe massaspectrometrische analyse (Pyr-MS) verschillende reeksen laat zien die de ketens tussen netwerk knooppunten en polymeer ketens aangeven. Overeenkomstige resultaten werden verkregen m.b.v. matrix-assisted laser desorptie/ionisatie gevolgd door time-of-flight massaspectrometrie, gecombineerd met een ‘vaste stof’ monster voorbereiding. Om de betrouwbaarheid van de identificatie van de diverse degradatieproducten

te verbeteren werd LC-MS analyse uitgevoerd direct na pyrolyse. Zowel off-line Pyr-LC-MS als on-line Pyr-LC-MS analyse geven ontledingsproducten van vernette acrylaten, welke de acrylaat netwerkstructuur onderbouwen en inzicht geven in de chemische samenstelling. Degradatie temperaturen, zoals waargenomen met Pyr-MS, laten een lineair verband zien met de netwerkdichtheid van zowel di-acrylaat/mono-acrylaat en di-methacrylaat/styreen netwerken.

Samengevat: er kan worden geconcludeerd dat indirecte benaderingen, zoals het gebruik van modelcomponenten en hydrolyse gevolgd door chromatografische analyse, zeer krachtig zijn om netwerkstructuren en netwerk parameters te bestuderen. Hydrolyse is de beste aanpak om chemisch degradeerbare netwerken zoals acrylaten te bestuderen, terwijl de toepassing van modelcomponenten meer geschikt is voor de bestudering van netwerken zoals EPDM die geen hydrolyseerbare groep hebben.