

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Draginja TALIĆ

**DOLOČANJE STOPNJE KRISTALINIČNOSTI IN
VPLIVA NA LASTNOSTI FILAMENTA PA6**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, december 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

DOLOČANJE STOPNJE KRISTALINIČNOSTI IN VPLIVA NA LASTNOSTI FILAMENTA PA6

Diplomsko delo

Študentka:	Draginja TALIĆ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	zasl. prof. dr. Majda ŽIGON
Delovni mentor:	dr. Giorgio Mirri, AquafilSLO, Ljubljana

Slovenj Gradec, december 2024

IZJAVA

Podpisana Draginja Talić izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Posebno zahvalo izrekam mentorici, zaslužni prof. dr. Majdi Žigon. Zahvaljujem se ji za vso osebnostno in strokovno pomoč: potrpežljivost, prijaznost in številne strokovne nasvete.

Delovnemu mentorju dr. Giorgiu Mirriju se zahvaljujem za podajanje predlogov na temo diplomskega dela ter sodelovanje pri prenavljanju metode za FTIR meritve.

Zahvala gre prav tako višjemu predavatelju gospodu Silvestru Bolki, za pomoč pri eksperimentalnem delu diplomskega dela.

Za pridobljene vzorce in boljše razumevanje proizvodnega procesa za filament se zahvaljujem mag. Mateju Šverku.

Zahvala gre tudi tekstilnemu laboratoriju podjetja AquafilSLO, pod vodstvom univ. dipl. tekstilne tehnologinje Sabine Jakomin, za pomoč pri pletenju nogavic ter metodi določanja obarvljivosti filameta.

POVZETEK

Določanje stopnje kristaliničnosti in vpliva na lastnosti filamenta PA6

Poliamidi (PA) predstavljajo vsestransko skupino polimerov, ki so zaradi dobre kombinacije toplotnih in mehanskih lastnosti že 70 let uspešni na področju inženiringa, tekstila, transporta in vlaken. Med različnimi poliamidi je poli(ϵ -kaprolaktam), P(ϵ -CL), znan tudi kot poliamid-6 (PA6) ali najlon-6, pridobil zanimanje zaradi visoke trdnosti, visokega tališča (215 °C - 225 °C), dobre odpornosti na utrujenost, zmerne vpojnosti vode (približno 8 % - 10 %) ter dobre odpornosti na najbolj pogosta topila in šibke kisline. Podjetje se nenehno srečuje z novimi izzivi, ki jih ustvarja proces proizvodnje filamenta. Eden od izzivov je tudi doseganje take stopnje kristaliničnosti filamenta, ki bo zagotavljala ustrezne fizikalne lastnosti in obarvanje. Zaradi slabšega razumevanja vpliva stopnje kristaliničnosti na lastnosti filamenta ter težav z neenakomernim obarvanjem tekstila ali preprog, izdelanih iz vlaken PA6, je za naše podjetje doseganje optimalne stopnje kristaliničnosti velik izziv. V diplomskem delu sem preučila in predstavila različne eksperimentalne metode za določanje stopnje kristaliničnosti poliamida-6 ter njen vpliv na fizikalne lastnosti filamenta in na sposobnost obarvanja. Stopnjo kristaliničnosti (X_c) smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR). Lastnost, kot je stopnja kristaliničnosti, lahko povežemo tudi s sposobnostjo obarvanja filamenta. Ko vlakno PA6 doseže okoli 50 % stopnjo kristaliničnosti, se lastnosti, kot so trdnost, togost, krčenje in sposobnost absorpcije barvila, izboljšajo zaradi povečanja orientacije kristalov in urejanja amorfnih delov verige [1]. Kristalinično strukturo je mogoče urediti s postopki, kot so toplotna obdelava, predenje pri večjih hitrostih ali z raztezanjem [2]. Raziskovani filament ima stopnjo kristaliničnosti (X_c), določeno z DSC, od 25,07 % - 29,69 %, odvisno od uporabljenih proizvodnih parametrov. Z višanjem razteznega razmerja smo dobili nižjo stopnjo kristaliničnosti (X_c). Stopnja kristaliničnosti (X_c) je odvisna tudi od orientacije molekul. XRD in termična analiza (DSC) običajno razkrijeta podrobnosti o ureditvi dolgega dosega, medtem ko spektroskopija omogoča tudi vpogled v ureditev kratkega dosega. Spektroskopska tehnika FTIR deluje po načelu, da infrardeče sevanje različno interagira s skupinami v kristalnih različicah zaradi sprememb v lokalnem okolju, ki te skupine obdaja [3]. Meritve FTIR so pokazale, da imajo lahko filamenta z enakimi proizvodnimi parametri večjo ali manjšo vrednost razmerja kristalnih oblik α/γ . Z metodo FTIR dobimo večji razpon stopnje kristaliničnosti ($X_{c, FTIR}$), od 26,56% do 36,58%, medtem ko je razpon stopnje kristaliničnosti za meritve istih vzorcev z metodo DSC ($X_{c, DSC}$) od 24,55 % do 29,69 %.

Ključne besede:

Poliamid-6, filament, kristaliničnost, stopnja kristaliničnosti (X_c), sposobnost obarvanja, natezne lastnosti, diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR).

SUMMARY

Determination of the degree of crystallinity and its effect on the properties of the PA6 filament

Polyamides (PA) represent a versatile group of polymers that have been successful in engineering, textiles, transport and fibers for 70 years due to a good combination of thermal and mechanical properties. Among various polyamides, poly(ϵ -caprolactam), P(ϵ -CL), also known as polyamide-6 (PA6) or nylon-6, has gained interest due to its high strength, high melting point (215 °C - 225 °C), good resistance to fatigue, moderate water absorption (about 8 % - 10 %) and good resistance to most common solvents and weak acids. The company is constantly faced with new challenges created by the filament production process. Another challenge is the degree of crystallinity of the filament that will ensure the appropriate physical properties and dyeability. Due to poor understanding of the impact of the degree of crystallinity on the filament properties and problems with uneven coloring of textiles or carpets made of PA6 fibers, achieving the optimal degree of crystallinity is a big challenge for our company. In my thesis, I studied and presented various experimental methods for determining the degree of crystallinity of polyamide-6 and its effect on the dyeability and physical properties of the filament. The degree of crystallinity (X_c) was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). A property such as the degree of crystallinity can also be associated with the dyeability of the filament. Once the fibre has reached the degree of crystallinity about 50 %, properties such as strength, rigidity, shrinkage and dye absorption capacity are usually improved by increased orientation of the crystals and also of non-crystalline (amorphous) parts of the chain [1]. The crystalline structure can be oriented by processes such as heat treatment, high speed spinning or drawing [2]. The filament under investigation had X_c , determined by DSC, of 25,07 % to 29,69 %, depending on the used production parameters. By increasing the elongation ratio we obtained a lower degree of crystallinity (X_c). XRD and thermal analysis (DSC) usually reveal details of the long-range ordering, while spectroscopy also provides insight into the short-range ordering. Techniques such as Raman and FTIR spectroscopies work on the principle that incoming radiation interacts differently with groups in the crystal due to changes in the local environment surrounding those groups [3]. The FTIR measurements showed that the filaments with the same production parameters could contain a greater or smaller value of the α/γ crystalline ratio. By using FTIR method a larger range of crystallinity degree ($X_{c,FTIR}$) was obtained, from 26,56 % to 36,58 %, while the range of crystallinity degree, determined by DSC ($X_{c,DSC}$), was from 24,55 % to 29,69 %.

Keywords:

Polyamide-6, filament, crystallinity, degree of crystallinity (X_c), dyeability, tensile properties, differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

KAZALO VSEBINE	Stran
1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Poliamid (PA)	3
2.2 Poliamid 6 (PA6)	4
2.3 Filament	5
2.3.1 Filament poliamid-6	9
2.3.2 Postopek izdelave filamenta PA6	12
2.4 Kristaliničnost	14
2.4.1 Kristalne strukture poliamida-6	17
2.5 Obarvljivost - sposobnost obarvanja	20
2.6 Vpliv stopnje kristaliničnosti na sposobnost obarvanja in natezne lastnosti filamenta	22
3 EKSPERIMENTALNI DEL	30
3.1 Uporabljeni materiali	30
3.2 Priprava vzorcev	30
3.3 Metode karakterizacije	31
3.3.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	31
3.3.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	31
3.3.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)	34
3.3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)	34
3.3.5 Določanje nateznih lastnosti	34
3.3.6 Meritev sposobnosti obarvanja	34
3.3.7 Meritev orientiranosti filamenta	35
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	36
4.1 Določanje stopnje kristaliničnosti PA6 z DSC ($X_{c, DSC}$)	36
4.2 Določanje stopnje kristaliničnosti PA6 s FTIR ($X_{c, FTIR}$)	37
4.3 Interpretacija podatkov in rezultatov	38
4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA) PA6	40
4.5 Termogravimetrična analiza (TGA) PA6	42
4.6 Meritve sposobnosti obarvanja filamenta PA6	44
4.7 Meritve nateznih lastnosti PA6	46
4.8 Soodvisnost med stopnjo kristaliničnosti, sposobnostjo obarvanja in nateznimi lastnostmi PA6	47
5 SKLEP	50
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	51
SEZNAM SLIK	55
SEZNAM TABEL	59
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	60
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	61

PRILOGE	63
Priloga 1: DSC krivulje vzorcev	63
Priloga 2: DMA krivulje vzorcev	68
Priloga 3: TGA krivulje razpada vzorcev	74

1 UVOD

Skupina AquafilSLO je tako v Italiji kot po svetu že 50 let eden vodilnih akterjev pri proizvodnji poliamida-6. Predstavlja mejnik v smislu kakovosti in inovativnosti izdelkov. Poleg tega je skupina vodilna pri raziskovanju novih proizvodnih modelov za trajnostni razvoj. Ta predanost raziskavam in razvoju vodi do rednega prenavljanja procesov in izdelkov zahvaljujoč nenehnemu vlaganju sredstev in znanja. S svojo dolgo zgodovino proizvodnje in trženja sintetičnih vlaken je skupina Aquafil osvojila pomemben delež na svetovnem tekstilnem trgu.

Opredelitev problema

V polimerih se urejena kristalinična in neurejena amorfna področja navadno prepletajo. Stopnjo urejenosti polimernih verig opišemo s stopnjo kristaliničnosti (X_c). Relativno majhne spremembe v velikosti in razporeditvi amorfnih in kristaliničnih področij pomembno vplivajo na mehanske, termične, optične in kemijske lastnosti polimernega vlakna. Stopnja kristaliničnosti polimera je odvisna tudi od hitrosti ohlajanja in drugih pogojev med postopkom kristalizacije. Stopnjo kristaliničnosti lahko pri nekaterih polimernih vlaknih povečamo z orientiranjem verig, npr. z mehanskim raztezanjem.

Cilj diplomskega dela

Cilj diplomskega dela je razvoj metod za določanje stopnje kristaliničnosti filameta poliamida-6 ter ugotoviti, kako stopnja kristaliničnosti vpliva na obarvljivost in fizikalne lastnosti vlaken:

- primerjava rezultatov X_c , določenih z dvema metodama: infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC);
- vpliv stopnje kristaliničnosti na obarvljivost filamentov;
- vpliv stopnje kristaliničnosti na fizikalne lastnosti filameta;
- interpretacija rezultatov.

Predpostavke

Predpostavljam, da s procesom proizvodnje filameta vplivamo na stopnjo kristaliničnosti poliamida-6: jo izboljšamo ali poslabšamo.

Z veliko verjetnostjo lahko trdimo, da stopnja kristaliničnosti vpliva na obarvljivost ter na fizikalne lastnosti filameta [4–6].

Metode raziskovanja

Prvo poglavje bo posvečeno uvodu, kjer bom pojasnila osnovne predpostavke diplomskega dela in metode, ki jih bom uporabila.

V drugem poglavju diplomskega dela (teoretični del) bom za pojasnitev osnovnih pojmov uporabila strokovno literaturo.

V tretjem poglavju diplomskega dela (eksperimentalni del) bom opisala uporabljene materiale in pripravo vzorcev za meritve, opisala bom karakterizacijske metode FTIR, DSC, DMA in TGA ter navedla eksperimentalne pogoje za izvedbo meritev.

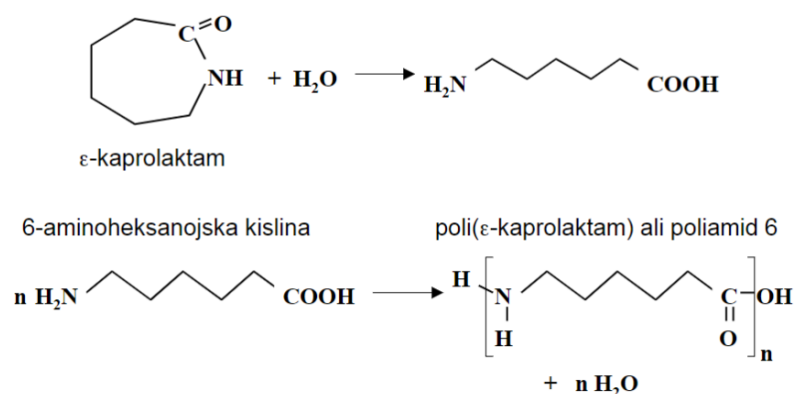
V četrtem poglavju (rezultati in diskusija) bom podala rezultate določanja stopnje kristaliničnosti z DSC in FTIR, primerjavo rezultatov obeh metod in njihovo interpretacijo ter korelacijo oz. soodvisnost med stopnjo kristaliničnosti in lastnostmi polimernega filamenta ter razlago rezultatov analize.

V petem poglavju bom v sklepu povzela ugotovitve raziskave.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Poliamid (PA)

Poliamidi (PA) se pogosto uporabljajo kot inženirski materiali za različne aplikacije, vključno z vlakni za oblačila, vrvmi, strukturnimi in mehanskimi komponentami, ojačitvami pnevmatik in lepili. Zaradi svojih odličnih lastnosti zavzemajo PA pomemben del svetovnega trga industrijskih polimerov. Glavni kupec je predelovalna industrija, ki porabi 35 % PA. PA66, imenovan tudi najlon, je leta 1935 izumil ameriški kemik Wallace Hume Carothers. Strukturna značilnost poliamidov so ponavljajoče se amidne skupine (-CO-NH-) v polimerni verigi. PA lahko razdelimo na aromatske in alifatske PA. PA so tradicionalno poimenovani s številom ogljikovih atomov, ki so prisotni v monomeru oz. monomerih. Navadno se uporabljata dva monomera: diaminski in dikarboksilni monomer. Prvo število se nanaša na število ogljikovih atomov diamina, drugo pa na število ogljikovih atomov dikarboksilne kisline (slika 1 prikazuje samo en monomer). Karboksilna (-COOH) in aminska (-NH₂) skupina sta lahko tudi v istem monomeru. V tem primeru je PA označen z eno samo številko, tako kot pri poliamidu 6 (PA6) in poliamidu 11 (PA11) [7].

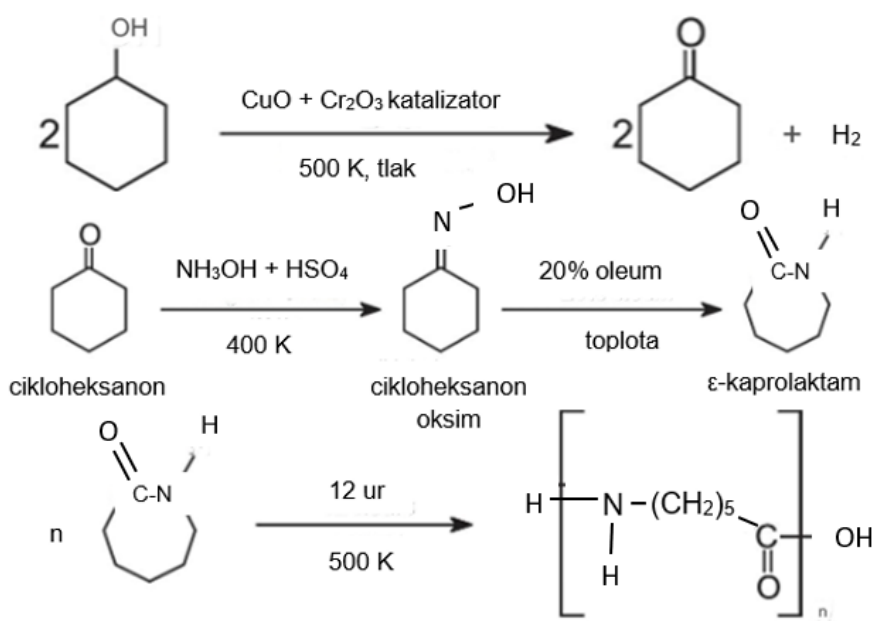


Slika 1: Sinteza poliamida-6 iz ϵ -kapolaktama [7]

Alifatski poliamidi so termoplastični linearni kristalinični polimeri, kjer sta prisotni urejena kristalna in neurejena amorfna faza. Kot razred imajo odlično odpornost proti obrabi in abraziji, nizke koeficiente trenja, dobro elastičnost in visoko odpornost proti udarcem. Za PA je na splošno značilno dobro razmerje med visoko trdnostjo, elastičnostjo, žilavostjo in odpornostjo proti obrabi. Pri visokih temperaturah (v nekaterih primerih do 150 °C) ohranjajo dobre mehanske lastnosti, pri nizkih temperaturah ostajajo prožni in žilavi. PA je higroskopičen material in absorbira vlago zaradi vsebnosti polarnih amidnih skupin -CO-NH-. Ko je delež -CO-NH- skupin v polimerni verigi nizek, se zniža absorpcija oz. vnos vode. Voda deluje kot plastifikator oz. mehčalo, povečuje žilavost in prožnost, hkrati pa zmanjšuje natezno trdnost (σ_m) in modul akumulacije / Youngov modul (E'). Absorpcija vlage poslabša električne lastnosti in dimenzijsko stabilnost v vlažnih okoljih. Močne medmolekulske privlačne sile vplivajo na visoka tališča (T_m) PA. Viskoznost taline je nizka zaradi relativno nizke molekulske mase [8].

2.2 Poliamid 6 (PA6)

PA6 je razvil nemški kemik Paul Schlack v podjetju IG Farben pred drugo svetovno vojno, da bi dosegel podobne lastnosti, kot jih ima poliamid-66 (PA66) in pri tem ne bi kršil patentne zaščite. Sinteza PA6 večinoma poteka s hidrolizo ϵ -kaprolaktama pri 250°C - 270°C do 6-aminoheksanojske kisline, ki nato polimerizira v PA6 (slika 1). ϵ -kaprolaktam (CPL) je ciklični amid kaprojske kisline in ima pri proizvodnji PA6 prednost pred ω -aminokapronsko kislino, ker ga je lažje proizvajati (slika 2) in čistiti. CPL je bele barve in v trdnem agregatnem stanju pri 25°C , tališče ima pri 69°C . Ocenjeno je bilo, da se 90 % vsega CPL sintetizira iz cikloheksanona, ki se najprej pretvori v svoj oksim. Obdelava tega oksima s kislino inducira Beckmannovo preureditev, da nastane CPL. Produkt s kislino povzročene preureditve je bisulfatna sol. To sol nevtraliziramo z amoniakom, da se sprost laktam in nastane amonijev sulfat. Pri optimizaciji industrijskih praks je veliko pozornosti usmerjene v zmanjšanje proizvodnje amonijevih soli. Druga pot za industrijski postopek je tvorba oksima iz cikloheksana z nitrozilkloratom, metoda predstavlja 10 % svetovne proizvodnje. Ta metoda je cenejša. Za proizvodnjo poliamida 6 se uporabljajo tako serijski kot neprekinjeni oz. kontinuirani postopki. Polimerizacija poteka v 1,8 m - 2,7 m dolgem valju iz nerjavnega jekla. Višina in premer sta 0,5 metra. Stopnja pretvorbe CPL v polimer je odvisna od temperature polimerizacije [9].



Slika 2: Pot za proizvodnjo PA6 [9].

PA6 je splošni izraz za linearne poliamide, ki vsebujejo 6 ogljikovih atomov v ponavljajoči se enoti kemijske strukture, od katerih en C atom izhaja iz karboksilne skupine ($-\text{COOH}$), ki zreagira z amino skupino ($-\text{NH}_2$) v amidno skupino ($-\text{CO}-\text{NH}-$), pet C atomov pa pripada metilenskim skupinam $-(\text{CH}_2)_5-$ PCL.

PA6 ima številne uporabne lastnosti, kot so [10]:

- visoka natezna trdnost;
- togost in odpornost proti lezenju;
- dobra temperaturna odpornost;
- dobre lastnosti trenja in obrabe ter elastičnost;
- dobre električne izolacijske lastnosti in odpornost proti obrabi (zaradi nizkega koeficienta trenja) ter odpornost na olje.

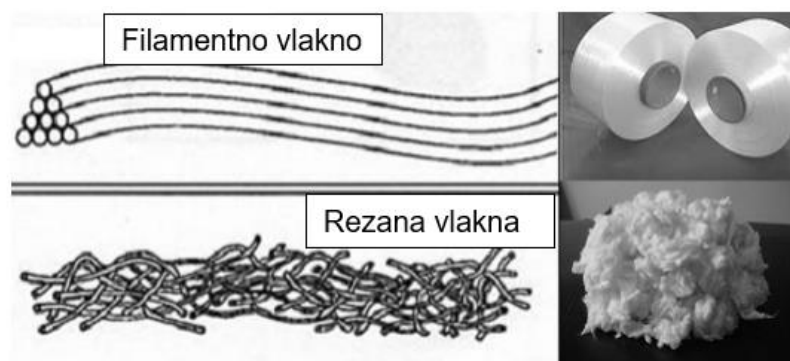
Vendar ima tudi nekatere pomanjkljivosti, kot so [10]:

- absorpcija vlage (kar negativno vpliva na mehanske lastnosti),
- občutljivost na zarez,
- zmerna udarna trdnost.

PA6 ima temperaturo steklastega prehoda (T_g) med 40 °C in 75 °C. Poleg tega visoka temperatura taljenja ($T_m = 215\text{ °C} - 225\text{ °C}$) in temperatura T_g zagotavljata dobre mehanske lastnosti. Glavna omejitev je njihova velika občutljivost na vlago (voda deluje kot mehčalec), zaradi česar se poslabšajo mehanske lastnosti [11].

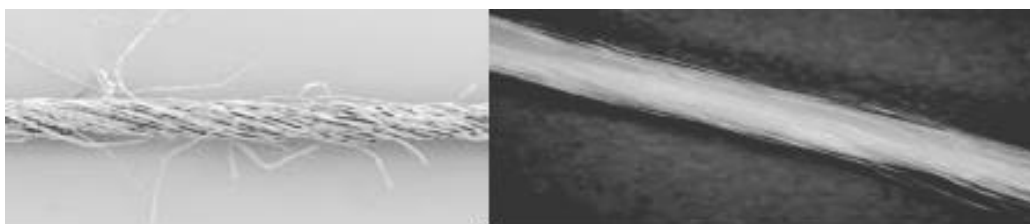
2.3 Filament

Beseda tekstil izhaja iz latinske besede »textile«, ki se nanaša na tkanje tekstila in izdelavo tekstilnih izdelkov. Tekstilne tkanine so narejene iz preje, preja pa iz vlaken ali filamentov. Učinkovitost tekstilnega izdelka je v veliki meri odvisna od uporabljenih vlaken oziroma filamentov. Lastnosti so odvisne od njihove strukture (morfologije) in molekularnih lastnosti. Vlakna, imenovana tudi rezana vlakna, imajo dolžino med 1 - 46 cm. Opredelitev vlakna v skladu z Mednarodno zvezo proizvajalcev umetnih vlaken (BISFA, Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles): vlakno je „snov, za katero je značilna prožnost, finost in visoko razmerje med dolžino in površino preseka“. Po drugi strani pa imajo filamenti lahko tudi neskončno dolžino. Industrijska vlakna se lahko proizvajajo kot filament ali razrežejo na rezana vlakna. Opredelitev filameta v skladu z BISFA je: "vlakno zelo velike dolžine, ki velja za neprekinjeno". Razlika med vlaknom in filamentom je v dolžini (slika 3). Filamenti, proizvedeni s predilnimi stroji, so lahko dolgi tudi več kilometrov.



Slika 3: Razlika v dolžini filamenta in vlakna [12]

Preja je lahko sestavljena iz rezanih vlaken, filamentov ali kombinacije obeh (slika 4).



Slika 4: Preja iz rezanih vlaken in filamentna preja [12]

Filamentna preja je sestavljena iz pramenov, ki so znani kot filamenti, kjer vsak posamezen filament obsega dolžino preje. Vlakna se združujejo tako, da se zasukajo. Navadno je zasuk zelo majhen in služi le temu, da do neke mere drži vlakna skupaj. Preja je lahko izdelana tako, da ima S-zasuk, Z-zasuk ali pa je brez zasuka (slika 5). Preje, ki so sestavljene iz enega filameta, imenujemo monofilamentne preje, tiste, ki so sestavljene iz več filamentov, pa multifilamentne preje. Pri uporabi v oblačilih so lahko multifilamentne preje sestavljene iz 2 ali 3 do 50 filamentov. Pri preprogah pa lahko filamentna preja vsebuje več sto filamentov.



Slika 5: Različni zasuki vlaken [12]

Da se rezana vlakna združijo v neprekinjeno nit, jih je treba zviti. Stikanje površine vlaken med seboj povzroči trenje med površinami in jim omogoči, da vzdržijo napetost. Ta vrsta preje ima velik vpliv na strukturo in videz tkanine. Na splošno so preje iz filamentov tanke, gladke in sijoče, medtem ko so preje iz rezanih vlaken debele in vlaknaste. Vsako posamezno vlakno je sestavljeno iz milijonov posameznih dolgih molekularnih verig. Razporeditev in usmerjenost teh molekul v posameznem vlaknu ter prečni prerez in oblika vlakna (morfologija) vplivajo na lastnosti vlaken, vendar je

daleč najbolj odločilna molekularna struktura dolgih molekularnih verig, ki vpliva na kemijsko strukturo ter velikost in porazdelitev amorfnih in kristalnih področij v filamentu. Običajno imajo polimerne verige, ki jih najdemo v vlaknih, določeno kemično zaporedje, ki se ponavlja vzdolž dolžine molekule. Skupno število ponavljajočih se enot v verigi (n) variira od nekaj do nekaj sto enot in se imenuje stopnja polimerizacije (degree of polymerization, DP). Finost je lastnost vlaken, ki jo izrazimo kot razmerje med maso in dolžino. Od te lastnosti je odvisna trdnost preje, mehkost, lesk in otip. Finost izražamo z enotami tex (teks), dtex (deciteks) ali mtex (militeks) (tabela 1).

Tabela 1: Označevanje finosti vlaken [12]

Enota	Označevanje finosti vlaken	Opomba
tex (teks)	$1 \text{ tex} = 1 \text{ g} / 1000 \text{ m} = 1 \text{ g} / \text{km}$	Masa vlaken (g) na dolžino 1000 metrov
dtex (deciteks)	$1 \text{ dtex} = 1 \text{ dag} / 1000 \text{ m} = 1 \text{ dag} / \text{km}$	Masa vlaken (dag) za 1000 metrov vlaken ali niti
mtex (militeks)	$1 \text{ mtex} = 1 \text{ mg} / \text{km} = 1 \mu\text{g} / \text{m}$	Masa vlaken (mg) na 1000 m ali $\mu\text{g}/\text{m}$

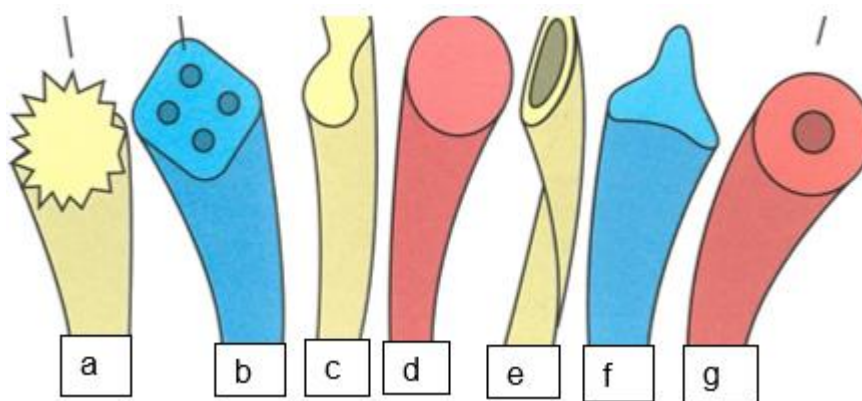
Obstaja več primarnih lastnosti, ki so potrebne za polimerni material za izdelavo ustreznega vlakna [12,13]:

- razmerje med dolžino in širino vlaken;
- enotnost in kohezivnost vlaken;
- trdnost in prožnost vlaken;
- raztegljivost in elastičnost vlaken.

Vlakna imajo tudi sekundarne lastnosti [12,13]:

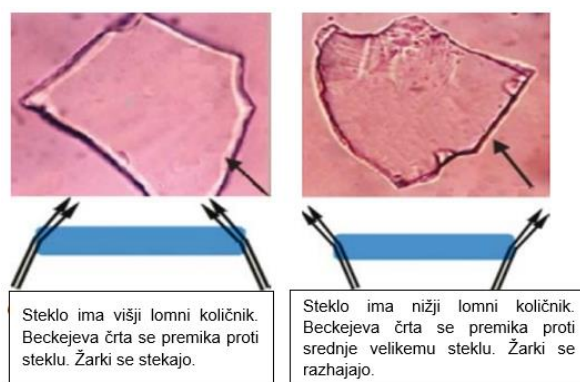
- absorpcija vlage;
- gostota in lesk;
- kemična odpornost;
- toplotne lastnosti; in
- vnetljivost.

Vlakna se delijo na dva glavna razreda: naravna in umetna. Vlakna iz naravnih virov, kot so rastline in živali, ki ne potrebujejo tvorbe ali regeneracije, se uvrščajo med naravna vlakna. Sintetična vlakna nastanejo s kemično reakcijo - polimerizacijo, ki ji sledi ekstrudiranje vlaken ali pa se regenerirajo z raztapljanjem naravno dostopnih polimerov v kemikalijah in ekstrudiranjem skozi ustrezne šobe. Obliko sintetičnih vlaken se nadzoruje z obliko šobe. Oblike so različne, od okroglih do ploščatih (slika 6). Oblika prečnega prereza pomaga opredeliti strukturo tkanin. Oblika je pomembna tudi za sijaj, volumen in polnost ter pomaga opredeliti občutek ali otip tkanine [13].



Slika 6: Tipične oblike prečnega prereza vlaken (a) nazobčan prerez, (b) kvadratast prerez s praznim prostorom, (c) prerez pasja kost, (d) okrogli prerez, (e) ovalni prerez, (f) trilobni prerez, (g) okrogli votli prerez [12]

Obstajata dve metodi za identifikacijo vlaken, to sta mikroskopija (mikroskopiranje za ugotavljanje vzdolžnega videza vlakna in oblike prečnega prereza) in kemijska identifikacija (FTIR, PGC). Za mikroskopsko analizo proizvedenih vlaken navadno uporabimo optično mikroskopijo s polarizirano svetlobo. Preizkus Beckejeve črte je tehnika, ki pomaga določiti relativni lomni količnik dveh materialov. Znani so lomni količniki različnih vlaken in tekočin. To fizikalno lastnost lahko uporabimo za identifikacijo vlakna. S prerezom posameznega vlakna pod pravim kotom lahko določimo obliko vlakna. Način merjenja premera vlakna je odvisen od oblike njegovega preseka. Mikroskopija s polarizirano svetlobo je preprosta, hitra in nedestruktivna metoda, ki opredeljuje splošni razred izdelanih sintetičnih tekstilnih vlaken. Poleg neposrednih značilnosti, ki se uporabljajo za razlikovanje vlaken, pregledovanje vlaken v polarizirani svetlobi zagotavlja dragocene informacije o izdelavi in dodelavi vlaken po predenju. Vlakno, ki ima večji lomni količnik kot medij, v katerem je nameščeno, deluje kot fokusna leča in izostri svetlobo v vlaknu. Kadar ima vlakno nižji lomni količnik od nosilca, v katerem je nameščeno (slika 7), deluje kot "razpršilna leča" in svetlobni žarki se širijo stran od vlakna, kot je prikazano na sliki 7 s koščkom stekla. Lomni količnik je razmerje med hitrostjo svetlobe v vakuumu in hitrostjo svetlobe v vlaknu.



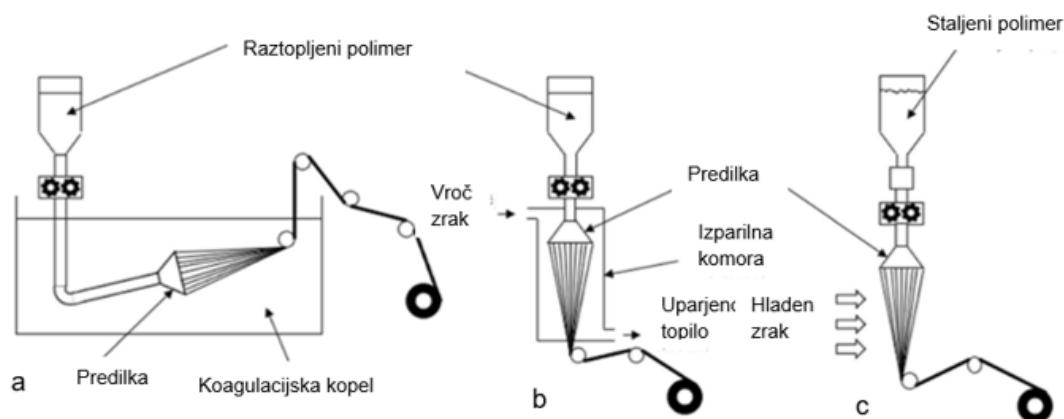
Slika 7: Razlika v lomnem količniku. Beckejevo črto je mogoče uporabiti za določitev relativnega lomnega količnika materiala, v tem primeru vlakna [14].

Ena od najbolj značilnih lastnosti vlaken je njihova dvolomnost. Številna barvila, ki se uporabljajo za barvanje tkanin, vsebujejo fluorescenčne sestavine, njihov odziv na določene valovne dolžine svetlobe pa je lahko koristen pri primerjavi vlaken materialov. Fluorescenca se pojavi, ko snov vzbudimo s svetlobo določene valovne dolžine. Svetloba z relativno kratko valovno dolžino osvetli snov in le-ta absorbira in/ali pretvori (na primer v toploto) določeni del svetlobe. Nekatere kombinacije barvil lahko povzročijo fluorescenco določene intenzivnosti. Vlakna, obarvana s podobnimi barvili, bi morala imeti enake fluorescenčne lastnosti, če niso vlakna in/ali barvila razgrajena zaradi izpostavljenosti UV-žarkom, beljenju itd. Kemijska analiza vlaken ne samo, da potrdi mikroskopsko delo, ampak lahko zagotovi tudi dodatne informacije o specifičnih vrstah polimerov, ki sestavljajo vlakno. FTIR in pirolizna plinska kromatografija (pyrolysis gas chromatography, PGC) sta metodi za vrednotenje kemijske strukture polimerov. Prednostna metoda je FTIR, kjer ne pride do uničenja vlakna.

Postopek izdelave je v bistvu enak za vsa kemična vlakna. Viskozna tekočina se iztiska skozi zelo drobne šobe. Proizvedeni filamenti se utrdijo na različne načine. Obstajajo tri metode predenja umetnih vlaken (slika 8) [12,14]:

- mokro predenje;
- suho predenje;
- predenje iz taline.

Drugi načini predenja, kot so npr. predenje v gelu, elektrostatično predenje itd., se tudi uporabljajo pri predenju vlaken [12,14]

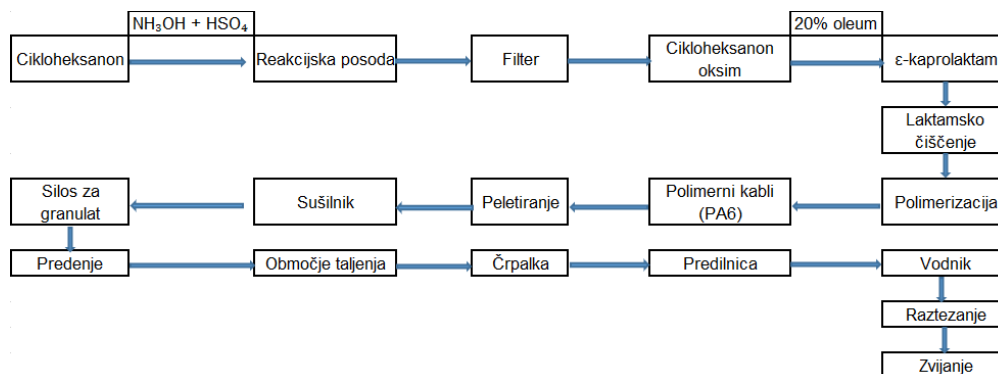


Slika 8: Postopki izdelave vlaken: a) mokro predenje, b) suho predenje, c) predenje iz taline [14]

2.3.1 Filament poliamid-6

Kot je navedeno v poglavju 2.2, PA6 filament proizvajajo iz CPL, ki nastane z vrsto reakcij z uporabo produktov, pridobljenih iz nafte. Staljeni polimer se ekstrudira v trakove, ohladi in strdi z vodo ter granulira. Granulat se uporablja za proizvodnjo neprekinjenih filamentov. Staljeni polimer se lahko neposredno uporabi (brez priprave granulata) za proizvodnjo rezanih vlaken. Za izdelavo neprekinjenih filamentov se

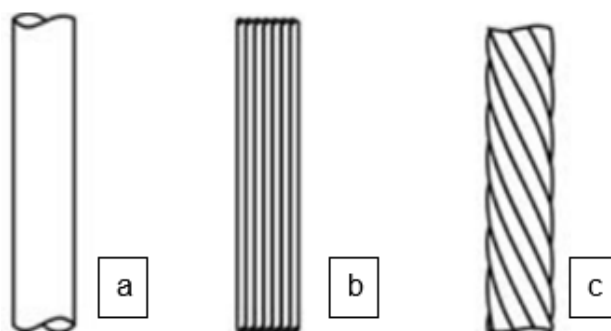
granulat opere z vodo pri 80 °C, CPL, ki ostane v polimeru, pa se raztopi v vodi, ki se odstrani s centrifugiranjem. S centrifugiranjem se odstrani odvečna voda, nato pa se granulat posuši s podtlakom v sušilnem stroju. Podrobno zaporedje postopka izdelave vlaken PA6 je podano na sliki 9.



Slika 9: Proces izdelave vlaken [14]

PA6 vlakna se proizvajajo za dve vrsti izdelkov in sicer za tekstil ter za industrijsko uporabo. PA6 filamente lahko dobimo v multifilamentni ali monofilamentni obliki (slika 10) [5,15]:

- multifilament je sestavljen iz številnih drobnih, skoraj neskončnih pramenov, zvitih v eno samo prejo. Velikost in število teh drobnih pramenov je mogoče spreminjati, prav tako tudi zasuk (slika 5);
- monofilament je enojna, trdna nitka, ki je zelo močna in gladka. Približno 90 % vseh poliamidnih vlaken je predelanih v obliki monofilamentov. Glavne končne uporabe so ribiške mreže, vlečne vrvi za jadralna letala, transportni trakovi, preproge.



Slika 10: Razlika med monofilamentom (a) in multifilamentom: nezavit (b) ter zaviti (c) [14]

Steklasti prehod (T_g) PA6 vlaken je običajno pri temperaturi med 40 °C in 75 °C, temperatura taline je 220 °C, gostota vlakna je 1,14 g·cm⁻³. PA6 ima zmerno povrnitev vlage, približno 4,0 % - 4,5 % pri standardnih pogojih. Natezno trdnost filameta PA6 je mogoče spremeniti s prilagajanjem pogojev izdelave. Na splošno velja, da večji kot je raztezek med vlečenjem (DR), večja je žilavost in nižji raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}). Tipično vlakno PA6 ima trdnost 4,4 cN·dtex⁻¹ ± 5,7 cN·dtex⁻¹ in začetni modul 1,96 GN·m⁻² ± 4,41 GN·m⁻². Vlakna za industrijsko uporabo imajo trdnost 5,7 cN·dtex⁻¹ ± 7,7 cN·dtex⁻¹ in začetni modul 2,75 GN·m⁻² ± 5,00 GN·m⁻². Pri uporabi za ojačitev, kot

so pnevmatike in kompoziti, sta potrebna razmeroma visoka trdnost vlaken in razmeroma visok začetni modul. Natezna trdnost PA6 se rahlo poveča, ko je izpostavljen nizkim temperaturam. Vlakna ponovno pridobijo prvotno trdnost, ko se segrejejo na sobno temperaturo. Po drugi strani pa se trdnost PA6 z naraščanjem temperature poslabša. Dolgotrajna izpostavljenost zraku pri povišanih temperaturah pa lahko trajno spremeni pretržno trdnost, raztezek in žilavost. PA6 je zelo elastično vlakno.

Nekatere kemikalije/topila vplivajo na mehanske lastnosti (jih poslabšajo) [16]:

- 50 % mravljinčna kislina pri 80 °C;
- koncentrirane klorovodikova, dušikova in žveplova kislina;
- fenoli in fenolne spojine.

Relativno nizko tališče PA6 (215 °C - 225 °C) (tabela 2) pomeni, da ga ni mogoče uporabljati pri povišanih temperaturah nad 225 °C. Po drugi strani pa ima PA6 pri temperaturah pod tališčem nekoliko boljšo odpornost na dolgotrajno segrevanje. To je lahko pomemben dejavnik pri nekaterih aplikacijah, na primer pri pnevmatikah, kjer morajo vlakna prenesti povišane temperature. Zmožnost elektrostatičnosti PA6 je posledica njegove nizke absorpcije vlage in visoke električne upornosti. Dielektrična konstanta suhega PA6 je 3,7 pri 10^5 Hz in 20 °C. Površinska upornost je $2,0 \cdot 10^{12}$ MΩ, specifična upornost pa $2,6 \cdot 10^8$ MΩ [16]. Tkanina oz. oblačila ne dražijo kože, ker je PA6 kemično inerten. Vlakna se v vodi pri temperaturi vrelišča bolj skrčijo kot pa vlakna PA66. PA6 ima mejni kisikov indeks (Limiting oxygen index, LOI) približno 21, kar mu omogoča zadrževanje vlaken v običajni atmosferi. PA6 je samougasljiv zaradi močnega krčenja in kapljanja pri zgorevanju. Močno znižano gorljivost lahko dosežemo z uporabo komonomerov na osnovi fosforja ali halogena pri polimerizaciji ali z dodajanjem dodatkov za zaviranje gorenja med predenjem taline [17].

Tabela 2: Lastnosti filamenta PA6 [16]

Lastnosti	Vrednost
Tališče [°C]	215-225
Tališna entalpija [kJ·mol ⁻¹]	30,271
Temperatura steklastega prehoda T_g [°C]	40-75
Temperatura steklastega prehoda T_g [°C] (0 % vode)	60
Parameter topnosti δ [MPa ⁻¹]	25,5
Povprečna stopnja polimerizacije [DP]	100-200
Molska prostornina [ml·mol ⁻¹]	104,4
Van-der-Waalsova prostornina [ml·mol ⁻¹]	68,83
Molarna kohezijska energija [kJ·mol ⁻¹]	67,6
Molarna toplotna kapaciteta [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]	171
Čas polovične kristalizacije [s]	5
(-NH ₂) končne skupine [meq·kg ⁻¹]	54
(-COOH) končne skupine [meq·kg ⁻¹]	100
Izoelektrična točka [pH]	5,4
Absorpcija vlage (65 % RH) [%]	4,5

Lastnosti	Vrednost
Temperatura mehčanja [°C]	210

2.3.2 Postopek izdelave filamenta PA6

Pri pretvorbi PA6 granulata v kakovostno vlakno se najpogosteje uporabljata dva postopka [18]:

- predenje taline;
- vlečenje.

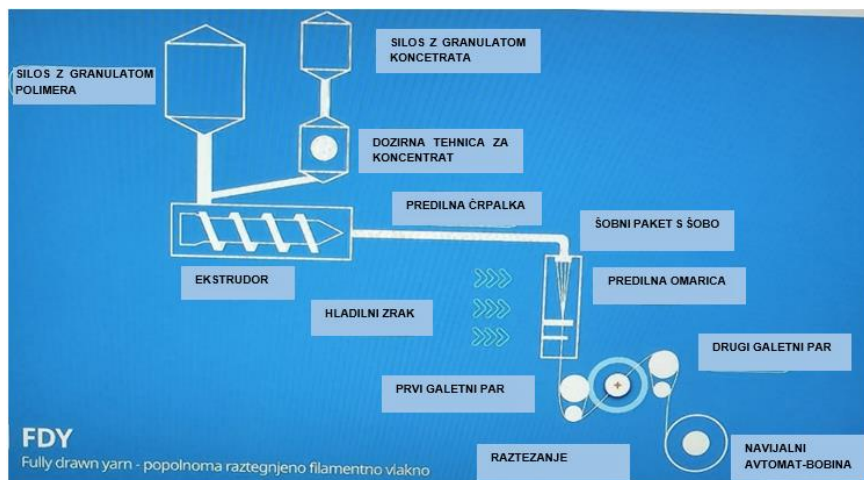
Za PA6 je predenje iz taline (slika 11) prednostna in tehnološko primerna pot za proizvodnjo vlaken. Postopek je ekonomičen in okolju prijazen. V lijak se strese granulat PA6. Granulat pade skozi cilinder z več grelnimi in hladilnimi conami, kjer se segreje in nato stali. Temperatura taline v ekstruderju je 250 °C - 265 °C. Vrteči se polž jo neprestano potiska naprej proti šobi. Tu je na napravo pritrjena matrica, ki ima obliko končnega produkta (slika 6). Znotraj kapilarne matrice talina polimera doživlja predvsem strižni tok, medtem ko se zunaj matrice tok spremeni v enosni raztegljivi tok. Ko se polimerna talina iztisne, se v njej pojavi nabrekanje. Nato pod uporovno silo, ki jo izvaja navijalo, vlakna oslabijo, orientacija verige in kristaliničnost pa se vzpostavi v zelo kratkem času pred strjevanjem taline pod vplivom zračnega hlajenja. Čas zadrževanja taline mora biti dovolj dolg, da dobimo homogeno talino. Talina gre skozi vrtečo se dozirno črpalko za nadzor pretoka skozi predilno šobo. Natančno odmerjena talina gre skozi filtrirni sistem ter šobo. Nečistoče (veliki delci, tujki in gel itd.) odstranimo skozi filtrirni sistem, preden gre talina na šobo. Običajno se kot filtri uporabljajo pesek, kovinska sita in netkane strukture. Staljeni polimer gre iz filtra skozi kovinsko ploščo, ki vsebuje veliko število odprtin za ekstrudiranje filamentov. Pri šobah so odprtine običajno okrogle, lahko pa imajo tudi druge prereze (trilobalne, pentalobe itd., slika 6). Dolžina kapilare mora biti v razmerju s premerom odprtine v šobi in z viskoznostjo taline polimera pri temperaturi in hitrosti iztiskanja. Po predenju gre ekstrudirano vlakno skozi območja ohlajanja dolžine 1 m - 1,5 m. V tem območju pride do strjevanja filamenta (poteka dovolj prenosa toplote od ekstrudirane niti v okolico). Zelo pomembno je, da je zračni tok zelo nežen in stabilen, da se filamenti ne zlepijo.

Razdalja od konice predilnice do konice navijalke se strokovno imenuje vrtilna os. Progresivni gradient hitrosti vrtilne osi ima veliko večji učinek na dobro tvorbo vlaken kot povprečno razmerje med hitrostjo navijanja in hitrostjo iztiskanja. Gradient omogoča, da se molekule poravnajo. Po območju ohlajanja sledi parno območje za kondicioniranje (segrevanje z nasičeno paro). Nastane emulzija na površini vlakna. Emulzija vpliva na zmanjšanje trenja in povečanje kohezije med filamenti. Filamenti se nato navijajo.

Proces ima tudi slabosti, kot so [18]:

- razpad vlaken in spremembe debeline vlaken;
- omejitev na finost vlaken in zamašitev šob.

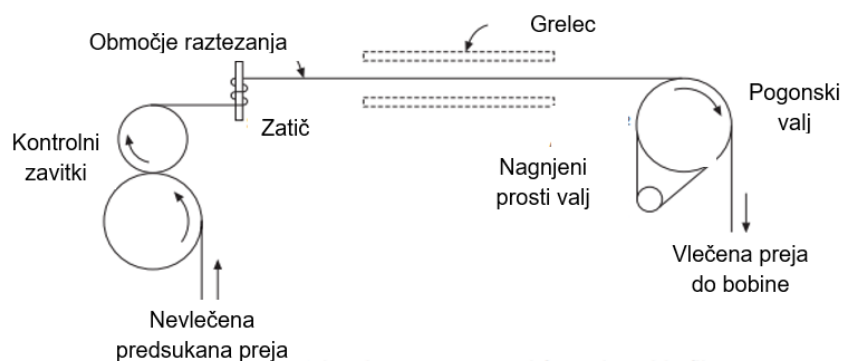
Vlečenje je postopek, pri katerem se filament podaljša tako, da granulato spustimo skozi podajalne valje pri dani površinski hitrosti in nato vlečemo skozi drugi sklop valjev (običajno imenovani vlečni valji) s površinsko hitrostjo, ki je med dva do petkrat višja od hitrosti podajalnih valjev. Po ekstrudiranju so vlakna makromolekul v amorfni neurejeni obliki. Filamentno vlakno je zato treba vleči oz. raztezati, da se makromolekule vsaj delno uredijo v kristalinična območja in razvijejo želene lastnosti trdnosti, upogljivosti, žilavosti in elastičnosti. Nekatera vlakna se raztezajo hladno, druga pa vroče. Vlakna, kot so PA6, se lahko raztezajo brez uporabe zunanje toplote (ali pri temperaturi, ki ni višja od približno 70 °C) - postopek se imenuje hladno vlečenje. Druga vlakna, kot je poliester, ki se predejo pri izjemno visokih temperaturah, dajejo tako imenovano delno usmerjeno prejo (POY) - tj. filamente, ki so delno raztegnjeni in delno kristalizirani ter jih je mogoče vleči pozneje med tekstilnimi postopki. Številna vlakna, kot je npr. polietilentereftalat (PET), zahtevajo, da predenju dokaj kmalu sledi korak vročega vlečenja, sicer postanejo krhka. Izogibanje takšni krhkosti je del razloga za pripravo delno usmerjene preje [18]. Razmerje površinske hitrosti med vlečnimi in podajalnimi valji se strokovno imenuje razmerje vlečenja (Draw ratio - DR). Z vlečenjem se molekule poravnajo v bolj vzporedno razporeditev in se približajo (slika 12), tako da se poveča stopnja kristaliničnosti. Količina izvleka (razmerje izvleka / razmerje vlečenja) se razlikuje glede na predvideno uporabo, določa zmanjšanje velikosti vlaken in nadzoruje povečanje trdnosti.



Slika 11: Shematski prikaz procesa predenja PA-6 taline z ekstruderjem (AquafilSLO, Sabina Jakomin)

Postopek vpliva na [12,19]:

- povečanje natezne trdnosti (σ_m);
- povečanje orientacije in stopnje kristaliničnosti (X_c);
- zmanjšanje raztezka pri pretrgu (ϵ_{tb}).



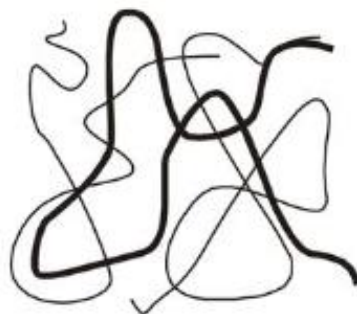
Slika 12: Postopek vlečenja za poliamidna vlakna [14]

Vlečenje preje se izvede pri temperaturi nad steklastim prehodom (nad T_g). Za dobre mehanske lastnosti je potrebno doseči visoko stopnjo kristaliničnosti (X_c) in visoko stopnjo molekularne orientacije. Preja za industrijsko uporabo se torej vleče s 4 do 5-kratnim razmerjem vlečenja (DR), pri preji za oblačila pa je razmerje vlečenja med 2- in 2,5 za zmerno mehansko zmogljivost in visoko enakomernost difuzije barvila. Postopek vlečenja se lahko izvede v enem koraku postopka do popolnoma orientirane preje (fully oriented yarn, FOY) neposredno po predenju ali v dveh korakih postopka: vlakna se le delno izvlečejo v delno orientirano prejo (partially oriented yarn, POY), končni postopek izvleka v popolnoma orientirano prejo (FOY) pa se izvede v naslednji fazi postopka (npr. teksturiranje).

Teksturiranje je obdelava, pri kateri se ravna vlakna vzdolž osne smeri razporedijo z dvodimenzionalno ali tridimenzionalno deformacijo zvijanja (zvitki, zanke, valovi), da se v nekaterih primerih poveča prostornost, poroznost, mehkoba in elastičnost. Po vlečenju se izvlečeni filamenti zvijejo z zasukom ali brez njega. Med postopkom teksturiranja se medvrstne vodikove vezi pretrgajo in ponovno vzpostavijo [12,19].

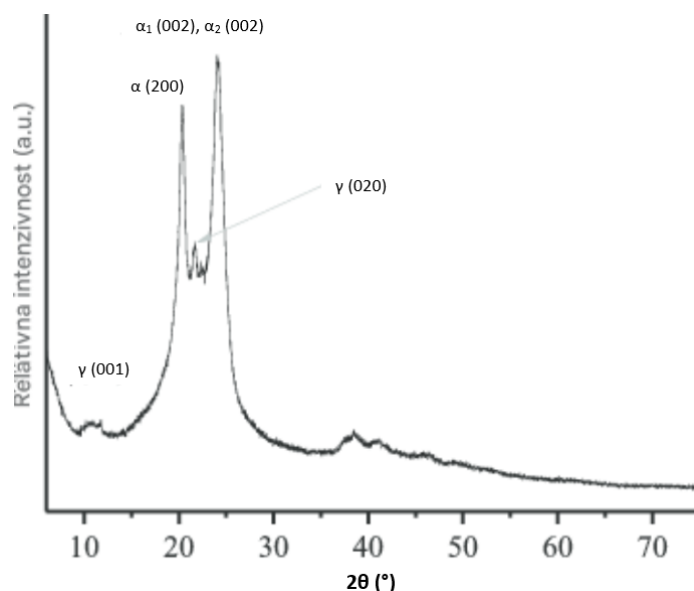
2.4 Kristaliničnost

Kristaliničnost so najprej ugotovili pri naravnih polimerih (celuloza, volna,...), kmalu zatem pa še pri umetnih polimerih z dobro urejeno nerazvejeno polimerno verigo z malo ali nič stranskih skupin. Stopnja kristaliničnosti (X_c) opisuje stopnjo urejenosti dolgih verig v materialu in močno vpliva na njegove lastnosti. Za urejenost dolgih verig je potrebna določena stopnja stereo pravilnosti molekularne strukture. To je zato, ker so kristalna območja oblikovana iz stereo pravilnih sekvenc polimerne verige. Ko je polimer v staljenem stanju, so dolge polimerne verige gibljive in prepletene v naključno nepravilno vijačno strukturo. Ko staljeni polimer pri ohlajanju preide v trdno stanje, nekatere polimerne verige ostanejo v tej neurejeni, prepleteni razporeditvi zaradi visoke stopnje nereda v polimernih verigah (sterična naključnost). Do popolne kristalizacije ne pride, ker so v verigi prisotne ataktične molekule. Če so v verigi tudi območja z razvejenimi molekulami, se stereo pravilnost izgubi in kristalizacija je zavrta. Del polimera ostane v neurejeni amorfni obliki, od tod tudi ime »delno kristalinični polimer«. Glede na obliko in razporeditev polimernih verig v trdnem stanju ločimo urejena kristalinična in neurejena amorfna področja (slika 13) [19].



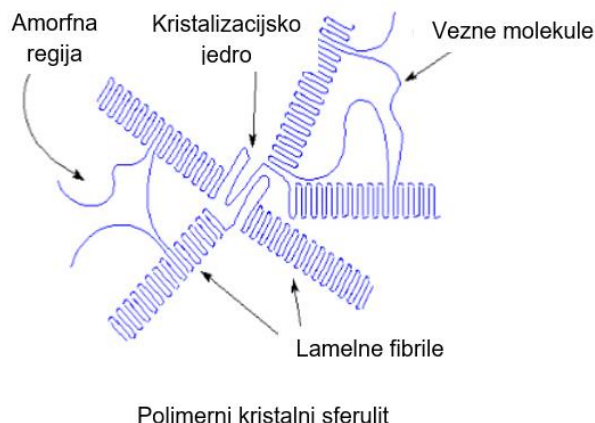
Slika 13: Amorfna - neurejena struktura [19]

Pri polimerih se kristalinična in amorfna področja večinoma prepletajo. Stopnjo razporeditve oz. urejenosti polimernih verig predstavlja stopnja kristaliničnosti (X_c). Za določitev stopnje kristaliničnosti vzorca lahko uporabimo različne tehnike: rentgensko difrakcijo (XRD), tehnike toplotne analize (diferenčna dinamična kalorimetrija, DSC) ali infrardečo spektroskopijo (IR). Tudi pri polimerih z visoko stopnjo kristaliničnosti rentgenska difrakcija vedno pokaže kombinacijo kristaliničnih in amornih področij. Amorfna faza ne vsebuje reda dolgega dosega, kar pomeni, da ni pravih kristalnih ravnin za uklon rentgenskih žarkov. Tako so vpadni rentgenski žarki naključno razpršeni in v uklonskem področju ni ostrih vrhov. V kristalni fazi lamelne fibrile zagotavljajo pravilnost strukture, zato bo v uklonskem področju vseboval ostre, vidne značilne vrhove, katerih položaj je odvisen od natančnega razmika med ravninami kristalnih struktur (slika 14) [2].



Slika 14: XRD difraktogram PA6 [2]

Pri ohlajanju vzorca polimerne verige kristalizirajo (ne vse verige in ne vsi polimeri) in se urejajo v ploščate kristale. Najprej nastanejo lamele, ki so dolge nekaj nm. Lamelle se zlagajo v sferulite, ki so veliki od nekaj μm do nekaj mm (slika 15). Hitrost kristalizacije je odvisna od temperature kristalizacije, velikost kristalov pa je odvisna od razmerja med hitrostjo nukleacije (hitrost nastajanja jeder za rast kristalov) in hitrostjo rasti kristalov.



Slika 15: Lamela in sferulit [17]

Stopnja kristaliničnosti polimera (X_c) oz. delež strukturno urejenih domen neposredno vpliva na [20]:

- mehanske, optične lastnosti;
- kemične in toplotne lastnosti materiala.

Stopnjo urejenosti oz. stopnjo kristaliničnosti (X_c) sicer določajo sekundarne sile, ki so [20]:

- Van der Waalsove (disperzijske), dipol - dipolne (polarne) sile;
- vodikove vezi, ionske vezi.

Na stopnjo kristaliničnosti (X_c) vplivajo še [20]:

- sestava in struktura polimera (velikost substituentov, razvejenost - bolj razvejene verige se težje urejajo);
- pravilnost strukture (simetrija, taktičnost): pri polimerih, ki imajo geometrijsko pravilno strukturo (izotaktični in sindiotaktični) je urejanje lažje;
- jakost sekundarnih interakcij (močnejše so, lažje je urejanje);
- gibljivost polimernih verig (bolj gibljive verige se težje urejajo);
- molekulska masa verig PA6: hitrost kristalizacije in stopnja kristaliničnosti se zmanjšujeta z naraščajočo molekulsko maso.
- X_c lahko pri nekaterih polimerih povečamo z orientiranjem verig npr. z mehanskim raztezanjem (vlakna).

Stopnjo kristaliničnosti (X_c) PA6 izračunamo za DSC meritve po formuli 1 [21]:

$$X_{c, DSC} (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m (100\% \text{ PA6})} \cdot 100 \quad (1),$$

pri čemer je:

- $X_{c, DSC}$ - stopnja kristaliničnosti, določena z DSC (%),
- ΔH_m - izmerjena talilna entalpija PA6 ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$),

- ΔH_m (100% PA6) - izračunana talilna entalpija za poliamid-6 s stopnjo kristaliničnosti 100 % ($230 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

DSC metoda zagotavlja informacije o redu dolgega dosega.

Stopnjo kristaliničnosti (X_c) PA6 za FTIR meritve izračunamo po formuli 2 [3]:

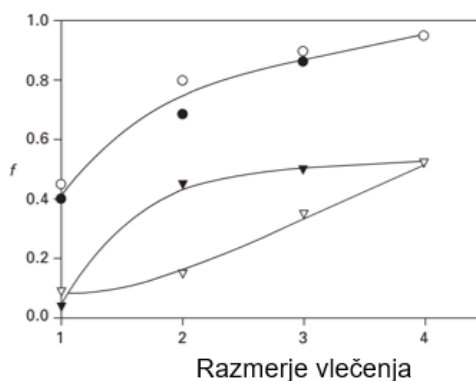
$$X_{c, FTIR} (\%) = \frac{A_c}{A_a + (K_c / K_a) \cdot A_c} \cdot 100 \quad (2),$$

pri čemer je:

- $X_{c, FTIR}$ - stopnja kristaliničnosti, določena s FTIR (%),
- A_a - absorbanca (A) amorfne faze pri 983 cm^{-1} ,
- A_c - absorbanca (A) kristalnih faz pri 930 cm^{-1} (α -faza) ter 973 cm^{-1} (γ -faza),
- K_c, K_a - absorpcijska koeficienta za obe kristalni fazi (α -faza pri 930 cm^{-1} in γ -faza pri 973 cm^{-1}) ter za amorfno fazo pri 983 cm^{-1} .

FTIR temelji na načelu, da IR sevanje različno interagira s funkcionalnimi skupinami v kristaliničnih in amorfni delih [3].

Slika 16 prikazuje kristalno orientacijo, določeno z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR) in rentgensko difrakcijo (XRD) ter s kombinacijo IR spektroskopije in dvolomnosti [2]. Študija je pokazala, da raven amorfne orientacije ostaja konstantna pri nižjih razmerjih vlečenja, stopnjuje pa se pri višjih razmerjih vlečenja [22].

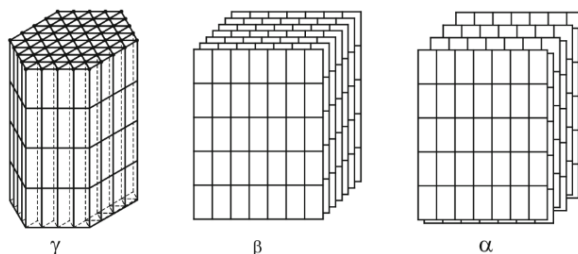


Slika 16: Primerjava α -kristalne in amorfne orientacije z XRD in FTIR metodama: α -kristalna orientacija s FTIR (○), α -kristalna usmerjenost z XRD (●), amorfna usmerjenost s FTIR (∇) ter amorfna orientacija z XRD in dvolomnostjo (▼) [22]

2.4.1 Kristalne strukture poliamida-6

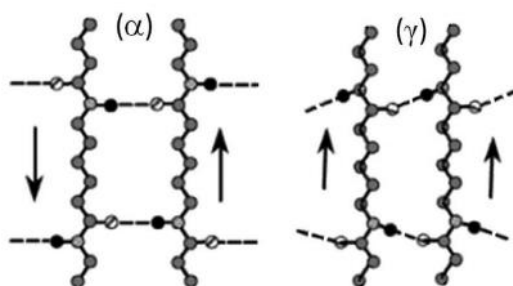
PA6 ima več kristalnih oblik, označenih kot α -, β - in γ -kristalne oblike (slika 17). Na njihov nastanek vplivajo razmere pri kristalizaciji in obdelavi, termična zgodovina ter prisotnost nukleacijskih sredstev in / ali mineralnih polnil v kompozitu [19]. PA6 tipično kristalizira v monoklinski α -obliki, ki ima popolnoma razširjeno verižno cikcak strukturo in je združena v ravne plasti z vodikovimi vezmi med amidnimi ($-\text{CONH}-$) skupinami.

Namesto da bi se premikale v isto smer, se plasti, ki so povezane z vodikovimi vezmi, zibajo navzgor in navzdol. Druga stabilna kristalna struktura PA6 je γ -oblika, v kateri je amidna skupina nagnjena glede na os verige, kar ima za posledico krajšo dimenzijo osi verige v primerjavi z α -obliko. Kristalna struktura γ -oblike je običajno monoklinska. Oblika α -PA6 je pridobljena z žarjenjem, visokotemperaturno kristalizacijo ali s stiskanjem, oblika γ pa nastane pri nižjih temperaturah ali z brizganjem [4].



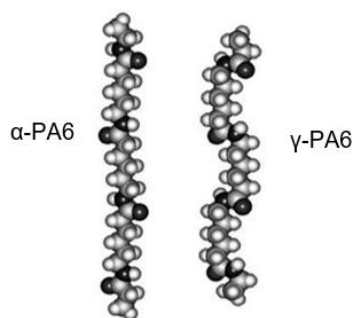
Slika 17: Kristalne oblike PA6: γ (200), β in α (002) [4]

Ugotovljeno je bilo, da je oblika α zelo stabilna, medtem ko je oblika γ pogosto metastabilna zaradi različnih stopenj kristalne motnje. Skica na sliki 18 kaže, da so H-vezi oblikovane v obeh strukturah. V obeh kristalnih oblikah so H-vezi razporejene v dobro definiranih kristalnih ravninah (tloris verige na sliki 19). To je ravnina 002 za obliko α in ravnina 200 za obliko γ . Reprezentativni uklonski vrhovi faz α in γ so pri približno $q = 16,94 \text{ nm}^{-1}$ (002) in $14,15 \text{ nm}^{-1}$ (200).



Slika 18: Shematski ploski verižni pogled na α - in γ -kristalne enote PA6 s H-vezmi med amidnimi -CONH- skupinami [4]

Glavna razlika med tema dvema kristalnima oblikama je lokalna verižna struktura okoli -CONH- skupine. Kot je prikazano na sliki 19, ima oblika α ravninsko in oblika γ zavito strukturo. Zaradi te strukturne značilnosti so plasti s H-vezmi v obliki γ nekoliko valovite, vendar ne preprečujejo tvorbe H-vezi in konformacije v obliki plasti, kot je prikazano na sliki 19.



Slika 19: Konformaciji kristalnih verig PA6: α -kristalna oblika in γ -kristalna oblika [4].

Glede na pogoje kristalizacije PA6 v razsutem stanju nastane oblika α s počasnim ohlajanjem ali izotermno kristalizacijo nad 140 °C. Oblika γ raste predvsem pri hitrem ohlajanju ali izotermni kristalizaciji pod 130 °C. V temperaturnem območju 100 °C - 150 °C se obe kristalni obliki pojavita hkrati. Treba je opozoriti na postopek predenja iz taline, za katerega je značilno, da nastaja filament z visoko natezno trdnostjo. Filament vsebuje kristale α ali γ ali oboje, odvisno od hitrosti predenja in obdelave po vlečenju. Najbolj popolne γ -kristalne oblike dobimo z obdelavo z jodom. Identificirana je bila tudi tretja oblika kot mezomorfna faza ali mezofaza PA6, imenovana β -oblika. Ta mezomorfna faza PA6 nastane med zelo hitrim ohlajanjem tankih vzorcev. To velja za pihane in izpihane vzorce. Vodikove vezi v β -mezofazi PA6 so bolj ali manj naključno razporejene okoli –CONH– skupine. Ta mezofaza je presenetljivo toplotno stabilna pri temperaturah precej nad T_g , vendar se s toplotno obdelavo pri $T \geq 100$ °C pretvori v obliko α . Glede na različne stopnje urejenosti se tudi gostote različnih urejenih faz PA6 razlikujejo (tabela 3)

Tabela 3: Gostota urejenih kristalnih oblik PA6 [4]

Urejenost faz	Gostota (ρ) [g·cm ⁻³]
α	1,235 ± 0,002
γ	1,18 ± 0,02
β	1,14 ± 0,02
Amorfna	1,08 ± 0,01

Ta hierarhija urejenih faz PA6 glede na gostoto sledi lestvici kinetike kristalizacije. To pomeni, da se z znižanjem temperature kristalizacije kristalni red zmanjšuje v zaporedju α -, γ - in β -kristalna oblika. PA6 strukture kristalov α in γ imajo različne fizikalne in mehanske lastnosti. Youngov modul (E') je večji pri kristalni obliki α -PA6 kot pri γ -PA6. Dokazano je, da je PA6 z α -kristalno obliko ugodnejša / stabilnejša struktura v vzorcih PA6, ki so žarjeni. Pri vlaknih, ki so spredena iz taline, prevladuje γ -kristalna oblika. Na splošno velja, da je hitra kristalizacija ugodnejša za obliko γ , počasna kristalizacija pa za obliko α [4].

Na FTIR spektrih PA6 sta pasova pri valovnih številih 930 cm⁻¹ in 960 cm⁻¹ pripisana α -kristalni fazi, pasova pri 919 cm⁻¹ in 973 cm⁻¹ γ -kristalni fazi in pas pri 983 cm⁻¹ amorfni fazi [23]. Deleži α , γ in amorfne faze se spreminjajo glede na termično in mehansko obdelavo vlaken [5]. Uporaba toplote ali zagotavljanje energije s

segrevanjem lahko vpliva na nadmolekulsko strukturo in značilnosti orientiranih delno kristaliničnih polimerov. Struktura, ki nastane po oblikovanju in preoblikovanju vlaken, zaradi nastalih napetosti ni stabilna. Pri ponovnem segrevanju zato pride do gibljivosti molekul in posledično do relaksacijskih pojavov v vlaknu, kar povzroči sprostitvev notranjih napetosti. Na relaksacijske procese vplivajo naslednji dejavniki [24]:

- orientacija, delež in napetost vezanih molekul;
- velikost kristalov, stopnja kristaliničnosti (X_c) in njena porazdelitev;
- struktura na prehodu kristalno / amorfno, konformacija makromolekul v amorfni predelih.

Iz podanih informacij lahko sklepamo o strukturi vlaken s proučevanjem relaksacijskih pojavov in določanjem temperatur, pri katerih se pojavljajo. Pri izvedbi nizkofrekvenčnih dinamičnih mehanskih meritev vlaken PA6 je bilo ugotovljeno, da obstajajo tri mehanske relaksacije v temperaturnem območju od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prva relaksacija, označena z γ , poteka pri okoli $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, sledi relaksacija, označena z β okoli $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in tretja α -relaksacija se pojavi pri $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomembno je omeniti, da na lastnosti PA6 vlaken vpliva predvsem relaksacija α [24].

2.5 Obarvljivost - sposobnost obarvanja

Prvo sintetično barvilo, anilinsko barvilo, je odkril Anglež sir William Perkin leta 1856.

Poznamo barvila in pigmente [6]:

- Barvila so topne obarvane organske spojine, ki se pogosto uporabljajo za tekstil. Barvila se vežejo na molekule vlaken.
- Pigmenti so obarvane kemične spojine, navadno v trdnem stanju.

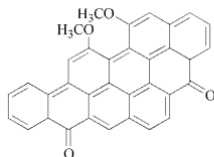
Glede na uporabo poznamo [6]:

- reaktivna barvila, disperzna barvila;
- direktna barvila ali kadna barvila;
- žveplova barvila, kationska (bazična) barvila;
- kislinška barvila, raztopine barvil.

Barvni indeks je referenčna podatkovna zbirka (slika 20). Vsakemu barvilu so dodeljeni barvni indeks (colour index, C.I.), ime in številka. Poleg številke ima vsako barvilo tudi generično ime ali ime C.I., ki temelji na načinu vedenja barvila in njegovem delovanju. Po C.I. so barvila razdeljena v tri skupine [25]:

- sintetična organska barvila;
- naravna organska barvila;
- naravna in sintetična anorganska barvila.

Chemical structure:



Molecular formula:	C ₃₃ H ₂₀ O ₄
Chemical Abstracts name:	16,17-dimethoxydinaphthol[1,2,3-cd:3',2',1'-lm]perylene-5,10-dione
Trivial name:	jade green
C.I. name:	C.I. Vat Green 1
C.I. number:	C.I. 59825
Application class:	vat
Chemical class:	anthraquinone
CAS registry number:	[128-58-5]
Commercial names:	Solanthrene Green XBN, AVECIA Cibanone Brilliant Green, BF, 2BF, BFD, CIBA-GEIGY Indanthrene Brilliant Green, B, FB

Slika 20: Barvni indeks barvila (C.I.) [25]

Splošno znano je, da nadmolekulska struktura v polimerih igra vlogo pri določanju poteka difuzijskih procesov. Razumevanje odnosa med strukturo / sorpcijskimi lastnostmi je v dejstvu, da se dinamika difuzijskih procesov slabo ujema s predstavami o strukturi. Posledično se mnogi polimerni fiziki zanašajo na preučevanje transportnih pojavov kot indikatorja za pokazatelja strukturnih razlik. Avtorji z obravnavo v soodvisnosti med strukturo in transportnimi pojavi vidijo vlakno kot kristalno tvorbo, ki vsebuje določen delež amorfnih območij, kar omogoča nastanek difuzijskih procesov. Sposobnost vlaken, da absorbirajo barvilo, je nedvomno ena osrednjih lastnosti. Meritve obarvljivosti / barve vlaken ponujajo dragocen vpogled v kemijsko in fizikalno stanje vlaken kot tudi njihovo sposobnost za fizikalno - kemijske interakcije. Za proces barvanja PA6 filamenta se najpogosteje uporabljajo kislila, disperzna ter kovinsko kompleksna barvila, redko pa kromirana, reduktivna, pigmentna in reaktivna barvila. Prehod barvila v vlakno poteka v treh stopnjah [24]:

- omočenje vlakna z raztopino barvila iz barvne kopeli;
- adsorpcija barvila na površini vlakna;
- difuzija molekul barvila v notranjost vlakna.

Pri difuziji gre za proces, pri katerem se barvilo premika s površine vlakna v njegovo notranjost. Na difuzijo danega barvila močno vpliva temperatura: čim višja je, tem večji sta stopnja in hitrost difuzije. Hitrost difuzije je odvisna tudi od stopnje kristaliničnosti (X_c) filamenta. Fickov zakon nam pove kvantitativno vrednost za difuzijo molekul barvila iz zunanjih plasti v notranjost vlakna (formula 3). Osnova za opis difuzije barvila v vlakno je prvi Fickov zakon [24]:

$$ds/dt = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3),$$

pri čemer je :

- ds - količina barvila, ki difundira čez enoto površine [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$],
- dt - sprememba časa [s],
- dc - sprememba koncentracije [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],
- dx - sprememba poti [m],

- D - koeficient difuzije [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

Razumevanje načinov, kako molekule medsebojno delujejo in prispevajo k absorpciji barvila, je ključnega pomena za razumevanje medsebojnih povezav. V praksi je še vedno izziv izolirati in razlikovati vpliv delujočih sil. Prepoznamo štiri temeljne vrste interakcij med vlakni in barvili [24]:

- elektrostatične sile, vodikove vezi,
- Van der Waalsove sile in hidrofobne sile .

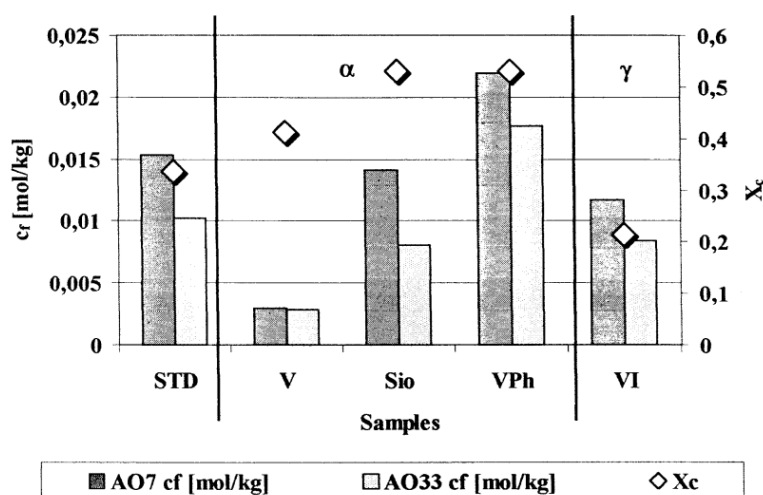
2.6 Vpliv stopnje kristaliničnosti na sposobnost obarvanja in natezne lastnosti filamenta

V članku *The influence of structural properties on the dye diffusion and dyeability of PA6 fibres* [26] so raziskali vpliv X_c na sposobnost obarvanja vlaken. Vzorci monofilamenta ($d = 57 \text{ mm}$) so bili pripravljene po različnih postopkih in so imeli različne X_c ter različno vsebnost α in γ kristalnih oblik. Avtorji so uporabili dve anionski barvili: ACID ORANGE 7 (C.I. 15510) monoazo barvilo z molsko maso $350,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ter ACID ORANGE 33 (C.I. 24780), diazo barvilo z molsko maso $730,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Obarvljivost filamenta je bila odvisna predvsem od načina, kako je bila dosežena stopnja kristaliničnosti, tj. od zgodovine materiala. Vpliv je bil viden pri sorpcijskih lastnostih in pri sposobnosti barvanja oz. obarvljivosti. Manjše povečanje X_c (za približno 20 %) je znižalo difuzijski koeficient. V nasprotju s pričakovanji je znatno povečanje X_c za približno 50 % vplivalo na povečanje sposobnosti obarvanja, verjetno zaradi nastajanja večjih praznih prostorov v strukturi. V tabeli 4 so navedene nekatere strukturne lastnosti uporabljenih vzorcev. Opaziti je, da se med obdelavo orientacija strukturnih komponent vlakna ne spremeni. Rezultati kolorimetrije so bili v korelaciji z meritvami absorpcije barvila.

Tabela 4: Metode priprave vzorcev ter nekatere toplotne in strukturne lastnosti vzorcev PA 6 [26]

Vzorec	Postopek	Mikroskopija Faktor orientacije $f(\Delta n)$	DSC T_g [°C]	XRD				
				X_c	X_α	X_γ	*V [$n \cdot m^3$]	** (CPL α)
STD	PA 6 monofilament (22 dtex)	0,732	56,4	0,337	0,303	0,034	1,321	73,24
V	STD – 3,5 ure v vakuumu pri $195 \pm 5^\circ \text{C}$	0,795	72,1	0,413	0,404	0,009	1,289	83,58
Sio	STD – 3 minute silikonsko olje pri $210 \pm 5^\circ \text{C}$	0,781	79,7	0,532	0,532	0	1,282	92,79
Vph	Vac – 2 dni 4% raztopina fenola; 2 dni tekoča voda; sušeno v vakuumu pri 20°C	0,759	83,9	0,531	0,531	0	1,274	95,60
VI	Vac – 7 dni v raztopini joda; nato 7 dni v raztopini natrijevega tiosulfata; 4 dni v destilirani vod; 16 ur v vakuumu pri 100°C	0,737	62,3	0,226	0,025	0,201	1,345	58,38

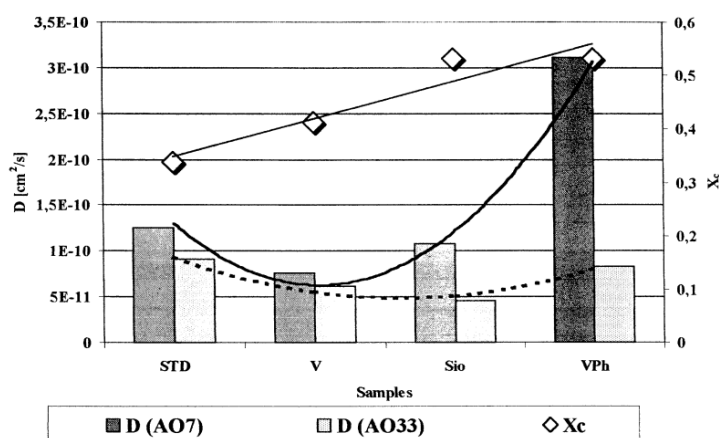
Graf na sliki 21 predstavlja koncentracijo obeh kislo oranžnih barvil AO7 in AO33 v vlaknih v ravnovesju kot funkcijo konformacijske modifikacije in v primerjavi s X_c vzorcev. Po vakuumski obdelavi se je koncentracija barvila v vlaknih vzorca V bistveno zmanjšala v primerjavi z neobdelanim vzorcem STD (tabela 4). Ta vzorec absorbira enako količino obeh barvil. Lahko rečemo, da je v vzorcu V večina praznin oziroma kapilar premajhnih za difuzijo dveh relativno velikih molekul barvila.

Slika 21: Koncentracija barvil AO7 in AO33 v vlaknu pri ravnotežju (c_f) v primerjavi s strukturnimi spremembami in stopnjo kristaliničnosti (X_c) [26]

Vzorec obdelan s silikonskim oljem (Sio) ima večji odstotek urejenih površin za okoli 57% v primerjavi s standardnim vzorcem. V vzorcu Sio kristalne domene kažejo le α -monoklinsko simetrijo z visoko stopnjo urejenosti. Vse te razlike se odražajo tudi v

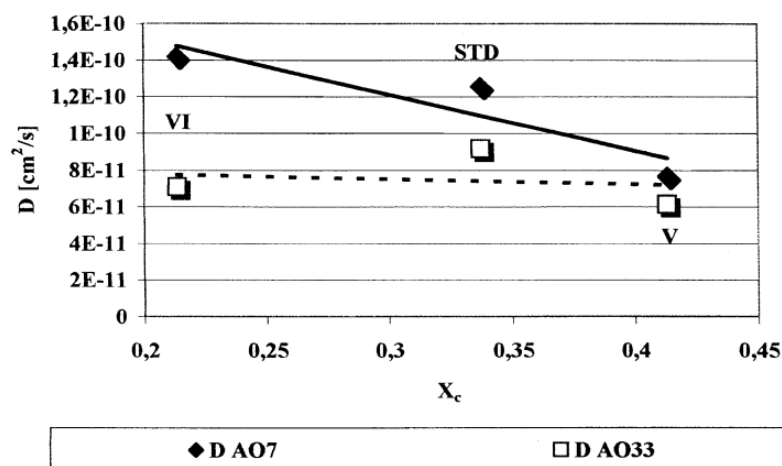
temperaturi T_g . Glede na navedene strukturne lastnosti bi pričakovali večje razlike v absorpciji barvila v primerjavi s standardnim vzorcem. Koncentracija barvila v vzorcu Sio vlaken pri ravnotežju je malenkost nižja (za manj kot 1%) v primerjavi s standardnim vzorcem. Dostopnost barvila z metodo absorpcije barvila je očitno v veliki meri nespremenjena kljub velikim spremembam v kristalnih in amorfni regijah. Vzorec VPh je strukturno enak vzorcu Sio, koncentracija barvila v vlaknu je višja za približno 50 % za AO7 v primerjavi s STD, pa za 100 % za AO33. Razlog za to je možnost, da sprememba v preurejanju makromolekul in rekristalizaciji, ki potekata v vakuumu ter raztopini fenola, ustvarjajo velike deleže kristaliničnih območji in vedno manjše deleže amorfni delov. Vzorec VI se strukturno najbolj razlikuje od drugih vzorcev po tem, da ima za približno 30 % nižjo X_c ter najnižja deleža α -PA6 in γ -PA6. Videti je, da je velika razlika v deležu neurejenega prostora v kristalu v primerjavi s standardnim vzorcem. Vzorec VI kljub nižji X_c z večjim deležem dostopnih območij absorbira manjše količine obeh barvil v primerjavi s STD. To nakazuje, da lahko obstaja večja količina amorfni področij v vzorcu VI, ki so manj prepustna za večje molekule barvila (v vodnem okolju pri 40 °C) kot tiste, ki so prisotne v standardnem vzorcu.

Vidimo, da višja kot je stopnja kristaliničnosti, višji je difuzijski koeficient (D). Vendar razmerje med njima ni linearno. Trend je enak, z večjimi razlikami pri večjih molekulah barvila AO33 in manjšimi razlikami pri manjših molekulah barvila AO7 (slika 22).



Slika 22: Difuzijski koeficienti kislinskih barvil AO7 in AO33 ter stopnja kristaliničnosti (X_c) vzorcev s povečanim deležem alfa strukture, α -PA6 [26]

Vzorec V ima najnižji difuzijski koeficient (D) za barvilo AO7, vzorec VPh pa najvišjega, kar je mogoče razložiti z razliko v velikosti vrzeli v vlaknu. Med obdelavo vzorca VPh, ki poteka v dveh korakih, se makromolekula preuredi in ponovno kristalizira. To povzroči, da ima vlakno v notranjosti manjše vrzeli, ki so bolj dostopne za barvilo z nižjo molsko maso. Vzorec VI, čigar struktura se razlikuje od ostalih vzorcev (prevladujeta α -PA6 in amorfni PA6), ima večji difuzijski koeficient kot vzorca STD in V (slika 23). Območja v vzorcu VI lahko absorbirajo manj obeh barvil, vendar z večjo hitrostjo. Difuzijski koeficient barvila Acid Orange 33 (AO33) v vzorcih STD, V in VI se praktično ne razlikuje.



Slika 23: Difuzijski koeficienti kislih barvil AO7 in AO33 kot funkcija stopnje kristaliničnosti (X_c) vzorcev PA6 s povečano količino γ -PA6 [26]

Za opis sposobnosti obarvanja barvanih vzorcev so bili izbrani naslednji parametri: svetlost (L^*), nasičenost (C^*) in barvni odtenek barve (h). L^* vzorcev V, Sio in VPh in s tem količina absorbiranega barvila se spreminja glede na X_c in delež α -PA6. Vrednost L^* je najvišja pri vzorcu V (tabela 5). Vrednosti L^* vzorcev V, barvanih z AO7 ali AO33, ne kažejo razlik. Vendar je C^* vzorca V, barvanega z AO33, nižja. Negativna razlika v odtenku (ΔH^*) nakazuje, da sta oba V vzorca v primerjavi z vzorci STD bolj modre barve. Vzorec Sio in vzorec STD imata enake vrednosti L^* , za obe barvili pa tudi enake vrednosti C^* in h . Kljub razlikam med vzorcema Sio in STD oba vzorca izkazujeta podobne lastnosti barvanja. Poleg tega so vse barvne razlike blizu vrednosti 2, kar pomeni, da niso več vidne z očesom. Zato so avtorji sklepali, da kljub razlikam med vzorcema po postopku barvanja oba dosežeta enako barvo. Po barvanju z obema barviloma ima vzorec VPh nižje vrednosti L^* v primerjavi z vzorcem STD. To se ujema z absorpcijo barvila, saj ta vzorec absorbira večino barvil. Vendar je pri barvanju z AO7 nasičenost barve (C^*) vzorca VPh manjša kot pri vzorcu STD, njegov barvni odtenek pa se nagiba k bolj modremu tonu. Zaključek je, da v obeh vzorcih razporeditev in vezava molekul AO7 med postopkom barvanja nista enaki.

Pri barvanju vlaken PA6 z barvili imajo pomembno vlogo interakcije med barvilom in vlaknom. Po Gilesu [27] se zaradi večje afinitete med anionskimi barvili in njihovo molekulsko maso lahko pojavijo tudi druge vrste interakcij, kot so Van der Waalove ali hidrofobne interakcije. Različne interakcije med barvilom in vlaknom lahko povzročijo pojav različnih barvnih odtenkov barv. Pri barvilu AO33 je nekaj razlik v vrednostih L^* med vzorci VPh in STD. Zdi se, da ima vzorec VPh temnejšo barvo. Tako vzorec Sio kot VPh imata enako X_c in delež α -PA6, absorpcijske lastnosti barvila pa imata oba vzorca drugačne. Sklep je, da način doseganja določenih strukturnih lastnosti močno vpliva na pogoje v regijah, kar na koncu vpliva na lastnosti obarvanja vlaken. Struktura vzorca VI se razlikuje od drugih vzorcev, ker vsebuje le γ -PA6 ter nizko vrednost X_c . Te razlike vplivajo tudi na lastnosti barvanja in barvo vzorca. V primerjavi z vzorcem STD je vzorec VI videti bolj modrikaste barve ter manj nasičen. Te razlike se ujemajo z razlikami v absorpciji barvila. Kljub določeni X_c in dostopnim

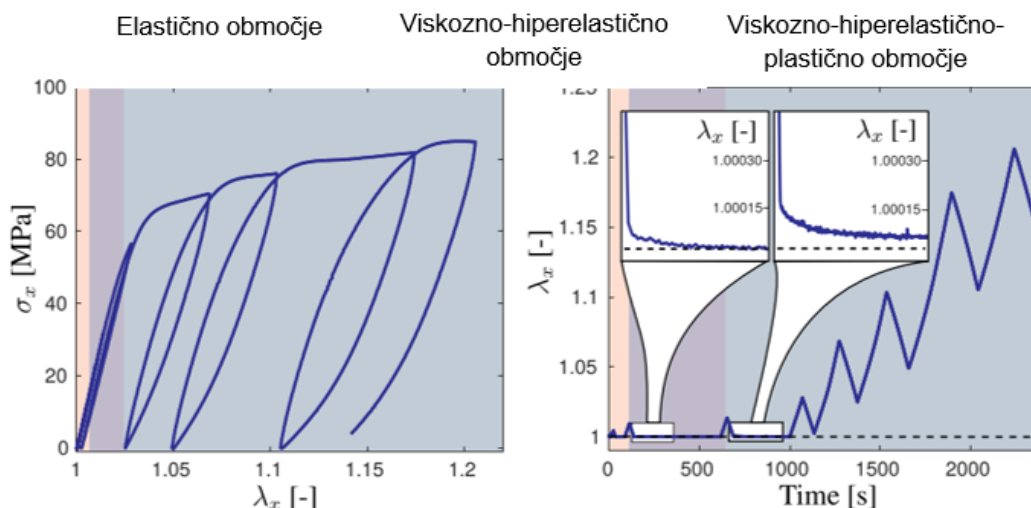
neurejenim območjem vzorec VI ne more absorbirati toliko kompleksnih molekul barvila kot vzorec STD.

Tabela 5: Barvne razlike (ΔL^ , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , ΔH^* , ΔE^*) med vzorci po barvanju z barvili kislo oranžna 7 in kislo oranžna 33 [26]*

Vzorec	Kislo oranžna 7 / A07						Kislo oranžna 33 / A033					
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH^*	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH^*	ΔE^*
V	12,9	-16,9	-35,0	-37,6	-6,8	40,3	8,8	-9,8	-17,0	-17,4	-7,0	20,8
Sio	-1,2	-0,7	3,4	2,4	2,5	3,7	0,8	-0,1	0,5	0,3	0,5	1,0
VPh	-15,6	-10,3	-21,9	-23,6	-4,5	28,6	-7,3	11,4	9,2	14,6	-0,1	16,4
VI	9,5	-9,4	-24,6	-25,0	-6,8	27,6	8,0	-3,0	-11,7	-9,0	-7,2	14,0

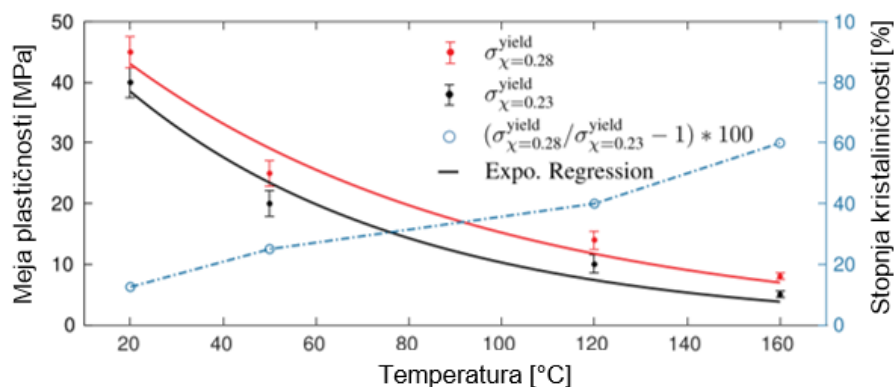
Ugotovitve raziskave so, da razmerje med D in X_c vlaken ni linearno. Na primer, če se območje X_c poveča za 20 % (v vzorcu V), se koncentracija barvila v vlaknu v ravnovesju zmanjša za približno 80 %, stopnja absorpcije koeficienta redčenja pa se zmanjša za približno 40 %. Pri primerjavi difuzije majhnih in velikih molekul barvila je količina absorbiranih barvil manjša pri večjih molekulah barvil, vendar je razlika v koeficientu difuzije 20 % (večje molekule barvila prodirajo v vlakno počasneje). Ker je v vzorcu več kristalnih območij, je manj dostopnih območij, katerih gostota je večinoma nespremenjena. Notranji prostori so sestavljeni iz končnih skupin makromolekul, ohlapnih zank in veznih molekul. Imajo dovolj prostora pri temperaturi steklastega prehoda (T_g), da sprejmejo majhne količine velikih molekul barvila. Pod temperaturo steklastega prehoda (T_g) sprejmejo le majhno količino velikih molekul barvila. Vzorec Sio, ki je bil za kratek čas obdelan v silikonskem olju pri 210 °C, kljub znatnim strukturnim razlikam v primerjavi z neobdelanim vzorcem, praktično nima spremenjenih lastnosti barvanja zaradi prisotnosti majhnih molekul barvila. To pomeni, da vzorec absorbira manj večjih molekul (za približno 20 %) in ima manjši difuzijski koeficient (za približno 50 %). Strukturne spremembe v dostopnih območjih vzorcev, ki se pokažejo med kratko toplotno obdelavo, so le posledica absorpcije večjih molekul barvila [26].

Vemo, da na mehansko vedenje delno kristaliničnih polimerov vplivajo tako temperatura med proizvodnim procesom kot tudi stopnja kristaliničnosti (X_c) [28]. Vlakna so raztegnili in nato pustili, da se povrnejo v prvotno obliko. Slika 24 prikazuje odvisnost med napetostjo in raztežkom ter napetostjo skozi čas za proces obremenjevanja pri sobni temperaturi ($\lambda_{x,max}$ z vrednostjo $X_c = 0,23$). Po razbremenitvi do sile nič ni več raztezanja v elastičnem območju. Po razbremenitvi je bilo opaziti nekaj preostalih deformacij v viskozno-tekočem območju. Vendar so bile med postopkom obnove te deformacije odpravljene in na koncu faze obnove je bila dobljena začetna nedeformirana konfiguracija ($\lambda_x \sim 1$), kot je prikazano na sliki 24 na desni strani. V viskoelastičnem območju se je vrednost raztezka po obremenitvi približala točki, v kateri so bile prisotne nekatere nepovratne plastične deformacije.



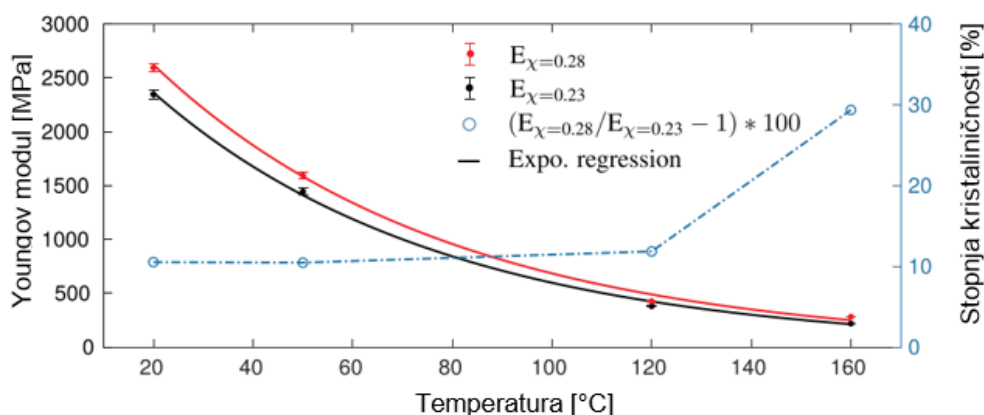
Slika 24: Ciklični poskusi obremenitve, razbremenitve in obnovitve pri sobni temperaturi za $\lambda_x 0,0058 \text{ s}^{-1}$ in $X_c = 0,23$ [28]

Začetni nakloni dokazujejo, da je material nepoškodovan v deformacijskem območju. Po doseganju plastičnega območja je material izpostavljen samo obremenitvi. Ker se je pri obremenitvenih ciklih v viskoelastičnih pogojih nekoliko povečala največja razteznost, je bila tudi razlika med največjimi napetostmi pri naslednjih obremenitvenih ciklih precej majhna (slika 25). Poleg tega je bil pri višjih temperaturah opažen bolj postopen prehod v raztezek, meja plastičnosti se je zmanjšala (izraženo skoraj eksponentno), prav tako se je zmanjšalo deformacijsko utrjevanje.



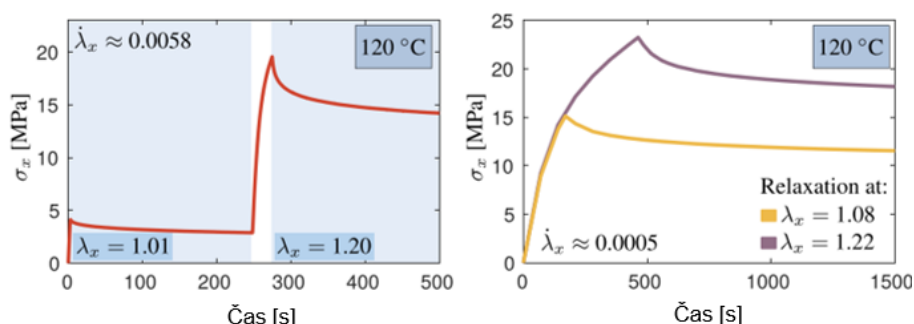
Slika 25: Meja plastičnosti (σ) za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti (X_c) [28]

Natezni preskusi so se izvajali, dokler vzorec ni počil ali dokler ni bila dosežena meja maksimalnega raztezka $\lambda_x = 1,20$. Youngov modul (E') se je z višanjem temperature znatno zmanjšal, kot je prikazano na sliki 26. S povečevanjem stopnje kristaliničnosti (X_c) so se povečevali tudi začetna togost, trdota in meja plastičnosti. Vpliv stopnje kristaliničnosti je bil izrazitejši pri temperaturah nad T_g , še posebej izrazit pa je bil pri $160 \text{ }^\circ\text{C}$, zlasti pri meji plastičnosti (sliki 27 in 28). Pri T_g se je gibanje verige precej izboljšalo v amorfem delu, dodatne kristalne strukture pa so jo naredile bolj odporno na deformacije. Omeniti velja, da je vpliv X_c na togost najbolj izrazit pri $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 26), medtem ko je vedenje pri utrjevanju najbolj izrazito pri $120 \text{ }^\circ\text{C}$.



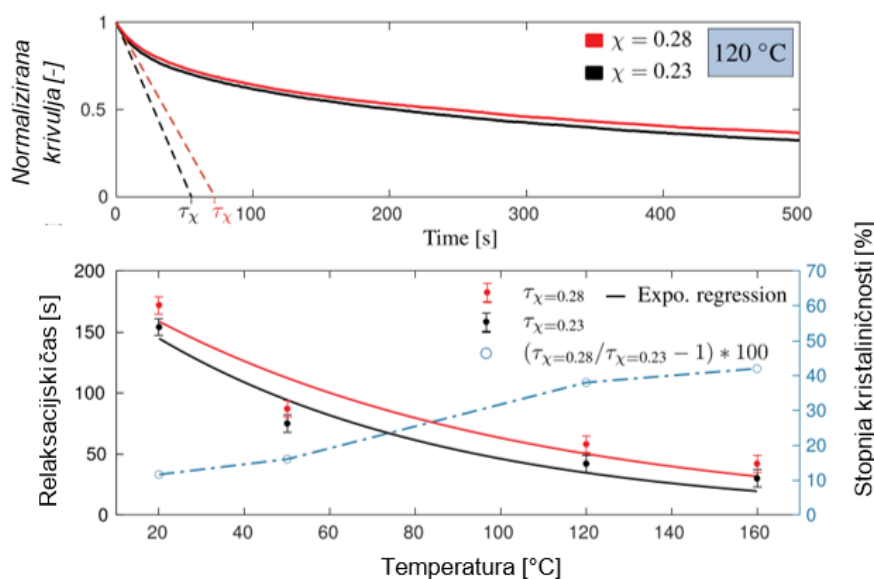
Slika 26: Youngov modul E' za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti (X_c) [28]

Da bi dobili vpogled v vedenje materialov skozi čas, je bil izveden test sproščanja pri temperaturah (20 °C - 160 °C). Cilj je bil preučiti relaksacijo napetosti v napetostnih stanjih v deformacijskih fazah, zlasti v viskoelastičnem in viskozno-tekočem območju. Relaksacijske poskuse so izvedli po uporabi obremenitve ($\lambda_{x,max}$), da bi preučili kratkoročno relaksacijsko vedenje (približno $t_{relax} \sim 300$ s) pri različnih stopnjah raztezanja. Poleg tega so ločene vzorce izpostavili minimalni obremenitvi ($\lambda_{x,min}$), da bi raziskali dolgoročno vedenje pri relaksaciji ($t_{relax} \sim 1200$ s) pri stopnjah raztezanja. Na sliki 27 so prikazani rezultati za oba postopka obremenjevanja pri temperaturi 120 °C.



Slika 27: Rezultat preizkusov postopne (kratkoročne) relaksacije (levo) in dolgoročne relaksacije (desno) pri 120 °C za $X_c = 0,23$ [28]

Na podlagi opazovanja odziva materiala se zdi, da hitrost deformacije na začetku ne vpliva bistveno na togost. Da bi razumeli, kako temperatura in stopnja kristaliničnosti (X_c) vplivata na vedenje pri relaksaciji, so izvedli raziskavo dolgoročne relaksacije pri najnižji stopnji raztezanja (zlasti pri stopnji raztezanja $x = 1,01$). Z višanjem temperature se napetost občutno poveča, kar povzroči skrajšanje časa, potrebnega za sprostitvev. S povečevanjem X_c se povečuje tudi čas relaksacije. Ta učinek je izrazitejši pri višji temperaturi, kar se ujema z ugotovitvami za E in σ (slika 28).



Slika 28: Slika zgoraj: normalizirana krivulja preobremenitve skozi čas za stopnjo raztezanja $\lambda_x = 1,01$ pri 120 °C, pri čemer je poudarjen postopek identifikacije za relaksacijo τ na začetku relaksacijskega koraka. Slika spodaj: Relaksacijski čas τ za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti [28]

Študija podaja nekaj ugotovitev v zvezi z vplivom stopnje kristaliničnosti (X_c) in temperature na odziv materiala poliamida-6.

Na splošno so opazili, da se vedenje materialov pri deformacijah lahko opiše tako z viskoelastično kot tudi z viskoelastično-plastično lastnostjo (slika 24). Pri deformacijskih hitrostih se je povečala tako napetost tečenja kot tudi hitrost utrjevanja. Poleg tega se je zmanjšala tudi trdnost zaradi samoogrevanja. S povečevanjem X_c je bil opazen trend naraščanja togosti (slika 24), utrjevanja, meje plastičnosti (slika 25) in relaksacijskega časa (slika 27). Z višanjem temperature se znižujejo vrednosti Youngovega modula (slika 24), meje plastičnosti (slika 25) in relaksacijskega časa (slika 27). Poleg tega se je učinek stopnje kristaliničnosti (X_c) na mehanski odziv povečal nelinearno [28].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za raziskavo v okviru diplomskega dela smo uporabili PA6 bele barve - popolnoma raztegnjen filament (Fully drawn yarn - FDY). Material je bil pridobljen iz granulata z ekstrudiranjem. V diplomskem delu sem uporabila full dull (FD) ter extra dull (ED) filamenta. FD in ED filamenta se razlikujeta v deležu dodatka titanovega dioksida (TiO_2). FD vsebuje 1,30 %, ED pa vsebuje 1,60 % TiO_2 .

3.2 Priprava vzorcev

V podjetju AquafilSLO v Ljubljani je postopek priprave filamenta sestavljen iz predenja in vlečenja. Uporabljeni proizvodni parametri so zbrani v tabeli 6. Vrednosti so normalizirane. Oba seta vzorcev sem razdelila glede na različne vrednosti parametrov. V diplomsko delo so bili zajeti ključni proizvodni parametri za proizvodnjo filamenta PA6 [21]:

- Hitrost 1. GR: predorientacija polimera, vpliv na tako imenovano razmerje vrtenja - razmerje med izstopno hitrostjo taline (definirana z geometrijo šobe in pretokom taline na kapilaro) in hitrostjo formiranja filamenta (ki je enaka hitrosti 1. galetnega para).
- Temperatura 1. GR: vpliv na sile pri raztezanju. Z višanjem temperature in eventualno višjo temperaturo od temperature steklastega prehoda (T_g) se filament pri raztezanju dodatno manj orientira (vlek manj mobilnih molekul filamenta med raztegom).
- Hitrost 2. GR: definira hitrost procesa predenja.
- Temperatura 2. GR: termična relaksacija filamenta (metalurško bi bil ekvivalent popuščanje) pri konstantni dolžini filamenta - z višjo temperaturo se zmanjša preostali (residual) skrček materiala.
- Hitrost 3. GR: modulacija napetosti filamenta pred navitjem na bobine.
- Raztezno razmerje: vpliva na stopnjo orientacije filamenta. Dokazano je, da je mobilna faza neurejena pri nizkih razmerjih vlečenja ($\text{DR} = 1 - 4$) in se hitro orientira pri višjih razmerjih.

Tabela 6: Proizvodni parametri za pripravo vzorcev filameta PA6

Oznaka vzorcev	Hitrost 1. galetnega para (1.GR) [m·min ⁻¹]	Temperatura 1. galetnega para (1.GR) [°C] - primerjava s T _g	Hitrost 2. galetnega para (2.GR) [m·min ⁻¹]	Temperatura 2. galetnega para (2.GR) [°C]	Hitrost 3. galetnega para (3.GR) [m·min ⁻¹]	Raztežno razmerje	Titer* [dtex ⁻¹]
FD1	1,121	1,00	1,000	0,939	1,000	0,892	0,980
FD2	1,145	1,00	1,022	0,939	1,353	0,893	0,960
FD3	1,170	1,00	1,044	0,939	1,045	0,893	0,942
FD4	1,170	1,00	1,044	0,909	1,046	0,893	0,942
FD5	1,170	1,00	1,044	0,970	1,045	0,893	0,942
ED6	1,119	1,00	1,044	0,939	1,045	0,933	1,073
ED7	1,100	1,00	1,044	0,939	1,045	0,949	1,078
ED8	1,073	1,00	1,044	0,939	1,045	0,974	1,078
ED9	1,119	1,00	1,044	0,909	1,045	0,933	1,078
ED10	1,119	0,60	1,044	0,939	1,045	0,933	1,078
ED11	1,073	1,40	1,044	0,939	1,045	0,974	1,076
ED12	1,073	1,80	1,044	0,939	1,045	0,974	1,087
ED13	1,073	1,00	1,044	0,848	1,045	0,974	1,087
ED14	1,073	1,00	1,044	0,991	1,045	0,974	1,071

*Finost je lastnost vlaken, ki je izražena z razmerjem med maso in dolžino vlaken. Finost imenujemo tudi dolžinska masa ali titer.

3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Z DSC smo določili steklasti prehod (T_g), tališče (T_m) in stopnjo kristaliničnosti ($X_{c, DSC}$) PA6. Meritve sem izvedla na instrumentu Mettler Toledo DSC 2. Pri tej meritvi smo uporabili 40 μ l Al lončke, mase vzorcev so bile med 2 in 3 mg. Testi so potekali v dušikovi atmosferi (20 mL·min⁻¹). Preizkušance smo najprej ohladili do 25 °C, nato je sledil izotermni segment 1 min. Vzorec smo zatem segrevali s hitrostjo 20 °C·min⁻¹ od 25 °C do 210 °C. Ponovno je sledil izotermni segment 1 min pri 210 °C. Nato je sledilo še ohlajanje od 210 °C do 25 °C s hitrostjo ohlajanja 20 °C·min⁻¹, potem pa so se vsi koraki še enkrat ponovili.

X_c smo izračunali po formuli 1 [21] (stran 16)

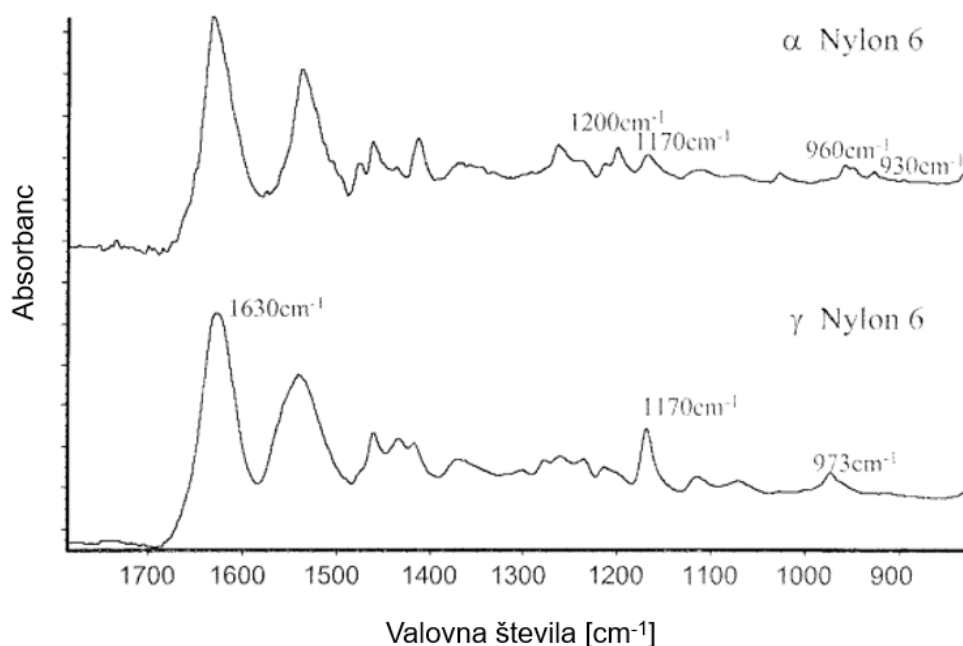
3.3.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Meritve smo izvedli na inštrumentu Perkin Elmer, Spectrum 100, s tehniko infrardeče spektroskopije s Fourierovo transformacijo, z oslavljenim totalnim odbojem (ATR – FTIR spektroskopija). Za vsak vzorec smo posneli 10 skenov v območju valovnih števil 4000 cm⁻¹ - 650 cm⁻¹ in z ločljivostjo (resolucijo) 4 cm⁻¹. Tudi s FTIR meritvami lahko določimo stopnjo kristaliničnosti (X_c) filameta PA6. Za metodo sem se odločila, ker

smo želeli v podjetju ugotoviti, ali je naša metoda določevanja razmerja α/γ kristalnih oblik PA6 pravilna. Na raztezanje vezi -NH- v PA6 kažeta pasova pri 3295 cm^{-1} in 1539 cm^{-1} . Absorpcija -CONH- skupine v strukturi polimera je označena s pasom pri 1627 cm^{-1} . Poleg tega so vibracije vezi -CH₂- predstavljene s pasovoma pri 2934 cm^{-1} in 2859 cm^{-1} . Razlike med α in γ kristalnima fazama so jasno vidne v pasovih v območju 1400 do 800 cm^{-1} , kot je prikazano v preglednici 7. Pasovi pri 930 cm^{-1} in 959 cm^{-1} za -CONH- skupino α -kristala ter 1200 cm^{-1} so povezava s kristalno fazo α , medtem ko so pasovi pri 973 cm^{-1} (-CONH- γ -kristala), 1122 cm^{-1} (C-C raztezanje) ter 1274 cm^{-1} (amid III in -CH₂- vibracije) značilni za γ -fazo. Pasova pri 983 cm^{-1} in 1124 cm^{-1} sta značilna za amorfno fazo (slika 29) (tabela 7) [29].

Tabela 7: Absorpcijski pasovi za kemijske skupine poliamida-6 v območju valovnih števil $1400 - 800\text{ cm}^{-1}$ [29]

Kemijska skupina	Valovna dolžina α -oblike [cm^{-1}]	Valovna dolžina γ -oblike [cm^{-1}]	Valovna dolžina amorfne oblike [cm^{-1}]
-CH ₂ -	1305 s	1306 m	
	1295 s		
	1271 m	1274 m	
	1214 m	1214 w	
	1202 m		
-CO-NH-	1170 m	1170 m	1170 m
C-C	1124 m	1124 m	1124 m
	1076 m	1081 m	
C-C	1074 m	1074 m	
	1029 m	1029 m	
	-	999 w	
-CO-NH-	983 m	983 m	983 m
-CO-NH-	-	973 m	
-CO-NH-	960 w		
	951 w		
-CO-NH-	930 m		
-CH ₂ -	833w		



Slika 29: FTIR spektra α - in γ -kristalne oblike poliamida-6 [29]

Izvedba meritve: vzorec vodoravno položimo na ATR kristal, pri tem je konstantno enako napet. Z ročico FTIR instrumenta pritisnemo na vzorec z določeno silo (100 N) in posnamemo infrardeči spekter vzorca. Postopek ponovimo na različnih mestih preje. Ko pridobimo spektre, jih prevedemo iz zapisa prepustnosti (transmittance, T) v zapis absorbance (A). Na tej točki je treba spektre normalizirati. Po konvenciji je vrh med 1540 cm^{-1} in 1700 cm^{-1} normaliziran na 0,4 absorbance. Nato nastavimo referenco osnovne črte na 1850 cm^{-1} . Odčitamo vrednost absorbance pri valovnem številu 973 cm^{-1} (γ -faza), 930 cm^{-1} (α -faza) in 983 cm^{-1} za amorfno fazo. FTIR metoda je občutljiva tako za red dolgega dosega kot tudi za red kratkega dosega, zato so te regije vključene v izračun stopnje kristaliničnosti [3]

Enačba 2 prikazuje izračun stopnje kristaliničnosti z metodo FTIR [3]:

$$X_{C,FTIR}(\%) = \frac{A_c}{A_a + (K_c / K_a) \cdot A_c} \cdot 100 \quad (2),$$

pri čemer je:

- $X_{C,FTIR}$ - stopnja kristaliničnosti, določena s FTIR (%),
- A_a - absorbanca amorfne faze (A) pri 983 cm^{-1} ,
- A_c - absorbanca α - faze pri 930 cm^{-1} in γ -faze pri 973 cm^{-1} ,
- K_c - absorpcijski koeficient pri 930 cm^{-1} (α -faza) in 973 cm^{-1} (γ -faza),
- K_a - absorpcijski koeficient pri 983 cm^{-1} (amorfna faza).

Razmerje α/γ smo izračunali po formuli 4 [29]:

$$\text{Razmerje } \alpha/\gamma,_{FTIR} = \frac{A(930\text{ cm}^{-1})}{A(973\text{ cm}^{-1})} \quad (4),$$

pri čemer je:

- $A(930\text{ cm}^{-1})$ - absorbanca α -faze PA6 pri 930 cm^{-1} ,
- $A(973\text{ cm}^{-1})$ - absorbanca γ -faze PA6 pri 973 cm^{-1} .

3.3.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Meritve viskoelastičnih lastnosti (modul akumulacije E' , modul izgub E'' , faktor dušenja $\tan \delta$) filamenta PA6 sem izvedla na dinamičnem mehanskem analizatorju Perkin Elmer, DMA 8000. Meritev je potekala na upogib z dvojno prižemo. Frekvenca je znašala 1 Hz , amplituda pa $0,02\text{ mm}$. Segrevanje je potekalo od 25 °C do 150 °C s hitrostjo segrevanja $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

Temperaturo razpada PA6 (T_d) ter vsebnost titanovega dioksida TiO_2 sem določila na termogravimetričnem analizatorju (Perkin Elmer, TGA 4000). Vzorec sem segrevala od 40 °C do 549 °C s hitrostjo $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ v dušikovi atmosferi ($20,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Preklop v kislikovo atmosfero ($20,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) je bil pri temperaturi 550 °C . Naredili smo tudi derivativno termogravimetrično analizo (DTG).

3.3.5 Določanje nateznih lastnosti

Natezne lastnosti filamenta smo izmerili na inštrumentu Texttechno (Textile Testing Technology), Statimat. Na inštrumentu sem določila natezno trdnost, raztezek pri pretrgu ter natezni E modul. Vsak vzorec je bil pritrjen med dvema čeljustima, eno stacionarno in drugo s hitrostjo $300\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Merilna dolžina je 5 m . Sila merilne celice je 10 N . Na vsakem vzorcu so bile izvedene 4 meritve.

3.3.6 Meritev sposobnosti obarvanja

Tako kislota kot tudi kovinska kompleksna barvila se v raztopini vežejo na $-\text{NH}_2$ skupino na vlaknih, ki postanejo v kislem mediju ionizirane $-\text{NH}_3^+$ skupine. Ta pozitivni naboj nato sodeluje z nabojem barvila, kar olajša ustvarjanje interakcij. Poleg tega se med barvilom in vlaknom vzpostavijo Van der Waalove sile, dipolarne interakcije in vodikove vezi.

Nogavice za meritev sposobnosti obarvanja so bile napletene na pletilnem stroju Singer. Testne snovalne pletenine smo oprali v pralnem stroju (program 30 °C , izpiranje); s postopkom pranja odstranimo preparacijo, nato posušimo v sušilnem stroju. Oba seta pletenin (FD ter ED) nista bila termofiksirana (NTF). Barvanje je potekalo z dvema barvama in sicer s kislinsko vijolično barvo ter sivo kovinsko kompleksno barvo (po recepturi podjetja AquafilSLO) na stroju IR DYER, proizvajalca Rapid. Napaka se lahko pojavi pri meritvi na inštrumentu ColorQuest na nogavici. Nogavica se razteza ali krči med meritvijo, zaradi česar je lahko odbojna svetloba pri vsaki meritvi drugačna. Meritve obarvljivosti so potekale na inštrumentu ColorQuest

XE (Hunter Associates Laboratory, Inc. ZDA), s ksenonsko bliskavico z dvojnimi žarkom in z razponom valovnih dolžin od 400 nm do 700 nm. Uporabili smo standardno svetlobo D65 (povprečna dnevna svetloba; 420 nm – 460 nm), štiri plasti pletiva in pet meritev. Z inštrumentom sem izmerila svetlost (L^*).

3.3.7 Meritev orientiranosti filameta

Meritve orientiranosti (X) filamentov FD in ED so potekale na inštrumentu Textechno, Dynafil C. Osnovno načelo preskusov se nanaša na transport preje skozi ogrevalno cono, ki se nahaja med dvema podajalnima mehanizmoma (slika 30), kjer se neprekinjeno meri natezna sila pri konstantnem raztegu. Dolžina izmerjenega filameta je 600 m pri temperaturi grelnika $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter hitrostjo $200\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Na podlagi rezultatov lahko ugotovimo ali se amorfni del še ureja.

Povezava med sposobnostjo obarvanja in rezultati meritev na (Textechno) DYNAFILU: manjša kot je orientacija (X) filameta, večja je vrednost L^* , kar pomeni, da je material temnejši. Večja kot je merjena sila, večja je orientacija filameta in material je svetlejši.



Slika 30: Podajalna mehanizma (DYNAFIL)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Določanje stopnje kristaliničnosti PA6 z DSC ($X_{c, DSC}$)

FD vzorci pri hitrosti 1. in 2. galetnega para kažejo enak trend, da je vrednost stopnje kristaliničnosti (29,69 %) najvišja pri najmanjši hitrosti ($1,121 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ pri prvem galetnem paru ter $1,000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ za drugi galetni par). Z večanjem hitrosti se stopnja kristaliničnosti znižuje (tabela 8); med vzorcem FD2 ter FD3 je razlika 0,76 %. Za vzorce ED8, ED7, ED6 velja, da se stopnja kristaliničnosti z zvišanjem hitrosti 1. galetnega para (iz $1,073 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ na $1,119 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.) nekoliko zviša, za 1,03 % (od 25,68 % na 26,71 %). Nasprotno pa ima raztežno razmerje ravno obraten vpliv na stopnjo kristaliničnosti (tabela 8). V prilogi 1 (na slikah 37 – 46) so podani rezultati DSC analize. Pri višjem razteznem razmerju (0,974) je bila stopnja kristaliničnosti nižja (25,68 %). Spremembe temperature prvega galetnega para pri vzorcih ED8 in ED11 vplivajo na porast stopnje kristaliničnosti do temperature $1,40^\circ\text{C}$; pri temperaturi nad $1,40^\circ\text{C}$ (ED12 = $1,80^\circ\text{C}$) pa vrednost pade.

Tabela 8: Stopnja kristaliničnosti ($X_{c, DSC}$) vzorcev vlaken PA6, določena z DSC v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]		Hitrost 2. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]	$X_{c, DSC}$ [%]
FD1	1,12		1,00	29,69
FD2	1,15		1,02	25,64
FD3	1,17		1,04	26,40
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]		Raztežno razmerje	$X_{c, DSC}$ [%]
ED6	1,12		0,93	26,71
ED7	1,10		0,95	26,68
ED8	1,07		0,97	25,68
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, DSC}$ [%]
ED8	1,00	50		25,68
ED11	1,40	70		26,56
ED12	1,80	90		25,68
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 2. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, DSC}$ [%]
ED8	0,94	155		25,68
ED13	0,85	140		27,57
ED14	0,99	180		26,43
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, DSC}$ [%]
ED6	1,00	50		26,71
ED10	off	off		25,07

4.2 Določanje stopnje kristaliničnosti PA6 s FTIR ($X_{c, FTIR}$)

Rezultati stopnje kristaliničnosti vlaken PA6, določeni s FTIR, $X_{c, FTIR}$, so zbrani v tabeli 9. Sprememba hitrosti prvega galetnega para (1.GR) iz $1,12 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ na $1,15 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ter povečana hitrost 2.GR iz $1,00 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ na $1,02 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ spremeni razmerje α/γ iz 0,21 (FD1) na 0,20 (FD2). Najvišjo $X_{c, FTIR} = 25,75 \%$ dobimo pri hitrostih $1,17$ (1.GR) in $1,04 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (2.GR). Pri vzorcih ED8, ED7 in ED6 povišanje hitrosti prvega galetnega para ne vpliva na razmerje α/γ kristalnih oblik, vpliva pa na X_c . Najvišje razmerje α/γ (0,32) in X_c (36,44 in 36,58) dobimo med proizvodnim procesom pri temperaturi 2.GR pri $0,85^\circ\text{C}$ in $0,99^\circ\text{C}$ (vzorca ED13 in ED14). S srednjo temperaturo drugega galetnega para ($0,94^\circ\text{C}$) dobimo razmerje α/γ 0,26 (ED8). Bistvene razlike v filamentu pa ne vidimo v primeru, ko je temperatura prvega galetnega para izklopljena (ED10) ali pa je 50°C (ED6). Po pričakovanju je opaziti naraščanje $X_{c, FTIR}$ z razmerjem α/γ .

Tabela 9: Razmerja kristalnih oblik α/γ in $X_{c, FTIR}$ vzorcev vlaken PA6, določenih s FTIR, v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

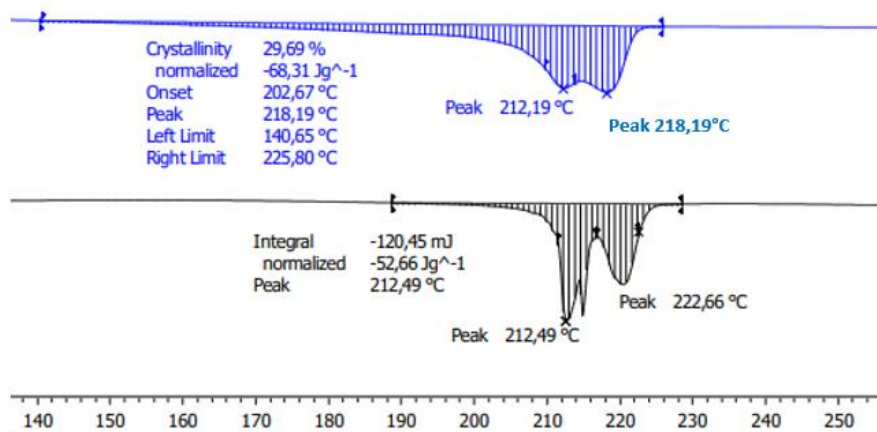
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]		Hitrost 2. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]	$X_{c, FTIR} [\%]$	Razmerje α/γ
FD1	1,12		1,00	24,94	0,21
FD2	1,15		1,02	23,56	0,20
FD3	1,17		1,04	25,75	0,22
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]		Raztežno razmerje	$X_{c, FTIR} [\%]$	Razmerje α/γ
ED6	1,12		0,93	30,31	0,26
ED7	1,10		0,95	28,48	0,25
ED8	1,07		0,97	29,69	0,26
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, FTIR} [\%]$	Razmerje α/γ
ED8	1,00	50		29,69	0,26
ED11	1,40	70		31,80	0,28
ED12	1,80	90		29,98	0,26
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 2. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, FTIR} [\%]$	Razmerje α/γ
ED8	0,94	155		29,69	0,26
ED13	0,85	140		36,58	0,32
ED14	0,99	180		36,44	0,32
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [$^\circ\text{C}$]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [$^\circ\text{C}$]		$X_{c, FTIR} [\%]$	Razmerje α/γ
ED6	1,00	50		30,31	0,26
ED10	off	off		29,70	0,25

4.3 Interpretacija podatkov in rezultatov

Pri segrevanju do 300 °C sta na DSC (slika 31) krivulji dva vrhova taljenja, (tabela 10), ki nakazujeta dve vrsti kristalnih struktur, ki se lahko razlikujeta po debelini kristalov ali pa sta sestavljeni iz oblik α in γ . FD vzorci imajo prvi vrh pri temperaturi 211 °C - 212 °C in drugi vrh pri temperaturi 217 °C - 223 °C. Za vzorce ED je vrednost drugega vrha enaka kot pri vzorcih FD, medtem ko ima prvi vrh večji razpon vrednosti od 207 °C - 211 °C. Temperatura tališča (T_m) za poliamid-6 je 220 °C - 225 °C [30], medtem ko smo mi z DSC določili T_m pri 217 °C do 219 °C. Raziskave so pokazale, da ima γ -oblika tališče okoli 210 °C [22].

Glede vpliva razteznega razmerja lahko iz DSC meritev razberemo, da stopnja kristaliničnosti s povečanjem razteznega razmerja pada (tabela 8). Pričakovani rezultati so bili, da se bo stopnja kristaliničnosti povečevala z višanjem razteznega razmerja, saj naj bi s tem povečali delež toge amorfne frakcije ter orientacijo kristalnih faz [31]. Ker lahko najdemo različne stopnje urejenosti v kristalni fazi, sklepamo, da ima lahko tudi amorfna faza neke vrste urejenosti ali togost, posebno ob stiku s kristalnimi fazami [5]. Razporeditev amorfnih verig ni dosledna in različne komponente se med postopkom vlečenja različno poravnajo. V amorfni strukturi obstajata gibljivi kot tudi togi del strukture. Pomembno je razlikovati med usmerjeno gibljivo amorfno fazo (mobile amorphous fraction, MAF), ki lahko obstaja neodvisno od α in γ kristalinih faz, ter med togim delom (rigid amorphous fraction, RAF), ki je prisoten na območju med amorfno in kristalno fazo. V članku Orientation and Structure Development in Polyamide 6 Fibers upon Drawing [21] so glede na podatke, pridobljene z WAXD, pokazali, da se je γ -kristal med deformacijo razvijal tako v smeri vodikovih vezi kot tudi v smeri van der Waalsovih sil. Znižanje stopnje kristaliničnosti in rast velikosti γ -kristalov z večanjem razmerja vleka sta bila povezana z delnim izginjanjem γ -kristalov in posledično večanjem velikosti preostalih γ -kristalov med deformacijo [21]. Naraščanje gostote z razmerjem vleka je bilo povezano s transformacijami med kristali in kristalizacijo, ki jih je povzročila deformacija.

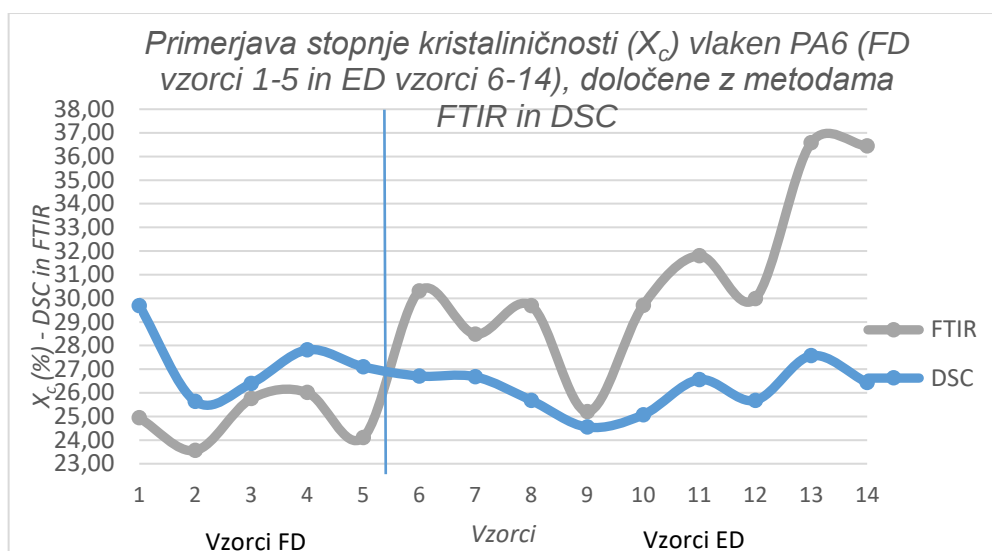
Meritve FTIR (tabela 10) so pokazale, da prihaja do odstopanja vrednosti razmerja α/γ PA6 v samem filamentu in se razmerje po dolžini filameta spreminja. FD PA6 ima v primerjavi z ED PA6 nižjo vrednost razmerja α/γ , prav tako je stopnja kristaliničnosti ($X_{c, FTIR}$) tudi nižja. Glede na vrednosti, izmerjene s FTIR, je v filamentu delež γ -kristalne faze večji od deleža α -kristalne faze. Diagram na sliki 32 prikazuje X_c , določene z DSC in FTIR metodama za vsak vzorec posebej. Očitno je, da obe metodi kažeta trende v spremembah X_c . Najvišje stopnje kristaliničnosti so bile določene z meritvami FTIR. Za izračun $X_{c, FTIR}$ smo uporabili formulo 2, za izračun $X_{c, DSC}$ pa formulo 1. Izračunana vrednost $X_{c, DSC}$ z metodo DSC je za vzorce FD višja od 0,65 % do 4,45 % glede na vrednosti, pridobljene z metodo FTIR. Nasprotno velja za vzorce ED.



Slika 31: DSC krivulja taljenja vzorca FD1 med prvim segrevanjem (zgoraj) in drugim segrevanjem (spodaj)

Tabela 10: Stopnja kristaliničnosti (X_c) vzorcev vlaken PA6, pripravljenih pri izbranih proizvodnih parametrih, določena z metodama DSC in FTIR (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorcev	Hitrost 1. galetnega para [m·min ⁻¹]	Temperatura 1. galetnega para [°C] - nad T_g	Hitrost 2. galetnega para [m·min ⁻¹]	Temperatura 2. galetnega para [°C]	Raztezno razmerje	DSC $X_{c, DSC}$ [%]	FTIR $X_{c, FTIR}$ [%]
FD1	1,12	1,00	1,00	0,94	0,89	29,69	24,94
FD2	1,15	1,00	1,02	0,94	0,89	25,64	23,56
FD3	1,17	1,00	1,04	0,94	0,89	26,40	25,75
FD4	1,17	1,00	1,04	0,91	0,89	27,82	26,01
FD5	1,17	1,00	1,04	0,97	0,89	27,10	24,11
ED6	1,12	1,00	1,04	0,94	0,93	26,71	30,31
ED7	1,10	1,00	1,04	0,94	0,95	26,68	28,48
ED8	1,07	1,00	1,04	0,94	0,97	25,68	29,69
ED9	1,12	1,00	1,04	0,91	0,93	24,55	25,20
ED10	1,12	0,60	1,04	0,94	0,93	25,07	29,70
ED11	1,07	1,40	1,04	0,94	0,97	26,56	31,80
ED12	1,07	1,80	1,04	0,94	0,97	25,68	29,98
ED13	1,07	1,00	1,04	0,85	0,97	27,57	36,58
ED14	1,07	1,00	1,04	0,99	0,97	26,43	36,44



Slika 32: Primerjava stopnje kristaliničnosti (X_c) vlaken PA6 (FD vzorci 1-5 in ED vzorci 6-14), določene z metodama FTIR in DSC

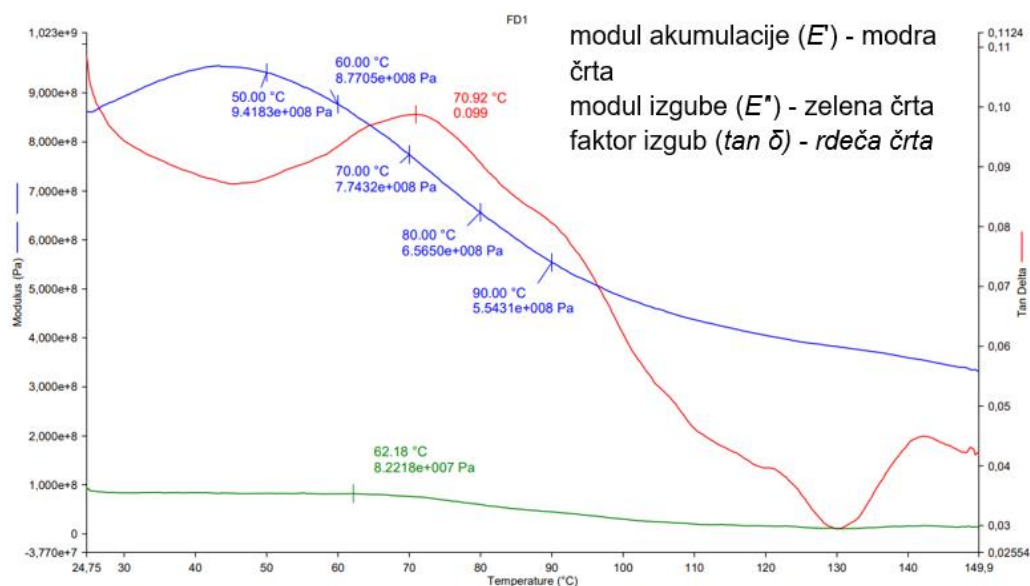
4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA) PA6

V tem delu diplomskega dela sem z DMA raziskala, kako se filamentne niti PA6 vedejo pri segrevanju z opazovanjem njihovega odziva na obremenitev z napetostjo. Izmerila sem dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta = E''/E'$) v temperaturnem območju od 25 °C do 150 °C (slika 33).

Ugotovitve so prikazane v tabeli 11. V prilogi 2 (na slikah 47 – 57) so podani rezultati DMA analize. Vzorec FD1 ima pri stopnji kristaliničnosti 29,69 % oba modula, tako E' kot E'' , nižja od vzorcev FD2 ter FD3 z nižjo stopnjo kristaliničnosti. Stopnja kristaliničnosti (FD1 = 29,69 %) vpliva na višji $\tan \delta$. E'' se pri vzorcih ED8, ED7, ED6 z nižanjem stopnje kristaliničnosti poveča od 42,79 MPa do 258,06 MPa. Pri E' in $\tan \delta$ za vzorca ED6 ter ED7 ni bistvene razlike, saj je tudi razlika v stopnji kristaliničnosti zelo majhna. Ugotovljeno je bilo, da se z višanjem razteznega razmerja stopnja kristaliničnosti znižuje, kar pa ne velja za mehanske lastnosti, saj z višanjem razteznega razmerja do 0,97 zvišamo oba modula, tako E' kot tudi E'' , zviša pa se tudi $\tan \delta$. Enaka vrednost stopnje kristaliničnosti (ED8, ED12 = 25,68 %) se pojavi pri dveh različnih temperaturah prvega galetnega para (50 °C ter 90 °C). Pri nižji temperaturi prvega galetnega para (50 °C) dobimo boljši modul akumulacije E' in modul izgub E'' , medtem ko dobimo za faktor izgub višjo vrednost pri temperaturi 1. GR 90 °C. Vzorec ED11 se podobno obnaša kot vzorec FD3. Z izklopom temperature 1. GR (ED10) smo dobili stopnjo kristaliničnosti 25,07 % ter vse tri mehanske lastnosti višje kot pri vzorcu ED6, ki je imel vklopljeno temperaturo in posledično višjo stopnjo kristaliničnosti, 26,71 %. Sklepamo lahko tudi, da temperatura T_g filamenta PA6 ni odvisna le od stopnje vlažnosti; spreminja se tudi s stopnjo kristaliničnosti, orientacijo in vsebnostjo toge amorfnе frakcije (rigid amorphous fraction, RAF) in gibljive amorfnе frakcije (mobile amorphous fraction, MAF) [32]. Vzorec ED8 pri temperaturi 2. GR 0,94 °C ($X_c = 25,68$

%) ima višje vrednosti E' v primerjavi z vzorcem ED13 pri nižji temperaturi, vendar z višjo $X_{c, DSC}$.

Material PA6 je higroskopičen. Zaradi prisotnosti vlage se nekatere vodikove vezi pretrgajo in z molekulami vode nastanejo nove H-vezi, zaradi česar se posledično poslabšajo mehanske lastnosti. Iz grafa lahko razberemo, da se do okoli 65°C E'' praktično ne spreminja, potem pa pada. Iz DMA grafa napetost - deformacija lahko vidimo, kako se s toploto spremeni način oz. odziv materiala pod napetostjo. Prisotnost kristaliničnih regij omejuje amorfne regije, kar posledično zmanjša mobilnost. Tako lahko razlika v stopnji kristaliničnosti vpliva tudi na stanje (gibljivost) amorfne regije. Vrednost modula akumulacije (E') se zniža. Opazimo, da ima stopnja kristaliničnosti le majhen vpliv na modul pod temperaturo T_g , nad T_g pa ima vpliv. Pri T_g pride do padca modula E'' , ki se z naraščajočo $X_{c, DSC}$ znižuje. Glede na pridobljene rezultate lahko sklepam, da se mehanske lastnosti, kot sta modul akumulacije E' ter modul izgub E'' , izboljšajo pri nižji stopnji kristaliničnosti (v razponu izmerjenih $X_{c, DSC}$).



Slika 33: DMA krivulje vzorca FD1: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature

Tabela 11: Določanje mehanskih lastnosti vlaken PA6 z DMA v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

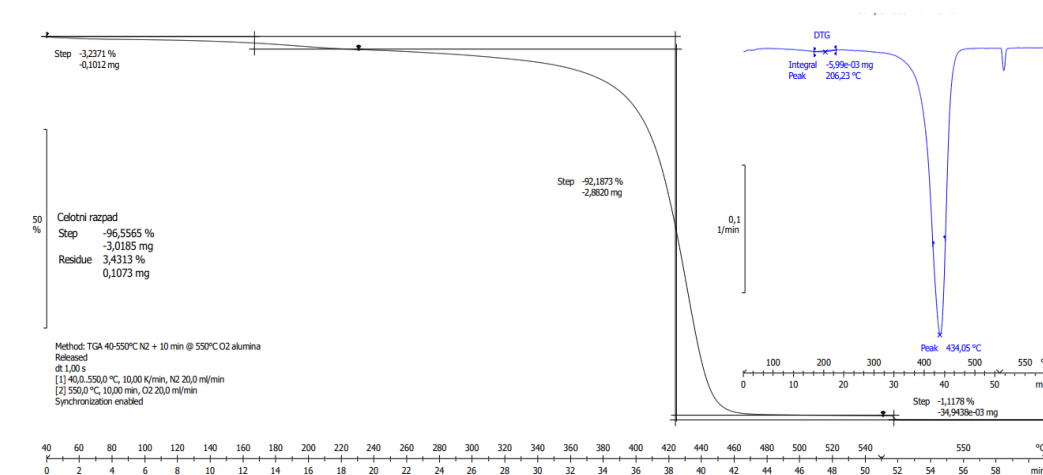
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Hitrost 2. GR [m·min ⁻¹]	X _{c, DSC} [%]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [/]
FD1	1,12		1,00	29,69	941,83	82,218	0,09
FD2	1,15		1,02	25,64	1601,70	130,71	0,08
FD3	1,17		1,04	26,40	1530,30	122,32	0,08
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Raztežno razmerje	X _{c, DSC} [%]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [/]
ED6	1,12		0,93	26,71	617,59	42,791	0,07
ED7	1,10		0,95	26,68	720,21	54,872	0,08
ED8	1,07		0,97	25,68	3408,50	258,06	0,08
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [°C]		X _{c, DSC} [%]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [/]
ED8	1,0	50		25,68	3408,50	258,06	0,08
ED11	1,4	70		26,56	1480,10	103,66	0,07
ED12	1,8	90		25,68	1911,30	175,82	0,09
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [°C]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 2. GR [°C]		X _{c, DSC} [%]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [/]
ED8	0,94	155		25,68	3408,50	258,06	0,08
ED13	0,85	140		27,57	1049,40	672,99	0,64
ED14	0,99	180		26,43	761,85	59,38	0,08
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura proizvodnega parametra 1. GR [°C]		X _{c, DSC} [%]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tanδ [/]
ED6	1,0	50		26,71	617,59	42,791	0,07
ED10	off	off		25,07	2205,00	182,40	0,08

4.5 Termogravimetrična analiza (TGA) PA6

Prisotnost vlage (v območju temperature med 50 °C in 180 °C), lahko opazimo v TGA termogramih. Pri DTG se pojavi prvi interval v temperaturnem območju od 206 °C – 211 °C. Razpad PA6 se začne nad temperaturo tališča in poteka do temperature 500 °C z najvišjo hitrostjo razpada med 400 °C in 480 °C ter maksimumom pri 434 °C (slika 34). V prilogi 3 (na straneh 58 – 68) so podani rezultati TGA analize.

Vzorci vsebujejo 1,00 % – 1,60 % saj, ki razpadejo pri preklopu v kisikovo atmosfero pri 550 °C. Ostanek so anorganski ostanki od sinteze in dodani TiO₂ (1,3 % pri vzorcih FD in 1,6 % pri vzorcih ED). Pri vzorcih FD odstopa vzorec FD1, kjer je anorganskega ostanka 3,44 %. Pri vzorcih FD2 in FD3 je anorganskega ostanka 1,42 % – 1,51 %.

Pri vzorcih ED odstopa vzorec ED13, kjer je ostanka 0,14 %. Pri vseh ostalih vzorcih je odstotek ostanka med 1,00 % do 1,44 %. V povprečju je anorganski ostanek po TGA analizi 1,3 %. Iz tega lahko zaključimo, da bi bilo potrebno za zanesljiv rezultat karakterizacije dodanega TiO_2 s TGA analizo izmeriti več paralelk za posamezne vzorce, da bi dobili reprezentativne rezultate.



Slika 34: TGA in DTG krivulje razpada vzorca FD1: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)

Tabela 12: Temperature razpada in delež izgube filameta PA6 v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Hitrost 2. GR [m·min ⁻¹]	T _m [°C]	T _d [°C]	Anorganski ostanek [%]	Izguba mase [%]
FD1	1,12		1,00	206,23	434,05	3,43	96,56
FD2	1,15		1,02	206,07	435,79	1,42	98,57
FD3	1,17		1,04	210,43	435,50	1,51	98,49
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Raztežno razmerje	T _m [°C]	T _d [°C]	Anorganski ostanek [%]	Izguba mase [%]
ED6	1,12		0,93	206,49	432,92	1,39	98,60
ED7	1,10		0,95	206,81	436,92	1,00	98,99
ED8	1,07		0,97	259,94	437,44	1,42	98,57
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		T _m [°C]	T _d [°C]	Anorganski ostanek [%]	Izguba mase [%]
ED8	1,00	50		259,94	437,44	1,42	98,57
ED11	1,40	70		204,62	435,50	1,33	98,66
ED12	1,80	90		211,58	433,43	1,31	98,68
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [°C]	Dejanska temperatura 2. GR [°C]		T _m [°C]	T _d [°C]	Anorganski ostanek [%]	Izguba mase [%]
ED8	0,94	155		259,94	437,44	1,42	98,57
ED13	0,85	140		203,54	437,34	0,14	99,85
ED14	0,99	180		209,78	437,3	1,43	98,56
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		T _m [°C]	T _d [°C]	Anorganski ostanek [%]	Izguba mase [%]
ED6	1,00	50		206,49	432,92	1,39	98,60
ED10	off	off		193,99	434,08	1,28	98,72

4.6 Meritve sposobnosti obarvanja filameta PA6

Z večanjem hitrosti 1.GR in 2.GR se orientacija molekul v filamentu FD bistveno ne spremeni. Enako velja za svetlost (L^*) vijolične barve (41,66 - 42,29), medtem ko je L^* pri sivi barvi za vzorec FD3 (54,12) nekoliko višji od vzorcev FD1 (52,50) in FD2 (52,73). Vzorci ED8, ED7, ED6 se drugače vedejo pri spremembi hitrosti 1.GR. Z višanjem hitrosti se orientacija molekul znižuje. L^* vrednost za vijolično (42,02 - 42,65) in sivo barvo (52,89 - 52,37) se bistveno ne spremeni. Vzorec ED8, ki ima najvišje raztežno razmerje (1,20), ima najvišjo orientacijo molekul (82,80, tabela 13). Z vsakim naslednjim znižanjem razteznega razmerja se vrednost orientacije tudi zniža.

Temperatura 1.GR je bila spremenjena od 1,00 °C do 1,80 °C za vzorce ED8, ED11, ED12 (za dvig temperature za 0,40 °C smo se odločili zato, ker se filament PA6 nad T_g ne orientira v tolikšni meri, temveč se samo razteza). Razlika v orientaciji molekul je vidna pri temperaturi od 1,00 °C (ED8) do 1,40 °C (ED11): v primerjavi z ED8 se za 4,39 cN zviša orientacija pri vzorcu ED11. Bistvene razlike pa ni med ED11 ter ED12, orientacija je 87,19 cN in 87,45 cN. Bistvenega vpliva orientacije na barvanje z vijolično

in sivo barvo ni. Vzorec ED13 se pri temperaturi 2.GR (0,848 °C) orientira za 105,42 cN, pri tem pa je $X_{c, DSC} = 27,57 \%$. Vzorec je svetlejše sive barve (56,89) in vijolične barve (47,38). V primerjavi z vzorcem ED13 ima ED8 pri temperaturi, višji za 0,939 °C, nižjo orientacijo za 22,62 cN ter nižjo obarvanost (siva = 52,89, vijolična = 42,02). Razlika med orientiranostjo vzorcev ED13 in ED14 je 15,76 cN. V amorfnem področju imajo neorientirane komponente lahko večji vpliv na hitrost difuzije barvila kot orientirane amorfne komponente, saj so polimerne verige v neorientirani fazi lahko bolj gibljive.

Opredelitev Barre učinka (progavost poliamida) je naslednja: ponavljajoči se vizualni vzorec neprekinjenih črt ali trakov, ki je običajno vzporeden s potekom krožne pletenine in ni nameren [33]. Učinek Barre se lahko pojavi zaradi fizikalne in kemijske neenakomernosti materiala, ki se pogosto pojavi med predenjem ali barvanjem vlaken PA-6. Med predenjem se lahko struktura vlaken spremeni, kar vpliva na to, kako dobro se vlakna poravnajo in na prisotnost aaminskih skupin, ki vplivajo na jakost interakcij poliamidnih vlaken z barvili. Za vse strukturne spremembe PA-6, ki nastanejo med barvanjem, so znaki poškodbe materiala. Na splošno velja, da majhne molekule zaradi segmentne mobilnosti difundirajo v amorfno matrico vlaken skozi praznine, kar povzroči, da se tkanina temneje obarva [34].

Tabela 13: Določanje svetlosti (L^*) in orientiranost filamenta PA6 (X) glede na spremembe proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Hitrost 2. GR [m·min ⁻¹]	X [cN]	L* vijolična	L* siva
FD1	1,12		1,00	54,43	41,81	52,50
FD2	1,15		1,02	54,59	41,66	52,73
FD3	1,17		1,04	54,19	42,29	54,12
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Raztežno razmerje	X [cN]	L* vijolična	L* siva
ED6	1,12		0,93	69,87	42,65	52,37
ED7	1,10		0,95	74,74	42,32	52,90
ED8	1,07		0,97	82,80	42,02	52,89
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		X [cN]	L* vijolična	L* siva
ED8	1,00	50		82,80	42,02	52,89
ED11	1,40	70		87,19	42,13	53,53
ED12	1,80	90		87,45	41,53	52,47
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [°C]	Dejanska temperatura 2. GR [°C]		X [cN]	L* vijolična	L* siva
ED8	0,94	155		82,80	42,02	52,89
ED13	0,85	140		105,42	47,38	56,89
ED14	0,99	180		89,66	45,48	54,69
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		X [cN]	L* vijolična	L* siva
ED6	1,00	50		69,87	42,65	52,37
ED10	off	off		71,56	45,10	53,00

4.7 Meritve nateznih lastnosti PA6

Pri nateznih lastnostih vzorcev FD1, FD2, FD3 pri hitrosti 1.GR ter 2.GR ni bistvene razlike (tabela 14). Vpliva pa na vzorce ED8, ED7, ED6 hitrost 1.GR (1,07 m·min⁻¹ - 1,12 m·min⁻¹). S povečanjem hitrosti se zviša raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) iz 43,61 % na 48,62 %. Pri natezni trdnosti (σ_m) ni bistvenega vpliva, za razliko od nateznega E' modula (E_t), kjer se z višanjem hitrosti 1.GR 1,07 do 1,12 m·min⁻¹ opazi rahli upad modula. Vzorec ED6 ima pri hitrosti 1,12 m·min⁻¹ najnižji natezni E' modul (15,16 cN·dte⁻¹). Obratno velja za raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) pod vplivom razteznega razmerja: raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) raste z nižanjem razteznega razmerja. Molekularna orientacija pri višjih razteznih razmerjih v vlaknih PA6 ovira raztezanje vlakna in zato zniža raztezek. Vzorec ED11 ima pri temperaturi 1.GR (1,40 °C) vse tri izmerjene karakteristike višje od vzorcev ED8 in ED12 pri temperaturi 1,00 °C in 1,80 °C. Kot velja za FD vzorce, da hitrosti 1.GR ter 2.GR ne vplivata na filament, tako velja pri temperaturi 2.GR za vzorce ED13, ED8, ED14. Izboljšanje nateznih lastnosti je ob

vzorcih ED6 ter ED10 opaziti tudi pri vzorcu ED10, kjer je bila temperatura 1.GR izključena.

Tabela 14: Natezne lastnosti filamentov PA6 v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Hitrost 2. GR [m·min ⁻¹]	Raztezek pri pretrgu ϵ_{tb} [%]	Natezna trdnost σ_m [cN·dtex ⁻¹]	Natezni modul E_t [cN·dtex ⁻¹]
FD1	1,12		1,00	51,43	4,42	15,95
FD2	1,15		1,02	52,40	4,53	16,01
FD3	1,17		1,04	51,29	4,45	16,12
Oznaka vzorca	Hitrost 1. GR [m·min ⁻¹]		Raztezno razmerje	ϵ_{tb} [%]	σ_m [cN dtex ⁻¹]	E_t [cN·dtex ⁻¹]
ED6	1,12		0,93	48,62	4,64	15,16
ED7	1,10		0,95	47,16	4,79	17,58
ED8	1,07		0,97	43,61	4,77	17,97
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		ϵ_{tb} [%]	σ_m [cN dtex ⁻¹]	E_t [cN dtex ⁻¹]
ED8	1,00	50		43,61	4,77	17,97
ED11	1,4	70		45,01	5,04	18,56
ED12	1,8	90		44,13	4,96	18,37
Oznaka vzorca	Temperatura 2. GR [°C]	Dejanska temperatura 2. GR [°C]		ϵ_{tb} [%]	σ_m [cN dtex ⁻¹]	E_t [cN dtex ⁻¹]
ED8	0,94	155		43,61	4,77	17,97
ED13	0,85	140		42,86	4,77	18,23
ED14	0,99	180		42,14	5,00	18,8
Oznaka vzorca	Temperatura 1. GR [°C]	Dejanska temperatura 1. GR [°C]		ϵ_{tb} [%]	σ_m [cN dtex ⁻¹]	E_t [cN dtex ⁻¹]
ED6	1,00	50		48,62	4,64	15,16
ED10	off	off		49,77	4,73	16,42

4.8 Soodvisnost med stopnjo kristaliničnosti, sposobnostjo obarvanja in nateznimi lastnostmi PA6

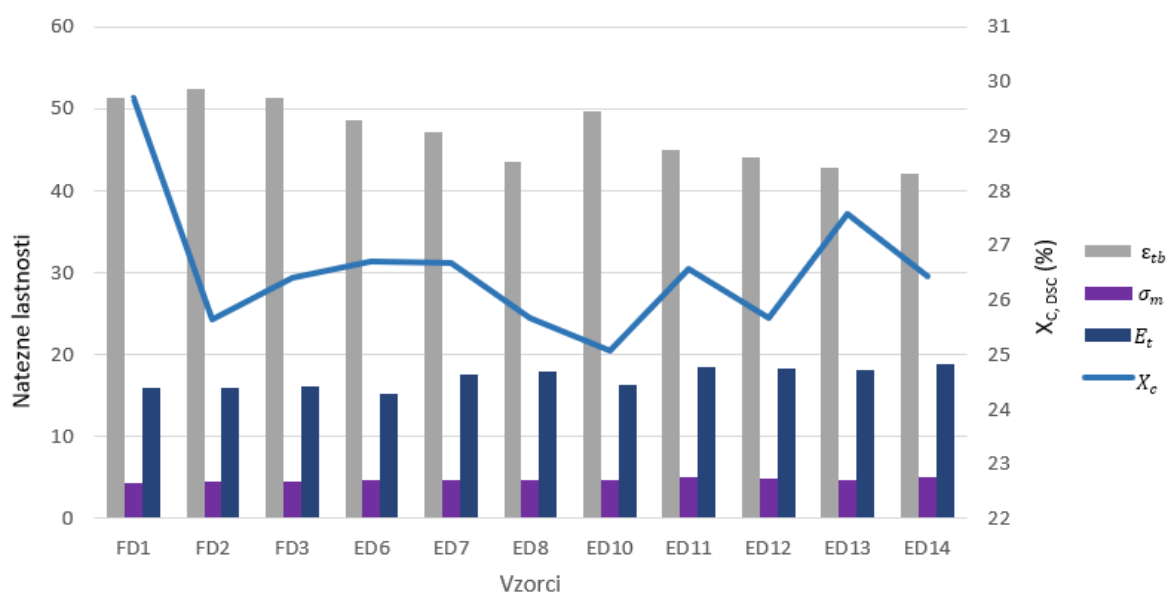
Način, kako se barvila vedejo znotraj vlaken, je večinoma odvisen od velikosti in vrste amorfnih področji ter praznin, ki so povezane z nastankom kristalov ter njihovo razporeditvijo in orientacijo. Na vse te strukturne lastnosti močno vpliva način izdelave in obdelave vlaken med proizvodnjo.

Med nateznimi lastnostmi in sposobnostjo obarvanja ter stopnjo kristaliničnosti (tabela 15) ni linearne soodvisnosti, kar prikazujeta diagrama na slikah 35 in 36. Z višanjem stopnje kristaliničnosti pri materialu FD se natezni lastnosti, kot sta raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) in natezna trdnost (σ_m), nekoliko znižata, drugače pa je pri nateznem E modulu (E_t). Vzorec ED10 z najnižjo stopnjo kristaliničnosti 25,07 % ima med vzorci ED najvišji raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}), 49,77 %. Pri vzorcu ED14 se ob zvišanju stopnje kristaliničnosti od 25,07 % na 26,43 % raztezek pri pretrgu zmanjša od 49,77 % na

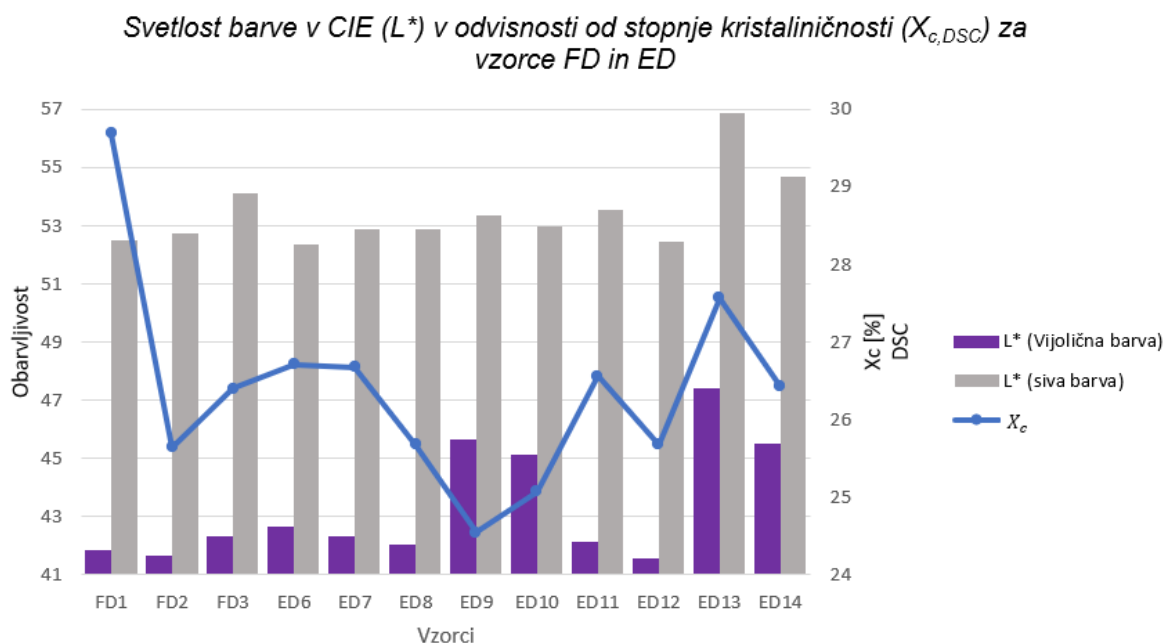
42,14 %. Pri vzorcih ED6, ED7, ED11 in ED14, kjer stopnja kristaliničnosti pade od 26,71 % le na 26,56 %, je opazen upad vrednosti raztezka pri pretrgu od 48,62 % na 42,14 % ter rast nateznega modula E_t od 15,16 cN·dtex⁻¹ do 18,80 cN·dtex⁻¹.

V našem primeru stopnja kristaliničnosti nima bistvenega vpliva na sposobnost obarvanja filamenta. Sposobnost vlakna PA6 za obarvanje se morda ne bo nujno zmanjšala pri povišani stopnji kristaliničnosti. Namesto tega gre za pomemben vpliv glede na to, kako je bila dosežena stopnja kristaliničnosti oz. od zgodovine materiala. Temperatura je parameter, ki ga štejemo v zgodovino materiala; ima omembe vredno vlogo, ker vodi do sprememb v strukturi in lastnostih filamenta, primer sta vzorca ED6 in ED10. Na stopnjo kristaliničnosti lahko vplivata tudi molska masa in porazdelitev molske mase PA6, kar pa v diplomskem delu ni bilo raziskano.

Natezne lastnosti v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti ($X_{c, DSC}$) za vzorce FD in ED



Slika 35: Grafični prikaz nateznih lastnosti (raztezek pri pretrgu, ϵ_{tb} , natezna trdnost, σ_m , natezni E modul, E_t) v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti ($X_{c, DSC}$) za vzorce FD in ED



Slika 36: Grafični prikaz svetlosti vijolične in sive barve v CIE (L^*) v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti ($X_{c,DSC}$) za vzorce FD in ED

Tabela 15: Korelacija med stopnjo kristaliničnosti, sposobnostjo obarvanja in nateznimi lastnostmi PA6 (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)

Oznaka vzorcev	$X_{c,DSC}$ [%]	$X_{c,FTIR}$ [%]	ε_{tb} [%]	σ_m [cN·dtex ⁻¹]	E_t [cN·dtex ⁻¹]	L^* vijolična	L^* siva
FD1	29,69	24,94	51,43	4,42	15,95	41,81	52,50
FD2	25,64	23,56	52,40	4,53	16,01	41,66	52,73
FD3	26,40	25,75	51,29	4,45	16,12	42,29	54,12
ED6	26,71	30,31	48,62	4,64	15,16	42,65	52,37
ED7	26,68	28,48	47,16	4,79	17,58	42,32	52,90
ED8	25,68	29,69	43,61	4,77	17,97	42,02	52,89
ED10	25,07	29,70	49,77	4,73	16,42	45,10	53,00
ED11	26,56	31,80	45,01	5,04	18,56	42,13	53,53
ED12	25,68	29,98	44,13	4,96	18,37	41,53	52,47
ED13	27,57	36,58	42,86	4,77	18,23	47,38	56,89
ED14	26,43	36,44	42,14	5,00	18,80	45,48	54,69

5 SKLEP

O strukturi vlaken PA6 so bile opravljene že obsežne raziskave. Avtorji so z različnimi tehnikami in metodami ugotavljali povezavo med lastnostmi PA6 in različnimi proizvodnimi parametri pri predelavi. Analiza mikrostrukture in identifikacija kristaliničnega dela se pri PA6 zaradi prisotnosti α - in γ -kristalnih struktur izkažeta za precej zahteven izziv.

Cilj diplomskega dela je bil ugotoviti ali s procesom proizvodnje filamenta lahko vplivamo na stopnjo kristaliničnosti (X_c) poliamida-6 (jo izboljšamo ali poslabšamo). Cilj je bil ugotoviti povezavo med proizvodnimi parametri filamenta PA6 in stopnjo kristaliničnosti ter soodvisnost oz. korelacijo med stopnjo kristaliničnosti, strukturnimi lastnostmi in sposobnostjo obarvanja vlaken PA6.

Za določanje stopnje kristaliničnosti (X_c) sem uporabila dve tehniki: DSC in FTIR. S FTIR smo za vzorce filamenta PA6 določili širše območje X_c kot pa z DSC. Razliko v rezultatih obeh tehnik lahko razložimo z dejstvom, da pri DSC metodi filament segrevamo do temperature tališča in merimo skupno talilno entalpijo α - in γ -kristalov. Pri ohlajanju vzorcev poteka proces kristalizacije, ki lahko vpliva na vrednost talilne entalpije pri ponovnem segrevanju. Pri FTIR merimo odziv α - in γ -kristalnih faz na obsevanje z infrardečo svetlobo (absorbance pasov, značilne za amorfno ter α - in γ -kristalni obliki PA6). Vzrok za razliko v rezultatih je tudi zmožnost FTIR, da zazna v snovi ureditev dolgega in kratkega dosega, medtem ko DSC zazna le ureditev dolgega dosega.

Z našo raziskavo smo ovrgli vpliv povišanja razteznega razmerja na povišanje vrednosti X_c . Nismo tudi ugotovili vpliva stopnje kristaliničnosti na obarvanje filamenta. Razlog je lahko v tem, da so bile spremembe proizvodnih parametrov v zelo ozkem območju. V literaturi je območje razteznega razmerja od 2 do 4,6, razpon temperature pa od 150 °C do 215 °C. V našem primeru je bilo raztezno razmerje v območju od 0,93 - 0,97, razpon temperature 1.GR od 50 °C do 90 °C, temperature 2.GR pa od 155 °C do 180 °C.

Pri delu s polimeri kot je PA6, je treba upoštevati, da se stopnja kristaliničnosti pri predenju lahko poveča, zmanjša ali ostane nespremenjena. Na te spremembe vplivajo razmere pri uporabljenih postopkih, kot so pogoji vlečenja (na primer razmerje vlečenja, hitrost vlečenja in temperatura), sestava in kemijske lastnosti polimernega sistema, kot sta prepogibanje in pretrganje polimernih verig, ki se pojavita pri povišani temperaturi. Hitro ohlajanje po procesu taljenja običajno zniža X_c . To lahko vpliva na lastnosti in zmogljivost končnih izdelkov. Ugotovili smo tudi, da med stopnjo kristaliničnosti PA6 vlaken, sposobnostjo obarvanja ter nateznimi lastnostmi ni linearne korelacije. Sposobnost vlakna PA6 za obarvanje se morda ne bo zmanjšala, ko se stopnja kristaliničnosti zviša. Na stopnjo kristaliničnosti lahko vpliva tudi molska masa PA6 in njena porazdelitev, kar pa v diplomskem delu ni bilo raziskano.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] N.S. Murthy, R.G. Bray, S.T. Correale, R.A.F. Moore, Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties, *Polymer*, 36 (20) (1995) 3863-3873. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)99780-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)99780-X).
- [2] N. Vasanthan, *Textile Fibre Structure*, vol 1, 1st Ed, Woodhead Publishing, 7 - Polyamide fiber formation: structure, properties and characterization, (2009) pp. 232–256. <https://doi.org/10.1533/9781845696504.2.232>.
- [3] S. Venkatram, J. McCollum, N. Stingelin, B. Brettmann, A close look at polymer degree of crystallinity *versus* polymer crystalline quality, *Polym. Int.* 72 (10) (2023) 855–860. <https://doi.org/10.1002/pi.6508>.
- [4] M.N. Bureau, J. Denault, K.C. Cole, G.D. Enright, The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 42 (9) (2004) 1897–1906. <https://doi.org/10.1002/pen.11082>.
- [5] R. Seguela, Overview and critical survey of polyamide6 structural habits: Misconceptions and controversies, *J. Polym. Sci.* 58 21 (2020) 2971–3003. <https://doi.org/10.1002/pol.20200454>.
- [6] W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, H. Ohleier, R. Winter, *Industrial Organic Pigments*, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1- Dyes, General Survey, (2004) pp. 3–5. <https://doi.org/10.1002/3527602429>.
- [7] E. Parodi, Structure properties relations for polyamide 6, Technische Universiteit, Eindhoven, (2017) 1–8. https://pure.tue.nl/ws/portalfiles/portal/78550432/20171026_Parodi.pdf (accessed June 13, 2024).
- [8] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, 1st Ed., CRC Press, Boca Raton, New York, 15- Polymer Properties and Applications, (2000) pp. 478–530. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>.
- [9] J. A. Brydson, *Plastics materials*, 7th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 18- Polyamides and Polyimides, (1999) pp. 478–530.
- [10] J. F. Tung, Synthesis and characterisation of polyamide 6 blends made by reactive extrusion, University Theses (1993), 3–6. <http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/7283> (accessed June 16, 2024).
- [11] M. A. Sewidan, Nylon-6 (polyamide 6), historical background, properties, limitations, and applications., Leibniz Universität Hannover, (2020), 1–2.

- <https://www.researchgate.net/publication/339594239> Nylon-6 polyamide 6 historical background properties limitations and applications (accessed June 16, 2024).
- [12] H. V. S. Murthy, Introduction to Textile Fibres, 1st Ed., WPI Publishing, New York , 1-Fiber characteristics, (2018) pp. 1-5. <https://doi.org/10.1201/b20597>.
- [13] A. Sheraz, K. S. Akhtar, Textile raw materials, 1st Ed., Higher Education Commission, Pakistan, 1-Introduction, (2017) pp.1-5. www.hec.gov.pk (accessed June 16, 2024).
- [14] H. V. S. Murthy, Introduction to Textile Fibres, 1st Ed., WPI Publishing, New Delhi, 4-Manmade fibres, (2018) pp. 77-88. <https://doi.org/10.1201/b20597>.
- [15] M. M. Houck, J. A. Siegel, Fundamentals of Forensic Science, 2nd Ed., Academic Press, Oxford, 15-Textile fibers, (2010) pp. 377-387.
- [16] H. X. C, H.H. Yang, Comprehensive Composite Materials, Elsevier, 2.2-Polyamide and Polyester Fibers, (2000) pp. 327–344. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00060-7>.
- [17] X. Guo, L. Liu, H. Feng, D. Li, R. Xia, R. Yang, Flame Retardancy of Nylon 6 Fibers: A Review, Polymers, 15 (9) (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15092161>.
- [18] Man-made fibre - Processing, Fabrication, Synthetic | Britannica, (2022). <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber/Processing-and-fabrication#ref625379> (accessed June 15, 2024).
- [19] H.V.S. Murthy, Introduction to Textile Fibres, 1st Ed., WPI Publishing, New York, 4.8- Synthetic fibres, (2016) pp. 127-131.
- [20] C.B.Crawford, B. Quinn, Microplastic Pollutants, 1st Ed., Elsevier, Oxford, 4-Physiochemical properties and degradation, (2017) pp. 57-100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>.
- [21] N. Vasanthan, Orientation and structure development in polyamide 6 fibers upon drawing, J. Polym. Sci., Part. B, Polym. Phys. 4 (22) (2003), 2870–2877. <https://doi.org/10.1002/polb.10605>.
- [22] Y. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, A. Huang, Z. Chi, J. Xu, J. Economy, Phase stability and melting behavior of the α and γ phases of nylon 6, J. Appl. Polym. Sci. 120 (2011) 1885–1891. <https://doi.org/10.1002/app.33047>.

- [23] C. C. Alvarado, M. A. Guel, C.A. Orta, P. G. Melo, P.Y. R. Rodríguez, Z. V. Q. Jurado, G. C. Pliego, P. B. Pérez, F. S. Corral, C. C. Gordillo, Composites based on nylon 6/clinoptilolite by ultrasound-assisted extrusion for enhanced flame retardant and mechanical properties, *Polym. Bull.*, 79 (2022) 1803–1819. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03582-4>.
- [24] S. Strnad, Korelacija med obarvljivostjo in stopnjo kristaliničnosti PA 6 vlaken : disertacija, Univerza v Mariboru, 1999 :COBISS+, (1999). <https://plus.cobiss.net/cobiss/si/sl/bib/100725760> (accessed June 16, 2024).
- [25] N.N. Mahapatra, *Textile dyes*, 1st Ed., WPI, New Delhi, 1-Introduction to textile dyes, (2016) pp.1-7.
- [26] S. Strnad, S. Jeler, K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, The influence of structural properties on the dye diffusion and dyeability of PA 6 fibres, *Materials Research Innovations* 7 (2003) 358–365. <https://doi.org/10.1007/s10019-003-0275-x>.
- [27] C. H. Giles, A. Datyner, *A Laboratory Course in Dyeing* - Google Knjige, Society of Dyers and Colourists (1989). https://books.google.si/books/about/A_Laboratory_Course_in_Dyeing.html?id=86M7nQAACAAJ&redir_esc=y (accessed June 16, 2024).
- [28] S. Felder, N.A. Vu, S. Reese, J.W. Simon, Modeling the effect of temperature and degree of crystallinity on the mechanical response of Polyamide 6, *Mechanics of Materials*, 148 (2020) 103476. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103476>.
- [29] N. Vasanthan, D.R. Salem, FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing, *J. Polym. Sci., Part: B Polym. Phys.* 39 (5) (2001) 536–547. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010301\)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010301)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8).
- [30] K. Ishikawa, K. Miyasaka, T. Okabe, Wet heat-treatment and melting point of nylon 6, *Die Makromolekulare Chemie*, 122 (1) (1969) 123–133. <https://doi.org/10.1002/macp.1969.021220110>.
- [31] I. Kolesov, R. Androsch, The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6, *Polymer* 53 (21) (2012) 4770–4777. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.017>
- [32] E. Parodi, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study, *Thermochim Acta* 657 (1) (2017) 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.021>.

-
- [33] Blame it on the Dyer - First Source Worldwide, (2002).
<https://www.fsw.cc/blame-it-on-the-dyer/> (accessed June 16, 2024).
- [34] I. Mulec, Barvanje pletiva iz votlih PA 6 vlaken pri različnih parametrih, (2018).
<https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=102593> (accessed June 16, 2024).

SEZNAM SLIK**Stran**

Slika 1	Sinteza poliamida-6 iz ϵ -kaprolaktama [7]	3
Slika 2	Pot za proizvodnjo PA6 [9].	4
Slika 3	Razlika v dolžini filamenta in vlakna [12]	6
Slika 4	Preja iz rezanih vlaken in filamentna preja [12]	6
Slika 5	Različni zasuki vlaken [12]	6
Slika 6	Tipične oblike prečnega prereza vlaken (a) nazobčan prerez, (b) kvadratast prerez s praznim prostorom, (c) prerez pasja kost, (d) okrogli prerez, (e) ovalni prerez, (f) trilobni prerez, (g) okrogli votli prerez [12]	8
Slika 7	Razlika v lomnem količniku. Beckejevo črto je mogoče uporabiti za določitev relativnega lomnega količnika materiala, v tem primeru vlakna [14].	8
Slika 8	Postopki izdelave vlaken: a) mokro predenje, b) suho predenje, c) predenje iz taline [14]	9
Slika 9	Proces izdelave vlaken [15]	10
Slika 10	Razlika med monofilamentom (a) in multifilamentom: nezavit (b) ter zaviti (c) [14]	10
Slika 11	Shematski prikaz procesa predenja PA-6 taline z ekstruderjem (AquafilSLO, Sabina Jakomin)	13
Slika 12	Postopek vlečenja za poliamidna vlakna [14]	14
Slika 13	Amorfna - neurejena struktura [19]	15
Slika 14	XRD difraktogram PA6 [2]	15
Slika 15	Lamela in sferulit [17]	16
Slika 16	Primerjava α -kristalne in amorfne orientacije z XRD in FTIR metodama: α -kristalna orientacija s FTIR ($\circ$), α -kristalna usmerjenost z XRD ($\bullet$), amorfna usmerjenost s FTIR (∇) ter amorfna orientacija z XRD in dvolomnostjo ($\blacktriangledown$) [22]	17
Slika 17	Kristalne oblike PA6: γ (200), β in α (002) [4]	18
Slika 18	Shematski ploski verižni pogled na α - in γ -kristalne enote PA6 s H-vezmi med amidnimi -CONH- skupinami [4]	18
Slika 19	Konformaciji kristalnih verig PA6: α -kristalna oblika in γ -kristalna oblika [4].	19
Slika 20	Barvni indeks barvila (C.I.) [25]	21
Slika 21	Koncentracija barvil AO7 in AO33 v vlaknu pri ravnotežju (c_t) v primerjavi s strukturnimi spremembami in stopnjo kristaliničnosti (X_c) [26]	23
Slika 22	Difuzijski koeficienti kislinskih barvil AO7 in AO33 ter stopnja kristaliničnosti (X_c) vzorcev s povečanim deležem alfa strukture, α -PA6 [26]	24
Slika 23	Difuzijski koeficienti kislinskih barvil AO7 in AO33 kot funkcija stopnje kristaliničnosti (X_c) vzorcev PA6 s povečano količino γ -PA6 [26]	25

Slika 24	Ciklični poskusi obremenitve, razbremenitve in obnovitve pri sobni temperaturi za λ_x 0,0058 s ⁻¹ in $X_c = 0,23$ [28]	27
Slika 25	Meja plastičnosti (σ) za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti (X_c) [28]	27
Slika 26	Youngov modul E' za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti (X_c) [28]	28
Slika 27	Rezultat preizkusov postopne (kratkoročne) relaksacije (levo) in dolgoročne relaksacije (desno) pri 120 °C za $X_c = 0,23$ [28]	28
Slika 28	Slika zgoraj: normalizirana krivulja preobremenitve skozi čas za stopnjo raztezanja $\lambda_x = 1,01$ pri 120 °C, pri čemer je poudarjen postopek identifikacije za relaksacijo τ na začetku relaksacijskega koraka. Slika spodaj: Relaksacijski čas τ za preiskovane temperature in stopnje kristaliničnosti [28]	29
Slika 29	FTIR spektra α - in γ -kristalne oblike poliamida-6 [29]	33
Slika 30	Podajalna mehanizma (DYNAFIL)	35
Slika 31	DSC krivulja taljenja vzorca FD1 med prvim segrevanjem (zgoraj) in drugim segrevanjem (spodaj)	39
Slika 32	Primerjava stopnje kristaliničnosti (X_c) vlaken PA6 (FD vzorci 1-5 in ED vzorci 6-14), določene z metodama FTIR in DSC	40
Slika 33	DMA krivulje vzorca FD1: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	41
Slika 34	TGA in DTG krivulje razpada vzorca FD1: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)	43
Slika 35	Grafični prikaz nateznih lastnosti (raztezek pri pretrgu, ϵ_{tb} , natezna trdnost, σ_m , natezni E modul, E_t) v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti ($X_{c,DSC}$) za vzorce FD in ED	48
Slika 36	Grafični prikaz svetlosti vijolične in sive barve v CIE (L^*) v odvisnosti od stopnje kristaliničnosti ($X_{c,DSC}$) za vzorce FD in ED	49
Slika 37	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD1	62
Slika 38	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD2	62
Slika 39	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD3	63
Slika 40	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED6	63
Slika 41	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED7	64
Slika 42	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED10	64
Slika 43	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED11	65
Slika 44	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED12	65
Slika 45	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED13	65
Slika 46	DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED14	66
Slika 47	DMA krivulje vzorca FD1: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	67

Slika 48	DMA krivulje vzorca FD2: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	67
Slika 49	DMA krivulje vzorca FD3: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	68
Slika 50	DMA krivulje vzorca ED6: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	68
Slika 51	DMA krivulje vzorca ED7: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	69
Slika 52	DMA krivulje vzorca ED8: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	69
Slika 53	DMA krivulje vzorca ED10: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	70
Slika 54	DMA krivulje vzorca ED11: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	70
Slika 55	DMA krivulje vzorca ED12: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	71
Slika 56	DMA krivulje vzorca ED13: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	71
Slika 57	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	72
Slika 58	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	73
Slika 59	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.	73
Slika 60	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	74
Slika 61	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	74

Slika 62	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	75
Slika 63	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	75
Slika 64	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	76
Slika 65	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	76
Slika 66	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	77
Slika 67	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	77
Slika 68	DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature	78

SEZNAM TABEL**Stran**

Tabela 1	Označevanje finosti vlaken [12]	7
Tabela 2	Lastnosti filamenta PA6 [16]	11
Tabela 3	Gostota urejenih kristalnih oblik PA6 [4]	19
Tabela 4	Metode priprave vzorcev ter nekatere toplotne in strukturne lastnosti vzorcev PA 6 [26]	23
Tabela 5	Barvne razlike (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , ΔH^* , ΔE^*) med vzorci po barvanju z barvili kislo oranžna 7 in kislo oranžna 33 [26]	26
Tabela 6	Proizvodni parametri za pripravo vzorcev filamenta PA6	31
Tabela 7	Absorpcijski pasovi za kemijske skupine poliamida-6 v območju valovnih števil $1400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ [2]	32
Tabela 8	Stopnja kristaliničnosti ($X_{c, DSC}$) vzorcev vlaken PA6, določena z DSC v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	36
Tabela 9	Razmerja kristalnih oblik α/γ in $X_{c, FTIR}$ vzorcev vlaken PA6, določenih s FTIR, v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	37
Tabela 10	Stopnja kristaliničnosti (X_c) vzorcev vlaken PA6, pripravljenih pri izbranih proizvodnih parametrih, določena z metodama DSC in FTIR (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	39
Tabela 11	Določanje mehanskih lastnosti vlaken PA6 z DMA v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	42
Tabela 12	Temperature razpada in delež izgube filamenta PA6 v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	44
Tabela 13	Določanje svetlosti (L^*) in orientiranost filamenta PA6 (X) glede na spremembe proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	46
Tabela 14	Natezne lastnosti filamentov PA6 v odvisnosti od proizvodnih parametrov za vzorce FD in ED (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	47
Tabela 15	Korelacija med stopnjo kristaliničnosti, sposobnostjo obarvanja in nateznimi lastnostmi PA6 (podatke o vzorcih dopolnjuje tabela 6)	49

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

- A - absorbanca
 C^* - nasičenost oz. delež čiste barve
 C_f - koncentracija barvila
 D - difuzijski koeficient
 E' - modul akumulacije
 E'' - modul izgub
 E_t - natezni E modul
 f - faktor orientacije
 h - barvni ton oz. barva
 K - absorpcijski koeficient
 L^* - svetlost barve v CIE $L^*a^*b^*$ barvnem prostoru
 $\tan \delta$ - faktor izgub
 T_c - temperatura kristalizacije
 T_d - temperatura razpad
 T_g - steklasti prehod
 T_m - tališče
 V - prostornina enote celice
 X - orientacija molekul
 X_c - stopnja kristaliničnosti
 X_α - količina alfa kristalne modifikacije
 X_γ - količina gama kristalne modifikacije
 ΔH_m - talilna entalpija
 $\Delta H_{m(100\% PA6)}$ - izračunana talilna entalpija za poliamid-6 s stopnjo kristaliničnosti 100 %
 ΔH_c - entalpija kristalizacije
 ΔC_p - sprememba specifične toplote pri konstantnem tlaku
 α - alfa kristalna struktura
 γ - gama kristalna struktura
 $\mathcal{E}_m$ - raztezek pri natezni trdnosti
 $\mathcal{E}_{tb}$ - raztezek pri pretrgu
 σ_m - natezna trdnost
 τ - relaksacijski čas
 $*V$ - prostornina enote celice (V [$n \cdot m^3$])
 $^{**}(CPLa)$ - indeks kristalne popolnosti alfa modifikacije

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

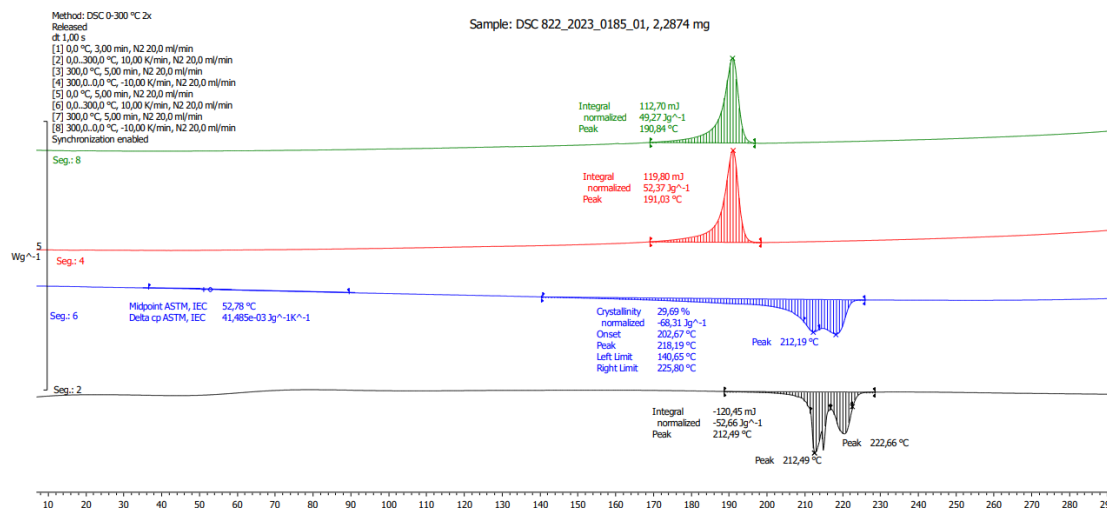
AO7 - Barvilo kislo oranžna 7
AO33 - Barvilo kislo oranžna 33
BISFA – Bureau International pour la Standardisations des Fibres Artificielles, angl.
International bureau for standardization of man-made fibers
C.I. - Barvni indeks
CII - Colour index international
-CONH- - Amidna skupina
-COOH - Karboksilna skupina
 ϵ CPL - ϵ Kaprolaktam
CPL α - Indeks kristalne popolnosti alfa modifikacije
DMA - Dinamična mehanska analiza
DP - Stopnja polimerizacije
DR - Raztezek med vlečenjem
DSC - Diferenčna dinamična kalorimetrija
DTG - Derivativna termogravimetrična analiza
ED - Extra dull
FD - Full dull
FDY - Popolnoma raztegnjen filament
FOY - Popolnoma usmerjena preja
FTIR - Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
GR - Galetni par
HOY - Visoko usmerjena preja
LOI - Kisikov indeks
LOY - Nizko usmerjena preja
MAF - Gibljiva amorfna frakcija
MOY - Srednje usmerjena preja
-NH₂ - Aminska skupina
-NH₃⁺ - Ionizirana aminska skupina
PA - Poliamid
PA6 - Poliamid-6
PA11 - Poliamid 11
PA66 - Poliamid 66
PET - Polietilentereftalat
PGC - Pirolizna plinska kromatografija
POY - Delno usmerjena preja
RAF - Toga amorfna frakcija
Sio - Silikonsko olje
TGA - Termogravimetrična analiza
TiO₂ - Titanov dioksid
XRD - Rentgenska difrakcija
WAXD - Širokokotna rentgenska difrakcija
s - močne jakosti

m - srednje jakosti

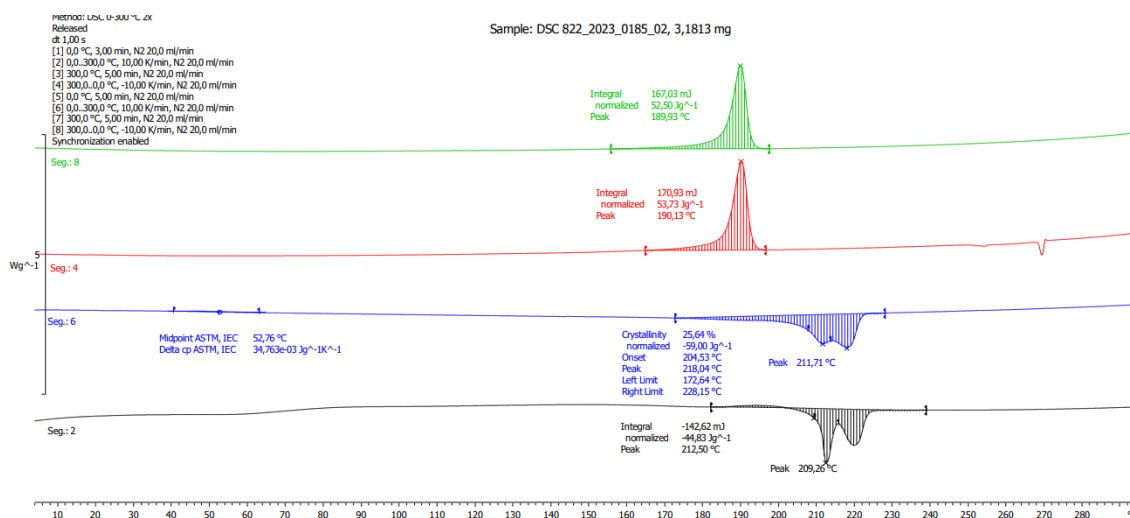
w - šibke jakosti

PRILOGE

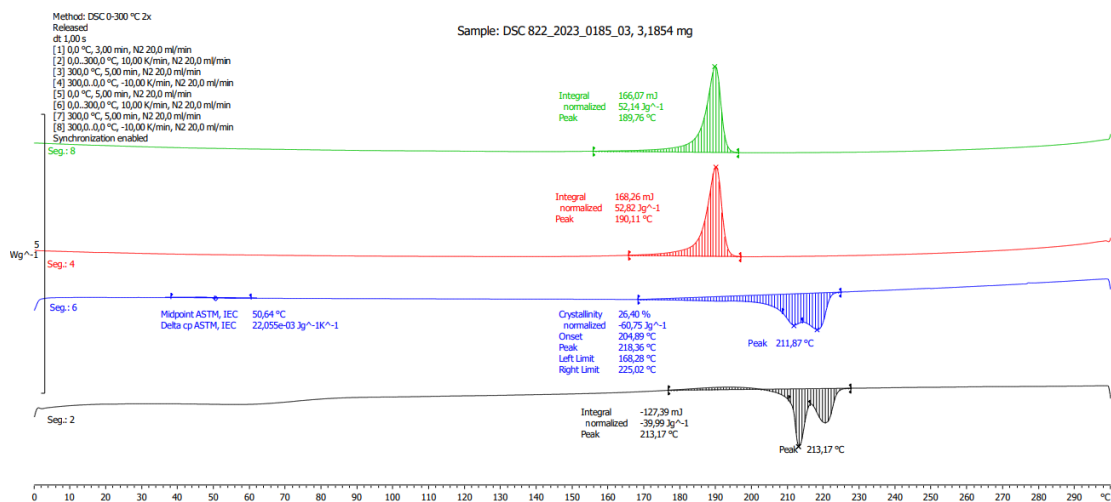
Priloga 1: DSC krivulje vzorcev



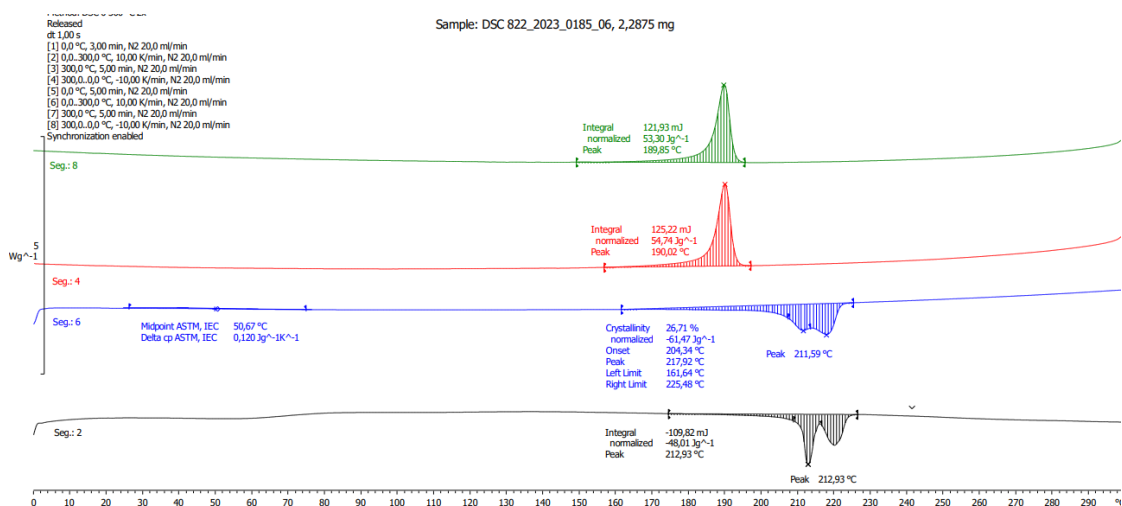
Slika 37: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD1



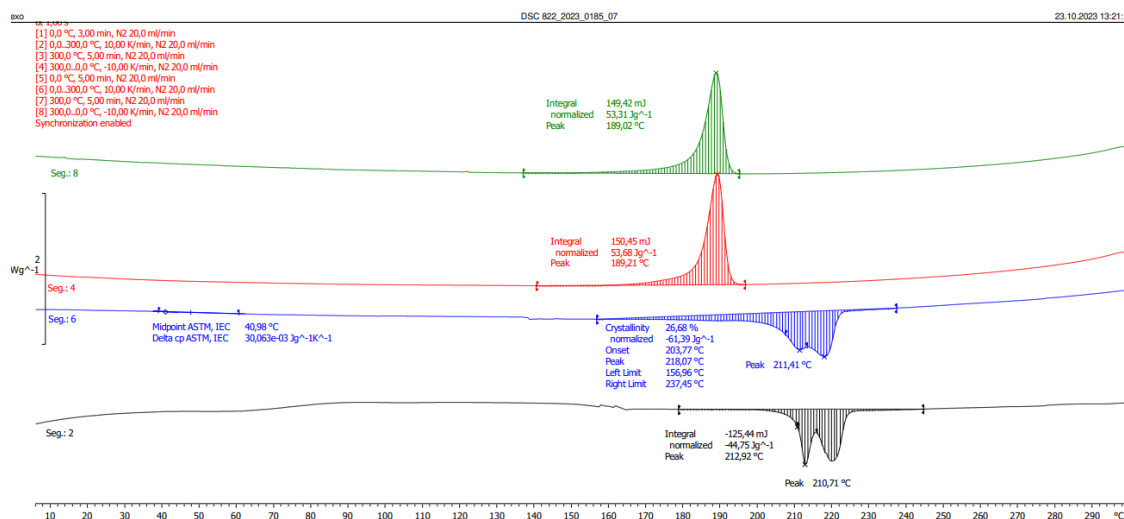
Slika 38: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD2



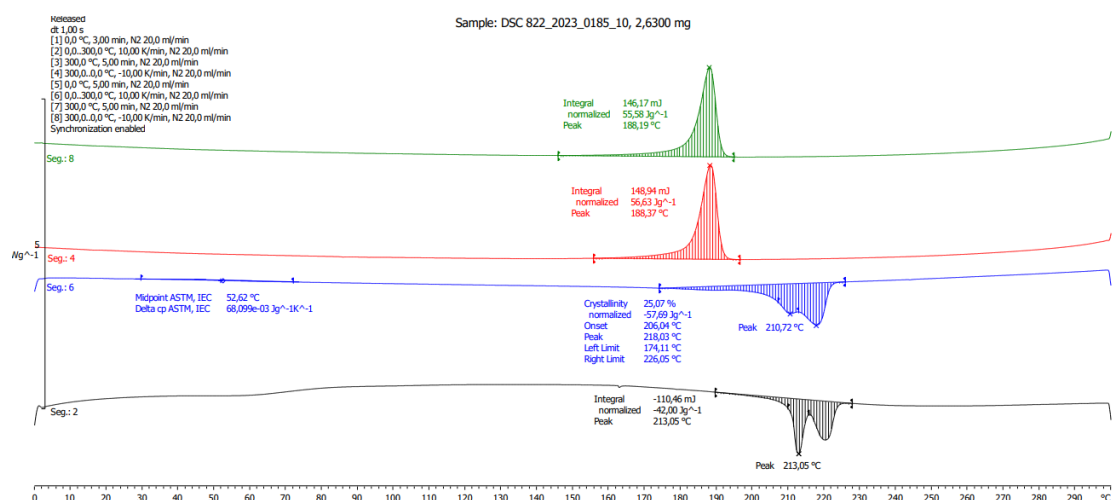
Slika 39: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca FD3



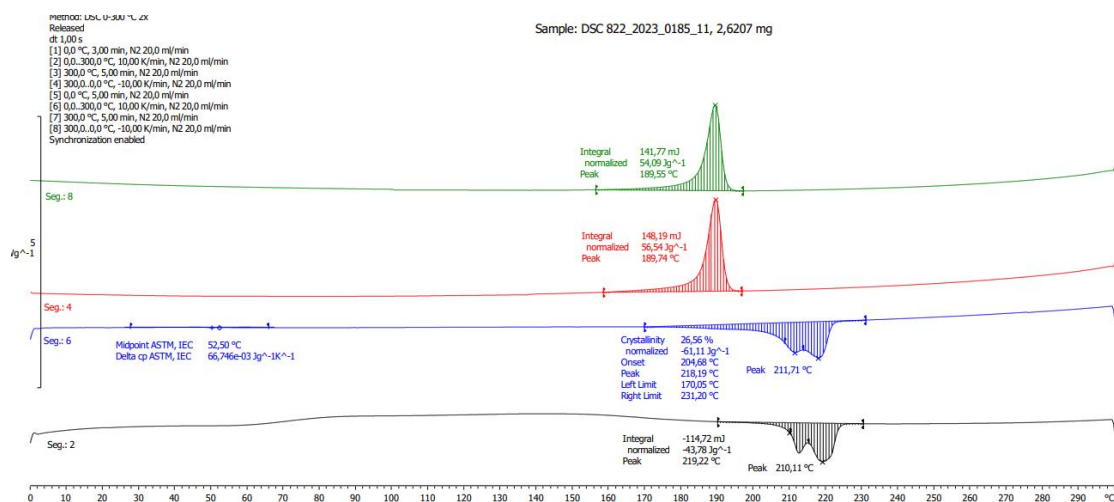
Slika 40: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED6



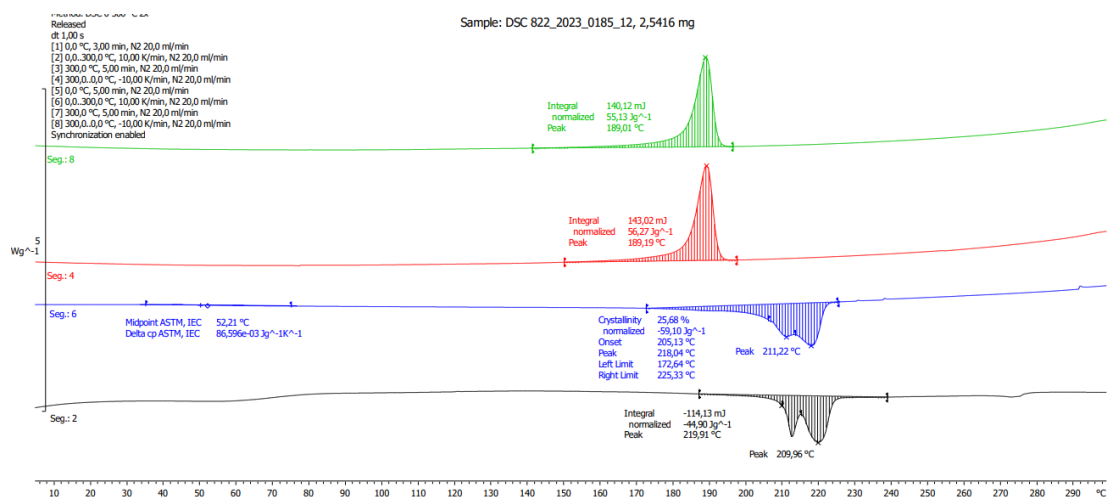
Slika 41: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED7



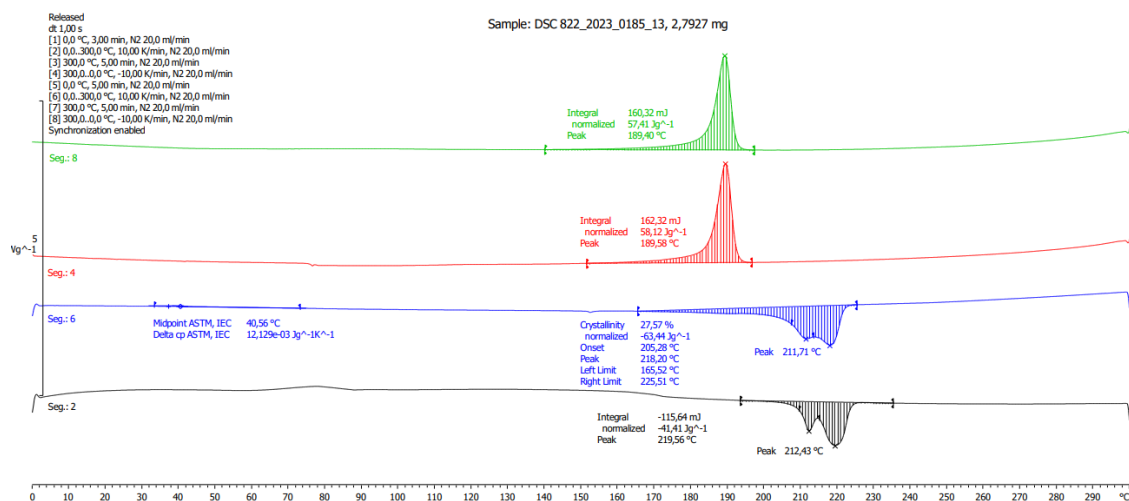
Slika 42: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED10



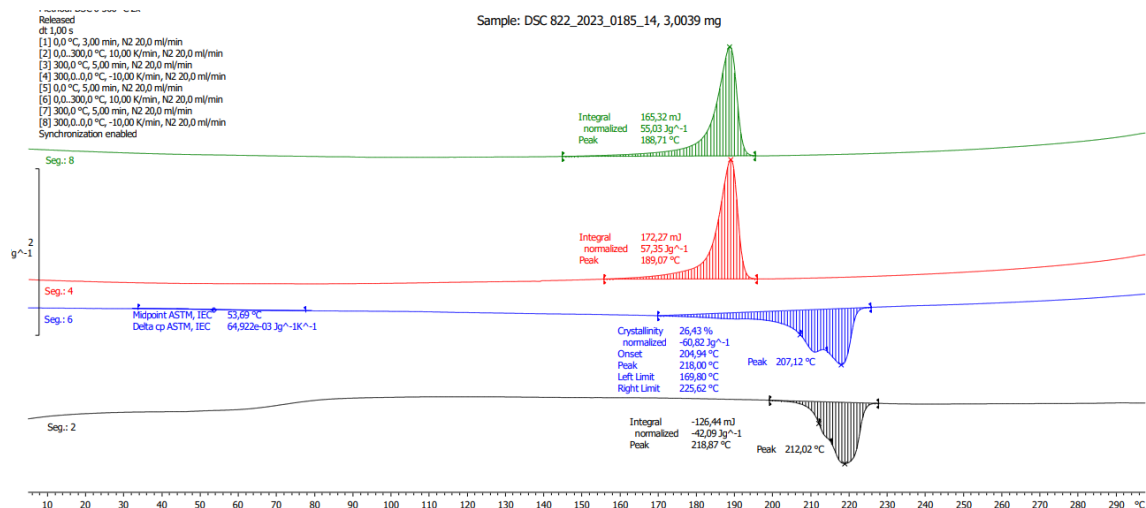
Slika 43: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED11



Slika 44: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED12

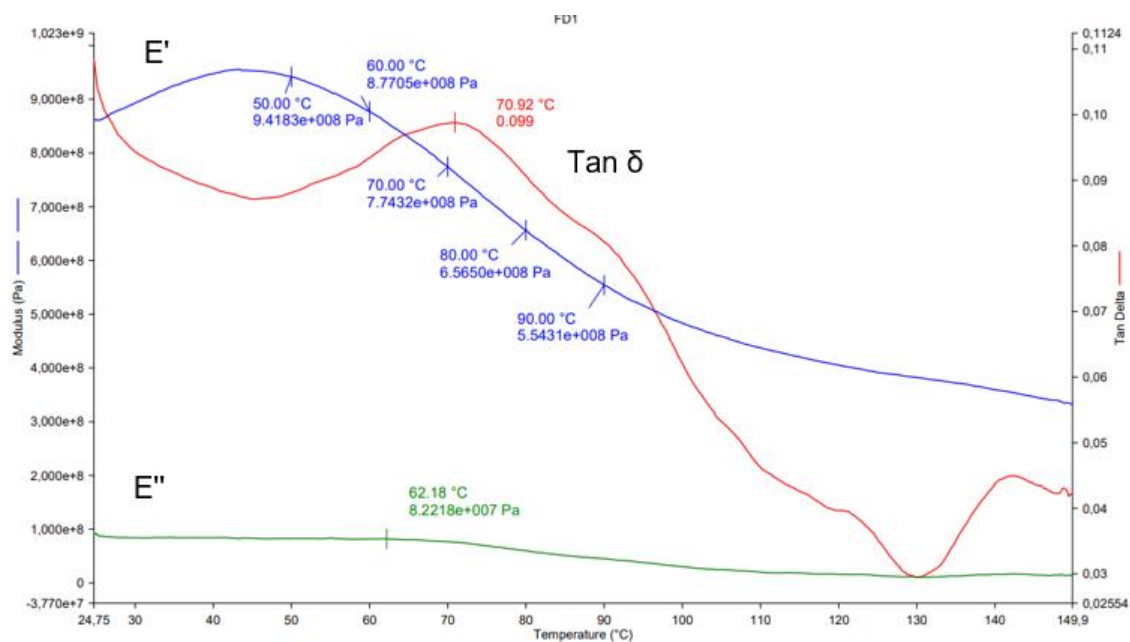


Slika 45: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED13

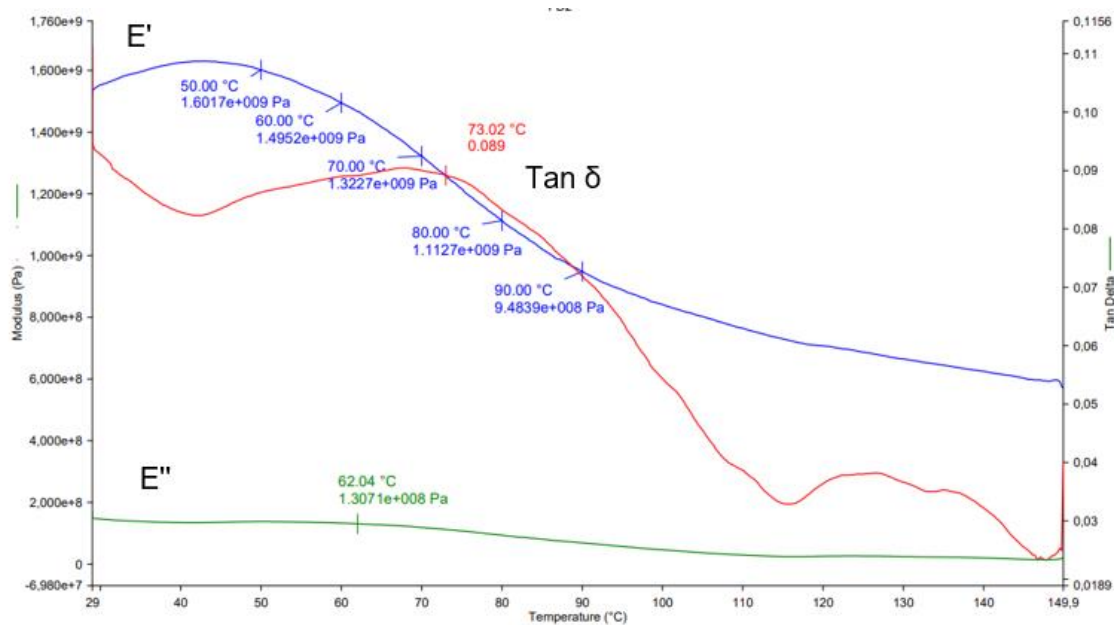


Slika 46: DSC krivulja segrevanja in ohlajanja vzorca ED14

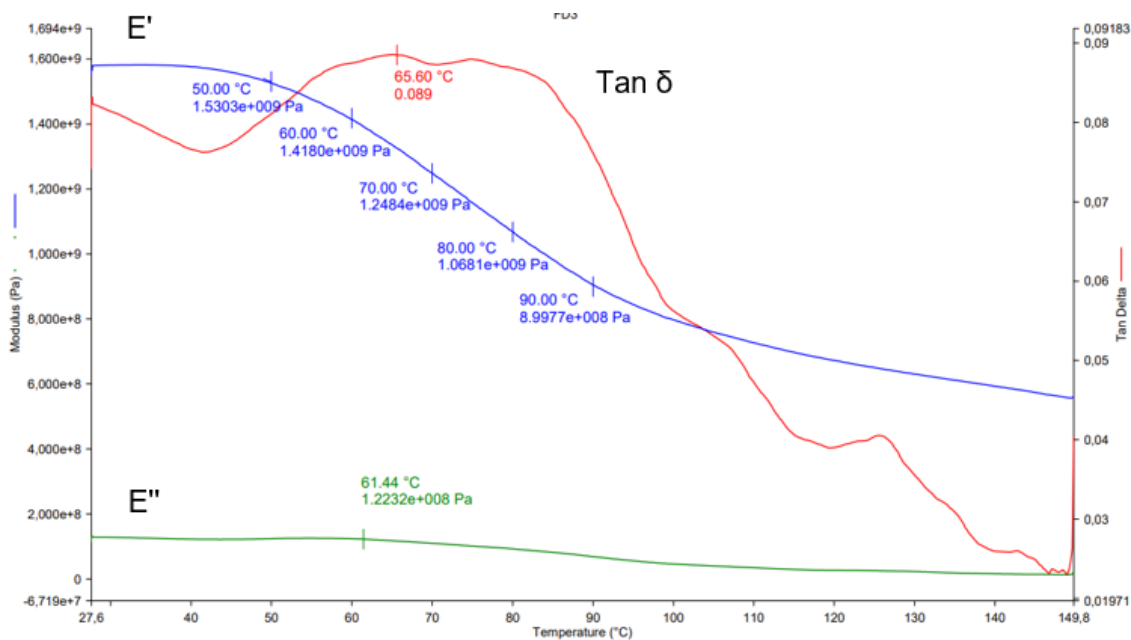
Priloga 2: DMA krivulje vzorcev



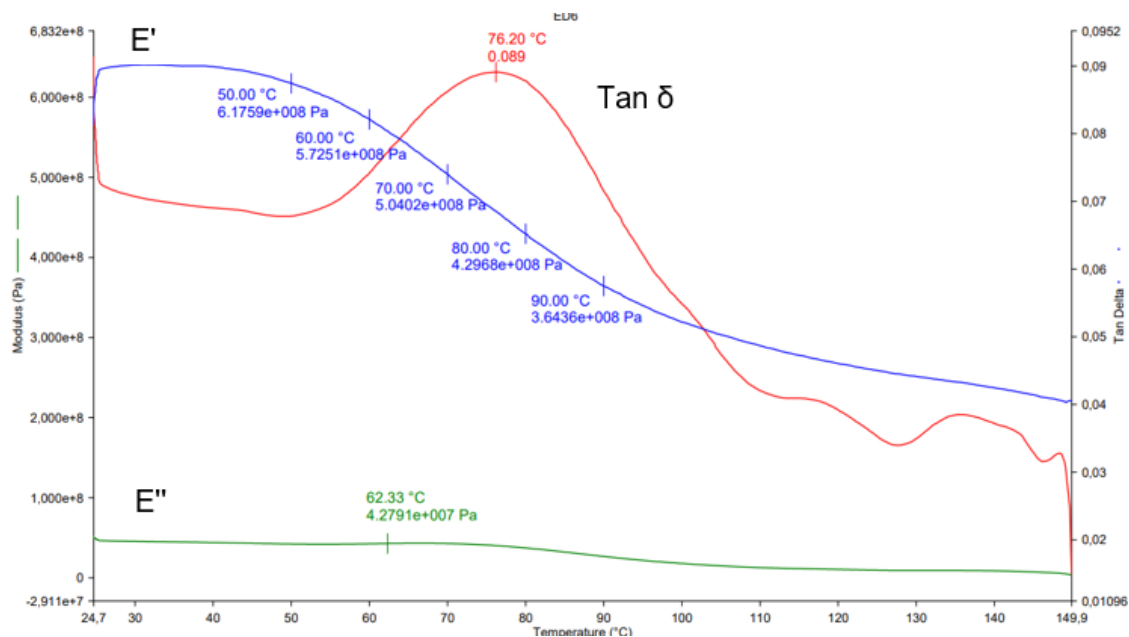
Slika 47: DMA krivulje vzorca FD1: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



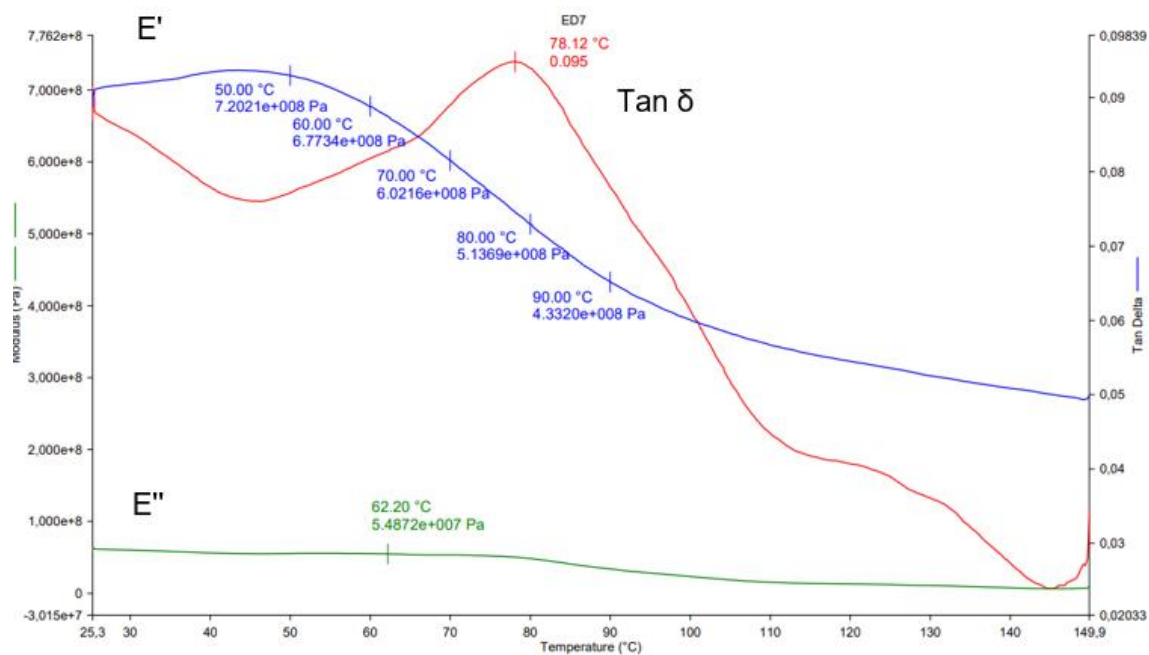
Slika 48: DMA krivulje vzorca FD2: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



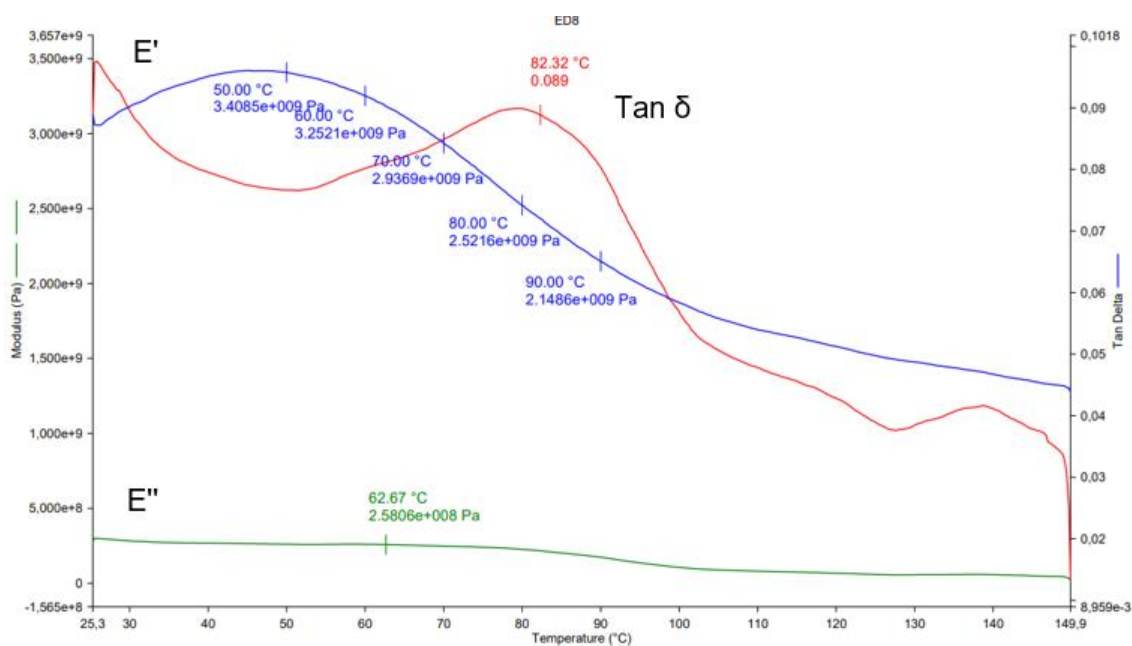
Slika 49: DMA krivulje vzorca FD3: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



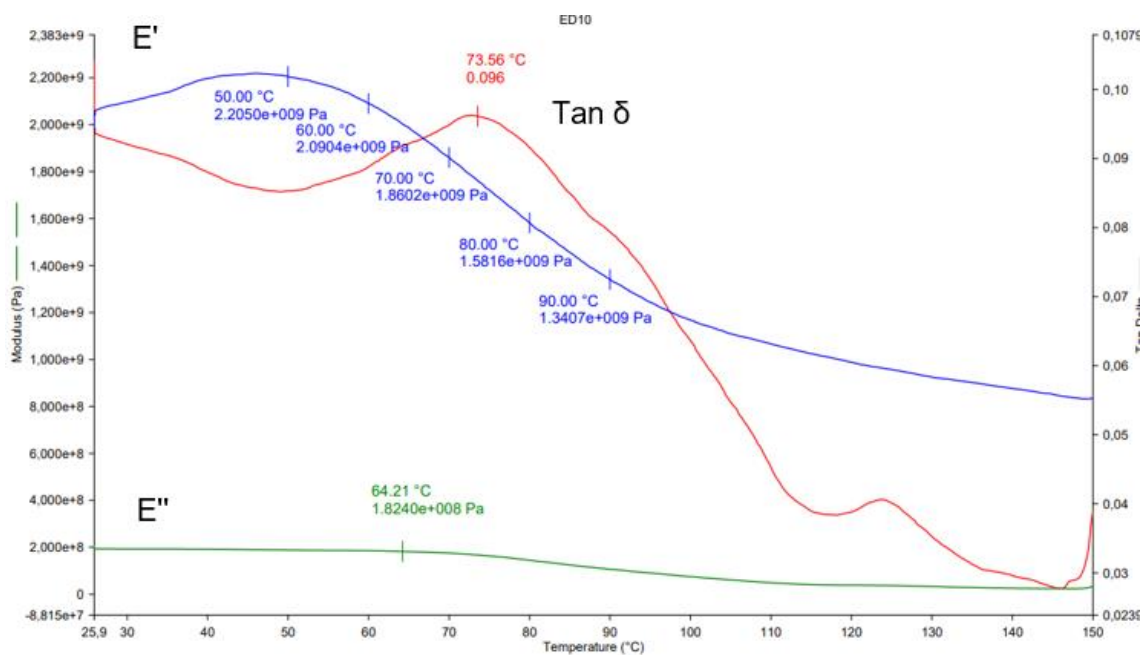
Slika 50: DMA krivulje vzorca ED6: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



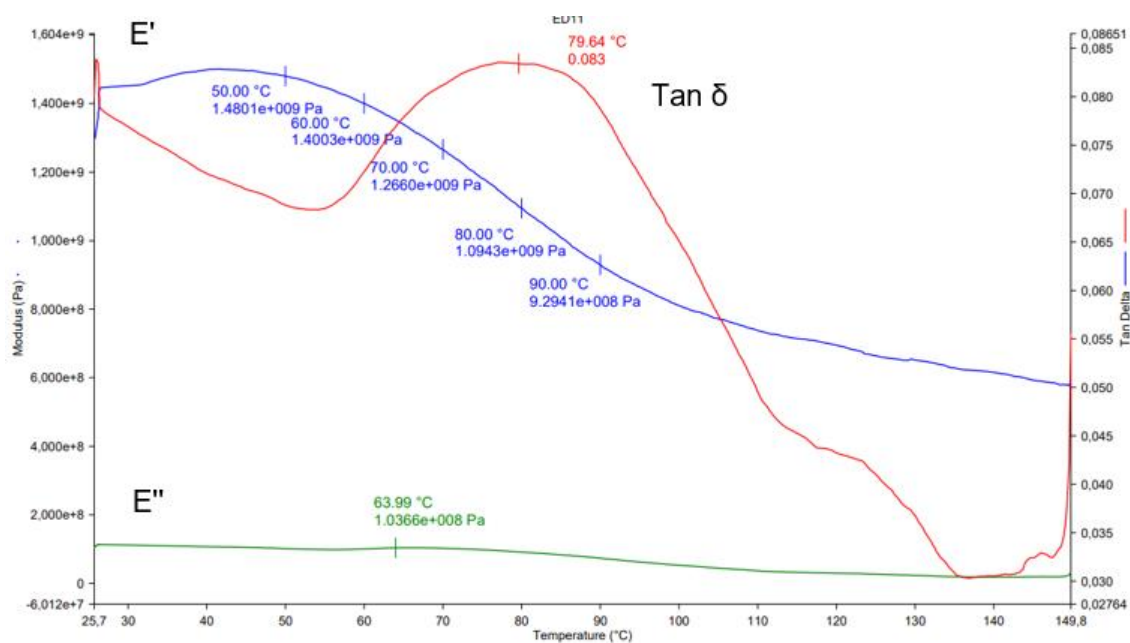
Slika 51: DMA krivulje vzorca ED7: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



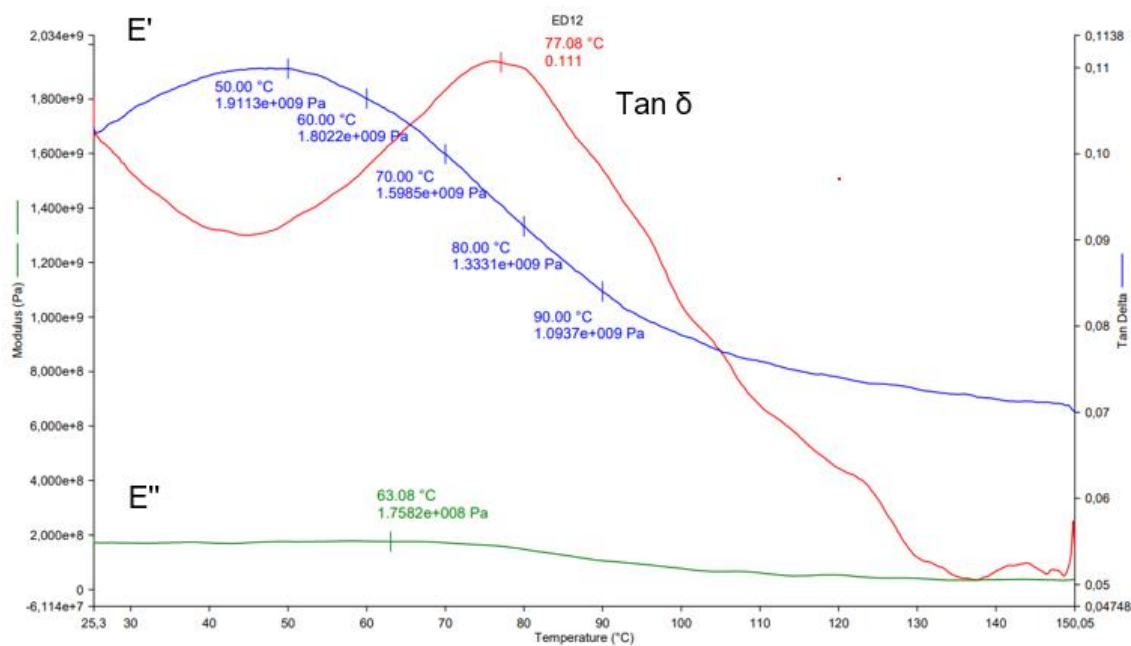
Slika 52: DMA krivulje vzorca ED8: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



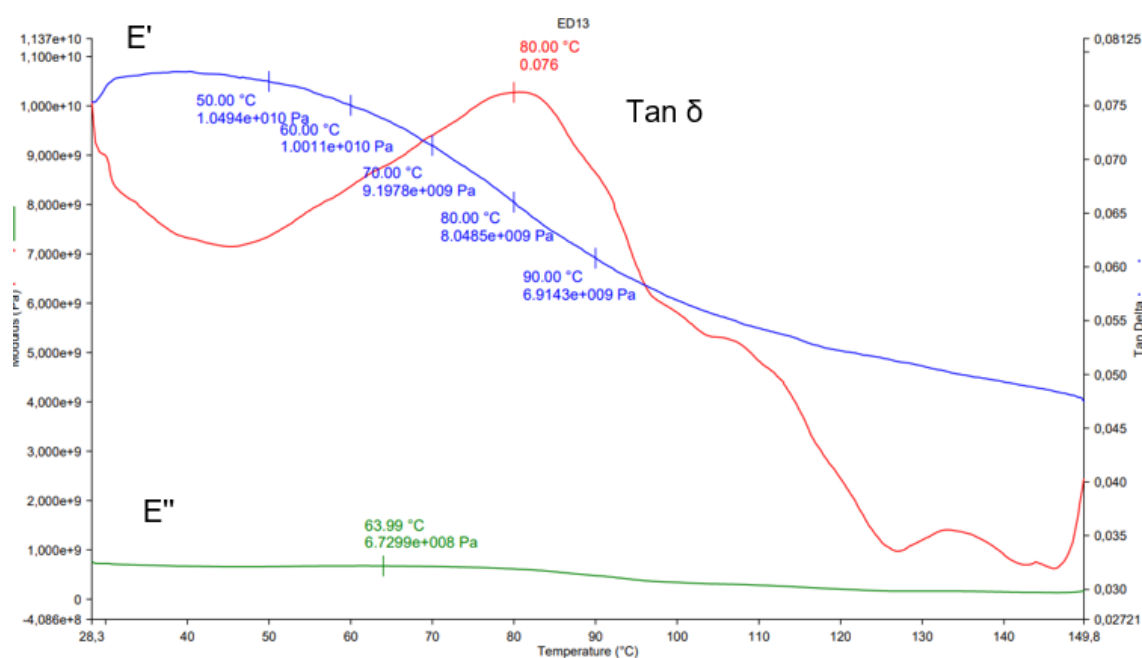
Slika 53: DMA krivulje vzorca ED10: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



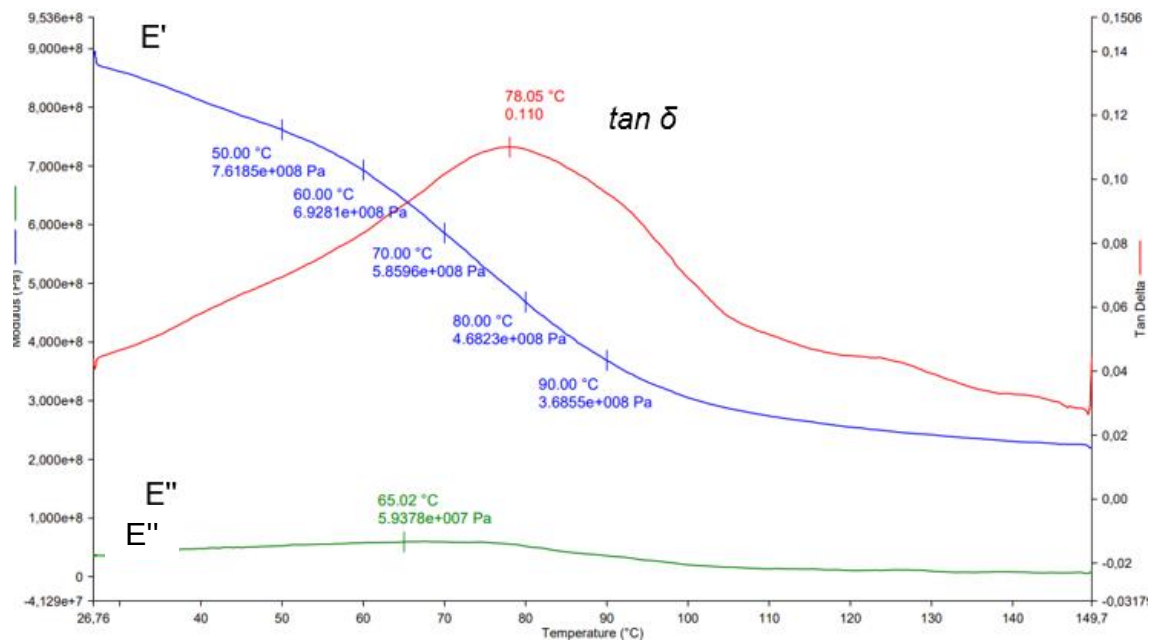
Slika 54: DMA krivulje vzorca ED11: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.



Slika 55: DMA krivulje vzorca ED12: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature.

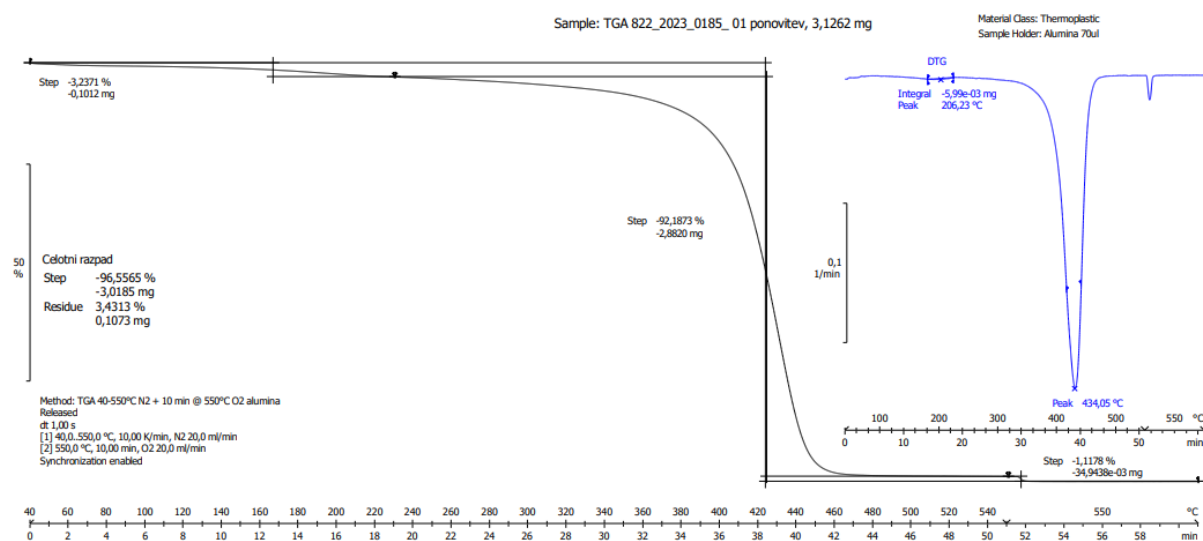


Slika 56: DMA krivulje vzorca ED13: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature

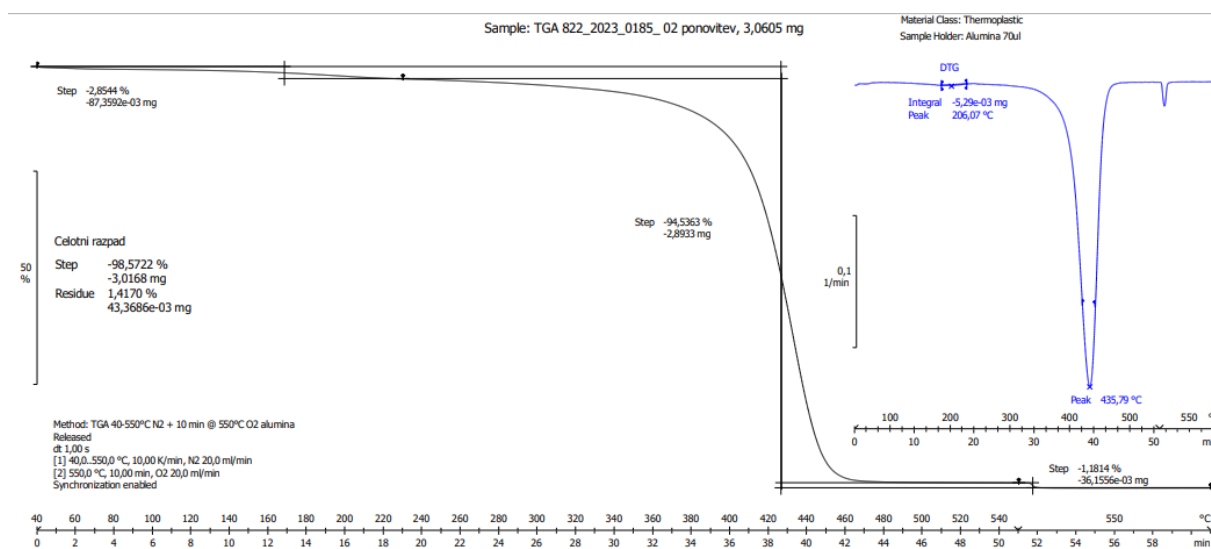


Slika 57: DMA krivulje vzorca ED14: dinamični E modul ali modul akumulacije (E'), modul izgub (E'') ter faktor izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature

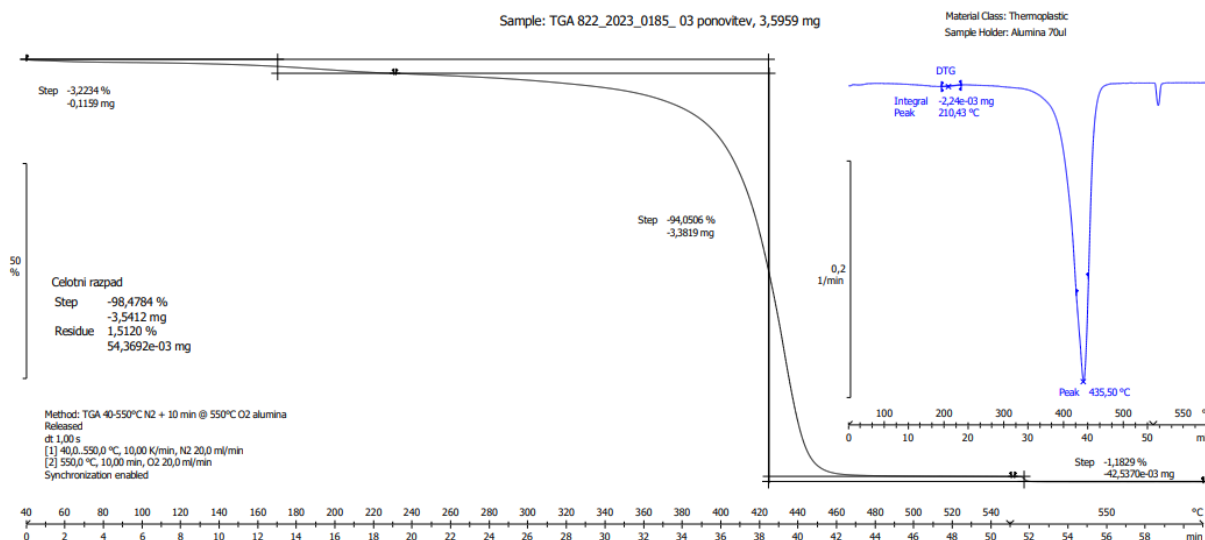
Priloga 3: TGA krivulje razpada vzorcev



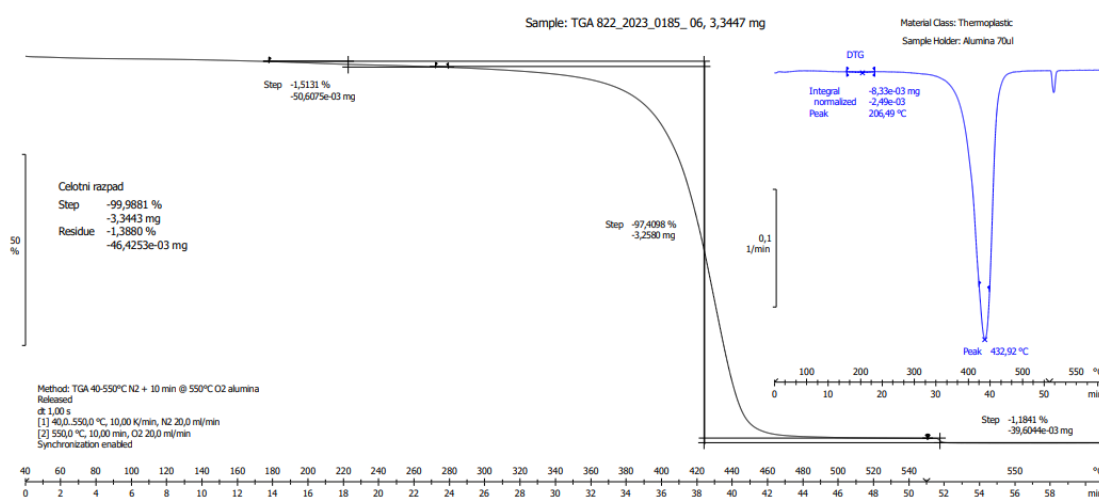
Slika 58: TGA in DTG krivulje razpada FD1: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



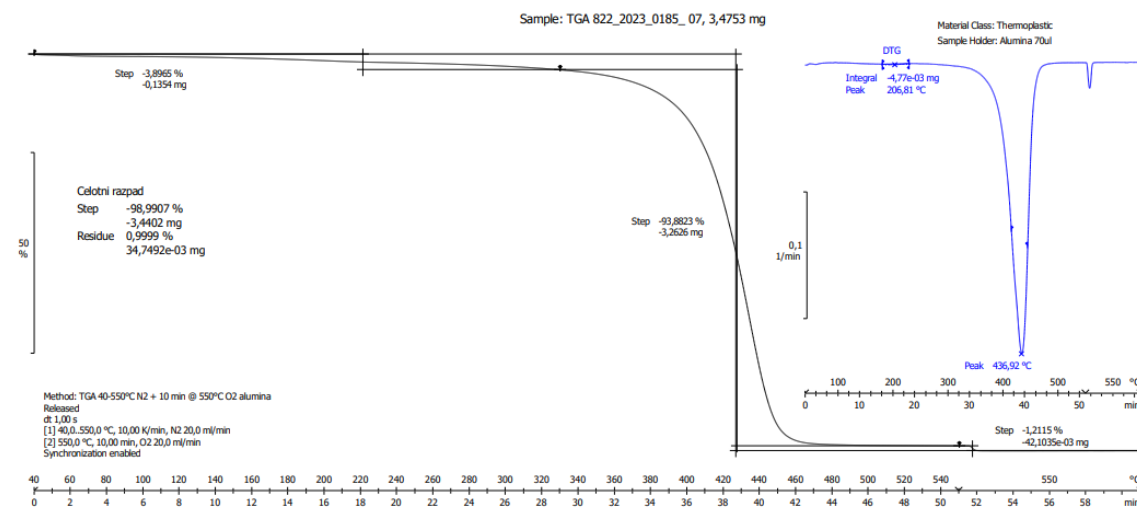
Slika 59: TGA in DTG krivulje razpada FD2: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



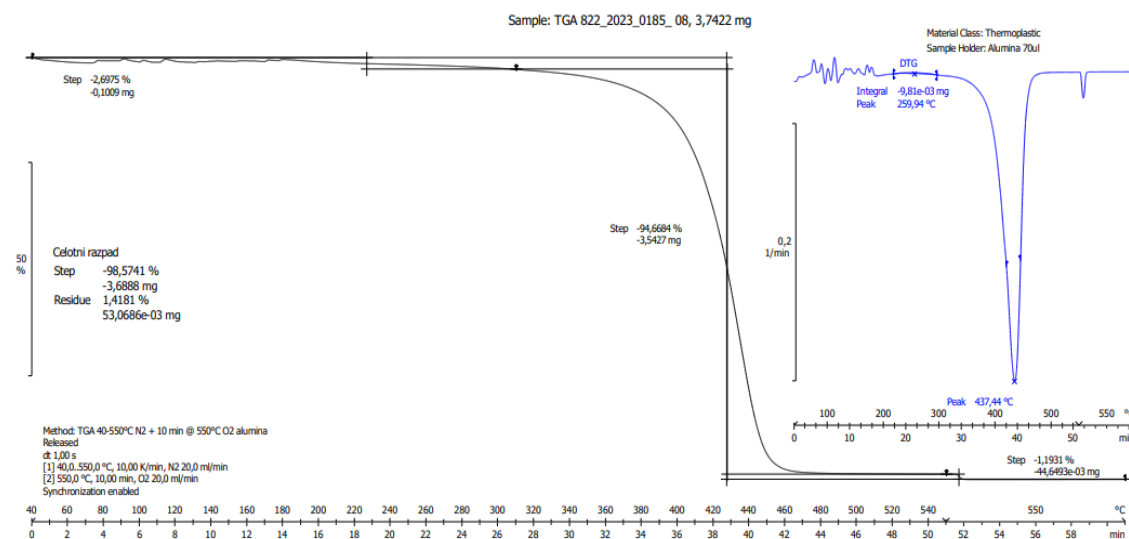
Slika 60: TGA in DTG krivulje razpada FD3: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



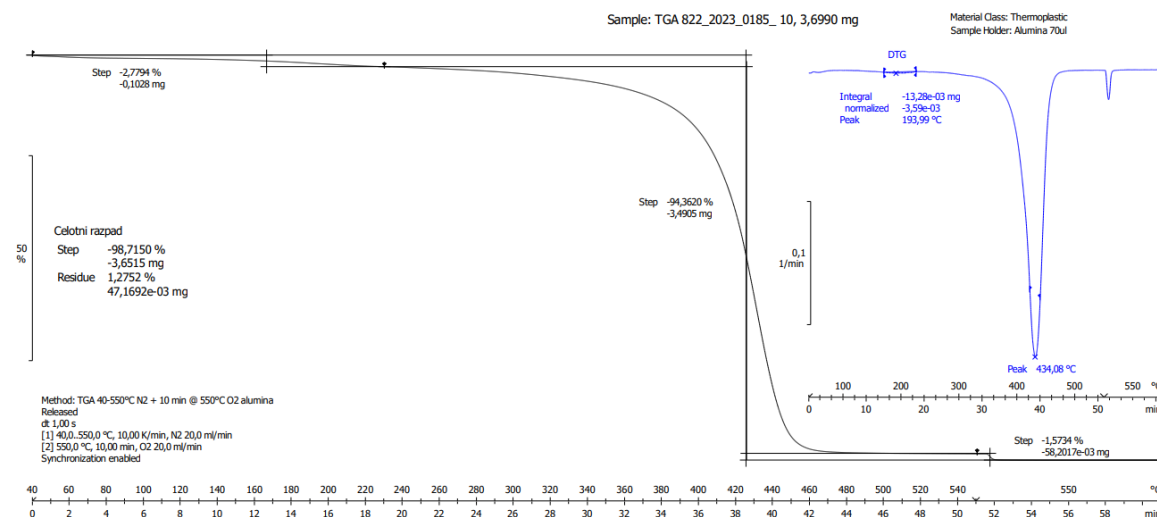
Slika 61: TGA in DTG krivulje razpada ED6: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



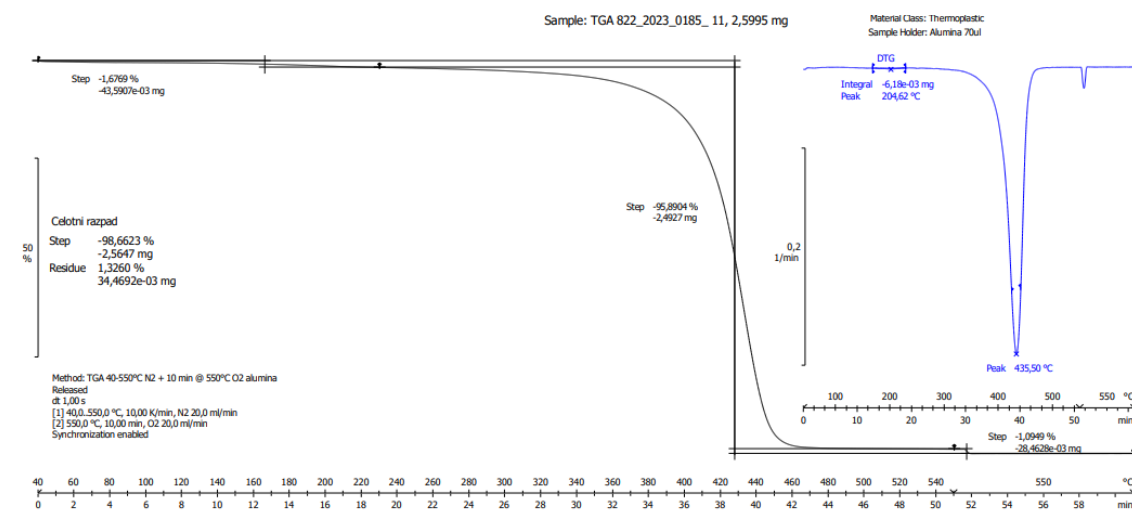
Slika 62: TGA in DTG krivulje razpada ED7: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



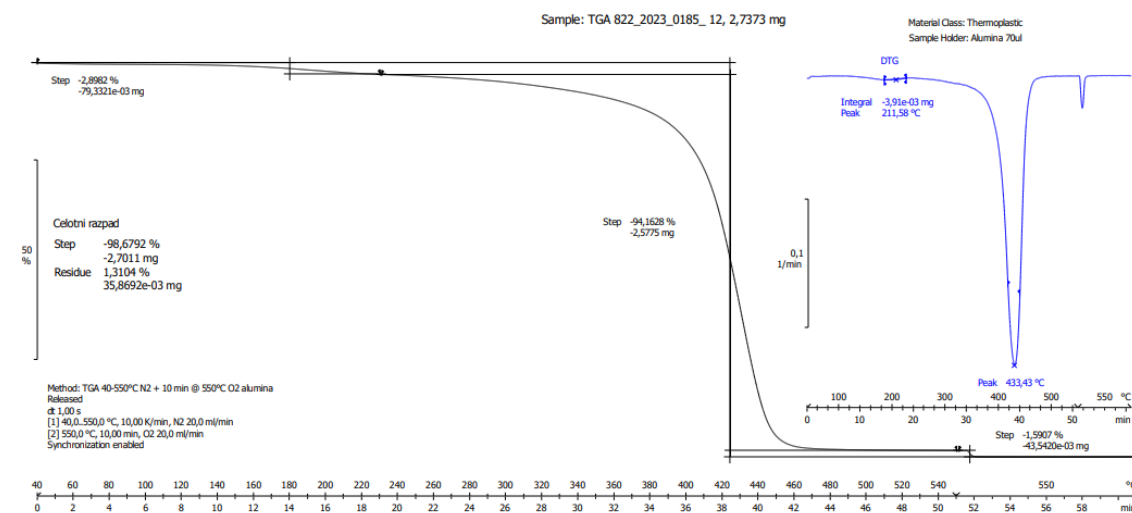
Slika 63: TGA in DTG krivulje razpada ED8: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



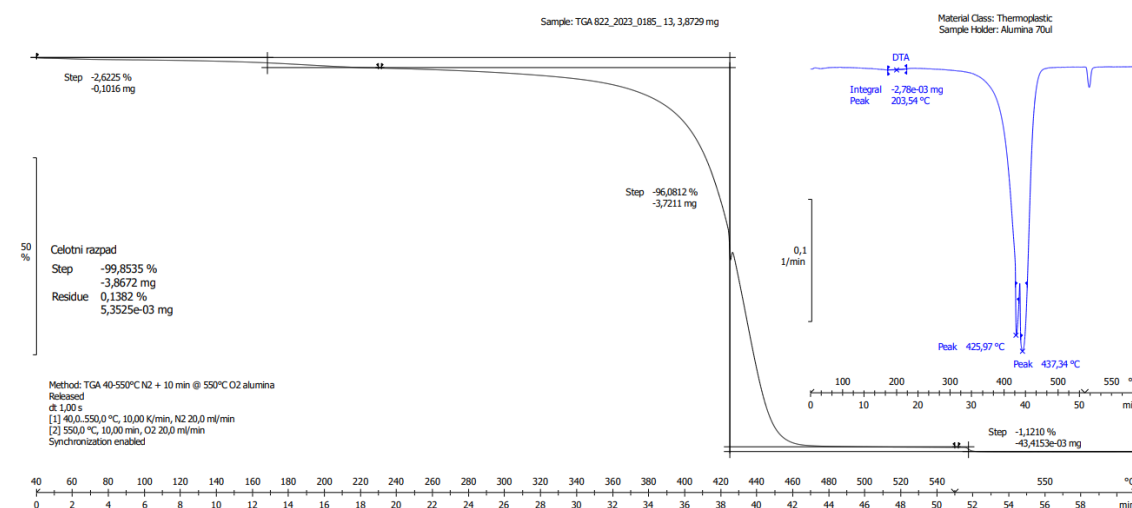
Slika 64: TGA in DTG krivulje razpada ED10: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



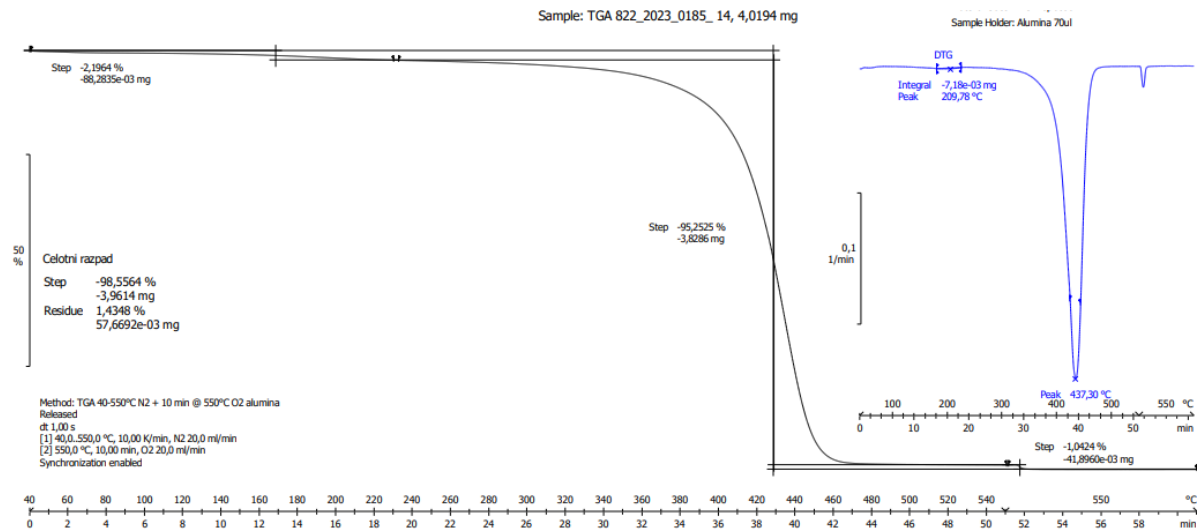
Slika 65: TGA in DTG krivulje razpada ED11: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



Slika 66: TGA in DTG krivulje razpada ED12: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



Slika 67: TGA in DTA krivulje razpada ED13: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)



Slika 68: TGA in DTG krivulje razpada ED14: temperatura razpada (T_d) in izguba mase (črna krivulja) ter njen odvod (modra krivulja)