VPLYV TEPELNEJ ÚPRAVY A JEDNOSMERNEJ DEFORMÁCIE NA NIEKTORÉ ŠTRUKTÚRNE ZMENY POLYKAPROAMIDU SLEDOVANÉ INFRAČERVENOU ABSORPČNOU SPEKTROSKOPIOU

M. JAMBRICH, I. DIAČIK Výskumný ústav chemických vlákien vo Svite

Polymérny systém tvorený polykaproamidovými reťazcami nemá jediné jednoznačne definovateľné usporiadanie makromolekúl a môže prechádzať od čiste amorfného usporiadania cez rôzne stupne plošného a priestorového usporiadania [1].

Rýchlym ochladením taveniny polykaproamidu sa získa molekulové usporiadanie, ktoré napríklad na röntgenovej snímke dáva jediný difrakčný kruh [2-4] a v infračervenom absorpčnom spektre sa prejavuje veľmi intenzívnym absorpčným pásom 980 cm⁻¹ [3, 5], charakteristickým pre mezomorfné, prípadne amorfné usporiadanie [3], a pomerne slabým absorpčným pásom 935 cm⁻¹, selektívne citlivým pre kryštalické oblasti. Podobné molekulové usporiadanie má i nedĺžené izotropné vlákno [1, 6].

N. V. Michajlov a Klesman [4] toto usporiadanie nepokladajú za amorfné a malý počet interferencií na difrakčnom obraze vysvetľujú tým, že normálne interferencie kryštalických častí sú zastierané rozptylom neusporiadaných oblastí. H. A. Stuart [7] predpokladá, že tento polymérny systém má smekticko-hexagonálne usporiadanie. Podobne A. Ziabicki [5] na základe röntgenografického sledovania a infračervených absorpčných spektier pripisuje tomuto usporiadaniu mezomorfnú štruktúru s hexagonálnym rozložením refazcov.

Molekulové usporiadanie, ktoré vysokopolymérna látka získa rýchlym ochladením taveniny, je nestabilné a môže sa sčasti zmeniť buď deformovaním, alebo temperovaním na nové monoklinické usporiadanie [1, 2, 4, 5, 6, 8], ktoré sa pokladá za termodynamicky najvýhodnejšie pre polykaproamid [9, 10].

Charakteristické úžitkové vlastnosti textilných vlákien sa dosahujú po úprave nedĺženého vlákna. Pri polyamidových vláknach v technologických procesoch po zvlákňovaní z taveniny uplatňujeme v ďalších operáciách najmä dva faktory, a to predovšetkým vplyv deformačnej sily a tepelného pôsobenia.

Do akej miery uplatníme uvedené faktory pri výrobe, zistíme na úžitkových vlastnostiach vlákna, ktoré sú podmienené zmenou molekulového usporiadania.

Táto práca je zameraná na sledovanie zmeny niektorých štruktúrnych faktorov polykaproamidových fólií a vlákien v závislosti od tepelnej úpravy a deformácie. Vyhodnocovanie sa bude opierať o kvalitatívnu charakteristiku zmien menej usporiadaných oblastí na dokonalejšie usporiadané oblasti pomocou extinkcie charakteristických infračervených absorpčných pásov a röntgenografie.

Experimentálna časť

Pri sledovaní sme použili polykaproamidové fólie a vlákna pripravené z taveniny obvyklým spôsobom. Fólie o hrúbke 50 μ sme 300 minút temperovali na vzduchu pri teplote 100, 120, 140 a 150 °C. Pri teplote 160, 180 a 200 °C sme temperáciu uskutočnili v dusíkovej atmosfére. Ďalšie tepelné spracovanie fólií sme urobili vo vode pri 60, 80 a 100 °C počas 1, 3, 5, 10, 30, 150 a 300 minút. Polykaproamidové nedĺžené vlákna sme vydĺžili za studena na dĺžiaci pomer 1 1,2; 1 1,5; 1:2; 1:2;5; 1 3; 1 3,3; 1 3,45; 1:3,6 a pri teplote prostredia 200 °C na dĺžiace pomery 1 1,5; 1:2; 1:2; 1:4.

Takto pripravené vzorky sme vyhodnocovali pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie a röntgenograficky.

Technika sledovania

Infračervené absorpčné spektrá sa získali na prístroji UR-10 za použitia NaCl hranola v oblasti 800—1100 cm⁻¹.

Na získanie absorpčných spektier vlákien sa použila suspenzná metóda, ktorá sa dosť často využíva na sledovanie práškovitých materiálov [11, 12]. Na vytvorenie suspenzie preparátov sa upotrebil parafínový olej. Preparáty sa pripravili rozstrihaním vlákien na malé častice o dĺžke asi 0,2 mm. Hrúbka vlákien sa pohybovala od 20 μ do 50 μ v závislosti od stupňa deformácie.

Rovnovážne stavy neorientovanej fólie sa pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie sledovali pri teplote 20—240 °C v špeciálnej tepelnej komôrke.

Tepelná komôrka pozostáva z dvoch hliníkových blokov odporove vyhrievaných. V hliníkových blokoch sú umiestené NaCl okienka a termočlánky kompenzačnej regulácie a merania teploty. Presnosť merania teploty v tepelnej komôrke je ± 1.5 °C.

Intenzitu infračervených absorpěných pásov sme merali zo vzťahu uvedeného v práci I. Sandemanna a A. Kellera [3]. Základ všetkých pásov I_0 v oblasti 800—1100 cm⁻¹ odpovedal bodu, v ktorom pomer intenzity pozadia k intenzite vzorky bol čo najmenší. Tento bod sa vo všetkých prípadoch nachádzal pri páse 935 cm⁻¹, t. j. v bode spektra, kde nie sú nijaké absorpčné pásy merateľnej intenzity. Ako prešla intenzita I, brala sa intenzita vrcholov daných pásov pri 835, 935, 965, 980, 1030 a 1080 cm⁻¹.

Vplyv nerovnakej hrúbky preparátov sme odstránili prepočítaním nameraných extinkcií uvedených pásov na extinkciu pása 1080 cm⁻¹. Extinkcia tohto pása závisí len od hrúbky vzorky a úplne sa riadi Lambert—Beerovým zákonom [13].

Röntgenové snímky sme pripravili na röntgene Mikrometa so žiarením CuK_{α} filtrovaným Ni-filtrom. Vzdialenosť preparát—film bola 70 mm. Doba expozície bola 35 minút na film Agfa-Laue.

Infračervené spektrometrické vyhodnotenie polykaproamidových fólií a vlákien

Podľa I. Sandemanna a A. Kellera [3] a A. Ziabického [5] je infračervené absorpčné spektrum polykaproamidu v rozsahu 800—1100 cm⁻¹ veľmi citlivé na zmeny v štruktúre. Uvedená oblast spektra je svojimi absorpčnými pásmi charakteristická pre obidve štruktúrne formy vystupujúce v polykaproamide, a to pre kryštalickú α -formu a nekryštalickú formu, označovanú podľa A. Ziabického [5] ako β -forma.

Nekryštalické oblasti môžu za určitých podmienok úpravy (dĺžením, tepelnou úpravou, napučiavacími prostriedkami) veľmi ľahko prechádzať na usporiadanie s trojroz-

mernou periodocitou. Absorpčné pásy 935, 965 a 1030 cm⁻¹ sa prisudzujú kryštalickým oblastiam, a to rovinným kmitaniam skupín CO—NH [3], kým absorpčný pás 990 cm⁻¹ je charakteristický pre mezomorfné štruktúrne formy [3, 5]. A. Ziabicki [5] udáva pre mezomorfnú formu pás 980 cm⁻¹, ktorý slabo vystupuje v roztavenom polymére, ale je intenzívny pri preparátoch obsahujúcich β -formu. Ako selektívne citlivý pás na prítomnosť α -formy uvádza tento autor pás 965 cm⁻¹, ktorý nevystupuje v tavenine a pri preparátoch obsahujúcich β -formu, avšak veľmi intenzívne sa prejavuje po tepelnom spracovaní, dĺžení a pôsobení napučiavacích prostriedkov.

Vo svojej práci sme sa zamerali na vyhodnotenie zmien extinkcie uvedených absorpčných pásov v závislosti od podmienok tepelnej úpravy pri fóliách a jednosmerne deformovaných vláknach za tepla a za studena.

Zmeny extinkcie pásov 835, 935 a 1030 cm⁻¹ polykaproamidových fólií v závislosti od teploty temperovania sú uvedené na obr. 1. Zmenu pomeru extinkcie pásov $E_{\mathfrak{ss0}}/E_{\mathfrak{ss0}}$ charakteristickú pre kryštalickú α -formu a nekryštalickú β -formu v závislosti od teploty znázorňuje obr. 2.



1,900 1,700 1,700 1,500 1,

Obr. 1. Vzájomný vzťah medzi extinkciou absorpčných pásov 835 (C), 935 (B), 1030 cm⁻¹ (A) a teplotou temperovania.

Obr. 2. Vzájomný vzťah medzi $E_{965}/E_{9:0}$ a teplotou temperovania.

Z obr. 1 je zrejmé, že temperovaním polykaproamidovej fólie na vzduchu a v dusíkovej atmosfére narastá extinkcia pásov 835, 935 a 1030 cm⁻¹. Relatívne najcitlivejším absorpčným pásom pre narastanie kryštalického podielu je pás 935 cm⁻¹, najmenej citlivým pásom je pás 835 cm⁻¹. Pomer extinkcie pásov E_{965}/E_{960} v závislosti od teploty nevykazuje prakticky nijaké zmeny do teploty 140 °C. Pomerne veľká zmena nastáva od teploty 140 °C.

V tab. 1 sú uvedené zmeny extinkcie pásov 835, 935 a 1030 cm⁻¹ v závislosti od doby temperovania vo vode 60, 80 a 100 °C teplej.

V tab. 1 vidíme, že najväčšie zmeny extinkcie sú v prvých fázach temperovania. Avšak ani po 300 minútovom temperovaní sa nám nepodarilo dosiahnuť rovnovážny stav. Ako sa dalo očakávať, relatívne najväčšie zmeny extinkcie sú pri teplote vody 100 °C. V tab. 2 sú zachytené zmeny extinkcie absorpčných pásov 965 a 980 cm⁻¹, ako aj pomer extinkcie E_{965}/E_{960} v závislosti od doby temperovania vo vode 60, 80 a 100 °C teplej.

Doba tem-	60 °C			80 °C			100 °C		
perovania (min.)	E_{835} .	E_{935}	<i>E</i> ₁₀₃₀	E ₈₃₅	E ₉₃₅	E 1020	E_{835}	E_{935}	E ₁₀₃₀
0	0.241	0.314	0,405	0,241	0,314	0,405	0.241	0.314	0,405
ĩ	0,297	0,464	0,531	0,368	0,665	0,664	0,390	0,715	0,726
3	0,296	0,528	0,547	0,448	0,628	0,695	0,395	0,778	0,717
5	0,340	0,548	0,562	0,404	0,640	0,660	0,406	0,780	0,768
10	0,345	0,525	0,575	0,418	0,621	0,650	0,385	0,791	0,740
30	0,395	0,530	0,585	0,364	0,661	0,701	0,437	0,853	0,710
150	0,368	0,600	0,627	0,354	0,678	0,855	0,417	0,883	0,734
300	0,398	0,661	0,725	0,387	0,697	0,846	0,433	0,926	0,760

Ta	bı	ıľ	k	a	1
	_	_		_	-

Vzájomné zmeny extinkcie E_{965}/E_{980} v závislosti od doby temperovania vo vode 60, 80 a 100 °C, uvedené v tab. 2, majú približne rovnaký priebeh ako charakteristické absorpčné pásy pre kryštalické oblasti.

Tabulka 2

Doba tem-	60 °C			80 °C			100 °C		
perovania (min.)	E_{965}	$E_{\mathfrak{9}\mathfrak{E}\mathfrak{0}}$	$\frac{E_{965}}{E_{960}}$	E_{965}	E ₉₈₀	$rac{E_{965}}{E_{980}}$	E_{965}	E_{980}	$\frac{E_{965}}{E_{9\acute{t}0}}$
0	_	0,818		·	0,818			0,818	-
1	0,677	0,743	0,912	0,755	0,708	1,067	0,868	0,636	1,366
3	0,663	0,685	0,968	0,821	0,707	1,162	0,852	0,635	1,342
5	0,658	0,710	0,927	0,775	0,658	1,178	0,848	0,655	1,295
10	0,697	0,719	0,970	0,790	0,692	1,142	0,848	0,622	1,363
30	0,728	0,717	1,015	0,823	0,706	1,166	1,012	0,696	1,454
150	0.696	0.712	0.978	0.818	0.592	1.382	1.010	0.631	1,601
300	0,774	0,687	1,127	0,854	0,649	1,347	1,019	0,695	1,466
				l	1	L	L		

Pre porovnanie vplyvu teploty temperovania na zmeny štruktúrnej modifikácie vykonali sme súčasne röntgenografické sledovanie. Na röntgenových snímkach uvedených na obr. 3—6, prislúchajúcich pôvodnej fólií temperovanej pri 120, 140 a 200 °C, zreteľnejšie zmeny modifikácie pozorujeme pri vzorke temperovanej pri 140 °C, čo je v súhlase so zmenami extinkcie E_{965}/E_{980} .

Uvedené zmeny extinkcie pri vzorkách temperovaných vo vode poukazujú na to, že premena modifikácie za prítomnosti napučiavacích činidiel prebieha oveľa rýchlejšie a pri nižších teplotách v porovnaní s temperovaním na vzduchu. Pre potvrdenie týchto výsledkov uvádzame na obr. 7 röntgenovú snímku fólie temperovanej 1 minútu v 60 °C teplej vode. Na snímke pozorujeme už vystupovanie charakteristických interferencií prislúchajúcich monoklinickej mriežke. Pri temperovaní fólie v 100 °C teplej vode už po niekoľkých sekundách pozorovať ostro vystupujúce difrakčné kruhy monoklinickej mriežky.



Obr. 3. Pôvodná polykaproamidová fólia.



Obr. 5. Polykaproamidová fólia temperovaná 300 minút pri 140 °C.





Obr. 4. Polykaproamidová fólia temperovaná 300 minút pri 120 °C.



Obr. 6. Polykaproamidová fólia temperovaná 300 minút pri 200 °C.

Obr. 7. Polykaproamidová fólia temperovaná 1 minútu v 60 °C teplej vode.



Obr. 8. Vzájomný vzťah medzi E_{1030} (----), E_{035} (-----) a dĺžiacim pomerom pre vlákna dĺžené za studena.



Obr. 9. Vzájomný vzťah medzi E_{960}/E_{980} a dĺžiacim pomerom pre vlákna dĺžené za studena.

Na obr. 9 je uvedený pomer E_{965}/E_{960} v závislosti od dĺžiaceho pomeru pre vlákna dĺžené za studena.

Dĺžiaci pomer	E_{935}	E_{1030}	E_{965}/E_{960}	
1 1,0	0.350	0,395	0,935	
1 1,5	0,730	0,625	1,165	
1 2,0	0.610	0,570	1,075	
1 3,0	0,715	0,645	1,075	
1 4,0	0,675	0,625	1,180	

Tabulka 3

V tab. 3 sú zmeny extinkcie absorpčných pásov 935 a 1030 cm⁻¹ a E_{965}/E_{980} v závislosti od dĺžiaceho pomeru pre polykaproamidové vlákna dĺžené za tepla.

Na obr. 8 a 9 a v tab. 3 pozorujeme, že zvýšená teplota pri deformácii už v prvých fázach dĺženia spôsobuje pomerne veľkú zmenu extinkcie pása 935 cm⁻¹. Zatiaľ čo pri vzorkách dĺžených za studena sa v ďalších dĺžiacich pomeroch prejavuje určitý vzostup extinkcie pásov 935 a 1030 cm⁻¹, pri vzorkách dĺžených za tepla nedochádza k podstatným zmenám extinkcie.

Na obr. 9 a v tab. 3 pozorujeme úplne iný priebeh zmien extinkcie E_{965}/E_{980} pri vláknach dĺžených za studena a za tepla, čo je spôsobené uplatnením sa tepelného pôsobenia a deformačnej sily na zmenu $\beta \rightarrow \alpha$ -formu. Rozdielne rýchlosti zmeny pôvodnej štruktúrnej modifikácie v závislosti od podmienok dĺženia nám potvrdilo aj röntgenografické sledovanie.

Na obr. 10—14 sú uvedené röntgenové snímky nedĺženého vlákna, vlákna dĺženého na dĺžiaci pomer 1 1,5 za studena a za tepla a vlákien dĺžených na konečné možné dĺžiace pomery za studena a za tepla.

Súčasné pôsobenie deformačnej sily a tepla sa zreteľne prejaví v štruktúrnych zmenách, čo napríklad môžeme úplne jasne pozorovať na röntgenogramoch vlákien dĺžených na dĺžiaci pomer l 1,5 za studena a v prostredí pri teplote 200 °C. Kým pri vlákne dĺženom za studena nepozorujeme podstatné zmeny v porovnaní s nedĺženým vláknom



Obr. 10. Nedĺžené polykaproamidové vlákno.



Obr. 12. Polykaproamidové vlákno dĺžené za tepla 1 1,5.



Obr. 11. Polykaproamidové vlákno dĺžené za studena 1 : 1,5.



Obr. 13. Polykaproamidové vlákno dĺžené za studena maximálne.



Obr. 14. Polykaproamidové vlákno dĺžené za tepla maximálne.

(okrem čiastočnej orientácie), pri vlákne dĺženom za tepla vystupujú ostré reflexné stopy, čo poukazuje na podstatnú zmenu pôvodnej štruktúry. Menej zreteľné rozdiely pozorovať na röntgenových snímkach pri vláknach s konečnými možnými dĺžiacimi pomermi.

V ďalšej časti budeme hovoriť o vzájomných zmenách extinkcie charakteristických absorpčných pásov v oblasti 800—1100 cm⁻¹ v závislosti od teploty 20—240 °C. Toto sledovanie sa urobilo v špeciálnej komôrke s možnosťou regulácie a udržiavania teploty s presnosťou $\pm 1,5$ °C.

Zamerali sme sa na sledovanie rovnovážnych stavov štruktúrnych foriem polykaproamidu v závislosti od teploty. Vyhodnocovali sme charakteristické absorpčné pásy 835, 935, 965, 980, 1030 cm⁻¹. Pre zistenie chovania polykaproamidu pri rôznych teplotách sme vykonali:

a) postupné vyhrievanie fólie až k teplote tavenia,

b) pomalé postupné ochladzovanie z taveniny,

c) opätovné vyhrievanie polyméru nad teplotu tavenia.

Pri tomto sledovaní sme ako východiskový preparát použili neorientovanú polykaproamidovú fóliu.

1.000



Obr. 15. Infražervené absorpčné spektrá rôzne upravených polykaproamidových vzori ϵ k. A — pôvodná fólia pri teplote 20 °C, B — roztavený polymér pri teplote 220 °C, C — z taveniny pomaly ochladený polymér na teplotu 20 °C.

Obr. 16. Vzájomný vzťah medzi extinkciou absorpčných pásov 835 (D), 935 (C), 980 (B), 1030 cm⁻¹ (A) a teplotou temperovania v tepelnej komôrke.

Na obr. 15 sú znázornené infračervené absorpčné spektrá pôvodnej fólie pri teplote 20 a 220 °C a fólie získanej pomalým postupným ochladzovaním z taveniny pri teplote 20 °C. V infražervenom absorpčnom spektre polykaproamidu pri teplote 220 °C zanikajú charakteristické absorpčné pásy 835, 935 a 965 cm⁻¹ odpovedajúce kryštalickým oblastiam. Zostáva však zachovaný absorpčný pás pri 990 cm⁻¹ a čiastočne zachovaný pás pri 1030 cm⁻¹. Treba poznamenať, že maximum absorpčného pása, charakteristické pre amorfné a mezomorfné formy polykaproamidu 980 cm⁻¹, posunie sa v roztavenom polymére k 990 cm⁻¹. Pri polymére získanom pomalým postupným ochladzovaním z taveniny na teplotu 20 °C získa sa absorpčné spektrum, v ktorom sa veľmi intenzívne prejavujú absorpčné pásy 835, 935, 965 a 1030 cm⁻¹. Naproti tomu intenzita absorpčného pása 980 cm⁻¹ sa podstatne znížila v porovnaní s pôvodnou fóliou.

Na obr. 16 sú uvedené zmeny extinkcie absorpčných pásov v závislosti od meniacej sa teploty. Pozorovať tu pokles extinkcie všetkých uvedených absorpčných pásov pri teplote 100 °C oproti pôvodnej teplote 20 °C. Absorpčný pás 835 cm⁻¹ zachováva si pri ďalšom zvyšovaní teploty rovnakú extinkciu až do teploty 200 °C, pri ktorej zaniká. Absorpčný pás 935 cm⁻¹ pri 100 °C má nižšiu extinkciu v porovnaní s extinkciou pri 20 °C, ktorá sa do 160 °C zachová približne rovnaká a od 160 °C pozorujeme čiastočné zvýšenie extinkcie až do teploty 200 °C, keď nastane prudký pokles extinkcie, a pri teplote tavenia úplne zaniká. Naproti tomu absorpčný pás 980 cm⁻¹ prejavuje postupne klesajúcu tendenciu extinkcie, avšak ako vidieť z grafu, nezaniká pri teplote tavenia.



Obr. 17. Vzájomný vzťah medzi extinkciou absorpčných pásov 835 (D), 935 (C), 965 (B), 1030 cm⁻¹ (A) a teplotou pri postupnom ochladzovaní taveniny polyméru.



Obr. 18. Vzájomný vzťah medzi extinkciou absorpčných pásov 835 (D), 935 (C), 965 (B), 1030 cm⁻¹ (A) a teplotou pre polymér získaný pomalým postupným ochladzovaním z taveniny a vyhrievaný na teplotu 240 °C.

Na obr. 17 uvádzame závislosť zmeny extinkcie charakteristických absorpčných pásov v oblasti 800—1100 cm⁻¹ od teploty pre polykaproamidovú fóliu získanú z taveniny pomalým postupným ochladzovaním. Pozorujeme tu narastanie extinkcie všetkých sledovaných absorpčných pásov.

Na obr. 18 je znázornená závislosť zmeny extinkcie charakteristických absorpčných pásov v oblasti 800–1100 cm⁻¹ od teploty pre polykaproamidovú fóliu získanú pomalým postupným ochladzovaním z taveniny a vyhrievanú až na teplotu 240 °C. Absorpčné pásy 835 a 965 cm⁻¹ zanikajú pri teplote nad 200 °C, absorpčný pás 935 cm⁻¹ zaniká nad teplotou 220 °C a absorpčný pás 1030 cm⁻¹ nezaniká ani pri teplote 240 °C.

Diskusia

Infračervené spektroskopické sledovanie spolu s röntgenografickým sledovaním prinieslo niekoľko poznatkov v oblasti štúdia molekulového usporiadania polykaproamidu. Fóliám a nedĺženým vláknam pripraveným z taveniny polykaproamidu normálnym spôsobom nemožno prisúdiť jedine mezomorfné molekulové usporiadanie, ako sa uvádza v literatúre [5, 7]. Doterajšie práce v tejto oblasti sa opierali prevažne o röntgenografické sledovania, ktoré nemohli podať dostatočný obraz o molekulovom usporiadaní izotropného polymérneho systému polykaproamidu. Naše sledovania, pri ktorých sme sa opierali o infračervenú absorpčnú spektroskopiu, poukazujú na to, že takéto vzorky sú tvorené čiastočne molekulovým usporiadaním s trojrozmernou periodicitou, mezomorfným a amorfným usporiadaním. Tento názor je podporovaný tým, že v prípade polykaproamidových fólií a vlákien sme vždy zistili vystupovať pás 935 cm⁻¹, ktorý je charakteristický pre kryštalickú časť polyméru. Naproti tomu absorpčný pás 965 cm⁻¹ prislúchajúci kryštalickej α -forme vystupuje len veľmi slabo, prípadne je úplne zastretý pomerne intenzívnym absorpčným pásom 980 cm⁻¹, ktorý. prináleží mezomorfnému, prípadne amorfnému usporiadaniu.

Pri temperovaní fólií na vzduchu sme pozorovali, že k zmenám pôvodného molekulového usporiadania začína dochádzať už pri teplote 100 °C, čo sa prejaví v narastaní intenzity absorpčných pásov 835, 935 a 1030 cm⁻¹. Naproti tomu absorpčné pásy 965 a 980 cm⁻¹ prislúchajúce kryštalickej α -forme a mezomorfnému usporiadaniu začínajú sa pozorovateľne meniť až pri teplote 140 °C. Tieto výsledky sú podporované aj röntgenografickým sledovaním, pri ktorom nie je možné do 140 °C zistiť zmeny v difrakčnom obraze. Predpokladáme preto, že kryštalický podiel vzrastá do 140 °C prevažne na úkor amorfných oblastí v polymére. Mezomorfné usporiadanie, ktoré je vyšším stupňom usporiadania v porovnaní s amorfným stavom, je termodynamicky stabilnejšie, a preto môžeme zaznamenať jeho zmenu až pri uvedenej teplote 140 °C. Pri temperovaní polykaproamidovej fólie od 100 °C do 140 °C sme súčasne pozorovali aj zmenu špecifickej váhy (1,1345—1,1417 g/cm³). Poukazuje to na to, že už do 140 °C dochádza k zmene molekulového usporiadania, ktoré má vyššiu hustotu stesnania.

Vzrast špecifickej váhy, ako to vidieť z infračervených absorpčných pásov charakteristických pre kryštalické časti, je spôsobený vzrastom podielu kryštalických častí v polymérnom systéme.

Pri sledovaní vzájomnej zmeny $\beta \rightarrow \alpha$ -formu vyhodnocovanú pomocou integrovaných absorpčných pásov 965 + 980 cm⁻¹ sme pozorovali, že ich celková plocha v priebehu tepelného spracovania mení len tvar, zatiaľ čo jej integrovaná hodnota zostáva rovnaká.

Zatiaľ čo pri temperovaní polykaproamidovej fólie na vzduchu sme zaznamenali zmeny molekulového usporiadania až pri teplotách okolo 100 °C, pri temperovaní vo vode dochádza k zmene molekulového usporiadania už pri omnoho nižších teplotách. Zmeny v molekulovom usporiadaní sa zaznamenali už pri teplote vody 60 °C a po jednominútovej temperácii. Rozdielny vplyv temperovania na vzduchu a vo vode sa vysvetľuje tým, že molekuly vody svojím účinkom zoslabujú medzimolekulové väzby, v dôsledku čoho sa dosiahne dostatočná pohyblivosť segmentov reťazcových molekúl, a tým sa vytvoria vhodné podmienky pre tvorbu termodynamicky stabilnejšieho molekulového usporiadania pri značne nižšej teplote než na vzduchu. Zvyšovaním teploty vody pri temperovaní polykaproamidu zväčšuje sa kinetika molekulových zmien. Napríklad temperovaním v teplej vode pri 100 °C dochádza k podstatným zmenám v štruktúre už po niekoľkých sekundách. V každom prípade temperovania vo vode sme najväčšie zmeny zaznamenali v prvých fázach temperovania (do 5 minút), avšak ani po 300 minútovom temperovaní sa nám nepodarilo dosiahnuť rovnovážny stav. Rýchlu premenu v prvých fázach temperovania si môžeme vysvetliť tým, že najskôr dochádza k premene amorfných oblastí, ktoré sú termodynamicky najmenej stabilné, a postupne sa tento vplyv prenáša na dokonalejšie usporiadanie.

Podobne ako temperovanie aj deformačná sila spôsobuje zmenu v štruktúre polykaproamidu. Po prekonaní prvej elastickej deformačnej oblasti (dĺžiaci pomer nad 1,5) sme zaznamenali zmenu v absorpčných pásoch v oblasti 800—1100 cm⁻¹. Pri vláknach dĺžených za studena dochádza k postupnému narastaniu extinkcie pásov 935 a 1030 cm⁻¹ a pri dĺžiacom pomere 1 3,5 dochádza do oblasti rovnovážneho stavu. Podobná zmena sa zaznamenala i pri vzájomnej premene $\beta \rightarrow \alpha$ -formu.

Podstatne odlišný proces nastáva pri súčasnom uplatnení tepelného pôsobenia a deformačnej sily, kde k väčším zmenáni dôjde už pri prvých deformačných stupňoch. Tento rozdiel si môžeme vysvetliť tým, že vyššia teplota prostredia pri deformácii spôsobuje podstatné zvýšenie pohyblivosti segmentov makromolekúl, čím sa zvýši kinetika premeny pri deformovaní.

Pri sledovaní extinkcií absorpčných pásov v oblasti 800—1100 cm⁻¹ pri rôznych teplotách v tepelnej komôrke sme získali výsledky, ktoré poukazujú na to, že každej teplote odpovedá určitý rovnovážny stav usporiadania. Porovnaním extinkcií pásov 835, 935, 965 a 1030 cm⁻¹ pri teplote 20—100 °C sme pri teplote 100 °C zaznamenali pokles ich extinkcie. Zatiaľ čo pri páse 835 cm⁻¹ sa pri ďalších teplotách nezaznamenali nijaké zmeny v extinkcii, pri pásoch 935 a 1030 cm⁻¹ sa pozorovalo slabé zvýšenie extinkcií až pri teplote okolo 200 °C. Pokles extinkcie do 100 °C oproti pôvodnému stavu pri 20 °C si môžeme vysvetliť tak, že dodaná tepelná energia spôsobila čiastočné zoslabenie medzimolekulových síl, v dôsledku čoho sa zvyšuje pohyblivosť reťazcových segmentov. Pri ďalšom zvyšovaní teploty dodávaná tepelná energia vytvára podmienky pre uplatňovanie silových polí segmentov molekúl, ktoré môžu zaujať výhodnejšiu vzájomnú polohu, čo sa nakoniec prejaví stúpaním extinkcie. V každom prípade sme však nedosiahli hodnoty východiskových extinkcií. Pri teplote nad 200 °C dochádza k podstatnému prerušovaniu medzimolekulových síl, ktoré pozorujeme v prudkom poklese extinkcií charakteristických absorpčných pásov. Tieto názory potvrdzujú aj výsledky získané pri fóliách s vysokým stupňom kryštality.

Postupným pomalým ochladzovaním polykaproamidu z taveniny dochádza k narastaniu extinkcií pásov 835, 935, 965, 1030 cm⁻¹ a pri 20 °C sa získajú absorpčné spektrá, ktoré sú charakteristické pre vysokokryštalický polykaproamid. Tento proces pomalého ochladzovania sa podstatne líši od rýchleho ochladzovania, pretože sa umožňuje segmentom molekúl zaujať termodynamicky najvýhodnejšie usporiadanie. Naproti tomu pri rýchlom ochladzovaní taveniny sa do značnej miery zafixováva usporiadanie blízke teplote tavenia.

Súhrn

Sledovali sa štruktúrne zmeny polykaproamidu pri temperovaní a jednosmernej deformácii. Vyhodnocovanie sa urobilo na základe infračervenej absorpčnej spektroskopie v oblasti 800—1100 cm⁻¹ a röntgenograficky. Podľa získaných výsledkov nemôžeme polykaproamidovým izotropným fóliám a vláknam získaným normálnym spôsobom z taveniny pripísať jedine mezomorfné usporiadanie, pretože pri všetkých skúmaných vzorkách sme pozorovali vystupovať absorpčný pás 935 cm⁻¹ charakteristický pre kryštalické časti.

Temperovaním na vzduchu dochádza k štruktúrnym zmenám už pri teplote 100 °C. V prípade absorpčného pása 980 cm⁻¹ sa prejavila podstatná zmena až pri teplote 140 °C, čo odpovedá prechodu $\beta \rightarrow \alpha$ -formu. Toto sa potvrdilo aj röntgenograficky. Pri temperovaní vo vode dochádza k štruktúrnym zmenám pri teplote podstatne nižšej ako 100 °C v dôsledku účinku molekúl vody na sekundárne väzby. Podobne ako temperovaním môžeme štruktúrne zmeny spôsobiť aj jednosmernou deformáciou, ak veľkosť deformačnej sily prekročí oblasť prvej periódy elasticity. Rýchlosť premeny pôvodného štruktúrneho stavu sa podstatne urýchli súčasným pôsobením tepla a deformačnej sily.

Pri sledovaní štruktúrnych zmien pri rôznych teplotách v tepelnej komôrke sa zistilo, že každej teplote odpovedá určitý rovnovážny stav pomeru fáz.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕФОРМАЦИИ В ОДНОМ НАПРАВЛЕНИИ НА НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА, ИССЛЕДОВАННЫЕ ИНФРАКРАСНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

М. ЯМБРИХ, И. ДИАЧИК

Исследовательский институт химических волокон во Свите

Выводы

В этой работе обсуждаются структурные изменения поликапроамида при темперировании и деформации в одном направлении. Оценку результатов мы провели на

основании инфракрасной абсорбционной спектроскопии в области 800—1100 см⁻¹ и рентгенографически. На основании приобретенных результатов нельзя приписать поликапроамидовым изотропным фольгам и волокнам приобретенным нормальным способом из расплава только мезоморфное распределение, потому что у всех нами испытуемых проб мы наблюдали появление абсорбционной полосы 935 см⁻¹, характеристической для кристаллической части.

Темперированием на воздухе настанут структурные изменения уже при температуре 100° У абсорбционной полосы 980 см⁻¹ показалось существенное изменение только при температуре 140°, что отвечает переходу $\beta \rightarrow \alpha$ форму, что было подтверждено тоже рентгенографически. При темперировании в воде настанут структурные изменения при температуре ниже 100° следствием действия молекул воды на секундарные связи. Подобно, как темперированием, можно вызвать структурные изменения тоже деформацией в одном направлении, если величина деформационной силы перевышает область первого периода эластичности. Скорость изменения первоначального структурные изменения соголния существенно ускорится совместным действием температуры и деформационной силы.

При наблюдении структурных изменений при разных температурах в тепловой камере было обнаружено, что каждой температуре отвечает определенное равновесное состояние соотношения фаз.

Поступило в редакцию 16. 5. 1960 г.

DER EINFLUSS VON WÄRME SOWIE AUCH EINER EINSEITIG GERICHTETEN DEFORMATION AUF EINIGE STRUKTURÄNDE-RUNGEN VON POLYCAPROAMID BEOBACHTET MIT HILFE DER IR-ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

M. JAMBRICH, I. DIAČIK

Forschungsinstitut für Chemiefasern in Svit

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit behandelten die Autoren Strukturänderungen von Polycaproamid bei einer Wärmebehandlung und einer einseitig gerichteten Deformation. Die Auswertung wurde auf der Grundlage der Infrarotabsorptionsspektroskopie im Bereich von 800—1100 cm⁻¹ und auch röntgenographisch durchgeführt. Auf der Basis der erzielten Ergebnisse kann man den isotropen Polycaproamidfolien und den auf normale Weise aus der Schmelze erhaltenen Fasern nicht allein eine mesomorphe Anordnung zuschreiben, weil bei allen von den Autoren untersuchten Proben die Entstehung des für kristallinische Teile charakteristischen Absorptionsbands 935 cm⁻¹ beobachtet wurde.

Bei Wärmebehandlung an der Luft kommt es bereits bei einer Temperatur von 100 °C u Strukturänderungen. Beim Absorptionsband 980 cm⁻¹ kam eine wesentliche Veränderung erst bei einer Temperatur von 140 °C zum Ausdruck, was dem Übergang der β - in die α -Form entspricht und was auch röntgenographisch bestätigt werden konnte. Bei einer Wärmebehandlung im Wasser kommt es bei einer Temperatur, die wesentlich niedriger liegt als 100 °C zu Strukturänderungen, u. zw. infolge der Wirkung des Wassermoleküls auf die sekundäre Bindung. Ähnlich wie durch eine Wärmebehandlung kann man Strukturänderungen auch durch eine einseitig gerichtete Deformation bewirken, sobald die Grösse der deformierenden Kraft das Gebiet der ersten Elastizitätsperiode überschreitet. Die Geschwindigkeit der Veränderung des ursprünglichen Strukturzustandes wird wesentlich durch die gleichzeitige Einwirkung von Wärme und Deformationskraft beschleunigt. Bei der Untersuchung der Strukturveränderungen bei verschiedenen Temperaturen in der Wärmekammer wurde festgestellt, dass jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtszustand des Phasenverhältnisses entspricht.

In die Redaktion eingelangt den 16. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Jambrich M., Hurt V., Chem. zvesti 12, 401 (1958). — 2. Kordes E., Günther F., Büchs L., Göltner W., Kolloid-Z. 119, 23 (1950). — 3. Sandemann I., Keller A., J. Polymer Sci. 19, 401 (1956). — 4. Michajlov N. V., Klesman, Kolloid. ž. 16, 191 (1954). — 5. Ziabicki A., Kolloid-Z. 167, 132 (1959). — 6. Dechant J., Faserforsch. Textiltechn. 6, 422 (1955). — 7. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren III, Berlin 1955. — 8. Hurt V., Jambrich M., Chem. zvesti 12, 8 (1958). — 9. Bril R., Mark H., Z. Elektrochem. 66, 202 (1951). — 10. Broser W., Goldsten K., Krüger H. E., Kolloid-Z. 106, 187 (1944).

Wiberley S. E., Syraque J. W., Cambell Y. E., Anal. Chem. 29, 210 (1957).
Pirlot G., Bull. soc. chim. Belg. 59, 327 (1950).
Tolček B. Z., Nikitin V. N., Ž. techn. fiz. 27, 1836 (1957).

Do redakcie došlo 16. 5. 1960

Adresa autorov:

Inž. Martin Jambrich, inž. Ivan Diačik, Výskumný ústav chemických vlákien, Svít, okres Poprad.