

Untersuchung struktureller Veränderungen von Polyäthylenterephthalat-, Polycapronamid- und Polypropylen-Fasern unter Anwendung der Infrarot-Absorptionsspektroskopie

I. DIAČIK, M. JAMBRICH und I. MITTERPACH

*Forschungsinstitut für Chemie-Fasern,
059 21 Svit*

Eingegangen am 29. September 1971

Zur Publikation angenommen am 29. Januar 1973

Mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie wurde der Einfluß verschiedener Deformationsbedingungen auf strukturelle Veränderungen von Polyäthylenterephthalat (PÄT)-, Polycapronamid (PAD-6)- und Polypropylen (POP)-Fasern untersucht. Es wurde festgestellt, daß man durch geeignete Herstellung des Präparates unter Anwendung der KBr-Tablettierungsmethode Spektren für die quantitative Beurteilung der strukturellen Veränderungen der angeführten Fasertypen erhalten kann.

The effect of different deformation conditions on the structural changes in polyethylene terephthalate (PET), polycapronamide (PAD-6), and polypropylene (POP) fibres was investigated by infrared absorption spectroscopy. It was found that by a proper preparation of substances using KBr technique the spectra for quantitative evaluation of structural changes in the above types of fibres could be obtained.

Zum Studium der Beziehungen zwischen der Molekularstruktur und den Eigenschaften der synthetischen Fasern kann man eine Reihe physikalischer Methoden anwenden, wie z. B. die Röntgenographie sowohl im Breitwinkel-, als auch im Kleinwinkel-Bereich, die differentiale thermische Analyse, die Messung der optischen Doppelbrechung, der Schallgeschwindigkeit und nicht zuletzt die Infrarot-Absorptionsspektroskopie. Zur Gesamtbewertung der Beziehungen zwischen der Molekularstruktur und den Eigenschaften der Fasern muß man Meßergebnisse aller angeführten Methoden insgesamt in Betracht ziehen.

In der letzten Zeit kann man das Bestreben beobachten, die Infrarot-Absorptionsspektroskopie für die quantitative Beurteilung der strukturellen Veränderungen von synthetischen Fasern einzuführen, und zwar zur Untersuchung von Struktur-Modifikationen, der Kristallinität und der Anisotropie. Ein wichtiger Faktor bei der Untersuchung der angeführten strukturellen Veränderungen mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie, der die Anwendung dieser Methode in breiterem Maße bisher eingeschränkt hat, war die eigentliche Zubereitung der Faserpräparate, d. h. das Bestreben nach Erhaltung der ursprünglichen Struktur.

Hinsichtlich der Beurteilung der Strukturmodifikationen und der Bestimmung des Kristallinitätsgrades erweisen sich am besten die Suspensions- und die KBr-Tabletten-Methode als geeignet [1–4]. Auf Grund eines Vergleiches der angeführten Methoden

erscheint am günstigsten die zuletzt genannte, die wir zu unserer weiteren Arbeit auch angewendet haben [5].

In dieser Arbeit haben wir uns mit der Untersuchung struktureller Veränderungen von PÄT-, PAD-6- und POP-Fasern befaßt, die bei normaler und bei erhöhter Temperatur des Milieus in verschiedenem Grade deformiert waren. Zu diesen Untersuchungen verwendeten wir die Infrarot-Absorptionsspektroskopie.

Experimenteller Teil

Zubereitung der Faser-Proben

Zu den Untersuchungen wurden nicht verstreckte Fasern auf verschiedene Weise vorbereitet: die PÄT-Fasern wurden durch Schmelzen und Verspinnung des Polymeren auf einer Schneckenvorrichtung hergestellt, worauf sie in einem Schacht gekühlt und auf Spulen aufgewickelt wurden. Als Ausgangspolymer wurde PÄT-Granulat mit der logarithmischen Viskositätszahl 0,712 ml/g verwendet.

Nicht verstreckte PAD-6-Fasern wurden durch kontinuierliche Polymerisation und Demonomerisierung mit direkter Verspinnung hergestellt. Die nicht verstreckten Fasern hatten eine Viskosität η_{rel} 2,65 in konz. H_2SO_4 und der Gehalt an niedermolekularen Stoffen war 3,5%.

Die nicht verstreckten POP-Fasern wurden durch Schmelzen und Verspinnen des Polymeren in einer Schneckenvorrichtung, durch Kühlung im Schacht und Aufwickeln auf Spulen zubereitet. Das Ausgangspolymer war Daplen 708/D-24 mit der logarithmischen Viskositätszahl 119 ml/g und dem Fließ-Index 20 g/10 min. Die Deformation der nicht verstreckten Fasern wurde auf einer Laboratoriums-Streckeinrichtung bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 100 m/min. vorgenommen. Die POP- und PAD-6-Fasern wurden bei normaler und erhöhter Temperatur des Milieus, die PÄT-Fasern nur bei erhöhter Temperatur deformiert; die POP-Fasern bei 20 und 120°C, die PAD-Fasern bei 20 und 160°C und die PÄT-Fasern bei 130°C.

Untersuchungs-Technik

Die Infrarot-Absorptionsspektren der untersuchten Proben wurden mit Hilfe des Apparates UR-10 im Bereich 700–1400 cm^{-1} unter Anwendung der KBr-Tabletten-Methode aufgenommen. Die KBr-Tabletten wurden für alle Fasertypen im Vibrator durch Vermischen von getrocknetem, pulverförmigem KBr mit fein zerschnittenen Fasern in folgenden Konzentrationen hergestellt:

PÄT-Fasern — 13 mg Fasern auf 1000 mg KBr,

PAD-6-Fasern — 20 mg Fasern auf 1000 mg KBr,

POP-Fasern — 11 mg Fasern auf 1000 mg KBr.

Der kristallinische Anteil wurde mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie nach der von Sandemann und Keller abgeleiteten Beziehung [6] berechnet:

$$K_p = k E,$$

wo K_p — die Menge der kristallinen Fraktion auf Grund des infraroten Absorptionsspektrums,

E — die Extinktion der gemessenen Absorptionsbande,

$1/k$ — die Extinktion der Absorptionsbande für das 100% kristalline Polymere bedeutet.

Nachdem wir keine vollkommen kristallinische Polymeren erhalten können, müssen wir den Wert k mittels einer indirekten Methode ermitteln. Wir berechnen ihn aus der Abhängigkeit der Extinktionsveränderung der betrachteten Absorptionsbande von der Dichte. Bei jeder Deformationsstufe wurde die Extinktion mit Hilfe der Methode der Grundlinie („base-line“) aus 10 Messungen berechnet und der Durchschnittswert wurde in Betracht gezogen.

Auswertung der PÄT-Fasern

Bei der Untersuchung der Infrarot-Absorptionsspektren der PÄT-Fasern muß man die Existenz zweier Faktoren in Betracht ziehen, welche die Intensität der Absorption beeinflussen, und zwar den Konfigurations- oder Struktur-Faktor und den Orientationsfaktor. Die Intensität der Absorption als Funktion des Struktur-Faktors ist von der Menge des kristallinen Anteiles im angewendeten Polymer-System abhängig. In dem von uns untersuchten Spektralbereich liegen zwei Typen von Absorptionsbanden vor, und zwar Absorptionsbanden, die gleichzeitig sowohl auf Struktur- als auch Orientierungsfaktoren empfindlich sind, andererseits solche, bei denen die Struktur faktoren nur von der Menge des anwesenden Polymers abhängen.

Nach Schmidt [7] sind die in PÄT untersuchten Infrarot-Absorptionsbanden, die vom strukturellen Orientierungsfaktor und vom Orientierungsfaktor allein abhängig sind, folgende:

Die Struktur-Orientierungsempfindlichen Banden			
gauch-Form	cm ⁻¹	trans-Form	cm ⁻¹
	896		848
	1042		973
Die Orientierungsempfindlichen Banden:			
795, 875			

Die strukturell-orientierungsabhängigen Absorptionsbanden sind für die Bindungen des Äthylenglykols charakteristisch. Mehrere Autoren haben nachgewiesen, daß die Bindung des Äthylenglykols in zwei Formen vorliegt, d. h. in der *trans*- und in der *gauch*-Form [8–10]. Diese Formen entsprechen den Rotationsisomeren. Miyake [10] hat darauf hingewiesen, daß die durch Deformationen oder durch thermische Verarbeitung der PÄT-Fasern entstehenden spektralen Veränderungen durch die Rotationsisomerie der Äthylenglykol-Bindungen geklärt werden können, wo die *gauch*-Form in der amorphen Phase zur *trans*-Form während der Kristallisation umgewandelt wird und die *trans*-Form des Makromoleküls ist eben diejenige Form, die in den kristallinen Bereichen vorliegt [11].

Schmidt [7] und Hummel [3] führen an, daß die charakteristische Absorptionsbande für die Beurteilung des Kristallinitätsgrades des PÄT diejenige bei 973 cm⁻¹ ist, deren Intensität mit der Deformation bei erhöhter Temperatur des Milieus zunimmt.

Für unsere Bewertung des kristallinen Anteiles haben wir die Absorptionsbande bei 973 cm⁻¹ verwendet. Aus den erhaltenen Spektren und den durch Messung ermittelten Werten, die als Funktionen $E_{973} = f(\lambda)$ des Deformationsgrades bei der Temperatur 130°C des Milieus aufgetragen sind, kann man feststellen, daß der Anteil der kristallinen Phase wesentlich zunimmt. Die erwähnte Abhängigkeit ist in Abb. 1 dargestellt.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte E_{973} , der Dichten und des kristallinen Anteils für PÄT-Fasern, die bei der Temperatur 130°C des Milieus deformiert wurden, angeführt.

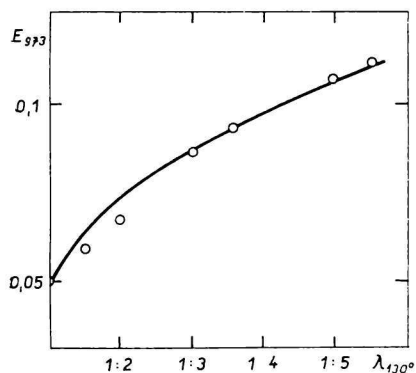


Abb. 1. Abhängigkeit E_{973} vom Deformationsgrad für PÄT-Fasern, die bei der Temperatur 130°C des Milieus deformiert wurden.

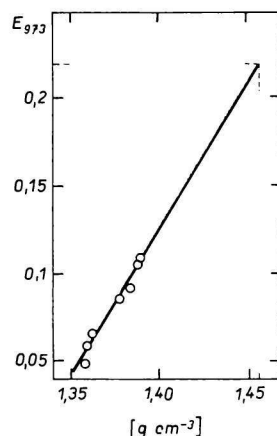


Abb. 2. Abhängigkeit E_{973} von der Dichte für PÄT-Fasern.

Zur Berechnung des kristallinen Anteils aus der von den Autoren [6] abgeleiteten Beziehung wurde der Wert k mittels einer indirekten Methode bestimmt, und zwar durch Extrapolation aus dem Diagramm der linearen Abhängigkeit des Wertes E_{973} von der Dichte für das 100% kristalline Polymere. Durch Extrapolation der Extinktion der Absorptionsbande bei 973 cm^{-1} für 100% kristalline Fasern, d. h. für den Dichtewert $1,456 \text{ g cm}^{-3}$ [3] wurde die Extinktion der 100% kristallinen PÄT-Faser zu 0,219 ermittelt. Die angeführte Abhängigkeit ist in Abb. 2 dargestellt. Der erhaltene Wert $k = 4,55$.

Tabelle 1

Einfluß der Deformation in einer Richtung bei der Temperatur des Milieus 130°C auf E_{97} die Dichte und den kristallinen Anteil für PÄT-Fasern

Deformationsgrad	E_{97}	Dichte $[\text{g cm}^{-3}]$	Kristalliner Anteil $[\%]$
nichtverstreckte Fasern	0,048	1,358	22
1,5	0,058	1,359	26
2,0	0,065	1,362	30
3,0	0,085	1,378	39
3,5	0,091	1,383	41
5,0	0,105	1,387	48
5,5	0,108	1,389	49

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Dichte der amorphen PÄT-Fasern zu $1,325 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt, die mit den in der Literatur angeführten Werten $1,335 \text{ g cm}^{-3}$ [3] übereinstimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung von E_{973} ist $\pm 5^\circ$.

Die Auswertung der PAD-6-Fasern

Die charakteristischen Veränderungen in der molekularen Anordnung der unter verschiedenen Bedingungen deformierten PAD-6-Fasern machen sich im Infrarot-Absorptionsspektrum im Bereich $900-1200\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar [1, 6, 12]. In diesem Spektralbereich befinden sich Absorptionsbanden, die der amorphen, der mesomorphen und der kristallinen Anordnung entsprechen. Im Fertigungsprozeß der Fasern kommt es zu Veränderungen der angeführten Strukturformen der molekularen Anordnung. In den ersten Phasen der Faserherstellung erhält man Fasern mit der am wenigsten stabilen Molekular-Struktur, die sich dann in den weiteren Stufen der Behandlung der Faser zu stabileren molekularen Anordnungen umwandelt. Durch rasche Abkühlung der PAD-6-Schnelze erhält man ein molekulares Gefüge, das sich im Infrarot-Absorptionsspektrum durch die für die mesomorphe molekulare Anordnung charakteristische Bande bei 980 cm^{-1} bemerkbar macht [6, 12].

Das nichtkristalline Molekulargefüge kann sich unter gewissen Bedingungen der Behandlung (durch Deformation, durch Wärmebehandlung, durch Quellungsmittel) sehr leicht in Anordnungen mit dreidimensionaler Periodizität umwandeln. Die Absorptionsbanden 935 , 965 und 1030 cm^{-1} werden den kristallinen Bereichen, und zwar den Schwingungen der CO—NH-Gruppen in der Ebene zugeordnet [6, 12].

Das Infrarot-Absorptionsspektrum der unverstreckten PAD-6-Fasern zeichnet sich durch eine starke Absorptionsbande bei 980 cm^{-1} und durch schwache Banden bei 935 und 1030 cm^{-1} aus.

PAD-6-Fasern, die zum maximalen Grade bei normaler Temperatur des Milieus 22°C deformiert wurden, weisen in den Infrarot-Absorptionsspektren eine Verstärkung der Absorptionsbande bei 965 cm^{-1} auf, während die Absorptionsbande bei 980 cm^{-1} schwächer ist. Außerdem kann man eine Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden 935 und 1030 cm^{-1} beobachten.

Tabelle 2

Einfluß der Deformation in einer Richtung auf die Molekularstruktur bei normaler (20°C) und bei erhöhter (160°C) Temperatur des Milieus deformierter PAD-6-Fasern

Deformations- grad	E_{935}	E_{965}	E_{980}	E_{1030}	Dichte [g cm ⁻³]	Kristalliner Anteil [%]	E_{965}/E_{980}
nichtverstreckte Fasern	0,078	—	0,155	0,132	1,138	12,0	—
20° 1,5	0,110	0,162	0,196	0,142	1,139	17,0	0,855
2,0	0,130	0,181	0,211	0,161	1,140	20,0	0,827
2,5	0,140	0,192	0,217	0,183	1,143	22,0	0,885
3,0	0,156	0,201	0,219	0,191	1,143	24,0	0,918
3,5	0,194	0,229	0,239	0,242	1,143	30,0	0,946
3,75	0,197	0,237	0,247	0,218	1,144	31,0	0,960
160° 1,5	0,137	0,180	0,202	0,171	1,149	21,0	0,894
2,0	0,144	0,183	0,193	0,168	1,153	22,0	0,946
2,5	0,181	0,212	0,215	0,210	1,153	28,0	0,988
3,0	0,226	0,240	0,224	0,224	1,153	35,0	1,073
3,5	0,247	0,239	0,218	0,242	1,157	38,0	1,096
4,0	0,249	0,242	0,212	0,231	1,159	39,0	1,141

Das Infrarot-Absorptionsspektrum von bei erhöhter Temperatur des Milieus maximal deformierten PAD-6-Fasern zeichnet sich durch wesentliche Erhöhung der Intensität der Absorptionsbanden 935, 1030 und 965 cm^{-1} aus, während die wenig stabile mesomorphe Form, die durch die Absorptionsbande 980 cm^{-1} charakterisiert ist, wesentlich geschwächt ist.

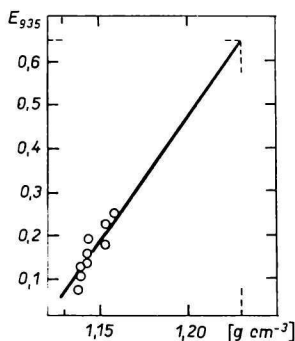


Abb. 3. Abhängigkeit E_{935} von der Dichte für PAD-6-Fasern.

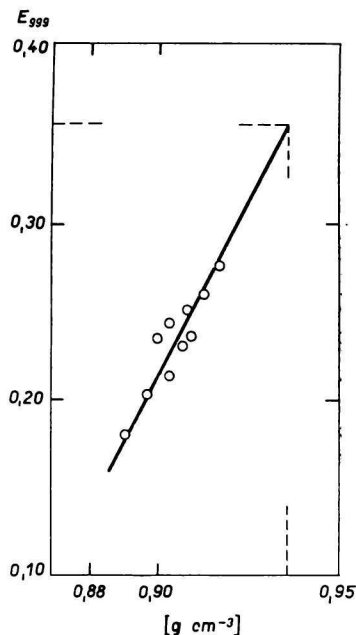


Abb. 4. Abhängigkeit E_{999} von der Dichte für POP-Fasern.

Aus den in Tabelle 2 angeführten Werten kann man beobachten, daß das Verhältnis E_{965}/E_{980} durch die Art der Herstellung der untersuchten Fasern bedingt ist. Durch Erhöhung des Deformationsgrades nimmt das angeführte Verhältnis sowohl bei der Deformation unter gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur des Milieus zu, was darauf hinweist, daß durch die Einwirkung der deformierenden Kraft, gegebenenfalls durch die Temperatur-Einwirkung eine wesentliche Veränderung im Kristallinitätsgrad zustande gekommen ist. Der ermittelte Wert der Konstante $k = 1,56$.

Der Wert der Konstante $k = 1,56$ in Tabelle 2 wurde aus den durch Messung ermittelten und aus den angeführten Werten durch Extrapolation ähnlich wie im Falle der PÄT-Fasern erhalten. Der Extinktionswert für 100% kristalline PAD-6-Fasern ist 0.645. Die angeführte Abhängigkeit ist in Abb. 3 dargestellt. Die Genauigkeit der Bestimmung von E_{935} beträgt $\pm 3\%$.

Auswertung der POP-Fasern

Bei den POP-Fasern wurden mittels Röntgen-Strukturanalyse drei strukturelle Grundanordnungen festgestellt [13, 14]: eine amorphe, eine smektisch-hexagonale und eine monokline.

Tabelle 3

Einfluß der Deformation in einer Richtung auf die Molekularstruktur bei normaler (20°C) und bei erhöhter (120°C) Temperatur des Milieus deformierter POP-Fasern

Deformationsgrad	E_{999}	Dichte [g cm ⁻³]	Kristalliner Anteil [%]
nichtverstreckte Fasern	0,190	0,889	54
20° 2,0	0,204	0,897	58
3,0	0,235	0,899	67
4,0	0,244	0,903	69
5,0	0,252	0,908	72
5,5	0,250	0,908	71
nichtverstreckte Fasern	0,190	0,889	54
120° 2,0	0,213	0,903	58
3,0	0,230	0,907	65
4,0	0,236	0,909	68
5,0	0,261	0,913	74
6,0	0,278	0,917	80

Unter Anwendung der Infrarot-Absorptionsspektroskopie kann man bei den erhaltenen Spektren gemischte [15] und monokline strukturelle Anordnungen beobachten [16]. Die monokline Struktur-Anordnung ist im infraroten Absorptionsspektrum durch die Absorptionsbanden bei 999, 1032 und 1170 cm⁻¹ charakterisiert [16]. Die Intensität der angeführten Absorptionsbanden, die den kristallinen Bereichen entsprechen, ist verschieden und am besten geeignet für die quantitative Auswertung ist die Absorptionsbande bei 999 cm⁻¹. Die angeführte Absorptionsbande haben wir zur Bestimmung des kristallinen Anteils in den POP-Fasern verwendet.

Aus den erhaltenen Spektren kann man schließen, daß durch Einwirkung der deformierenden Kraft und der Temperatur die Intensität der für den kristallinen Zustand charakteristischen Banden wesentlich zunimmt. Der kristalline Anteil wurde ähnlich wie im Falle der PÄT- und der PAD-6-Fasern bestimmt. Der k -Wert wurde zu 2,8 und die Extinktion für 100% kristalline POP-Fasern zu 0,357 ermittelt (Abb. 4). Die Genauigkeit der Bestimmung ist $\pm 3\%$.

Durch Extrapolation von E_{999} in Abhängigkeit von der Dichte auf den Extinktionswert Null wurde die Dichte der amorphen POP-Faser zu 0,845 g cm⁻³ ermittelt (Abb. 4). Die durch Messung gefundenen Werte der Extinktion für die Absorptionsbande 999 cm⁻¹, der Dichten und des kristallinen Anteiles sind in Tabelle 3 angeführt.

Literatur

1. Jambrich, M. und Diačik, I., *Chem. Zvesti* **15**, 198 (1961).
2. Diačik, I. und Jambrich, M., *Chem. Zvesti* **15**, 902 (1961).
3. Hummel, D. O., *Atlas der Kunststoff-Analyse*, Band I. Verlag Chemie. München 1968.
4. Rau, J. H., *Melliand Textilber.* **11**, 1197 (1963).
5. Diačik, I., Jambrich, M. und Mitterpach, I., *Sammlung analytischer und physikalischer Methoden für Untersuchungen von plastischen Massen und Harzen*. Pardubice 1971.
6. Sandemann, I. und Keller, A., *J. Polym. Sci.* **19**, 401 (1956).

7. Schmidt, P. G., *J. Polym. Sci. A*, **1**, 1271 (1963).
8. Daniel, W. W. und Kitson, R. E., *J. Polym. Sci.* **33**, 161 (1958).
9. Ward, I. N., *Text. Res. J.* **31**, 650 (1961).
10. Miyake, A., *J. Polym. Sci.* **38**, 479 (1959).
11. Daubeny, R. P. und Bunn, C. W., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A226**, 531 (1954).
12. Ziabicki, A., *Kolloid-Z.* **167**, 132 (1959).
13. Natta, G., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1708 (1955).
14. Natta, G., Peraldo, M. und Corradini, P., *Rend. Acc. Naz. Lincei* **26**, 14 (1959).
15. Samuels, R. J., *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1741 (1965).
16. Diačik, I. und Jambrich, M., *Chem. Zvesti* **14**, 540 (1960).

Übersetzt von M. Čiha