http://pmse.scu.edu.cn

基于低场核磁共振表征丙烯酸酯聚合物的交联度

李艳丽[1], 叶宇琛[2], 苏凯宇[1], 叶先科[2], 皮 红[1]

(1. 四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室,四川 成都 610065; 2. 湖北科迪雅科技有限公司,湖北 随州 441300)

摘要:文中以甲基丙烯酸亚乙基脲乙氧基酯(WAM 3)为交联单体,苯乙烯和丙烯酸丁酯分别作为硬单体和软单体,采用半连续种子乳液聚合方法制备了自交联单元含量不同的丙烯酸酯聚合物乳液,经室温固化成膜后,得到具有不同交联度的聚丙烯酸酯模型化合物。采用低场核磁共振(LF-NMR)技术对聚丙烯酸酯模型化合物进行了研究。结果表明,基于合适的测试参数配置,通过 CPMG 核磁共振脉冲序列测得丙烯酸酯聚合物的横向弛豫时间(T_2)与交联度密切相关。T_2 越长,代表丙烯酸酯聚合物的交联度越低;反之,丙烯酸酯聚合物的交联度越高。还结合红外光谱和索氏萃取法对聚丙烯酸酯模型化合物的分子结构和交联度进行了进一步的表征和印证。

关键词:低场核磁共振;聚丙烯酸酯;交联度;弛豫衰减;横向弛豫时间

中图分类号:TQ325.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0140-10

丙烯酸酯聚合物是由丙烯酸酯类单体均聚或共聚形成,具有成膜性好、对基材附着性好、耐化学和光热性好等性能优势[1,2],广泛应用于胶黏剂、涂料、电子及光学器件、生物医药等众多领域[3,5]。交联改性可以赋予丙烯酸酯聚合物更高的性能和更广的应用前景。Gong 等[6]用二烯丙基马来酸酐(DAM)对丙烯酸酯进行交联改性,可使聚丙烯酸酯乳胶膜的热分解温度提高 20.56 ℃,吸水率降低 1 倍。Chen 等[7]用锆硅树脂(ZSR)交联改性丙烯酸酯,当交联密度从 0.24 mmol/cm^3 增加到 0.89 mmol/cm^3 时,聚合物的 5% 分解温度从 300.4 ℃ 提高到 349.2 ℃。Zhang 等[8]用氨基树脂 HMMM 交联改性丙烯酸酯后,大幅度改善了聚合物的疏水性和力学性能。

交联度的测定是交联聚丙烯酸酯制备过程中的关键技术点之一。目前,测定聚合物交联度的常用方法有平衡溶胀法[9]、索氏萃取法[10,11]、红外光谱法(FT-IR)[12,13]、动态力学热分析法(DMA)[14]、差示扫描量热法(DSC)[15]等。这些方法因各自的局限性,存在或精准度不高,或效率低,或操作过程复杂等问题。如何快速、准确、简便地实现对聚合物交联度的表征一直是高分子材料研究领域的难点。

低场核磁共振(LF-NMR)是外磁场强度在 0.01~1.5 T 范围内的核磁共振。LF-NMR 通过分析样品在低磁场强度中的弛豫衰减行为来快速准确地反映样品的分子结构等信息(如 Fig.1 所示)。0.01~1.5 T 的磁场强度等级特别适合检测含 H 原子分子间的相互作用[16]。据此,在食品药品领域,LF-NMR 可用于检测食品药品中水分子的含量[17]。在石油勘探和矿产开采中,LF-NMR 可用于量化地质层孔隙率、孔隙大小分布及连通性[18]。然而,在高分子材料研究领域,LF-NMR 的应用报道却不多见,对于高分子聚合物交联结构表征的应用则更鲜见报道。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0170
收稿日期: 2024-10-30
基金项目: 21H1256 硅碳负极用粘合剂的研发
通讯联系人: 皮红, 主要从事聚合物结构与性能研究, E-mail: ph@scu.edu.cn

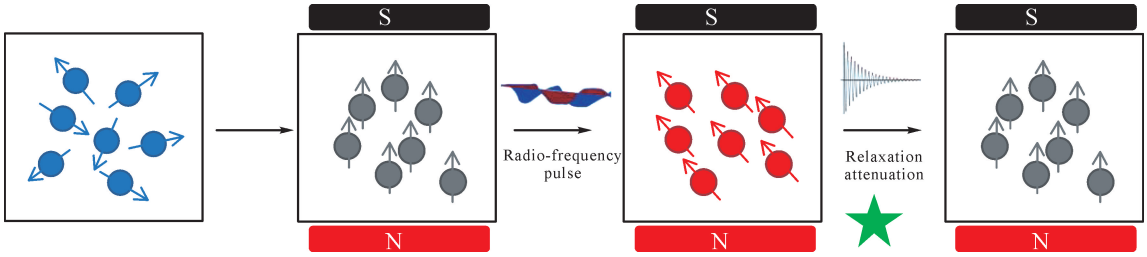


Fig. 1　Test principle of low-field NMR technology

本文通过可控聚合方法的应用、特征官能团的引入与修饰等手段设计制备出交联结构单元含量不同的聚丙烯酸酯模型化合物,基于低场核磁共振(LF-NMR)对模型化合物的交联度进行了表征。以期为聚合物交联度的表征提供一种更加精准、简便且高效的新方案。

1　实验部分

1.1　主要原料

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)和过硫酸铵(APS):成都科隆化学试剂有限公司;甲基丙烯酸亚乙基脲乙氧基酯(WAM 3):广州三旺化工材料有限公司;乳化剂:NRS-1025,市售产品;去离子水:实验室自制。

1.2　聚丙烯酸酯模型化合物的制备

采用半连续种子乳液聚合的方法,将 40 g St,45 g BA,2 g AA,0.6 g ASP,5 g 其它助剂和 50 mL 去离子水混合作为预乳液。在 500 mL 圆底烧瓶中,将 0.3 g ASP、2.5 g 乳化剂溶于 100 mL 去离子水中。在 80 ℃,将 1/3 的预乳液加入圆底烧瓶中反应 30 min,剩余的预乳液在 2 h 内匀速滴加到圆底烧瓶中。预乳液滴加完毕后,分别向圆底烧瓶中加入 0 g,2 g,5 g 和 8 g 甲基丙烯酸亚乙基脲乙氧基酯,继续保温 1 h。冷却至室温后过滤得到聚丙烯酸酯乳液。4 种乳液经室温固化后分别得到交联结构单元含量不同的聚丙烯酸酯模型化合物 W_1,W_2,W_3 和 W_4(见 Fig.2)。

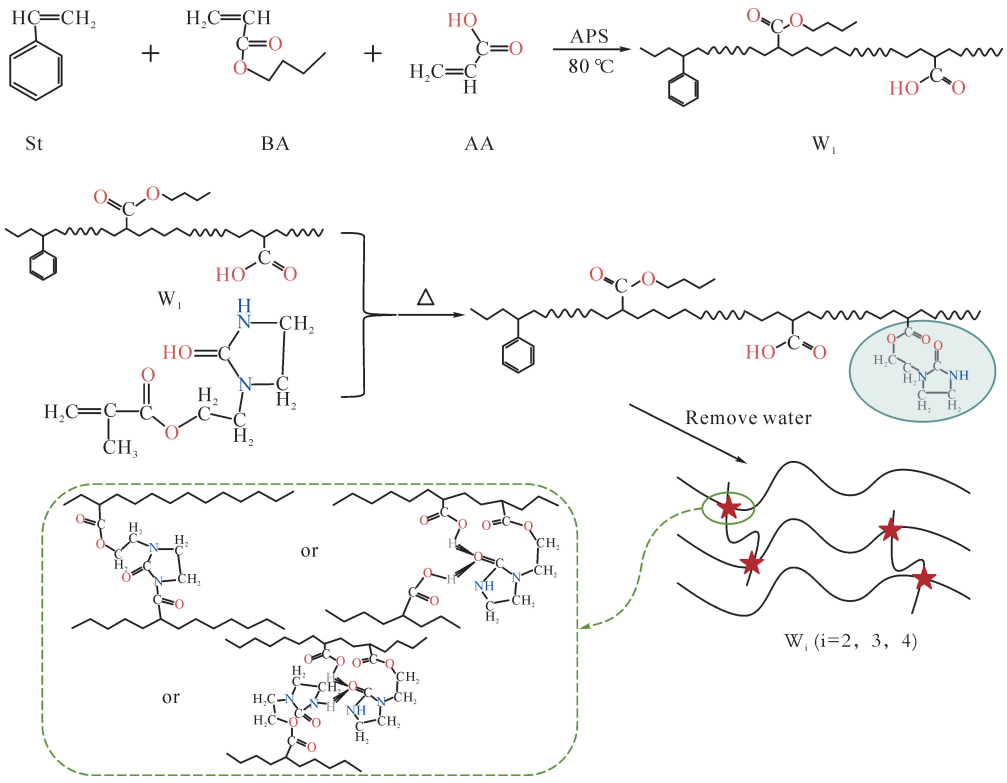


Fig. 2　Schematic diagram of the preparation of cross-linked polyacrylate model compounds

1.3 测试与表征

1.3.1 索氏萃取测交联度：采用四氢呋喃作为溶剂，样品萃取 24 h 后取出，在 60 ℃烘箱中烘至恒量。样品的交联度计算方法如式(1)所示

$$\text{Crosslinking density} = m_1/m_0 \quad (1)$$

式中：m_0——萃取前干燥样品的质量；m_1——萃取后干燥样品的质量。

1.3.2 红外光谱分析：将聚丙烯酸酯乳液滴加到纯溴化钾窗片上，并在红外灯下干燥，采用 Nicolet is50 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，美国赛默飞公司)测试系统，记录样品在 400~4000 cm^{-1} 范围内的红外光谱。每个样品扫描 32 次，分辨率为 2 cm^{-1}。

1.3.3 低场核磁共振分析：采用 VTMR20-010V-I 低场核磁共振分析仪(LF-NMR，上海纽迈电子科技有限公司)进行氢谱测试。设定 LF-NMR 样品槽的温度为 25 ℃，共振频率为 22 MHz，采样频率 SW = 250 kHz。

1. 3.4 差示扫描量热分析：采用 Q250 差示扫描量热仪(DSC，美国 TA Instrument 公司)对样品进行玻璃化转变温度测试。通 N_2 吹扫，流量为 25 mL/min。温度变化区间为−70~70 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.3.5 电击穿强度测试：采用 DDJ-50kV 电压击穿试验仪(北京冠测精电仪器设备公司)对样品的电击穿强度进行测试。试验电压为 50 Hz 的交流电压，击穿感应电流为 5 mA，从 1 kV 开始施加试验电压，升压速率为 500 V/s。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

由 Fig.2 可见，聚丙烯酸酯模型化合物的交联结构为含有共价键及氢键的复合结构型态，其红外光谱如 Fig.3(a)所示。在 500~4000 cm^{-1} 范围内，W_1~W_4 的特征吸收峰基本相同，主要有以下特征峰：3100~3500 cm^{-1} 波数范围内的亚胺基团中—N—H 以及羧酸基团中—OH 的伸缩振动特征吸收峰；2958 cm^{-1}，2929 cm^{-1} 及 2868 cm^{-1} 左右为甲基和亚甲基的伸缩振动特征吸收峰；1452 cm^{-1} 左右是亚甲基中 C—H 的弯曲振动特征吸收峰；1727 cm^{-1} 左右是羰基(C═O)

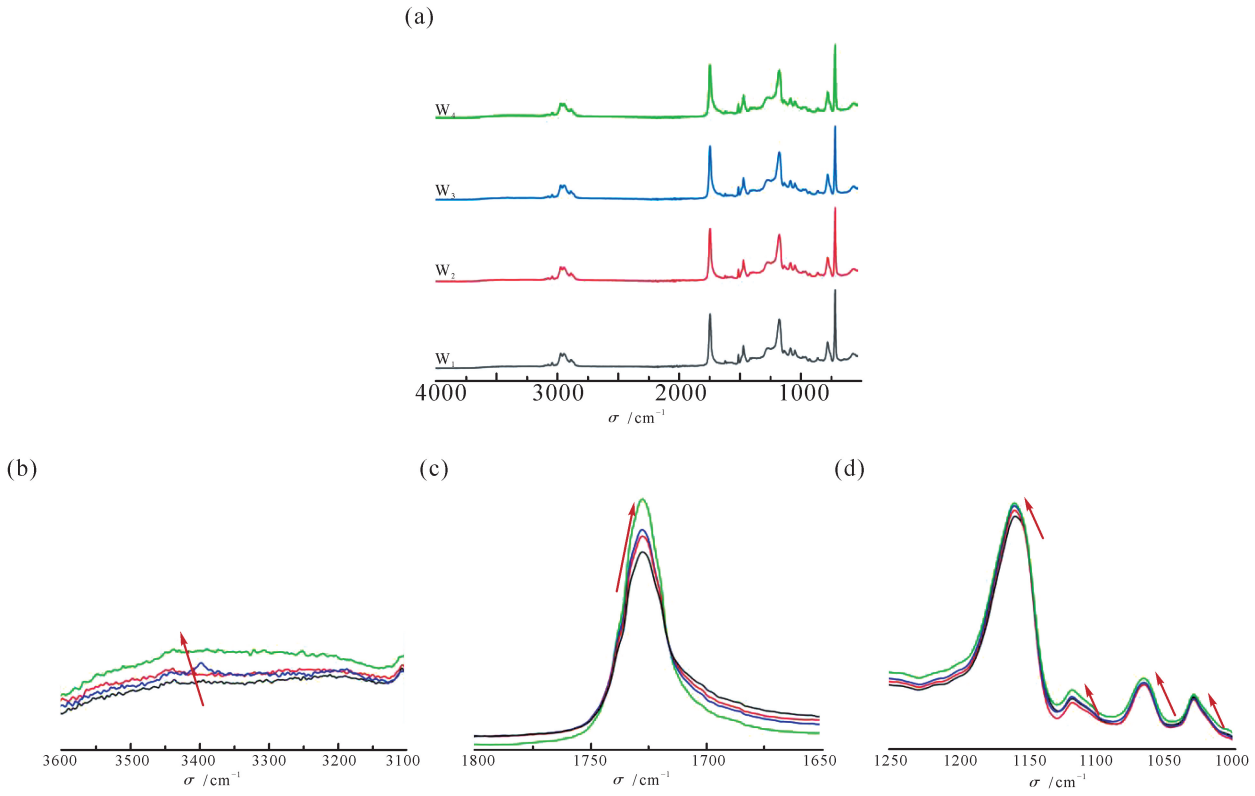


Fig. 3 FT-IR spectra of polyacrylate model compounds: (a) FT-IR spectra of W_1~W_4; characteristic absorption peaks of (b)—N—H and —OH, (c) —C═O and (d) —C—O—C—

的伸缩振动特征吸收峰;1600 cm^{-1} 和 1493 cm^{-1} 左右是苯环骨架振动特征吸收峰;1157 cm^{-1},1064 cm^{-1} 及 1028 cm^{-1} 左右是醚基(C—O—C)伸缩振动特征吸收峰;759 cm^{-1} 和 698 cm^{-1} 左右是苯环中 C—H 的面外振动特征吸收峰。上述分析显示,模型化合物 W_1~W_4 的基本结构相同。此外,可以明显观察到,在 1640 cm^{-1} 附近不存在特征吸收峰,表明共聚单体主链上的 C=C 聚合反应完全[19]。

以苯环骨架振动特征吸收峰 1493 cm^{-1} 为内标进行归一化处理,得到亚氨基、羰基和醚基特征吸收峰的出峰位置及强度随自交联单元含量增加的变化情况,如 Fig.3(b~d)所示。随着自交联单元含量的增加,—N—H 及—C—O—C—基团特征吸收峰的波峰逐渐向高波数方向偏移,且两者的峰面积均逐渐增大。受体系中氢键相互作用力的影响,—C ═O 特征吸收峰出峰位置逐渐向低波数偏移,同时峰面积不断增大。上述结果表明,模型化合物中交联结构含量随着自交联单元含量的增加而增加。

2.2　交联度分析

索氏萃取法测得的聚丙烯酸酯模型化合物的交联度如 Fig.4 所示。当体系中不含自交联单元 WAM 3 时,即设计交联度为 0 的模型化合物(W_1)可以完全溶解在四氢呋喃中。向体系中引入交联单体后,模型化合物 W_2,W_3 和 W_4 的交联度分别为 34.40%,45.63% 和 64.39%。

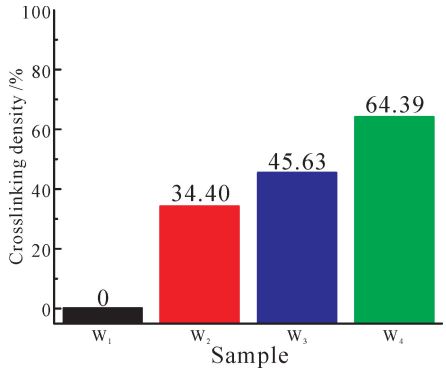


Fig. 4　Crosslinking degree of polyacrylate model compounds

2.3　LF-NMR 分析

低场核磁共振中横向弛豫是由自旋体系内部交换能量引起的,与聚合物分子上氢质子所处的化学环境密切相关。因此,在 LF-NMR 中,可采用横向弛豫时间(T_2)来表征样品的结构信息。

高分子材料受到激发后,不同链段中氢质子(H^+)从激发态恢复到基态的时间不同,即横向弛豫时间不同。受束缚力越大的 H^+,恢复越快,横向弛豫时间越短;反之,横向弛豫时间越长。对于含交联结构的高分子,不同链段上氢质子的横向弛豫时间存在如 Fig.5 所示规律:当信号衰减到一定值时,不同链段上氢质子的横向弛豫时间不同,即 T_2(交联链)<T_2(悬尾链)<T_2(自由链)。据此,对于特定的模型聚丙烯酸酯化合物——基础结构相同,仅仅是交联结构单元含量不同——可以由 T_2 的长短来描述聚合物交联度的高低。

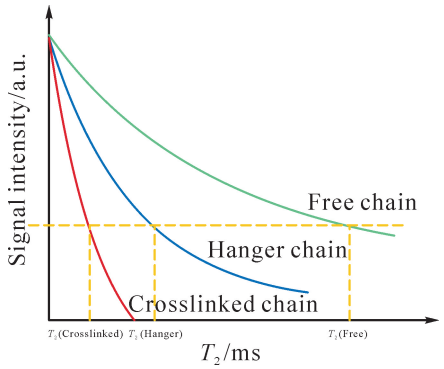


Fig. 5　Relaxation attenuation curves of different chain segments of polymer materials

2.3.1　测试参数探索:采用 CPMG 核磁共振脉冲序列测量模型化合物的横向弛豫时间。如 Fig.6 所示,CPMG 核磁共振脉冲序列是在施加一个 90°脉冲后,再施加一系列 180°脉冲。其中,最重要的参数有 4 个,回波间隔(Time interval between echoes,TE)——回波串之间的时间间隔;回波个数(Number of echoes,NECH)——回波的数量;叠加次数(Number of times of superimposition,NS)——信号叠加的次数;等待时间(Time of waiting,TW)——2 次采样之间的时间间隔。为获得准确可靠的测试结果,针对聚丙烯酸酯模型化合物这一特定的研究对象,需要对 4 个参数进行全面的探索。

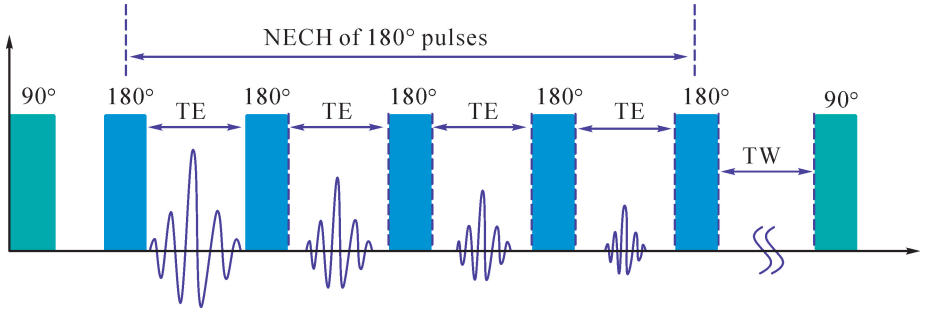


Fig. 6 Schematic diagram of CPMG NMR pulse sequence

在 LF-NMR 中，常见物质分子结构的横向弛豫时间分布如 Fig.7 所示，聚丙烯酸酯类化合物的 T_2 通常在 100 μs ~10 ms 之间。不同 TE 下，聚丙烯酸酯模型化合物的弛豫衰减曲线如 Fig.8(a, b)所示。随着 TE 增大，聚合物的弛豫衰减曲线信号幅度明显下降，当 TE 为 0.5 ms 或 1 ms 时，最大衰减信号幅值仅为 TE 为 0.05 ms 的 1/35。继续增大 TE，如 TE 为 5 ms 时甚至会出现无法采集到完整弛豫信号的情况。因此，对于本特定的聚丙烯酸酯模型化合物，在有效量程内，选择将 0.05 ms 作为采集弛豫衰减信号的回波间隔。

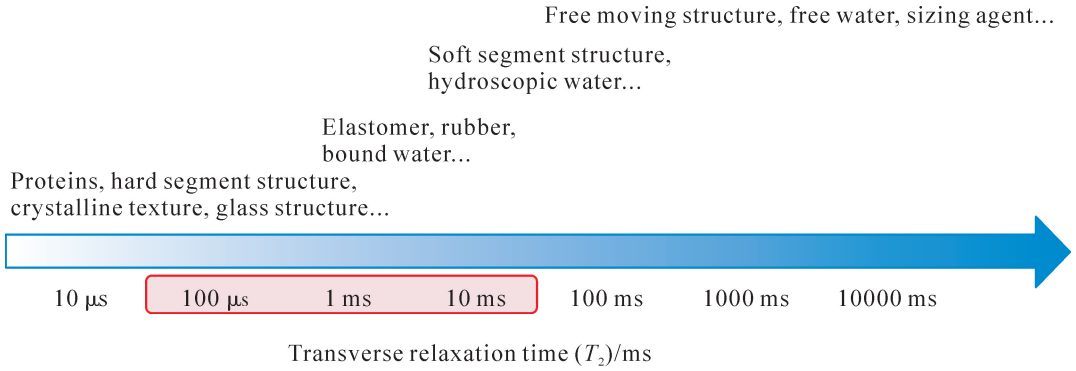


Fig. 7 Transverse relaxation time (T_2) for common structures of substances

当 TE 为 0.05 ms 时，不同回波个数下聚丙烯酸酯模型化合物试样的弛豫衰减曲线如 Fig.8(c)所示。可以看出，当 NECH 较小时，如 60 或 100 时，试样的衰减信号采集不完全，不能得到完整的弛豫衰减曲线，无法反演出精确的 T_2 谱图。随着 NECH 增加，试样的弛豫衰减曲线逐渐趋于完整。但过大的 NECH，如 500 或 1000 时，会带来测试效率和 T_2 谱图信噪比降低等问题。由此可见，过小或过大的 NECH 均不利于得到好的检测结果。当 TE 为 0.05 ms 时，选择 NECH 为 200 条件最佳，此时，聚丙烯酸酯模型化合物中氢质子的衰减信号采集完全且测试效率较高。

不同叠加次数下，聚丙烯酸酯模型化合物试样弛豫衰减曲线如 Fig.8(d)所示，随着 NS 的增加，试样的弛豫衰减曲线信号幅度增加。此外，叠加次数的增加可以有效抑制外界环境的干扰，提高数据的准确度。在有效量程内，选择叠加次数为 64 次。

对于不同重复采样等待时间，聚丙烯酸酯模型化合物的弛豫衰减曲线如 Fig.8(e)所示。随着 TW 不断增加，聚合物的弛豫衰减曲线信号幅度明显增加。重复采样等待时间是氢质子恢复到初始状态所需要的时间。若 TW 较小，氢质子不能完全恢复到初始状态，导致样品的弛豫信号不能被完全检测到，使得弛豫衰减曲线信号幅度下降。因此，需要足够长的等待时间以保证氢质子完全恢复到初始极化状态。结合测试效率，选择 TW 为 10000 ms。

综合上面分析，结合测试结果的完整度、精度及检测效率，采用 CPMG 模式进行连续采样，设备的参数设置为回波间隔为 0.05 ms，回波个数为 200 个，重复扫描次数为 64 次，重复采样等待时间为 10000 ms。

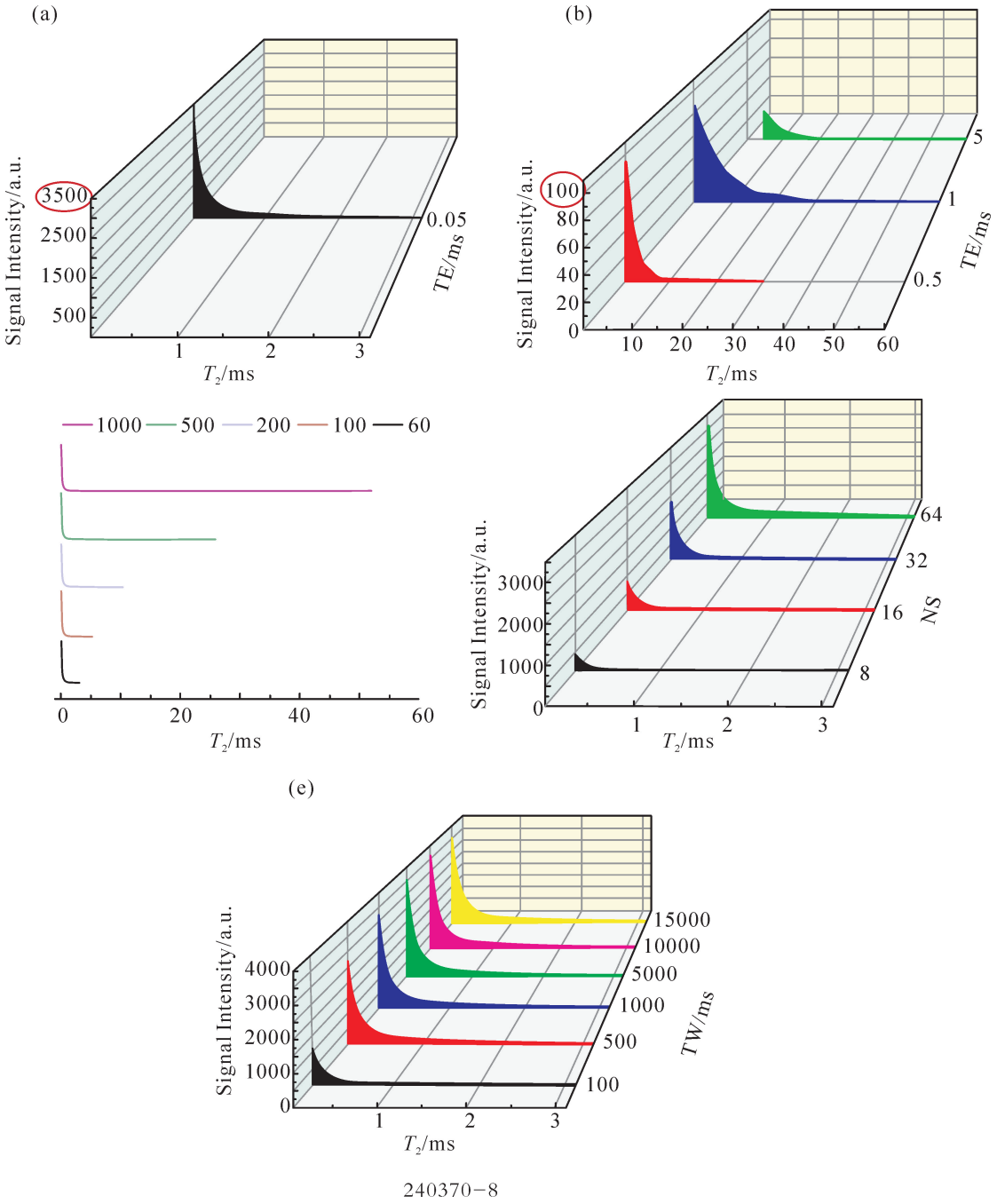


Fig. 8　Relaxation attenuation curves of polyacrylate model compounds at different (a, b) time interval between echoes (TE), (c) number of echoes (NECH), (d) number of times of superimposition (NS) and (e) time of waiting (TW)

2.3.2　横向弛豫时间测定:聚丙烯酸酯模型化合物 W_1,W_2,W_3 和 W_4 的横向弛豫时间谱如 Fig.9 所示。T_2 谱主要包含 2 个峰,即主峰 T_{21} 和尾峰 T_{22}。取主峰峰值时间 T_{21} 为代表,由 Fig.9 可见,W_1,W_2,W_3 和 W_4 的 T_{21} 依次左移,即随着模型化合物中交联结构含量的增加,聚合物的横向弛豫时间缩短。聚合物交联度越大,对于分子的约束力越大。受束缚力越大的 H^+受到激发后,从激发态恢复到基态的时间越快,即横向弛豫时间 T_{21} 越短。反之,横向弛豫时间越长。

2.3.3　横向弛豫时间与交联度相关性分析:为对横向弛豫时间与交联度相关性进行分析,在模型化合物 W_1~W_4 交联度相关范围内,进一步制备出 40 个具有不同交联度的聚丙烯酸酯模型化合物,并测试

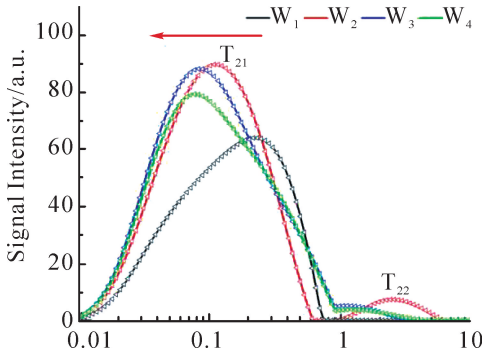


Fig. 9 Transverse relaxation time (T_2) distribution of polyacrylate model compounds

每一个模型化合物的 T_2。由此得到含 40 个基点的样本空间。采用 SPSS 软件对该样板空间进行相关性分析。

SPSS 软件对于变量间相关性分析优势明显[20]，能够自动计算相关系数的显著性水平(P)值，用于判断变量间的相关性是否显著，从而得出可靠的结论。通常，$P \leqslant 0.05$ 时，表明变量间存在显著相关关系，反之，则表明变量间不存在显著相关关系。特别地，当 $P<0.01$ 时，表明变量间存在极显著相关关系。本文采用 SPSS 软件分析聚丙烯酸酯模型化合物的弛豫特性参数与交联度之间的相关性。

应用 SPSS 软件进行分析时，为全面反映数据特征，采用 2 种相关性描述方式，即斯皮尔曼相关性(Tab.1)和皮尔逊相关性(Tab.2)。斯皮尔曼相关性分析适用于非正态分布的数据；当数据为正态分布或近似正态分布的连续变量时，皮尔逊相关性分析结果更具说服力。

由 Tab.1 斯皮尔曼相关性数据可以看出，聚丙烯酸酯的交联度与弛豫特性参数 T_{21} 的 P 值<0.01，表明 CD 与 T_{21} 存在极显著相关关系。而聚丙烯酸酯的交联度与 T_{22}、峰面积(S_{2i})及峰面积比例(A_{2i})的 P 值均>0.05，即交联度与这些弛豫特性参数之间不存在显著相关关系。此外，从相关系数(r)来看，CD 与 T_{21} 的相关系数为−0.783，绝对值接近 1，这也表明 CD 与 T_{21} 之间相关密切。由此可见，选择合适的测试参数，LF-NMR 技术能够很好地应用于聚丙烯酸酯交联度的表征。皮尔逊相关性(Tab.2)分析可以得出相同的结论。

Tab. 1 Spearman correlation data (correlation coefficient r)

	CD	T_{21}	T_{22}	S_{21}	S_{22}	A_{21}	A_{22}
CD	1						
T_{21}	−0.783**	1					
T_{22}	−0.192	0.387*	1				
S_{21}	−0.098	0.180	0.208	1			
S_{22}	−0.213	0.113	0.278	0.384*	1		
A_{21}	0.148	−0.202	−0.110	0.179	−0.837**	1	
A_{22}	−0.007	0.088	0.110	−0.058	0.837**	−1.000**	1

* indicates that the P value is at the level of 0.05 (double-tailed), indicating that the correlation between variables is significant; ** indicates that the P value is at the level of 0.01 (double tail), indicating that the correlation between variables is very significant; CD: crosslinking degree; T_{2i}: transverse relaxation time; S_{2i}: mass normalized peak area; A_{2i}: peak area ratio

Tab. 2　Pearson correlation data (correlation coefficient *r*)

	CD	T_{21}	T_{22}	S_{21}	S_{22}	A_{21}
CD	1					
T_{21}	−0.921**	1				
T_{22}	−0.328	0.405*	1			
S_{21}	−0.318	0.389*	0.428*	1		
S_{22}	−0.327	0.385*	0.339*	0.350*	1	
A_{21}	0.262	−0.251	−0.146	0.324	−0.889**	1
A_{22}	−0.118	0.152	0.146	−0.110	0.889**	−1.000**

* indicates that the *P* value is at the level of 0.05 (double-tailed), indicating that the correlation between variables is significant;
** indicates that the *P* value is at the level of 0.01 (double tail), indicating that the correlation between variables is very significant;
CD: crosslinking degree; T_{2i}: transverse relaxation time; S_{2i}: mass normalized peak area; A_{2i}: peak area ratio

聚丙烯酸酯模型化合物的 T_{21} 与交联度的关系如 Fig.10 所示。可以直观看出,聚丙烯酸酯的横向弛豫时间与交联度呈负相关关系,T_{21} 越长,丙烯酸酯聚合物的交联度越低;反之,丙烯酸酯聚合物的交联度越高。根据不同类型函数曲线对数据拟合的决定系数 R^2 与 1 的接近程度来评判拟合效果。R^2 越接近于 1,表示拟合效果越好。基于这一评判标准,在模型化合物 W_1~W_4 交联度相关范围内,得到了如 Fig.10 所示的最佳拟合曲线,拟合曲线的方程式和式中参数数值如 Tab.3 所示。

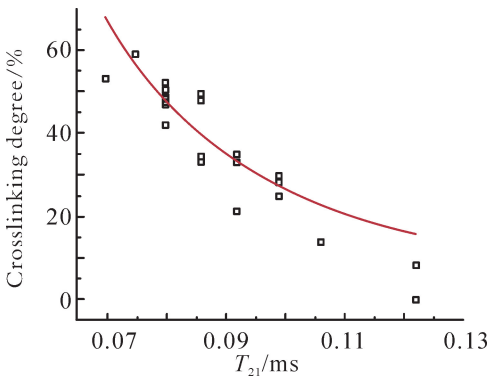


Fig. 10　Scatter plot and fitting curve of the transverse relaxation time and crosslinking degree of polyacrylate model compounds

Tab. 3　Equation and R^2 of the fitting curve

Equation	$y=y_0+A_1*(1-\exp(-x/t_1))+A_2*(1-\exp(-x/t_2))$
y_0	1566.359±28.458
A_1	−65.641±2.661
t_1	0.164±0.044
A_2	−1519.255±23.535
t_2	0.019±2.161×10^{-4}
R^2	1

2.4　聚丙烯酸酯模型化合物的性能

分别采用差示扫描量热法和电击穿试验对聚丙烯酸酯模型化合物 W_1,W_2,W_3 和 W_4 进行性能测试,进一步揭示交联度对材料性能的重要影响。

聚丙烯酸酯模型化合物在 −70~70 ℃ 范围内 DSC 曲线如 Fig.11(a)所示。W_1,W_2,W_3 和 W_4 的 T_g 分别为 18.1 ℃,19.6 ℃,20.2 ℃和 23.2 ℃。可见,随着模型化合物中交联结构含量的增加,分子链段开始运动的温度不断升高,聚合物的玻璃化转变温度越来越高。

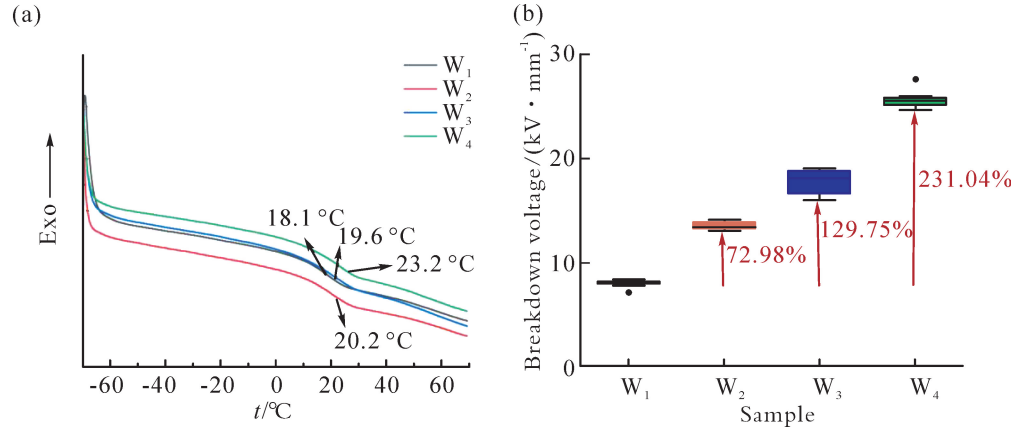


Fig. 11 (a) DSC curves and (b) breakdown voltage of polyacrylate model compounds

Fig.11(b)充分展现了交联度对聚丙烯酸酯模型化合物电击穿性能的影响。随着模型化合物中交联结构含量的增加,材料的电击穿强度明显增大。与未交联试样 W_1 相比,W_2,W_3 和 W_4 的电击穿强度分别提高了 72.98%,129.75% 和 231.04%。交联提高了聚合物的内聚力,使分子间作用力增强,受外加交变电场作用时,更难形成导电通路,表现出更加优异的电击穿性能。

3 结论

采用半连续种子乳液聚合,引入含脲基功能单体制备了聚丙烯酸酯模型化合物。针对这一研究对象,采用 CPMG 核磁共振脉冲序列,选用回波间隔为 0.05 ms,回波个数为 200 个,重复扫描次数为 64 次,重复采样等待时间为 10000 ms 的测试条件,能够高效精确地测出模型化合物的 T_2。聚丙烯酸酯模型化合物的 T_2 与交联度呈极显著负相关关系。聚丙烯酸酯的交联度越高,T_2 越短;反之,T_2 越长。LF-NMR 技术能够作为检测聚丙烯酸酯交联度的新方法,具有简便、无损、高效的特点。此外,聚丙烯酸酯模型化合物的 T_g 和电击穿强度随交联度增加而提高。

参考文献:

[1] Zhang F, Tang N, Jiang Q, *et al.* Progress in polyacrylate-based electrically conductive adhesives: featured properties, preparation, applications, and perspectives[J]. Polymer Composites, 2024, 45: 5781-5803.

[2] Guo Y, Wu Y, Guo T, *et al.* Preparation of self-healing superhydrophobic polyacrylate coatings based on silica matrix-microcapsules containing corrosion inhibitor for long-term corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108267.

[3] Xue J X, Jia S X, Xiang T Q, *et al.* Cross-linkable binders for si anodes in high-energy-density lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 38458-3865.

[4] Cheng R, Chu C, Tang R, *et al.* Sandwich-structured polyacrylate composite films for electromagnetic interference shielding with low reflection characteristics[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 187: 108155.

[5] Wang L, Dong H, Zheng K, *et al.* Divinyl polysiloxane modified polyacrylate for promoting the directional migration of disperse dyes in digital jet dyeing of polyester fabric without washing[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 190: 108389.

[6] Gong Z, Cao S, Cai Z, *et al.* Study on preparing of diallyl maleate modified acrylic resin[J]. Pigment & Resin Technology, 2022, 52: 393-399.

[7] Chen L, Wu J, Gu Y, *et al.* High-performance ZSR/P(MMA/BA) composites with enhanced thermal and excellent water resistance properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e55425.

[8] Zhang X, Gong S.Preparation and properties of soap-free emulsion of polyacrylate grafted by polyester with high HEMA content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 140: e53562.

[9] Chen W, Song X, He X, *et al.* Durability improvement mechanism of polymer cement protective coating based on functionalized MXene nanosheets modified polyacrylate emulsion[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 108021.

[10] Ming S, Li Z, Yi R, *et al.* Influence of cross-link density on electrochromic properties of conjugated polymer[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 7161-7170.

[11] Fu Y W, Zhang Y Q, Sun W F, *et al.* Functionalization of silica nanoparticles to improve crosslinking degree, insulation performance and space charge characteristics of UV-initiated XLPE[J]. Molecules, 2020, 25: 3794.

[12] Khadsai S, Janmanee R, Samang P, *et al.* Influence of crosslinking concentration on the properties of biodegradable modified cassava starch-based films for packaging applications[J]. Polymers, 2024, 16: 1647.

[13] Yuan S, Jiang S, Luo Y. Cross-linking network structures and mechanical properties of novel HTPE/PCL binder for solid propellant[J]. Polymer Bulletin, 2020, 78: 313-334.

[14] Fanse S, Bao Q, Zou Y, *et al.* Effect of crosslinking on the physicochemical properties of polydimethylsiloxane-based levonorgestrel intrauterine systems[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2021, 609: 121192.

[15] Meier R, Slauch I M, Bertoni M I. Ultrasonic characterization of ethylene vinyl acetate (EVA) crosslinking for quality assurance and lamination process control[C]. San Juan, PR: 2023 IEEE 50th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2023.

[16] Chen P, Li Y, Jiang M, *et al.* Use of low-field nuclear magnetic resonance for moisture variation analysis of fresh in-shell peanut during different drying methods[J]. Journal of Food Process Engineering, 2023, 46: e14486.

[17] O'neill K T, Langford D, Fridjonsson E O, *et al.* Quantitative analysis of diffusion regimes in iron ore with low field NMR[J]. Geophysical Journal International, 2023, 232: 2017-2034.

[18] Heagle E D J, Walsh R, Sgro N, *et al.* Quantifying gas storage and transport in an intact core sample using low-field NMR and pressure measurements[J]. Energy & Fuels, 2023, 37: 18735-18746.

[19] Xia F, Liu J, Chen Y, *et al.* Improving the performance of polyacrylate latex binders for water-based inks through the application of reactive emulsifiers and nanosized zinc oxide[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 187: 108160.

[20] 任泽熙. SPSS 统计分析软件在统计学中的应用探析[J]. 电脑知识与技术, 2023, 19(13): 67-68.
Ren Z X. Application of SPSS statistical analysis software in statistics[J]. Computer Knowledge and Technology, 2023, 19(13): 67-68.

Characterization of Crosslinking Degree of Acrylic Polymer Based on Low Field Nuclear Magnetic Resonance

Yanli Li[1], Yuchen Ye[2], Kaiyu Su[1], Xianke Ye[2], Hong Pi[1]

(*1. Polymer Research Institute of Sichuan University, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Chengdu 610065, China; 2. Hubei Kediya Technology Co., Ltd, Suizhou 441300, China*)

ABSTRACT: Acrylate polymer emulsions with different contents of self-crosslinking units were prepared by semi-continuous seed emulsion polymerization using ethylenethoxy-methacrylate (WAM 3) as crosslinking monomer, styrene and butyl acrylate as hard monomer and soft monomer, respectively. After curing at room temperature, polyacrylate model compounds with different crosslinking degrees were obtained. Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology was applied to study the model compounds of polyacrylic esters. The results indicate that, based on appropriate test parameters configuration, the transverse relaxation time (T_2) of acrylic ester polymers measured by CPMG nuclear magnetic resonance pulse sequence is closely related to crosslinking degree. The longer the transverse relaxation time is, the lower the crosslinking degree of acrylate polymer is. On the contrary, the crosslinking degree of acrylate polymer is higher. The molecular structure and crosslinking degree of polyacrylate model compounds were further characterized and confirmed by infrared spectroscopy and Soxhlet extraction.

Keywords: low field nuclear magnetic resonance; polyacrylate; crosslinking degree; relaxation attenuation; transverse relaxation time