

PRÍSPEVOK K SLEDOVANIU NIEKTORÝCH TEXTÚRNYCH A ŠTRUKTÚRNYCH ZMIEN SILONOVÝCH VLÁKIEN (I)

M. JAMBRICH, V. HURT

Výskumný ústav umelých vlákien vo Svite

V poslednej dobe sa vedecký výskum stále viac zaoberá štruktúrou vláknotvorných polymérov, pretože poznanie vzťahov medzi štruktúrou vláknotvorného polyméru a jeho mechanickými vlastnosťami by nám umožnilo vyrobiť vlákna podľa nášho prania. Dosiaľ nemáme kvantitatívne matematické teórie štruktúry polyméru a jeho vlastností. Poznáme však rad všeobecných vzťahov medzi štruktúrou a vlastnosťami, ktoré sa získali rozličnými fyzikálno-chemickými metódami. Uplatnili sa už v mnohých prípadoch, v ktorých umožnili pripraviť vysokomolekulové látky s dokonalejšími vopred očakávanými vlastnosťami.

Poznanie štruktúrnych zákonitostí polyamidových vlákien je veľmi dôležité, pretože majú široké uplatnenie ako textilná surovina a technický materiál. U nás sa dosiaľ venovalo málo pozornosti otázke polymérnej textúry nášho polyamidového vlákna (na báze ε -kaprolaktámu) silonu, ktorý má svoju rýdzo špecifickú technológiu.

Týmito jednotlivými štúdiami sa pokúsime prispieť k objasneniu niektorých črt polymérnej textúry a štruktúrnych zmien silonových vlákien.

Vplyvom tepelnej úpravy polyamidov 66 a 610 na ich kryštalinitu a dokonalosť kryštálovej mriežky sa zaoberal S. C. Fuller a spolupracovníci [1]. Údaje o štruktúrnych zmenách polyamidu 6 (kaprónu) podali N. V. Michajlov a Klesman [2]. Štruktúrne stavy polyamidu 6 (perlonu) sledoval J. Dechant [3]. Chovanie polyamidu 66 a polyamidu 6 (perlonu) za zvýšenej teploty pozoroval R. Brill [4], ktorý stanovil i rozmery elementárnej bunky polyamidu 6 (perlonu). Polykaproamidové reťazce vytvárajú za normálnych podmienok stabilné monoklinické usporiadanie.

Podrobný štruktúrny rozbor polyamidu 6 (perlonu) vykonal D. R. Holmes a spolupracovníci [5] s úmyslom objasniť rozdielny bod topenia polyamidu 6 a polyamidu 66. Zistili, že pri polyamide 6, podobne ako pri polyamidoch 66 a 610 [6], polykaproamidové reťazce vykazujú za tých istých podmienok dvojaké molekulové usporiadanie v kryštálových oblastiach, ktoré nazvali α -formou a β -formou.

Ak ochladíme polyamid z taveniny dosť rýchlo, môžeme pri nedĺžených izotropných vláknach získať jediný difrakčný kruh [7], ktorý je uložený v difúzných stopách normálnych polyamidových difrakčných kruhov. H. A. Stuart [8] predpokladá pri tomto prechodnom stave smekticko-hexagonálne usporiadanie podľa vyskytujúceho sa jediného difrakčného kruhu, pretože ~~okrem~~:

neho sa neprejavujú ďalšie pozorovateľné zmeny v difrakčných obrazoch, ktoré poskytujú obvyklé polyamidové vlákna.

Najprv pristúpime k sledovaniu štruktúrnych premien silonových vlákien, lebo ich osvetlenie má nielen teoretický význam, ale aj značnú praktickú dôležitosť. Preskúmanie vonkajších podmienok, do akej miery ovplyvňujú snahu lineárnych makromolekúl priblížiť sa čo najviac termodynamickému rovnovážnemu stavu, má veľký význam pre modifikovanie vlastností silonových vlákien, pretože vhodne vedenými úpravami môžeme dosiahnuť zlepšenie ich úžitkových vlastností.

Experimentálna časť

Na sledovanie sme použili silonovú fóliu, nedĺženú silonovú striž spod hubice a kontinuitne dĺženú, nedĺžený silonový vlasec a diskontinuitne dĺžený silonový hodváb.

Skutočnosť, či molekulový systém bude stabilný alebo nestabilný, závisí od vonkajších podmienok a od možných procesov, ktorými môže prejsť v stabilnejšiu konfiguráciu. Chovanie lineárnych reťazcových molekúl bude predovšetkým ovplyvňované tepelným pôsobením a vonkajšou jednosmernou deformáciou (dĺžením). Na úpravu vzoriek sme teda použili obidva zmienené spôsoby.

1. Úprava vzoriek temperovaním bola uskutočnená:

- a) vo vode pri 100 °C, pričom zmena bola funkciou doby temperovania,
- b) na vzduchu pri teplotách 100—145—180 °C za konštantnej doby (180) min.

2. Silonová striž sa dĺžila kontinuitne až po oblasť bežnej technologickej deformácie pri teplote asi 60 °C. Silonový hodváb sa dĺžil diskontinuitne na dĺžiacom a súkacom perlonovom stroji.

Zmeny kryštálovej štruktúry silonových vlákien budeme sledovať pomocou röntgenovej difrakcie. Na snímkovanie sme použili film Agfa-Laue a žiarenie vysielané Cu-anódou röntgenovej trubice, filtrované niklovým filtrom.

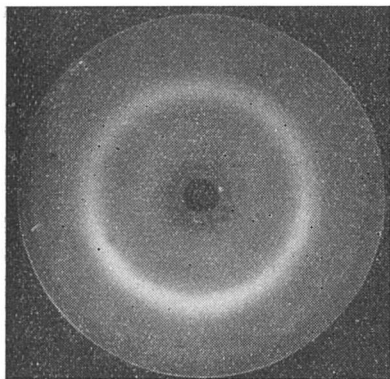
Najprv sa budeme zaoberať štruktúrnymi zmenami za použitia teploty vo vode a na vzduchu.

Pri každom druhu teploty zvyšuje sa množstvo energie v jednotlivých reťazcových segmentoch, ktoré pri vysokomolekulových látkach predstavujú samostatné kinetické jednotky. Vyššia koncentrácia energie spôsobí zoslabenie van der Waalsových síl i vodíkových mostíkov, čím sa zvýši rozsah rotácie reťazcových segmentov. Ich zvýšená pohyblivosť im umožní dosiahnuť také kryštalické usporiadanie, pri ktorom vydávajú minimum svojej potenciálnej energie do príťažlivých a odpudivých polí svojich susedných molekúl. Toto je splnené pri monoklinickom usporiadaní segmentov reťazcových molekúl na báze kaprolaktámu, medzi ktoré patrí i naše silonové vlákno.

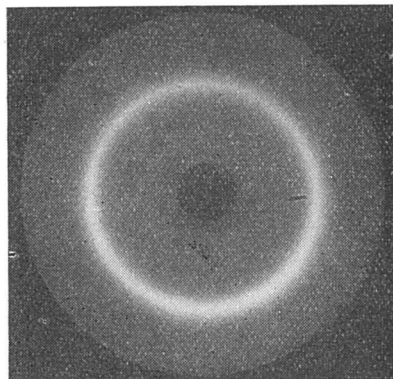
Monotropná premena hexagonálnej kryštálovej mriežky na monoklinickú kryštálovú mriežku nielen závisí od rozličného spôsobu teploty, ale je aj funkciou pôvodného štruktúrneho stavu skúmaných vzoriek. Treba pripomenúť, že ťažko rozhodnúť, či pri monotropnej premene ide o stabilnú hexagonálnu mriežku alebo len o smekticko-hexagonálny stav. Podľa výskytu jediného difrakčného kruhu pôjde pravdepodobne o nižší stav usporiadania — smekticko-hexagonálny, v ktorom vytvorené vodíkové mostíky zaujímajú ľubovoľnú polohu vzhľadom na trojrozmernú periodicitu [8].

Na obr. 1—3 sú znázornené počiatočné štruktúrne stavy silonovej fólie, nedĺženého

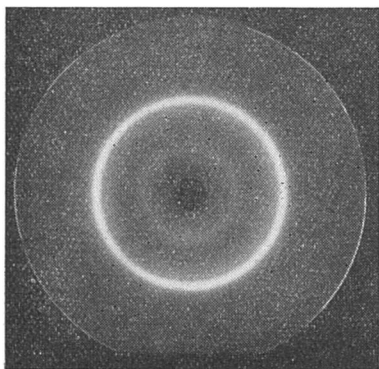
silonového vlasca a silonovej striže, získané priamo spod hubice, skôr než sa podrobili dodatočnej temperácii. Obr. 4—7 znázorňuje postupnú premenu smekticko-hexagonálneho stavu pri silonovej striži spod hubice na monoklinickú kryštálovú mriežku, ktorá je funkciou času.



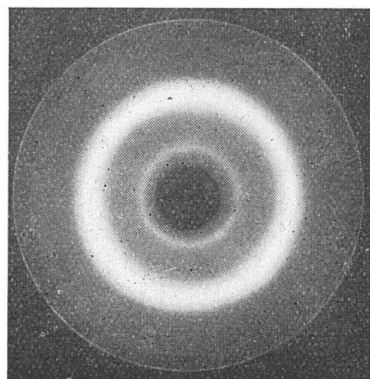
Obr. 1. Silonová fólia.



Obr. 2. Silonový vlasec.



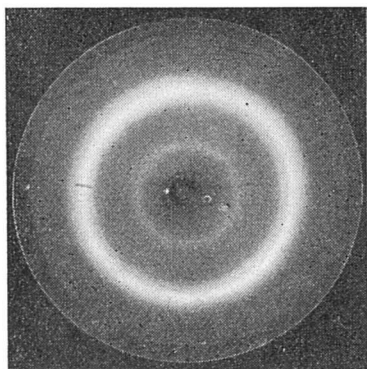
Obr. 3. Silonová striž spod hubice.



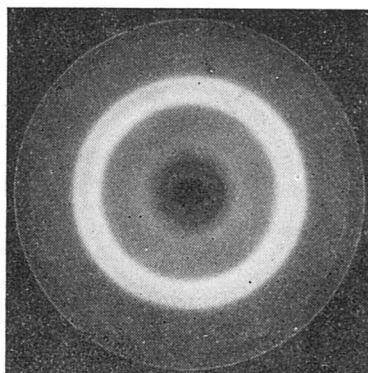
Obr. 4. Silonová striž spod hubice temperovaná 30 minút.

Na obr. 4 vidíme štruktúrny stav po 30 min. temperácii vo vode pri 100 °C. Na snímke sa už začínajú objavovať obvyklé monoklinické difrakčné kruhy, ktoré sú však ešte značne neostre, pretože len malá časť reťazcových segmentov dosiahla stabilné priestorové monoklinické usporiadanie. Po 60 min. temperovania (obr. 5) stále ešte prevláda pôvodný stav usporiadania za súčasného zaostrenia monoklinických difrakčných kruhov. Obr. 6 predstavuje stav po 135 min. temperácii, keď už zreteľne prevláda monoklinické usporiadanie, zatiaľ čo pôvodný stav usporiadania pozvoľna mizne. Po 240 min. temperácii je premena hexagonálno-smektického stavu ukončená a na snímke máme len dva normálne monoklinické difrakčné kruhy (obr. 7).

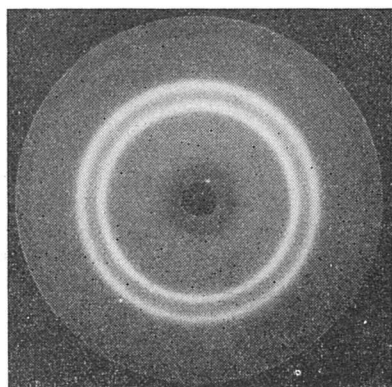
Podobnú postupnosť štruktúrnych premien nezachytíme pri silonovej fólii a silonovom vlasci, ak temperujeme vo vriacej vode. Pri silonovej fólii nastala úplná premena pôvodného štruktúrneho stavu už po 3 min. temperovaní, zatiaľ čo zreteľné monoklinické difrakčné kruhy sme pri silonovom vlasci získali až po 30 min. temperácii.



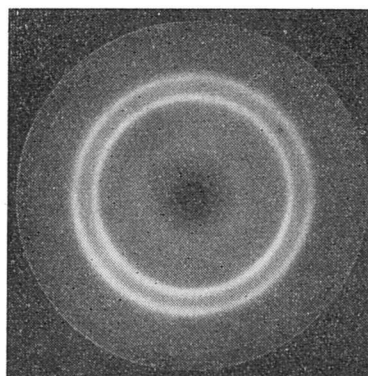
Obr. 5. Silonová striž spod hubice temperovaná 60 minút.



Obr. 6. Silonová striž spod hubice temperovaná 135 minút.



Obr. 7. Silonová striž spod hubice temperovaná 240 minút.



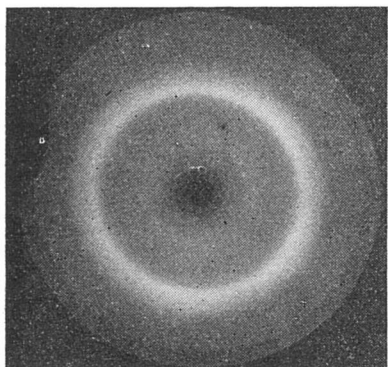
Obr. 8. Silonová fólia temperovaná 3 minúty vo vode pri 100 °C.

Odlišné chovanie rozdielnych silonových materiálov si môžeme vysvetliť ich odlišnými počiatočnými štruktúrnymi stavmi.

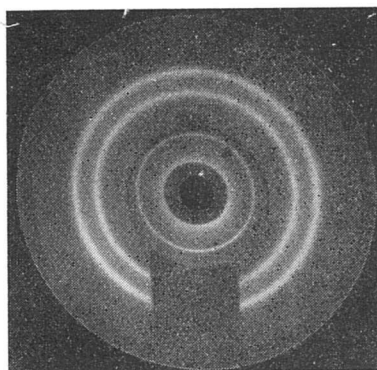
Je zrejmé, že rýchlosť premeny bude tým väčšia, čím menej dokonalé bude pôvodné smecticko-hexagonálne usporiadanie. Na obr. 1—3 vidieť, že najdokonalejšie smecticko-hexagonálne usporiadanie vykazuje silonová striž spod hubice, zatiaľ čo pri silonovej fólii je tento stav najmenej výrazný. V dôsledku toho je i premena smecticko-hexagonálneho usporiadania na monoklinickú mriežku obťažnejšia pri silonovej striži než pri silonovej fólii. Štruktúrny stav silonového vlasca je niekde medzi obidvoma týmito stavmi.

Pôvodný štruktúrny stav silonovej fólie nám predstavuje akýsi prechodný stav bez vyslovene hexagonálneho usporiadania reťazcových segmentov, takže väzby vodíkových mostíkov sa nemôžu uplatniť v tej miere ako pri hexagonálnom usporiadaní. Na roztrhnutie vodíkových väzieb potrebujeme väčšie množstvo tepelnej energie, takže pri silonovej striži spod hubice musíme použiť omnoho dlhšiu dobu temperácie, aby sme uvoľnili reťazcové segmenty z hexagonálnej mriežky a tým umožnili ich prechod k najpriaznivejšiemu usporiadaniu z hľadiska termodynamického.

Podobne rozdielny spôsob temperácie má nerovnaký vplyv na štruktúrne premeny. Temperácia vo vode pri 100 °C má omnoho priaznivejší účinok na rýchlosť premeny než temperácia na vzduchu pri tej istej teplote. Zatiaľ čo temperácia vo vode vedie pri silonovej fólii k rýchlejšiemu premeniu pôvodného štruktúrneho stavu na monoklinickú mriežku, tepelné pôsobenie na vzduchu pomerne málo ovplyvní počiatočný stav i po 180 min. temperácii. Pre porovnanie uvádzame na obr. 8 silonovú fóliu po 3 min. temperácii vo vode a na obr. 9 silonovú fóliu temperovanú pri 100 °C na vzduchu (180 min.).



Obr. 9. Silonová fólia temperovaná na vzduchu 180 minút pri 100 °C.



Obr. 10. Silonová fólia temperovaná na vzduchu 180 minút pri 180 °C.

Podobný štruktúrny obraz ako na obr. 8 získame pri silonovej fólii až pri 145 °C, zatiaľ čo temperácia pri 180 °C (obr. 10) poskytuje ostrejšie monoklinické difrakčné kruhy, ktoré nedostaneme ani po dlhodobej temperácii vo vode.

Ak temperujeme silonový vlasec 120 minút pri 180 °C, získame približne rovnaký štruktúrny stav ako na obr. 6. Podobne aj ostatné vzorky vyžadujú omnoho dlhšiu dobu temperácie na vzduchu, aby sme ich počiatočný štruktúrny stav premenili na monoklinickú mriežku.

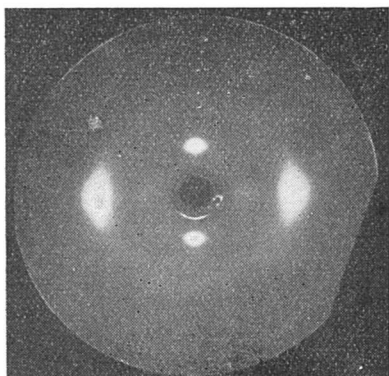
Priaznivejší vplyv temperácie vo vriacej vode v porovnaní s temperáciou na vzduchu si môžeme vysvetliť dvojakým vplyvom molekúl vody na polyamidovú štruktúru. V prvom prípade elektrický dipól molekúl vody zoslabí polárne väzby vodíkových mostíkov, zatiaľ čo v druhom prípade sa uplatní aj ich stérický vplyv súčasne s účinkom odpudivých elektrických síl, ktoré sa vytvoria z elektrických dipólov molekúl vody obaľujúcich vodíkové mostíky. Tým dochádza k väčšiemu vzájomnému oddialeniu reťazcov od seba, čím sa zmenší účinok van der Waalsových síl. Obe dva vplyvy prepožičajú segmentom makromolekúl väčšiu možnosť rotácie a ich zvýšená pohyblivosť im umožní vzájomný posun na dosiahnutie najpriaznivejšieho termodynamického stavu.

Pri omnoho vyšších teplotách než $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ účinok vysokej teploty prevýši vplyv napučiania (v našom prípade molekuly vody) a umožní nielen voľný posun reťazcových molekúl, ale môže priaznivo ovplyvniť samo usporiadanie v kryštálových oblastiach.

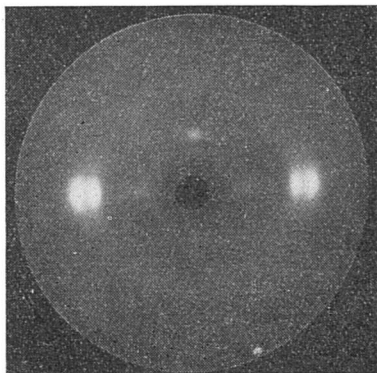
Dokonalejšie mriežkové usporiadanie a veľkosť kryštalitov môžeme kvalitatívne posúdiť zo samého pomeru intenzít černania (020) + (220) a (200) difrakčných kruhov. Spočiatku môže kryštalizácia prebiehať rýchlejšie v kryštálovom smere (100) [9] v dôsledku tvorenia vodíkových mostíkov, čo sa prejaví zvýšenou intenzitou černania (200) difrakčného kruhu oproti (020) a (220) difrakčnému kruhu. Zväčšovanie veľkosti kryštalitov pri teplote prejaví sa potom i v ostatných smeroch, čím aj ostatné interferencie, medzi nimi (020) a (220), budú mať vyššiu intenzitu černania. Vzorky temperované pri $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ na vzduchu majú pomer intenzít černania (020) + (220) a (200) difrakčných kruhov vždy vyšší než vzorky temperované vo vode pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. To by poukazovalo na vyššiu a dokonalejšiu kryštalinitu vzoriek.

Ďalej sa budeme zaoberať vplyvom jednosmernej deformácie na premenu pôvodného štruktúrneho stavu.

Nedĺžené izotropné silonové vlákno má pri normálnom spôsobe výroby smekticko-hexagonálne usporiadanie, ktoré podobne ako pri použití temperácie môžeme jednosmernou deformáciou (dĺžením) previesť na najstabilnejšie monoklinické mriežkové usporiadanie. V uvedenom prípade je monoklinické usporiadanie charakterizované dvoma reflexnými stopami na rovníku.



Obr. 11. Silonová striž 1 : 3.



Obr. 12. Silonový hodváb 1 : 3.

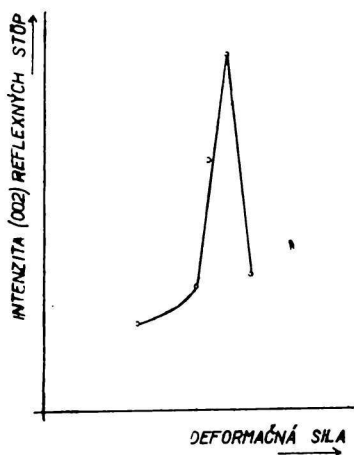
Odlíšne vedený spôsob deformácie má aj nerovnaký vplyv na zmenu počiatočného stavu. Na obr. 11 je znázornený štruktúrny stav silonovej striže vydĺženej na pomer 1 : 3 kontinuítym spôsobom a na obr. 12 je štruktúrny stav silonového hodvábu s rovnakým pretahovacím pomerom, avšak vydĺžený diskontinuitne.

Ako vidieť, kontinuítym spôsob dĺženia menej napomáha premenu pôvodného štruktúrneho stavu než diskontinuitný spôsob deformácie. Pri kontinuítym spôsobe dĺženia môžeme pozorovať, že smekticko-hexagonálny stav sa ešte celkom nepremenil na monoklinickú mriežku. Premena pôvodného štruktúrneho stavu nastane až temperovaním pri vypieraní monoméru. Okrem toho vysoká intenzita černania diatropických (002) reflexných stôp poukazuje na prítomnosť značného množstva nestabilnej mriežkovej β -formy.

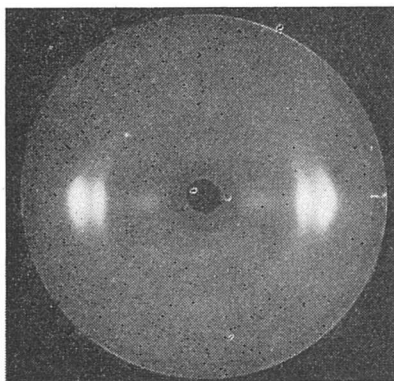
Diskontinuitný spôsob dĺženia naproti tomu vedie k úplnej premene smekticko-hexagonálneho stavu na monoklinickú mriežku. Podobne množstvo nestabilnej mriežkovej β -formy je značne menšie v porovnaní so vzorkou, ktorá bola vydĺžená kontinuítne.

Rozdielne štruktúrne stavy, ktoré sú výsledkom diskontinuitného a kontinuítneho dĺženia, môžu nerovnako ovplyvniť kvalitu konečných výrobkov v dôsledku dodatočných úprav. V tom by mohli spočívať i rozdielne vlastnosti vlákien, ak deformáciu uskutočňujeme kontinuítne alebo diskontinuitne.

Pri kontinuítnej deformácii môžeme pozorovať aj zmenu intenzity černania diatropickej (002) reflexnej stopy, ktorá do určitého stupňa dĺženia vzrastá a potom sa opäť znižuje. Vzťah medzi intenzitami černania diatropických (002) reflexných stôp a stupňom dĺženia je uvedený na obr. 13.



Obr. 13. Zmena intenzity (002) reflexných stôp so stupňom dĺženia.



Obr. 14. Silonový hodváb 1 : 3 pranyý.

S ohľadom na diatropické roviny môžu byť zmeny intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp spôsobené jednak vplyvom dĺženia, jednak novým molekulovým usporiadaním, ktoré D. R. Holmes a spolupracovníci [5] nazývajú β -formou. Pri tomto novom molekulovom usporiadaní ide o diatropické reflexné roviny so skupinami CO, ktoré v dôsledku väčšej elektrónovej hustoty budú mať i vyššiu reflexnú schopnosť.

Aj β -forma je útvarom nestabilným a dá sa sčasti premeniť temperovaním, prípadne i dĺžením na stabilnú monoklinickú mriežku, ktorú nazývame α -formou.

Na obr. 14 je znázornený silonový hodváb vydĺžený na pomer 1 : 3, avšak dodatočne pranyý (temperovaný) pri 85 °C po dobu 2 hodín. Ak porovnáme štruktúrny stav praného silonového hodvábu s obr. 12, ktorý predstavuje neupravený silonový hodváb, vidíme, že takmer úplne zmizla diatropická (002) reflexná stopa, čo by bolo v súlade s výsledkami D. R. Holmes a jeho spolupracovníkov [5].

Súhrn

Opisujú sa štruktúrne premeny silonových vlákien za použitia teploty vo vode a na vzduchu a pôsobením jednosmernej deformácie, ktorú sme uskutočňovali kontinuítne a diskontinuitne spôsobom. Silonové vlákna, podobne

ako iné polyméry, sú polymorfné. Počiatočná smekticko-hexagonálna štruktúra sa temperáciou a dĺžením premení na monoklinickú mriežku, ktorá môže byť dvojakého druhu:

- a) stabilná α -forma, pri ktorej sú vyviazané všetky vodíkové mostíky,
- b) nestabilná β -forma, ktorá má nedokonale vyviazané vodíkové mostíky.

Za rôznych podmienok môže silonové vlákno predstavovať zmes troch uvedených štruktúr. Rozličné druhy temperácie a do určitej miery i deformácie napomáhajú vytvorenie stabilnej mriežkovej α -formy, ktorá predstavuje rovnovážny termodynamický stav.

Uvádza sa vzťah zmien intenzít černania diatropických (002) reflexných stôp so stupňom dĺženia, ktorý súvisí s orientačným procesom.

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

М. ЯМБРИХ, В. ГУРТ

Исследовательский институт искусственных волокон Свит

Выводы

В этой части обсуждены структурные изменения силовых волокон применением температуры в воде и на воздухе действием односторонней деформации, которая была проведена непрерывным и прерывным способом. Силовые волокна, подобно как и другие полимеры являются полиморфными. Начальная смектически-гексагональная структура температурой и вытягиванием изменяется на моноклиническую решетку, которая может быть двояго рода:

- а) стабильная α -форма, у которой соединены все водородные связи,
- б) нестабильная β -форма, у которой непольно соединены водородные связи.

При разных условиях может силовое волокно представлять смесь трех приведенных структур. Разная температура и до определенной степени деформация способствуют возникновению стабильной решетки α -формы, которая представляет равновесное термодинамическое состояние.

Приведено отношение измерений интенсивностей почернения диатропических (002) рефлексных следов с степенью вытяжки, которая находится в связи с процессом ориентации.

Поступило в редакцию 13. 6. 1957 г.

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG EINIGER TEXTUR- UND STRUKTURÄNDERUNGEN VON SILONFASERN (I)

M. JAMBRICH, V. HURT

Forschungsinstitut für Kunstfasern in Svit

Zusammenfassung

In dem vorliegenden Teil ihrer Arbeit behandelten die Autoren Strukturveränderungen von Silonfasern durch Temperaturbehandlung im Wasser und an der Luft und durch Einwirkung einer in einer bestimmten Richtung wirkenden Deformation, welche sie in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Weise durchführten. Silonfasern, haben auch ein polymorphe Struktur. Die anfänglich smektisch-hexagonale Struktur verändert sich

durch Temperaturbehandeln und Verstreckung in ein monoklines Gitter, welches von zweifacher Art sein kann:

- a) stabile α -Form, bei welcher alle H-Brücken ausgebildet sind,
- b) instabile β -Form, bei welcher alle H-Brücken unvollkommen ausgebildet sind.

Unter verschiedenen Bedingungen kann die Silonfaser ein Gemisch aller dieser drei angeführten Strukturen vorstellen. Verschiedene Arten durch Temperaturbehandeln und bis zu einem gewissen Grad auch der Deformation tragen zur Bildung der stabilen α -Gitterform bei, welche einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand darstellt.

Es wird die Beziehung der Intensitätsänderungen der Schwärzung der diatropen (002) Reflexspuren mit dem Grad der Dehnung angeführt, welche mit dem Orientierungsprozess in Zusammenhang steht.

In die Redaktion eingelangt den 13. 6. 1957

LITERATÚRA

1. Baker W. O., Fuller S. C., Pape, J. Am. Chem. Soc. 62, 3275 (1940). —
2. Michajlov N. V., Klesman, Kolloid. ž. 16, 191 (1954). — 3. Dechant J., Faserforsch. Textiltechn. 6, 422 (1955). — 4. Brill R., Z. phys. Chem. B 53, 61 (1943); J. prakt. Chem. A 161, 49 (1942). — 5. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith Y., J. Polymer. Sci. 17, 159 (1955). — 6. Bunn C. W., Garner E. V., Proc. Roy. Soc. (London) A 189, 39 (1947). — 7. Sandeman I., Keller A., J. Polymer. Sci. 19, 401 (1956). — 8. Stuart H. A., *Die Physik der Hochpolymeren III*, Berlin 1955, 18. — 9. Kordes E., Günther F., Büchs L., Göltner W., Kolloid. Z. 119, 23 (1950).

Došlo do redakcie 13. 6. 1957