

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

V. HURT, M. JAMBRICH, M. JAVOREK

Výskumný ústav chemických vlákien vo Svite

V predchádzajúcich prácach sme sa zaoberali sledovaním a kvantitatívnym vyhodnocovaním orientácie pomocou röntgenových meraní [1]. Röntgenové metódy umožňujú sledovať usporiadanie reťazcových molekúl v kryštalických oblastiach, avšak nepodávajú úplný obraz o usporiadaní reťazcov v celej mase vlákna. Pre sledovanie orientácie je preto potrebné použiť viac metód, ktoré umožnia posúdiť aj usporiadania reťazcov v nekryštalických oblastiach. Okrem metód, ako je dichroizmus, kinetika vyfarbovania, dvojlom a iné, venovali sme pozornosť aj výskumným mechanickým metódam.

A. W. Kumm [2] študoval orientáciu syntetických vlákien pomocou výskumných mechanických metód a na vyjadrenie priemernej orientácie reťazcových molekúl použil hodnoty elastického podielu.

J. B. Speakman a A. K. Saville [3] sledovali vplyv vlhkosti na priebeh kriviek zataženia—predĺženia pri polyamide 66. V rozsahu teplôt od -180°C do $+140^{\circ}\text{C}$ študovali jednosmernú deformáciu V. A. Kargin a T. I. Sogolovová [4, 5, 6]; na rozličných vlákenných materiáloch vykonali takéto štúdium v nedávnom čase aj H. Sommer a R. Barth [7]. Vplyvom nízkomolekulových látok na deformáciu sa zapodievali V. A. Kargin a spolupracovníci [8], zatiaľ čo vplyvom rozdielnej rýchlosti na deformáciu sa zaoberali W. George [9] a R. Meredith [10].

Na stanovenie stupňa elasticity použil E. Pieper [11] hysterézne krivky. Pri ich zostrojovaní postupoval tak, že vlákna zatažoval do konštantného predĺženia (10 %), čím získal celkové predĺženie, a po uvoľnení zataženia stanovil zvyškové predĺženie.

Niektorí autori [12, 13] využili hysterézne straty a zmenu elasticity na charakterizovanie kordových materiálov.

V tejto časti sa budeme zaoberať nepriamou metódou sledovania orientácie pomocou maximálnych diferenciálnych kriviek (*MDK*) získaných z pracovného diagramu zataženie—predĺženie, ako aj vyhodnocovaním elastických hysteréz.

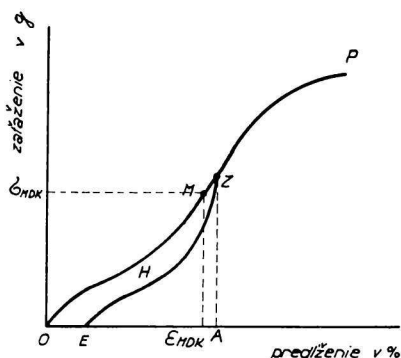
Experimentálna časť

Pri posudzovaní deformačných procesov silonových vlákien musíme brať do úvahy geometrický tvar a chemickú povahu ich reťazcových molekúl. Z geometrického hľadiska ide o hladké lineárne reťazcové molekuly, ktoré vykazujú značnú ohybnosť a pružnosť. Chemická molekulová štruktúra je charakterizovaná zložitou síhrou vnútorných síl, ktoré sú výsledkom vzájomného pôsobenia periodických silových polí, ktoré sa vytvárajú

pri pravidelne sa opakujúcich jednotkách refazcových molekúl. Mení sa od van der Waalsových väzieb cez silnejšie väzby vodíkových mostíkov k obvyklým kovalentným chemickým väzbám.

Štúdium orientácie sme uskutočňovali stanovením maxim diferenciálnych kriviek (ďalej *MDK*) na vzorkách praného silonového hodvábu a hodvábu s monomérom, ďalej na vzorkách silonového vlasca a silonového vlákna dodatočne dĺženého pri vyšších teplotách. Spôsob ich prípravy sme opísali v predchádzajúcej práci [1].

Deformačné krivky zataženie—predĺženie (ďalej *ZP*) sme získali pomocou grafického záznamu na dynamometri fy. Schopper, kde používané zataženie pôsobí v smere osi vlákna. Skúšobná dĺžka bola 30 cm pri silonovom pranom hodvábe a hodvábe s monomérom, ako aj pri silonovom vlasci a 50 cm pri silonovom vlákne dodatočne dĺženom pri vyšších teplotách. Rýchlosť deformácie bola 90 mm/min. Stanovenie sa robilo vždy pri 65 % relatívnej vlhkosti a 20 °C. Priebeh jednosmernej deformácie spolu s elastickou hysterezou je znázornený na obr. 1.



Obr. 1. Priebeh deformačnej krivky zataženie—predĺženie a elastická hystereza.

Celkový priebeh deformácie až do bodu pretrhnutia (*P*) je daný integrálnou krivkou *ZP* (*OMZP*). Derivovaním jej priebehu získame diferenciálnu krivku, kde zataženie, ktoré pôsobí v smere osi vlákna, stúpa k určitému maximu (*M*) a potom sa opäť znižuje. *MDK* nám teda predstavuje bod najväčšieho zataženia pre jednotkovú deformáciu (predĺženie) alebo minimálne predĺženie pre jednotkové zataženie. Pôvodný stav polyméru je za uvedených okolností veľmi dôležitý, pretože pri tomto postupe vzrastá počas procesu deformácie i orientácia, a preto orientácia v bode pretrhnutia je vždy nepomerne vyššia než pri pôvodnej vzorke. Ak má *MDK* charakterizovať aj orientáciu, musí byť funkciou pôvodného štruktúrneho stavu skúmaných vlákien, teda v našom prípade musí závisieť od pôvodného stavu orientácie. Pomocou *MDK* môžeme potom určiť tento pôvodný stav orientácie za predpokladu, že sa značne neprejavia ostatné štruktúrne faktory s ohľadom na menený stupeň orientácie.

Pretože nie je možné pri rôznych dĺžiacich pomeroch zachovať rovnaký titer vlákna, vyjadrujeme *MDK* v g/den, aby sme obmedzili vplyv zmeny titru vlákien na hodnotu *MDK*. Na sledovanie pôvodného stupňa orientácie použijeme empirický vzťah:

$$O_{MDK} = k \cdot MDK \cdot 100, \quad (1)$$

kde O_{MDK} = priemerný stupeň orientácie refazcových molekúl,

$$k = \frac{1}{P_{vmax}},$$

P_{vmax} = pevnosť štandardnej vzorky v g/den.

Použitie štandardu P_{vmax} je možné len v tých prípadoch, keď pri posudzovaní pôvodného stavu orientácie máme k dispozícii súpravu porovnateľných vzoriek.

Na všeobecné posúdenie charakteru vlákna použijeme hodnotu $k = \frac{1}{P_{\text{vs}}}$, kde P_{vs} je pevnosť skúmaného vlákna v g/den.

Na kvalitatívne hodnotenie pružnosti silonových vlákien môžeme s výhodou použiť modul MDK , pretože bod MDK je uprostred účinnej deformačnej oblasti, ktorá určuje praktickú deformačnú odolnosť polyamidových vlákien. Čím vyšší je modul MDK (E_{MDK}), tým lepšie môže deformované vlákno akumulovať deformačnú energiu, čo sa nakoniec prejaví vo vyššej mechanickej reverzibilnosti.

Modul MDK sa určí zo vzťahu

$$E_{MDK} = \frac{\sigma_{MDK}}{\epsilon_{MDK}} \cdot 100 \text{ (g/den)}, \quad (2)$$

kde σ_{MDK} = použité zaťaženie v g/den do bodu MDK ,

ϵ_{MDK} = predĺženie do bodu MDK v %.

V tab. 1 sú uvedené hodnoty MDK , O_{MDK} , S_{MDK} a E_{MDK} pre silonový vlasec, v tab. 2 a 3 pre praný hodváb a hodváb s monomérom a v tab. 4 a 5 pre stabilizované a nestabilizované vlákno dodatočne dĺžené pri vyššej teplote.

S_{MDK} je sekantový modul MDK a vyjadruje sklon úsečky, ktorá prechádza bodom nulového zaťaženia a bodom MDK .

Tabuľka 1

Hodnoty maximálnych diferenciálnych kriviek (MDK) v g/den, O_{MDK} (podiel MDK k pevnosti štandardnej vzorky, ako aj k pevnostiam vlákna), S_{MDK} a E_{MDK} pri silonovom vlaseci

Druh vzorky	MDK g/den	$\frac{MDK}{P_{\text{vmax}}} \cdot 100$	$\frac{MDK}{P_{\text{vs}}} \cdot 100$	$S_{MDK} \cdot 100$	E_{MDK}
1 : 4,2	1,442	36,4	40,5	145	18,6
1 : 4,0	1,692	42,8	42,8	170	21,8
1 : 3,75	1,430	36,1	40,0	135	17,0
1 : 3,55	1,262	32,0	37,2	124	16,0
1 : 3,4	1,150	29,0	36,3	121	15,43
1 : 3,2	0,673	17,0	25,4	77,5	9,9
1 : 2,95	0,725	18,3	31,5	73,0	9,35
1 : 2,6	0,530	13,4	29,7	59,7	7,65

Tabuľka 2

Hodnoty maximálnych diferenciálnych kriviek (MDK) v g/den, O_{MDK} (podiel MDK k pevnosti štandardnej vzorky, ako aj k pevnostiam vlákna), S_{MDK} a E_{MDK} pri pranom hodvábe

Druh vzorky	MDK g/den	$\frac{MDK}{P_{\text{vmax}}} \cdot 100$	$\frac{MDK}{P_{\text{vs}}} \cdot 100$	$S_{MDK} \cdot 100$	E_{MDK}
1 : 3,73	2,120	41,6	41,6	102	27,4
1 : 3,54	1,665	32,6	36,0	80,5	21,5
1 : 3,28	1,320	25,9	32,8	67,0	17,7
1 : 2,96	1,120	22,0	32,6	57,0	15,0

Tabuľka 3

Hodnoty maximálnych diferenciálnych kriviek (MDK) v g/den, O_{MDK} (podiel MDK k pevnosti štandardnej vzorky ako, aj k pevnostiam vlákna), S_{MDK} a E_{MDK} pri hodvábe s monomérom

Druh vzorky	MDK g/den	$\frac{MDK}{P_{vmax}} \cdot 100$	$\frac{MDK}{P_{vs}} \cdot 100$	$S_{MDK} \cdot 100$	E_{MDK}
1 : 3,73	1,465	28,3	28,3	121,5	31,6
1 : 3,54	1,172	22,6	24,3	97,0	25,3
1 : 3,28	1,080	20,9	25,7	89,5	23,3
1 : 2,96	0,703	14,1	22,9	59,3	15,6

Tabuľka 4

Hodnoty maximálnych diferenciálnych kriviek (MDK) v g/den, O_{MDK} (podiel MDK k pevnosti štandardnej vzorky, ako aj k pevnostiam vlákna) a E_{MDK} pri stabilizovanom silonovom vlákne dodatočne dĺženom za tepla

Druh vzorky	MDK g/den	$\frac{MDK}{P_{vmax}} \cdot 100$	$\frac{MDK}{P_{vs}} \cdot 100$	E_{MDK}
1 : 1,2	1,915	31,0	42,6	12,3
1 : 1,4	2,82	45,6	53,0	19,6
1 : 1,5	3,2	51,7	54,8	26,7
1 : 1,6	3,7	60,0	62,5	25,7
1 : 1,7	4,56	73,8	73,8	29,2
1 : 1,78	4,48	72,5	76,7	28,7

Tabuľka 5

Hodnoty maximálnych diferenciálnych kriviek (MDK) v g/den, O_{MDK} (podiel MDK k pevnosti štandardnej vzorky, ako aj k pevnostiam vlákna) a E_{MDK} pri nestabilizovanom silonovom vlákne dodatočne dĺženom za tepla

Druh vzorky	MDK g/den	$\frac{MDK}{P_{vmax}} \cdot 100$	$\frac{MDK}{P_{vs}} \cdot 100$	E_{MDK}
1 : 1,2	2,15	30,6	43,6	27,6
1 : 1,4	2,91	42,8	49,2	41,5
1 : 1,5	3,43	50,05	55,0	43,0
1 : 1,6	3,89	57,3	59,0	48,6
1 : 1,7	4,90	72,0	72,0	56,4
1 : 1,78	4,70	69,0	73,3	54,0

Stanovenie elastickej hysterézy

Na stanovenie elastickej hysterézy sa použili rovnaké vzorky ako pri určovaní hodnôt MDK . Princíp vyhodnocovania spočíva v tom, že deformácia v smere osi vlákna prebieha len do určitého zaťaženia a potom sa vlákno odľahčí späť do východiskového bodu zaťa-

ženia. Pri porovnávaní jednotlivých vzoriek musíme jednosmernú deformáciu i spätný chod po odľahčení vlákna robiť stále rovnakým spôsobom, pretože zotavenie vlákna je funkciou času. Cyklus zataženia a odľahčenia vlákna je znázornený na obr. 1. Na určenie konštantného zataženia pre určitú súpravu vzoriek sme zvolili body *MDK* štandardnej vzorky.

Tabuľka 6

Hodnoty elastickej hysterézy, celkovej práce, percentuálny podiel elastickej hysterézy z celkovej práce a stupeň elasticity pre silonový vlasec

Druh vzorky	<i>OZEO</i> cm ²	<i>OZAO</i> cm ²	$\frac{OZEO}{OZAO} \cdot 100$	<i>S_c</i>
1 : 4,2	2,95	7,65	38,6	86,2
1 : 4,0	1,80	5,65	31,8	85,1
1 : 3,75	3,15	7,90	39,9	85,2
1 : 3,55	2,30	7,25	31,8	86,2
1 : 3,4	2,80	7,5	37,4	82,75
1 : 3,2	4,60	10,80	42,5	81,1
1 : 2,95	5,10	13,55	45,0	82,2
1 : 2,6	19,75	30,5	64,8	65,4

Tabuľka 7

Hodnoty elastickej hysterézy, celkovej práce, percentuálny podiel elastickej hysterézy z celkovej práce a stupeň elasticity pre prany silonový hodváb

Druh vzorky	<i>OZEO</i> cm ²	<i>OZAO</i> cm ²	$\frac{OZEO}{OZAO} \cdot 100$	<i>S_c</i>
1 : 3,73	1,58	5,05	31,3	100,0
1 : 3,54	1,85	5,08	36,4	94,65
1 : 3,28	2,95	6,92	42,6	85,9
1 : 2,96	5,12	9,04	54,5	81,4

Tabuľka 8

Hodnoty elastickej hysterézy, celkovej práce, percentuálny podiel elastickej hysterézy z celkovej práce a stupeň elasticity pre silonový hodváb s monomérom

Druh vzorky	<i>OZEO</i> cm ²	<i>OZAO</i> cm ²	$\frac{OZEO}{OZAO} \cdot 100$	<i>S_c</i>
1 : 3,73	0,9	3,44	26,5	100,0
1 : 3,54	1,20	4,15	29,0	100,0
1 : 3,28	2,36	5,6	42,2	96,67
1 : 2,96	13,70	18,28	75,0	55,7

Tabuľka 9

Hodnoty elastickej hysterézy, celkovej práce, percentuálny podiel elastickej hysterézy z celkovej práce a stupeň elasticity pre stabilizované vlákno dodatočne dlžené pri vyšších teplotách

Druh vzorky	OZEO cm ²	OZAO cm ²	$\frac{OZEO}{OZAO} \cdot 100$	S_c
1 : 1,2	22,17	31,62	70,0	51,5
1 : 1,4	10,55	18,5	57,0	63,0
1 : 1,5	6,8	14,2	48,0	72,0
1 : 1,6	7,46	15,0	49,7	69,2
1 : 1,7	7,75	14,75	52,5	69,2
1 : 1,8	7,6	14,8	51,3	71,4

Tabuľka 10

Hodnoty elastickej hysterézy, celkovej práce, percentuálny podiel elastickej hysterézy z celkovej práce a stupeň elasticity pre nestabilizované vlákno dodatočne dlžené pri vyšších teplotách

Druh vzorky	OZEO cm ²	OZAO cm ²	$\frac{OZEO}{OZAO} \cdot 100$	S_c
1 : 1,2	11,95	19,75	60,6	72,0
1 : 1,4	9,35	11,05	39,5	84,4
1 : 1,5	3,75	10,25	36,5	85,6
1 : 1,6	3,37	9,37	36,0	86,5
1 : 1,7	3,1	8,60	36,0	86,4
1 : 1,78	2,45	8,15	30,0	87,5

V tab. 6 je uvedená plocha elastickej hysterézy v cm², plocha celkovej práce v cm², percentuálny pomer plochy elastickej hysterézy k ploche celkovej práce a stupeň elasticity pre silonový vlasec; v tab. 7 sú tieto hodnoty pre silonový prany hodváb, v tab. 8 pre silonový hodváb s monomérom a v tab. 9 a 10 pre stabilizované a nestabilizované vlákno dodatočne dlžené pri vyšších teplotách. Plochy sme merali planimetricky.

Diskusia

Bod *MDK*, ktorý stanovíme z integrálnych kriviek *ZP*, predstavuje bod najväčšieho napätia (zaťaženia), ktoré je potrebné pre jednotkovú deformáciu, ak ju uskutočňujeme v smere osi vlákna. Zo štatistického hľadiska môžeme *MDK* považovať za bod, v ktorom pravdepodobnosť „pretrhnutia“ vodíkových mostíkov a van der Waalových väzieb je najpriaznivejšia. Je prirodzené, že od tohto bodu ďalšia deformácia prebieha tým ľahšie, čím viac sa blížíme k bodu pretrhnutia. To znamená, že zaťaženie potrebné na pretrhnutie uvedených väzieb bude závisieť od pôvodného štruktúrneho stavu usporiadania molekúl polyméru. Veľkosť zaťaženia určeného hodnotou *MDK* by mala byť

podmieňovaná pevnosťou a množstvom vodíkových mostíkov a uplatňujúcimi sa van der Waalsovými silami. Dá sa predpokladať, že čím rovnobežnejšie budú reťazce molekúl uložené v smere osi vlákna, t. j. čím vyšší bude pôvodný stav orientácie, tým väčšie zaťaženie bude potrebné na pretrhnutie vodíkových mostíkov a van der Waalsových väzieb. Pretože pôvodný stav orientácie má vplyv na množstvo a pevnosť vodíkových mostíkov a van der Waalsových väzieb, budú aj vyššie hodnoty MDK v g/den poukazovať na vyšší pôvodný stav orientácie.

Empirický vzťah použitý na definovanie priemernej orientácie reťazcových molekúl si môžeme odvodiť takto:

V prípade ideálnej orientácie, keď sa uplatnia všetky van der Waalsove väzby a vodíkové mostíky, bude bod MDK zhodný s bodom pretrhnutia P_i (P_i je pevnosť ideálne orientovaného vlákna), pretože súčet väzbových síl daný vodíkovými mostíkmi a van der Waalsovými väzbami prevýši hodnotu kovaletnej chemickej väzby. Pre ideálnu orientáciu môžeme teda napísať:

$$O_i = k \cdot MDK,$$

$$\text{kde } k = \frac{1}{P_i}.$$

Za predpokladu, že pri ideálnej orientácii $MDK = P_i$, potom $O_i = 1$. V praxi sa však s hodnotami P_i nikdy nestretneme a na určenie priemernej orientácie použijeme podobný vzťah:

$$O_{MDK} = k \cdot MDK,$$

$$\text{kde } k = \frac{1}{P_{vmax}} \quad \text{alebo} \quad k = \frac{1}{P_{vs}}.$$

Hodnotu P_{vmax} volíme pre skúmanú súpravu vzoriek z toho dôvodu, pretože ako $MDK = f(O_p)$ (1), tak isto aj $P_{vs} = f(O_p)$ (2) (O_p = pôvodný stav orientácie), čím vylúčime vplyv funkcie (2) pri vzájomnom porovnávaní danej súpravy vzoriek. Ak chceme však porovnať jednotlivé vzorky rôznych typov polyamidových vlákien (rôzna príprava polyamidu 6), na vyhodnocovanie použijeme P_{vs} .

Definovaním bodu MDK si môžeme ľahko vysvetliť jednotlivé nezrovnalosti v uvedených tabuľkách. V tab. 1 je dobrá zhoda medzi hodnotami MDK a rôznym stupňom dĺženia. Nezhoda medzi MDK a stupňom dĺženia je iba pri vzorkách dĺžnených 1 : 3,2 a 1 : 4,2. To znamená, že sa popri orientácii museli podstatne zmeniť aj iné štruktúrne faktory. Z predchádzajúcich röntgenografických meraní [1] sa zistilo, že pri vzorke 1 : 3,2 môže vzniknúť prechodná oblasť (miniaturny teleskopický jav), ktorá je charakterizovaná sčasti prednostným smekticko-hexagonálnym usporiadaním reťazcov v smere osi vlákna, ako aj najvyšším percentom nestabilnej monoklinickej β -formy. Obidva faktory majú vplyv na menšiu súdržnosť medzi jednotlivými úsekmi reťazcových

molekúl, čo sa odráža i v nižšej hodnote zaťaženia, ktoré je potrebné na „pretrhnutie“ vodíkových mostíkov a van der Waalsových väzieb. Podobne je to aj pri vzorke 1 : 4,2, kde v dôsledku deformácie kryštálovej mriežky dochádza k zhoršeniu súdržnosti medzi reťazcami.

V tab. 2 a 3 vidíme dobrú zhodu medzi stupňom dĺženia a hodnotami MDK pri pranom hodvábe a hodvábe s monomérom. Hodnoty v tab. 3 ukazujú, akoby hodváb s monomérom mal nižšiu orientáciu, i keď z röntgenometrických meraní [1] je zrejme, že takýto rozdiel neexistuje.

Zníženie hodnôt MDK je zapríčinené zvýšeným obsahom monoméru, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje väzbové sily medzi molekulami. Naproti tomu tento jav je nepriamym potvrdením domnienky, že v bode MDK nastáva „pretrhovanie“ vodíkových mostíkov a van der Waalsových väzieb. Z toho vyplýva, že určité zmeny v hodnotách MDK pri jednej a tej istej vzorke môžu súčasne poukazovať na ich štruktúrne nerovnomernosť.

Veľmi dobrá zhoda je aj pri silonovom vlákne dodatočne dĺženom pri vyššej teplote. Iba pri maximálne dĺženej vzorke nastáva pokles v hodnote MDK , ktorý môže byť spôsobený tokom alebo deformáciou masy, čo by sa malo prejavíť v zníženej orientácii. Röntgenometrické overenie nemohlo však podať uspokojivé potvrdenie, pretože namerané hodnoty boli v oblasti chýb použitej metodiky.

Vyhodnocovanie silonových vlákien o rôznom stupni dĺženia pomocou MDK a O_{MDK} je predovšetkým výhodné pre porovnávanie jednotlivých súprav vzoriek, ktoré sa pripravili viac-menej rovnakým spôsobom. Pri vzájomnom posudzovaní vlákien, ktoré sa pripravili rôznym technologickým postupom, je vyhodnocovanie omnoho obťažnejšie. Tu musíme brať do úvahy aj iné mechanické hodnoty, ako je E_{MDK} alebo S_{MDK} , prípadne iné výskumné metódy.

Možnosť vzájomného posúdenia série vzoriek, ktoré majú čiastočne rozdielny technologický postup, ukážeme si na vláknach dodatočne upravovaných dĺžením pri vyšších teplotách. Nestabilizované silonové vlákno sa od stabilizovaného vlákna líši tým, že pri stabilizovanom silonovom vlákne mali možnosť uplatniť sa do určitej miery relaxačné sily. Pretože relaxačné sily nepriaznivo ovplyvňujú stupeň orientácie, malo by sa to pri stabilizovanom vlákne prejavíť v znížených hodnotách MDK a O_{MDK} . Tak isto čiastočná dezorientácia by mala mať vplyv na zníženie elasticity stabilizovaných vlákien. Hodnoty MDK a E_{MDK} skutočne poukazujú pri stabilizovaných vláknach na čiastočnú dezorientáciu v dôsledku uplatnenia relaxačných síl. Naproti tomu hodnoty O_{MDK} v tomto prípade neposkytnú porovnateľné hodnoty, pretože pri stabilizovaných vzorkách relaxačné sily majú väčší vplyv na pokles hodnôt pevnosti pri pretrhnutí ako na zníženie hodnôt MDK . Preto len komplexné vyhodnocovanie môže nám podať určitý objektívny názor na štruktúru skúmaných vlákien.

Hodnoty E_{MDK} ktoré sme použili na sledovanie elasticity silonových vlákien, sú v dobrom súlade so stupňom orientácie. Najvyššiu elasticitu majú vlákna s najvyššou orientáciou, čomu odpovedajú i najvyššie namerané hodnoty E_{MDK} . Podobne i vyššie hodnoty S_{MDK} nám vyjadrujú vyššiu elasticitu silonových vlákien.

Pre posúdenie východiskových štruktúrnych stavov skúmaných vlákien sme tak isto použili stanovenie elastických hystereéz.

Podobne ako MDK i veľkosť plochy elastickej hysterezy bude závisieť od štruktúrnych zmien, ktoré nastanú v skúmanom vlákne počas jednosmernej deformácie uskutočňovanej do určitého zaťaženia. Je prirodzené, že následné štruktúrne zmeny v priebehu jednosmernej deformácie budú prevažne funkciou pôvodného štruktúrneho stavu skúmaných vlákien.

Predpokladajme, že mechanizmus jednosmernej deformácie prebieha tak, že napätie zvyšujúce sa v smere osi vlákna postupne sa po „pretrhnutí“ jednej väzby prenáša na druhú väzbu, ktorá je s ňou rovnobežná [14]. Môžeme teda usudzovať, že v bode MDK , do ktorého uskutočňujeme zaťaženie pri štandardných vzorkách, zamedzí sa väčšiemu oddialeniu väzbových centier, ktoré boli vytvorené pred dodatočnou deformáciou v dôsledku postupného prenášania napätia z jednej väzby na druhú. Možno teda povedať, že v bode MDK „pretrhnuté“ väzby (vodíkové mostíky a van der Waalsove väzby) zostávajú v podmienkach, keď ich opätovná tvorba je možná, ak prestane pôsobiť napätie. Vlákna pri zaťažovaní do bodu MDK by mali mať 100 % reverzibilnú deformačnú schopnosť.

Štandardné vzorky vykazujú však úplné zotavenie len pri pranom silonovom hodvábe a hodvábe s monomérom, zatiaľ čo štandardné vzorky silonového vlasca a silonového vlákna dodatočne dlženeho pri vyšších teplotách sa stavu úplného zotavenia viac-menej približujú. Je to prirodzené, lebo reverzibilná pružnosť bude pre rozličné vzorky odlišná, keďže je funkciou času.

Z obr. 1 vidíme, že celková práca pri zaťažení (plocha $OZAO$) nie je zhodná s množstvom práce po odľahčení (plocha $ZAEZ$), pretože určité množstvo práce potrebné na deformáciu skúmaného vlákna sa rozptýli vo forme tepla. Ich rozdiel je vyjadrený plochou H ($OZEO$) a nazýva sa elastickou hysterezou.

Podobne ako MDK aj veľkosť elastickej hysterezy závisí od štruktúrnych zmien, ktoré nastanú v skúmanom vlákne počas jednosmernej deformácie v smere osi vlákna. Veľkosť hysterezy určuje odolnosť materiálu voči zahrievaniu pri opakujúcich sa deformáciách a umožňuje teda posúdiť i tlmiacu schopnosť vibrácie reťazcových molekúl pri uskutočňovaných deformáciách, čo možno s výhodou využiť pri hodnotení kordových materiálov.

Obsah monoméru má dvojaký vplyv na hodnotu elastických hystereéz. Pri vysoko elastických vzorkách spôsobuje zníženie hodnoty percentuálneho podielu elastickej hysterezy, zatiaľ čo pri málo elastických vzorkách (s pomerne

nízkou orientáciou) napomáha k väčším štruktúrnym zmenám počas jednosmernej deformácie, čo sa prejaví i vo väčšej hodnote elastickej hysterézy. Náзорnejšie to vyplynie z porovnania absolútnych hodnôt elastickej hysterézy v cm^2 , ktoré môžeme v prípade praného hodvábu a hodvábu s monomérom vzájomne porovnať, pretože titer vlákien sa pri rovnakých pretahovacích pomeroch takmer zhoduje. Jav má pomerne jednoduché vysvetlenie. Pri viac orientovaných vzorkách prítomnosť monoméru priaznivo ovplyvňuje reverzibilnú pružnosť, kým pri menej orientovaných vzorkách používané zafaženie naopak zdôrazní trvalú deformáciu.

Ak porovnáme výsledky stanovenia MDK , O_{MDK} , E_{MDK} , S_{MDK} , percentuálneho podielu elastickej hysterézy a stupňa elasticity skúmaných silonových vlákien s určením orientácie pomocou röntgenovej difrakcie a ak vezmeme do úvahy aj možný mechanizmus dlženia pri modelových vzorkách nad bodom prechodu II. stupňa [1], zistíme dobrý súlad medzi jednotlivými predtým uvedenými poznatkami.

Minimum intenzít sčernenia diatropických (002) reflexných stôp, najvyšší stupeň orientácie a maximálne pevnosti sú zhodné s najvyššími hodnotami MDK , O_{MDK} , E_{MDK} , S_{MDK} a stupňom elasticity a s najnižšou hodnotou percentuálneho podielu elastickej hysterézy pri modelových vzorkách silonového vlasca a silonového hodvábu. Rovnako aj vysvetlenie prechodného štruktúrneho stavu pri vzorke 1 : 3,2, kde predpokladáme vznik miniatúrneho teleskopického javu, je podporované zistenými hodnotami MDK , O_{MDK} pri skúmanej súprave vzoriek silonového vlasca, vydĺženého kontinuálnym spôsobom nad bodom prechodu II. stupňa.

Ako vidieť, mechanické metódy sú cenným doplnkom röntgenových metód a spoločne umožňujú lepšie poznať štruktúrne zákonitosti silonových aj iných syntetických vlákien.

Súhrn

Zaoberali sme sa stanovením MDK (maximum diferenciálnej krivky), ktoré získame z pracovného diagramu zafaženie—predĺženie, ako aj určením percentuálneho podielu elastickej hysterézy silonových vlákien. MDK predstavuje bod maximálneho zafaženia, ktoré je potrebné na jednotkovú deformáciu v smere osi vlákna.

Hodnoty MDK môžu charakterizovať priemernú orientáciu reťazcových molekúl vo vlákne.

Vyhodnotenie elastickej hysterézy umožňuje posudzovať tlmiacu schopnosť vibrácie reťazcových molekúl pri danej deformácii, ako aj pôvodné východiskové štruktúrne stavy skúmaných vlákien. Ide predovšetkým o vplyv orientácie, plastifikačných činidiel a pod.

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

В. ГУРТ, М. ЯМБРИХ, М. ЯВОРЕК

Исследовательский институт химических волокон в Свите

Выводы

В этой части работы мы говорили об определении МДК (максимум дифференциальной кривой), которое получается из диаграммы нагрузка—удлинение и об определении процентной части эластического гистерезиса силоновых волокон. МДК представляет точку максимальной нагрузки, которая необходима на единицу деформации в направлении оси волокна.

Данные МДК могут характеризовать среднюю ориентацию цепи молекул в волокне.

Оценка эластического гистерезиса позволяет судить о приглушающей способности вибрации цепи молекул при данной деформации и об исходном первоначальном состоянии исследуемых волокон. Здесь идет прежде всего о влиянии ориентации, пластификационных веществ и т. п.

Поступило в редакцию 25. 7. 1958 г.

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

V. HURT, M. JAMBRICH, M. JAVOREK

Forschungsinstitut für Chemiefasern in Svit

Zusammenfassung

In diesem Teil ihrer Arbeit behandelten die Autoren die Bestimmung des *MDK* (Maximum der Differenzialkurve) welches sie aus dem Arbeitsdiagramm der Belastung—Dehnung erhalten, und ferner die Bestimmung des prozentuellen Anteils der elastischen Hysterese von Silonfasern. Das *MDK* stellt den Punkt der maximalen Belastung dar, welche für die Einheitsdeformation in Richtung der Faserachse erforderlich ist.

Die Werte des *MDK* können die durchschnittliche Orientierung der Kettenmoleküle in der Faser charakterisieren.

Die Auswertung der elastischen Hysteresen ermöglichen es, die Dämpfungsfähigkeit der Vibration von Kettenmolekülen bei einer gegebenen Deformation, ebenso auch die ursprünglichen Ausgangs-Strukturzustände der untersuchten Fasern zu beurteilen. Hierbei handelt es sich vor allem um den Einfluss der Orientierung, der Plastifikationsmittel u. dgl.

In die Redaktion eingelangt den 25. 7. 1958

LITERATÚRA

1. Hurt V., Jambrich M., Chem. zvesti 12, 496 (1958). — 2. Kumm A. W., Faserforsch. Textiltechn. 5, 497 (1954). — 3. Speakman J. B., Saville A. K., J. Textile Inst. 37, 271 (1946). — 4. Kargin V. A., Sogolova T. I., Ž. fiz. chim. 27, 1039 (1953).

— 5. Kargin V. A., Sogolova T. I., *Ž. fiz. chim.* 27, 1208 (1953). — 6. Kargin V. A., Sogolova T. I., *Ž. fiz. chim.* 27, 1213 (1953). — 7. Sommer H., Barth R., *Faserforsch. Textiltechn.* 8, 211 (1957). — 8. Kargin V. A., Slonimskij G. L., Rogovina L. Z., *Kolloid. ž.* 19, 142 (1957). — 9. George W., *Textile Res. J.* 21, 847 (1951). — 10. Meredith R., *J. Text.* 45, 30 (1954).

11. Piéper E., *Textil Praxis* 6, 34 (1951). — 12. Wakeham H., Honold E., *Textile Res. J.* 21, 1 (1951). — 13. Zeman J., *Chemický průmysl* 3, 434 (1953). — 14. Meredith R., *The Mechanical Properties of Textile Fibres I*, Amsterdam 1956.

Do redakcie došlo 25. 7. 1958

Adresa autorov:

Inž. Vratislav Hurt, inž. Martin Jambrich, inž. Miroslav Javorek, Svit, okres Poprad, Výskumný ústav chemických vlákien.