

ESR 结合自旋探针方法研究硬弹性 聚丙烯纤维的拉伸过程*

吴长春 杜强国 葛明陶 郭时清

(复旦大学分析测试中心)

摘 要

含有脂肪酸氮氧自由基 8 NS 的硬弹性聚丙烯纤维, 其 ESR 谱在较宽的温度范围里同时包含有宽谱线和窄谱线两个部分。在拉伸和松弛过程中, 宽谱线和窄谱线的相对强度和旋转相关时间也随着发生变化。宽谱线反映了链段运动、取向的信息, 窄谱线反映了微孔生成与消失的信息。

硬弹性聚丙烯是一种新型材料, 它的弹性机理研究对其应用有着特殊的意义。近年来硬弹性材料研究已有大量报道, 包括红外、核磁、X 光衍射、电镜、表面能测量; 但对其弹性机理的认识仍有很大分歧^[1,2], 且它的 ESR 研究国内外均未见报道, M. Miles^[3]在总结前人工作的基础上曾提出过较为合理的能弹性模型, 但硬弹性材料具有快速松弛的特性, 其动态信息还有待于进一步的揭示。本文用稳定的软脂酸噁唑氮氧自由基 N-oxy-4', 4'-dimethylloxazolidine derivative of ethy 8-ketopalimate (简称 8 NS) 为自旋探针, 采用 ESR 快速采样方法对恒温条件下硬弹性聚丙烯 (HEPP) 的拉伸、松弛、自由回复等过程进行了仔细的动态跟踪, 为硬弹性研究提供了 ESR 表征。

实 验 部 分

1. 探针分子的合成

8 NS 分子按 Keana 噁唑啉类分子合成法^[4]合成, 每步反应均用 IR、MS 鉴定, 图谱数据符合文献值。探针分子具有棒状结构, 如图 1 所示。

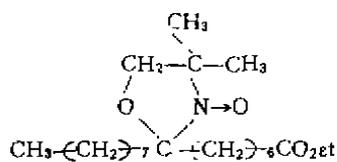


图1 探针 8 NS 分子结构

2. 样品制备

i-PP 系北京燕山石化公司产品, 等规度为 98%, 分子量为 250000 (135℃ 于十氢萘溶液中用粘度法测定)。探针分子以一定比例同 i-PP 均匀相混, 在 PLASTI-CORDER

型挤出机上熔融挤出, 纺成纤维丝。纺丝牵伸比为 1.0×10^3 , 牵伸速度为 $2.0 \times 10^3 \text{ m/min}$ 。纤维丝再经 20 分钟退火 (氮气气氛, 135℃) 即得含探针分子的聚丙烯纤维试样 8 NS-HEPP, 样品 8 NS-HEPP 中探针分子浓度为 10^{18} spins/g 以下。

* 国家自然科学基金资助课题, 本刊 1988 年 3 月 17 日收到

3. 拉伸试验

拉伸试验在 Instron 电子拉力机上进行, 试样 8 NS-HEPP 长 4 cm, 拉伸速度为 4 cm/min, 拉伸温度为 60℃。拉伸回复曲线见图 2, 测得 60℃ 时试样的弹性回复率为 92%, 在液氮温度下也观察到了很高的伸长和弹性回复率, 因此纤维试样具有很好的硬弹性。

4. ESR 波谱测定

试样的 ESR 波谱测定采用 Bruker ER-200D-SRC 顺磁共振波谱仪, ER 4111 VT 控温仪的控温精度为 ±1℃。拉伸等动态测试的工作条件为: x 波段, 100 KHz 高频调场, 1.25 G 调制幅度, 采样时间为 10 秒, 时间常数为 200ms。拉伸机是自制设备^[6], 能在拉伸的同时跟踪采样, 并且拉伸速度也可准确控制。实验结果经证明具有很好的重复性。

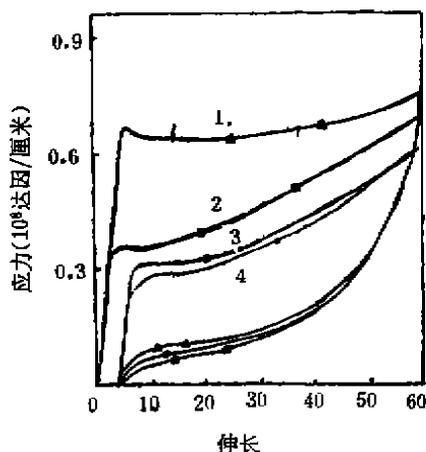


图 2 60℃ 时试样的拉伸回复曲线 (%)

1: 第一次拉伸, 2: 24hr,
3: 1min, 4: 2min

讨 论

1. 试样的 ESR 变温谱如图 3 所示。图 3 中 100k 测得的图谱类似于刚性极限谱; 390k 测得的图谱类似于溶液谱; 而在 330k 到 348k 温度区里测得的每个 ESR 谱均是由自由基分子的两个具有不同线宽的三重峰 ESR 谱叠加而成。在升温过程中, 窄谱线的强度越来越大, 宽谱线则相反。宽窄谱线的同时出现说明探针分子在 HEPP 中处于两种不同的环境^[9], 随着体系温度的逐渐变化, 处于两种环境中 8 NS 相对数量发生变化, 导致宽窄谱线相对强度的逐渐变化。由于 8 NS 是均匀地分散在 HEPP 的非晶区里^[7], 而非晶

区里又存在着许多大小分布不连续的空穴^[8], 因此一部分处于小空穴里的探针分子受到较强的链段运动制约作慢速旋转运动, 这部分探针通过宽 ESR 谱线反映链段运动的信息; 而处于较大空穴中的探针作快速旋转运动则通过窄谱线反映链段运动信息, 同时又可以揭示微孔生成的信息。慢速旋转运动的旋转相关时间 τ_s 计算采用 J.H. Freed 的 Brownian mode^[9], 由 (1) 式给出。快速旋转运动的旋转相关时间 τ_f 由 (2) 式给出^[10]:

$$\tau_s = 5.4 \times 10^{-10} (1 - A_{11}/A_{11}')^{-1.50} \quad (\text{秒}) \quad (1)$$

$$\tau_f = 3.418 \times 10^{-10} \times \Delta H_0 \{ (I_0/I_{-1})^{1/2} - (I_0/I_{+1})^{1/2} \} \quad (\text{秒}) \quad (2)$$

(1) 式中 A_{11} 为叠加谱最大线宽之半, A_{11}' 为 A_{11} 的刚性极限值, 这里取 100K 时的 A_{11} 作为 A_{11}' 。(2) 式中 ΔH_0 为中场峰的峰宽, I_1 、 I_0 、 I_{-1} 分别是窄谱线的低、中、高场峰的强度。

2. 图 4 为 60℃ 时试样 8 NS-HEPP 的 ESR 拉伸谱。由图知拉伸同升温有相似效果, 即拉伸使窄谱线强度增强而相应宽谱线强度变弱, 图 5 为 τ 参数与拉伸率的关系。由图 5 可知, 随着伸长率从 0 到 20% 再从 20% 到 80% 的过程, τ_s 和 τ_f 的变化规律是有较大差异的。 τ_s 值由大变小再由小变大, 而 τ_f 值由大变小后保持不变。这是因为拉伸初期 (0~20% 伸长) 试样受外界拉力的作用致使其自由体积增加, 链段易于运动, 故探针旋转加快而 τ_f 变小; 又因为试

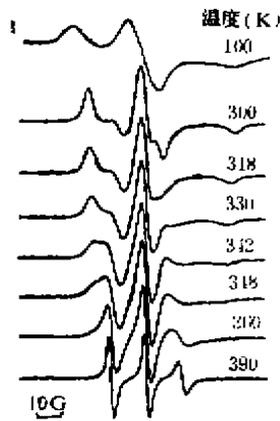


图3 试样8NS-HEPP的变温谱

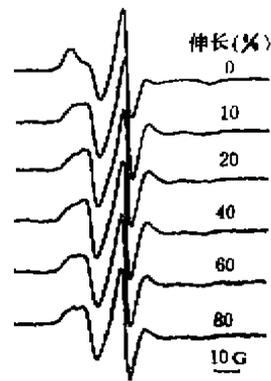


图4 60°C时拉伸试样的ESR谱

样高度结晶其伸长大于20%后非晶区开始出现了取向, 结果使分子链排列规整, 分子间间隙变小, 链段运动受到影响, 探针分子由于旋转受阻而使 τ_r 重又增大。可是拉伸初期, τ_r 值下降的幅度大于 τ_a 的变化幅度, 而反映 τ_r 变化的窄谱线其强度也增大即作快旋转的探针分子在状态变化的同时其数目也相应增加, 这说明 τ_r 的下降除了外拉力导致链段运动的变化以外可能还存在着另一种机制, 即拉伸过程产生了微孔^[11]。由于拉伸导致片晶剥离, 并在片晶之间产生微纤, 故微纤之间呈分裂状的微孔^[9]。微孔的宽度为 $0.02\sim 0.15\mu\text{m}$, 最大长度为 $0.4\mu\text{m}$ ^[12], 因此一部分受较强链段运动制约作慢旋转的探针经拉伸后暴露于微孔表面也会作快速旋转运动, 使试样中作快旋转的探针总数增多, 从而导致窄谱线的增强。因此拉伸试样后所得的 ESR 谱中其窄谱线成份可能是由两部分探针分子共同贡献的。由于拉伸造成的微孔表面积在片晶完全剥离后远远大于空穴表面积, 故片晶完全剥离后其 τ_r 值主要由微孔表面积决定并保持不变。从图5可见试样伸长20%后其 τ_r 值变化很小, 故可推测伸长20%后片晶已剥离。

3. 图6是试样的松弛谱(伸长10%, 60°C)。由图知松弛效应使窄谱线强度逐渐减弱而

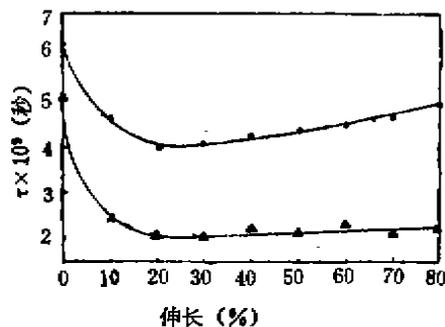


图5 60°C时拉伸试样, 其 τ 参数对伸长作图

●: 宽谱线的 τ_r 值, ▲: 窄谱线的 τ_r 值

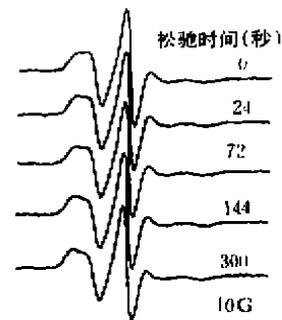


图6 60°C时试样伸长10%后的松弛谱

以经过24秒松弛后所测 ESR 谱的变化为最大。窄谱线强度的减小是由于暴露于微孔表面作快旋转的探针分子经松弛后因部分微孔闭合而又开始受到较强的链段制约, 所以又作慢速旋转了。

4. 在60°C时试样经拉伸而又自由回复后, 其 τ 参数同伸长率关系见图7所示, 拉伸回复

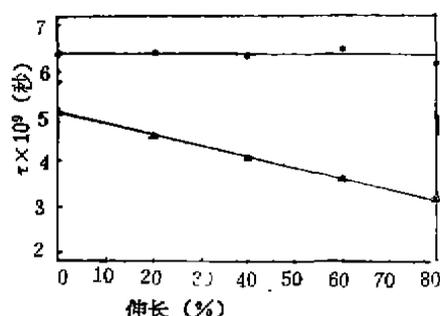


图7 60°C时试样经拉伸后自由回复其 τ 值与所经历的伸长关系

●: 宽谱线的 τ 值, ▲: 窄谱线的 τ 值

结 论

1. 由于动态研究得到的 ESR 谱线能随拉伸过程、松弛过程、自由回复过程发生可复的相应变化, 因此 ESR 谱及其旋转相关时间 τ 参数是研究 HEPP 结构的灵敏参数。实验中所用的探针分子 δ NS 是一个较好的自旋探针, 可以在较宽的温度区域里探测复杂的结构变化信息。

2. 实验所得 ESR 叠加谱中宽谱线反映了链段运动的信息即揭示了小拉伸比情况下的链段活动性。而窄谱线可反映拉伸过程中产生的微孔的信息即发现片晶的剥离、微孔的生成和闭合等现象。

3. 拉伸回复后, 虽然应力已经消失但纤维不能立即“治愈”, 其原因在于有残留微孔存在, 残留微孔的消失有一个过程。

致谢: 作者在完成此工作的过程中, 得到了复旦大学分析测试中心林子森副教授、黄月芳和舒义静老师在有机合成及波谱鉴定方面的指导和帮助, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Samuels, R. J., J. Polymer Sci. -Polym. Phys. Ed., 1979, 17 (4), 535
- [2] Cannon, S. L., Mckenna, G. B. and Statton, W.O., Macromol. Rev., 1976, 11, 209
- [3] Miles, M., Petermann, J. and Gleiter, H., J. Macromol. Sci.-Phys., 1976, 12 (4), 523
- [4] Hubbell, W. L. and McConnell, H.M., J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 314
- [5] 吴长春、郭时清, “一种用于 ESR 谱仪上的简易拉伸装置及其应用” (待发表)
- [6] 于同隐、郭时清、葛明陶, 高分子通讯, 英文版, 1984, 1, 1
- [7] Tormala, P. and Tulikoura, J., Polymer, 1974, 15, 248
- [8] Gray Paul Rabold, J. Polym., Sci., Part A-1, 1969, 7, 1203
- [9] Tormala, P., J. Macromol., Sci. -Rev. Macromol. Chem., 1979, C17 (2), 297
- [10] Hyono, A., et al., J., Biochem., 1980, 88, 1267
- [11] Choy, C. L., Leung, W. P. and Ma, T. L., J. Polym. Sci. -Polym. Phys. Ed., 1985, 23, 557
- [12] Sarada, T., Sawyer, L. C. and Ostler, M. L., J. Membrane Sci., 1983, 15, 97

ESR STUDY OF THE HARD ELASTIC POLYPROPYLENE FIBER IN THE PROCESS OF STRETCHING BY THE SPIN PROBE TECHNIQUE

Wu Changchun, Du Qiangguo, Ge Mingtao and Guo Shiqing
(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The ESR spectrum of the hard elastic polypropylene fiber sample containing the stable nitroxide radicals δ NS (N-oxy-4, 4-dimethylloxazolidine derivative of ethyl β -ketopalimate) is composed of two parts within a wide temperature range. The wide and the narrow spectra vary sharply in their intensities and rotational correlation times with the stretching and relaxation processes. The wide spectrum reflects the information of mobility and orientation of the chain segments while the narrow one reflects the information on pore existed.