PRÍSPEVOK K SLEDOVANIU NIEKTORÝCH TEXTÚRNYCH A ŠTRUK-TÚRNYCH ZMIEN SILONOVÝCH VLÁKIEN (II)

V. HURT, M. JAMBRICH

Výskumný ústav umelých vlákien vo Svite

Dávno je známa experimentálna skúsenosť o vzťahu orientácie a mechanických vlastností vlákien, preto určenie orientácie má veľký technický význam. Spolu so štúdiom procesu dĺženia má stanovenie orientácie v neposlednom rade význam i pre pozorovanie technologických procesov.

Prvé základy určenia orientácie röntgenovou metódou pochádzajú od M. Polonyiho [1] a K. Weissenberga [2]. Polonyi bol prvý, ktorý si uvedomil kvantitatívny vzťah medzi rozdelením intenzity černania pozdĺž reflexných stôp na určenie štatistického rozdelenia príslušných reflexných mriežkových rovín. Kvantitatívne meranie intenzity černania pozdĺž reflexných stôp prvýkrát vykonal W. A. Sisson a G. L. Clark [3] pri vyhodnocovaní bavlny. Podobnú metódu použil R. Hoseman [4] pre umelé celulózové vlákno. V podstate ide o stanovenie orientácie kruhovým spôsobom.

Pri kruhovom vyhodnocovaní nemôžeme však od absolútnych výšok reflexných stôp odčítať difúzne černanie, ktoré poskytujú nekryštalické oblasti, čo do určitej miery skreslí vyhodnocovanie orientácie v kryštalických oblastiach. Na odstránenie týchto nezrovnalostí použil O. Kratky [5] radiálny spôsob vyhodnocovania, pri ktorom môžeme urobiť opravu na difúzne černanie. Podobným spôsobom vyhodnocoval regenerované celulózové vlákna W. Kast [6]. J. Hermans a P. H. Hermans so spolupracovníkmi [7] odvodili matematické vzťahy na určenie orientačného röntgenového faktora f_x vyhodnotením dvoch paratropických reflexných stôp pre regenerované celulózové vlákna.

V tejto časti budeme hovoriť o stanovení orientácie röntgenovou metódou a budeme podrobnejšie sledovať zmenu intenzíť černania diatropických (002) reflexných stôp v závislosti od stupňa dĺženia [8]. Výsledky použijeme na charakterizáciu mechanických vlastností a na čiastočné doplnenie mechanizmu procesu dĺženia.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek

Presné vyhodnotenie orientácie vyžaduje dokonalé rovnobežné urovnanie vlákien. Na vytvorenie interferenčného obrazca na röntgenovej snímke v určitom časovom rozmedzí je potrebné určité množstvo masy vlákna. To vyžaduje napr. pri hodvábe zostaviť niekoľko vrstiev vlákna nad sebou, takže zachovať rovnobežné usporiadanie všetkých fibriliek je prakticky nemožné. Naproti tomu môžeme silonový vlasec považovať za silnú monofilu, ktorá sama (pri určitej hrúbke) postačuje vo vhodnom časovom rozmedzí na vytvorenie žiadúceho interferenčného obrazca. Dosiahnutie dokonalého rovnobežného urovnania nie je v tomto prípade nijako obťažné. Preto sme zvolili silonový vlasec na určenie orientácie pomocou röntgenovej metódy.

Modelové vzorky silonového vlasca o rôznych dĺžiacich pomeroch (1:2,6; 1:2,95; 1:3,2; 1:3,4; 1:3,55; 1:3,75; 1:4; 1:4,2) sme pripravili kontinuitným spôsobom dĺženia medzi dvoma galetami s rôznou obvodovou rýchlosťou. Prvú galetu sme vyhriali infračervenou lampou na ca 60 °C, aby sme vylúčili vplyv teleskopického efektu najmä pri nižších preťahovacích pomeroch. Cievku s rôzne dĺženým silonovým vlascom sme potom 2 hodiny prali vo vode pri 95 °C, aby sme odstránili prebytočný monomér. Modelové vzorky majú polymerizačný stupeň 157 a obsahujú 2,57 % monoméru.

Na overenie stanovenia orientácie pomocou röntgenovej metódy použili sa modelové vzorky silonového hodvábu praného a s monomérom. Zvlákňovalo sa na stroji z NDR typu RS-1. Nedĺžené silonové vlákno sa vydĺžilo na dĺžiacom a súkacom perlonovom stroji s minimálnym počtom zákrutov (40/1 m). Pri silonovom hodvábe sa získali štyri rôzne pretahovacie pomery, a to 1:2,96; 1:3,28; 1:3,54; 1:3,73, ako aj nedĺžený hodváb. Pri jednom rade vzoriek sa prebytočný monomér odstránil praním vo vode pri 85 °C po dobu 2 hodín. Nepraný hodváb má polymerizačný stupeň 147 a obsahuje 9,92 % monoméru. Praný hodváb má polymerizačný stupeň 158 a obsahuje 0,6 % monoméru. Pri všetkých modelových vzorkách je zachovaný rovnaký technologický postup, ktorý je obvyklý v našej výrobe.

Použitá technika

Röntgenogramy boli zhotovené na štrukturálnom mikroröntgene zn. "Mikrometa". Na snímkovanie sme použili film Agfa-Laue a žiarenie vysielané Cu-anódou röntgenovej trubice, filtrované niklovým filtrom. Všetky röntgenogramy boli zhotovené pri nastavení röntgenu na 30 KV a 20 mA za použitia metódy na prechod s rovinnou kazetou. Zväzok röntgenových lúčov sme na vzorku sústredili clonou o \emptyset 1 mm. Vzdialenost vzorka — film bola 70 mm. Veľmi silný primárny zväzok röntgenového žiarenia bol vyclonený oloveným štítkom, aby nevyvolával na filmovej emulzii rušivé žiarenie. Expozičná doba pri vzorkách silonového vlasca bola 15 minút, kým pri silonovom hodvábe 30 minút. Expozície snímok sa volili tak, aby maximum intenzity černania premeriavanej reflexnej stopy bolo v oblasti lineárneho černania. Exponované filmy sme vyvolávali vo vývojke Agfa 30 (návod je priložený v každom balení filmu Agfa-Laue) za presne rovnakých podmienok. Röntgenogramy sme vyhodnocovali na absolútnom registračnom mikrofotometri typu Kohl F-2.

Na určenie orientácie treba vzorky silonového hodvábu vhodne upraviť pre snímkovanie. Na zlepovanie jednotlivých rovnobežne ukladaných vrstiev sme použili veľmi zriedený roztok kolódia v acetóne. Vzorky sme nechali dobre vysušiť, aby sme zbytočne nezvyšovali difúzne černanie. Hrúbka presvecovanej vrstvy bola 0,5 mm.

Určenie orientácie

Orientáciu silonového vlasca sme sledovali určením polovičného uhla če rnania (dalej PUČ) paratropických reflexných stôp radiálnym a kruhovým spôsobom. Vý hodnejšie by bolo určiť orientáciu z meridiálnych reflexných stôp, pretože zmeraním PUČ by sme priamo určili priemernú orientáciu reťazcových molekúl. Diatropické reflexné stopy sú však pri silonových vláknach veľmi málo intenzívne, a preto bolo potrebné použiť na vyhodnocovanie orientácie paratropické reflexné stopy. Hodnoty PUČ nám však v tomto prípade vyjadrujú len priemerné rozloženie príslušných paratropických rovín a nepodávajú priamo priemernú orientáciu reťazcových molekúl voči osi vlákna.

Radiálny a kruhový spôsob vyhodnocovania PUČ

Pri radiálnom spôsobe vyhodnocovania viedli sme jednotlivé mikrofotometrické krivky v uhlových intervaloch 2,5°. Princíp merania maxím intenzít černania príslušných mikrofotometrických kriviek je zrejmý z obr. 1.



Obr. 1. Mikrofotometrická krivka radiálneho vyhodnocovania.



Priesečník paratropických reflexných stôp môžeme zostrojiť za predpokladu, že obidve kryštálové reflexné stopy (020) + (220) a (200) sú súmerné. Súčasne nám môže tento priesečník ležať v hraničnej línii, ktorá oddeľuje difrakčné žiarenie od difúzneho černania. Meranie od paratropických reflexných stôp nemá síce určitý fyzikálny zmysel, avšak pre empirické vyjadrenie je výhodnejšie, pretože priesečník nemôžeme vždy presne stanoviť.

Stanovenie PUČ z maxím intenzít černania radiálnych mikrofotometrických kriviek je znázornené na obr. 2.

Určenie PUČ kruhovým spôsobom je schematicky uvedené na obr. 3.



Obr. 3. Stanovenie polovičného uhla černania kruhovým spôsobom.

Kruhové vyhodnotenie paratropických reflexných stôp sa robí na kruhovom otočnom stolčeku v uhlovom rozmedzí 0—180 ° pri nastavení na maximum intenzity černania premeriavanej reflexnej stopy. Z hodnôt \overline{AB} sa PUČ vypočíta zo známeho posunu v mm odpovedajúceho hodnote 1°. Na absolútnom registračnom mikrofotometri typu Khol F-2 n amerali sme pre 1° hodnotu 6,22 mm.

Hodnoty PUČ získané radiálnym a kruhovým spôsobom, ako aj mechanické hodnoty a pomery intenzít černania (020) + (220) a (200) paratropických reflexných stôp pri 0° sú zhrnuté v tab. 1.

Ako vidieť, kruhovým spôsobom získame vyššie hodnoty PUČ, pretože nemôžeme urobiť príslušnú opravu na difúzne černanie. Vyhodnocovanie pri použití otočného kruhového stolčeka je však rýchlejšie a pomerne jednoduché.

Pri radiálnom spôsobe vyhodnocovania korekciu na nekryštalické časti sme vykonali dvoma spôsobmi (pozri obr. 1). Maximá intenzít černania mikrofotometrických kriviek v príslušnom uhlovom obore boli určené od piat a priesečníka paratropických reflexných stôp. pretože nie je možné presne stanoviť hranicu medzi nekryštalickou a kryštalickou oblasťou. Vyhodnocovanie v porovnaní s kruhovým spôsobom je zdĺhavejšie, avšak okrem určenia orientácie umožňuje i čiastočný pohľad na prcces orientácie, pretože z pomeru intenzít černania (020) + (220) a (200) reflexných stôp pri 0° môžeme do určitej miery usudzovať (avšak len kvalitatívne) na väčšiu alebo menšiu dokonalosť kryštalitov [9].

Pre overenie röntgenovej metódy stanovenia PUČ sledovala sa aj orientácia pri rôzne dĺženom silonovom hodvábe pranom a s monomérom. Použil sa len kruhový spôsob vyhodnocovania, pretože rozšírenie premeriavaných paratropických reflexných stôp bolo natoľko veľké, že radiálny spôsob vyhodňocovania by poskytol veľmi nepresné hodnoty. Výsledky PUČ získané kruhovým spôsobom pri silonovom hodvábe pranom a s monomérom sú uvedené v tab. 2. Pre silonový hodváb získame kruhovým spôsobom vyhodnocovania oniečo vyššie hodnoty PUČ než pre silonový vlasec, pretože nemôžeme úplne presne zachovať rovnobežné urovnanie jednotlivých fibriliek ako pri silonovom vlasci.

Sledovanie zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp

V prvej časti [8], v ktorej sa hovorí o štruktúrnych premenách silonových vlákien, poukázali sme na zmenu intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp v závislosti od stupňa dĺženia.

Okrem určenia orientácie zamerali sme sa na podrobnejšie sledovanie zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp. Pre vyhodnocovanie sme použili vzorky silonového vlasca s vyššími pretahovacími pomermi (1 : 2,6 až 1 : 4,2), pretože v tejto oblasti dostávajú vlákna svoje charakteristické mechanické vlastnosti. Dĺženie sa robilo až do pretrhnutia. Maximá intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp a hrúbka vzoriek silonového vlasca v mm sú uvedené v tab. 3. Na obr. 4, 5, 6 a 7 sú znázornené röntgenogramy silonového vlasca s dĺžiacimi pomermi 1 : 2,6; 1 : 3,2; 1 : 4,0 a 1 : 4,2, na ktorých dobre vidieť zmeny intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp.

Rozdielne hodnoty intenzít černania obidvoch diatropických reflexných stôp sú eliminované tým, že na vyhodnocovanie sme použili priemerné hodnoty z obidvoch meraní. Pretože nie je možné dodržať konštatnú hrúbku rôzne dĺženého silonového vlasca, urobila sa korekcia na túto hrúbku. Z korigovaných hodnôt je celkový priebeh zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp v závislosti od stupňa dĺženia znázornený na obr. 8.

Tabulka 1

Druh vzorky Dĺžiaci pomer	radiálne				kruhove				(020) (220)	
	od piat		od priesečníka			(020)	pevnosť v g/den	tažnosť	$\frac{(020)(220)}{(200)}$	
	(200)	(020) (220)	(200)	(020) (220)	(200)	(220)	, Black	, /0	od piat	
1 : 2,61 : 2,951 : 3,21 : 3,41 : 3,551 : 3,751 : 4,01 : 4,2	7,06,55,96,65,55,64,15,5	7,77,56,66,35,75,74,36,0	7,96,86,66,64,85,14,16,8	8,97,87,26,85,25,44,26,7	9,2 7,4 6,9 7,2 6,3 5,8 5,6 6,3	10,17,97,66,96,26,26,26,06,2	1,79 2,3 2,65 3,17 3,4 3,48 3,96 3,56	$\begin{array}{c} 83,5\\57,0\\51,5\\43,6\\37,15\\29,6\\30,0\\24,15\end{array}$	1,42,261,0651,11,511,471,401,63	

Ďalšie úvahy, ktoré sa budú opierať o konfrontáciu s mechanickými vlastnosťami (pevnosť), treba brať v rámci týchto modelových vzoriek, pretože ich príprava je odlišná od bežnej výroby silonových vlascov.

Tabuľka 2

Druh vzorky		praný l	hodváb		hodváb s monomérom				
	(020) (220)	(200)	pevnosť v g/den	ťažnosť v %	(020) (220)	(200)	pevnosť v g/den	tažnosť v %	
1:3,73	7,0	6,7	5,09	22,3	7,2	6,9	5,17	30,5	
1:3,54	7,0	6,7	4,64	26,8	6,8	6,6	4,84	34,42	
1:3,28	7,7	89	4,03	27,9	8,1	7,8	4,21	48,3	

Tabuľka 3

Druh vzorky	1:2,6	1 : 2,95	1:3,2	1 : 3,4	1 : 3,55	1:3,75	1:4	1:4,2
Maximá intenzít (002) reflex. v mm	39,5	76,0	156,0	34,5	30,5	18	17,5	63,0
Hrúbka vzorky v mm	0,456	0,447	0,428	0,417	0,413	0,398	0,381	0,372



Obr. 4. Silonový vlasec dĺžený 1 : 2,6.



Obr. 6. Silonový vlasec dĺžený 1 : 4,0.



Obr. 5. Silonový vlasec dĺžený 1:3,2



Obr. 7. Silonový vlasec dĺžený 1:4,2.

Pre dalšie ozrejmenie priebehu procesu dĺženia sme nasnímkovali triádu röntgenogramov, ktoré predstavujú nedĺžený silonový vlasec (obr. 9), prechodnú oblasť teleskopického javu (obr. 10) a silonový vlasec maximálne vydĺžený (obr. 11).

Diskusia

Kontinuitný spôsob dĺženia nad bodom prechodu II. stupňa asi pri 60 °C priniesol dva nové poznatky:

a) vznik tretej reflexnej stopy medzi normálnymi paratropickými reflexnými stopami pri dĺžiacom pomere 1 : 3,2 (pozri obr. 5),

b) zmenu intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp v priebehu dĺženia (pozri obr. 4, 5, 6, 7 a 8).

Pokúsime sa vysvetliť obidva tieto poznatky so zreteľom na proces dĺženia a s prihliadnutím na mechanické vlastnosti (pevnosť, ťažnosť).

Podľa Bunnovho [10] a Bryantovho [11] štruktúrneho modelu môžeme syntetické vláknotvorné polyméry považovať za zmes kryštalických a nekryštalických oblastí. Polyamidy, medzi ktoré patrí i naše silonové vlákno, okrem jednotlivých kryštalitov vytvárajú i sferolity, kde z jedného spoločného



Obr. 8. Závislosť zmeny intenzity diatropickej (002) reflexnej stopy od dĺžiaceho pomeru.



Obr. 9. Silonový vlasec nedĺžený.



Obr. 10. Silonový vlasec s prechodnou. oblasťou — teleskopický jav.

centra vyrastá celý zhluk kryštalitov s lúčovite špirálovitým usporiadaním. Počas dĺženia sú jednotlivé kryštality vyťahované zo svojich sferolitických asociácií a urovnávajú sa v smere pôsobiacej deformácie. Pri ďalšom dĺžení môže nastať i dezintegrácia jednotlivých kryštalitov, pretože každý kryštalit je zviazaný s inými kryštalitmi navzájom prepojenými molekulami. Niektorí autori [10] sa domnievajú, že táto dezintegrácia nastáva v oblasti teleskopického efektu.



a, b,

Obr. 11. Silonový vlasec maximálne vydĺžený podľa teleskopického javu.

Obr. 12. Schematické znázornenie kryštalitu. *a* — pred dezintegráciou, *b* — po čiastočnej dezintegrácii.

Podľa našich pozorovaní môže dezintegrácia kryštalitov pri uvedenom spôsobe kontinuitného dĺženia nad bodom prechodu II. stupňa nastať i pri vyšších dĺžiacich pomeroch (v našom prípade pri dĺžiacom pomere 1:3,2). Na dezintegráciu kryštalitov v tejto oblasti dĺženia môže do určitej miery poukazovať veľký pokles pomeru intenzít černania (020) + (220) a (200) reflexných stôp z hodnoty 2,26 (pri dĺžiacom pomere 1:2,95) na hodnotu 1,065 (pri dĺžiacom pomere 1:3,2).

Roztrhnutím kryštalitov na menšie celky (rozumie sa nie roztrhnutie molekúl, ale ich vzájomné oddialenie) môžeme získať určité percento reťazcových segmentov, ktoré môžu vykazovať nižšie usporiadanie obdobné pôvodnému smekticko-hexagonálnemu stavu alebo i priestorové hexagonálne usporiadanie, ktoré uvádza R. Brill [12], pravda, s prednostnou orientáciou vzhľadom na os vlákna. Ďalším dĺžením premení sa smekticko-hexagonálny stav, prípadne priestorové hexagonálne usporiadanie späť na monoklinickú mriežku, takže v oblasti dĺženia 1 : 3,2 až 1 : 3,4 môžeme predpokladať vznik akéhosi miniatúrneho teleskopického javu. Táto domnienka je do určitej miery potvrdzovaná zvýšením hodnoty polovičného uhla černania (200) reflexnej stopy pri dĺžiacom pomere 1 : 3,4 oproti (200) reflexným stopám pri dĺžiacom pomere 1 : 2,95 a 1 : 3,2, zatiaľ čo (020) a (220) reflexná stopa vykazuje pri dĺžiacom pomere 1 : 3,4 oproti 1 : 2,95 a 1 : 3,2 nižšiu hodnotu PUČ z dôvodov prednostnej orientácie mriežkových rovín s vodíkovými mostíkmi.

Prednostnú orientáciu mriežkových rovín s vodíkovými mostíkmi v oblasti teleskopického efektu dokázal Brill pri polyamide 66. Podobne silonový vlasec vykazuje v prechodnej oblasti (teleskopický efekt, pozri obr. 10) prednostné usporiadanie rovín s vodíkovými mostíkmi (reflexná stopa (020)), zatiaľ čo reflexná stopa (200) vykazuje omnoho menšie usporiadanie. Oproti polyamidu 66 vyskytuje sa pri silonovom vlasci (polyamid 6) aj difrakčný kruh patriaci smekticko-hexagonálnemu usporiadaniu, ktoré je zachované i v prechodnej oblasti dĺženia, pråvda, bez obzvlášť zreteľnej prednostnej orientácie. Tento poznatok podporuje možnosť vzniku miniatúrneho teleskopického efektu pri kontinuitnom spôsobe dĺženia.

Ďalšou deformáciou nám opäť od dĺžiaceho pomeru 1 : 3,55 zreteľne vzrastie hodnota pomeru intenzít černania (020) + (220) a (200) reflexných stôp. To by poukazovalo na opätovnú skladbu roztrhnutých častí kryštalitov vo väčšie celky, bez toho, že by jednotlivé kryštality dosiahli svoju predošlú veľkosť.

Pozorované zmeny intenzíť černania diatropických (002) reflexných stôp úzko súvisia s orientačným procesom. Na obr. 8 môžeme závislosť zmeny intenzíť černania diatropických (002) reflexných stôp od dĺženia rozdeliť na tri časti. V prvej časti pozorujeme zvýšenie intenzíť černania do preťahovacieho pomeru 1:3,2. D. R. Holmes a spolupracovníci [13] objasňujú zvýšenie intenzity černania diatropických (002) reflexných stôp novým molekulovým usporiadaním (β -forma), ktoré vysvetľujú dvojakým možným spôsobom:

a) Mriežkové roviny (010) nevykazujú striedavý posun v usporiadaní v smere os
ib, čím polovica skupín CO má rovnaké hodnoty
 c. Druhá polovica skupín CO je posunutá len
o $1/14\ c.$

b) Usporiadanie mriežkových rovín (010) v smere osi b je rovnaké ako v prípade a), avšak s jednosmerným usporiadaním reťazcov, takže všetky skupiny CO majú rovnakú hodnotu c.

Druhý možný spôsob molekulového usporiadania vyžaduje pre premenu na stabilnú monoklinickú mriežku α -formu otočenie lineárnych reťazcových segmentov o veľký uhol, pretože pri tomto usporiadaní majú reťazce jedno-smerný priebeh. Možnosť tejto premeny β -formy na α -formu vidia autori za použitia temperácie v prítomnosti napučiavadla (napr. vo vriacej vode).

Pozorovanie D. R. Holmesa a spolupracovníkov, že β -forma sa môže varom vo vode po 5—6 hod. takmer úplne premeniť na α -formu, nemohli sme pri štúdiu silonových vlascov jednoznačne potvrdiť. Pri silonových vlascoch sme nepozorovali nijakú zreteľnejšiu zmenu v intenzite černania diatropických (002) reflexných stôp ani po 12 hodinovom temperovaní vo vriacej vode, pričom

vlasec bol temperovaný vo voľnom i napnutom stave. Tak isto dodatočne vykonaná jednosmerná deformácia neukázala význačnejšiu zmenu v intenzite černania diatropických (002) reflexných stôp.

Vidíme, že pri polyamide 6 neexistuje jednoduchá závislosť pri premene nestabilných modifikácií na stabilnú monoklinickú α -formu. Veľká zložitosť štruktúrnych zákonitostí sa prejavuje i v prípade zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp. Zatiaľ čo v jednom prípade pri pozorovateľnú zmenu ich intenzít černania stačí už dvojhodinová temperácia pri 85 °C vo vode, v prípade silonového vlasca sa nám viditeľne nemenia ani po 12 hodinovom temperovaní vo vriacej vode. Možno predpokladať, že niektoré štrukturálne stavy i nestabilné budú po vytvorení štruktúry vykazovať vysokú stálosť. Názorne to možno ukázať na prípade použitia jednosmernej deformácie. Zatiaľ čo dodatočné dĺženie, ktoré sme robili po vytvorení prechodného štrukturálneho stavu, nemalo pozorovateľný vplyv na zmenu intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp, kontinuitné dĺženie nad bodom prechodu II. stupňa poskytuje celú stupnicu zmien v intenzitách černania diatropických (002) reflexných stôp (pozri obr. 8).

Zmenu intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp pri kontinuitnom spôsobe dĺženia nad bodom prechodu II. stupňa si nemôžeme vysvetliť otočením refazcových segmentov o veľký uhol. Pri jednosmernej deformácii v smere osi vlákna je táto premena na monoklinickú α-formu čoskoro vylúčená. S najväčšou pravdepodobnosťou môže tu ísť o vzájomný posun reťazcových molekúl, prípadne povrchových mriežkových rovín. Zvýšenie intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp v prvej časti krivky (pozri obr. 8) si môžeme vysvetliť na úkor nekryštalických oblastí. Pri orientácii dochádza nielen k urovnaniu kryštalitov, ale aj k usporiadaniu nekryštalických oblastí, z ktorých časť s protismerným uložením reťazcov môže najprv vytvoriť priestorové usporiadanie s nedokonale utvorenými vodíkovými mostíkmi. Pri tomto novom molekulovom usporiadaní môžu mať všetky skupiny CO rovnakú hodnotu c, čo sa prejaví zvýšením intenzity černania diatropickej (002) reflexnej stopy (β -forma). V ďalšej oblasti dĺženia sa toto nové molekulové usporiadanie môže transláciou premeniť na energeticky najvýhodnejšiu monoklinickú mriežku α-formu, čo sa prejaví znížením intenzity černania diatropickej (002) reflexnej stopy. Druhú časť krivky môžeme teda nazvať oblasťou translácie.

S premenou menej stabilnej β -formy na α -formu nadobúda vlákno i na svojich mechanických hodnotách (táto zmena je zrejmá pri vzorke 1 : 3,2 a 1 : 3,4). Zatiaľ čo hodnota PUČ sa podstatne nemení, vlákno má vyššiu pevnosť pri 1 : 3,4 v dôsledku premeny β -formy na α -formu. Minimum dosahuje krivka pri dĺžiacom pomere 1 : 4. V oblasti 1 : 3,4 až 1 : 4 zvyšovanie pevnosti je zapríčinené najmä zvyšovaním orientácie, pretože zmena intenzity černania diatropických (002) reflexných stôp a tým aj prechod ostávajúcej časti β -formy na α -formu je celkom malý. Zvyšovanie orientácie je zrejmé z poklesu hodnôt PUČ. Skutočnosť, že zvyšovanie pevnosti v oblasti 1 : 3,4 až 1 : 4 je funkciou orientácie, môžeme ukázať na vzorkách 1 : 3,55 až 1 : 3,75. Obidve vzorky nevykazujú podstatné rozdiely v hodnotách PUČ. Z toho istého dôvodu sú pevnosti obidvoch vzoriek takmer rovnaké. Nepatrné zvýšenie hodnôt PUČ pri dĺžiacom pomere 1 : 3,75 radiálnym vyhodnocovaním nemôžeme brať za úplne smerodajné, pretože presnosť vyhodnotenia je v oblasti pozorovaných chýb. Vzorka 1 : 4 vykazuje najvyššiu orientáciu a má najnižšie hodnoty intenzíť černania diatropických (002) reflexných stôp, čo je v súlade s jej najlepšími mechanickými vlastnosťami.

Tretiu časť krivky môžeme nazvať oblasťou deformácie. Zvýšenie intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp možno vysvetliť čiastočnou deformáciou monoklinickej mriežky α -formy späť na β -formu. Vysvetlenie sa zdá pomerne jednoduché. Prekročenie hodnoty deformačnej sily potrebnej na vytvorenie určitého stupňa orientácie môže mať za následok deformáciu povrchových rovín monoklinickej mriežky α -formy. Deformáciou sa vyrovná stupňovité usporiadanie (010) mriežkových rovín v smere osi b, čím polovica skupín CO môže mať opäť rovnakú hodnotu c. To sa prejaví nielen zvýšením intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp, ale aj zvýšením hodnoty PUČ, čo má zasa za následok zhoršenie mechanických vlastností. Ďalšie zvýšenie deformačnej sily spôsobuje pretrhnutie vlákna.

Podrobnejšie sa zmienime ešte o prechodnej oblasti miniatúrneho teleskopického javu, ktorý sme pozorovali v oblasti 1 : 3,2. Nerovnaká stabilita prechodného štrukturálneho stavu je zrejmá i v tomto prípade. Pri dĺžení nad bodom prechodu II. stupňa premenila sa nám prechodná oblasť už pri dĺžiacom pomere 1 : 3,4, zatiaľ čo skôr vytvorený prednostne orientovaný smekticko-hexagonálny stav nepreukázal viditeľné zmeny ani po 12 hodinovom temperovaní vo vriacej vode. Na premenu prednostne orientovaného smektickohexagonálneho stavu museli sme použiť oveľa drastickejšie podmienky než v prípade kontinuitného dĺženia. Premena nastala až po 12 hodinovom napučiavaní vo vriacej vode spolu s vydĺžením do bodu pretrhu.

Treba ešte vysvetliť, prečo práve až jednosmerná deformácia premení prednostne orientovaný smekticko-hexagonálny stav na monoklinickú mriežku, zatiaľ čo sama temperácia nemá zreteľný účinok (obr. 12a, b).

Obr. 12
a schematicky znázorňuje kryštalit pred dezintegráciou, kým obr. 12
b kryštalit po čiastočnej dezintegrácii. V oblasti A predpokladáme vznik smekticko-hexagonálneho usporiadania s prednostnou orientáciou v smere osi vlákna. Prechodné oblasti A sú vklinené medzi pôvodný kryštalit B a z neho vytvorené odštiepky B_1 a B_2 . Voľnosť pohybu časti makromolekúl tejto prechodnej oblasti bude značne znížená, čo môže mať za následok, že ani tempe

rovanie vo vriacej vode nenaruší novoutvorené smekticko-hexagonálne usporiadanie. Naproti tomu použitie jednosmernej deformácie v smere osi vlákna má oveľa priaznivejšie podmienky pre ovplyvnenie časti A, ako to vyplýva z pozorovanej premeny tohto prechodného stavu pri kontinuitnom dĺžení nad bodom prechodu II. stupňa.

Čiastočné doplnenie mechanizmu procesu dĺženia uskutočňované nad bodom prechodu II. stupňa kontinuitným spôsobom môžeme názornejšie vysvetliť pomocou štruktúrneho modelu, ktorý navrhli C. W. Bunn [10] a W. M. Bryant [11] než podľa nových štruktúrnych modelov, ktoré uvádzajú A. Keller [14] a V. A. Kargin [15]. Do akej miery je oprávnenejší jeden alebo druhý návrh štruktúrneho modelu pre kryštalícké syntetické polymérne látky, bude možné potvrdiť až vtedy, keď sa oveľa hlbšie preštudujú štruktúrne zákonitosti.

Súhrn

V tejto práci sme sa zapodievali orientáciou silonového vlákna, ktorú sme sledovali na modelovom vlákne (silonový vlasec) určením PUČ radiálnym i kruhovým spôsobom. Pri kontinuitnom spôsobe dĺženia sme pozorovali vznik prechodného usporiadania v určitej oblasti dĺžiaceho pomeru. Toto usporiadanie poukazuje na možnosť vzniku akéhosi miniatúrneho teleskopického javu, ak sa kontinuitné dĺženie uskutočňuje nad bodom prechodu II. stupňa. Zmena intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp sa sledovala od dĺžiaceho pomeru 1 : 2,6 až do pretrhnutia. Získané minimum závislosti zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp od dĺženia poukazuje na najvýhodnejšie mechanické vlastnosti skúmaných vzoriek. Ďalej sa v práci hovorí o možnom mechanizme procesu dĺženia pri použití kontinuitného spôsobu dĺženia nad bodom prechodu II. stupňa.

ЗАМЕТКА К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СИЛОНОВЫХ ВОЛОКОН (II)

В. ГУРТ, М. ЯМБРИХ

Исследовательский институт искусственных волокон в Свите

Выводы

В этой части работы мы разбирали вопрос ориентации силонового волокна на модельном волокне (силоновая рыболовная леска) определением (уголная полуширота почернения) радиальным и круговым способом. При непрерывном способе вытяжки набдюлалось возникновение переходной упорядочения в определенной области вытяжки. Это упорядочение указывает на возможность возникновения какого-то миниатюрного телескопического явления, когда проводится непрерывная вытяжка над точкой перехода II степени. Пзменение интенсивности почернения диатропических (002) рефлексных следов было следовано от отношения вытяжки 1 : 2,6 до самого разрыва. Полученный минимум в зависимости от изменений интенсивности почернения диатропических (002) рефлексных следов на вытяжке, указывает на наивыгоднейшие

механические свойства исследованных образцов. Далее был разобран вопрос о возможном механическом процессе вытяжки при применении непрерывного способа вытяжки над точкой перехода II степени.

Поступило в редакцию 18. 6. 1957 г.

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG EINIGER TEXTUR- UND STRUK-TURÄNDERUNGEN VON SILONFASERN (II)

V. HURT, M. JAMBRICH

Forschungsinstitut für Kunstfasern in Svit

Zusammenfassung

In diesem Teil ihrer Arbeit behandeln die Autoren die Orientierung der Silonfaser, welche an einer Modellfaser (Silon-Borste) durch Bestimmung der Halbbreite mittels der Radial- und Ringmethode untersucht wurde. Bei kontinuierlicher Streckung wurde die Entstehung einer vorübergehenden Orientierung in einem bestimmten Gebiet des Streckungsverhältnisses beobachtet. Diese Orientierung deutet auf die Möglichkeit der Entstehung einer gewissermassen miniaturhaften teleskopischen Erscheinung, falls man die kontinuierliche Streckung oberhalb des Übergangspunktes zweiter Ordnung durchführt. Die Änderung der Schwärzungsintensitäten der diatropen Reflexe (002) wurde vom Streckungsverhältnis 1 : 2,6 angefangen, bis zum Faserbruch beobachtet. Das erhaltene Minimum aus der Abhängigkeit der Intensitätsänderungen in der Schwärzung der diatropen Reflexe (002) auf die Streckung weist auf die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der geprüften Muster hin. Weiter wird der mögliche Mechanismus beim Streckungsprozess unter Verwendung des kontinuierlichen Streckungsverfahrens oberhalb des Übergangspunktes zweiter Ordnung erörtert.

In die Redaktion eingelangt den 18. 6. 1957

LITERATÚRA

1. Polonyi M., Z. Physik 7, 149 (1921). — 2. Weissenberg K., Ann. Physik 69, 409 (1922); Z. Krist., Mineral., Petrogr. 61, 58 (1925). — 3. Sisson W. A., Clark G. L., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 5, 296 (1933). — 4. Hoseman R., Z. physik. Chem. 179 A, 356 (1937). — 5. Kratky O., Kolloid-Z. 70, 14 (1935). — 6. Kast W., Melliand Textilber. 32, 361 (1951). — 7. Hermans J. J., Hermans P. H., Vermaas D., Weidinger A., Recueil trav. chim. 65, 427 (1946). — 8. Jambrich M., Hurt V., Chem. zvesti 12, 401 (1958). — 9. Kordes E., Günther F., Büchs L., Göttner W., Kolloid-Z. 119, 23 (1950). — 10. Bunn C. W., Alcock T. C., Trans. Faraday Soc. 41, 317 (1945).

11. Bryant W. M., J. Polymer Sci. 2, 547 (1947). — 12. Brill R., J. prakt. Chem. A 161, 49 (1942); Makromol. Chem. 18—19, 295 (1956). — 13. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J., J. Polymer Sci. 17, 159 (1955). — 14. Keller A., J. Polymer Sci. 11, 567 (1953). — 15. Kargin V. A., Kitajgorodskij A. I., Slonimskij G. L., Kolloid. ž. 19, 131 (1957).

Došlo do redakcie 18. 6. 1957