

SLEDOVANIE ŠTRUKTÚRNYCH ZMIEN POLYKAPROAMIDOVÝCH VLÁKIEN ZA POUŽITIA INFRAČERVENEJ ABSORPČNEJ SPEKTROSKOPIE

I. DIAČIK, M. JAMBRICH

Výskumný ústav chemických vlákien vo Svite

Vyhodnocovanie polykaproamidových vlákien infračervenou absorpčnou spektroskopiou umožňuje sledovať štruktúrne zmeny, ktoré nastávajú v technologickom procese ich prípravy.

Charakteristické zmeny v molekulovom usporiadaní polykaproamidových vlákien pripravených za rôznych podmienok sa odzrkadľujú v infračervenom absorpčnom spektre v oblasti $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [1—3]. V tejto oblasti spektra sa nachádzajú absorpčné pásy, ktoré zodpovedajú amorfnému, mezomorfnému a kryštalickému usporiadaniu v polykaproamide. V procese prípravy vlákien dochádza k premenám uvedených štruktúrnych foriem molekulového usporiadania. V prvých fázach prípravy vlákien získavame vlákna s molekulovou štruktúrou termodynamicky najmenej stabilnou, ktorá v ďalších procesoch úpravy vlákien sa mení na stabilnejšie molekulové usporiadanie.

Dosiaľ uvedené štruktúrne zmeny v polykaproamidových vláknach sa prevažne sledovali röntgenograficky. Röntgenografické sledovanie neumožňovalo presnejšie rozdeliť uvedené štruktúrne formy molekulového usporiadania polykaproamidu, pretože dochádzalo k vzájomnému prekrývaniu interferenčných stôp.

Naproti tomu infračervená absorpčná spektroskopia umožňuje pri polykaproamidoch veľmi citlivo rozlišovať jednotlivé druhy štruktúrnych foriem. Avšak doterajšie sledovania uvedených štruktúrnych zmien v polykaproamidoch za použitia infračervenej absorpčnej spektroskopie sa väčšinou robili na fóliách, a to z toho dôvodu, že nebola v dostatočnej miere zvládnutá metodika prípravy vzoriek vlákien.

V tejto práci sme sa zamerali na sledovanie štruktúrnych premien polykaproamidových vlákien priamo v technologickom procese ich prípravy pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie v oblasti spektra $900\text{ až }1200\text{ cm}^{-1}$. Na prípravu preparátov vlákien sme s výhodou použili suspenznú metódu.

Experimentálna časť

Pri sledovaní sme použili polykaproamidové vlákna získané:

- a) z taveniny priamo spod hubice,
- b) nedížené vlákna odťahované rýchlosťou 150 m/min. ,
- c) nedížené vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min. , v ďalšom dĺžené za studena a za tepla na dĺžiaci pomer $1 : 1,5$ a $1 : 4$.

Metodika prípravy vzoriek

Pre získanie absorpčných spektier vlákien sa použila suspenzná metóda. Na vytvorenie suspenzie vzoriek sa upotrebil parafínový olej, ktorý v sledovanej oblasti spektra 900 až 1200 cm^{-1} nemá vlastné absorpčné pásy. Vzorky 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 technologického procesu ich prípravy. Takto pripravenou suspenziou sa naplnila rozoberateľná kvapalinová kyveta s NaCl okienkami. Parafínový olej sa v porovnávacom lúči kompenzoval druhou kyvetou naplnenou čistým parafínovým olejom.

Infračervené absorpčné spektrá sa získali na prístroji UR 10 za použitia NaCl hranola v oblasti 900—1200 cm^{-1} .

Intenzitu infračervených absorpčných pásov sme merali zo vzťahu uvedeného v práci I. Sandemanna a A. Kellera [1]. Základ všetkých pásov I_0 v oblasti 900—1200 cm^{-1} zodpovedal 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 935, 965, 980, 1030 a 1080 cm^{-1} . Molekulové usporiadanie polykaproamidu a jemu zodpovedajúce absorpčné pásy uvádzame v práci [3].

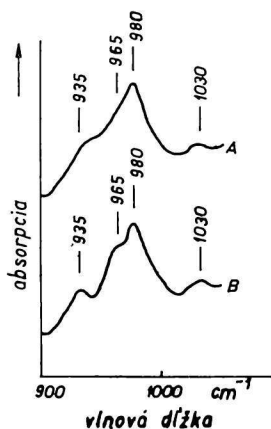
Vplyv nerovnakej hrúbky vzoriek sme odstránili prepočítaním nameraných extinkcií uvedených pásov na extinkciu pásu 1080 cm^{-1} . Extinkcia tohto pásu závisí len od hrúbky vzorky a úplne sa riadi Lambert—Beerovým zákonom [4].

Presnosť stanovenia extinkcií touto metódou je $\pm 3\%$.

Na obr. 1, 2 a 3 sú uvedené infračervené absorpčné spektrá polykaproamidových vlákien.

Infračervené absorpčné spektrum nedĺžených vlákien spod hubice (obr. 1A) sa vyznačuje silným absorpčným pásom pri 980 cm^{-1} zodpovedajúcim málo stabilnej β -forme [2] a veľmi slabými absorpčnými pásmi pri 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú kryštalickej časti polyméru [1]. Absorpčný pás pri 965 cm^{-1} zodpovedajúci kryštalickej α -forme [1, 2] na uvedenom spektre nevystúpil.

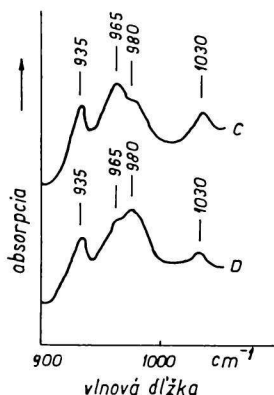
Pri vláknoch odťahovaných spod hubice rýchlosťou 150 m/min. (obr. 1B) pozorujeme,



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien. A — nedĺžené vlákna priamo spod hubice, B — nedĺžené vlákna odťahované rýchlosťou 150 m/min.

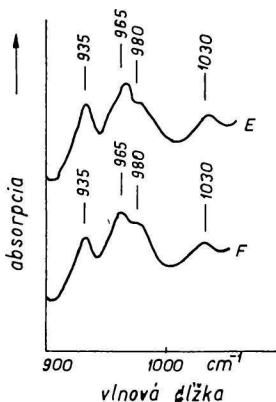
že okrem silného absorpčného pásu 980 cm^{-1} začína vystupovať absorpčný pás 965 cm^{-1} . Súčasne pozorujeme zvýšenie intenzity absorpčného pásu 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} .

V prípade polykaproamidových vlákien dlžených za tepla na džíaci pomer 1 : 1,5 (obr. 2C) prejavuje sa zvýšenie intenzity absorpčných pásov 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} . Súčasne pozorujeme silný pokles intenzity absorpčného pásu 980 cm^{-1} a narastanie intenzity absorpčného pásu 965 cm^{-1} .



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien. C — nedlžené vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dlžené za tepla na džíaci pomer 1 : 1,5, D — nedlžené vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dlžené za studena na džíaci pomer 1 : 1,5.

Na obr. 2D je uvedené infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien dlžených za studena na džíaci pomer 1 : 1,5. V spektre vystupujú absorpčné pásy 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} o zvýšenej intenzite v porovnaní s pôvodnými nedlženými vláknami, avšak i naďalej tu vystupuje silný absorpčný pás 980 cm^{-1} . Zároveň začína vystupovať absorpčný pás 965 cm^{-1} o pomerne malej intenzite. Zatiaľ čo pri polykapro-



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien. E — nedlžené vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dlžené za tepla na džíaci pomer 1 : 4, F — nedlžené vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dlžené za studena na džíaci pomer 1 : 4.

amidových vlákna dĺžených za tepla nastáva značná zmena $\beta \rightarrow \alpha$ -formu (obr. 2C), pri vzorke dĺženej za studena dochádza síce tiež k uvedenej zmene, ale v menšej miere.

Na obr. 3E uvádzame infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien dĺžených za tepla na dĺžiaci pomer 1 : 4. Na tomto spektre sa prejavuje značné zosilnenie absorpčného pásu 965 cm^{-1} , kým absorpčný pás 980 cm^{-1} je pomerne silne zoslabený. Okrem toho pozorujeme narastanie intenzity absorpčných pásov 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} .

Na obr. 3F je infračervené absorpčné spektrum polykaproamidových vlákien dĺžených za studena na dĺžiaci pomer 1 : 4. Aj v tomto prípade nastáva prechod málo stabilnej β -formy na stabilnú kryštalickú α -formu. Pozorovaná intenzita absorpčných pásov 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} je pomerne silná.

Sledované zmeny charakteristických absorpčných pásov pri jednotlivých typoch polykaproamidových vlákien sme vyhodnotili kvantitatívne.

V tab. 1 sú uvedené namerané hodnoty extinkcie jednotlivých absorpčných pásov. Súčasne sa uvádza pomer extinkcie E_{965}/E_{980} .

Tabuľka 1

Vzorka č.	Druh vzorky	E_{935}	E_{965}	E_{980}	E_{965}/E_{980}
1	nedĺžené polykaproamidové vlákna priamo spod hubice	0,20	—	1,60	—
2	nedĺžené polykaproamidové vlákna odťahované rýchlosťou 150 m/min.	0,39	0,76	0,90	0,85
3	nedĺžené polykaproamidové vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dĺžené za studena na dĺžiaci pomer 1:1,5	0,55	0,84	0,89	0,94
4	nedĺžené polykaproamidové vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dĺžené za studena na dĺžiaci pomer 1:4	0,86	0,91	0,86	1,06
5	nedĺžené polykaproamidové vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dĺžené za tepla na dĺžiaci pomer 1:1,5	0,85	0,97	0,85	1,16
6	nedĺžené polykaproamidové vlákna odťahované rýchlosťou 300 m/min., dĺžené za tepla na dĺžiaci pomer 1:4	0,85	0,99	0,84	1,18

Z hodnôt v tab. 1 pozorujeme, že vzájomný pomer β -formy a α -formy je podmienený spôsobom technologickej prípravy sledovaných vlákien. Ak porovnáваме extinkciu absorpčného pásu 980 cm^{-1} pri nedĺžených vlákna pod hubice a pri vlákna vydlžených, vidíme, že je podstatný rozdiel v nameraných hodnotách extinkcií. Podobne sa líšia nedĺžené vlákna odťahované rýchlosťou 150 m/min. od vlákien vydlžených v pomere extinkcií absorpčných pásov 965 cm^{-1} a 980 cm^{-1} . Tieto rozdiely charakterizujú rozdielny pomer β -formy a α -formy v molekulovom usporiadaní. Extinkcia absorpčného pásu 935 cm^{-1} sa pri vydlžených vlákna zmení oproti nedĺženým vlákna pod hubice viac než 4 krát, čo poukazuje na to, že pôsobením deformačnej sily, prípadne za súčasného pôsobenia tepla došlo k podstatnej zmene v stupni kryštality.

Diskusia

Sledovanie štruktúry polykaproamidových vlákien pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie uvádzanou suspenznou metódou ukázalo, že táto metóda je vhodná na sledovanie molekulového usporiadania polyamidových vlákien. Infračervené absorpčné spektrá pri všetkých druhoch sledovaných polykaproamidových vlákien získaných z taveniny poukazujú na to, že vlákna nemajú jediné jednoznačne definovateľné molekulové usporiadanie.

Nedĺžené polykaproamidové vlákna pripravené z taveniny sa okrem mezomorfneho štruktúrneho molekulového usporiadania (ktoré je charakterizované absorpčným pásom 980 cm^{-1}) vyznačujú aj molekulovým usporiadaním s trojrozmernou periodicitou (charakterizovaným absorpčnými pásmi 935 cm^{-1} a 1030 cm^{-1}). Tieto vlákna sa pri röntgenografickom sledovaní vyznačujú jedným pomerne difúznym interferenčným obrazcom, čo môže viesť k záveru, že pri nedĺženom polykaproamidovom vlákne ide o výlučne mezomorfnú, resp. amorfnú štruktúru [2].

Niektorí autori [5] pri sledovaní molekulovej štruktúry polykaproamidov röntgenografickou metódou prišli k záveru, že i keď sa pri týchto vláknach získa jediný difrakčný kruh, nepokladajú toto molekulové štruktúrne usporiadanie za čiste amorfný stav a malý počet interferencií na difrakčnom obraze vysvetľujú tým, že normálne interferencie kryštalických častí sú zastierané rozptylom neusporiadaných oblastí.

Naše sledovanie pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie však ukázalo, že pri nedĺžených polykaproamidových vláknach nejde prevažne o amorfné molekulové usporiadanie, ktoré by bolo na infračervenom absorpčnom spektre charakterizované absorpčným pásom 990 cm^{-1} [1, 3], ale prevažne ide (okrem malého podielu amorfného a kryštalického usporiadania) o mezomorfné molekulové usporiadanie, ktoré sa na infračervenom absorpčnom spektre prejavuje charakteristickým absorpčným pásom 980 cm^{-1} .

Pri porovnávaní infračervených absorpčných spektier vlákien získaných voľne spod hubice a vlákien odťahovaných spod hubice rýchlosťou 150 m/min . pozorujeme v oboch prípadoch vystupovať silný absorpčný pás 980 cm^{-1} zodpovedajúci mezomorfnému molekulovému usporiadaniu (obr. 1). Pri vláknach odťahovaných rýchlosťou 150 m/min . súčasne pozorujeme vystupovať pomerne slabý absorpčný pás 965 cm^{-1} (obr. 1B) zodpovedajúci kryštalickej α -forme. Z toho vyplýva, že pri odťahovaní vlákna rýchlosťou 150 m/min . sa začína uplatňovať vplyv deformačnej sily v prospech tvorby kryštalickej α -formy.

Ak podrobíme nedĺžené polykaproamidové vlákna ďalšiemu pôsobeniu jednosmernej deformačnej sily, dochádza k značnej zmene málo stabilného mezo-

morfného usporiadania na stabilné kryštalické usporiadanie (tab. 1, obr. 2D, 3F). Túto premenu v značnej miere napomáha súčasné pôsobenie deformačnej sily a tepelné pôsobenie (tab. 1, obr. 2C, 3E). Ak porovnáme extinkcie absorpčných pásov uvedených v tab. 1 pri vláknoch dlžených za studena a dlžených za tepla na dĺžiaci pomer 1 : 1,5, vidíme značné rozdiely v extinkcii absorpčného pásu 935 cm^{-1} . Naproti tomu pri absorpčných pásoch 965 cm^{-1} a 980 cm^{-1} nepozorujeme podstatne veľké rozdiely. Túto skutočnosť si môžeme vysvetliť tým, že tepelné pôsobenie pri deformácii napomáha zmenu prechodu amorfných častí na kryštalické. V prípade, že jednosmerná deformácia nedlženého vlákna je prevedená na vysoký stupeň, tieto rozdiely zanikajú.

Súhrn

Opisujú sa možnosti hodnotenia fyzikálnych vlastností vlákien z polykaproamidu pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie. Ukázalo sa, že vhodnou úpravou preparátov za použitia suspenznej metódy možno vykonať relatívne meranie štruktúrnych zmien, ktoré prebiehajú vo vlákne za súčasného pôsobenia jednosmernej deformácie a tepla.

Zistilo sa, že nedlžené vlákna získané z taveniny sú v značnej miere tvorené málo stabilnou molekulovou štruktúrou zodpovedajúcou mezomorfnému usporiadaniu, ktoré v ďalšom procese úpravy buď jednosmernou deformáciou, alebo jednosmernou deformáciou za súčasného pôsobenia tepla prechádza sčasti na kryštalické usporiadanie.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИКАПРОАМИДОВЫХ ВОЛОКОН ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. ДИАЧНИК, М. ЯМБРИХ

Исследовательский институт химических волокон во Свите

Выводы

В этой работе обсуждались возможности оценки физических свойств поликапроамидовых волокон применением инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Показалось, что подходящей обработкой препаратов применением суспензионного метода возможно определить относительное измерение структурных изменений, протекающих во волокне при совместном действии температуры и деформации в одном направлении. Было определено, что невытянутое волокно, приобретенное из расплава образованное в значительной степени мало стабильным молекулярным строением, которое соответствует мезоморфному состоянию, которое в дальнейшем процессе обработки, или деформацией в одном направлении, или деформацией в одном направлении за современного воздействия температуры переходит частично в кристаллическое состояние.

Поступило в редакцию 22. 5. 1960 г.

UNTERSUCHUNG DER STRUKTURÄNDERUNGEN VON POLYCAPROAMIDFASERN DURCH ANWENDUNG DER INFRAROTABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

I. DIAČIK, M. JAMBRICH

Forschungsinstitut für Chemiefasern in Svit

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Bewertung der physikalischen Eigenschaften von Fasern aus Polycaproamid durch Anwendung der Infrarotabsorptionsspektroskopie behandelt. Es zeigte sich, dass es möglich ist, durch eine geeignete Aufbereitung der Präparate unter Verwendung der Suspensionsmethode eine relative Messung von Strukturänderungen durchzuführen, welche in der Faser unter gleichzeitiger Einwirkung einer einseitig gerichteten Deformation und einer Wärmebehandlung verlaufen. Es wurde festgestellt, dass die aus der Schmelze erhaltenen nichtgestreckten Fasern in bedeutendem Masse durch eine wenig stabile Molekularstruktur gestaltet werden, welche einer mesomorphen Anordnung entspricht und welche im weiteren Aufbereitungsprozess, entweder durch eine einseitig gerichtete Deformation oder durch eine einseitig gerichtete Deformation unter gleichzeitiger Wärmebehandlung zum Teil in eine kristallinische Anordnung übergeht.

In die Redaktion eingelangt den 22. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Sandemann I., Keller A., J. Polymer Sci. 19, 401 (1956). — 2. Ziabicki A., Kolloid-Z. 167, 132 (1959). — 3. Jambrich M., Diačik I., Chem. zvesti 15, 198 (1961). — 4. Volček B. Z., Nikitin V. N., Ž. techn. fiz. 27, 1836 (1957). — 5. Michajlov N. V., Klesman V. O., Kolloid. ž. 16, 191 (1954).

Do redakcie došlo 22. 5. 1960

Adresa autorov:

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