

Manja Kurečič, univ. dipl. inž.*

izr. prof. dr. Majda Sfiligoj Smole, univ. dipl. inž.*

dr. Jože Grdadolnik, univ. dipl. inž.**

* Inštitut za tekstilstvo, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru,

Smetanova 17, SI-2000 Maribor; e-pošta: manja.kurecic@uni-mb.si, majda.sfiligoj@uni-mb.si

** Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana; e-pošta: jože.grdadolnik@ki.si

Študij strukturnih sprememb polietilentereftalatnih vlaken z ramansko spektroskopijo

Polietilentereftalatna (PET) vlakna so med procesom njihovega oblikovanja in preoblikovanja, med barvanjem, plemenitenjem in med drugimi procesi izpostavljena visokim temperaturam. Toplotna obdelava pri temperaturah nad temperaturo steklastega prehoda vpliva na kristaliničnost, dimenzije kristalov, strukturno periodičnost, kristalino in amorfno orientacijo, itd.

Strukturne spremembe PET vlaken, ki jih povzroči toplotna obdelava v vodnem mediju ali vročem zraku, smo proučili z ramansko spektroskopijo, ki postaja zelo pomembna tehnika za karakterizacijo kemijskih in fizikalnih lastnosti polimerov v tekstilni kemiji.

Osredotočili smo se na določitev strukturnih sprememb, ki izvirajo iz konformacijskih prehodov etilenglikolnega dela PET. Rezultati kažejo, da toplotna obdelava povzroči spremembe v trans/gauche konformacijskem razmerju. Ugotovili smo, da ima temperatura močnejši vpliv kot uporabljeni medij.

Ključne besede: polietilentereftalat, struktura, toplotna obdelava, ramanska spektroskopija

Raman Spectroscopic Studies of Structural Changes of Polyester Fibres

Poly(ethylterephthalate) PET fibres are exposed to high temperatures during the fibre formation process, dyeing, finishing and other processes. The thermal treatment of PET fibres above the glass transition temperature changes the crystallinity, crystals' dimensions, structure periodicity, crystal and amorphous orientation, etc.

We have studied the structural changes of PET fibres depending on different treatment media (water, air) using Raman spectroscopy. Raman spectroscopy is becoming one of the most significant techniques for characterization of the chemical and physical properties of polymers in textile chemistry. We focused on structural changes due to conformational transitions of ethylene glycol in PET fibres. The results show that thermal treatment causes an increase of trans/gauche conformational ratio with annealing temperature. The presented results show that the annealing temperature has greater influence on structural changes in PET samples than the used treatment medium.

Key words: Polyethylene terephthalate, structure, thermal treatment, Raman spectroscopy

1.0 UVOD

Spektroskopske metode so pomembne tehnike za določanje kemičnih in fizikalnih lastnosti polimera [1]. Poleg najbolj razširjene infrardeče (IR) spektroskopije se čedalje pogosteje uporablja tudi ramanska spektro-

skopija, ki daje kvalitativne in kvantitativne informacije o strukturi polimerov, kot so kemična sestava in konformacijska ureditev itd. [2].

Tudi na področju študija nadmolekulske strukture vlaknotvornih polimerov je uporaba ramanske spektroskopije čedalje pogostejša, njena uporabna vrednost

se je izkazala predvsem pri določanju orientacije strukturnih elementov v vlaknu, prav tako pa lahko na podlagi spektralnih sprememb ocenjujemo spremembe v kristalini strukturi polimera.

Polietilentereftalat (PET) ima poleg vlaken še številna druga področja uporabe, npr. za filme, embalažo, material za ojačitev kompozitov itd. [3]. PET vlakna so visoko orientirana delno kristalina, pri katerih s stopnjo kristaliničnosti in orientacije vplivamo na mehanske lastnosti, kar se odraža v zelo širokem spektru lastnosti, ki lahko zadovoljujejo raznolike zahteve uporabnikov [3]. Pri različnih obdelovalnih postopkih, kot je preoblikovanje vlaken, barvanje, termično stabiliziranje itd., je PET izpostavljen toplotnim vplivom nad temperaturo steklastega prehoda, kar lahko povzroči spremembe kristaline strukture: spremembe kristaliničnosti in dimenzij kristalinitov, strukturne periodičnosti ali kristaline in amorfne orientacije ipd. [4, 5, 6, 7]. PET se v kristalini fazi nahaja v planarni obliki, pri čemer je etilenglikolni del v trans konformaciji. V nekristalini fazi pa ima PET drugačno konformacijsko sestavo, saj se v tej fazi lahko nahajata obe konformacijski obliki etilenglikolnega ostanka, torej trans in gauche. Toplotna obdelava PET povzroča spremembe v konformacijskem in posledično v nihajnem obnašanju makromolekule. [2]

Nihajni spektri PET vlaken so bili predmet številnih študij [2, 8-13]. McGraw je proučeval kristalizacijo PET monofilamentov. Ugotovil je, da se intenziteta številnih trakov na ramanskem spektru PET s toplotno obdelavo spremeni. Določil je linearno povezavo med gostoto monofilamentov in razmerjem intenzitet ramanskih trakov pri 1096 cm^{-1} in 632 cm^{-1} [2]. Melveger [8] je pri proučevanju ramanskih spektrov PET vlaken ugotovil, da je intenziteta traku pri valovnem številu 1096 cm^{-1} odvisna od orientacije in kristaliničnosti. Določil je še povezavo med kristaliničnostjo in razpolovno širino $-C=O$ traku blizu 1730 cm^{-1} . Razpolovna širina je kazalec, ki je enakovredno uporaben za orientirane in neorientirane vzorce [8]. Razširitev tega traku v amorfni fazi je pripisal obstoju različnih konformer karbonilne skupine. Porazdelitev konformacijskih stanj razširi $-C=O$ trak, saj ima vsak konformer lastno frekvenco. Pri kristalizaciji PET pa tereftalni segmenti težijo k planarni konformaciji in s tem k zmanjšanju konformacijskega prostora, kar se odraža na zožitvi tega traku.

Podobno razlago lahko uporabimo tudi za pojasnitev drugih sprememb v nihajnih spektrih PET med kristalizacijo in orientiranjem. Znano je, da kristalizacija poveča intenziteto IR trakov pri 1470 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , 973 cm^{-1} in 845 cm^{-1} , medtem ko se intenziteta trakov pri 1453 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} in 895 cm^{-1} zniža. Podoben pojav je tudi v ramanskem spektru. Intenziteta trakov pri 1730 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} in 857 cm^{-1} naraste, medtem ko intenziteta trakov pri 1050 cm^{-1} in 890 cm^{-1} pade s povečanjem kristaliničnosti polimera [10, 13].

Ward in Wilding [12] sta raziskovala IR in ramanske spektre polietilentereftalata, kjer sta v glikolni del vključeni 2 metilenski skupini (2GT) in še dveh pripadnikov skupine poliestrov s 3 (3GT) in 4 metilenskimi skupinami (4GT). Ugotovila sta, da so razlike med spektri 2GT, 3GT in 4GT povezane z rotacijskimi izomeri glikolnega dela in spremembami v stopnji planarnosti tereftalatega dela, zaradi rotacije karbonilne skupine okoli karbonil-fenilne vezi [12]. Miyake [10] je pripisal trakove pri 1470 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , 973 cm^{-1} in 845 cm^{-1} trans obliki glikolnega ostanka v kristalini fazi, medtem ko izvirajo trakovi pri 1453 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} in 895 cm^{-1} iz gauche oblike glikolnega ostanka amorfne faze. Štokr je s sodelavci [11] določil položaj spektralnih trakov karakterističnih za $-C_{ar}-CO$, $CO-O$, $O-CH_2-$ in $-CH_2-CH_2-$ rotacijske izomere, ki nastajajo v tekoči oz. amorfni fazi [11].

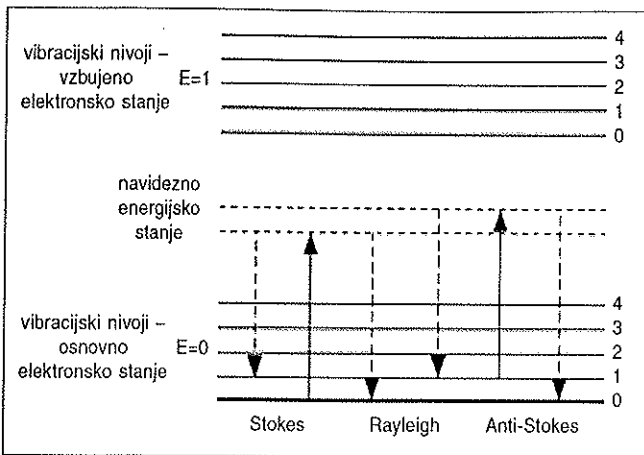
V članku smo proučili vpliv toplotne obdelave na strukturne spremembe PET vlaken. Članek obravnava predvsem spremembe konformacijskih oblik etilenglikolnega dela PET vlaken v odvisnosti od različnega obdelovalnega medija.

2.0 TEORETIČNO OZADJE

Ramanska spektroskopija je spektroskopska metoda, ki temelji na interakciji med elektromagnetnim sevanjem in molekulami. Monokromatska svetloba se neelastično sipa na molekulah.

Kadar monokromatska svetloba pade na optično homogeno snov, ki svetlobe ne absorbira, je sipanje večine fotonov elastično. Sipani fotoni imajo enako energijo (frekvenco) in zato tudi valovno dolžino kot vpadni foton. Ta pojav opisujemo kot Rayleigh sipanje (elastično sipanje). Valovna dolžina manjšega dela sipane svetlobe (približno 1 v 10^7 fotonih) pa ne sovпада z valovno dolžino vpadne svetlobe. Proces, ki vodi k temu neelastičnemu sipanju, se imenuje ramanski efekt. Sprememba frekvence je povezana s spremembo nihajne in rotacijske energije molekule [8].

Sprememba frekvence vpadne svetlobe je posledica absorpcije (znižanja frekvence) oz. emisije (zvižanja frekvence) vpadnega žarka. Pri tem molekule sprejmejo energijo vhodnega žarka (vzbujanje molekul v višja nihajna stanja: razpršitve Stokes) ali pa oddajajo energijo vhodnih fotonov (omogočajo vrnitev molekul na osnovno nihajno stanje: razpršitve Anti-Stokes) (slika 1) [14]. Linije Anti-Stokes imajo manjše intenzitete, saj je zasedenost vzbujenih stanj pri sobni temperaturi veliko manjša kot pa osnovnih stanj, zato lahko povzročijo ta pojav le tiste molekule, ki so bile nihajno vzbujene že pred osvetlitvijo vzorca, zato ponavadi analiziramo le bolj intenzivne razpršitve Stokes. Vsa nihanja niso ramansko aktivna. Pogoji, da je neki prehod ramansko aktiven, je sprememba sposobnosti polarizacije molekule zaradi spremembe normalne koordinate.



Slika 1: Energijski nivoji, pomembni pri razlagi ramanskega efekta [14]

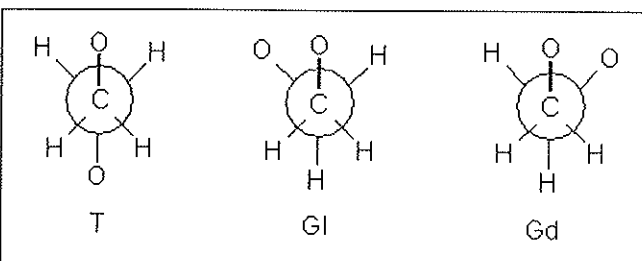
V ramanskem spektru se razlika v energiji med vpadno in sipano svetlobo $\Delta E_{\text{nihajna}}$ kaže kot sprememba v frekvenci med sipano svetlobo ν' in frekvenco vzbujene svetlobe ν [1]:

$$\nu = \nu' \pm \Delta E_{\text{nihajna}} \quad (1)$$

Ramanski spekter PET kaže številne trakove, ki izvirajo iz različnih delov polimera. Povezani so z valenčnimi in deformacijskimi nihanji benzenovega obroča in etilenglikolnega ostanka. Spektralne lastnosti trakov, ki so povezane z etilenglikolnim ostankom molekul, so ponavadi pogojene z rotacijskimi izomeri, medtem ko so spremembe povezane z benzenskim delom odvisne od stopnje simetrije te skupine.

Rotacija okoli $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ vezi glikolnega ostanka vodi do tvorbe treh rotacijskih izomer:

- dveh energetsko enakovrednih zrcalnih slik gauche izomer (leva in desna) in
- trans (anti) izomere (slika 2).



Slika 2: Trans (T) in gauche (G_l in G_d) izomeri etilenglikolnega dela PET molekule

Spektralne spremembe trakov, povezane z etilenglikolnim ostankom, so posledica sprememb v molekularski konfiguraciji, ki jih povzročijo rotacijska izomerija trans/gauche etilenglikolnih ostankov. Ti trakovi so v spektru kot posledica rotacijske izomerije pri valovnem številu, ki ustreza normalnemu nihanju etilenglikolnega ostanka.

3.0 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Priprava vzorcev

Za analize smo uporabili multifilamentno polietilentereftalato PET prejo finosti dtex 143 f 48 (Hoechst - Bobingen). V preglednici 1 so podani pogoji oblikovanja in preoblikovanja vlaken ter lastnosti preoblikovanih vlaken.

Preglednica 1: Lastnosti in pogoji oblikovanja in preoblikovanja PET vlaken

| Lastnosti vlaken | Pogoji oblikovanja in preoblikovanja vlaken |
|--------------------------------|---|
| premer: 17,7 μm | predilna hitrost: 3000 m/min |
| pretržna napetost: 49,3 cN/tex | temperatura raztezanja: 250 °C |
| pretržni raztezek: 35,8 % | raztežno razmerje: 1:2,5 |

PET prejo, navito na perforirane cevke, smo termično obdelali v vroči vodi in vročem zraku pri podobnih pogojih, kot poteka postopek barvanja poliestra v tehnološki praksi. Slepo barvanje v vodnem mediju smo izvedli v laboratorijskem barvalnem aparatu Ahiba pri temperaturi 130 °C. Postopek barvanja smo začeli pri 70 °C, nato smo temperaturo povišali na 130 °C s hitrostjo segrevanja 2 °C/min. Slepo barvanje smo izvajali pri tej temperaturi 60 min. Hitrost ohlajevanja kopele je bila prav tako 2 °C/min. Obdelava vlaken v vročem zraku je potekala pri enakih temperaturnih razmerah kot postopek slepega barvanja.

3.2 Eksperimentalne metode

Spektre smo posneli s Perkin Elmer PE - 2000 FT Raman spektrometrom. Uporabili smo DPY laser z močjo 100 - 900 mW in valovno dolžino 1064 nm. Spektre so bili posneti pri ločljivosti 4 cm^{-1} , 32 ponovitvah in z močjo laserja 200 mW. Posnete spektre smo zaradi lažje primerjave in razlage najprej normalizirali na intenziteto spektralnega traku pri valovnem številu 1095 cm^{-1} . Ker tvorijo trakovi, ki nastanejo kot posledica rotacijske izomerije, pare, se pri strukturnih spremembah eden ojači, drugi pa oslabi, zato smo spekter normalizirali na trak pri 1095 cm^{-1} . Ta trak pripisujemo transkonformacijski obliki etilenglikolnega ostanka.

4.0 REZULTATI Z RAZPRAVO

Ramanski spekter PET neobdelanega vlakna prikazuje slika 3 [16]. Na spektru ločimo številne izrazite trakove, ki so povezani z nihanji C=O skupine (pri valovnem številu 1729 cm^{-1}), z benzenskim delom PET mo-

lekule so povezani spektralnimi trakovi pri valovnem številu 1616 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 797 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , 632 cm^{-1} , 270 cm^{-1} , medtem ko so nihanja etilenglikolnega ostanka PET molekule povezana s spektralnimi trakovi pri valovnih številih 1450 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 886 cm^{-1} .

Za študij strukturnih sprememb smo analizirali predvsem spektralno območje med 1150 cm^{-1} in 1050 cm^{-1} , saj se v tem območju nahajajo trakovi, ki so povezani s konformacijskimi spremembami polimera (slika 4). Ramanska trakova pri valovnem številu 1095 cm^{-1} lahko povežemo s $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ valenčnimi nihanji [12]. Ker sta trakova medsebojno odvisna, lahko s spremembo intenzitete traku pri valovnem številu 1117 cm^{-1} vrednotimo strukturne spremembe v vlaknu, ki so nastale kot posledica termične obdelave.

Intenziteta tega traku, ki smo jo določili iz višine traku, znaša pri neobdelanem vzorcu 0,566. Toplotna obdelava v vročem zraku ali vroči vodi zniža intenziteto traku, ki znaša za PET vlakno, obdelano v vročem zraku 0,543 in slepo barvano PET vlakno 0,549.

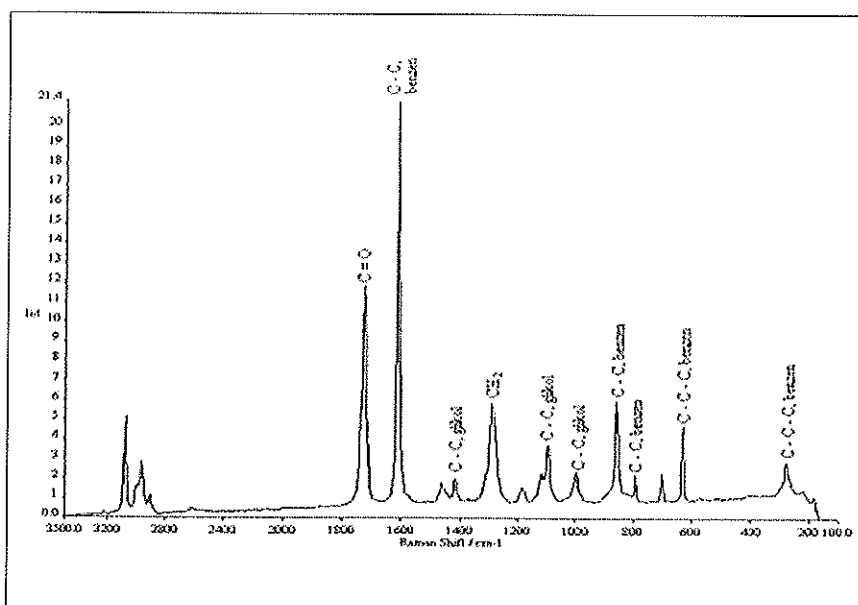
Znano je, da toplotna obdelava pri temperaturah nad T_g (T_g neobdelanega vlakna je $80,8\text{ }^\circ\text{C}$) omogoča segmentno gibljivost oziroma konformacijske prehode, kar potrjuje tudi znižanje traku pri valovnem številu 1117 cm^{-1} , iz česar lahko sklepamo, da obdelava povzroči spremembo razmerja trans/gauche konformacijskih oblik številnih $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ skupin. Ker je konformacija teh skupin v kristalini fazi trans, medtem ko v amorfni fazi nastopata obe obliki, iz rezultata ne moremo sklepati, da gre za prehod iz amorfne v kristalino fazo, temveč lahko potrdimo le povišanje planarne konformacijske oblike. Z ramansko spektroskopijo tako ne moremo določiti okolice na novo nastalih trans konformer, zato ne moremo le s to metodo potrditi rekristalizacije PET molekul iz amorfne faze vzorca.

Za natančnejšo pojasnitev strukturnih sprememb, ki jih v PET vlaknu povzroči toplotna obdelava, smo izvedli še nekatere druge analize strukture vlaken, kot so določanje kristaliničnosti in dimenzij kristalitov iz rentgenskega sipanja, merjenje gostote vlaken in povprečne molske mase. Rentgenske širokokotne sipalne krivulje smo posneli na difraktometru Siemens D 500. Porazdelitev sipalnih intenzitet ekvatorialnih reflektov smo merili v simetrični refleksiji. Iz ekvatorialnega sipanja (010) , $(1\bar{1}0)$ in (100) ravnin smo z uporabo Scherrerjeve enačbe določili dimenzije kristalitov pravokotno na te ravnine.

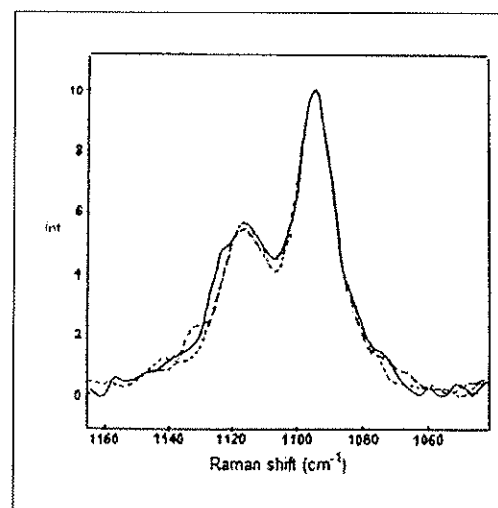
Rentgenski indeks kristaliničnosti smo določili kot razmerje med integralno intenziteto rentgenskega sipanja kristalitov in integralno intenziteto sipanja celotnega vzorca. Kristaliničnost smo določili iz dvodimenzionalnih sipalnih diagramov, ki smo jih posneli z dvokrožnim goniometrom. Intenziteto sipanja smo merili v normalni presečni geometriji v območju kota sipanja 2θ med 10° in 51° pri različnih azimutalnih legah osi vlaken med 0 in 180° (v korakih $2,5^\circ$) z uporabo linearnega pozicijsko občutljivega detektorja PSD za zapis sipanja. Izključitev prednostne orientacije smo dosegli z matematično korekcijo.

Za vrednotenje meridionalnega malokotnega sipanja smo uporabili modificirano kamero Kratky. Skladno z Braggovim zakonom smo iz položaja prvega maksimuma na krivulji določili dolgo periodo, ki podaja povprečno razdaljo med kristalinimi področji, ki se periodično izmenjujejo z amorfni v dvofaznem modelu mikrofibrilne strukture.

Masni delež kristaline faze smo izračunali še iz gostote vzorcev, ki smo jo merili v koloni z gradientom gostote pri 296 K . Pri izračunu smo predpostavili, da je gostota amorfne faze konstantna in znaša $1,335\text{ g cm}^{-3}$, kristaline pa $1,455\text{ g cm}^{-3}$.



Slika 3: Ramanski spekter PET neobdelanega vlakna [16]



Slika 4: Del ramanskega spektra PET vzorcev v območju od 1050 do 1150 cm^{-1} , ki je normaliziran na trak pri valovnem številu 1095 cm^{-1}

Preglednica 2: Strukturni parametri neobdelanega in različno toplotno obdelanih PET vlaken

| Vzorec / strukturni parameter | Neobdelano vlakno | Toplotno obdelano vlakno v vodnem mediju (čas obdelave = 1h) | Toplotno obdelano vlakno v vročem zraku (čas obdelave = 1h) |
|---|-------------------|--|---|
| Kristaliničnost, določena iz rentgenskega sipanja | 0,474 | 0,522 | 0,494 |
| Kristaliničnost, določena iz gostote | 0,464 | 0,531 | 0,531 |
| Dimenzije kristalitov $D_{(010)}$ / nm | 81 | 59 | 64 |
| Dimenzije kristalitov $D_{(1\bar{1}0)}$ / nm | 62 | 44 | 47 |
| Dimenzije kristalitov $D_{(100)}$ / nm | 56 | 50 | 50 |
| Dolga perioda / nm | 16,3 | 16,0 | 15,8 |
| Povprečna utežna molska masa | 21 750 | 20 050 | 19 830 |
| Gostota /g.cm ⁻¹ | 1,3881 | 1,3961 | 1,3976 |

Povprečno molsko maso vlaken smo določili viskozimetrično v raztopini fenola in 1,1,2,2-tetrakloretana pri 20 °C v modificiranem Ubbelohdejevem viskozimetru. Natančneje so metode opisane v literaturi [15].

Rezultati (preglednica 2) kažejo, da toplotna obdelava vpliva na strukturne spremembe PET vlaken: gostota vlaken se poveča, kristaliničnost naraste in dimenzije kristalitov se spremenijo. Kristaliničnost se manj poveča v vročem zraku kot v vodnem mediju, ki tudi bolj vpliva na spremembe dimenzij kristalitov. Periodična ureditev vzdolž osi vlaken, ki smo jo določili iz dolge periode, se spremeni. Zmanjšanje dolge periode zaradi obdelave vlaken pri 130 °C je nekoliko manjše v vodnem mediju kot v vročem zraku. Strukturne spremembe spremlja rahla depolimerizacija.

Znano je, da toplotna obdelava, ki sledi primarni kristalizaciji, povzroči strukturne spremembe polimerov [4-6]. Toplotna obdelava nad T_g s sekundarno kristalizacijo povzroči povečanje obstoječih kristalitov z vključevanjem molekul amorfnе faze [17], lahko pa veliki kristaliti nastajajo tudi s spajanjem manjših. Odvisnost velikosti kristalitov od pogojev toplotne obdelave sta proučevala Huisman in Heuvel [19]. Ugotovila sta, da toplotna obdelava orientiranega PET bolj vpliva na spremembe D_{010} kot D_{100} . Pojav sta pojasnila z intenzivnejšo rastjo kristalitov v smeri, kjer so intermolekularne interakcije med estrnimi dipoli najmočnejše, to pa je [010] smer, ki je tudi smer rasti kristalitov s povratnim gubanjem. Šele pri temperaturi toplotne obdelave nad 180 °C se podaljša dolga perioda [17]. Vpliv parametrov toplotne obdelave na strukturne spremembe pri vlaknih, ki so bila oblikovana pri nižjih hitrostih [18], je drugačen kot vpliv na hitro predena vlakna [2, 20]. Rekristalizacija s taljenjem zaradi toplotne obdelave nad temperaturo kristalizacije T_c vodi k ireverzibilnim spremembam dolge periode, velikosti kristalitov in razlik gostot kristaline in amorfnе faze, medtem ko pri toplotnih obdelavah pod temperaturo predhodne toplotne obdelave prevladujejo reverzibilni učinki. Toplotna obdelava pod T_g je nezadostna, da bi povzročila konformacijske spremembe, medtem ko obdelave

prostih vzorcev pri višjih temperaturah vplivajo na spremembo razmerja obeh izomer; poveča se delež gauche in ustrezno zmanjša trans. Višja ko je temperatura toplotne obdelave, večji bo obseg prehodov med obema konformeroma. Pri vpetih vlaknih so konformacijske spremembe nasprotnе [20].

Rezultati naše raziskave ne sovpadajo z opisanimi strukturnimi spremembami, ki so značilne za konvencionalno oblikovana PET vlakna, medtem ko so analizirana vlakna oblikovana po postopkih hitrega predenja (preglednica 1). Odstopanja so predvsem v vplivu toplotne obdelave na zmanjšanje velikosti kristalitov. Podobne rezultate je objavil tudi Rodriguez s sodelavci za PET vlakna z majhnim krčenjem (LSPF) [2]. Toplotna obdelava LSPF vlaken pri temperaturah med 80 °C in 130 °C je povzročila zmanjšanje velikosti kristalitov, kar avtorji pojasnjujejo kot drobljenje kristalitov, ki nastane kot posledica napetosti zaradi intenzivne gibljivosti delov makromolekul v amorfni fazi. Zato v kristalini strukturi nastajajo nepravilnosti, kar poimenujejo drobljenje kristalitov. Pri obdelavah nad omenjenimi temperaturnimi pogoji popolnost kristalitov spet naraste [2]. Ker se vzorci, ki smo jih analizirali v okviru te raziskave, obnašajo podobno, lahko predpostavimo enak model strukturnega preoblikovanja.

Z upoštevanjem rezultatov ozkokotnega in širokotnega rentgenskega sipanja, meritev gostote in polimerizacijske stopnje (preglednica 2) [15] ter rezultatov ramanske spektroskopije lahko povzamemo, da toplotna obdelava povzroči rekristalizacijo PET z oblikovanjem novih kristalitov iz delov amorfnih molekul. Fibrilarni model strukture vlaken vključuje periodično ureditev s kristalinih in amorfnih področij, pri čemer molekule tečejo skozi zaporedna kristalina in amorfnа območja. Vključevanje dela nekristaline molekule v kristalno rešetko zaradi gibanja poveča napetost na preostalem delu napete molekule, ki se že nahaja v kristalitu, kar lahko povzroči njen premik z določenega mesta v kristalitu. Tako nastajajo nepravilnosti v kristalini strukturi. Pojav pogojuje vpetost vlaken med obdelavo. Napake kristaline strukture se

odražajo v razširitvi kristalinih refleksov, kar daje vtis manjših kristalitov.

Rekristalizacija poteče s povratnim gubanjem izravnanih trans segmentov PET molekul, ki nastajajo v amorfnih fazah, na novo oblikovana kristalina področja oziroma novi kristaliti pa povišajo stopnjo kristaliničnosti. Ker so temperature obdelave nizke, se spremembe odvijajo pretežno v amorfnih fazah. Mogoče je, da reorganizacija povzroči nekaj pretrgov makromolekul, kar kaže na rahel pad molskih mas. Spremembe nadmolekulske strukture potekajo zelo podobno v vodnem mediju in vročem zraku.

5.0 SKLEP

Članek obsega študij strukturnih sprememb PET vlaken, ki jih povzročata toplotna obdelava vlaken v vodnem mediju in vročem zraku z ramansko spektroskopijo. Slepo barvanje in termična obdelava malo vplivata na spremembe mikrofibrilarne strukture izhodnega PET filamenta. Očitno je, da je vzrok sprememb povišana temperatura, medtem ko uporabljeni medij kaže pri teh pogojih manjši vpliv.

Prispelo/received: 05-2005; sprejeto/accepted: 09-2005.

Viri:

- [1] VOLLHARDT, KPC., SCHORE, NE. in TASKER, R. *Organic Chemistry: structure and function*; 3rd edition. New York: W. H. Freeman, 1998.
- [2] RODRIGUEZ-CABELLO, JC., QUINTANILLA, L. in PASTOR, JM. Fourier Transform Raman Study of the Conformers in Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Raman Spectroscopy*, 1994, vol. 25, p. 335-344.
- [3] LEWIN, M. in PEARCE, EM. *Handbook of Fiber Chemistry*. New York : Marcel Dekker, 1998.
- [4] GUPTA, VB. in KUMAR, S. The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber : I Structural Changes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, p. 1865-1876.
- [5] GUPTA VB. in KUMAR, S. The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber : II The Elastic Modulus and Its Dependence on Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, p. 1877-1884.
- [6] GUPTA, VB. in KUMAR, S. The effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber : IV Tensile Properties Other Than Modulus and Their Dependence on Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, p. 1897-1905.
- [7] GUPTA, VB., RADHAKRISHNAN, J. in SETT, SK. Interaction between Thermal Shrinkage and Crystallization in Axially Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibres and Films. *Polymer*, 1993, vol. 34, no. 18, p. 3814-3822.
- [8] HAPPEY, F. *Applied fibre science*. London : Academic Press, 1978.
- [9] HUANG, JM., CHU, PP. in CHANG, FC. Conformational changes and molecular motion of poly(ethylene terephthalate) annealed above. *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 1741-1748.
- [10] MIYAKE, A. The Infrared Spectrum of Polyethylene Terephthalate. I. *Journal of Polymer Science*, 1959, vol. 38, p. 479-495.
- [11] ŠTOKR, J., SCHNEIDER, B., DOSKOČILOVA, D., LÖVY, J. in SEDLAČEK, P. Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra. *Polymer*, 1982, no. 23, p. 714-721.
- [12] WARD, IM. in WILDING, MA. Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers. *Polymer*, 1977, no.18, p. 327-335.
- [13] HEUVEL, HM. in HUISMAN, R. Infrared Spectra of Poly(ethylene terephthalate) Yarns. Fitting of spectra, Evaluation of Parameters, and Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, vol 30, p. 3069-3093
- [14] STRAUGHAN, BP. in WALKER, S. *Spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons Inc, 1976.
- [15] SFILIGOJ-SMOLE, M. in ZIPPER, P. The Influence of Different Treatment Media on Structure of PET Fibres. *Mat. Res. Innovat*, 2002, vol. 6, p. 55-64.
- [16] KUREČIČ, M. *Vpliv toplotne obdelave PET vlaken na strukturo vlaken : diplomsko delo*. Maribor : Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2003.
- [17] BARK, M. in ZACHMANN, HG. Simultaneous Measurements of Small Angle X-ray Scattering, Wide Angle X-ray Scattering and Heat Exchange during Crystallization and Melting of Polymers. *Acta Polymer*, 1993, vol. 44, p. 259-265.
- [18] MUKHOPADHYAY, SK. The structure and properties of typical melt-spun fibres. *Textile Progress*, 1989, vol. 18, p. 1-85.
- [19] HUISMAN, R. in HEUVEL, HM. A quantitative description of the effect of process conditions on the structure of poly(ethylene terephthalate) yarns with an application to dyeing behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, vol. 22, p. 943-965.
- [20] SFILIGOJ SMOLE, M. *Influence of Supercritical Fluids on the Structure of Poly(ethylene terphthalate) Fibres : Dissertation*. Karl Franzens University Graz, 1998.