

Modifikacija strukture poliesterskih vlakana primjenom organskih otopina

Jelena Mitic¹
Goran Amin²
Marija Kodric²
Miodrag Šmelcerović¹
Dragan Đorđević²

¹ Higher Professional School

² Faculty of Technology

Leskovac, Srbija

e-mail: drdrag64@gmail.com

Prispjelo 18.9.2015.

UDK 677.494.674:677.027.6:677.017.4

Izvorni znanstveni rad*

Ispitivanjem obrade poliesterskih vlakana organskim otopinama uočeno je manje smanjenje prekidne čvrstoće, dok je prekidno istezanje značajno povećano, gotovo 150 % u usporedbi s neobrađenim uzorkom. Organska otapala, tj. otopine plastifikatora u mješavini organskih otapala, utječu povoljno na svojstva vlakana, tj. ona mogu omogućiti bolje bojadanje, bolju apsorpciju vlage, lakšu obradu u daljnjim fazama proizvodnje tekstilnih proizvoda i općenito bolja upotrebna svojstva. Rendgenska strukturalna analiza je korištena za ispitivanje utjecaja obrade PET vlakana u obliku filamentne pređe finoće 75/26 dtex otopinama 0,3, 0,6 i 0,9 % hidrokinona i α -naftola u mješavini otapala kloroforma i metanola (topljivosti $\delta=11,7$), na promjene stupnja kristalnosti i veličinu kristalita. Ustanovljeno je da obrađena vlakna imaju oštriju refleksiju na difraktogramima nego neobrađena, tj. imaju viši stupanj kristalnosti, ali manju veličinu kristalita.

Ključne riječi: poliesterska pređa, modifikacija, organske otopine, stupanj kristalnosti, čvrstoća, istezanje

1. Uvod

Zbog svojih izvrsnih fizikalnih, mehaničkih i tekstilnih svojstava poliesterska, odnosno poli(etilen-tereftalatna) (PET) vlakna imaju vodeću ulogu među sintetskim vlaknima. Tijekom cijelog razdoblja razvoja i porasta proizvodnje PET vlakana provodilo se i sustavno istraživanje

*Izlaganje na konferenciji CEC 2015 – 8th Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Zagreb, 16.–18. rujna 2015.

kako bi se poboljšala njihova kvaliteta i proširilo područje upotrebe. Međutim, objavljeno je samo nekoliko radova koji se bave obradom PET vlakana organskim otapalima ili njihovim mješavinama ili nekim otopinama plastifikatora u tim mješavinama kao i njihovim utjecajem na fizikalno-mehanička svojstva vlakana i pređa [1-3].

Struktura PET vlakana može se opisati kao struktura „velike“ orijentacije i visokog stupnja kristalnosti. Najnovija teorija supramolekularne gra-

de PET vlakana raspravlja o prisutnosti kristalnih, amorfni i međufaznih stanja u tim vlaknima [4]. Prema tom modelu, međufaza se sastoji od direktno produženih molekularnih lanaca duž osi vlakna. Međufazno područje i struktura mogu imati dominantnu ulogu u svojstvima PET vlakana kao što su modul elastičnosti, čvrstoća i skupljanje. Kristalni i amorfni segmenti imaju različite osjetljivosti na deformacije, tj. amorfni segmenti se lakše deformiraju nego kristalni. Zato je važno ispitiva-

ti stupanj kristalnosti vlakna. Stupanj kristalnosti polimera u vlaknu ima značajan utjecaj na njihova mehanička svojstva. U određenim uvjetima organska otapala mogu utjecati na promjene u odnosima između kristalne i amorfne faze u poli(etilenteraftalatu) te na mehanička svojstva [3]. Ova djelovanja u sustavu organskog otapala PET-a mogu se povezati s bubrenjem i topljivošću. Zbog njihovog djelovanja odmah nakon djelovanja opterećenja potpuno se gubi početno elastično područje. Zato je u ovom radu predmet istraživanja bilo određivanje interakcije organskih otapala i tekstilnog vlakna.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali i kemikalije

Za istraživanje je upotrijebljena PET glatka filamentna pređa finoće 75/26 dtex. Pojedinačni monofilamenti su bili bijele boje i kružnog poprečnog presjeka.

Osnovna svojstva ispitivane PET pređe su sljedeća:

- finoća, 75/26 dtex
- prekidna sila, 310 cN
- relativna čvrstoća, 4,13 cN/dtex
- prekidno istežanje, 21 %
- skupljanje kod iskuhavanja, 10 %
- broj uvoja, 8 m⁻¹

Kemikalija upotrijebljena za obradu PET pređe bila je otopina 1,4-dihidroksibenzena (hidrokinona) i 1-hidroksinaftalena (α -naftola) u mješavini otapala sadržaja 73,10 mol % kloroforma i 26,90 mol % metanola.

2.2. Obrada PET vlakana

Pređa je obrađivana na sobnoj temperaturi 15 min u uređaju za miješanje s brzinom od 120 o/min. Koncentracije hidrokinona i α -naftola u mješavini otapala (73,10 % kloroforma i 26,90 % metanola) iznosile su 0,3 %, 0,6 % odn. 0,9 %. 30 m filamentne pređe bilo je namotano na male namotke za ispitivanje. Prije obrade pređa je kondicionirana u standardnim uvjetima (relativna vlažnost 65 \pm 2 %, temperatura 20 \pm 2 °C). Omjer kupelji bio je 1:20.

Nakon obrade pređa je cijedena između dva komada filtarskog papira, 1 sat sušena na sobnoj temperaturi i zatim sušena u sušioniku 1 sat na 70 °C. Nakon toga uzorci su stavljeni u komoru za kondicioniranje u vremenu od 48 h, nakon čega je provedeno zahtijevano ispitivanje.

2.3. Postupci ispitivanja

Prekidna sila i prekidno istežanje neobrađenih i obrađenih uzoraka ispitani su prema normi SRPS F.S2.052. Ispitivanje je provedeno na univerzalnom dinamometru „Instron“ (Engleska) s pokretnom stezaljkom koja se kreće konstantnom brzinom.

Kidanja su provedena u sljedećim uvjetima:

- brzina povlačne stezaljke: 30 cm/min,
- brzina papira za crtanje dijagrama: 30 cm/min,
- dužina uzorka: 20 cm,
- prednaprežanje: 4,2 cN,
- klimatski uvjeti: standardni.

Strukturne promjene PET vlakana kao posljedica obrade promatrane su rendgenskom strukturnom analizom. Metoda Hermansa i Weidingera (WAXS metoda – metoda širokokutnog rasipanja rendgenskih zraka) korištena je za istraživanje PET vlakana, tj. monofilamenta i veličine kristalita [5]. Metoda je uzela u obzir

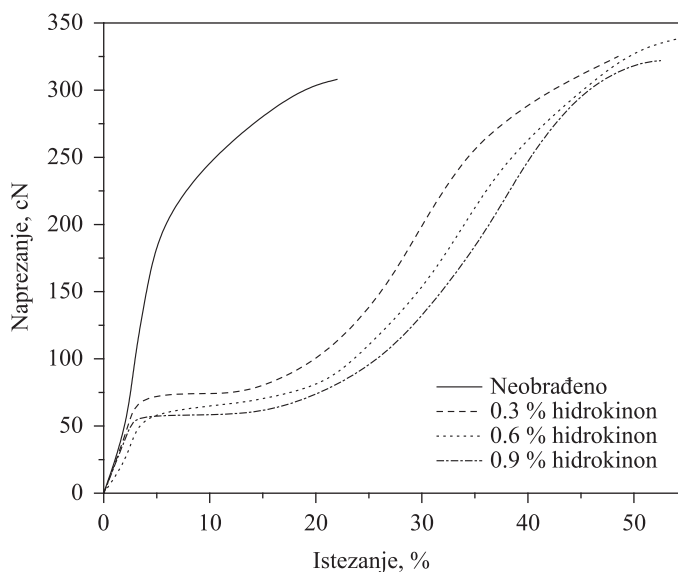
promjenu intenziteta zraka zbog razlike apsorpcije u uzorku kod različitih kutova 2 Θ i promjenu mase uzorka koja reflektira rendgenske zrake u kutu funkcije difrakcije.

Uzorci za ispitivanje pripremljeni su namatanjem filamentnih pređa na specijalni aluminijski nosač uzorka u jednoličnim slojevima poznate debljine. Za ispitivanje je korišten difraktometar D5000 (proizvođač Bruker-AXIS) s Cu-K α linijom zračenja pod kutom 2 Θ od 4° do 32° s rotacijom od 1 min⁻¹ i brzinom pisača od 10 mm/min. Dimenzije kristalita određene su pomoću difrakcijske krivulje za maksimum određen prema Millerovim indeksima (010) i (011).

3. Rezultati

Organska otapala i vlakna međusobno djeluju te zbog topljivosti određenih skupina dolazi do bubrenja i promjene međumolekulskih interakcija. Time se uzrokuju promjene u različitim procesima relaksacije što se vidi po preslaganju u određena područja i strukturi na supramolekularnoj razini. Kao posljedica intenziviranja procesa relaksacije uzrokovanog preslaganjem dolazi i do promjena nekih svojstava vlakana.

Za karakterizaciju čvrstoće filamentne pređe uglavnom se u praksi koriste dva parametra:



Sl.1 Krivulje naprežanja-istežanja obrađenih uzoraka pređa u odnosu na neobrađenu

- prekidna sila i
- prekidno istezanje.

Apsolutna čvrstoća je najveća vrijednost sile kojoj se preda može oduprijeti prije kidanja. Primjer krivulja naprezanja i istezanja za neobrađene uzorke pređe i uzorke obrađene otopinom hidrokinona i α -naftola u mješavini otapala prikazan je na sl.1.

Međudjelovanje organskih otapala i otopina s polimerom uzrokuje promjenu polimerne strukture i stvaranje nove strukture koje utječu na svojstva vlakana i svojstva PET filamentne pređe.

Dva odabrana tipa plastifikatora (hidrokinon i α -naftol) ne djeluju samo kao inhibitori radikalnih procesa. Oni

na neki način stabiliziraju novu strukturu koja nastaje zbog utjecaja organskih otapala. Kod obrade dolazi samo do manjeg smanjenja svojstava vlakana, tj. čvrstoće pređe, dok se prekidno istezanje značajno povećava, gotovo do 150 % u usporedbi s neobrađenim uzorkom.

Krivulje naprezanja i istezanja modificiranih vlaknastih pređa slične su krivuljama vunениh vlakana. Prema tome, može se očekivati da PET filamentne pređe obrađene na taj način mogu imati svojstva sličnija svojstvima vunениh vlakana.

Organska otapala, tj. otopine plastifikatora u mješavini organskih otapala vrlo povoljno utječu na svojstva vlakana, tj. mogu omogućiti bolje bojadisanje, bolju apsorpciju vlage, lakšu obradu u daljnjim fazama tekstilne proizvodnje i općenito bolju uporabljivost.

Krivulje naprezanja i istezanja pokazuju da postoje razlike u svojstvima obrađenih i neobrađenih uzoraka PET filamentnih pređa pod utjecajem vlačne sile. Za neobrađeni uzorak krivulja se konstantno uspinje od početka djelovanja sile do točke prekida, dok za obrađene uzorke krivulje imaju početni uspon, zatim je tok krivulje gotovo paralelan s osi x, budući da uz mala povećanja sile dolazi do velikog istezanja, a nakon toga krivulja se ponovno uspinje do točke prekida.

Relativna čvrstoća je odnos između apsolutne čvrstoće i finoće (duljinske mase). Finoća se određuje mjerenjem duljine i mase pojedinačnih segmenata pređe. Srednje vrijednosti od 20 ispitivanja navedene su u tab.1.

Za razliku od čvrstoće, koja se kod obrade neznatno mijenja, prekidno istezanje ima značajne promjene. Ono se povećava za 120 % (uzorci obrađeni s 0,3 % hidrokinona u mješavini), odnosno za 145 % (uzorci obrađeni s 0,6 % hidrokinona u mješavini) u usporedbi s neobrađenim uzorcima. Drugim riječima, prekidno istezanje se prosječno povećava kod obrade za oko 1,5 puta u usporedbi s neobrađenim uzorcima.

Povećanje prekidnog istezanja je vjerojatno rezultat promjena strukture

Tab.1 Srednje vrijednosti rezultata ispitivanja čvrstoće neobrađenih i obrađenih uzoraka filamentne PET pređe

Uzorak	Apsolutna čvrstoća		Relativna čvrstoća		Prekidno istezanje, %
	cN	Povećanje, %	cN/dtex	Smanjenje, %	
Neobrađen	310	-	4,13	-	22,0
0.3 % hidrokinona u mješavini	330	6,45	3,25	21,31	48,5
0.6 % hidrokinona u mješavini	329	6,13	3,27	20,82	54,0
0.9 % hidrokinona u mješavini	328	5,81	3,29	20,34	52,5
0.3 % α -naftola u mješavini	335	8,06	3,40	17,67	-
0.6 % α -naftola u mješavini	333	7,42	3,33	19,37	-
0.9 % α -naftola u mješavini	336	8,39	3,34	19,13	-

Tab.2 Rezultati ispitivanja stupnja kristalnosti rendgenskom grafičkom metodom

Uzorak	Površina F, cm ²	Visina h, cm	Stupanj kristalnosti, %
Neobrađen	16,7	6,5	29,3
0,3 % hidrokinona u mješavini	41,6	5,0	53,4
0,6 % hidrokinona u mješavini	42,3	5,4	55,6
0,9 % hidrokinona u mješavini	44,5	5,3	56,3
0,3 % α -naftola u mješavini	39,1	4,6	54,1
0,6 % α -naftola u mješavini	45,3	5,1	57,0
0,9 % α -naftola u mješavini	46,3	5,3	58,3

Tab.3 Rezultati određivanja veličine kristalita za maksimum (100 + 011) rendgenskom grafičkom metodom

Uzorak	Kut difrakcije Θ , °	Širina maksimuma B, mm	Veličina kristalita, nm
Neobrađen	17,6	13,0	6,14
0.3 % hidrokinona u mješavini	17,8	16,0	4,98
0.6 % hidrokinona u mješavini	17,6	16,5	4,86
0.9 % hidrokinona u mješavini	17,7	17,0	4,68
0.3 α -naftola u mješavini	17,6	16,5	4,70
0.6 % α -naftola u mješavini	17,6	17,0	4,68
0.9 % α -naftola u mješavini	17,9	16,0	4,60

vlakna do koje dolazi zbog obrade. Zbog toga je daljnje istraživanje bilo usredotočeno na ispitivanje promjene strukture vlakna rendgenskom analizom.

Prema difrakcijskim krivuljama i adekvatnim formulama dobiveni su rezultati ispitivanja stupnja kristalnosti (tab.2).

Rezultati pokazuju da se stupanj kristalnosti povećao zbog obrade. Najveća promjena uočena je kod uzoraka koji su obrađeni s 0,9 % α -naftola u mješavini i iznosi skoro 100 % u usporedbi s neobrađenim uzorcima. Karakteristične difrakcijske krivulje nekih PET filamentnih uzoraka prikazane su na sl.2, 3 i 4.

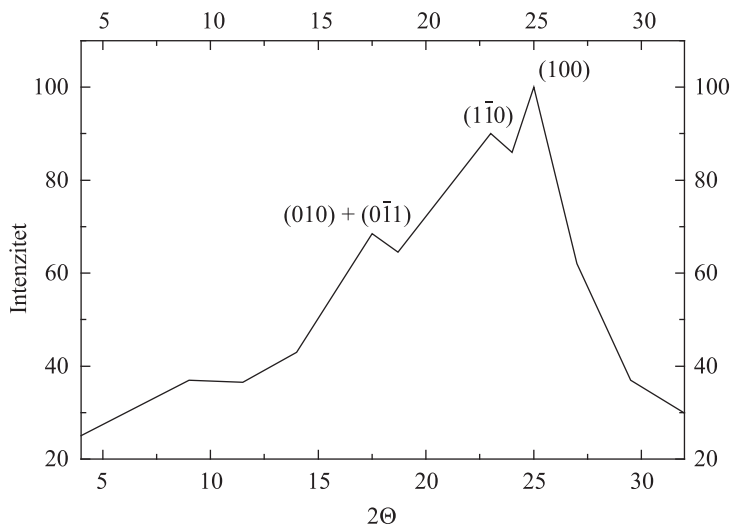
Kod usporedbe difrakcijskih krivulja neobrađenih i obrađenih uzoraka PET filamentne pređe uočavaju se jasne razlike karakterističnih maksimuma (sl.2, 3 i 4).

Za maksimum označen Millerovim indeksom $(100 + 0\bar{1}1)$, koji je najjasniji, određena je veličina kristalita neobrađenih i obrađenih uzoraka (tab.3).

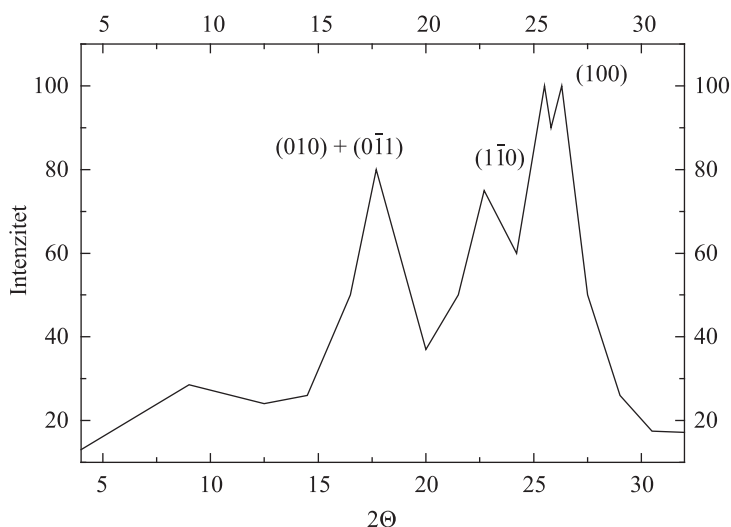
Karakterističan maksimum se pojavljuje kod difrakcijskog kuta $2\Theta = 17.6^\circ$ do 17.9° . Veličina kristalita se smanjuje obradom. Smanjenje je iznosilo najviše 25 % i postignuto je na uzorcima koji su obađeni s 0,9 % α -naftola u mješavini otapala.

Pojednostavnjeni mehanizam međudjelovanja vlakana i otapala može se opisati na sljedeći način: Molekule otapala dolaze u amorfna područja vlakna i zamjenjuju polimer-polimer interakcije s interakcijama polimer-otapao, pri čemu do određene mjere solvatiziraju skupine u polimernim makromolekulama što uzrokuje određeno bubrenje vlakna i uspostavljanje ravnoteže između apsorpcije i bubrenja [6].

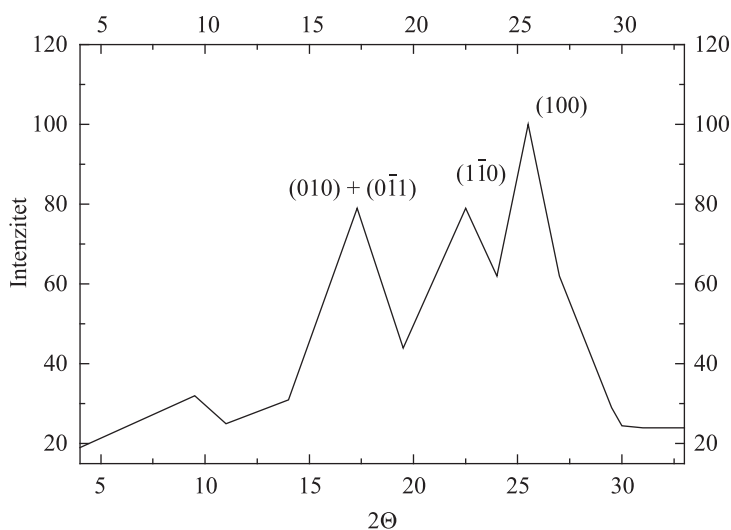
Kidanjem međumolekularnih veza između polimera povećavaju se mogućnosti gibanja makromolekularnih segmenata i ubrzavaju se procesi relaksacije što uzrokuje strukturne promjene (preslagivanje) unutar vlakna te nastaju promjene supramolekularnih struktura i konačno svojstava vlakana [7].



Sl.2 Oblik difrakcijske krivulje neobrađenog uzorka



Sl.3 Difrakcijska krivulja uzorka obrađenog otopinom od 0,9 % hidrokinona u mješavini



Sl.4 Difrakcijska krivulja uzorka obrađenog otopinom od 0,9 % α -naftola u mješavini

Za kvantitativni opis međudjelovanja polimera i otapala upotrijebljen je parametar topljivosti. Poznato je da je međudjelovanje polimera i otapala veće ako su slični njihovi parametri topljivosti. Kod ovog ispitivanja korištena je mješavina otapala kloroforma (CHCl_3) i metanola (CH_3OH) s parametrom topljivosti od 11,7 (parametar topljivosti kloroforma je 14,27 i metanola 9,21). Weigman i Ribnick [8] ustanovili su da se najveće međudjelovanje otapala i polimera dogodilo u dva područja parametra topljivosti $\delta_1=9,8$ i $\delta_2=12,1$. Odabrana je mješavina otapala s parametrom topljivosti $d=11,7$ budući da je bliža vrijednosti $\delta_2=12,1$.

Očito je da obrada PET vlakna otapalom u prisutnosti plastifikatora uzrokuje kristalizaciju u amorfnim područjima (stupanj kristalnosti neobrađenog vlakna je 29,3 %, a vlakna obrađenog otopinom s 0,9 % α -naftola u mješavini je 58,3 %). Zbog ograničenoga prostora kristaliti oblikovani u ovim područjima su manji (veličina kristalita neobrađenog vlakna je 6,14 nm, dok je veličina kristalita vlakna obrađenog s 0,9 % α -naftola u mješavini samo 4,60 nm). Pretpostavlja se da su molekule plastifikatora, koje sadrže aktivne funkcionalne OH skupine, centri kristalizacije. Najveće promjene se vjerojatno događaju u međufazi za koju se smatra da ima velik utjecaj na svojstva vlakana. Čvrstoća se kod ove obrade ne mijenja znatno, dok se prekidno istezanje znatno povećava. To upućuje na činjenicu da kristalna područja, gdje otapalo ne može prodirati, zadržavaju svoja početna svojstva (svojstva koja su postojala prije obrade),

dok istegnuta orijentirana nekristalna područja postaju dezorijentirana zbog utjecaja otapala. Dezorijentacija se ponovno događa kod istezanja, što se vidi kao značajno povećanje prekidnog istezanja.

4. Zaključak

Međudjelovanje organskih otapala i otopina s polimerom uzrokuje promjene u strukturi polimera i nastanka nove strukture koje utječu na svojstva vlakana, odnosno PET filamentne pređe.

Dvije odabrane vrste plastifikatora (hidrokinon i α -naftol) ne djeluju samo kao plastifikatori, već i kao inhibitori radikalnih procesa. Na neki način oni stabiliziraju novu strukturu koja je nastala zbog utjecaja organskih otapala. Obrada uzrokuje znatno promjenu čvrstoće pređe, dok se prekidno istezanje znatno povećava, gotovo do 150 % u usporedbi s neobrađenim uzorkom.

Dijagram naprezanja i istezanja modificiranih vlaknastih pređa sličan je krivuljama vunenih vlakana. Na temelju toga može se očekivati da će obrađena PET pređa imati i svojstva sličnija vunenim pređama.

Organska otapala, tj. plastifikator u mješavini organskih otapala, vrlo povoljno utječu na svojstva vlakana, pa se očekuje da će omogućiti bolje bojadisanje, bolju apsorpciju vlage, lakšu obradu u idućim fazama tekstilne proizvodnje i općenito bolja uporabna svojstva.

(Preveo M. Horvatić)

Literatura:

[1] Limam M., L. Tighzert, F. Fricoteaux, G. Bureau: Sorption of

organic solvents by packaging materials: polyethylene terephthalate and TOPAS, *Polymer Testing* 24 (2005) 3, pp.395-402, ISSN 0142-9418

- [2] Ingamells W., N. Yanumet: Solvent-polymer interactions in the plasticisation of poly(ethylene terephthalate), *British Polymer Journal*, 12 (1980) 1, pp.12-18, ISSN 1934-256X
- [3] Hsieh Y.L., D.A. Timm, M. Wu: Solvent- and glow-discharge-induced surface wetting and morphological changes of poly(ethylene terephthalate) (PET), *Journal of Applied Polymer Science* 38 (1989) 9, pp.1719-1737, ISSN 1097-4628
- [4] Chapleau A.N.: Structure and properties of impact modified polyethylene terephthalate, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 18, pp 3893-3901, ISSN 0022-2461
- [5] Wlochowicz A., A. Jeziorny: Determination of crystallinity in polyester fibers by x-ray methods, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 10 (1972) 8, pp.1407-1414, ISSN 1099-0488
- [6] Kenwright A.M., S.K. Peacea, R.W. Richardsa, A. Bunnb, W.A. MacDonald: End group modification in poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 40 (1999) 8, pp. 2035-2040, ISSN 0032-3861
- [7] Chen W., T.J. McCarthy: Chemical Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 31 (1998) 11, pp3648-3655, ISSN 0024-9297
- [8] Weigmann H.D.; A.S. Ribnick: Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers: Part IV: Effects of Solvents on the Mechanical Properties of Various Textile Yarns, *Textile Research Journal* 44 (1974) 3, pp.165-173, ISSN 0040-5175

SUMMARY

Polyester fibres structure modification using some organic solutions

J. Mitic¹, G. Amin², M. Kodric², M. Šmelcerović¹, D. Đorđević²

The treatment causes only minor decrease in fibre, i.e. yarn strength, while breaking elongation increases significantly, almost up to 150 % in comparison to the untreated sample. Organic solvents, i.e. plasticizer solutions in the organic solvents mixture influence fibre properties in a very favorable way, i.e. they can enable better dyeing, better moisture absorption, easier treatment in further phases of textile products manufacture and generally better usability. X-ray structural analysis was used to examine the influence of the treatment of polyester fibres in the form of filament yarn, fineness 75/26 dtex, with solutions 0.3, 0.6 and 0.9 % hydroquinone and α -naphthol in the solvent mixture which contained chlorophorm and methanol (solubility parameter $\delta=11.7$) on changing of crystalline degree and crystallite size. It was found that treated fibres showed sharper reflexion on diffractograms than untreated ones, i.e. they showed higher crystalline degree but smaller crystallite size.

Key words: polyester yarns, modification, organic solutions, crystalline degree, strength, elongation.

¹*Higher Professional School*

²*Faculty of Technology*

Leskovac, Serbia

e-mail: drdrag64@gmail.com

Received September 18, 2015

Modifikation der Polyesterfaserstruktur unter Verwendung von einigen organischen Lösungen

Die Behandlung verursacht nur einen geringfügigen Rückgang der Fasereigenschaften, d.h. der Garnfestigkeit, während die Bruchdehnung beträchtlich zunimmt, nahezu bis zu 150 % im Vergleich zu der unbehandelten Probe. Organische Lösungsmittel, d.h. Plastifizierungsmittellösungen in der organischen Lösungsmittelmischung beeinflussen die Fasereigenschaften auf eine sehr günstige Weise, d.h. sie können bessere Färbung, bessere Feuchtigkeitsaufnahme, sowie eine leichtere Behandlung in weiteren Herstellungsphasen von Textilerzeugnissen ermöglichen und allgemein bessere Gebrauchswerte. Röntgenstrukturanalyse wurde verwendet, um den Einfluss der Behandlung von Polyesterfasern in Form von Filamentgarn zu untersuchen, Feinheit 75/26 dtex mittels Lösungen von 0,3, 0,6 und 0,9 % Hydrochinon und α -Naphthol in dem Chlorophorm und Methanol (Löslichkeitsparameter $\delta=11,7$) enthaltenden Lösungsmittelgemisch auf die Änderung des Kristallinitätsgrades und der Kristallitgröße. Es wurde festgestellt, daß behandelte Fasern eine schärfere Reflexion auf Diffraktogrammen zeigten als unbehandelte, d.h. sie zeigten einen höheren Kristallinitätsgrad, jedoch eine kleinere Kristallitgröße.