

低场核磁共振技术

材料特性分析 应用解决方案

快速、无损、绿色

树脂基变温弛豫分析与成像系统

型号：VTMR20-010V-I

无损绿色

无需化学试剂
对样品形态无特殊要求，固、液体均可
样品无损检测，过程可复现，实现纵向实验比对

快速准确

参数简单，操作便捷
几分钟完成样品测试
数据重复性好

功能丰富

从室温至180°C配套卓越的硬件，实现精准的温控系统
配套多款探头线圈，为科研提供稳定而精准的实验条件

终身服务

在线答疑，深度参与
故障问题，快速响应

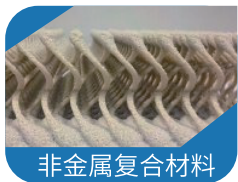


树脂基变温弛豫分析与成像系统集各种弛豫时间测试与磁共振成像技术于一体，结合变温模块，可提供种类丰富的解决方案，能够对溶液、凝胶、固体、颗粒等状态样品进行无损的快速分析，特别适合过程监控、工艺优化、配方研究、老化固化评价等实验研究。

应用方向



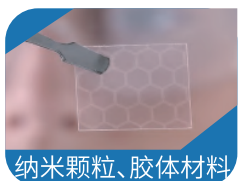
弹性体材料



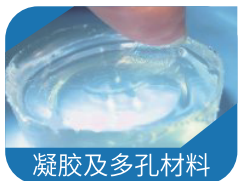
非金属复合材料



功能膜材料



纳米颗粒、胶体材料



凝胶及多孔材料

+ 定量检测

- 弹性体交联密度
- 增韧剂/橡胶含量
- 软硬段比例
- 玻璃态转变温度
- 活化能
- 氟含量

+ 过程控制

- 硫化过程
- 固化、老化过程
- 降解过程
- 材料吸湿和干燥过程

+ 性能研究

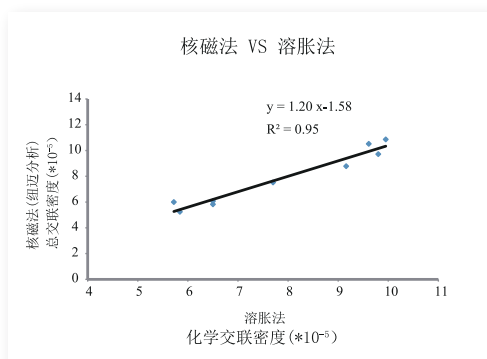
- 颗粒-聚合物相容性
- 颗粒表面改性程度
- 材料吸附性能评价
- 聚合物竞争性吸附
- 亲疏水性表征

+ 成像观测

- 橡胶均一性研究
- 内部裂缝探测

橡胶等弹性体材料

交联密度快速评估



样品编号	核磁法 组迈分析 Vc(mol/cm ³)	溶胀法 XX大学 Vc(mol/cm ³)
1#	5.72	6.00
2#	5.84	5.24
3#	6.50	5.82
4#	6.50	6.07
5#	7.70	7.52
6#	9.16	8.78
7#	9.80	9.72
8#	9.61	10.52
9#	9.95	10.86

相比溶胀法,核磁法优点明显

核磁法通过检测橡胶高分子链的运动特性
从而得到橡胶的化学和物理总交联密度,而
化学法仅能测到化学交联密度

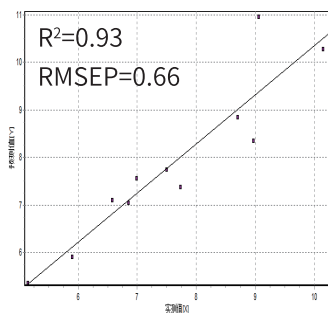
- 几分钟即可完成样品测试
- 无需化学处理,绿色环保
- 操作便捷,精确度高,不受人为因素影响
- 同一样品可重复多次及纵向其他指标实验

天然胶、乙丙、丁腈类等合成橡胶及其它可建模类型橡胶/塑料

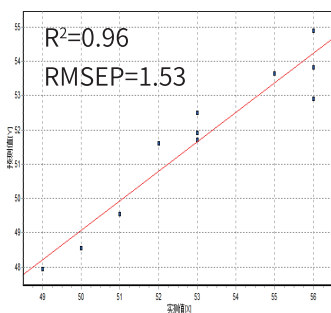
快速预测橡胶的力学特性

交联密度 ↑	模量 ↑	硬度 ↑	拉伸强度 ↑	回弹性 ↑	耐磨性 ↑
	拉断伸长 ↓	生热 ↓	溶胀 ↓	永久变形 ↓	蠕变 ↓

核磁 T_2 弛豫依据分子间氢质子的偶极作用反映交联网络链段的运动特性,交联密度变化时(尤其是物理交联),其分子链的运动性发生改变,宏观表现为变形力、应力-应变等物理性能发生改变。



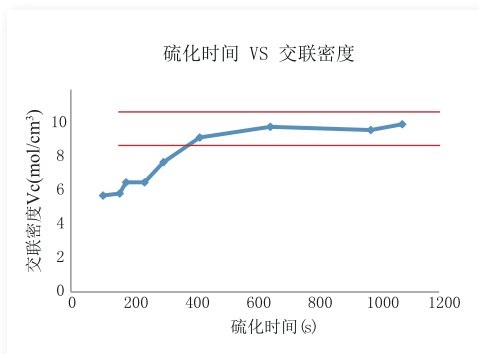
300%定伸预测结果



邵氏硬度预测结果

核磁共振技术与化学计量学结合,快速预测橡胶的多个力学指标,为实际生产、品质控制提供有效的快速检测方法

硫化过程研究



样品编号	硫化时间 (s)	交联密度 V_c ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³)
1#	105	5.72
2#	159	5.84
3#	180	6.5
4#	240	6.5
5#	302	7.7
6#	420	9.16
7#	650	9.8
8#	977	9.61
9#	1080	9.95

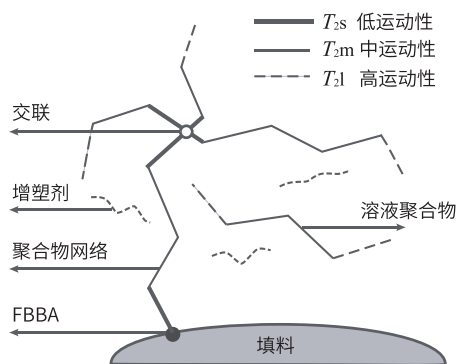
■ 在线、实时监控

■ 硫化温度、时间精准把控

精确描述硫化过程中交联密度变化,从而筛选最佳硫化条件

颗粒与有机体系的相容性接枝

聚合物交联体系微观结构 T_2 分布

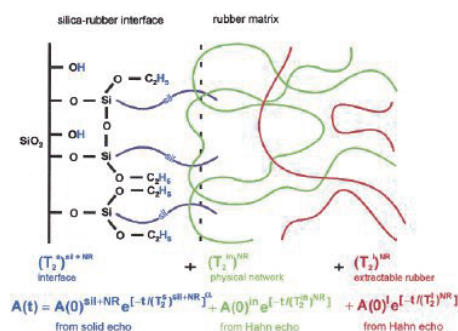


f_s -- 接近填料表面或交联段的质子

f_m -- 不直接连接到交联聚合物链段的质子。这些片段可以位于网络或溶胶中

f_l -- 增塑剂分子的质子和低摩尔质量溶胶聚合物, 悬尾链的质子也归于长弛豫时间 T_{2l}

接枝表征



T_2^{in} : 结合在二氧化硅上的橡胶链, 构成网络结构 (绿色线表示)

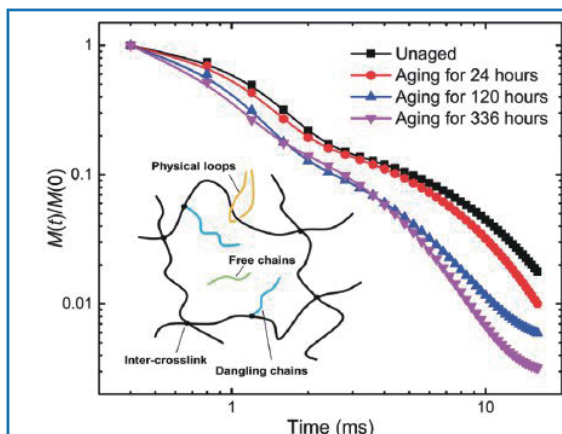
T_2^l : 自由的橡胶分子链 (红色线表示)

根据各个链的获得变化分数表征无机材料的分布均匀性。

更多应用 (固化、老化过程等)

聚氨酯、环氧树脂等聚合物

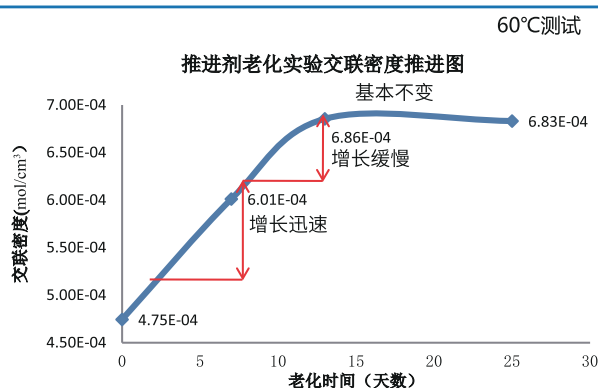
老化过程监控



横向磁化矢量的衰减与宏观分子运动性相关，而老化过程中网络结构的变化会影响分子运动性，因此可以用信号量衰减速率来表征老化速率。公式中，A/B分布为交联链、悬尾链比例，q为各向异性率， M_2 被称为刚性晶格的第二矩， qM_2 用于表征化学和物理总交联程度

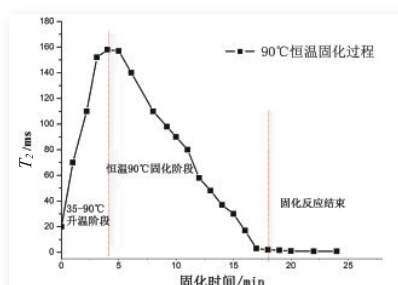
$$M(t) = A \exp(-t/T_2 - qM_2 t^2/2) + B \exp(-t/T_2)$$

不同老化时间
交联密度的变化来表征老化进程



固化过程

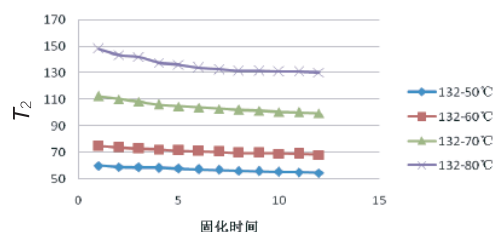
环氧树脂固化过程研究



- 升温阶段， T_2 随温度升高而增大
- 恒温90℃条件下，固化反应约在20分钟左右，此时反应完成
- 固化反应结束后， T_2 不再变化

固化反应速率比较

样品 T_2 横向弛豫时间推演图

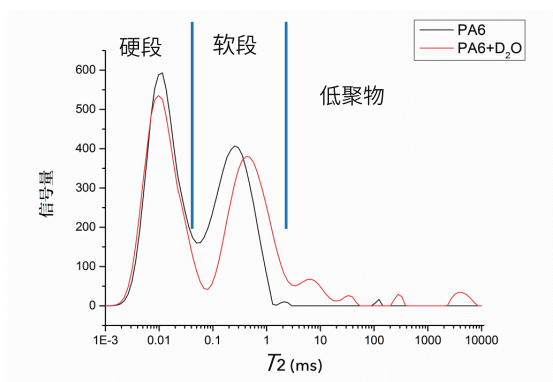
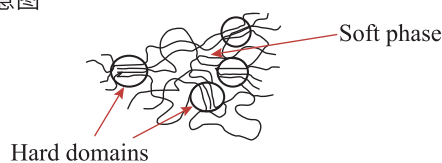
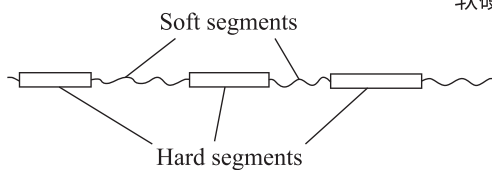


温度	50℃	60℃	70℃	80℃
反应速率	0.48	0.6	1.18	1.63

根据单位时间 T_2 变化率，计算出不同温度下的反应速率

软硬度段比例及表征

软硬段结构示意图



$$M(t) = A_S \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{T_{2S}}\right)^2\right\} + A_L \exp\left(-\frac{t}{T_{2L}}\right)$$

弹性体浸泡之后, 软硬段含量均降低。其中硬段弛豫时间不变, 软段弛豫时间变长, 说明硬度部分降解为低聚物和小分子, 软段则生成分子量小的高聚物及低聚物和小分子物质。

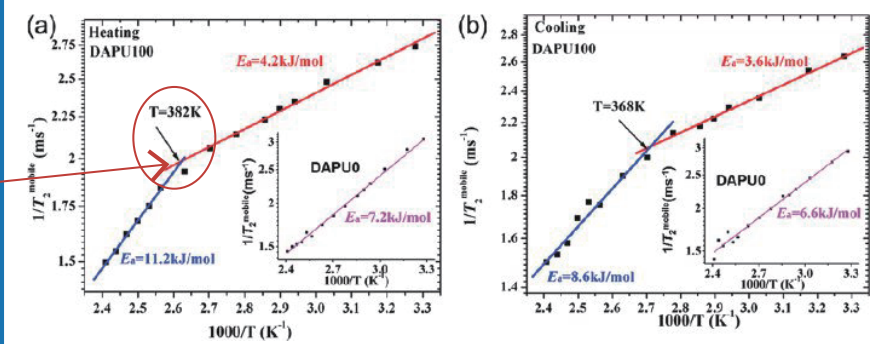
弹性体材料浸泡重水前后 T_2 图谱变化

聚氨酯可逆反应活化能计算

$$\frac{1}{T_2} \approx \tau_c = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

DAPU0—无交联
DAPU100—有交联

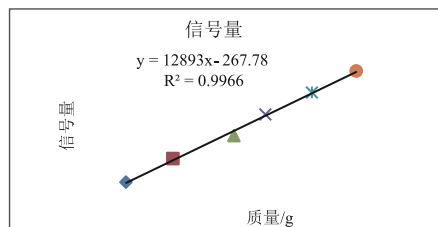
DAPU100, 382K时 T_2 明显拐点, 因为逆反应的发生



- 交联剂与硬段之间的交联实际上增强了相分离, 所以低温时, DAPU1000活化能小于无交联的DAPU0
- 由于交联剂在低温下被认为是硬段, 在高温下变得相对移动, 它将增加移动组分的分数, 所以高温时DAPU0活化能小于DAPU100

橡胶含量检测

样品编号	样品质量/g	橡胶质量/g	信号量
1	2.21	0.33	4164.28
2	4.45	0.67	8651.79
3	6.77	1.11	13046.27
4	8.88	1.33	17130.20
5	11.10	1.67	21322.97
6	13.21	1.98	25454.81



玻纤内部只有极微量的氢信号，仪器采集到的氢信号都来自于树脂，随着含量的增加，氢信号逐渐增强。在仪器当中建立一条含量与氢信号的标线，如图。仪器会采集氢信号，并把信号数量代入标线，从而自动计算测得质量。

(橡胶)

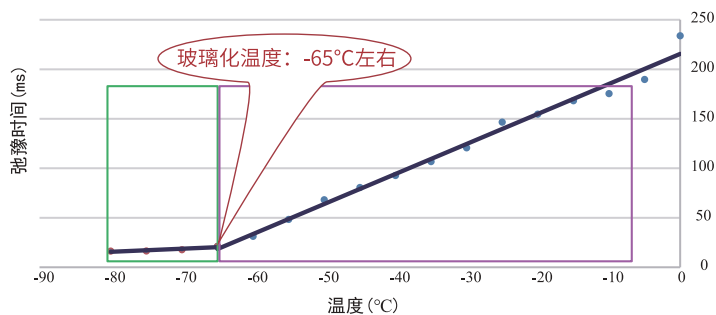
样品编号	样品质量	橡胶含量	
		NMR	化学
1	3.75	14.54	14.37
2	3.66	14.72	14.58
3	3.06	14.49	14.66
4	3.30	14.80	14.90
5	3.43	14.95	14.65
6	3.15	14.62	14.44
7	3.15	14.56	14.40
8	3.04	14.61	14.47
9	3.05	14.83	14.72

样品编号	样品质量	橡胶含量	
		NMR	化学
10	3.04	14.59	14.45
11	3.12	14.62	14.59
12	2.74	14.56	14.47
13	3.17	14.46	14.39
14	2.86	14.99	14.80
15	2.78	14.75	14.63
16	3.09	14.59	14.47
17	2.59	14.51	14.49
18	2.55	14.47	14.60

适用于增韧剂含量等

玻璃化转变温度

变温弛豫时间测试



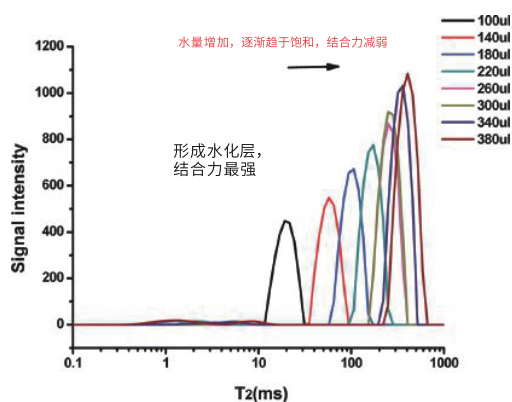
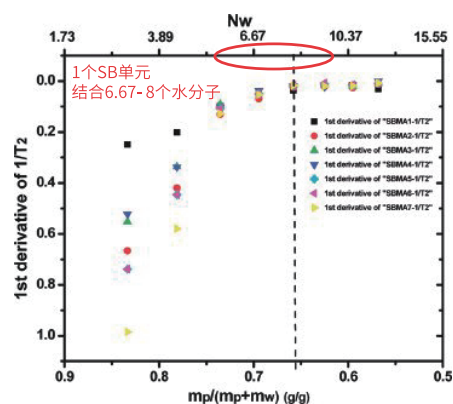
-80°C~-65°C温度段 T_2 随T变化较小

-65°C~0°C温度段 T_2 随T变化明显

聚合物具有在处于玻璃态时弛豫时间对温度变化不敏感，而高于玻璃态转变温度时，聚合物的弛豫时间随温度升高而变大的一般性规律。

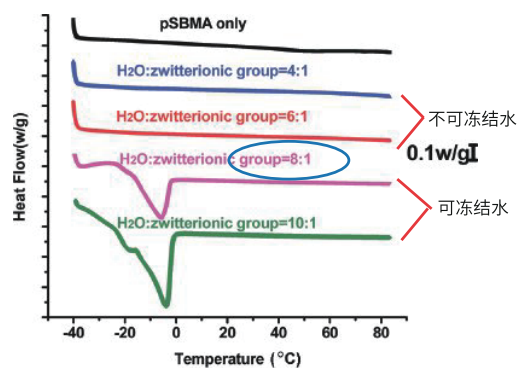
T_2 反映了样品内部氢质子所处的化学环境，与氢质子所受的束缚力及其自由度有关，而氢质子的束缚程度又与样品的内部结构有密不可分的关系。氢质子受束缚越大或自由度越小， T_2 越短。聚合物由玻璃态转变到橡胶态时，含有质子的基团的运动频率增加，链段运动发生急剧变化，这些变化可由弛豫时间 T_1 和 T_2 来测量。

膜材料与蛋白的水化结构分析

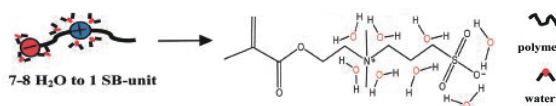
PolySBMA与不同含量的水结合的 T_2 弛豫图谱PolySBMA的 $1/T_2$ 随水分子数量增加的变化图

随着水分子数量增加, $1/T_2$ 逐渐减小, 当1个SB单元结合3-4个水分子时, 二者之间的结合紧密度最强, 此时SB分子与水分子之间通过静电作用形成水化层, 当>4个水分子时, 结合度迅速下降, 第一层水化层外部的水分子与SB分子继续结合, 结合的紧密度下降, 随着水量增加, 当结合6.67-8个水分子时, 水分逐渐接近自由状态, 此时达到饱和。

PolySBMA与水分子结合过程的DSC热分析图



结合比例4:1-6:1:不可冻结水, 与水分子结合紧密
结合比例8:1-10:1:可冻结水, 此时结合位点饱和, 此时水分为可冻结水, 出现热量吸收, 与自由水类似



经过生物学计算, 1个SB单元结合7-8个水分子

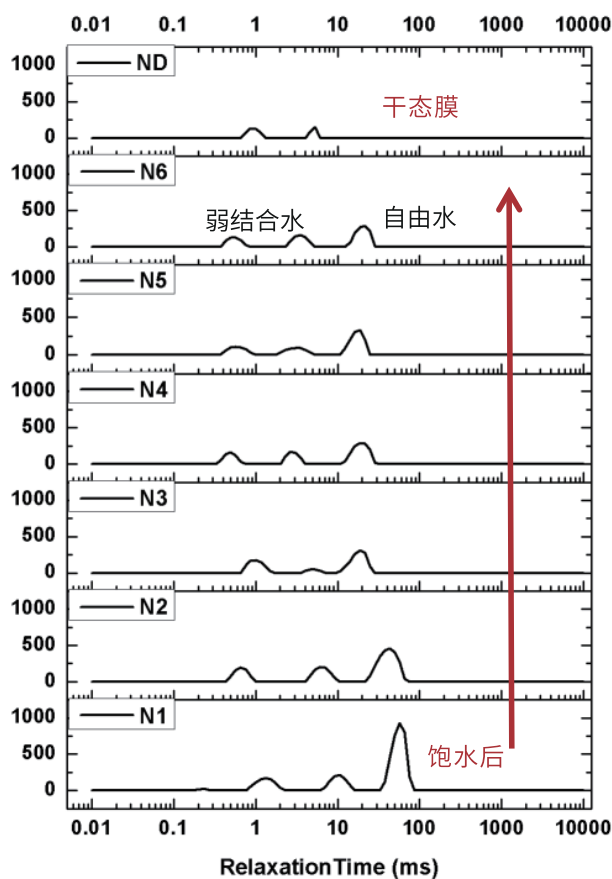
低场核磁共振结果与DSC结果一致

低场核磁共振 T_2 弛豫动态研究膜材料与水分子的结合过程和紧密程度
比较材料之间的结合能力, 理解结合机理, 设计新型生物材料

离子膜失水过程实时监控

水分迁移伴随离子的迁移, 离子膜电离特性改变, 引起松弛变形和两级弯曲等

Nafion-IPMC饱水后水分散失过程 T_2 图谱



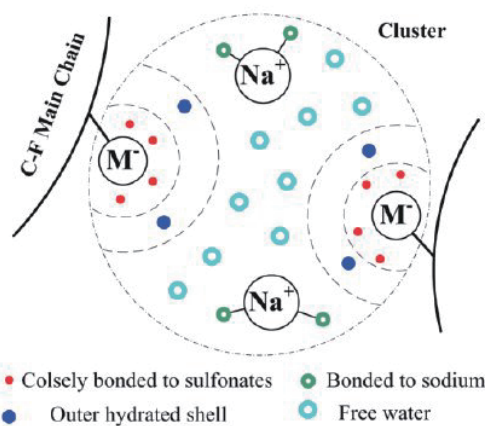
弱结合水 1-10ms

包含两种形式的水分：

- 一、强结合水分子通过氢键结合的水分；
- 二、离子膜中游离的Na离子与水分之间形成的水合物。

自由水 50-100ms

离子簇孔隙结构中的水分



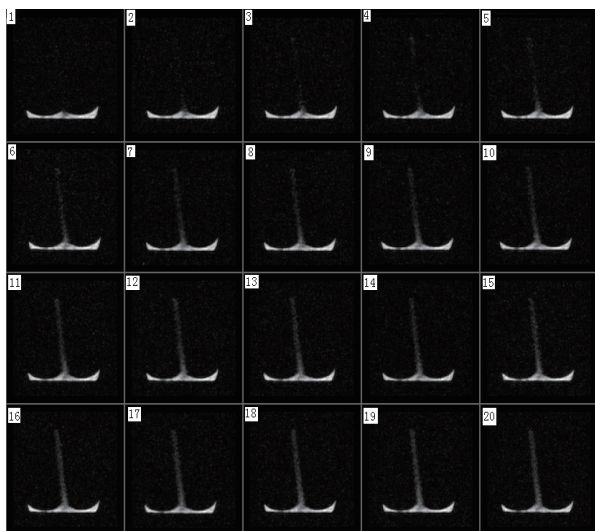
离子簇内部水分形态

水分子的相态和组成, 是理解电致变性, 特别是松弛变形的核心因素 T_2 弛豫分析水分迁移, 结合电化学分析, 可得出结论:

- 样品饱和后, 出现阳极变形, 膜材料出现松弛;
- 失水后, 自由水含量减少, 松弛变形消失;

干燥离子膜吸潮过程水分迁移监控

离子膜吸水过程MRI监控 (每5min进行核磁共振成像)



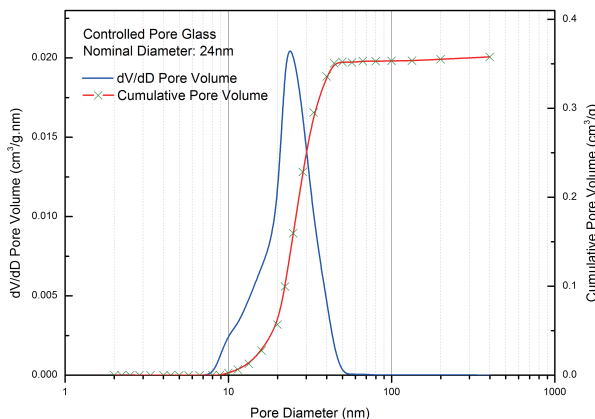
核磁共振成像: 直观显示水分的空间分布

核磁共振 T_2 弛豫: 内部各个相态水分含量及变化

核磁共振技术**快速、无损**反映膜材料内部水的形态及水分变化规律, 为研究材料的吸/失水性能提供直观、有效的解决方案。

*此功能需增配成像系统

材料孔径大小及分布 (测试范围2nm-500nm)



低温纳米孔隙分析技术准确测试多孔材料的孔径大小及分布, 测试过程中样品孔喉及孔隙之间无物质的转移, 保证了结果的准确度。

本实验为了验证方法的准确性, 购买孔径大小为24nm的玻璃球, 核磁法测试结果表明, 实验结果与理论值相吻合。

低温纳米孔隙分析技术测量可控孔径玻璃球
孔径大小4nm的玻璃球

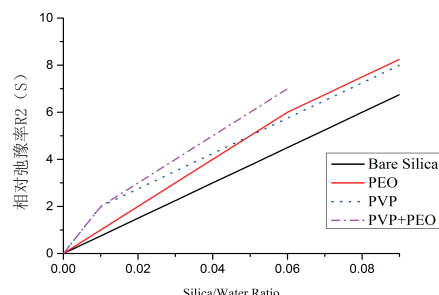
更多应用 (膜材料固化过程监控、膜材料老化过程控制)

聚合物竞争性吸附表征

PEO 与PVP以固定量添加到不同浓度的氧化硅胶体溶液中体系弛豫率的变化

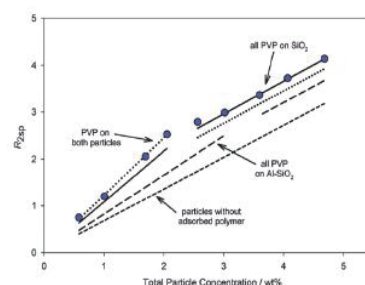
$$\text{相对弛豫率} R_2 = (R_{2f} - R_{2i}) / R_{2i}$$

- R_2 增加说明 T_2 变小, 吸附作用发生, 纯胶体粒子水溶液 R_2 斜率表示胶体粒子对水的吸附具有特征性
- 与PEO相比, PVP与 SiO_2 有更强的吸附能力, 优先吸附, 当PVP耗尽后, PEO开始吸附
- 核磁共振法快速、简单且不受颜色的影响, 是制备稳定分散系, 获取最适性能的新型的分析检测技术



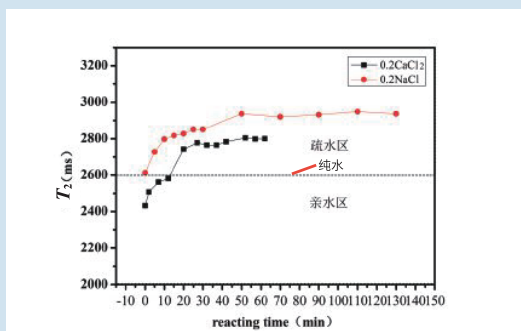
体系: PVP—Al-改性二氧化硅+等量未改性二氧化硅

- 当PVP足够, 两种粒子都发生吸附
- 当PVP不足, PVP从Al- SiO_2 迁移到 SiO_2
- 竞争吸附时, 胶体粒子稳定性增加 (粒子表面较大的聚合物形成引起的额外空间位阻)



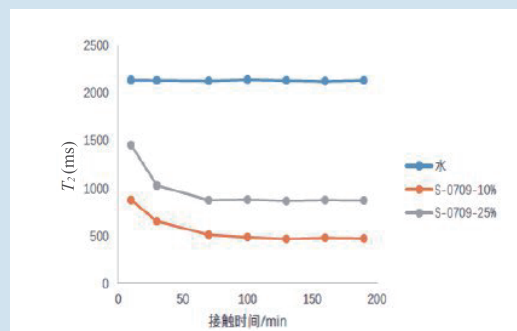
动态监测亲疏水材料过程

纳米材料中加入离子后亲疏水性能的转变



- 纯水 $T_2=2600\text{ms}$
- 当加入 Ca^{2+} , Na^+ 纳米溶液中的纳米粒子表面的电荷排布发生了变化
- 通过 T_2 变化动态表征纳米颗粒表面亲疏水变化过程

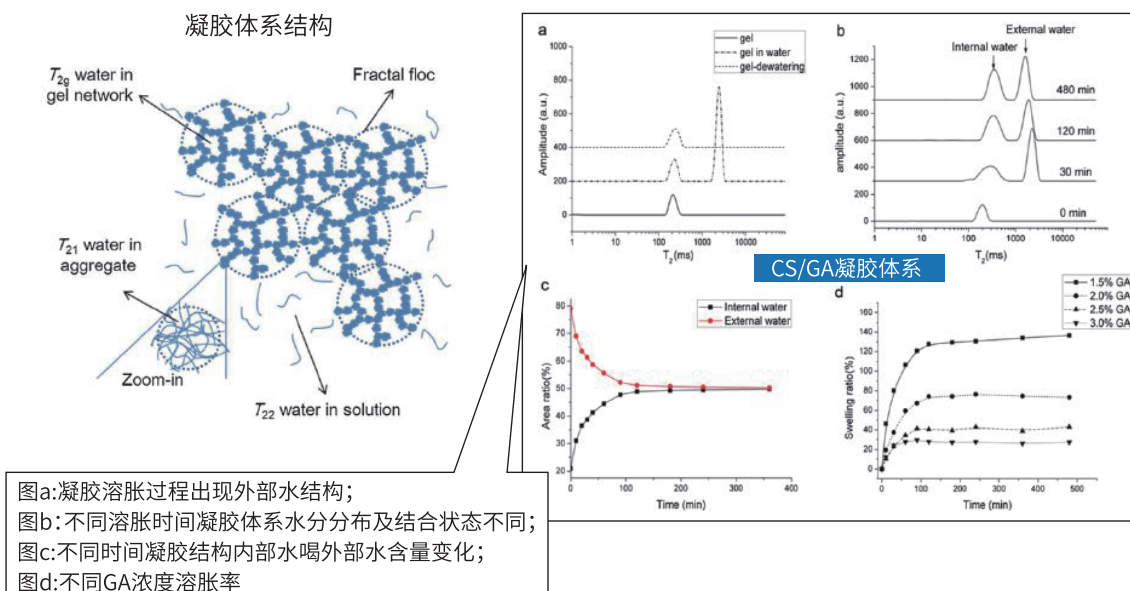
两种材质表面水分弛豫时间随接触时间变化图



亲水性大小:
S-0709-10% > S-0709-25%

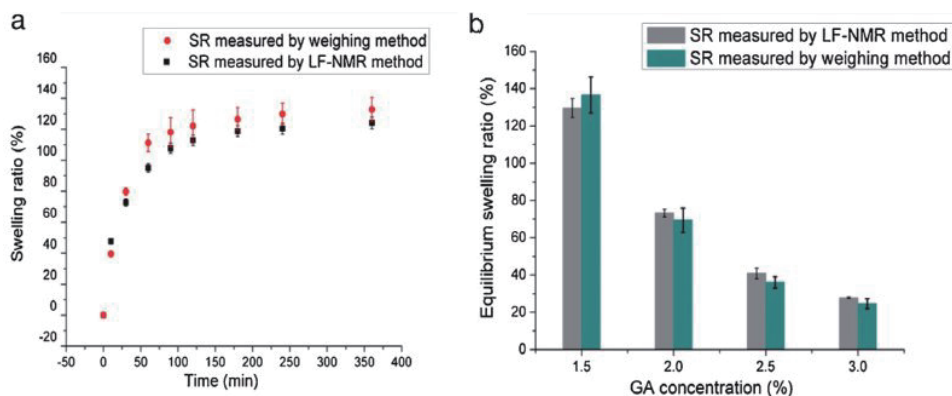
- 两种材料表面水分的弛豫时间均低于纯水弛豫时间, 说明两种材料均是亲水的
- S-0709-10%材料对表面水分的作用力更强, 即S-0709-10%材料更亲水

低场核磁表征凝胶溶胀过程动力学



LF-NMR可以通过标注凝胶溶胀过程中不同结构水分状态、含量的变化,从而提供动力学信息

低场核磁法与称重法对溶胀率的计算

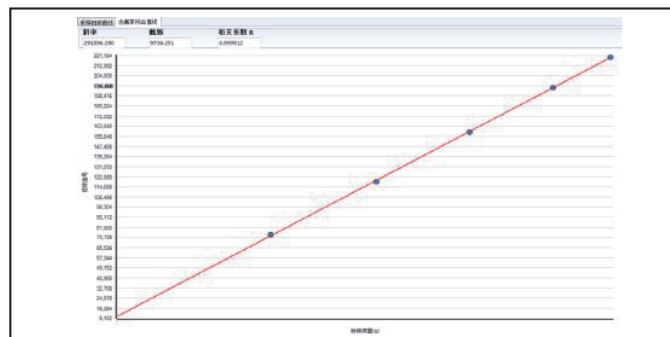
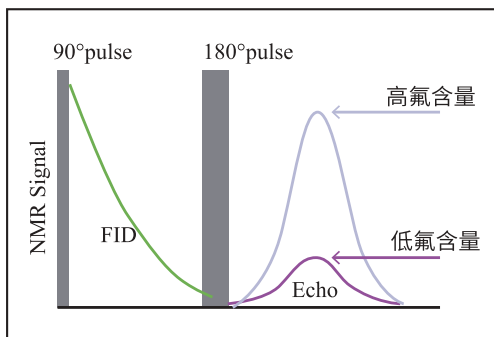


LF-NMR与称重法对溶胀比例的测试结果具有高一致性,且能够做到无损,不会影响下一步实验研究

更多应用 (凝胶相转变温度表征、微凝胶结构异质性表征)

氟含量测试

检测原理：NMR信号的大小和样品中的氟含量成正比



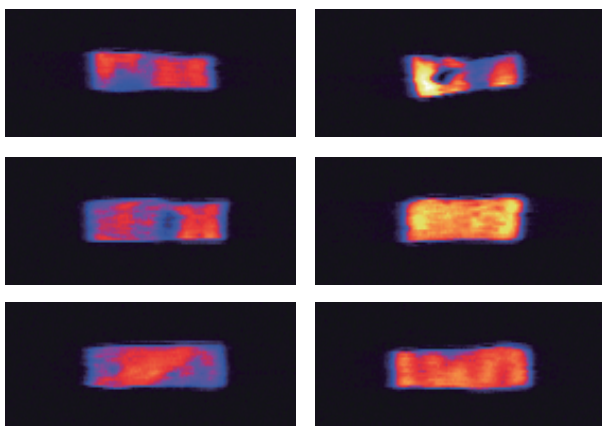
*需要增配F线圈

含氟量测试

在常温下对样品进行含氟量测试。具体结果变化见下表：

样品	S1	S2	S3	S4	S5
测试1(%)	66.97	68.89	25.24	66.71	54.7
测试2(%)	67.21	67.56	25.78	66.74	56.24
测试3(%)	66.75	67.8	25.16	66.31	55.34
平均值(%)	66.97	68.08	25.4	66.59	55.43
相对标准偏差	0.34%	1.04%	1.33%	0.36%	1.40%

橡胶交联密度均一性测试



快速、无损、任意层面成像

- 最新针对快弛豫信号的成像序列
- 无损识别内部裂缝、大个气泡等品质缺陷
- 同一样品可重复多次及纵向其他指标实验

*此功能需增配成像系统

客户分布+团队支撑

纽迈分析在中国装机量超过550台，产品在韩国、土耳其、西班牙、美国等有一定的市场占有率。



单位 131 个



单位 175 个



单位 47 个



单位 36 个



单位 34 个



单位 25 个



单位 30 个



美国 土耳其
韩国 俄罗斯
意大利 西班牙
阿联酋 加拿大

单位 18 个

01



在线答疑

专业工程师时刻在线，与您讨论科研应用问题，给出专业的解答。

02



及时响应

仪器问题，国内用户4h内相应，8h内给出解决方案，48h内到达用户现场。

03



专业定向培训班

定期专业培训，小班教学，原理+应用+操作+答疑，一站解决。

04



专业技术团队

国家级博士后工作站，并与华东师范大学等十余所高校建立联合共建研发平台。



北京共赢联盟国际科技有限公司

Beijing All-winning Alliance International Science and
Technology Co.,Ltd.

公司地址：北京市朝阳区望京园悠乐汇E座709室

公司电话：010-64777168 13910661523