

SŁAWOMIR SZTAJNOWSKI

METODA SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ
W PODCZERWIENI W BADANIACH BUDOWY
POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW
WŁÓKIENNICZYCH

MONOGRAFIE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
ŁÓDŹ 2016

SŁAWOMIR SZTAJNOWSKI

**METODA SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ
W PODCZERWIENI W BADANIACH BUDOWY
POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW
WŁÓKIENNICZYCH**

**Monografie Politechniki Łódzkiej
Łódź 2016**

Recenzenci:
dr hab. inż. Zbigniew Draczyński
dr hab. inż. Włodzimierz Biniaś, prof. ATH

Redaktor Naukowy Wydziału Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów:
prof. dr hab. inż. Krzysztof Kowalski

© Copyright by Politechnika Łódzka 2016

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel. 42-631-20-87, fax 42-631-25-38
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-739-4

Nakład 100 egz. Ark. druk. 8,0. Papier offset. 80g, 70 x 100
Druk ukończono w sierpniu 2016 r.
Wykonano w Drukarni „Quick-Druk” s.c. 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11
Nr 2167

Spis treści

Streszczenie	5
1. Wstęp	6
2. Badania objętościowej budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimerowych materiałów włókienniczych	8
3. Badania w warstwie powierzchniowej polimerowych materiałów włókienniczych ..	11
4. Badanie struktury nadcząsteczkowej polimerowych materiałów włókienniczych	15
4.1. Ocena stopnia krystaliczności tworzywa polimerowych materiałów włókienniczych	15
4.1.1. Metoda bezpośrednia oceny stopnia krystaliczności	15
4.1.2. Metoda pośrednia oceny stopnia krystaliczności	17
4.2. Ocena orientacji wewnętrznej tworzywa polimerowych materiałów włókienniczych	20
5. Praktyczne wykorzystanie metod spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni do badania polimerowych materiałów włókienniczych	21
5.1. Biblioteki widm	21
5.2. Badanie identyfikacyjne budowy cząsteczkowej na przykładzie włókien poliakrylonitrylowych	26
5.3. Postępowanie identyfikacyjne włókien określanych jako bambusowe	27
5.4. Badanie identyfikacyjne włókien białkowych z oprzędu chruścika jako potencjalnego źródła surowcowego do aplikacji medycznych	29
5.5. Badanie jednorodności budowy chemicznej obiektów polimerowych na przykładzie oceny zawartości plastyfikatorów w monofilamentach z polilaktydu	32
5.6. Badanie kompozycji polimerowych – folie PLA – Bionolle	35
5.7. Badanie budowy nadcząsteczkowej tworzywa włókien multi- i monofilamentów poliamidowych z polikaprolaktamu	39
5.7.1. Badanie struktury nadcząsteczkowej multifilamentów z poliamidu 6	39
– Ocena jakościowa i ilościowa struktury krystalicznej tworzywa multifilamentów z poliamidu 6	39
– Ocena jakościowa i ilościowa orientacji wewnętrznej tworzywa multifilamentów z poliamidu 6	43
5.7.2. Ocena struktury krystalicznej monofilamentów z poliamidu 6	47
5.7.3. Badanie zmian budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej multifilamentów z poliamidu 6 pod wpływem procesu przyspieszonego starzenia	50
5.8. Badanie zmian struktury parakrystalicznej tworzywa włókien w procesach stabilizacji termicznej na przykładzie włókien poliakrylonitrylowych	53

5.9. Badanie struktury krystalicznej tworzywa włóknin polilaktydowych wytwarzanych metodą spod filii przy różnicowaniu parametrów wytwórczych	63
5.10. Badanie zmian budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa modyfikowanych włóknin polipropylenowych wytwarzanych metodą spod filii pod wpływem procesu sztucznego starzenia	68
5.11. Badanie warstw powierzchniowych modyfikowanych włóknistych materiałów balistycznych w aspekcie użycia różnych związków organicznych	74
5.11.1. Badanie stopnia naniesienia związków krzemoorganicznych na materiały polimerowe	74
5.11.2. Badanie stopnia naniesienia związków fluoroorganicznych na materiały polimerowe	84
5.12. Badanie budowy powierzchniowej włókien poliestrowych modyfikowanych chemicznie i biochemicznie	87
5.13. Badanie efektów modyfikacji struktury włókien przez czynniki środowiskowe w aspekcie ich oddziaływań alergizujących	95
6. Podsumowanie	100
7. Literatura	102
Skróty użyte w tekście	113
Abstract	115
Charakterystyka zawodowa autora	116

Streszczenie

W pracy przedstawiono metodę spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni jako metodę badań – uniwersalną i szeroko stosowaną do analizy składu i budowy materiałów polimerowych naturalnych i syntetycznych, powszechnie wykorzystywanych do wytwarzania przedmiotów codziennego użytku, w tym we włókiennictwie.

Metoda spektroskopii z transformacją Fouriera (FTIR) stanowi podstawę badania budowy na poziomie molekularnym i nadmolekularnym różnorodnych obiektów z materiałów polimerowych, zarówno w objętości, jak i warstwach powierzchniowych. Stosując tę metodę możliwe jest opisanie również zmian w budowie polimerów na skutek działania czynników zewnętrznych, np. powodujących nieuniknione procesy starzenia czy w procesach modyfikacji materiałów zmieniających w sposób założony ich właściwości.

Scharakteryzowanie różnorodnych parametrów budowy materiałów polimerowych metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni stanowi dobrą bazę do określenia możliwości ich wykorzystania jako klasycznych i nowoczesnych włókienniczych materiałów polimerowych. Ocena wskaźników budowy tych materiałów pozwala w konsekwencji oceniać ich właściwości użytkowe.

Analiza budowy, na różnych jej poziomach, włókienniczych materiałów polimerowych metodą spektroskopii FTIR jest bardzo silnie zdeterminowana doborem preparatyki i metodyki pomiaru, co stanowi podstawową tezę niniejszej pracy.

W pracy opisano optymalizację wybranych metod badań spektroskopowych i sposobów postępowania dla trudnych preparatywnie obiektów, jakimi są wyroby włókiennicze. Przedstawione w pracy metody spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni są istotnym narzędziem do określania budowy nowych tworzyw nieopisanych we wcześniejszych opracowaniach.

Wyniki zawarte w niniejszym opracowaniu stanowią bazę wiedzy do wykorzystania w laboratoriach naukowych i działach kontroli jakości zakładów produkcyjnych, zajmujących się wytwarzaniem innowacyjnych wyrobów włókienniczych o nowych właściwościach użytkowych.

Praca wpisuje się w trendy badawcze poszukiwań nowych produktów oraz charakterystyki cech tych produktów, wykraczających poza ramy tradycyjnego włókiennictwa. Opracowanie ma charakter interdyscyplinarny ze względu na to, iż daje możliwość szerokiego wykorzystania uzyskanych wyników badań w obszarach różnych dziedzin nauki, m.in.: włókiennictwa, inżynierii materiałowej i towaroznawstwa.

1. Wstęp

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni jest metodą badawczą szeroko stosowaną do analizowania struktur molekularnej i nadmolekularnej obiektów z materiałów polimerowych takich jak włókna, żyłki (monofilamenty), folie czy kształtki.

Podczerwień (*IR – infrared*) obejmuje część widma promieniowania elektromagnetycznego w zakresie liczb falowych $12500 - 10 \text{ cm}^{-1}$ [1]. Podany obszar podzielić można na trzy umowne zakresy: podczerwień bliską *NIR (near infrared)*, środkową (właściwą) *MIR (mid infrared)* i daleką *FIR (far infrared)*. Środkowa część promieniowania podczerwonego jest najczęściej wykorzystywaną w celach analitycznych w zakresie wartości liczb falowych $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Obserwowanym efektem wzbudzenia są oscylacyjne drgania cząsteczek, powstające na skutek oddziaływania fotonów promieniowania podczerwonego z drgającym polem elektrycznym molekuł. Budowa cząsteczkowa i nadcząsteczkowa w objętości tworzywa polimerowego może być badana w oparciu o widmo absorpcyjne promieniowania IR otrzymane przy prześwietlaniu preparatu tzw. metodą transmisyjną. Można również badać budowę chemiczną i nadcząsteczkową warstw powierzchniowych materiałów polimerowych za pomocą metody odbiciowej.

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni jest jedną z metod stosowanych w analizach instrumentalnych budowy polimerów „włókienniczych” w celu:

- badania budowy cząsteczkowej i jej zmian pod wpływem czynników zewnętrznych,
 - jakościowej i ilościowej oceny struktury krystalicznej,
 - analizy orientacji w przypadku obiektów zorientowanych osiowo
- oraz
- selektywnej oceny struktury warstw powierzchniowych, jak również
 - efektów modyfikacji struktur materiałów polimerowych w objętości i na ich powierzchni.

Podstawowym efektem w badaniach eksperymentalnych są widma absorpcji promieniowania podczerwonego otrzymane dla odpowiednio przygotowanych próbek z rozproszoną substancją polimerową o niewielkim udziale wagowym (0,5-2%) w odpowiednim nośniku np. z KBr, czy NaCl (preparat tabletkowy), a w przypadku włókien czy monofilamentowych żyłek – również próbek w postaci preparatu nawojowego [2, 3]. Stosowane nośniki powinny być inertne w stosunku do promieniowania IR, tzn. mieć bardzo niską pochłaniałość własną w wykorzystywanym zakresie *MIR*.

Oddziaływanie promieniowania IR na preparat powoduje, że pochłaniana jest pewna dawka energii przez określone grupy chemiczne. W wyniku tego zjawiska zmienia się stan energetyczny cząsteczki chemicznej poprzez wzrost jej energii wewnętrznej [4]. Pochłaniane fotony z promieniowania prześwietlające-

go preparat są rejestrowane na spektrogramie w postaci charakterystycznych pasm w widmie transmisyjnym lub pasm absorpcyjnych w widmie absorpcyjnym.

Każda grupa chemiczna charakteryzuje się w stanie niewzbudzonym określonym stanem energii wewnętrznej, która jest wypadkową energii elektronów tej cząsteczki, energii drgań jąder atomów oraz energii jej drgań jako całości. Stan energetyczny cząsteczki jest określony kwantowym poziomem energii. Pochłonięciu ulegają tylko te fotony z promieniowania podczerwonego, dla których jest spełniony warunek:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie: ΔE – różnica energii między poziomami energetycznymi,

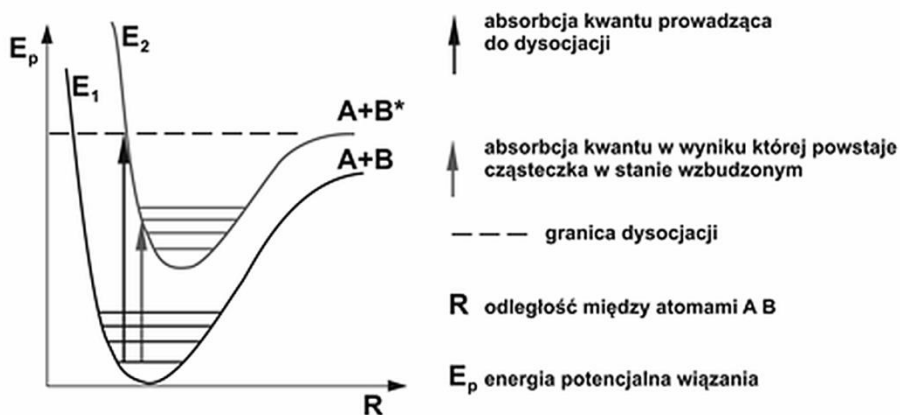
h – stała Plancka ($6,62491 \cdot 10^{-34}$ J·s),

ν – częstość drgań fali,

λ – długość fali,

c – prędkość światła (~ 300000 km/s).

Pochłonięte kwanty energii promieniowania IR nie powodują dysocjacji wiązań międzycząsteczkowych. Cząsteczka absorbująca foton przechodzi na wyższy poziom energetyczny – z reguły nietrwały. Efekt przejścia na wyższy poziom energetyczny pokazuje przykładowa krzywa Morse'a dla cząsteczki AB na rysunku 1 [4].



gdzie: E_p – energia potencjalna wiązania chemicznego, R – długość wiązania chemicznego

w grupie chemicznej AB, A+B – grupa chemiczna w stanie niewzbudzonym, A+B* – grupa chemiczna w stanie wzbudzonym.

Rys. 1. Efekty przejścia energetycznego w stan wzbudzony dla cząsteczki AB

Źródło: opracowanie własne.

Efekt pochłaniania kwantów energii o danej długości fali przez cząsteczkę chemiczną prześwietlającego promieniowania podczerwonego znajduje swoje odzwierciedlenie w widmie promieniowania IR danej substancji w postaci pochłaniania w zakresie pewnych (określonych dla tej substancji) długości fali. Na spektrogramie obserwujemy w tych miejscach powstające pasma absorpcyjne.

Ogólnie można powiedzieć, że ilość, rodzaj i lokalizacja pasm absorpcyjnych zależy przede wszystkim od budowy chemicznej danej cząsteczki chemicznej (polimeru), jako substancji pochłaniającej promieniowanie podczerwone [5].

2. Badania objętościowej budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimerowych materiałów włókienniczych

Spektroskopowa technika prześwietleniowa promieniowaniem IR ma charakter jakościowy i ilościowy, służy do badań zmian w ogólnej budowie materiałów polimerowych.

Analiza jakościowa widm absorpcyjnych umożliwia ocenę budowy i przebudowę grup chemicznych i makrocząsteczek w wyniku oddziaływania czynników zewnętrznych.

Ocena zmian ilości grup chemicznych w polimerach pochłaniających kwanty promieniowania podczerwonego opiera się na prawie Lamberta-Beera [1]:

$$D = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c_p \cdot d \quad (2)$$

gdzie: D – ekstynkcyjność pasma absorpcyjnego równa absorbancji A ,

I – promieniowanie padające na próbkę,

I_0 – promieniowanie po przejściu przez próbkę,

ε – współczynnik ekstynkcyjności właściwej (wielkość stała dla danego pasma),

c_p – stężenie grup pochłaniających polimeru w próbce,

d – grubość próbki.

Widmo absorpcyjne promieniowania przedstawia zmiany intensywności promieniowania lub wielkości do niej proporcjonalnej w funkcji długości fali λ lub innej wielkości związanej z λ . Pochłanianie porcji energii przez wiązania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, uzależnione od częstości drgań normalnych ugrupowania chemicznego, decyduje o położeniach i intensywności pasm absorpcyjnych w widmie. Dla jednej grupy obserwuje się w widmie kilka pasm absorpcyjnych. Korelację pomiędzy położeniem pasm w widmie (wartością

liczby falowej dla maksimum pasm) a rodzajem pochłaniającej grupy chemicznej najczęściej ustala się eksperymentalnie. Zależności położenia pasm absorpcyjnych grup pochłaniających dla polimeru jako tworzywa, np. włókien, zawarte są w tablicach korelacyjnych i na ich podstawie dokonuje się analizy jakościowej badanych związków chemicznych [2, 3].

W transmisyjnych badaniach spektroskopowych wykorzystuje się preparaty tabletkowe o udziale masowym badanego tworzywa polimerowego ok. 1%. Preparaty otrzymuje się ze sproszkowanego materiału, rozproszonego za pomocą homogenizatora w wysuszonym bromku potasu. Dla uniknięcia wpływu anizotropii kształtu rozdrobnionych cząstek na wyniki eksperymentu zalecane są ich wielkości o długości równej grubości. Tabletki formuje się za pomocą prasy hydraulicznej. W trakcie przygotowania preparatów tabletkowych istotne są warunki ich przygotowania, tj.:

- czas homogenizacji – 2 minuty,
- czas prasowania pod ciśnieniem – 10 minut,
- ciśnienie formowania na tłoku – 10 MPa.

Ogólne parametry aparaturowe wykonywania pomiarów techniką transmisyjną to:

- zakres stosowanego w badaniach promieniowania IR np. dla włókien wełny, jedwabiu naturalnego i włókien poliamidowych $2000-600\text{ cm}^{-1}$, a dla włókien poliakrylonitrylowych $2500-600\text{ cm}^{-1}$,
- minimalna rozdzielczość rejestrowania liczby falowej promieniowania przez detektor co najmniej 4 cm^{-1} ,
- wykonuje się co najmniej 32 skanowania każdej z próbek przez wiązkę promieniowania.

Dla otrzymanych preparatów badanych włókien wykreśla się widma absorpcyjne IR w układzie absorpcji promieniowania $A = f(1/\lambda)$ lub jego transmisji $T = f(1/\lambda)$.

Przykładową zależność położenia pasma od rodzaju pochłaniającej grupy chemicznej w celach identyfikacyjnych dla włókien PAN przedstawiono w tabeli 1, a na rysunku 2 zilustrowano spektrogramem włókien poliakrylonitrylowych.

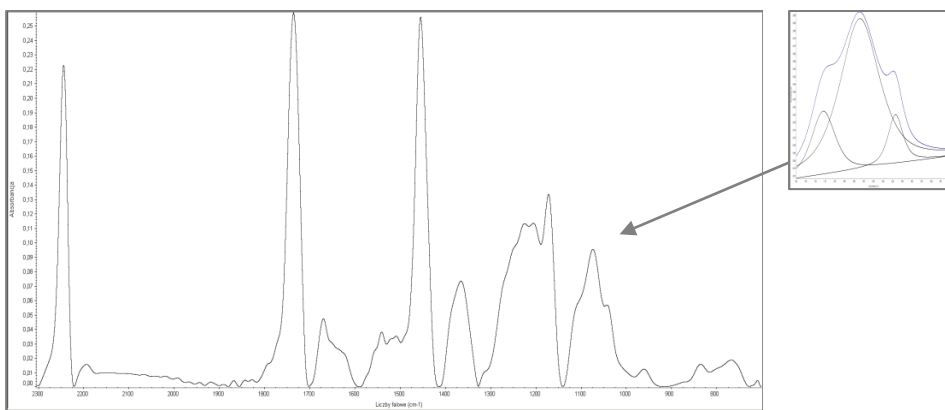
Tabela 1. Pasma absorpcyjne IR dla włókien poliakrylonitrylowych wg Raua i Urbańczyka [3, 4]

Liczba falowa pasma, cm^{-1}	Grupa pochłaniająca i typ drgań
2950	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2930	$\nu(\text{CH})$
2870	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2237	$\nu(\text{CN})$

Liczba falowa pasma, cm^{-1}	Grupa pochłaniająca i typ drgań
1447	$\delta (\text{CH}_2)$
1362	$\delta (\text{CH})$
1335	$\gamma_w (\text{CH}_2) + \nu_a (\text{CC})$
1310	$\gamma_w (\text{CH}_2) - \delta (\text{CH})$
1247	$\gamma_w (\text{CH}) + \gamma_w (\text{CH}_2) - \nu_a (\text{C-C})$
1115	$\nu_s (\text{C-C}) - \delta (\text{CH})$
1073	$\nu_s (\text{C-C}), \gamma_r (\text{CH}_2) - \delta (\text{C-C-CN})$
865	$\gamma_r (\text{CH}_2)$
778	$\nu (\text{C-CN}) + \gamma_t (\text{CH}_2), \nu (\text{C-CN}) - \gamma_r (\text{CH}_2)$
570	$\delta (\text{C-C-CN}) - \delta (\text{C-C-N})$
537	$\delta (\text{C-C-CN}) - \delta (\text{C-C-N})$

Oznaczenia zastosowane w tabeli:

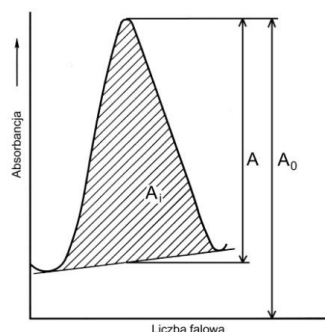
ν – drgania walencyjne; ν_a – asymetryczne drgania walencyjne;
 ν_s – symetryczne drgania walencyjne; δ – drgania deformacyjne;
 $\delta (\text{CH}_2)$ – drgania nożycowe (*scissor vibration*) grupy CH_2 ;
 γ_w – drgania wahadłowe (*wagging vibration*);
 γ_r – drgania kołyszące (*rocking vibration*);
 γ_t – drgania skręcające (*twisting vibration*).



Rys. 2. Widmo absorpcyjne IR tworzywa włókna poliakrylonitrylowego PAN „Nitron półmat” [5]

Źródło: opracowanie własne.

Widma otrzymane w układzie $A = f(1/\lambda)$ stanowią podstawę do wyznaczenia absorpcji A . Wartości absorpcji wybranych pasm w pasmach złożonych, powinny być oceniane po ich rozkładzie na pasma składowe (rys. 3). Dopiero te intensywności pasm przyjmuje się do ostatecznej oceny zmian w budowie cząsteczkowej badanych polimerów.



Rys. 3. Sposób określania absorpcji A lub absorpcji całkowitej A_i [5]

Źródło: opracowanie własne.

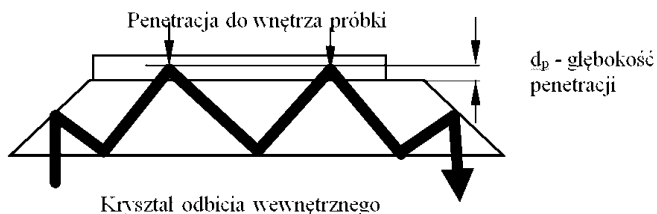
3. Badania struktury w warstwie powierzchniowej polimerowych materiałów włókienniczych

Jedną z metod spektrofotometrycznych promieniowania IR, które znalazły zastosowanie w badaniach warstw powierzchniowych materiałów polimerowych jest metoda odbiciowa ATR (ang. *Attenuated Total Reflection*) [1]. W metodzie spektroskopii ATR-FTIR promieniowanie podczerwone przechodzi przez kryształ o wysokim wskaźniku refrakcji, który pozwala promieniowaniu odbić się wielokrotnie na granicy faz kryształ-próbka i penetrować warstwę powierzchniową badanej próbki (rys. 4). Warunkiem poprawnego przeprowadzenia pomiaru jest bezpośredni kontakt badanej próbki z powierzchnią kryształu.

Aby uzyskać wewnętrzne odbicie, kąt padania promieniowania musi przewyższać tzw. „krytyczny” kąt θ_c . Kąt ten jest funkcją współczynników załamania wiązki promieni zarówno w próbce, jak i w kryształ, wzór 1:

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2 / n_1) \quad (3)$$

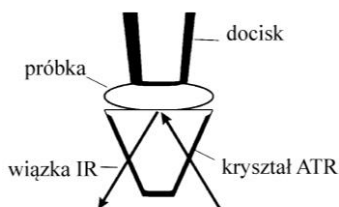
gdzie: n_2 – jest współczynnikiem załamania wiązki promieni dla próbki,
 n_1 – jest współczynnikiem załamania wiązki promieni dla kryształu.



Rys. 4. Schemat drogi promieni w kryształcie przy wielokrotnym odbiciu od próbki (ATR) [2]

Źródło: opracowanie własne.

Przystawki wieloodbiciowe ATR stosuje się dla materiałów polimerowych o słabym odbiciu lub do oznaczeń zawartych w nich substancji o małym stężeniu. Obecnie coraz większą popularnością cieszą się przystawki jednoodbiciowe iTR (rys. 5).



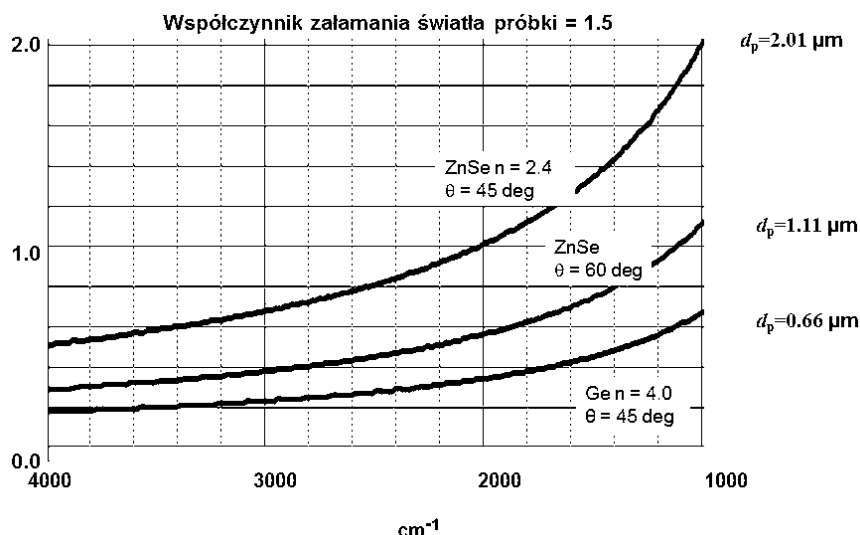
Rys. 5. Schemat drogi promieni w kryształcie przy jednokrotnym odbiciu od próbki dla przystawki ATR-iTR [2]

Źródło: za Thermo Scientific – broszura firmy.

Wnikanie d_p promieniowania podczerwonego do wnętrza próbki jest określone na głębokość do $2\text{ }\mu\text{m}$ dla kryształu diamentowego o współczynniku załamania światła $n_1 = 2,4$ przy kącie $\theta = 45^\circ$ i przy wartości liczby falowej 1000 cm^{-1} [3]. Penetracja próbki d_p promieniowaniem podczerwonym jest określona wzorem:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2]^{1/2}} \quad (4)$$

gdzie: λ – długość fali promieniowania podczerwonego.



Rys. 6. Głębokość d_p penetracji próbki w zależności od zastosowanego kryształu

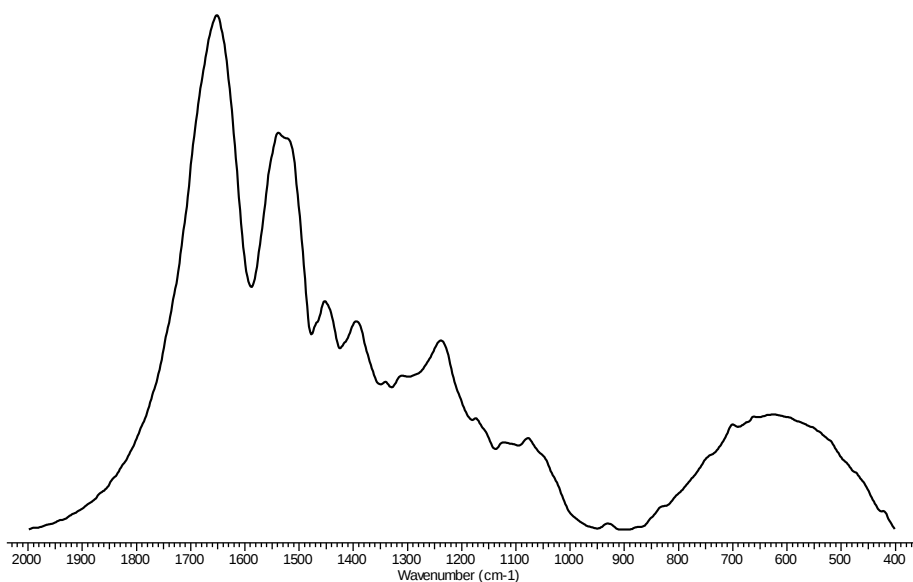
Źródło: za Thermo Scientific – broszura firmy.

Pomiary przeprowadza się przy użyciu spektrofotometru FTIR wyposażonego w przystawkę odbiciową ATR.

Ogólne parametry aparaturowe wykonywania pomiarów najczęściej stosowane w tej technice to:

- zakres stosowanego w badaniach promieniowania IR wynosi dla włókien wełny, jedwabiu naturalnego i poliamidowych 2000-600 cm^{-1} , a dla włókien poliakrylonitrylowych 2500-600 cm^{-1} ,
- rozdzielczość liczby falowej promieniowania rejestrowana przez detektor wynosi minimum 4 cm^{-1} ,
- z reguły wykonuje się najmniej 32 skanowania każdej z próbek przez wiązkę promieniowania IR w celu otrzymania widm absorpcyjnych.

Dla badanych materiałów otrzymuje się widma absorpcyjne IR w układzie $A = f(1/\lambda)$ lub $T = f(1/\lambda)$ stanowiące podstawę oceny zmian budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej w warstwie powierzchniowej. Przykładowe widmo przedstawiono na rys. 7. Pasma absorpcyjne koryguje się ze względu na głębokość wnikania promieniowania IR do wnętrza próbki względem wybranego pasma, a następnie wyznacza się ich absorbancję.



Rys. 7. Widmo absorpcyjne ATR-FTIR tworzywa włókna wełny

Źródło: opracowanie własne.

Przykładową zależność położenia pasm od rodzaju pochłaniających grup chemicznych dla włókien wełny przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zależność położenia pasma absorpcyjnego promieniowania IR od rodzaju grupy pochłaniającej dla włókna wełnianego wg Raua i Urbańczyka [4,5]

Liczba falowa pasma, cm ⁻¹	Grupa pochłaniająca i typ drgań
1658	-CO
1539	Amid II, -CN
1455	reszty imino-kwasowe, -CH
1393	COO ⁻
1233	CNH
1074	CC, CN ₃
932	CH ₃ , CONH

4. Badanie struktury nadcząsteczkowej polimerowych materiałów włókienniczych

4.1. Ocena stopnia krystaliczności tworzywa materiałów polimerowych

Krystaliczność materiałów polimerowych, w tym włókien, żyłek monofilamentowych czy folii może być badana w oparciu o widmo absorpcyjne promieniowania IR otrzymane przy prześwietlaniu preparatu tabletkowego lub nawojowego [1].

Zauważono, że niektóre pasma absorpcyjne wykazują zależność także od budowy fizycznej substancji pochłaniającej (np. krystaliczności). Wynika to z faktu, że ze zmianą stanu fizycznego polimeru tworzącego badaną próbę (np. włókno) ulega zmianie wzajemne indukcyjne oddziaływanie sąsiadujących grup chemicznych w makrocząsteczce polimeru, fragmentów makrocząsteczek, a nawet całych makrocząsteczek. Sprawia to, że przy tej samej budowie chemicznej polimeru, a dla różnej zawartości fazy krystalicznej otrzymuje się widma, które w zakresie określonych pasm ujawniają charakterystyczne różnice.

W widmie promieniowania IR próbki możemy wyróżnić pasma absorpcyjne odpowiadające stanom agregacji makrocząsteczek polimeru we włóknie, tj. pasma „krystaliczne” pasma „amorficzne” oraz pasma „standardu wewnętrznego” (niezależne od stanu agregacji makrocząsteczek). Intensywność pasma „krystalicznego” będzie rosła ze wzrostem udziału obszarów krystalicznych w polimerze, a intensywność pasma „amorficznego” będzie malała [1].

Metody opisane w dalszej części opracowania powstawały w czasach aplikacji klasycznej spektroskopii absorpcyjnej, co prowadziło do niezbyt dokładnego odwzorowania pasm. Brak komputerów do celów obliczeniowych komplikował dodatkowo problem oznaczania krystaliczności, prowadząc do przybliżonych wyników. Obecnie stosowane nowoczesne spektrofotometry typu FTIR pozwalają na dokładne i powtarzalne pomiary absorbancji dla grup chemicznych i obliczanie na tej podstawie parametrów strukturalnych materiałów polimerowych.

4.1.1. Metoda bezpośrednia oceny stopnia krystaliczności

Intensywność pasm absorpcyjnych z widma promieniowania IR danego polimeru można wyznaczyć ze wzoru (2) (rozdział 2).

Określając ekstynkcje pasm związanych ze stanem fizycznym polimeru możemy ten wzór zapisać:

- dla pasma „krystalicznego” w postaci:

$$D_{kr} = \log\left(\frac{I_{0kr}}{I_{kr}}\right) = \varepsilon_{kr} \cdot c_p \cdot d \cdot x_{IR} \quad (5)$$

– dla pasma „amorficznego”:

$$D_{am} = \log\left(\frac{I_{0am}}{I_{am}}\right) = \varepsilon_{am} \cdot c_p \cdot d \cdot (1 - x_{IR}) \quad (6)$$

– dla pasma „standardu wewnętrznego”:

$$D_{st} = \log\left(\frac{I_{0st}}{I_{st}}\right) = \varepsilon_{st} \cdot c_p \cdot d \quad (7)$$

gdzie: D_{kr} , D_{am} , D_{st} – ekstynkcja pasm odpowiednio: „krystalicznego”, „amorficznego” i „standardu wewnętrznego” równa liczbowo ich absorpcji A_{kr} , A_{am} i A_{st} ,

I_{0kr} , I_{0am} , I_{0st} – promieniowanie padające na próbkę określane dla pasm odpowiednio: „krystalicznego”, „amorficznego” i „standardu wewnętrznego”,

I_{kr} , I_{am} , I_{st} – promieniowanie zarejestrowane po przejściu przez próbkę dla pasm odpowiednio: „krystalicznego”, „amorficznego” i „standardu wewnętrznego”,

ε_{kr} , ε_{am} , ε_{st} – współczynniki ekstynkcji właściwej (wielkość stała dla danego pasma) odpowiednio dla pasm: „krystalicznego”, „amorficznego” i „standardu wewnętrznego”,

c_p – stężenie grup pochłaniających polimeru w próbce,
 d – grubość próbki.

Korzystając z wyżej wymienionych wzorów oraz mając dane wielkości I_0 i I wyznaczone ze spektrogramu badanego polimeru dla wybranych pasm można wyznaczyć wskaźnik krystaliczności x_{IR} w następujący sposób:

– dzieląc stronami równania (5) i (7) oraz (6) i (7) otrzymuje się następujące zależności absorpcji względnej:

$$\frac{D_{kr}}{D_{st}} = \frac{\varepsilon_{kr}}{\varepsilon_{st}} \cdot x_{IR} \quad (8) \quad \text{oraz} \quad \frac{D_{kr}}{D_{st}} = \frac{\varepsilon_{kr}}{\varepsilon_{st}} \cdot (1 - x_{IR}) \quad (9)$$

- wyznaczając wielkości x_{IR} z równania (6) oraz $1-x_{IR}$ z równania (7) i dodając je stronami otrzymuje się:

$$1 = \frac{D_{kr}}{D_{st}} \cdot \frac{\varepsilon_{st}}{\varepsilon_{kr}} + \frac{D_{am}}{D_{st}} \cdot \frac{\varepsilon_{am}}{\varepsilon_{st}} \quad (10)$$

- oznaczając wielkości w równaniu (10) jako:

$$\frac{\varepsilon_{kr}}{\varepsilon_{st}} = \mathcal{E}'_{kr} \quad (11) \quad \text{ i } \quad \frac{\varepsilon_{am}}{\varepsilon_{st}} = \mathcal{E}'_{am} \quad (12)$$

otrzymuje się:

$$1 = \frac{D_{kr}}{D_{st}} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}'_{kr}} + \frac{D_{am}}{D_{st}} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}'_{am}} \quad (13)$$

Dla danych dwóch polimerów o różnym udziale tworzywa krystalicznego x_{IR1} i x_{IR2} otrzymuje się układ równań obliczając wielkości ε'_{kr} i ε'_{am} . Powracając do równań (5) i (6) oblicza się żądany wskaźnik x_{IR} . Wielkości I_0 i I służące do określenia ekstynkcji pasma krystalicznego D_{kr} lub amorficznego D_{am} wyznacza się ze spektrogramu, posilując się tablicami korelacyjnymi dla danego polimeru. Tablice te przypisują pasmom absorpcyjnym związek z uporządkowaniem jego tworzywa dla określonych grup chemicznych wchodzących w jego skład. Przykładowe tablice korelacyjne pasm absorpcyjnych z uporządkowaniem grup chemicznych pokazano w tabeli 8 w rozdziale 5.7.

4.1.2. Metoda pośrednia oceny stopnia krystaliczności

Metoda bezpośrednia, opisana wcześniej, pozwala ocenić udział jednego rodzaju fazy krystalicznej w tworzywie polimeru w oparciu o jedno pasmo „krystaliczne” i jedno „standardu wewnętrznego”. W materiałach polimerowych występuje zjawisko polimorfizmu tzn. często występują co najmniej dwie fazy krystaliczne różniące się między sobą jakością uporządkowania makrocząstek w ich tworzywie [2]. Zastosowanie metody bezpośredniej wydaje się w tym przypadku nieco skomplikowane i stwarza możliwości popełnienia błędów metodycznych przy ocenie wskaźnika krystaliczności x_{IR} .

Dla układów semikrystalicznych tworzywa polimeru pewniejszą metodą wyznaczania wskaźnika krystaliczności jest metoda pośrednia. W metodzie tej wskaźniki uporządkowania tworzywa danego polimeru są korelowane inną metodą np. rentgenowską. Metoda pośrednia wymaga określonego sposobu postępowania opisanego poniżej.

Według Dechanta [3] ogólny udział fazy krystalicznej w polimerze o dwóch rodzajach jej uporządkowania x_1 i x_2 jest addytywny i można określić jego udział wzorem:

$$C = C_1 + C_2 \quad (14)$$

gdzie: C , C_1 , C_2 – odpowiednio udziały: ogólny, fazy krystalicznej, odmiany pierwszej i odmiany drugiej.

Przyjmując proporcjonalne relacje i addytywność faz krystalicznych w powyższym wzorze można zapisać związki między ekstynkcją D_{kr1} i D_{kr2} wybranych pasm obydwu odmian krystalicznych i pasmem standardu wewnętrznego D_{st} w postaci:

$$C_1 = a_1 \frac{D_{kr1}}{D_{st}} + b_1 \quad (15) \quad \text{ i } \quad C_2 = a_2 \frac{D_{kr2}}{D_{st}} + b_2 \quad (16)$$

Wielkości D_{kr1} i D_{kr2} oraz D_{st} zostały wyznaczone z otrzymanych spektrogramów promieniowania IR próbek polimerów.

$$D_{kr1} = \log\left(\frac{I_{0kr1}}{I_{kr1}}\right) \quad (17) \quad \text{ i } \quad D_{kr2} = \log\left(\frac{I_{0kr2}}{I_{kr2}}\right) \quad (18)$$

$$\text{oraz } D_{st} = \log\left(\frac{I_{0st}}{I_{st}}\right) \quad (19)$$

Powyższe wielkości są prawdziwe w przypadku pomiaru izotropowych sproszkowanych i homogenizowanych preparatów polimerowych np. tabletkowych.

Dla preparatów anizotropowych np. włókien czy folii zorientowanych i prześwietlanych promieniowaniem podczerwonym konieczne jest stosowanie spolaryzowanego promieniowania IR dla dwóch płaszczyzn polaryzacji równoległej i prostopadłej w stosunku do osi anizotropowej próbki polimeru. Ilość pomiarów podwaja się dla każdej próbki. Należy wyznaczyć ze spektrogramu wielkości dla kierunku polaryzacji równoległej pasm krystalicznych $D_{\parallel kr1}$, $D_{\parallel kr2}$ i prostopadłej $D_{\perp kr1}$, $D_{\perp kr2}$ oraz pasma standardu wewnętrznego $D_{\parallel st}$, $D_{\perp st}$.

Tak wyznaczone wielkości należy skorygować, uniezależniając od anizotropii wynikającej z orientacji elementów struktury nadcząsteczkowej tworzywa prześwietlanego obiektu, przeliczając według wzoru dla każdej odmiany krystalograficznej tworzywa polimeru:

$$D_{izokr} = \frac{D_{||kr} + 2 \cdot D_{\perp kr}}{3} \quad (20)$$

Obliczone wielkości absorpcji skorygowanej D_{izokr} dla obydwu odmian uporządkowania tworzywa i D_{st} można użyć we wzorach (17), (18) i (19).

Za pomocą metody np. rentgenowskiej można wyznaczyć bezwzględne udziały odmian krystalograficznych, które posłużą do wyznaczenia współczynników a_1 , b_1 , a_2 i b_2 w zależnościach (15) i (16). Następnie np. metodą najmniejszych kwadratów wyznacza się ich wartości dla n próbek polimerów według wzorów:

– dla pierwszej odmiany krystalograficznej:

$$a_1 = \frac{n \cdot (\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2} \quad (21) \quad \text{ i } \quad b_1 = \frac{[(\Sigma(x^2)) \cdot \Sigma(y) - (\Sigma x)(\Sigma x \cdot y)]}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2} \quad (22)$$

przy czym wielkość x jest wyrażona jako:

$$x = \frac{D_{kr1}}{D_{st}} \quad (23)$$

a y jest udziałem pierwszej odmiany krystalograficznej, wyznaczonym metodą rentgenowską – parametrem równania (22),

– dla drugiej odmiany krystalograficznej stosuje się analogiczne wzory dla wyznaczenia współczynników a_2 i b_2 ,

przy czym wielkość x jest wyrażona:

$$x = \frac{D_{kr2}}{D_{st}} \quad (24)$$

Znając odpowiednie współczynniki liczbowe w równaniach (15) i (16) i obliczając ekstynkcje pasm D_{0kr1} , D_{kr1} , D_{0kr2} , D_{kr2} na podstawie odpowiednich wartości natężeń pasm I_{0st} , I_{st} , I_{0kr1} , I_{kr1} , I_{0kr2} , I_{kr2} oraz I_{0st} , I_{st} można obliczyć udział obydwu uporządkowanych odmian C_1 , C_2 , tworzywa polimeru, a w konsekwencji ogólny udział tworzywa krystalicznego C w próbce polimerowej.

4.2. Ocena orientacji wewnętrznej tworzywa materiałów polimerowych

Ocena orientacji wewnętrznej metodą spektroskopii absorpcyjnej polega na analizie widm absorpcyjnych wiązki liniowo spolaryzowanego promieniowania podczerwonego, powstających przy przenikaniu promieniowania przez preparat włóknisty w kierunku osi geometrycznej włókna oraz do niej prostopadłym.

Ilościową ocenę uporządkowania (orientacji) identycznych grup (cząsteczek) pochłaniających w zbiorze stanowią wartości liczbowe ilorazu dichroicznego R_d i współczynnika dichroizmu μ_D :

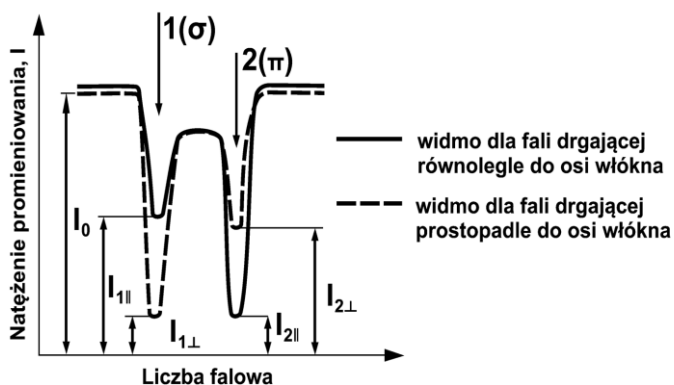
$$R_d = D_{\parallel} / D_{\perp} \quad (25) \quad \text{ i } \quad \mu_D = D_{\parallel} - D_{\perp} \quad (26)$$

gdzie: odpowiednio $D_{\parallel}$ i $D_{\perp}$ ekstynkcja pasma absorpcyjnego równa absorbancji A tego pasma dla fali spolaryzowanej drgającej równolegle i prostopadle do osi włókna.

Wartości kierunkowych ekstynkcji $D_{\parallel}$ i $D_{\perp}$ uzyskuje się rozważając to samo pasmo absorpcyjne na dwóch spektrogramach: dla promieniowania IR spolaryzowanego równolegle i prostopadle do osi włókna.

W przypadku ilorazu dichroicznego R_d im jego wartość bardziej różni się od 1 tym doskonalsze jest uporządkowanie grup pochłaniających. W odniesieniu do współczynnika dichroizmu wzrost orientacji odzwierciedla się w zwiększeniu bezwzględnej wartości μ_D . Wartości liczbowe ilorazu dichroicznego i współczynnika dichroizmu zależą od rodzaju dichroizmu rozpatrywanego pasma absorpcyjnego. Mogą występować dwa rodzaje dichroizmu: σ i π . Dla dichroizmu σ : $0 < R < 1$ i $\mu_D < 0$, a dla dichroizmu π : $1 < R < \infty$ i $\mu_D > 0$.

Na rys. 8 przedstawiono schemat spektrogramu zawierającego opisane rodzaje pasm dichroicznych [1].



Rys. 8. Schematyczny obraz pasm dichroicznych typu σ i π dla kierunków równoległego i prostopadłego polaryzacji promieniowania podczerwonego [1]

Do oceny orientacji wewnętrznej wykorzystuje się technikę preparatów nawojowych. Przy badaniu preparat ma postać mono-włóknistej warstewki z ułożonych ściśle i równolegle włókien, uchwyconej w ramki zaciskowe [1].

W celu określenia orientacji wewnętrznej pochłaniających kwanty promieniowania IR grup chemicznych, wykonuje się dwukrotny pomiar w wiązce IR liniowo spolaryzowanej, dla warunków jak poprzednio, dla kierunku drgania fali równoległego do osi włókien w nawoju, ponownie – dla kierunku prostopadłego. Otrzymuje się po dwa widma absorpcyjne IR w układach $A = f(1/\lambda)$ dla dwóch kierunków polaryzacji dla każdego wariantu badanych włókien czy folii. Wartość funkcji orientacji f_{0IR} , będąca porównaniem do wartości dla włókien o orientacji idealnej (elementy budowy równoległe do osi wzdłużnej tworzywa polimeru) można wyznaczyć ze wzoru:

$$f_{0IR} = \frac{\frac{R_d + 1}{R_d + 2}}{\frac{R_0 + 1}{R_0 + 2}} \quad (27)$$

gdzie: R – iloraz dichroiczny, wyznaczany jako stosunek absorpcji rozpatrywanej grupy dla promieniowania IR o fali drgającej równoległe i prostopadle do osi geometrycznej włókna, a R_0 – iloraz dichroiczny wyznaczony dla włókna idealnego [4].

5. Praktyczne wykorzystanie metod spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni do badania budowy polimerowych materiałów włókienniczych

W tym rozdziale podano przykłady zastosowania spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni do badań budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókienniczych materiałów polimerowych, które autor wykonał w dotychczasowej działalności naukowej.

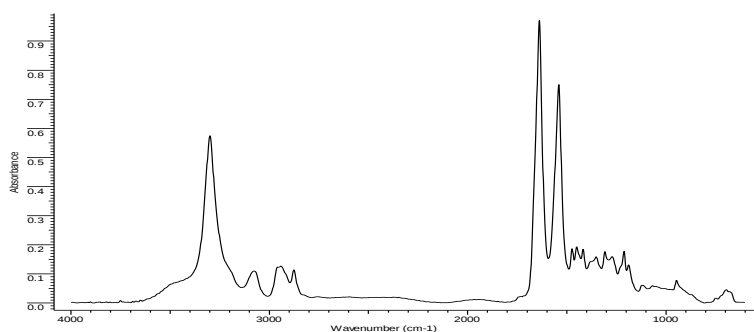
5.1. Biblioteki widm

Podstawowe źródło do wnioskowania odnośnie budowy chemicznej określonych obiektów stanowią ich widma absorpcyjne promieniowania podczerwonego zebrane w postaci bibliotek widm.

Biblioteki widm absorpcyjnych FTIR służą między innymi do identyfikacji polimerów włóknotwórczych [1,2] zgodnie z zaleceniami normalizacyjnymi w postępowaniu identyfikacyjnym według American Association of Textile Chemist and Colorist (AATCC) [3,4]. Autor niniejszego opracowania stworzył bibliotekę¹ widm najczęściej spotykanych włókien naturalnych i chemicznych z użyciem programu ACD Labs. Wynika to z faktu, że współcześnie dostępne są komercyjne biblioteki widm polimerów o charakterze ogólnym, jednak ich adekwatność do postawionych zadań jest najczęściej niedostateczna. Identyfikacja niejednorodnych tworzywowo polimerów może sprawiać trudności ze względu na konieczność posiadania bibliotek widm kopolimerów lub ich mieszanin w określonych proporcjach. Dobrym przykładem jest nazewnictwo polimerów włóknotwórczych. Włókna wytworzone z określonego polimeru o zawartości 80-85% w ich tworzywie, przyjmują od niego nazwę. Wobec tego skutecznym rozwiązaniem dla badania materiałów polimerowych w określonym zakresie jest tworzenie własnych bibliotek lub przystosowywanie już istniejących do określonego celu. Poniżej na rysunku 9 podano przykłady widm absorpcyjnych dla najczęściej spotykanych włókien poliamidowych i poliamidowych [5].

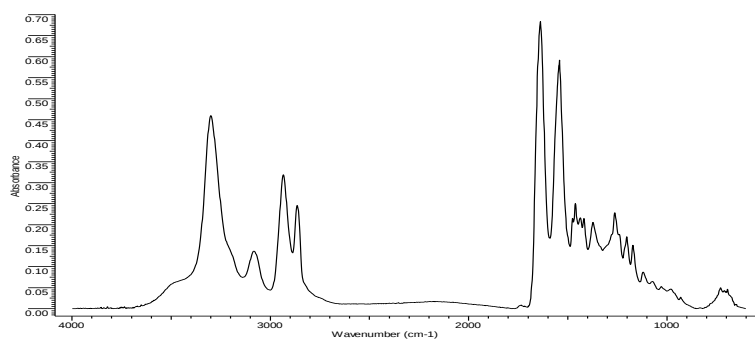
Tworzywem tych włókien są poliamidy alifatyczne lub aromatyczne. Rozróżnienie rodzaju poliamidu polega na wyznaczeniu wartości proporcji absorbancji pików grup pochłaniających $-NH$ i $-CH_2$ przy liczbach falowych $\tilde{\nu} = 3290$ i $\tilde{\nu} = 2936 \text{ cm}^{-1}$ obecnych w tworzywie włókien. Wzmiankowane wartości proporcji będą tym wyższe, im udział grup $-CH_2$ w łańcuchu makrocząsteczki poliamidu będzie mniejszy. Tworząc własne biblioteki takich włókien, możemy bez popełniania grubego błędu zidentyfikować tworzywo włókien.

PA4

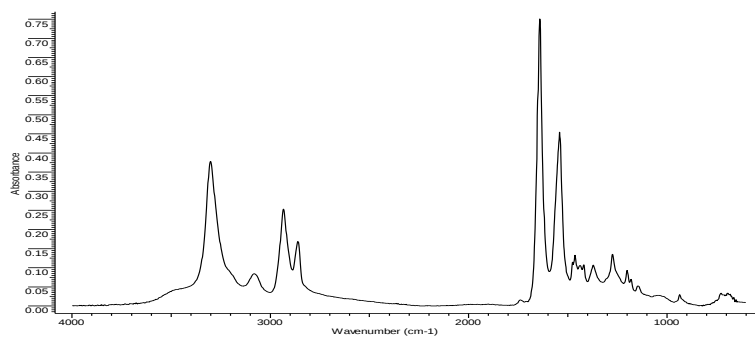


¹ Biblioteka jest dostępna w postaci plików danych zapisanych w międzynarodowym standardzie JCAMP-DX na płycie CD w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej.

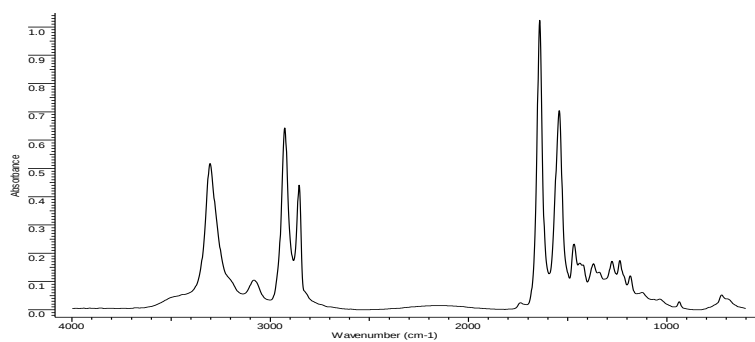
PA6



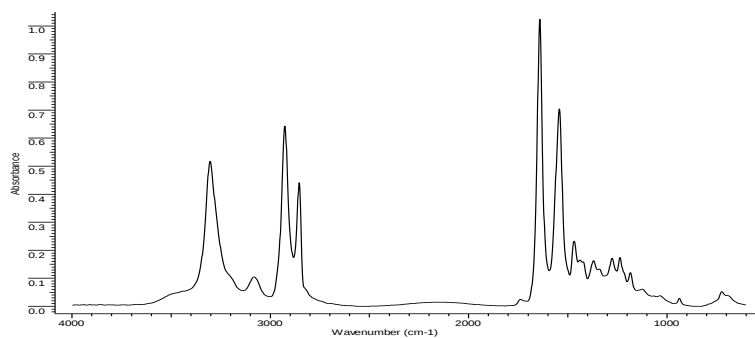
PA6.6



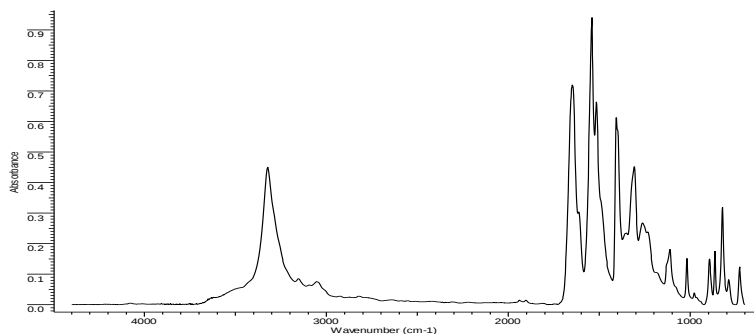
PA6.12



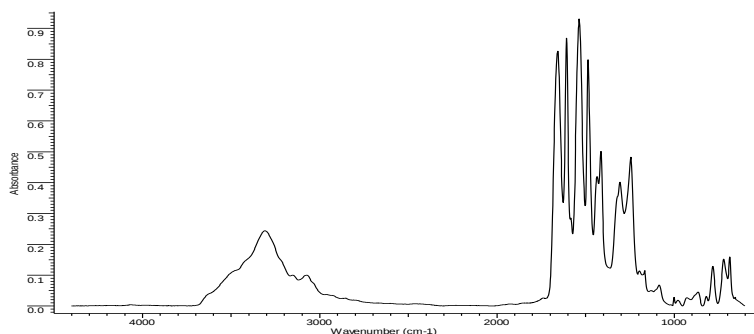
PA12



Poliaramidowe
typu Kevlar



Poliaramidowe
typu Nomex



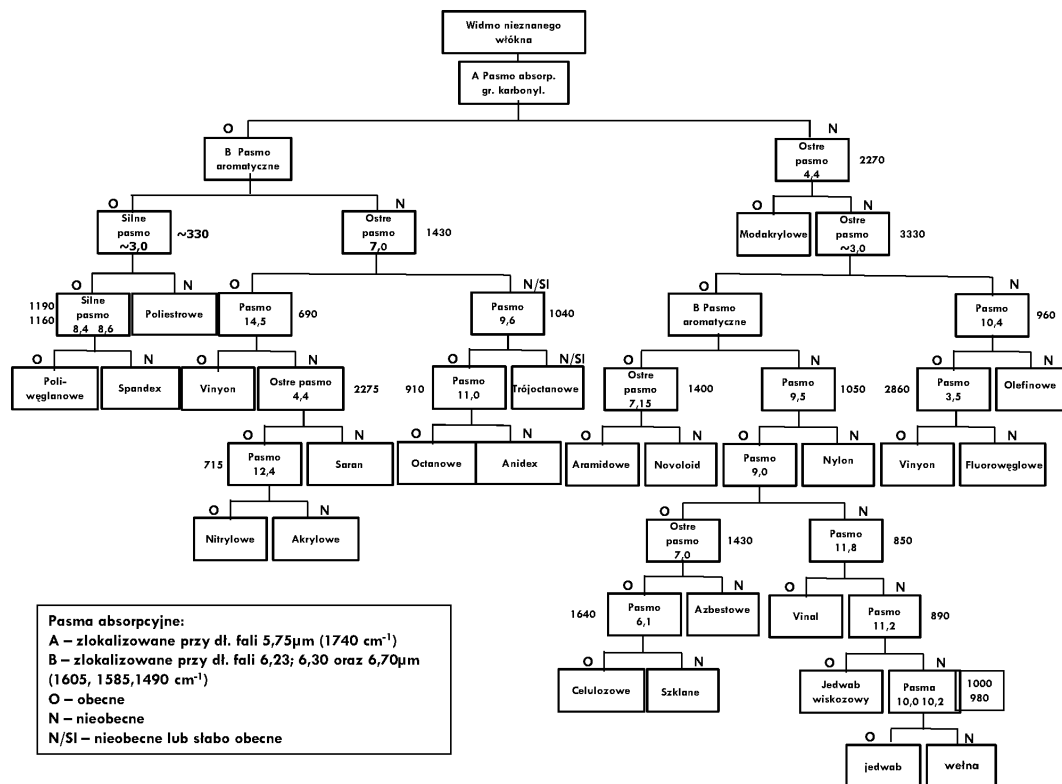
Rys. 9. Spektrogramy absorpcyjne promieniowania IR różnych włókien z poliamidów alifatycznych i aromatycznych

Źródło: opracowanie własne.

Doświadczenia przy tworzeniu wyżej wymienionej biblioteki widm IR posłużyły do opracowania kolejnej bazy danych stworzonej z widm surowców i produktów używanych w firmie². Biblioteka widm, współpracując z oprogramowaniem producentów spektrofotometrów FTIR, takich jak Thermo Scientific czy Perkin Elmer, jest wykorzystywana do oceny jakości używanych surowców i produktów w tej firmie.

Do oceny rodzaju tworzywa włókien lub nazwy włókna można skorzystać ze schematów identyfikacyjnych, opartych na istnieniu lub braku charakterystycznych pasm absorpcyjnych w widmie IR badanego polimeru włóknotwórczego. Przy czym schemat wskazuje na dominujący ilościowo składnik polimerowy. Przykład takiego postępowania identyfikacyjnego pokazano na rysunku 10.

² Nazwa firmy będzie udostępniona indywidualnie za jej zgodą.



Rys . 10. Schemat postępowania identyfikacyjnego tworzywa włókien na podstawie spektrogramów absorpcyjnych promieniowania podczerwonego [2]

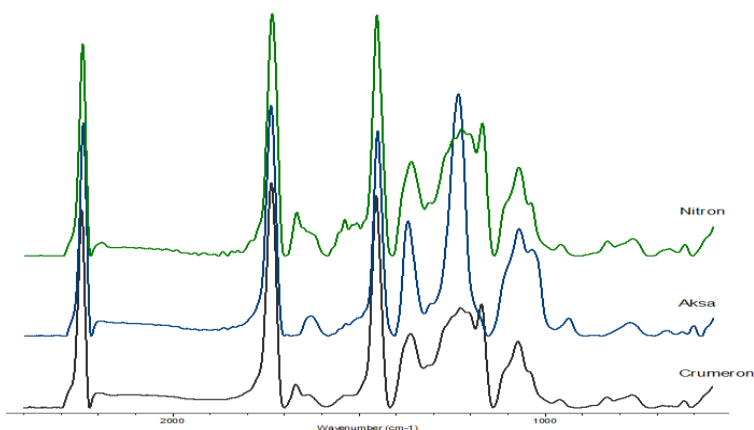
5.2. Badanie budowy cząsteczkowej włókien poliakrylonitrylowych (PAN)

Analiza budowy chemicznej została oparta na podstawie włókien PAN formowanych z kopolimerów akrylonitrylu zawierających różne ich udziały i rodzaje komonomerów. Poniżej w tabeli 3 zostały wymienione badane handlowe włókna poliakrylonitrylowe wytwarzane różnymi metodami i istotnie różniące się składem chemicznym tworzywa, co znajduje odzwierciedlenie w ich spektrogramach absorpcyjnych (rys. 11).

Według ogólnie uznawanej na świecie definicji włókna poliakrylonitrylowe są wytwarzane z kopolimerów zawierających co najmniej 85% (wagowo) merów akrylonitrylowych [1]. Poza tym w skład tych włókien mogą wchodzić inne komonomery poprawiające właściwości włókien, np. właściwości sorpcyjne, zdolność do wybarbiania czy właściwości mechaniczne.

Tabela 3. Charakterystyka budowy przykładowych handlowych włókien poliakrylonitrylowych

Nazwa handlowa włókna / Kraj	Crumeron / Węgry	Aksa / Turcja	Nitron / Białoruś
Producent	Zoltek	Aksa	Polymir
Skład chemiczny tworzywa włókna	akrylonitryl ~91% akrylan metylu ~8% alilosulfonian sodu ~1%	akrylonitryl ~95% octan winylu ~5%	akrylonitryl ~92% akrylan metylu ~6,3% kwas itakonowy ~1,7%
Rozpuszczalnik stosowany podczas formowania	dimetyloformamid (DMF)	dimetyloacetamid (DMA)	tiocyjanian sodu (NaCNS)



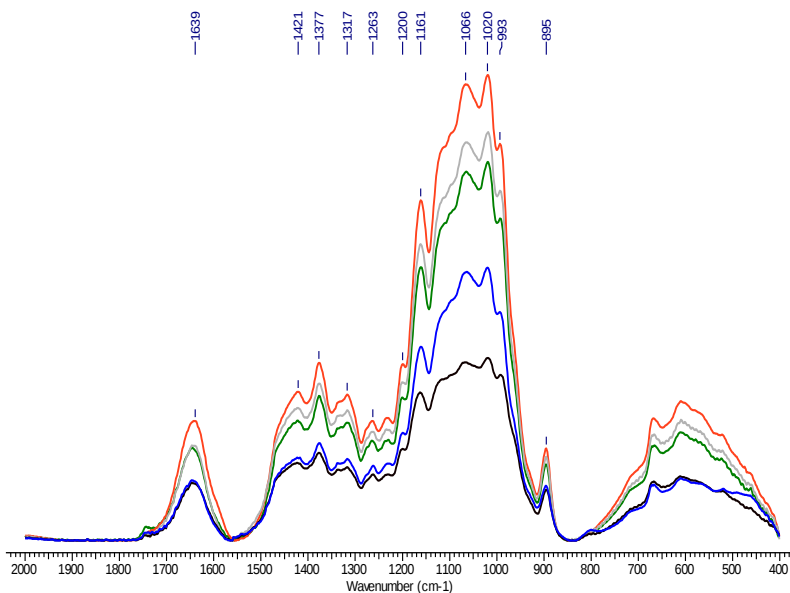
Rys. 11. Widma absorpcyjne IR poliakrylonitrylowych włókien handlowych o różnej budowie cząsteczkowej

Źródło: opracowanie własne.

Zróznicowanie pasm absorpcyjnych w widmach próbek badanych włókien ujawnia istotne różnice w budowie chemicznej, skorelowanych z odpowiednimi grupami położonymi przy ściśle określonej wartości liczby falowej.

5.3. Postępowanie identyfikacyjne w przypadku włókien określanych jako bambusowe

W pracy [1] analizowano nowe włókna celulozowe reklamowane przez handlowców jako naturalne włókna bambusowe. Popularność naturalnych włókien z bambusa wzrosła na świecie po informacjach o ich oddziaływaniu antygrzybicznym i antybakteryjnym oraz innych zaletach o charakterze użytkowym [2, 3]. Poza tym naturalne włókna bambusowe charakteryzują się szeregiem korzystnych właściwości użytkowych [4]. Analiza charakterystyki makroskopowej włókien pochodzących z bambusa (długość rzędu 2 mm) podważyła zasadność tego typu informacji [5], że badane wyroby są wytworzone bezpośrednio z włókien naturalnych.



Rys. 12. Zestawienie spektrogramów badanych włókien celulozowych

Źródło: opracowanie własne.

Nazwa pliku	Legenda
Dzianina „bambusowa”	
Przędza „bambusowa”	
Osnowa tkaniny „bambusowej”	
Wątek tkaniny „bambusowej”	
Przędza wiskozowa	

Na podstawie badań spektrofotometrycznych FTIR (Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific) autor wykazał, że są to włókna celulozowe sztuczne, wytwarzane w procesie wiskozowym, prawdopodobnie z masy celulozowej pochodzącej z bambusa. Poniżej przedstawiono porównanie spektrogramów tworzywa polimerowego z tkanin, dzianin i przędzy określanej jako „bambusowa” w porównaniu z włóknem celulozowym otrzymanym w procesie wiskozowym.

W tabeli 4 porównano pasma absorpcyjne charakterystyczne dla celulozy natywnej występującej we włóknach naturalnych i celulozy regenerowanej występującej we włóknach celulozowych sztucznych wytwarzanych w technologii wiskozowej.

Tabela 4. Charakterystyczne wartości liczb falowych $\tilde{\nu}$ dla celulozy II (celuloza regenerowana) – typowego tworzywa sztucznych włókien celulozowych odniesione do wartości ustalonych dla celulozy natywnej [6]

Polimer	Celuloza natywna	Celuloza regenerowana	Przędza wiskoza	Przędza „bambusowa”	Dzianina „bambusowa”	Tkanina „bambusowa”	
						osnowa	wątek
Liczba falowa, cm^{-1}	1635	1635	1647	1647	1647	1639	1639
	1455	-	-	-	-	-	-
	1430	-	-	-	-	-	-
	-	1420	1422	1423	1417	1421	1421
	1374	1370	1377	1376	1377	1377	1377
	1337	1337	-	-	-	-	-
	1318	1315	1317	1316	1317	1318	1317
	1284	1280	-	-	-	-	-
	-	1260	1263	1265	1261	1262	1263
	1250	-	-	-	-	-	-
	1205	1200	1200	1201	1200	1200	1200
	1163	1160	1163	1160	1161	1161	1161
	1035	-	-	-	-	-	-
	1000	1000	993	993	993	993	993
	898	900	895	895	895	895	895

Porównanie spektrogramów IR włókien z badanych wyrobów bambusowych ze spektrogramem regenerowanej celulozy wykazało, że nie są to włókna naturalne, ale sztuczne, wytwarzane metodą wiskozową (rys. 12). Małe zmiany w intensywności charakterystycznych pasm absorpcyjnych i ich nieznaczne przemiesz-

czenie może wynikać z różnic w przebiegu procesu wytwarzania. Piki absorpcyjne charakterystyczne dla regenerowanej celulozy przy wartościach liczby falowej 895 i 1421 cm^{-1} pojawiają się w widmach „włókien bambusowych”, jak i stanowiących odniesienie włókien wiskozowych, nie występują natomiast w przypadku włókien naturalnych, takich jak bawełna czy len, których tworzywem jest celuloza I. Wyniki badań potwierdzono stosując inne metody badawcze, m.in. elektronowej mikroskopii SEM i dyfrakcji rentgenowskiej WAXS.

5.4. Badanie identyfikacyjne włókien białkowych z oprzędu chruścika jako potencjalnego źródła surowcowego do aplikacji medycznych

Celem badań było porównanie właściwości włókien z wydzieliny gruczołów przędných chruścików z jedwabiem klasycznym (jedwabnika morwowego) i jedwabiem pajęczym. Przyjęto założenie, że poznanie składu i struktury chemicznej tych włókien oraz cech makroskopowych i morfologicznych pozwoli określić możliwości aplikacyjne badanego materiału. Bardzo prawdopodobne, że włókna wytwarzane przez chruściki w postaci oprzędu mogłyby znaleźć zastosowanie np. w medycynie [2-5].

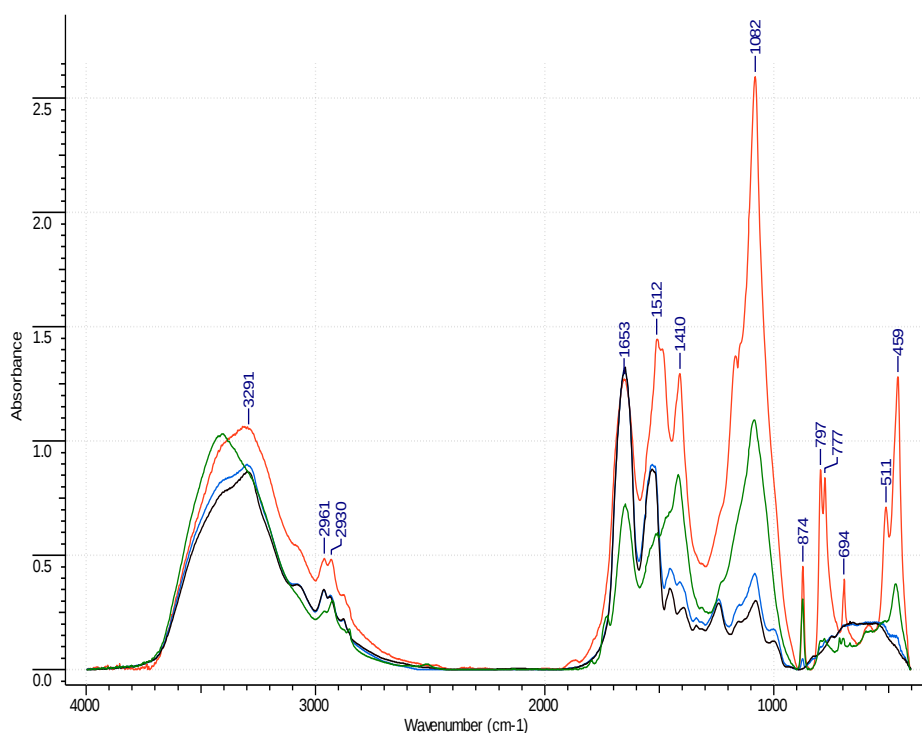
Badaniom poddano oprzęd wydzielany przez chruściki z gatunku *Hydropsyche angustipennis* (łac.) [6-9]. Włókna pozyskiwano w warunkach laboratoryjnych od larw będących w najbardziej zaawansowanym stadium rozwojowym (V-te stadium larwalne). Do badań użyto włókien chruścikowych pochodzących z sieci łownych oraz wyściółki domku poczwarkowego (puparium), natomiast jedwab naturalny pochodził z kokonów poczwarkowych jedwabnika *Bombyx Mori* (łac.), a pajęczyna od pająka kątnika (łac. *Tegenaria domestica*).

Badania obejmowały rozpoznanie rodzaju tworzywa włókna poprzez określenie budowy chemicznej włókien techniką spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Metoda FTIR pozwoliła na porównanie obecności lub braku podstawowych grup funkcyjnych znajdujących się w składzie chemicznym oprzędu różnych grup pajęczaków z gromady stawonogów.

Poniżej przedstawiono porównania w postaci spektrogramów FTIR budowy chemicznej włókien chruścika z włóknem jedwabiu surowego i nici pajęczych pająka kątnika.

Porównując widma spektrofotometryczne w podczerwieni oprzędu chruścika w stosunku do włókien jedwabnika zaobserwowano niewielki wzrost intensywności pasm absorpcyjnych przy wartościach liczby falowej $\tilde{\nu} = 2960\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$ związanych z grupami $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$, co świadczy o różnicy budowy tworzywa włókna chruścika w odniesieniu do budowy włókna jedwabnika. Różnice w budowie cząsteczkowej potwierdza również wzrost intensywności pasma związanego z ugrupowaniem amidowym II ($\tilde{\nu} = 1512 \text{ cm}^{-1}$), przy niezmienionej wielkości pasm związanych z grupami amid I ($\sim\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$) i amid III ($\sim\tilde{\nu} = 1230 \text{ cm}^{-1}$) oraz dodatkowe pasmo przy $\sim\tilde{\nu} = 1410 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadające grupom karboksylowym wykazujące ponad dwukrotnie większą

intensywność w stosunku do podobnego pasma dla włókien jedwabiu. Wskazuje to na zwiększony udział reszt α -aminokwasów o charakterze kwasowym. Należy sądzić, że ich zwiększony udział sprzyjać będzie powstawaniu większej ilości wiązań międzycząsteczkowych, zwiększając prawdopodobnie spójność jego tworzywa [10-12]. Pasma absorpcyjne ($\sim \tilde{\nu} = 1165 \text{ cm}^{-1}$), które można związać w widmie jedwabiu z tyrozyną ma zbliżoną intensywność. Największą zmianę intensywności wykazuje pasmo przy $\sim \tilde{\nu} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ związane odchodami chruścika. Zaobserwowano również dodatkowe pasma w widmie włókien chruścików $\sim \tilde{\nu} = 775\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, które można wiązać z obecnością niskocząsteczkowych związków nieorganicznych typu węglanowego lub krzemowego. Ich obecność na włóknie lub w jego wnętrzu prawdopodobnie jest spowodowana zanieczyszczeniami typu odchodów, czy niestrawionymi resztkami pokarmu, głównie okrzemkowego, będącego składnikiem diety tych owadów (rys. 13). Pasma te nie są obecne w widmie włókien jedwabnika, natomiast występują w niewielkim stopniu w tworzywie nici pająka kątnika (rys. 14).

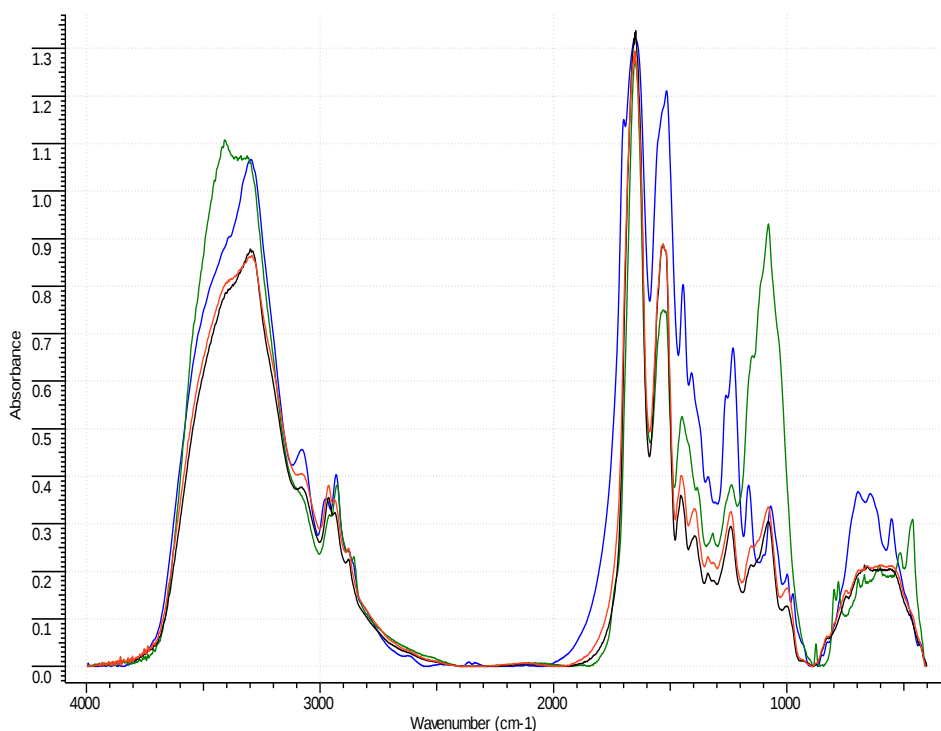


Rys. 13. Zestawienie spektrogramów włókien Chruścika V stadium larwalnego i produktów przemiany materii po I, II i III etapie

Źródło: opracowanie własne.

Nazwa pliku	Legenda
(Etap I)	
(Etap II)	
(Etap III)	
Produkty przemiany materii	

Aby ustrzec się błędów w interpretacji wynikających z zanieczyszczenia włókien produktami białkowej przemiany materii zestawiono i porównano również inne widma nici chruścika pochodzące z III etapu hodowli z widmami odchodów larw (rys. 13). W widmie nie zaobserwowano obecności ugrupowań amidowych II ($\tilde{\nu} = 1512 \text{ cm}^{-1}$), przy znacznie zmniejszonej intensywności pasm amidowych wyższego rzędu. Pasma odpowiadające zanieczyszczeniom odchodami zanikały w widmach FTIR tworzywa sieci łownych pochodzących z kolejnych etapów hodowli, po przegłodzeniu larw i wymianie wody (widmo chruścika etap II i III), natomiast nadal były obserwowane w widmie produkty przemiany materii chruścika (rys. 13). Porównanie widm sieci łownych chruścika V stadium (pochodzących z II etapu hodowli) i kokonu poczwarkowego nie wykazało istotnych różnic w budowie cząsteczkowej (rys. 14).



Rys. 14. Porównanie widm FTIR włókien z sieci łownych chruścika (hodowla Etap III) z włóknem jedwabiu surowego i włóknem z sieci łownej pająka

Źródło: opracowanie własne.

Nazwa widma	Legenda
(Etap III)	
Włókno chruścika	
Włókno jedwabiu surowego	
Włókno z sieci łownej pająka	

Włókna w postaci oprzędu, w formie „pokładu” nieuporządkowanych włókien, mogą być wykorzystane (po stwierdzeniu korzystnych właściwości bioaktywnych) jako bioopatrunki, przy określonych schorzeniach. Ze względu na udział we włóknach pochodnych węglanów i krzemianów, produkt naturalny wytworzony przez chruściki może być przydatny do wytworzenia implantów regenerujących ubytki kostne. Włóknisty pokład białkowy po wyprzędzeniu w postać włókna ciągłego może stanowić podstawę surowcową do uzyskania wysokowytrzymałych nici o różnych zastosowaniach (medycznych, technicznych).

5.5. Badanie jednorodności budowy chemicznej obiektów polimerowych na przykładzie oceny zawartości plastyfikatorów w monofilamentach z polilaktydu

W pracy [1] badano wpływ zawartości oraz rodzaju plastyfikatorów dodawanych do monofilamentów wytwarzanych z polimerów polilaktydowych o różnej strukturze wyjściowej tworzywa, tj. z PLA 4060D (tworzywo amorficzne) i PLA 4032D (tworzywo semikrystaliczne), na założone ukierunkowanie zmian ich właściwości odkształceniowych.

Zastosowano następujące dodatki plastyfikujące:

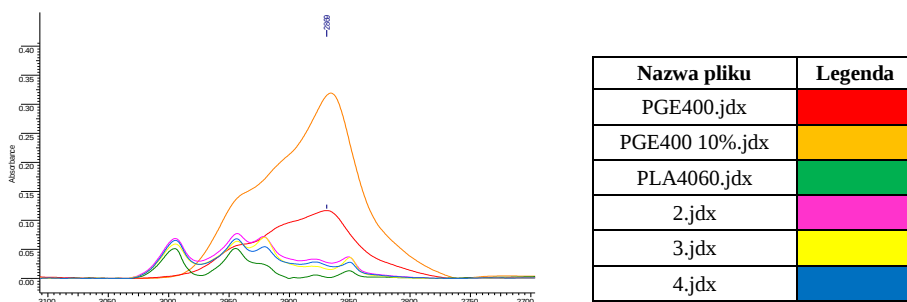
- PGE400 (poliglikol etylenowy),
- PGE6000 (poliglikol etylenowy),
- Mesamoll (ester fenylo-alkilosulfonowy),
- PPG400 (poliglikolpropylenowy),
- PPG1200 (poliglikol-propylenowy).

Dla otrzymania optymalnego wyniku konieczna była weryfikacja ilości dodawanych plastyfikatorów w stosunku do ilości założonej w procesie wytwarzania monofilamentów przy różnym ich stężeniu. Dokonano porównywania intensywności pasm absorpcyjnych pochodzących od użytych plastyfikatorów. Dla prawidłowej oceny zawartości wykonano spektrogramy, wykorzystując metodę odbiciową sproszkowanych preparatów plastyfikatorów o stężeniu 10% i 100%, porównując odpowiednie pasma absorpcyjne po normalizacji względem pasma grupy CO z PLA z pasmami obecnymi w sproszkowanych próbkach modyfikowanych monofilamentów.

Wyniki oznaczeń zawartości wymienionych plastyfikatorów przedstawiono w tabeli 5 i zilustrowano przykładowo dla monofilamentu wytworzonego z PLA 4060D na spektrogramach (rys. 15-19).

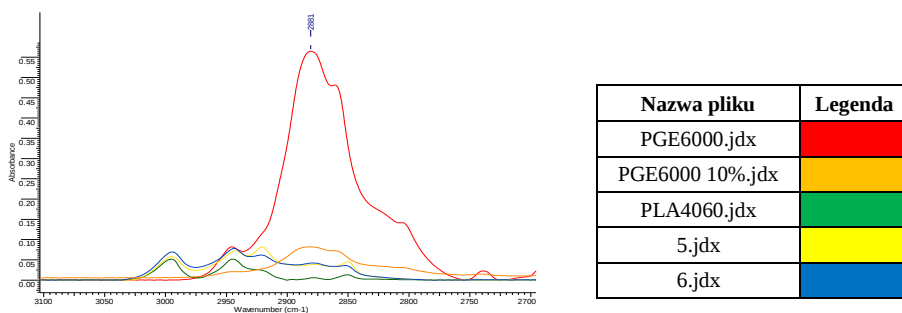
Tabela 5. Zawartość plastyfikatora w badanych monofilamentach

Polimer/ plastyfikator	Nr próbki	Zawartość plastyfikatora	
		zastosowana, %	oznaczona, %
PLA 4060D	–	0	0
PGE400	2	5	4,8
	3	10	4,9
	4	20	6,0
PLA 4060D/ PGE6000	5	5	5,0
	6	10	5,4
PLA 4060D/ Mesamoll	7	5	3,1
	8	10	8,4
PLA 4060D/ PPG400	9	5	3,4
	10	10	4,3
PLA 4060D/ PPG1200	11	5	3,0
	12	10	4,5
PLA 4032D	–	0	0
PLA 4032D/ PGE400	14	5	4,6
	15	10	5,3
	16	20	6,3
PLA 4032D/ PGE6000	17	5	1,7
	18	10	5,0
PLA 4032D/ Mesamoll	19	5	3,3
	20	10	3,9
PLA 4032D/ PPG400	21	5	3,0
	22	10	3,4
PLA 4032D/ PPG1200	23	5	3,1
	24	10	3,5



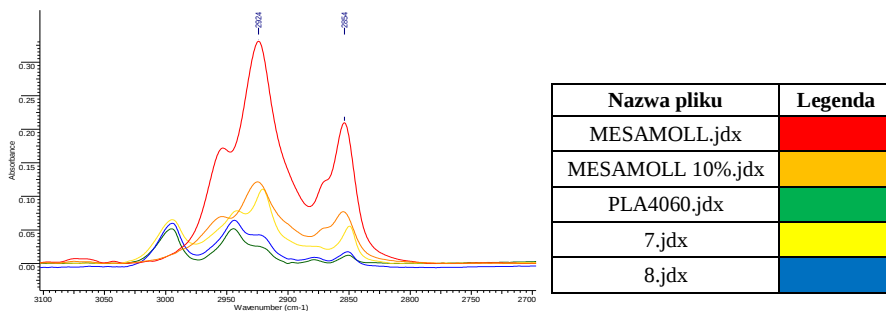
Rys. 15. Spektrogramy monofilamentu z PLA 4060D z dodatkiem plastyfikatora PGE400 (poliglikol etylenowy) – udział masowy: Próbką 2 – 5%, Próbką 3 – 10%, Próbką 4 – 20%

Źródło: opracowanie własne.



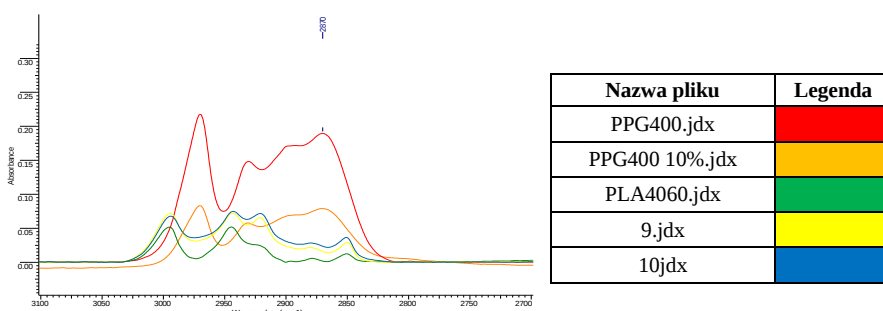
Rys. 16. Spektrogramy monofilamentu z PLA 4060D z dodatkiem plastyfikatora PGE6000 (poliglikol etylenowy) – udział masowy: Próbką 5 – 5%, Próbką 6 – 10%

Źródło: opracowanie własne.



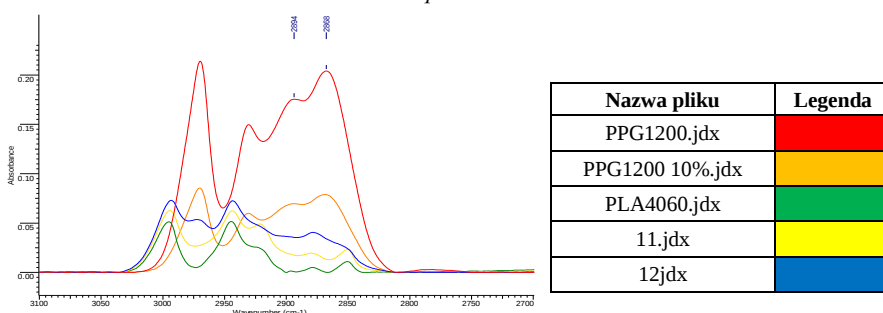
Rys. 17. Spektrogramy monofilamentu z PLA 4060D z dodatkiem plastyfikatora Mesamoll (ester fenyl-alkilosulfonowy) – udział masowy: Próbką 7 – 5%, Próbką 8 – 10%

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 18. Spektrogramy monofilamentu z PLA 4060D z dodatkiem plastyfikatora PPG400 (poliglikol propylenowy) – udział masowy: Próbką 9 – 5%, Próbką 10 – 10%

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 19. Spektrogramy monofilamentu z PLA 4060D z dodatkiem plastyfikatora PPG1200 (poliglikol propylenowy) – udział masowy: Próbką 11 – 5%, Próbką 12 – 10%

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie przeprowadzonych badań spektrofotometrycznych w podczerwieni oceniono ilościowo zvariantowanie udziałów plastyfikatorów w tworzywie monofilamentów polilaktydowych w aspekcie optymalizacji właściwości odkształceniowych. Obserwowana rzeczywista ilość plastyfikatorów w stosunku do ilości dodawanych jest w niektórych przypadkach niższa. Wynika to prawdopodobnie z migracji cząsteczek plastyfikatora na powierzchnię monofilamentu.

5.6. Badanie kompozycji polimerowych – folie PLA – Bionolle

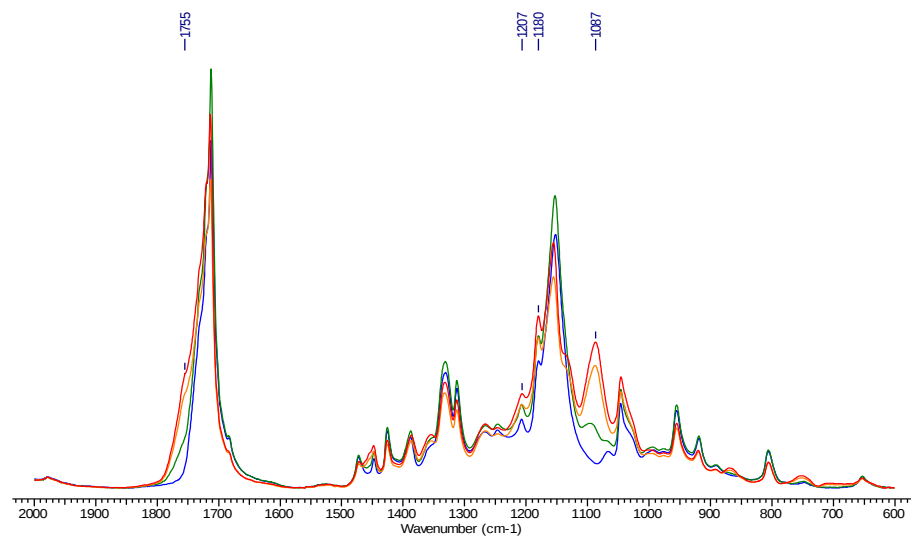
W tym rozdziale przedstawiono badania kompozycji polimerowych PLA/PBS (polilaktyd 4060D) / poli(bursztynian butylu)) oraz PLA/PBSA (polilaktyd 4060D) / poli(bursztynian-co-adypinian butylu)) w ramach opracowywania technologii wytwarzania nowoczesnych biodegradowalnych folii o przeznaczeniu rolniczym [1]. W procesie wytwarzania użyto produktów handlowych jako PBS – Bionolle 1001 MD, a jako PBSA – Bionolle 3001 MD. Badania podjęto, aby zmniejszyć negatywny wpływ niedegradowalnych tworzyw sztucznych na środowisko. Jako inny powód można uznać ograniczoną ilość surowca do wytwarzania polimerów syntetycznych oraz konieczność wykorzystywania

polimerów z odnawialnych źródeł surowców (w tym polimerów biodegradowalnych), jako substytutów polimerów z surowców ropopochodnych [2,3]. Problem uzyskania „proekologicznego” surowca polimerowego o właściwościach maksymalnie zbliżonych do obecnie stosowanych polimerów ropopochodnych może być rozwiązany poprzez wytworzenie nowych mieszanek polimerów biodegradowalnych z polilaktydu i Bionolli [4-9].

Celem badań była weryfikacja udziału poszczególnych składników w stosunku do założonego w procesie wytwarzania folii. W tabeli 6 przedstawiono założone składy kompozycji polimerowych.

Tabela 6. Parametry procesu wytwarzania folii

Polimer	Udział polimerów, [%]								
	100	90	70	50	0	0	0	0	0
Bionolle 1001 MD	100	90	70	50	0	0	0	0	0
Bionolle 3001 MD	0	0	0	0	100	90	70	50	0
PLA 4060D	0	10	30	50	0	10	30	50	100



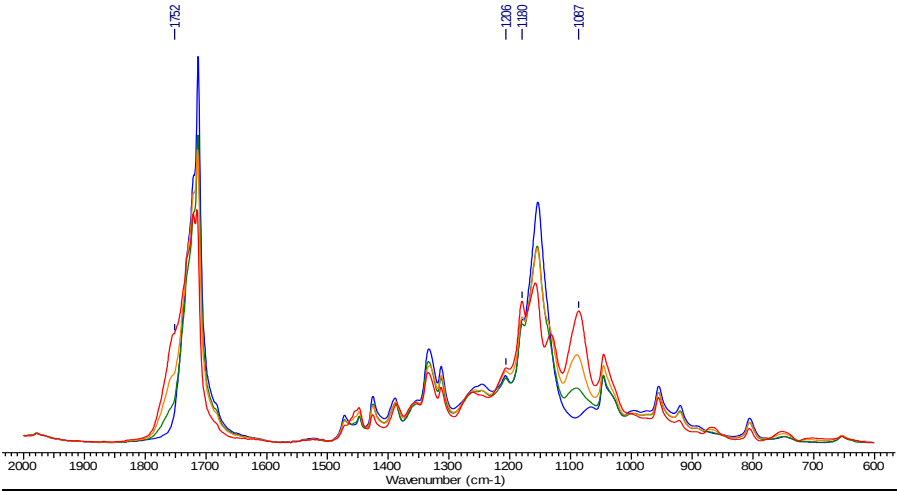
Rys. 20. Zestawienie spektrogramów folii z mieszanek polimerów: Bionolle 1001MD i PLA 4060D w porównaniu z folią z polimeru Bionolle 1001MD

Źródło: opracowanie własne.

Nazwa widma	Legenda
Bionolle 1001MD	
Bionolle 1001MD PLA 4060D 90/10	
Bionolle 1001MD PLA 4060D 70/30	
Bionolle 1001MD PLA 4060D 50/50	

Badano preparaty tabletkowe w KBr o udziale wagowym 1%, wykorzystując jako technikę pomiarową metodę transmisyjną. Poniżej zaprezentowano

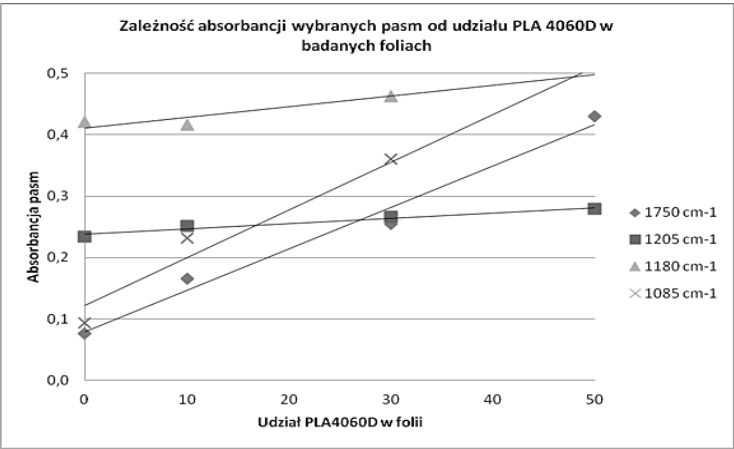
spektrogramy IR (rys. 20 i 21) i wykresy (rys. 22 i 23) ilustrujące udziały składników w wytworzonych foliach z kompozycji polimerowych PLA/PBS oraz PLA/PBSA.



Rys. 21. Zestawienie spektrogramów folii z mieszanek polimerów: Bionolle 3001MD i PLA 4060D w porównaniu z folią z polimeru Bionolle 3001MD

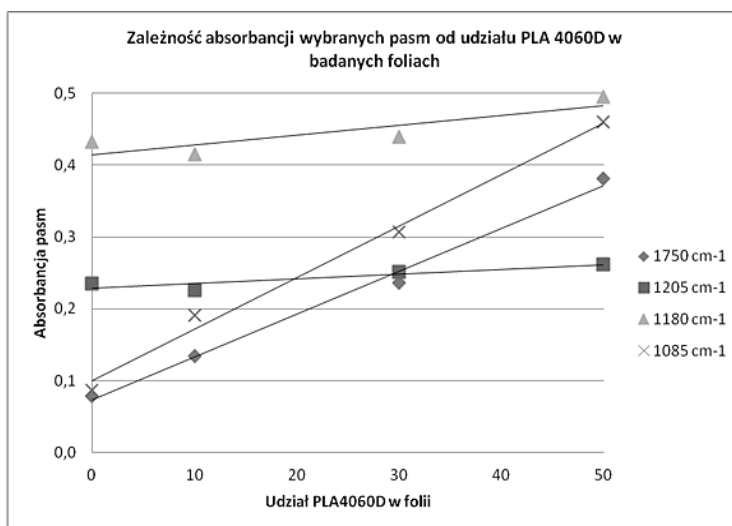
Źródło: opracowanie własne.

Nazwa widma	Legenda
Bionolle 3001MD	
Bionolle 3001MD PLA 4060D 90/10	
Bionolle 3001MD PLA 4060D 70/30	
Bionolle 3001MD PLA 4060D 50/50	



Rys. 22. Zmiany intensywności pasm absorpcyjnych mierzonych w maksimum w zależności od udziału PLA 4060D w foliach z kompozycji polimerowych z udziałem polimeru Bionolle 1001 MD

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 23. Zmiany intensywności pasm absorpcyjnych w zależności od udziału PLA 4060D w foliach z kompozycji polimerowych z udziałem polimeru Bionolle 3001 MD

Źródło: opracowanie własne.

W celu określenia składu ilościowego kompozycji, analizie poddano pasma pochodzące od polimerów typu Bionolle [10, 11]:

– ok. $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1205\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma pochodzące od PLA 4060D [12, 13]: ok. $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$.

Wraz ze zmianą udziału PLA 4060D w kompozycjach polimerowych zauważono pojawianie się nowych pasm absorpcyjnych oraz wzrost ich intensywności:

– ok. 1750 cm^{-1} (grupy C=O w grupowaniu estrowym polilaktydu) tworzącego dublet z pasmem 1715 cm^{-1} (pochodzącego od polimerów Bionolle), a następnie wzrost intensywności tego pasma oraz ok. 1085 cm^{-1} (grupy C-O-C). Zauważono także proporcjonalny liniowy wzrost intensywności pasm ok. 1205 cm^{-1} i ok. 1180 cm^{-1} wraz ze zwiększeniem udziału polilaktydu w kompozycjach polimerowych, z których wytworzono folie. Przyjęte postępowanie pozwala na wyznaczanie składu kompozycji polimerowych z wielkości absorpcji charakterystycznych pasm polimerów składowych w stosunku do założonego w procesie wytwarzania folii. W wyniku dalszych prac badawczych wytworzono folie, będące ekologiczną alternatywą dla obecnie stosowanych folii z polimerów ropopochodnych.

5.7. Badanie budowy nadcząsteczkowej tworzywa włókien multi- i monofilamentów poliamidowych z polikaprolaktamu

W strukturze krystalicznej poliamidów z polikaprolaktamu występują dwie odmiany polimorficzne α i γ . W ramach prac własnych autor badał strukturę nadcząsteczkową tworzywa multi- i monofilamentów poliamidowych z PA6 o różnej krotności rozciągu i różnej grubości.

5.7.1. Badanie struktury nadcząsteczkowej multifilamentów z poliamidu 6

Ocenie poddano spektrogramy absorpcyjne promieniowania IR multifilamentów z polikaprolaktamu o różnej krotności rozciągu, zgodnie z danymi z tabeli 7.

Tabela 7. Charakterystyka badanych multifilamentów poliamidowych

Nr próbki multifilamentowej	Krotność rozciągu, –
1.	1,00
2.	2,00
3.	2,50
4.	3,09
5.	3,53
6.	4,71

Ocena jakościowa i ilościowa struktury krystalicznej tworzywa multifilamentów z poliamidu 6 [1]

Podstawą wyznaczenia udziałów odmian krystalicznych tworzywa włókien była zależność korelacyjna pomiędzy położeniem pasma w widmie absorpcyjnym (wartością liczby falowej dla maksimum absorpcji pasma) a rodzajem pochłaniającej grupy chemicznej w określonym obszarze uporządkowania. Zależność ta jest ustalana eksperymentalnie. Zależność położenia pasm od rodzaju pochłaniających grup chemicznych dla włókien poliamidowych PA6 przedstawiono w tabeli 8.

W badaniach zastosowano technikę prześwietleniową. Porównawczo rejestrowano spektrogramy dla dwóch rodzajów preparatów: tabletkowego o zawartości 1% sproszkowanego włókna w bromku potasu (KBr) i nawojowego w postaci mono warstwy multifilamentu.

Tabela 8. Zależność położenia wybranych pasm absorpcyjnych od rodzaju grupy pochłaniającej dla włókna poliamidowego z poliamidu 6 wg Dechanta [2]

Modyfikacja α			Modyfikacja γ			Grupy pochłaniające i typ drgań
liczba falowa pasma cm^{-1}	rodzaj dichroizmu	rodzaj pasma	liczba falowa pasma cm^{-1}	rodzaj dichroizmu	rodzaj pasma	
3290	σ	o	3290	σ	o	$\nu(\text{NH})$
3070	σ	o	3090	σ	a	$\nu(\text{NH})$ pasmo amidowe II
2936	σ	o	2930	σ	o	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$
2865	σ	o	2860	σ	o	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1641	σ	o	1647	σ	o	$\nu(\text{C}=\text{O})$ pasmo amidowe I
1545	π	o	1562	π	o	pasmo amidowe II
1478	π	o	—	—	—	$\delta(\text{CH}_2)$
1464	σ	o	1464	σ	o	$\delta(\text{CH}_2)$
1452	π	o	—	—	—	$\delta(\text{CH}_2)$
1438	σ	o	1441	σ	o	$\delta(\text{CH}_2)$
1418	σ	o	—	—	—	$\delta(\text{CH}_2)$
1373	π	o	1369	π	o	$\gamma_{\text{w}}(\text{CH}_2)$
1293	π	o	1284	σ	o	$\gamma_{\text{w}}(\text{CH}_2); \gamma_{\text{t}}(\text{CH}_2)$ + pasmo amidowe III
1271	π	o	1274	π	o	pasmo amidowe III
1247	π	o	1236	π	o	$\gamma_{\text{w}}(\text{CH}_2); \gamma_{\text{t}}(\text{CH}_2)$
1202	π	c	—	—	—	pasmo amidowe III
1171	π	a	1172	σ	a	$\gamma_{\text{t}}(\text{CH}_2)$ lub $\nu(\text{C}_{\alpha}\text{N})$
1124	π	o	1122	π	o	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1074	σ	o	1080	σ	o	$\nu(\text{C}_{\alpha}\text{N})$
1029	σ	c	—	—	—	CONH
—	—	—	977	σ	a	ν_{o} pasmo amidowe IV
960	σ	c	—	—	—	$\nu(\pi, \pi)$ pasmo amidowe IV
929	π	c	—	—	—	$\nu(0, \pi)$ pasmo amidowe IV
835	σ	c	776	σ	o	$\gamma_{\text{r}}(\text{CH}_2)$
731	σ	c	728	σ	o	$\gamma_{\text{r}}(\text{CH}_2)$
712	σ	a	—	—	—	pasmo amidowe V $\delta_{\text{o}}(\text{NH})$
691	σ	c	712	σ	a	pasmo amidowe VI, $\delta_{\text{o}}(\text{NH})$

Istnieje kilka metod oznaczania wartości wskaźnika krystaliczności na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni. Istotny jest przy tym dobór pasm absorpcyjnych krystalicznych i standardu wewnętrznego oraz wstępne przetestowanie ich przydatności do obliczeń, wynikających z założeń teoretycznych. Opis postępowania dla metody bezpośredniej przy wyznaczaniu wskaźnika krystaliczności opisano w rozdziale 4.1.1.

W pracy posłużono się praktycznymi zależnościami zaproponowanymi przez Dechanta [2].

Zastosowano następujące zależności, w przypadku wzmiankowanych odmian krystalograficznych:

$$x_{IR\alpha} = \frac{A_{i1030}}{A_{i1073}} \quad (28)$$

– dla odmiany krystalograficznej α :

$$x_{IR\gamma} = \frac{A_{i974}}{A_{i1073}} \quad (29)$$

– dla odmiany krystalograficznej γ :

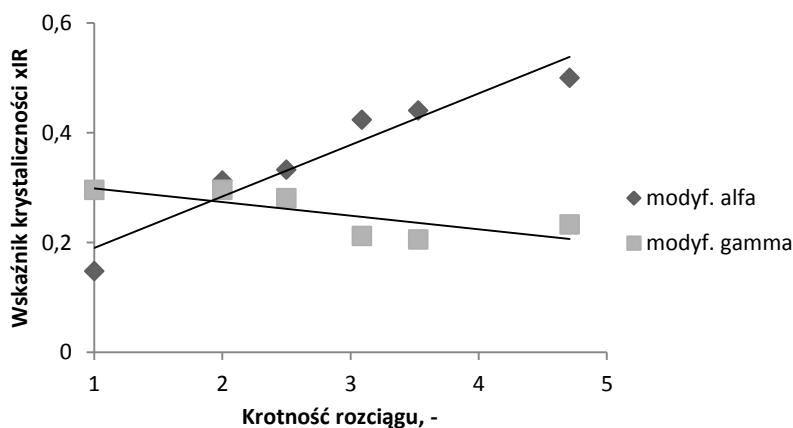
W powyższych zależnościach występujące wielkości to:

- $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ są wskaźnikami krystaliczności odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych tworzywa badanych multifilamentów, a wielkości
- A_{i1030} , A_{i974} i A_{i1073} określają absorpcje całkowite pasm przy wartości liczby falowej odpowiednio 974 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} i 1073 cm^{-1} .

Wyznaczone wartości udziałów odmian krystalograficznych α i γ w badanych włóknach zostały pokazane w tabeli 9 i zilustrowane wykresami na rysunkach 24 i 25.

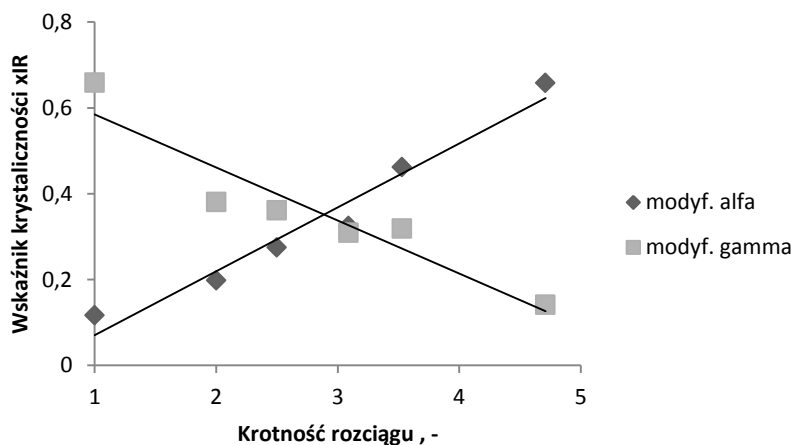
Tabela 9. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla krystalicznych odmian polimorficznych α i γ we włóknach PA6 wyznaczone na podstawie widm FTIR

Nr próbki	Krotność rozciagu, –	Włókna wyjściowe (preparaty tabletkowe)		Włókna wyjściowe (preparaty nawojowe)	
		Odmiana α	Odmiana γ	Odmiana α	Odmiana γ
1	1,00	0,148	0,296	0,117	0,659
2	2,00	0,313	0,296	0,198	0,381
3	2,50	0,333	0,281	0,275	0,361
4	3,09	0,424	0,212	0,325	0,309
5	3,53	0,441	0,206	0,462	0,319
6	4,71	0,500	0,233	0,658	0,141



Rys. 24. Zmiany wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla odmian krystalograficznych α i γ włókien PA6 w funkcji stopnia rozciągu przy wykorzystaniu preparatów tabletkowych

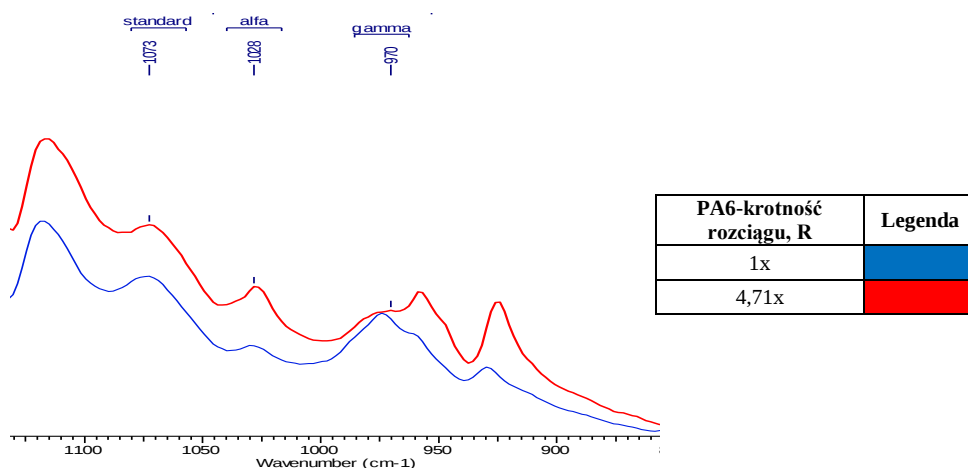
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 25. Zmiany wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla odmian krystalograficznych α i γ włókien PA6 w funkcji stopnia rozciągu przy wykorzystaniu preparatów nawojowych

Źródło: opracowanie własne.

Spektrogramy IR ilustrujące zmiany charakteru widm multifilamentów poliamidowych o krotnościach rozciągu 1x i 4,71x, służące do wyznaczania udziałów odmian krystalograficznych α i γ (preparaty tabletkowe), przedstawiono poniżej.



Rys. 26. Spektrogramy absorpcyjne IR wykonane dla multifilamentów o krotności rozciągu 1x i 4,71x

Źródło: opracowanie własne.

Ocena jakościowa i ilościowa orientacji wewnętrznej tworzywa multifilamentów z poliamidu 6 [1]

Podstawą wyznaczenia orientacji grup chemicznych tworzywa włókien względem jego osi była korelacja pomiędzy położeniem pasma w widmie absorpcyjnym (wartością liczby falowej dla maksimum pasma) a rodzajem pochłaniającej grupy chemicznej o określonym dichroizmie. Korelacja ta jest ustalona eksperymentalnie [3], podobnie jak i w przypadku wyznaczania odmian krystalograficznych obszarów krystalicznych opisanych w poprzednim podrozdziale i została przedstawiona w tabeli 10.

Tabela 10. Wybrane pasma absorpcyjne o różnym rodzaju dichroizmu dla multifilamentów poliamidowych o różnej krotności rozciągu

Krotność rozciągu, –	Położenie maks. pasma, cm^{-1}	Ugrupowania chemiczne, rodzaj drgań	Rodzaj pasma	Rodzaj dichroizmu
1,00x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ
	932	ν (0, π), pasmo amidoweIV	c	π
2,00x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ

Krotność rozciągu, –	Położenie maks. pasma, cm^{-1}	Ugrupowania chemiczne, rodzaj drgań	Rodzaj pasma	Rodzaj dichroizmu
	932	ν (0, π), pasmo amidoweIV	c	π
2,50x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ
	932	ν (0, π) pasmo amidoweIV	c	π
3,09x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ
	932	ν (0, π), pasmo amidoweIV	c	π
3,53x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ
	932	ν (0, π), pasmo amidoweIV	c	π
4,71x	1119	ν (C-C)	o	π
	974	ν_0 , pasmo amidoweIV	a	σ
	932	ν (0, π), pasmo amidoweIV	c	π
Pasma: c – krystaliczne, a – amorficzne, o – ogólne niezależne od stanu agregacji tworzywa				

Ocena oparta została na najsilniej dichroicznych pasmach absorpcyjnych:

- krystalicznym przy wartości liczby falowej 932 cm^{-1} , typu π ,
- amorficznym przy wartości liczby falowej 974 cm^{-1} , typu σ oraz
- ogólnym (niezależnym od stanu agregacji makrocząsteczek) przy wartości liczby falowej 1119 cm^{-1} , typu π .

Wyniki obliczonych wartości ilorazu dichroicznego R , współczynnika dichroizmu μ_D oraz wskaźnika orientacji f_{IR} , dla włókien o krotności rozciągu w zakresie 1x, 2x, 2,5x, 3,09x, 3,53x, 4,71x według sposobu podanego w podrozdziale 4.2, zebrano w tabeli 11 i pokazano na rysunku 27.

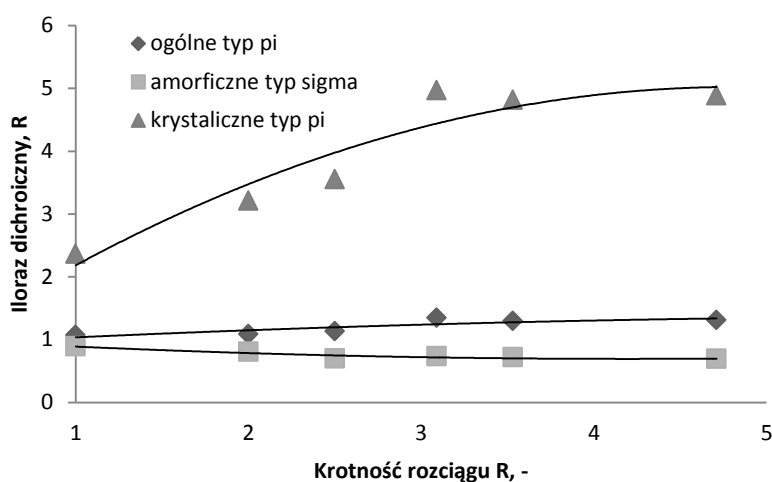
Tabela 11. Wartości wskaźników orientacji wewnętrznej w postaci ilorazu dichroicznego R, współczynnika dichroizmu μ_D dla multifilamentów poliamidowych o różnym stopniu rozciągu

Krotność rozciągu, –	Położenie maks. pasma, cm^{-1}	Iloraz dichroiczny R, –	Współczynnik dichroiczny μ_D , –
1x	1119	1,073	0,009
	974	0,892	0,024
	932	2,364	0,030
2x	1119	1,088	0,020
	974	0,807	0,023
	932	3,209	0,095
2,5x	1119	1,130	0,015
	974	0,700	0,024
	932	3,552	0,074
3,09x	1119	1,344	0,064
	974	0,733	0,020
	932	4,968	0,123
3,53x	1119	1,295	0,038
	974	0,721	0,012
	932	4,815	0,103
4,71x	1119	1,313	0,031
	974	0,692	0,008
	932	4,889	0,105

Na podstawie ilorazu dichroicznego R wyznaczono, według wzoru (30) podanego w podrozdziale 4.2, wartość hermansowskiej funkcji orientacji f_{OIR} dla badanych multifilamentów poliamidowych w funkcji krotności rozciągu, co pokazano na rysunku 28.

$$f_{0IR} = \frac{\frac{R+1}{R+2}}{\frac{R_0+1}{R_0+2}} \quad (30)$$

gdzie: R , R_0 – odpowiednio ilorazy dichroiczne: wyznaczone ze spektrogramu FTIR oraz przyjęte dla multifilamentu idealnie zorientowanego [3].



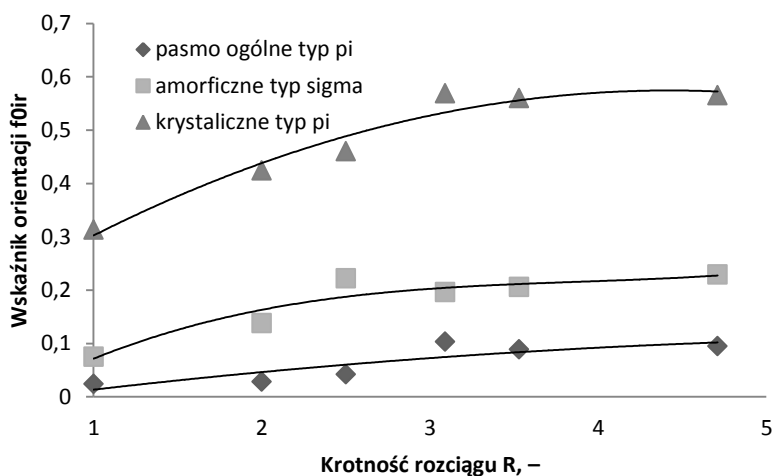
Rys. 27. Zmiany wartości ilorazu dichroicznego R pasm absorpcyjnych w funkcji krotności rozciągu dla multifilamentów poliamidowych

Źródło: opracowanie własne.

Tabela 12. Wartości obliczonych wskaźników funkcji orientacji wewnętrznej f_{0IR} dla multifilamentów poliamidowych o różnym stopniu rozciągu

Krotność rozciągu R , –	Położenie maksimum pasma, cm^{-1}	Wskaźnik orientacji f_{0IR} , –
$R = 1x$	1119	0,024
	974	0,075
	932	0,313
$R = 2x$	1119	0,028
	974	0,138
	932	0,424
$R = 2,5x$	1119	0,042
	974	0,222
	932	0,460

R = 3,09x	1119	0,103
	974	0,196
	932	0,569
R = 3,53x	1119	0,089
	974	0,206
	932	0,560
R = 4,71x	1119	0,095
	974	0,229
	932	0,565



Rys. 28. Zmiana wartości funkcji orientacji wewnętrznej f_{0IR} w funkcji krotności rozciągu dla multifilamentów poliamidowych

5.7.2. Ocena struktury krystalicznej monofilamentów z poliamidu 6

Ocenę oparto na spektrogramach absorpcyjnych promieniowania IR monofilamentów z polikaprolaktamu o zróżnicowanej grubości, zgodnie z danymi w tabeli 13.

Tabela 13. Charakterystyka badanych monofilamentów poliamidowych

Nr próbki monofilament	Grubość monofilamentu, mm
1.	0,26
2.	0,22
3.	0,21
4.	0,15

Istnieje kilka metod oznaczania wartości wskaźnika krystaliczności na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni [2,3]. Istotny jest przy tym dobór pasm absorpcyjnych krystalicznych i standardu wewnętrznego oraz wstępne przetestowanie ich przydatności do obliczeń wynikających z założeń teoretycznych. Postępowanie dla metody pośredniej przy wyznaczaniu wskaźnika krystaliczności opisano w rozdziale 4.1.2. W opisanej metodzie pasma absorpcyjne są przesunięte w stosunku do pasm występujących przy wyznaczaniu wskaźników krystaliczności multifilamentów ze względu na ich znaczną grubość i w związku z tym możliwość odstępstw wyznaczanych wartości absorbancji od liniowej zależności występującej w prawie Lamberta-Beera.

W pracy [2] posłużono się wzorami zaproponowanymi przez Dechanta. I tak dla odmian krystalograficznych monofilamentów poliamidowych zastosowano następujące zależności, w przypadku:

$$- \text{ dla odmiany krystalograficznej } \alpha: \quad x_{IR} = \frac{A_{1029}}{A_{1080}} \quad (31)$$

$$- \text{ dla odmiany krystalograficznej } \gamma: \quad x_{IR} = \frac{A_{977}}{A_{1080}} \quad (32)$$

gdzie: x_{IR} jest wskaźnikiem krystaliczności badanej substancji, a wielkości A_{1029} , A_{977} i A_{1080} określają absorbancję pasm przy wartości liczby falowej 977, 1029 i 1080 cm^{-1} .

Po oznaczeniu absorbancji dla pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego w przypadku dwóch kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego należy wyznaczyć ich absorbancję skorygowaną D_{izo} dla tych pasm zgodnie ze wzorem:

$$D_{izo} = \frac{D_{\parallel} + 2 \cdot D_{\perp}}{3} \quad (33)$$

Tak skorygowane wartości są niezależne od orientacji osi absorbujących grup chemicznych i stanowią podstawę obliczeń wskaźników krystaliczności $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych tworzywa badanych monofilamentów poliamidowych.

Ze względu na możliwość popełnienia błędów przy ocenie stopnia krystaliczności wskazane jest skorygowanie ich wartości poprzez porównanie wyników z innej metody np. z metody dyfrakcji rentgenowskiej. Pozwoliło to na jednoczesne wyprowadzenie odpowiednich wzorów obliczeniowych dla tzw. seryjnych pomiarów.

Zgodnie z założeniami Dechanta ogólny udział fazy krystalicznej w polimerze dla tworzywa badanego monofilamentu można określić wzorem:

$$C = C_{\alpha} + C_{\gamma} \quad (34)$$

gdzie: C , C_{α} , C_{γ} – odpowiednio udziały: ogólny fazy krystalicznej, odmiany α i odmiany γ .

Przyjmując prostoliniowe relacje i addytywność faz krystalicznych w powyższym wzorze można zapisać związki między ekstynkcją D_{α} i D_{γ} wybranych pasm obydwu odmian krystalograficznych i pasmem standardu wewnętrznego D_{st} w postaci:

$$C_{\alpha} = a_1 \frac{D_{\alpha}}{D_{st}} + b_1 \quad (35) \quad \text{ i } \quad C_{\gamma} = a_2 \frac{D_{\gamma}}{D_{st}} + b_2 \quad (36)$$

Wielkości D_{α} i D_{γ} oraz D_{st} zostały obliczone według wzoru (33) z wyznaczonych ze spektrogramów wielkości $D_{II\alpha}$ i $D_{\perp\alpha}$, $D_{II\gamma}$ i $D_{\perp\gamma}$, D_{IIst} i $D_{\perp st}$.

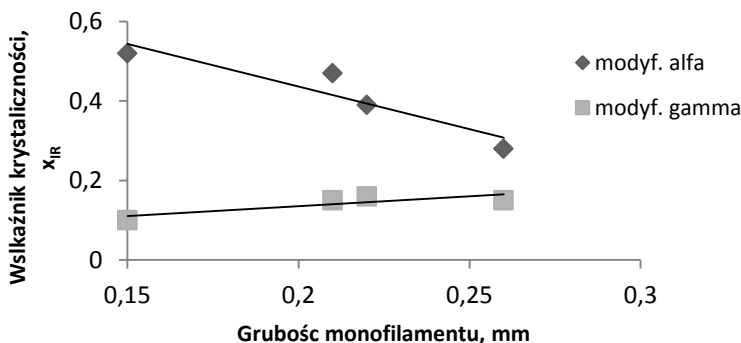
Następnie wyznaczono współczynniki prostych regresji (zgodnie z metodą opisaną w podrozdziale 4.1.2) i wyprowadzono wzory bezpośrednie do wyznaczania udziałów odmian krystalograficznych α i γ i w konsekwencji wskaźnika ogólnego stopnia krystaliczności w badanych monofilamentach.

Opisywane zależności przyjęły postać:

$$C_{\alpha} = -0,4975 \cdot \frac{D_{\alpha}}{D_{st}} + 1,0094 \quad (37) \quad \text{ i } \quad C_{\gamma} = 0,0896 \cdot \frac{D_{\gamma}}{D_{st}} - 0,2082 \quad (38)$$

Obliczone zależności mają sens fizyczny jedynie w przedziale liczbowym (0÷1) wartości wskaźnika.

Ilustracja wyznaczonych korelacji liniowych równań (37) i (38) z punktami pomiarowymi otrzymanymi ze spektrogramu D_{α}/D_{st} i D_{γ}/D_{st} jest pokazana na rysunku 29.



Rys. 29. Wartości wskaźnika krystaliczności w funkcji grubości monofilamentów poliamidowych

Źródło: opracowanie własne.

Następnie porównano obliczone wartości udziałów faz krystalicznych ze wzorów (36) i (37) z wartościami tych faz otrzymanymi z metody szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (tabela 14).

Tabela 14. Wartości wskaźników krystaliczności uzyskane metodami rentgenowską x_{RTG} i spektrofotometryczną x_{IR} dla monofilamentów poliamidowych

Nr próbki	Grubość monofilamentu, mm	Wskaźniki krystaliczności x_{RTG}		Wskaźniki krystaliczności x_{IR}	
		odmiana α	odmiana γ	odmiana α	odmiana γ
1.	0,26	0,29	0,15	0,28	0,15
2.	0,22	0,40	0,17	0,39	0,16
3.	0,21	0,46	0,16	0,47	0,15
4.	0,15	0,53	0,11	0,52	0,10

Technika preparatów nawojowych dla monofilamentów o grubości rzędu części milimetra jest w spektroskopii absorpcyjnej IR praktycznie jedyną techniką pomiarową służącą do wyznaczania parametrów strukturalnych ich tworzywa. Trudno bowiem sproszkować monofilament do mikrometrowych wielkości drobin. Metoda spektroskopowa IR pozwala z dużą dokładnością wyznaczyć udziały odmian krystalograficznych w tworzywie polimerowym włókien w postaci mono- i multifilamentów. Stwierdzono dobrą zgodność wyników otrzymanych metodą spektrofotometryczną i rentgenowską.

5.7.3. Badanie zmian budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej multi-filamentów z poliamidu 6 pod wpływem procesu przyspieszonego starzenia

Podstawę badań stanowiły spektrogramy absorpcyjne promieniowania podczerwonego multifilamentów z polikaprolaktamu (PA6) opisanych w podrozdziale 5.7.1, które poddano procesowi sztucznego starzenia [1]. Czynnikiem wywołującym starzenie włókien (ang. *aging*) było promieniowanie ultrafioletowe pochodzące z lampy ksenonowej, równoważne światłu słonecznemu w letnie południe [5]. Czas naświetlania ustalono jako jeden sezon letni, tj. około 200 godzin operowania słońca, co odpowiada zmianie barwy 4 stopnia wzorcowej skali niebieskiej (do badania trwałości wybarwień na światło) do kontrastu 3 szarej skali.

W pracy posłużono się wzorami wykorzystanymi w podrozdziale 5.7.1. Dla badanych włókien poliamidowych do oceny poszczególnych postaci krystalograficznych zastosowano następujące zależności [2]:

– w przypadku postaci krystalograficznej α :
$$x_{IR\alpha} = \frac{A_{1030}}{A_{1073}} \quad (39)$$

– w przypadku postaci krystalograficznej γ :
$$x_{IR\gamma} = \frac{A_{974}}{A_{1073}} \quad (40)$$

gdzie: $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ są wskaźnikami krystaliczności wymienionych odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych tworzywa badanych multifilamentów, a wielkości A_{1030} , A_{974} i A_{1073} określają absorpcję całkową pasm przy wartościach liczb falowych odpowiednio 974 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} i 1073 cm^{-1} .

W zakresie zmian budowy cząsteczkowej tworzywa multifilamentów z PA6 należy podkreślić obserwowany wzrost intensywności pasma absorpcyjnego występującego przy wartości liczby falowej 688 cm^{-1} , odpowiadający drganiom grupy $-\text{NH}_2$ (grupy końcowe makrocząsteczek), wskazujący na destrukcję molekularną, zachodzącą według mechanizmu statystycznie przypadkowego [3].

Wzrostowi intensywności pasma absorpcyjnego przy wartości liczby falowej 688 cm^{-1} towarzyszy obniżenie intensywności pasm występujących przy wartościach liczb falowych 974 , 1074 , 1119 cm^{-1} , odpowiadające drganiom ugrupowania $-\text{CO}-\text{NH}-$, świadczące o jego rozpadzie [2].

Analiza spektrogramów z punktu widzenia oceny zmian parametrów fizycznej mikrostruktury pozwala wnioskować, że pod wpływem promieniowania UV zachodzi we włóknach z PA6 proces rekrytalizacji, który powoduje przebudowę sieci przestrzennej, co w spektrogramach przejawia się zmianą położenia pasm krystalicznych.

Transformacja zachodząca w tworzywie krystalicznym, polega na przekształceniu się postaci (modyfikacji) γ -krystalicznej w postać α -krystaliczną (zmiana układu krystalograficznego z heksagonalnego w jednoskośny) [6].

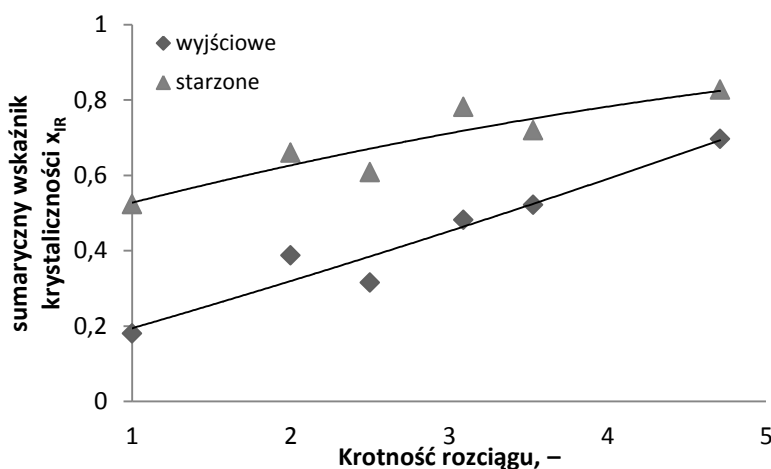
Stopień procesu przebudowy krystalograficznej jest ściśle uzależniony od stanu orientacji wyjściowej włókna, wynikającej z krotności rozciągu.

W tabeli 20 przedstawiono zmiany wartości wskaźnika x_{IR} tworzywa włókien PA6 na skutek procesu sztucznego starzenia.

Dodatkowo, na rysunku 30 zilustrowano sumaryczne zmiany krystaliczności poddanych starzeniu włókien poliamidowych w zależności od krotności rozciągu w aspekcie przebudowy krystalograficznej ich tworzywa.

Tabela 15. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla odmian polimorficznych α i γ starzonych włókien poliamidowych z multifilamentów PA6 w porównaniu z x_{IR} włókien wyjściowych

Nr próbki multifilament	Krotność rozciągu, –	Włókna wyjściowe		Włókna starzone	
		α	γ	α	γ
1	1,00	0,148	0,296	0,180	0,343
2	2,00	0,313	0,290	0,387	0,273
3	2,50	0,333	0,281	0,315	0,293
4	3,09	0,424	0,212	0,481	0,300
5	3,53	0,441	0,206	0,521	0,198
6	4,71	0,500	0,233	0,696	0,131



Rys. 30. Zmiany ogólnego stopnia krystaliczności (dla odmian krystalograficznych α i γ) włókien z multifilamentów PA6 po procesie starzenia

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie przeprowadzonych badań, których obiektem były włókna z poliamidu 6 o potwierdzonym w badaniach spektroskopowych w podczerwieni zróżnicowaniu orientacji wewnętrznej, wynikającym z nadania włóknu zróżnicowanej krotności rozciągu technologicznego (podrozdział 5.7.1), można stwierdzić, że:

- promieniowanie UV w zastosowanych warunkach procesu starzenia powoduje w badanych włóknach zmianę budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej,
- w zakresie budowy cząsteczkowej zmiany te ujawniają się we wzroście ilości grup końcowych -NH₂ oraz zmniejszeniu ilości ugrupowań -CONH-, co można odczytywać jako świadczące o rozpadzie makrocząsteczek tworzywa włókna [2],
- wzrost uporządkowania molekularnego tworzywa badanych włókien w miarę zwiększania się stopnia rozciągu włókna, wpływa stymulująco na proces degradacji molekularnej zmniejszania makrocząsteczek,
- w zakresie zmian budowy nadcząsteczkowej naświetlanie włókien promieniowaniem UV wywołuje przebudowę krystalograficzną tworzywa krystalicznego włókna i wzrost ogólnego stopnia krystaliczności.

5.8. Badanie zmian struktury parakrystalicznej tworzywa włókien w procesach stabilizacji termicznej na przykładzie włókien poliakrylonitrylowych (PAN)

Różnorodność budowy molekularnej termoreaktywnych (liotropowych) włókien poliakrylonitrylowych, wynikająca z możliwości wykorzystania do ich wytworzenia kopolimerów dwu- lub trójskładnikowych [1-3], zawierających obok merów akrylonitrylu inne rodzaje merów winylowych (komonomerów) sprawia, że włókna te mogą wykazywać silne zróżnicowanie w zakresie właściwości np. mechanicznych (odkształcalność, wytrzymałość), czy wybarwialności włókien wynikających z różnych efektów na skutek przebudowy cieplnej ich tworzywa pod wpływem stosowanych obróbek termicznych [4-9].

Procesy cieplne wpływające na zmiany struktury włókien PAN występują podczas ich wytwarzania i przerobu w postaci wyrobów włókienniczych oraz podczas uszlachetniania i wykończenia produktów [10-21].

Badano zmiany budowy w zakresie budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej pod wpływem symulowanych procesów termicznych występujących w technologiach przemysłowych.

Obiektem badań były wykorzystywane do wytwarzania wyrobów włókienniczych włókna poliakrylonitrylowe, których charakterystykę podano w tabeli 16. Spektrogramy włókien przedstawiono na rysunku 11 w rozdziale 5.2.

Tabela 16. Charakterystyka badanych włókien poliakrylonitrylowych

Nazwa handlowa włókna	Crumeron	Aksa	Nitron
Producent	Zoltek	Aksa	Polymir
Skład chemiczny tworzywa włókna	Akrylonitryl 91% akrylan metylu 8% alilosulfonian sodu 1%	akrylonitryl ~93% octan winylu ~7%	akrylonitryl 92% akrylan metylu 6,3% kwas itakonowy 1,7%
Metoda polimeryzacji	roztworowa	suspensyjna	roztworowa
Rozpuszczalnik	dimetyloformamid (DMF)	dimetyloacetamid (DMA)	tiocyjanian sodu (NaCNS)
Sposób przedzenia	na mokro	na mokro	na mokro

Włókna w stanie nienapężonym poddano obróbce termicznej realizowanej w:

- komorze badań cieplnych KBC-125G firmy WAMED – dla obróbki gorącym powietrzem,
- aparacie do barwienia pod ciśnieniem AHIBA POLYMAT – dla obróbki hydrotermicznej,
- sterylizatorze parowym STS – dla obróbki parą wodną.

Warunki obróbki termicznej włókien PAN podano w tabeli 17.

Tabela 17. Warunki obróbki termicznej włókien poliakrylonitrylowych

Medium i zastosowane parametry obróbki cieplnej		
powietrze	para wodna + powietrze	woda
180°C, 0,5 min 180°C, 2 min 180°C, 5 min	120°C, 0,1 MPa, 5 min 120°C, 0,1 MPa, 10 min 120°C, 0,1 MPa, 15 min	100°C, 10 min 100°C, 15 min
220°C, 0,5 min 220°C, 2 min 220°C, 5 min	134°C, 0,25 MPa, 5 min 134°C, 0,25 MPa, 10 min 134°C, 0,25 MPa, 15 min	120°C, 10 min 120°C, 15 min

Widmo absorpcyjne próbki włókna w postaci preparatu tabletkowego o stężeniu 1% w KBr selektywnie absorbującej określone zakresy fal promieniowania IR zawiera szereg pasm absorpcyjnych, które stanowią podstawę oceny zmian w budowie cząsteczkowej tworzywa włókien (tabela 18).

Natomiast do oceny zmian udziału tworzywa uporządkowanego parakrystalicznego zastosowano zależność w postaci [21]:

$$x_{IR} = \frac{A_{i775}}{A_{i1073}} \quad (41)$$

gdzie: A_{i775} , A_{i1073} – absorpcja całkowita pasm przy wartościach liczb falowych odpowiednio $\sim \tilde{\nu} = 775$ i $\sim \tilde{\nu} = 1073 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 18. Pasma absorpcyjne IR dla włókien poliakrylonitrylowych według Raua i Urbańczyka [23, 24]

Liczba falowa pasma, cm^{-1}	Grupa pochłaniająca i typ drgań
2950	$\nu_a (\text{CH}_2)$
2930	$\nu (\text{CH})$
2870	$\nu_a (\text{CH}_2)$
2237	$\nu (\text{CN})$
1447	$\delta (\text{CH}_2)$
1362	$\delta (\text{CH})$
1335	$\gamma_w (\text{CH}_2) + \nu_a (\text{CC})$
1310	$\gamma_w (\text{CH}_2) - \delta (\text{CH})$
1247	$\gamma_w (\text{CH}) + \gamma_w (\text{CH}_2) - \nu_a (\text{C-C})$
1115	$\nu_s (\text{C-C}) - \delta (\text{CH})$
1073	$\nu_s (\text{C-C}), \gamma_r (\text{CH}_2) - \delta (\text{C-C-CN})$
865	$\gamma_t (\text{CH}_2)$
778	$\nu (\text{C-CN}) + \gamma_t (\text{CH}_2), \nu (\text{C-CN}) - \gamma_r (\text{CH}_2)$
570	$\delta (\text{C-C-CN}) - \delta (\text{C-C-N})$
537	$\delta (\text{C-C-CN}) - \delta (\text{C-C-N})$

Oznaczenia zastosowane w tabeli:

ν – drgania walencyjne; ν_a – asymetryczne drgania walencyjne; ν_s – symetryczne drgania walencyjne; δ – drgania deformacyjne; $\delta (\text{CH}_2)$ – drgania nożycowe (*scissor vibration*) grupy CH_2 ; γ_w – drgania wahadłowe (*wagging vibration*); γ_r – drgania kołyszące (*rocking vibration*); γ_t – drgania skręcające (*twisting vibration*).

Jako pasma podstawowe, istotne w analizie zmian budowy cząsteczkowej włókien zostały przyjęte pasma absorpcyjne: przy wartościach liczb falowych $\sim \tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ wskazujące na drgania grupy CN i $\sim \tilde{\nu} = 1360 \text{ cm}^{-1}$ związanej z drganiami grupy CH .

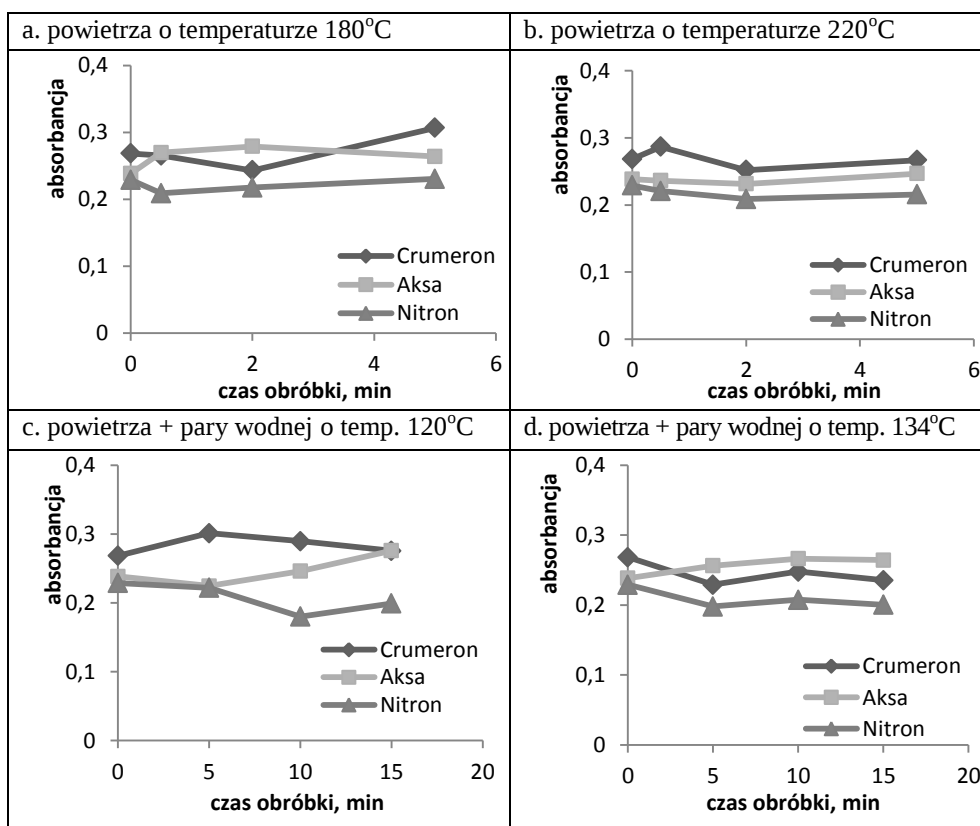
Grupa CN aktywnie uczestniczy w oddziaływaniach międzycząsteczkowych, decydujących o spójności molekularnej tworzywa włókna i pośrednio o dostępności centrów aktywnych (występujących w ogniach merowych komonomerów), zdolnych do wiązania cząsteczek barwników. Natomiast grupa

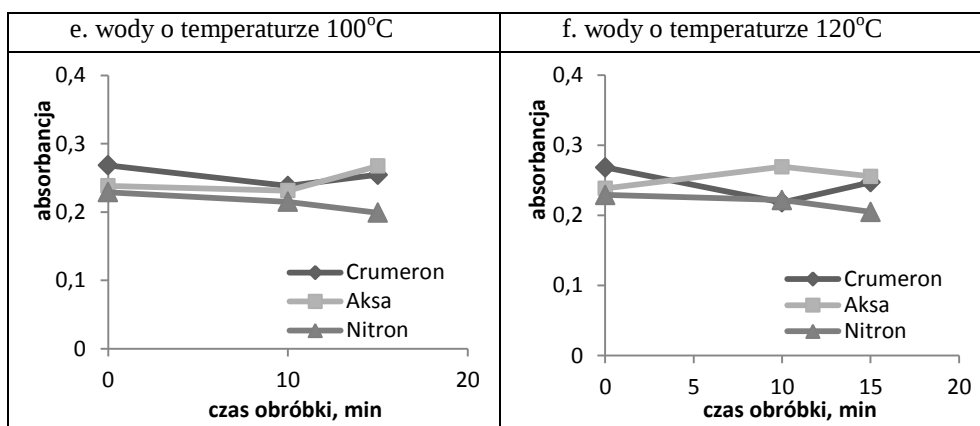
CH jest ściśle związana z przemianami konformacyjnymi łańcuchów makrocząsteczek. Absorbancję pasm oznaczono stosując prawo Lamberta-Beera:

$$D = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_p \cdot c \cdot d \quad (42)$$

gdzie: D – ekstynkacja pasma absorpcyjnego równa absorbancji A,
 ε_p – współczynnik ekstynkacji właściwej (wielkość stała dla danego pasma absorpcyjnego),
 c – stężenie polimeru w próbce,
 d – grubość próbki.

Tendencje zmian budowy cząsteczkowej włókien na podstawie zmian wartości absorbancji pasm $\tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim \tilde{\nu} = 1360 \text{ cm}^{-1}$ pod wpływem zastosowanej obróbki termicznej zilustrowano na kolejnych rysunkach.





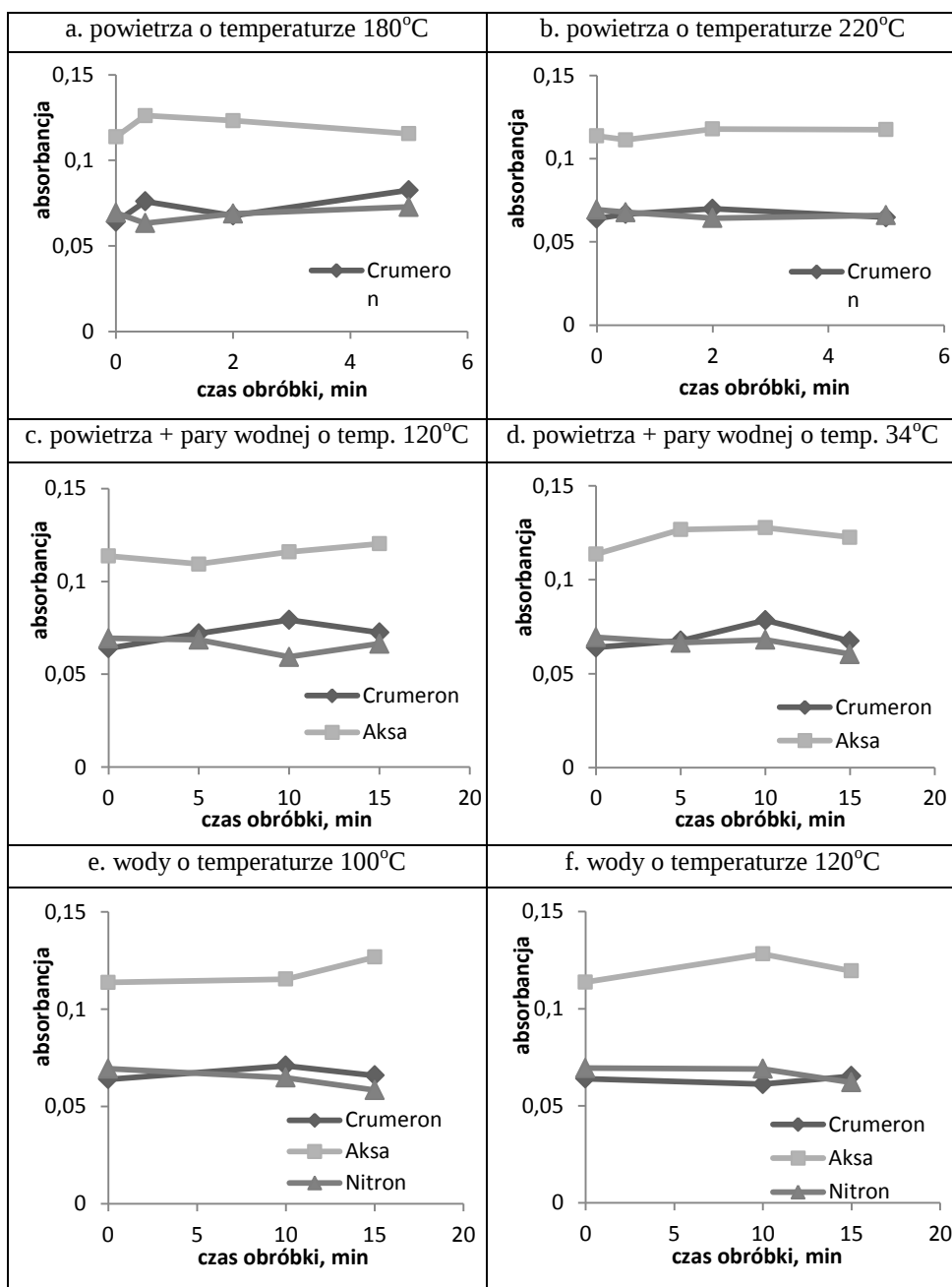
Rys. 31. Zmiany wartości absorbancji pasma absorpcyjnego $\sim \bar{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ badanych włókien poliakrylonitrylowych w funkcji czasu trwania obróbki cieplnej w różnych temperaturach i mediach

Źródło: opracowanie własne.

Przebieg zmian budowy cząsteczkowej badanych włókien pod wpływem zastosowanej obróbki termicznej jest wyraźnie różny. Efektem działania większości zastosowanych wobec włókien Aksa wariantów obróbki termicznej jest ogólny wzrost intensywności pasma $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ wraz z przedłużaniem czasu obróbki w porównaniu z jego intensywnością dla włókien wyjściowych.

Obróbka włókien Nitron w powietrzu w parze wodnej i w wodzie wywołała zmiany ich budowy cząsteczkowej, skutkujące ogólnym obniżeniem intensywności obserwowanego pasma w porównaniu z jego intensywnością dla włókna wyjściowego.

Intensywność pasma $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ dla włókien Crumeron jest zmienna w zależności od zastosowanego wariantu obróbki cieplnej włókien w powietrzu. Skutkiem działania na włókna wody jako medium grzejnego jest obniżenie wartości absorbancji badanego pasma, pogłębiające się wraz ze wzrostem temperatury zastosowanego medium. Wydłużenie czasu działania czynnika termicznego powoduje zmniejszenie uzyskanego efektu. Obróbka włókien w parze wodnej o temperaturze (120°C) powoduje wzrost absorbancji badanego pasma, o temperaturze (134°C) obniżenie jego wartości w porównaniu z wartością uzyskaną dla włókien niepoddanych obróbce termicznej.



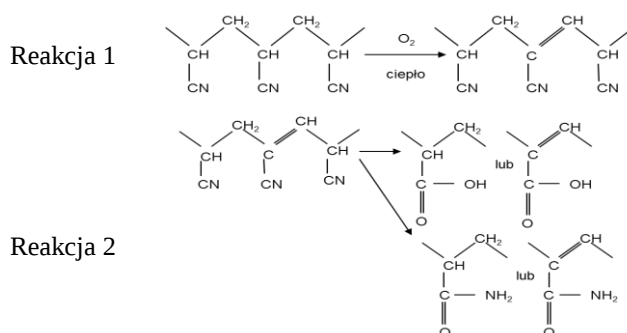
Rys. 32. Zmiany absorbancji pasma absorpcyjnego $\sim \tilde{\nu} = 1360 \text{ cm}^{-1}$ badanych włókien poliakrylonitrylowych w funkcji czasu trwania obróbki cieplnej w różnych temperaturach i mediach

Źródło: opracowanie własne.

W budowie cząsteczkowej włókien Aksa, na skutek zastosowanej obróbki termicznej w powietrzu, parze wodnej i wodzie, nastąpiły zmiany, których tendencją jest ogólny wzrost wartości absorbancji pasma $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ w porównaniu z jej wartością dla włókna wyjściowego.

Obróbka termiczna włókien Nitron w powietrzu, w parze wodnej, w wodzie we wszystkich wariantach temperaturowych i czasowych spowodowała zmiany w ich budowie chemicznej, które przyczyniły się do obniżenia wartości absorbancji pasma $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$, związanego z grupą CH. Tworzywo włókien Crumeron pod wpływem obróbki termicznej w powietrzu, parze wodnej i wodzie we wszystkich wariantach temperaturowych i czasowych uległo takim przemianom w zakresie budowy cząsteczkowej, które przyczyniły się do wzrostu wartości absorbancji pasma $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ (grupa CH).

Analizując widma absorpcyjne badanych włókien można zauważyć, dla wszystkich rodzajów włókien, pojawienie się nowego pasma absorpcyjnego przy wartości liczby falowej $\sim 1649\text{ cm}^{-1}$. Pasma to można przypisać grupom C=C, które powstają w reakcji (1) na rysunku 33 lub drganiom grupy C=O w amidach, tworzącej się według prawdopodobnego mechanizmu reakcji (2) na rysunku 33 zaproponowanym w pracach [25-26]:

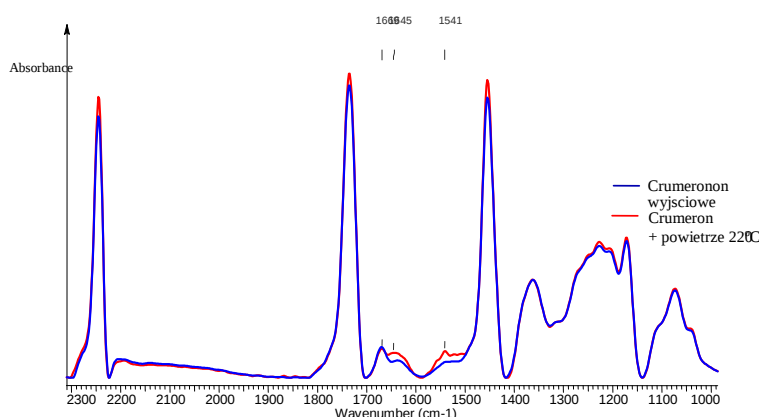


Rys. 33. Rodzaje reakcji poliakrylonitrylu pod wpływem obróbki cieplnej

Źródło: opracowanie własne.

Pojawianie się w niektórych spektrogramach pasma amidowego (Amid II) przy wartości liczby falowej $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ może być potwierdzone reakcją typu (2) przedstawioną na rysunku 33.

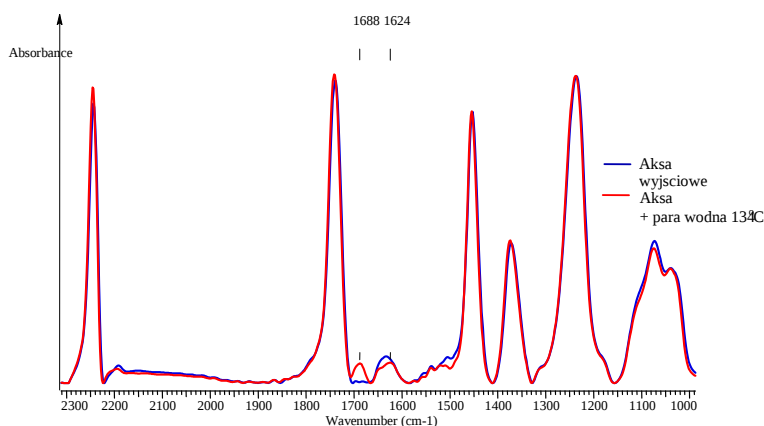
Dla włókien Crumeron dominującą reakcją jest powstawanie grup C=C w łańcuchu głównym z etapem pośrednim – powstawania grup amidowych, a w ostrzejszych warunkach obróbki termicznej tylko grup C=C w łańcuchu głównym. Najsilniejszy efekt obserwuje się przy obróbce włókien powietrzem w temperaturze 220°C w czasie 2 i 5 min. (rys. 34).



Rys. 34. Włókna Crumeron przed i po obróbce cieplnej w powietrzu (temp. 220°C, t = 5 min.)

Źródło: opracowanie własne.

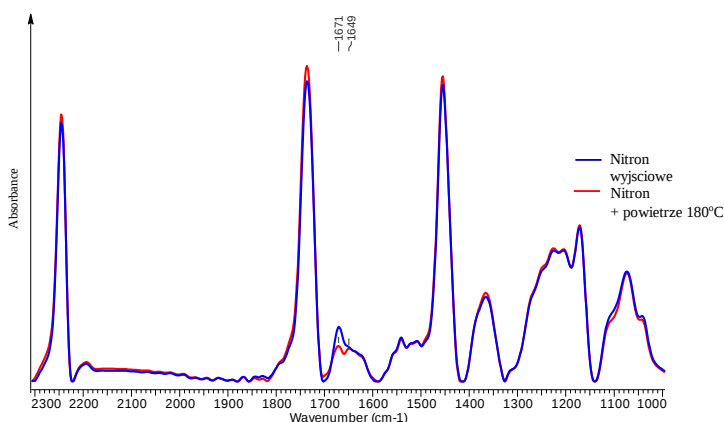
Dla włókien Aksa (rys. 35) na spektrogramach obserwuje się powstawanie wiązań podwójnych C=C przy grupach amidowych. Najsilniejszy efekt obserwujemy przy obróbce włókien parą wodną w temperaturze 134°C w czasie 10 i 15 min.



Rys. 35. Włókna Aksa przed i po obróbce cieplnej w parze wodnej (temp. 134°C, t = 15 min.)

Źródło: opracowanie własne.

Natomiast dla włókien Nitron prawdopodobnie dominującą reakcją jest powstawanie ugrupowania C=C w łańcuchu głównym według reakcji (1) (rys. 36). Tego rodzaju efekt obserwuje się najsilniej w warunkach obróbki termicznej włókien powietrzem, tak jak dla włókien Crumeron.



Rys. 36. Włókna Nitron przed i po obróbce cieplnej w powietrzu (temp. 180°C, t = 5 min.)

Źródło: opracowanie własne.

Efekt powstawania wiązań podwójnych $-C=C-$ potwierdzają zmiany barwy włókien od kremowej do żółtej dla wymienionych wyżej warunków obróbki termicznej. Przebudowie molekularnej tworzywa badanych włókien towarzyszy wyraźna zmiana fizycznej mikrostruktury. Jej efekty przedstawiono w tabeli 19, w postaci wartości wskaźnika parakrystaliczności wyznaczonego według wzoru (41) w funkcji zastosowanej obróbki cieplnej i czasu jej trwania.

Tabela 19. Zmiany wartości wskaźnika parakrystaliczności x_{IR} dla badanych włókien poliakrylonitrylowych w funkcji czasu trwania obróbki cieplnej w różnych temperaturach i mediach

Parametry obróbki cieplnej/ Rodzaj włókna	Rodzaj i temperatura medium grzejjnego							
	powietrze, 180°C				powietrze, 220°C			
	Czas stosowania obróbki [min]				Czas stosowania obróbki [min]			
	0	0,5	2	5	0	0,5	2	5
	Wskaźnik x _{IR}							
Crumeron	0,3472	0,3545	0,3379	0,4316	0,3472	0,4081	0,3565	0,3634
Aksa	0,3090	0,3213	0,3270	0,3244	0,3090	0,3373	0,3295	0,3360
Nitron	0,3932	0,3662	0,3787	0,3648	0,3932	0,3999	0,3804	0,3899
	powietrze + para wodna, 120°C				powietrze + para wodna, 134°C			
	Czas stosowania obróbki [min]				Czas stosowania obróbki [min]			
	0	5	10	15	0	5	10	15
	Wskaźnik x _{IR}							
Crumeron	0,347	0,315	0,318	0,300	0,347	0,352	0,330	0,359
Aksa	0,309	0,303	0,351	0,326	0,309	0,332	0,312	0,316
Nitron	0,393	0,392	0,421	0,351	0,393	0,352	0,357	0,348

	woda, 100°C			woda, 120°C		
	Czas stosowania obróbki [min]			Czas stosowania obróbki [min]		
	0	10	15	0	10	15
	Wskaźnik x_{IR}					
Crumeron	0,347	0,341	0,336	0,347	0,496	0,327
Aksa	0,309	0,333	0,319	0,309	0,337	0,336
Nitron	0,393	0,388	0,376	0,393	0,371	0,386

Zastosowana obróbka termiczna spowodowała przebudowę fizycznej mikrostruktury badanych włókien poliakrylonitrylowych – świadczą o tym zmiany wartości wskaźnika parakrystaliczności x_{IR} .

Wartości wskaźników x_{IR} włókien Aksa poddanych obróbce w powietrzu (180 i 220°C) i w wodzie (100 i 120°C) wzrosły. Obserwowany wzrost wskaźników jest większy w przypadku włókien w stosunku do których zastosowano medium grzejne o wyższej temperaturze. Wzrost badanego wskaźnika następuje również na skutek oddziaływania na włókna pary wodnej (z wyjątkiem obróbki w temperaturze 120°C przez 5 minut).

Wartość wskaźnika parakrystaliczności włókien Nitron po zastosowaniu obróbki cieplnej ulega obniżeniu (z wyjątkiem wariantów oddziaływania na włókna powietrza o temperaturze 220°C, w czasie 0,5 minuty i pary wodnej o temperaturze 120°C, w czasie 10 minut).

Dla włókien Crumeron kierunek zmian wartości wskaźnika jest zróżnicowany. Obróbka gorącym powietrzem powoduje najczęściej wzrost x_{IR} , natomiast obróbka w parze wodnej i w wodzie częściej wywołuje jego obniżenie.

Analizując wyniki badań uzyskane metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni dla badanych włókien, można stwierdzić co następuje:

- pod wpływem zastosowanej obróbki termicznej nastąpiła zmiana budowy chemicznej badanych włókien poliakrylonitrylowych, na co wskazują zmiany intensywności badanych pasm absorpcyjnych. Dominującym efektem przebudowy chemicznej tworzywa włókien poliakrylonitrylowych jest:
 - dla włókien Crumeron – powstawanie wiązań podwójnych grup C=C w łańcuchu głównym z jednoczesnym powstawaniem grup amidowych według reakcji (2), a w ostrzejszych warunkach obróbki termicznej tylko grup C=C łańcucha głównego,
 - dla włókien Aksa – powstawanie wiązań podwójnych grup C=C przy ugrupowaniach amidowych,
 - dla włókien Nitron – powstawanie grup C=C według typu reakcji (1).
- pod wpływem zastosowanej obróbki termicznej nastąpiła przebudowa fizycznej mikrostruktury badanych włókien poliakrylonitrylowych, przejawiająca się zmianami wartości wskaźników parakrystaliczności. Zmiany stopnia parakrystaliczności x_{IR} badanych włókien poliakrylonitrylowych oznaczone metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni potwierdzają

zmiany udziału tworzywa parakrystalicznego wyznaczone metodą densytometryczną. Są one silnie uzależnione od rodzaju badanego włókna, a więc od jego chemicznej budowy wyjściowej.

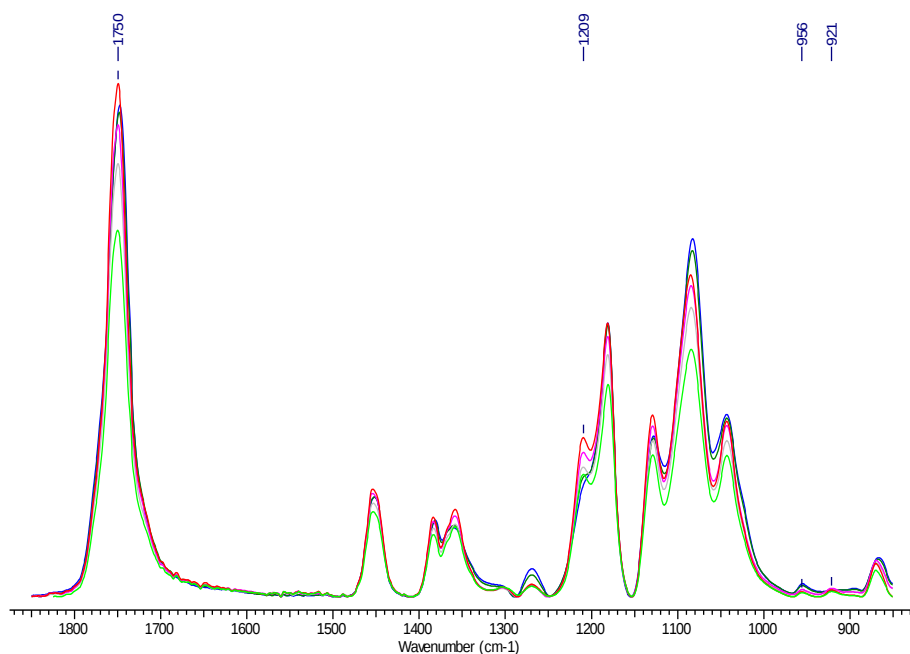
5.9. Badanie struktury krystalicznej tworzywa włókien włóknin polilaktydowych wytwarzanych metodą spod filii przy różnicowaniu parametrów wytwórczych

W tym rozdziale przedstawiono badania dotyczące różnic strukturalnych tworzywa włóknin polilaktydowych z PLA 6251D (z poli(L-laktydu) z niewielką zawartością D-laktydu (1,4%)), wytwarzanych metodą „spod filii” w ramach projektu Biogratex [1]. Ze względu na możliwie szerokie spektrum wykorzystania tych włóknin zastosowano zróżnicowane parametry wytwarzania [2-6]. Polilaktyd jako tworzywo włóknin staje się coraz bardziej popularnym polimerem ze względu na odpowiednie właściwości mechaniczne. Ponadto jest odnawialnym polimerem biodegradowalnym, pochodzącym z zasobów naturalnych (np. kwas mlekowy) [7-11].

Wykonane badania miały charakter jakościowy – oceniano postacie krystalograficzne PLA i ilościowy – oceniano zmiany struktury krystalicznej tworzywa włóknin, wykorzystując metodę wzorca wewnętrznego.

Parametrami zmiennymi w procesie wytwarzania włóknin były: temperatura stabilizacji na kalandrze w zakresie 65-110°C oraz prędkość odbierania włókien włókniny w zakresie od 1052 do 2081 m/min. W analizie widm absorpcyjnych przyjętych jako podstawa do oceny struktury krystalicznej tworzywa włókniny wykorzystano pasma absorpcyjne występujące przy następujących wartościach liczb falowych:

- 921 cm^{-1} – związanego z obszarami uporządkowanymi odmian polimorficznych α i α' ,
- 957 cm^{-1} – związanego z obszarami amorficznymi,
- 1210 cm^{-1} – związanego z obszarami uporządkowanymi odmiany polimorficznej α oraz
- 1750 cm^{-1} – opisującego jakościowe przemiany między fazami krystalicznymi α i α' tworzywa włóknin polilaktydowych [12].



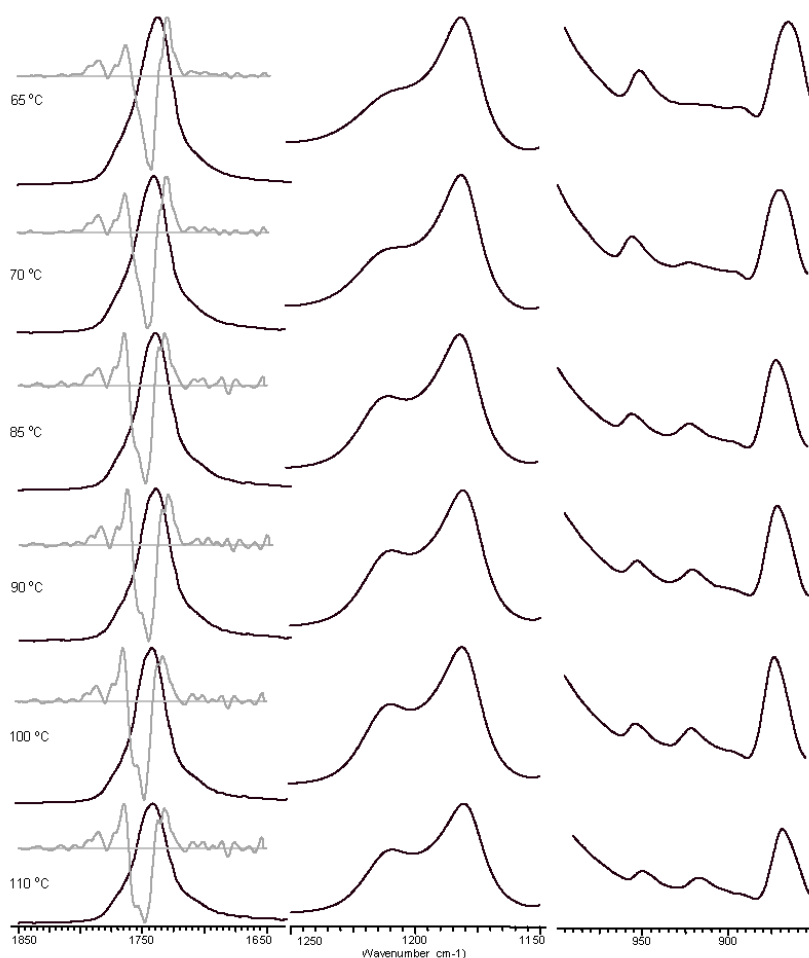
Rys. 37. Spektrogramy absorpcyjne tworzywa włóknin z PLA 6251D dla różnych temperatur stabilizacji na kalandrze [16]

Temp.	Legenda	Temp.	Legenda
65°C		90°C	
70°C		100°C	
85°C		110°C	

Na rysunku 37 przedstawiono spektrogramy ilustrujące różnice struktury tworzywa włóknin w zależności od temperatury stabilizacji na kalandrze.

Najbardziej intensywne różnice obserwuje się dla pasma przy wartości liczby falowej 1209 cm^{-1} , wskazujące na zwiększenie udziału odmiany krystalograficznej α . Poza tym widoczne różnice występują w obrębie pasma 1750 cm^{-1} . Obserwuje się wyraźne poszerzenie tego pasma [13-16].

Spektrogramy przedstawione poniżej na rysunku 38 ilustrują zmiany drugiej pochodnej (kolor szary) pasma absorpcyjnego, leżącego przy wartości liczby falowej ok. 1750 cm^{-1} i wskazują na zmiany jakościowe struktury krystalicznej.



Rys. 38. Spektrogramy absorpcyjne promieniowania podczerwonego wraz z drugą pochodną ilustrujące zmiany jakościowe (pasmo 1750 cm^{-1}) i ilościowe (pasma 921 cm^{-1} i 957 cm^{-1}) struktury tworzywa włókien z PLA 6251D tworzących włókninę w zależności od temperatury kalandra [18]

Pojawia się dublet pasm świadczący o „doskonaleniu” struktury krystalicznej i przemianie formy polimorficznej tworzywa włókien z α' do formy α .

Natomiast wzrost intensywności pasma 921 cm^{-1} wskazuje na rosnący udział ogólny tworzywa krystalicznego obydwu odmian krystalograficznych α i α' [17].

Sumaryczny udział obszarów uporządkowanych w tworzywie włókien włókniny polilaktydowej można wyznaczyć z zależności:

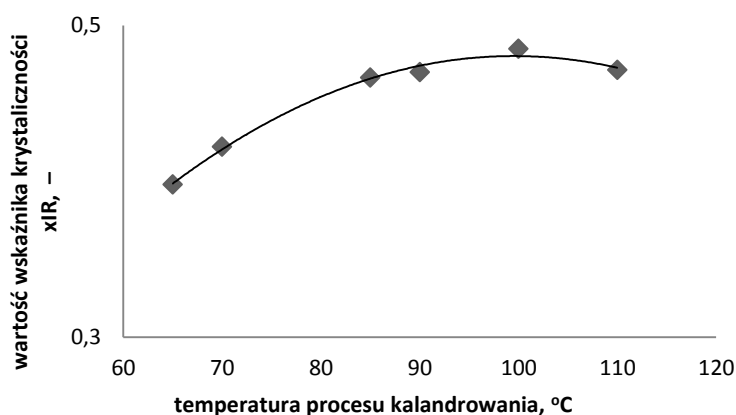
$$x_{IR} = \frac{A_{921}}{A_{921} + A_{957}} \quad (43)$$

gdzie: x_{IR} jest ogólnym wskaźnikiem krystaliczności tworzywa włókniny, a wielkości A_{i921} , A_{i957} określają absorpcje całkowite pasm przy wartości liczby falowej odpowiednio 921 cm^{-1} i 957 cm^{-1} .

Zmiany wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} tworzywa włókniny z PLA 6251D w funkcji temperatury kalandra, obliczonego według wzoru (43), pokazano w tabeli 20 oraz zilustrowano na rysunku 39. Zauważono wzrost tego wskaźnika wraz z podwyższeniem temperatury obróbki na kalandrze do wartości 100°C . Badanie udziału fazy krystalicznej metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziło tę zależność [2].

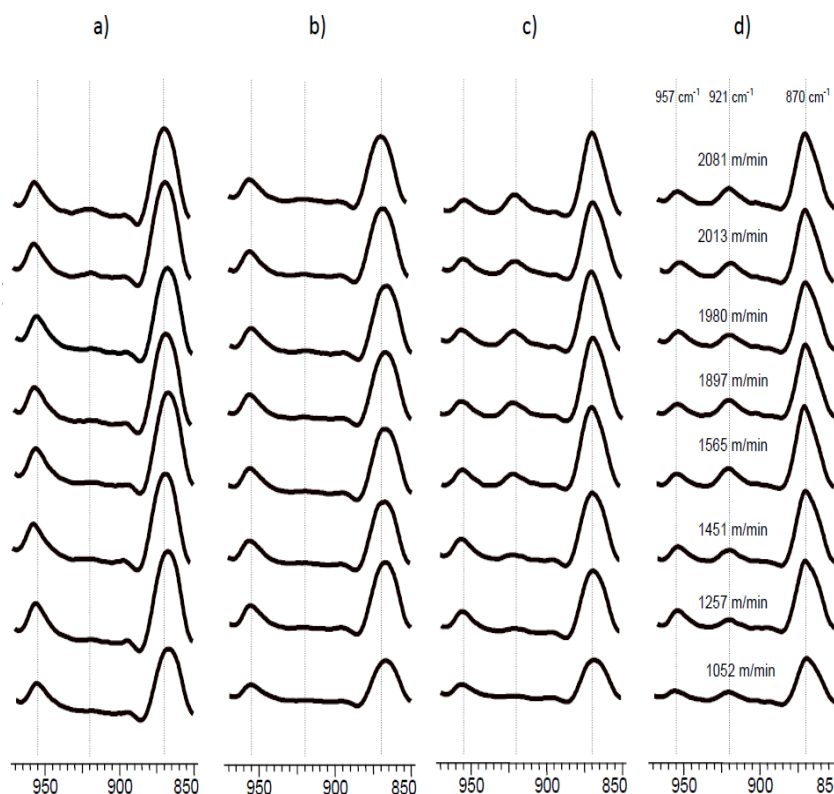
Tabela 20. Wartości wskaźników krystaliczności x_{IR} włókien PLA dla różnych temperatur kalandrowania włókniny

Nr próbki	Temperatura kalandra, $^{\circ}\text{C}$	Wskaźnik krystaliczności x_{IR} , –
1.	65	0,398
2.	70	0,422
3.	85	0,466
4.	90	0,470
5.	100	0,485
6.	110	0,471



Rys. 39. Przebieg zmian wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} tworzywa włókien PLA włókniny dla różnych temperatur kalandrowania włókniny

Źródło: opracowanie własne.

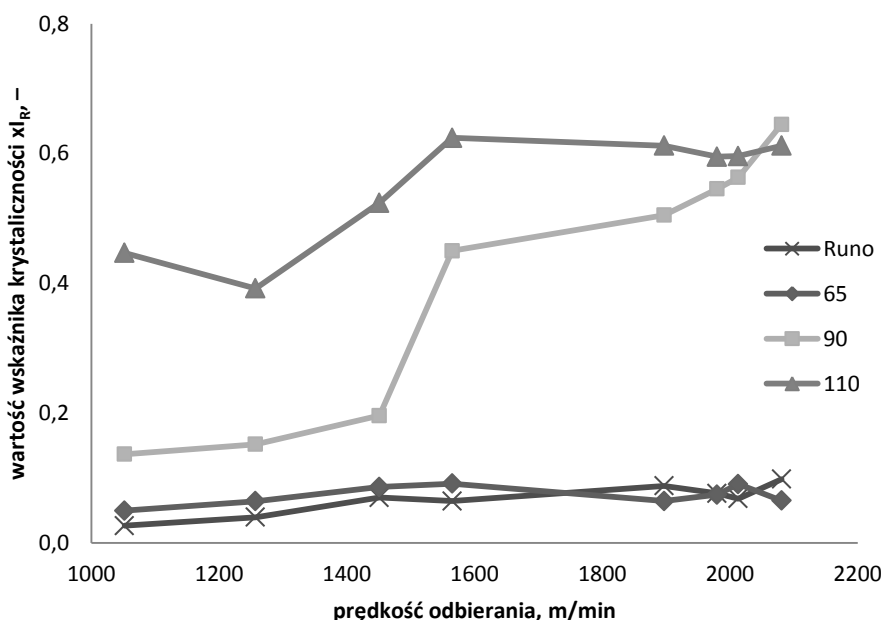


Rys. 40. Spektrogramy absorpcyjne tworzywa włókniny PLA w funkcji prędkości odbierania włókniny i temperatury kalandrowania, w porównaniu ze spektrogramem absorpcyjnym runa (a), b) $T = 65^{\circ}\text{C}$, c) $T = 90^{\circ}\text{C}$, d) $T = 110^{\circ}\text{C}$ [2]

Na rysunku 40 pokazano wpływ prędkości formowania włókien we włókninę dla różnych temperatur jej kalandrowania. Włókniny poddane obróbce termicznej na kalandrze w temperaturze 65°C charakteryzuje stała intensywność pasma absorpcyjnego przy liczbie falowej 921 cm^{-1} (odmiany uporządkowane α i α' tworzywa włókien włókniny), ma stałą wartość bez względu na wzrost prędkości formowania jej wstęgi. Dla włókien kalandrowanych w temperaturze 90°C pasmo absorpcyjne 921 cm^{-1} jest obserwowane już przy prędkości odbioru 1451 m/min , a zdecydowanie wzrasta dla prędkości odbioru 1565 m/min . Podobnie zachowuje się wariant włókniny kalandrowany w temperaturze 110°C . Wpływ temperatury kalandrowania na optymalizację fizycznej mikrostruktury badanych włókien opisano w publikacji [2].

Należy stwierdzić, że zależność między wykształcaniem się struktury krystalicznej tworzywa włókniny nie jest liniowa. Wpływ na wytworzenie optymalnej ze względów wtrzymałościowych struktury krystalicznej tworzywa włókniny mają jednocześnie: temperatura kalandrowania w zakresie

wartości 90-100°C oraz prędkość formowania włókien do wstęgi włókniny w zakresie wartości 1257-1565 m/min [1]. Efekt ten jest zilustrowany na rysunkach 40 i 41.



Rys. 41. Zmiany wskaźnika krystaliczności x_{IR} tworzywa włókien PLA w funkcji prędkości odbierania włókna dla różnych temperatur kalandrowania $T = 65^{\circ}\text{C}$, $T = 90^{\circ}\text{C}$, $T = 110^{\circ}\text{C}$ [1]

5.10. Badanie zmian budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa modyfikowanych włókien polipropylenowych wytwarzanych metodą spod filii pod wpływem procesu sztucznego starzenia

W pracy oceniano zmiany struktury tworzywa modyfikowanych włókien polipropylenowych wytworzonych z surowca handlowego o nazwie Moplen HP462 (Basel Orlen Polyelefins Sp. z o.o.) w ramach projektu Biogratex [1]. Polipropylen jest najpopularniejszym tworzywem stosowanym do wytwarzania włókien. Wysoka odporność PP na czynniki chemiczne i biologiczne sprawia, że produkty z niego wytworzone i niewystawione bezpośrednio na silne światło słoneczne nie są degradowalne w dłuższym czasie, powodując zanieczyszczanie środowiska naturalnego [1, 2]. Dodatki w formie związków fotoaktywnych inicjują i przyspieszają proces degradacji tworzywa polimerowego włókna PP w typowych warunkach jej stosowania [3-10]. W badaniach oceniano włókna

pod względem jakościowych i ilościowych zmian struktury tworzywa włóknin wyjściowych i poddanych procesowi sztucznego starzenia.

Badaniom poddano włókniny wytworzone ze stopu polimeru metodą spod filiiery o masach powierzchniowych 50 i 100 g/m², różniące się zawartością substancji fotoaktywnej inicjującej proces degradacji w masie polimeru.

Charakterystykę wytworzonych włóknin, uwzględniającą założenia technologiczne, przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Charakterystyka wytworzonych włóknin

Masa pow. włókniny g/m ²	Wariant koncentratu / stężenie fotodegradatora, %	Oznaczenia prób
100	A 1,0 / 0,02	100A
50	A 1,0 / 0,02	50A
100	B 2,5 / 0,05	100B
50	B 2,5 / 0,05	50B
100	C 5,0 / 0,1	100C
50	C 5,0 / 0,1	50C
100	D 15,0 / 0,3	100D
50	D 15,0 / 0,3	50D

Dodatek aktywatora fotodegradacji do polipropylenu, którym był stearynian żelaza, został określony jako „koncentrat”, a jego stężenie oznaczono poprzez kolejne litery alfabetu: A, B, C i D, co odpowiada jego zawartości we włókninie 1; 2,5; 5 i 15%. Przy dodaniu 2% koncentratu do tworzywa PP odpowiada rzeczywistym stężeniom fotodegradatora w tworzywie włókniny: 0,02; 0,05; 0,10; 0,30%.

Proces starzenia naśladujący warunki naturalne przeprowadzono w komorze starzeniowej Q-SUN w warunkach zbliżonych do klimatu umiarkowanego wg normy PN EN ISO 4892-2. Proces realizowano cyklicznie, naświetlając włókniny promieniowaniem ultrafioletowym (UV) o natężeniu 0,51 W/m² (mierzonym przy długości fali $\lambda = 340$ nm) – przy następujących parametrach:

- 58 min naświetlania promieniowaniem UV – temperatura powierzchni próbki (Black Standard Temperature) BST = 50°C, temperatura powietrza w komorze (Chamber Temperature) ChT = 35°C i wilgotności względnej powietrza (Relative Humidity) RH = 40%;
 - 2 min nadeszczowania wodą zdemineralizowaną z naświetlaniem w temperaturze BST = 40°C, ChT = 25°C;
 - 10 min bez naświetlania – BST = 30°C, ChT = 20°C, RH = 65%;
- przez 14 i 42 godziny łącznego naświetlania.

Czas starzenia 14 godzin ustalono na podstawie zmiany stopnia 4 wzorcowej niebieskiej skali (do badań trwałości na światło) do kontrastu 3 skali szarej, co odpowiada naturalnemu naświetlaniu próby podczas jednego sezonu letniego, tj. około 200 godzin.

Starzenie przeprowadzono w celu oceny wpływu na zmiany budowy i właściwości fizyczne włókien, istotne z punktu widzenia przewidywanego zastosowania, naświetlając je w czasie 1 sezonu (S1) i 3 sezonów (S3) w klimacie umiarkowanym.

Stanowiąc podstawę badań widma FTIR uzyskane w układzie $A = f(\tilde{\nu})$ analizowano jakościowo w celu oceny zmian budowy molekularnej na podstawie różnic w intensywności wybranych pasm absorpcyjnych oraz ilościowo w celu oceny zmian udziału tworzywa krystalicznego, wyznaczając wskaźnik krystaliczności według następującego wzoru:

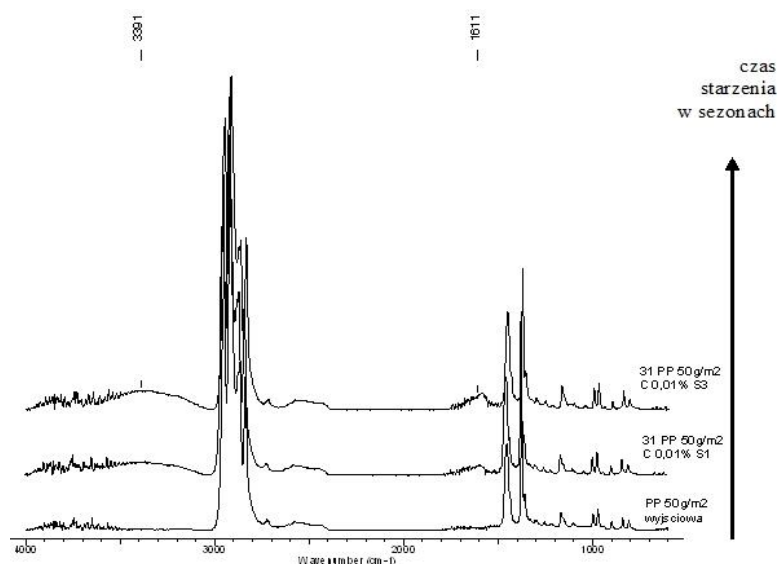
$$X_{IR} = \frac{A_{1840}}{A_{1800} + A_{1840}} \quad (44)$$

gdzie: A_{1840} i A_{1800} absorpcja całkowita pasm dla fazy: amorficznej i krystalicznej.

Pierwszym wstępnym etapem badań była analiza zmian kształtu i wymiarów włókniń poddanej procesowi przyspieszonego starzenia. Po procesie starzenia nie stwierdzono wykurczania się włókniń, co wskazywałoby na istotne zmiany w strukturze włókniń. Nieznaczne różnice zostały zaobserwowane po przeprowadzeniu badań podstawowych włókien, mających na celu scharakteryzowanie zmian w skali mikrostruktury włókien i włókien techniką elektronowej mikroskopii skaningowej SEM, w postaci pojawienia się urzeźbień włókien włókniń prowadzących do ich uszkodzeń o charakterze pęknięć.

Charakter zmian zaobserwowano w skali mikro. Do badań struktury tworzywa włókien zastosowano technikę jednodobiciową (ATR-iTR) promieniowania podczerwonego.

Porównując wykonane spektrogramy absorpcyjne naświetlanych i nienaświetlanych włókien polipropylenowych stwierdzono, że ich tworzywo zmienia swoją budowę cząsteczkową, pod wpływem zastosowanych warunków przyspieszonego starzenia. Przy porównaniu ze spektrogramami włókien nienaświetlanych zauważono pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych związanych z grupami pochodzącymi od: kwasów karboksylowych $-\text{COOH}$ (leżącego przy wartości liczby falowej ok. 1610 cm^{-1}) oraz grup hydroksylowych $-\text{OH}$ (leżącego przy wartości liczby falowej ok. 3390 cm^{-1}). Intensywność tych pasm rośnie wraz z przedłużaniem czasu naświetlania badanych prób włókien, co świadczy o prawdopodobnej degradacji hydrolitycznej powierzchni tworzywa włókien włókniń. Podobne zmiany zostały zaobserwowane dla pozostałych badanych prób włókien, co przykładowo pokazano na rysunku 42.



Rys. 42. Spektrogramy FTIR włókniny polipropylenowej serii C o masie powierzchniowej 50 g/m² – wyjściowa i po sztucznym starzeniu

Źródło: opracowanie własne.

W tabeli 22 przedstawiono wyznaczone według wzoru (44) zmiany udziału tworzywa krystalicznego naświetlanych włókien. Wyniki te potwierdzają degradację powierzchni włókien włókniny głównie prawdopodobnie na skutek oddziaływania promieniowania UV. Zwiększenie liczby cykli naświetlania podczas przyspieszonego starzenia prawdopodobnie nasiliłoby proces degradacji włókien. Wyznaczone wartości x_{IR} tworzywa krystalicznego na podstawie odbiciowych badań IR porównano z masowym wskaźnikiem krystaliczności x_{rtg} wyznaczonym metodą rentgenowską [11].

Tabela 22. Zmiany wartości powierzchniowego wskaźnika krystaliczności x_{IR} (metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni) i masowego wskaźnika krystaliczności x_{rtg} (metoda rentgenowska) badanych włókien z PP po procesie starzenia w porównaniu do prób nienaświetlanych

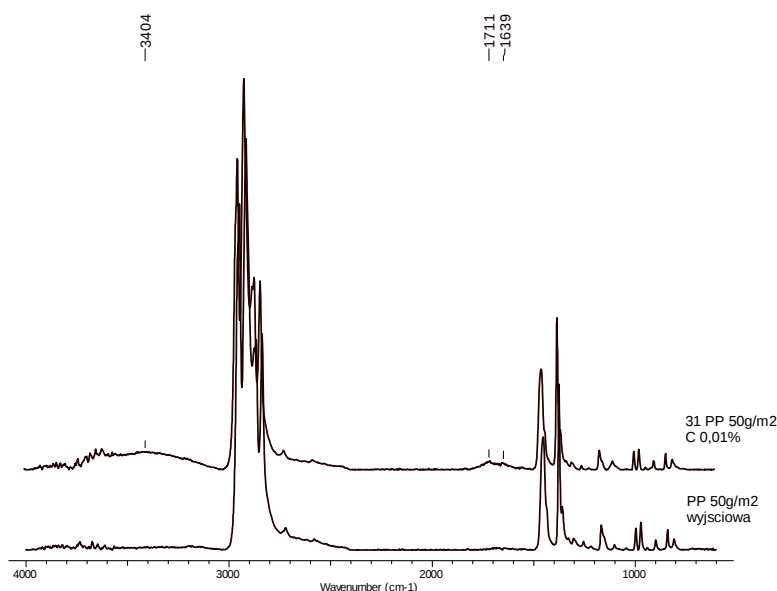
Oznaczenie próby	Ilość sezonów starzenia, –	Wskaźnik krystaliczności, x_{IR} , %	Wskaźnik krystaliczności x_{rtg} , %
100A	0	53,1	57,8
	1	50,4	55,4
	3	50,1	55,9
50A	0	48,6	59,0
	1	51,2	56,2
	3	49,7	56,2

100B	0	48,8	56,8
	1	45,2	56,9
	3	49,9	57,9
50B	0	53,5	56,9
	1	50,5	56,2
	3	55,0	55,1
100C	0	58,3	57,2
	1	52,9	55,4
	3	45,5	51,3
50C	0	49,7	58,1
	1	47,8	54,2
	3	45,1	53,1
100D	0	53,5	58,6
	1	46,7	56,3
	3	59,1	57,0
50D	0	52,4	59,1
	1	51,8	56,7
	3	56,7	56,2

Analizując wyniki zmian wskaźników krystaliczności wyznaczonych metodami WAXS i FTIR-ITR można stwierdzić, że procesy symulowanego starzenia powodują zmiany w zawartości fazy krystalicznej w postaci obniżenia wskaźnika krystaliczności, zarówno na powierzchni, jak i w objętości tworzywa włókien włókniny w funkcji kolejnych sezonów starzenia.

Wyraźne zmiany jakościowe struktury krystalicznej są obserwowane w przypadku oceny rozmiarów krystalitów metodą rentgenowską. Wraz z ilością sezonów starzenia wielkości obszarów krystalicznych ulegają zmniejszeniu. Są to zmiany kilkuprocentowe, niemniej efekt jest powtarzalny dla każdej serii próbek. Zauważono, że rozmiar krystalitów tworzywa włókien włókniny po trzech sezonach starzenia jest mniejszy o ponad 10% niż dla próbki wyjściowej. Zjawisko to jest niezależne od zawartości stearynianu żelaza.

Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych i użytkowych włókien polipropylenowych oraz badania strukturalne pozwoliły wyselekcjonować wariant włókniny najbardziej podatny na procesy starzeniowe z użyciem promieniowania UV i jednocześnie najbardziej korzystny z punktu widzenia ściółkowania roślin na polu. Wybrano włókninę o masie powierzchniowej 50 g/m² z serii C [1]. W wybranym wariantcie udział wagowy stearynianu żelaza w tworzywie włókniny polipropylenowej wynosił 0,01%. Seria C charakteryzowała się największą stabilnością mechaniczną z jednoczesnym największym obniżeniem udziału tworzywa krystalicznego i wymiarów krystalitów tworzywa włókien włóknin w trakcie symulowanego sztucznego starzenia.



Rys. 43. Spektrogramy FTIR-ITR włókniny polipropylenowej 50C wyjściowej i po starzeniu w warunkach polowych

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki badań włókien po próbach polowych przedstawiono na konferencji: „Biodegradowalne wyroby włókniste dla rolnictwa – osiągnięcia projektu BIOGRATEX”, Kraków, 4-5 lipca 2013 r.

Przykładowy spektrogram włókniny o symbolu 50C po próbach polowych przedstawiono na rysunku 43.

Badania efektów fotodegradacji włókien w postaci wskaźników wytrzymałościowych, prowadzone z uwzględnieniem warunków klimatycznych zbliżonych do warunków naturalnych, potwierdzają proces degradacji w symulowanym procesie sztucznego starzenia i dotyczą zmian zarówno w budowie cząsteczkowej, jak i nadcząsteczkowej ich tworzywa. Wzrost udziału wagowego fotodegradanta w włókninie wywołuje pogorszenie właściwości fizycznych i mechanicznych włókien w funkcji czasu starzenia. Zaobserwowane zmiany nie zawsze są proporcjonalne do zawartości procentowej stearynianu żelaza. Wynika to prawdopodobnie z niezbyt doskonałej dystrybucji fotodegradanta w tworzywie włókniny, zwłaszcza dla stężeń powyżej 0,1% w masie tworzywa. Dodatek aktywatora fotodegradacji powoduje w procesie sztucznego starzenia zmiany w budowie tworzywa badanych włókien, prowadzące do stopniowej jego degradacji w objętości tworzywa, co spełnia cel założony w pracy [1]. Należy uznać, że wybrana włóknina wytworzona metodą spod filiery spełnia wymagania stawiane włókninom o potencjalnym zastosowaniu rolniczym, co zostało potwierdzone w przeprowadzonych próbach polowych [12].

5.11. Badanie warstw powierzchniowych modyfikowanych włóknistych materiałów balistycznych w aspekcie użycia różnych związków organicznych

W projekcie „Modyfikacja włóknistych materiałów balistycznych z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej” [1] badano skuteczność naniesień związków krzemo- i fluoroorganicznych na powierzchnię materiałów polimerowych w celu ich ukierunkowanej funkcjonalizacji [2, 3]. W badaniach wykorzystano technikę odbiciową ATR spektroskopii absorpcyjnej promieniowania IR. Widma rejestrowano w zakresie liczb falowych $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ w warunkach standardowych opisanych w rozdziale 3.

Badaniom poddano zróżnicowane strukturą przędzy trzy typy tkanin z Kevlaru: 802/120, 365/120, 363/120 i dwie tkaniny kompozytowe z polietylenu: Dyneema SB51, Dyneema BT10. Na powierzchnię plazmowo oczyszczonych w atmosferze argonu tkanin, наносzono związek krzemu – heksametylodisiloksan (HMDSO) w celu zwiększenia hydrofilowości lub związek fluoru tetradekafluoroheksan (TDFH) dla zwiększenia hydrofobowości. Jako gazy nośne w procesie nanoszenia wyżej wymienionych związków używano kolejno: tlenu i argonu.

5.11.1. Badanie stopnia naniesienia związków krzemoorganicznych na materiały polimerowe

Stopień naniesienia heksametylodisiloksanu (HMDSO) [4,5] badano w oparciu zmiany intensywności pasm absorpcyjnych skorelowanych z grupami chemicznymi pasma:

- 822 cm^{-1} – Si–C–Si, 1050 cm^{-1} ($\sim 1016\text{ cm}^{-1}$ po naniesieniu na tkaniny i kompozyty),
- 1252 cm^{-1} – Si–CH₃ i
- 2957 cm^{-1} – Si–CH₃ cm^{-1} obecnymi na próbkach oznaczonych jako:
 - tkaniny 1, 2, 3 wykonane z Kevlaru,
 - kompozyty 4, 5 wykonane z polietylenu

i w widmie HMDSO zvariantowane użyciem gazu nośnego tlenu i argonu.

W celu ustalenia składu chemicznego naniesionych warstw oznaczano ilorazy absorpcji K_1 i K_2 wybranych pasm według wzorów:

$$K_1 = A_{1016}/A_{1252} \quad (44) \quad \text{ i } \quad K_2 = A_{1252}/A_{2957} \quad (45)$$

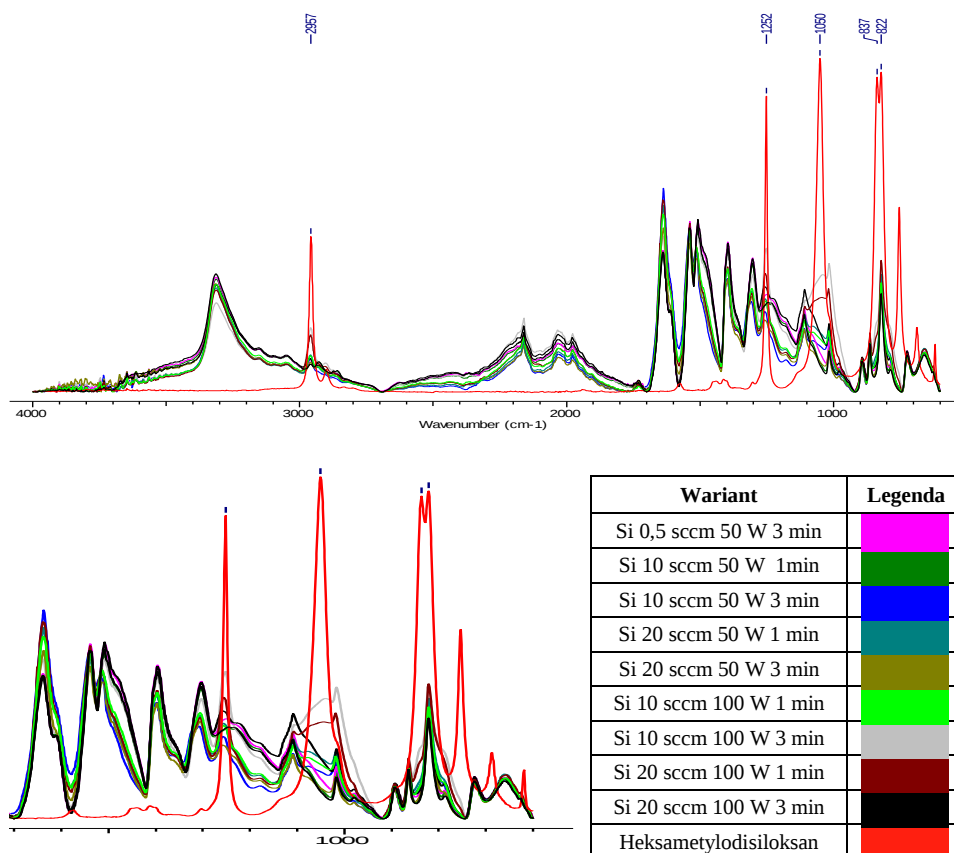
gdzie: A_{1016} , A_{1252} i A_{2957} absorancja pasm przy wartościach liczby falowej odpowiednio: 1016 , 1252 i 2957 cm^{-1} .

Porównano efekty naniesienia HMDSO, zvariantowane użyciem gazów nośnych tlenu i argonu (o różnych prędkościach przepływu w komorze) do efektów naniesienia HMDSO bez użycia tych gazów.

Po przeprowadzeniu badań wstępnych wytypowano warianty optymalne prób, w oparciu o najwyższe wartości absorbancji charakterystycznych pasm i ich obliczonych proporcji, jako wskaźników naniesienia związków krzemu.

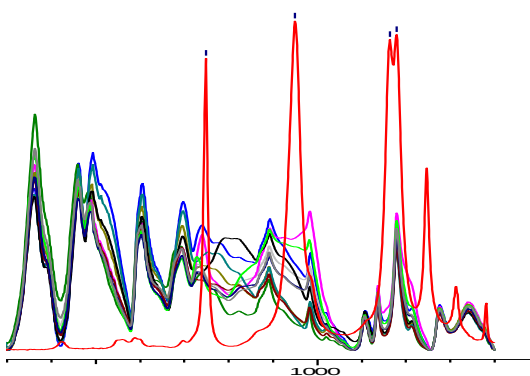
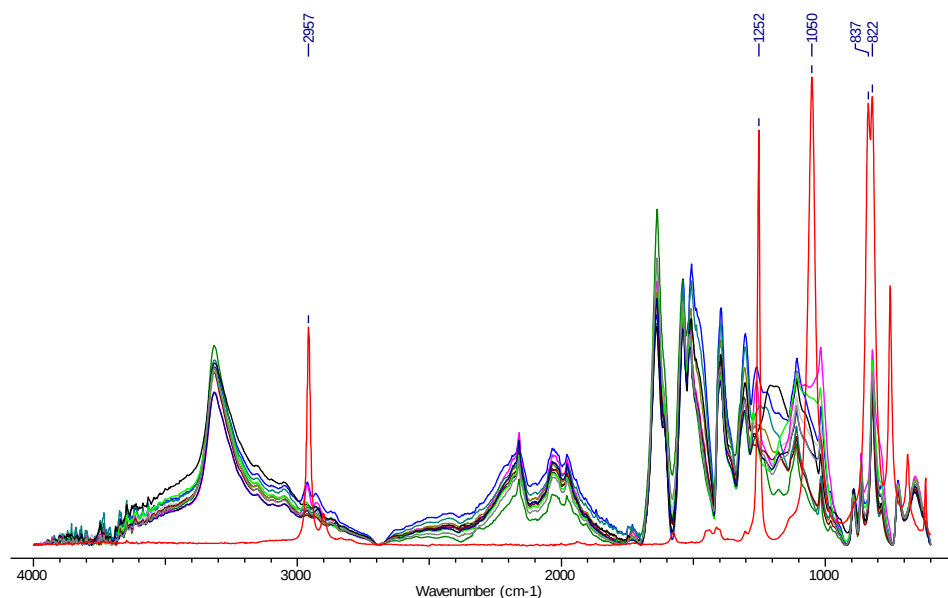
Poza wyżej wymienionymi pasmami dla prób kompozytów polietylenowych poddanych obróbce HMDSO w obecności tlenu jako gazu nośnego, stwierdzono pojawianie się dodatkowego nowego pasma przy liczbie falowej ok. 3450 cm^{-1} skorelowanego z drganiami wiązania w grupie --OH .

Poniżej na rysunkach 44-46 przedstawiono spektrogram absorpcyjne ilustrujące naniesienia modyfikatorów na próby tkaniny 1 z Kevlaru (typ 802/120) i kompozytów polietylenowych (rys. 47-49).



Rys. 44. Spektrogramy dla tkaniny 1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym heksametylodisiloksanem bez użycia gazu nośnego

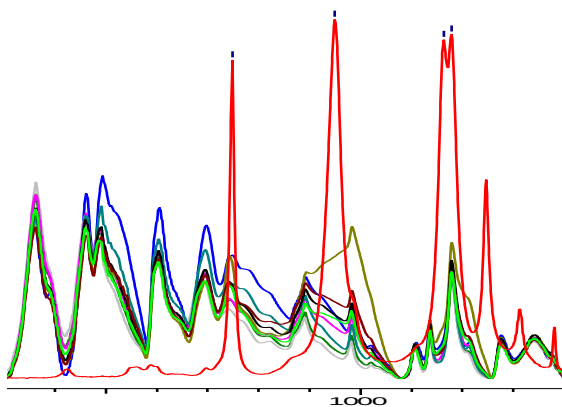
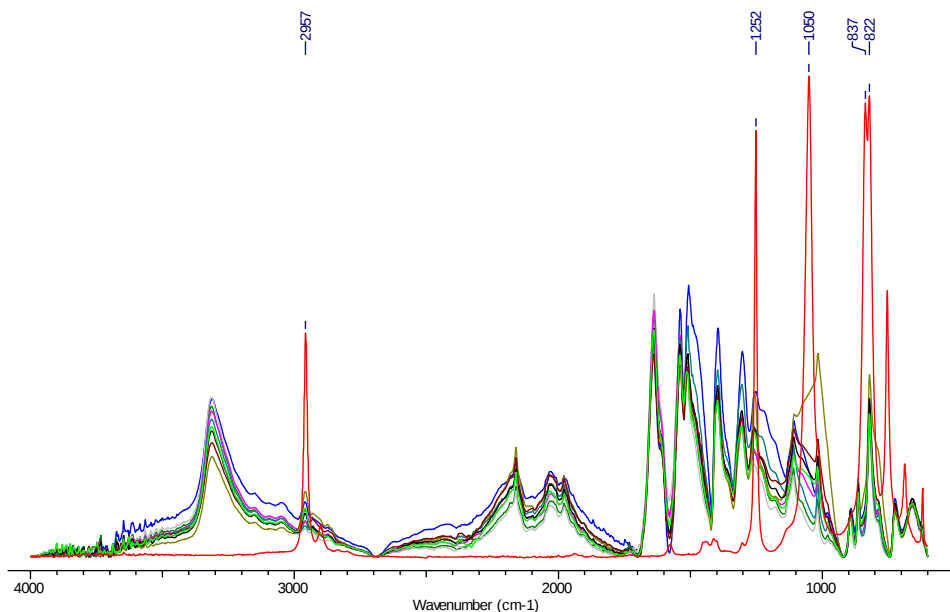
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 45. Zbiorne spektrogramy dla tkaniny 1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym heksametylo-disiloksanem z użyciem tlenu jako gazu nośnego

Źródło: opracowanie własne.

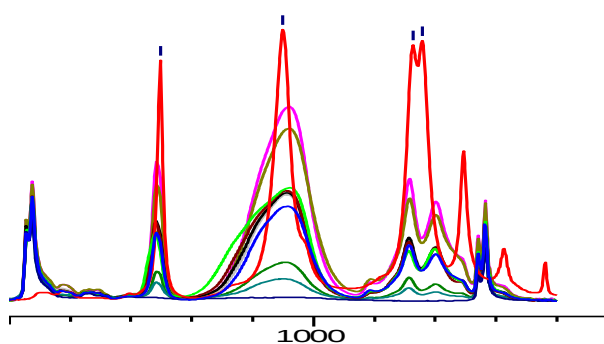
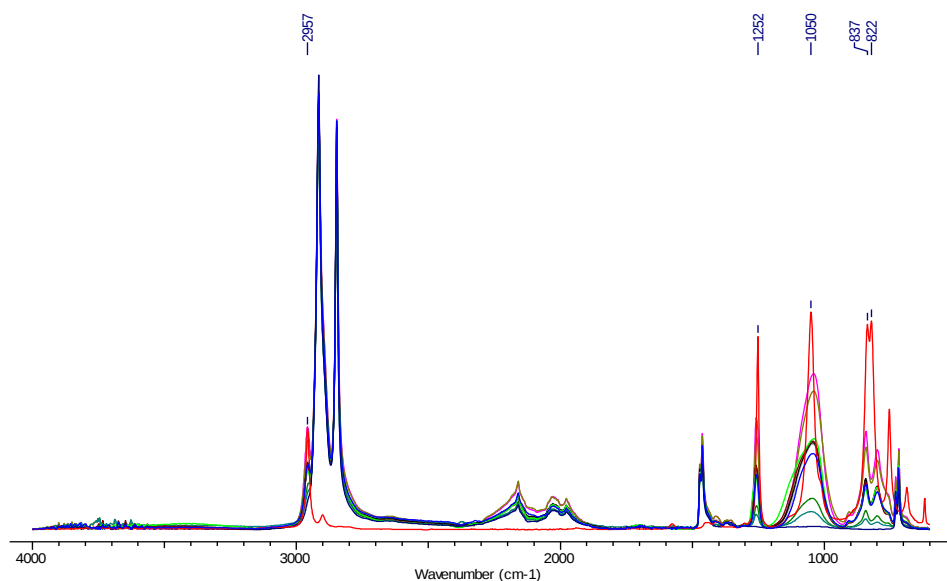
Lp.	Wariant	Legenda
Gaz nośny Tlen 50		
1.	Si 10 sccm 100 W 1 min	
2.	Si 10 sccm 100 W 3 min	
3.	Si 10 sccm 100 W 5 min	
4.	Si 10 sccm 200 W 1 min	
5.	Si 10 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 100		
6.	Si 20 sccm 100 W 1 min	
7.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 200		
8.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
9.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 300		
10.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
11.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
12.	Heksametylodisiloksan	



Rys. 46. Zbiorcze spektrogramy dla tkaniny 1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym heksametylodisiloksanem z użyciem argonu jako gazu nośnego

Źródło: opracowanie własne.

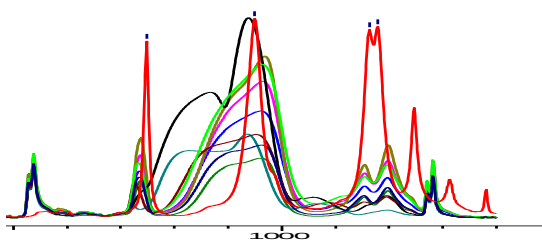
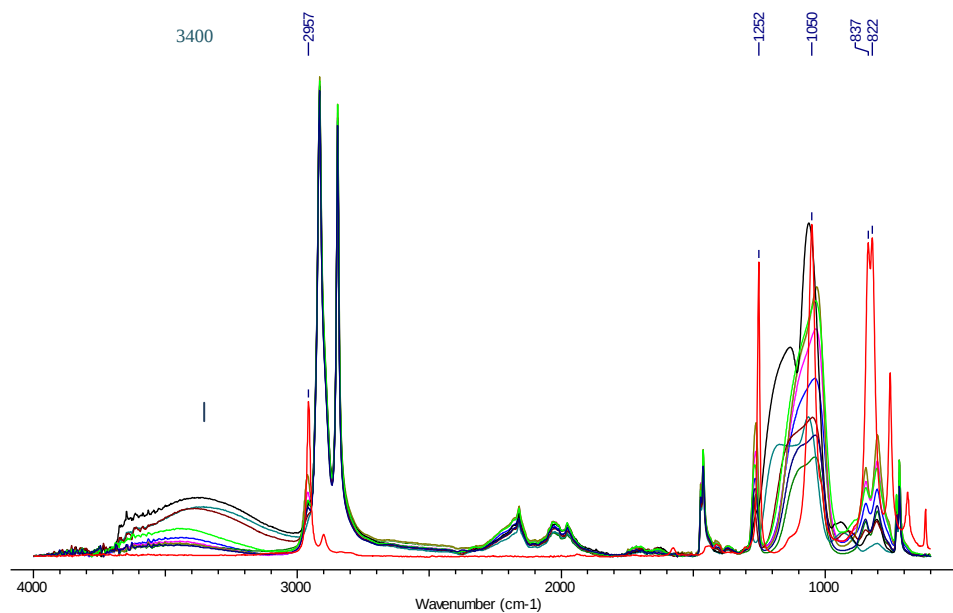
Lp.	Wariant	Legenda
Gaz nośny Argon 75		
1.	Si 10 sccm 50 W 1 min	
2.	Si 10 sccm 50 W 3 min	
3.	Si 10 sccm 100 W 3 min	
Gaz nośny Argon 150		
4.	Si 100 sccm 100 W 3 min	
5.	Si 100 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Argon 300		
6.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
7.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Argon 400		
8.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
9.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
10.	Heksametylodisiloksan	



Wariant	Legenda
—	
Si 0,5 sccm 50 W 3 min	
Si 10 sccm 50 W 1 min	
Si 10 sccm 50 W 3 min	
Si 20 sccm 50 W 1 min	
Si 10 sccm 50 W 3 min	
Si 10 sccm 100 W 1 min	
Si 10 sccm 100 W 3 min	
Si 20 sccm 100 W 1 min	
Si 20 sccm 100 W 3 min	
Heksametylodisiloksan	

Rys. 47. Zbiorcze spektrogramy dla tkaniny kompozytowej 4 z polietylenu (typ Dynema SB51) z naniesionym heksametylodisiloksanem

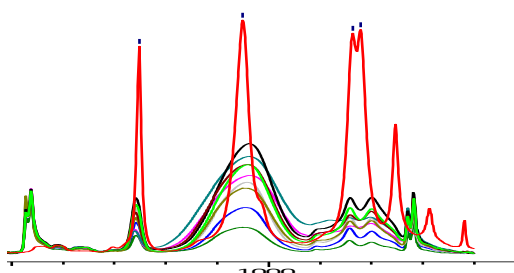
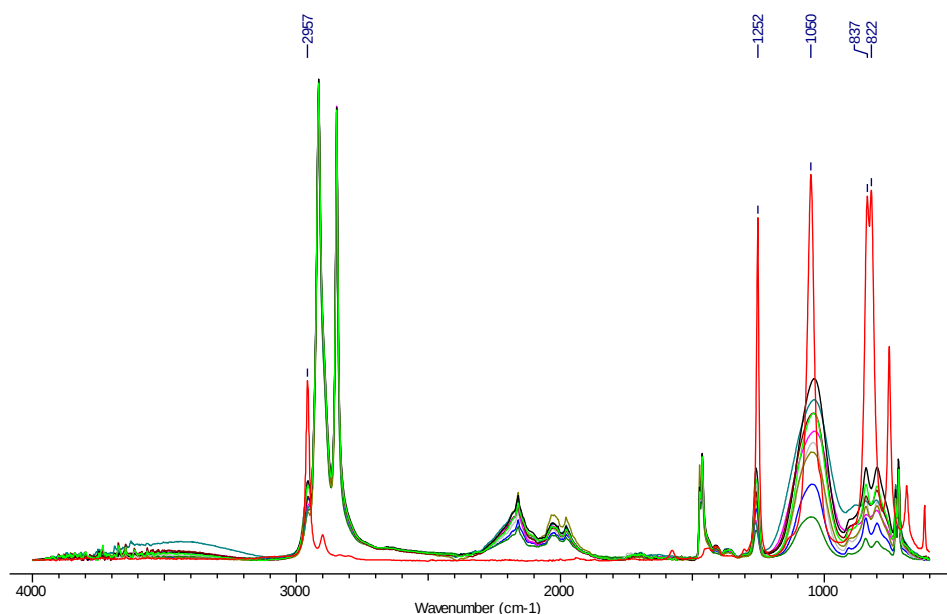
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 48. Zbiorne spektrogramy tkaniny kompozytowej 4 z polietylenu (typ Dynema SB51) z naniesionym heksametylodisiloksanem z użyciem tlenu jako gazu nośnego

Źródło: opracowanie własne.

Lp.	Wariant	Legenda
Gaz nośny Tlen 50		
1.	Si 10 sccm 100 W 3 min	
2.	Si 10 sccm 100 W 5 min	
3.	Si 10 sccm 200 W 1 min	
4.	Si 10 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 100		
5.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
6.	Si 20s ccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 200		
7.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
8.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Tlen 300		
9.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
10.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
11.	Heksametylodisiloksan	



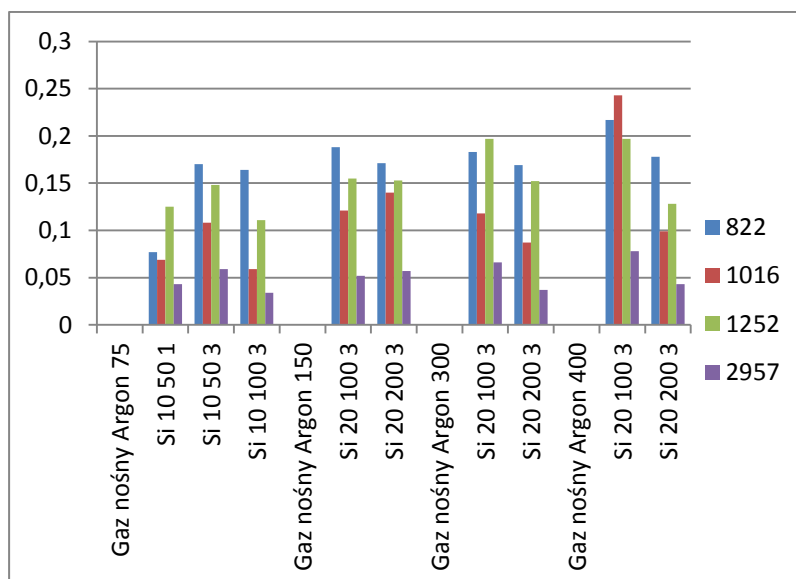
Rys. 49. Zbiorcze spektrogramy tkaniny kompozytowej 4 z polietylenu (typ Dynema SB51) z naniesionym heksametylodosiloksanem z użyciem argonu jako gazu nośnego

Źródło: opracowanie własne.

Lp.	Wariant	Legenda
Gaz nośny Argon 75		
1.	Si 10 sccm 50 W 1 min	
2.	Si 10 sccm 50 W 3 min	
3.	Si 10 sccm 100 W 3 min	
Gaz nośny Argon 150		
5.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
6.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Argon 300		
7.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
8.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
Gaz nośny Argon 400		
9.	Si 20 sccm 100 W 3 min	
10.	Si 20 sccm 200 W 3 min	
11.	Heksametylodosiloksan	

Na rysunkach 50 i 51 zestawiono graficzne porównania naniesień heksametylodosiloksanu na przykładowe badane próby tkanin w zależności od rodzaju użytego gazu nośnego. Stanowiło to podstawę do wyboru wariantów o optymalnych parametrach modyfikacji naniesień związku krzemoorganicznego.

c) Argon

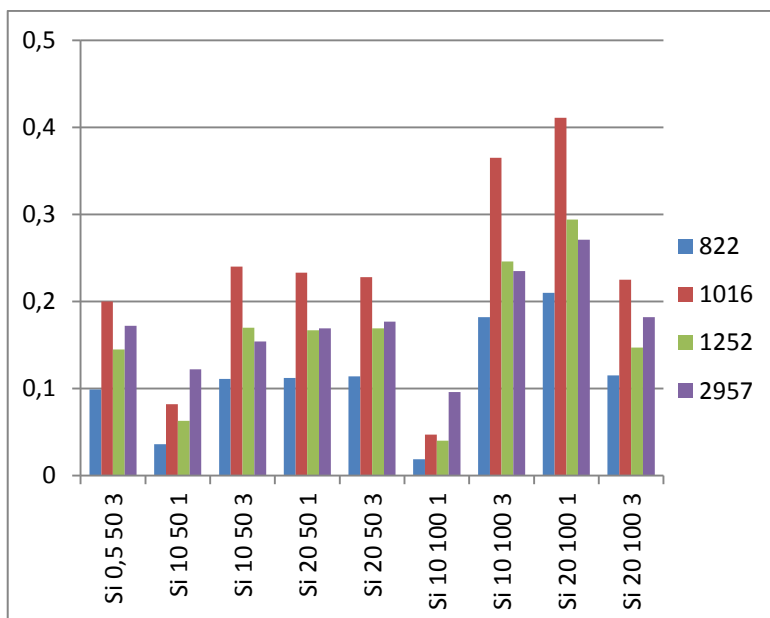


Rys. 50. Ilustracja stopnia naniesienia heksametylodisiloksanu w postaci wartości absorbancji wybranych pasm absorpcyjnych dla tkanin z Kevlaru (typ 802/120) w zależności od użytego gazu nośnego

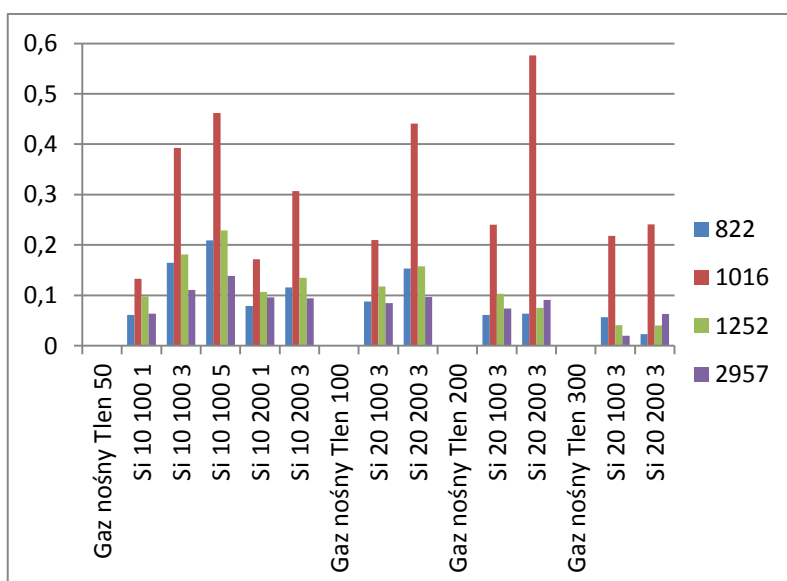
Źródło: opracowanie własne.

Próby 4 PE (typ Dyneema SB51)

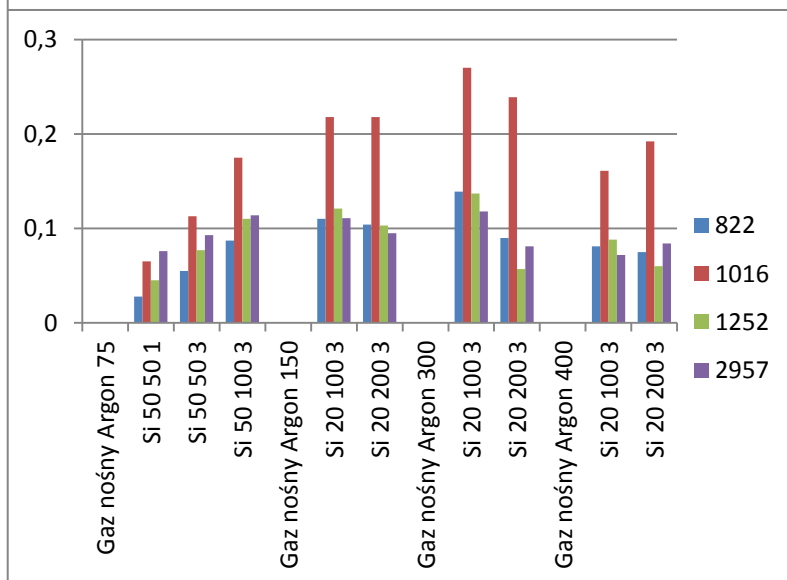
a) Bez gazu



b) Tlen



c) Argon



Rys. 51. Ilustracja stopnia naniesienia heksametylodysiloksanu w postaci wartości absorpcyjnej wybranych pasm absorpcyjnych dla kompozytów z polietylenu (typ Dynema SB5) w zależności od użytego gazu nośnego

Źródło: opracowanie własne.

Przyjęte i opisane wcześniej dwa wskaźniki liczbowe: K_1 i K_2 , zostały zastosowane jako narzędzie do wnioskowania o budowie chemicznej p(HMDSO). Wzrost wskaźnika K_1 jest związany ze wzrostem liczebności ugrupowania Si-O-Si względem Si-CH₃. Na tej podstawie można sądzić, że zmniejsza się

zawartość atomów węgla połączonych z atomami krzemu – więc tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO_2 .

Obniżanie się wskaźnika K_2 może oznaczać ubywanie liczby wiązań grup Si-CH_3 z czasem obróbki względem całkowitej liczby wiązań, co wskazuje na silną fragmentację monomeru (pękanie wiązań SiCH_3 , rekombinację i tworzenia wiązań C-C).

Analiza zestawionych wskaźników K_1 i K_2 prowadzi do wniosków:

- Dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych bez gazów nośnych obserwuje się:
 - ze wzrostem czasu depozycji z 1 min do 3 min rośnie wartość K_1 (zmniejsza się liczba atomów węgla połączonych z atomami krzemu – tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO_2). Równocześnie obserwuje się obniżenie wskaźnika K_2 – co wskazuje na silną fragmentację monomeru (pękanie wiązań SiCH_3 i rekombinację oraz formowanie wiązań C-C),
 - ze wzrostem doprowadzanej mocy maleje wskaźnik K_2 – co wskazuje na postępującą fragmentację monomeru. To zachowanie znajduje swoje potwierdzenie w wynikach badań SEM-EDS.
- Dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych w gazie nośnym – Ar obserwuje się:
 - ze wzrostem doprowadzanej mocy maleje wskaźnik K_2 – co wskazuje na postępującą fragmentację monomeru. To zachowanie znajduje swoje potwierdzenie w wynikach badań SEM-EDS. Wzrasta wskaźnik K_1 , a więc tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO_2 ,
 - przy zmniejszaniu natężenia przepływu Ar rośnie wskaźnik K_1 – tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO_2 – ten fakt znajduje swoje potwierdzenie w wynikach badań składu chemicznego w powłoce metoda SEM-EDS.
- Dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych w gazie nośnym O_2 nie stwierdzono logicznych zmian wskaźników K_1 i K_2 .

5.11.2. Badanie stopnia naniesienia związków fluoroorganicznych na materiały polimerowe

Ocena stopnia naniesienia związku fluorowego tetradekafluoroheksu TDFH na próby tkanin z Kevlar na podstawie spektrogramów jest trudna do przeprowadzenia. Tylko operacje odejmowania spektralnego widm tkaniny wyjściowej i z naniesieniem prowadzą do prawidłowych wniosków dotyczących nanoszonych warstw TDFH. Z otrzymanych widm różnicowych można wysnuć następujące wnioski dla przykładowych wariantów modyfikacji tkanin 1 z Kevlaru i kompozytu 4 z polietylenu, w oparciu wielkość absorbancji charakterystycznych dla TDFH pasm absorpcyjnych przy wartościach liczbach falowych 1240, 1205 i 655 cm^{-1} . Po wykonaniu operacji odjęcia widm prób z naniesieniami i wyjściowej stwierdzono obecność związków fluoru na tkaninie 1 Kevlar.

Stopień naniesienia związku fluorowego rośnie dla wariantów obróbki w następującej kolejności:

- F 40 sccm 200 W 1 min,
- F 40 sccm 200 W 3 min,
- F 20 sccm 100 W 3 min,
- F 20 sccm 200 W 1 min.

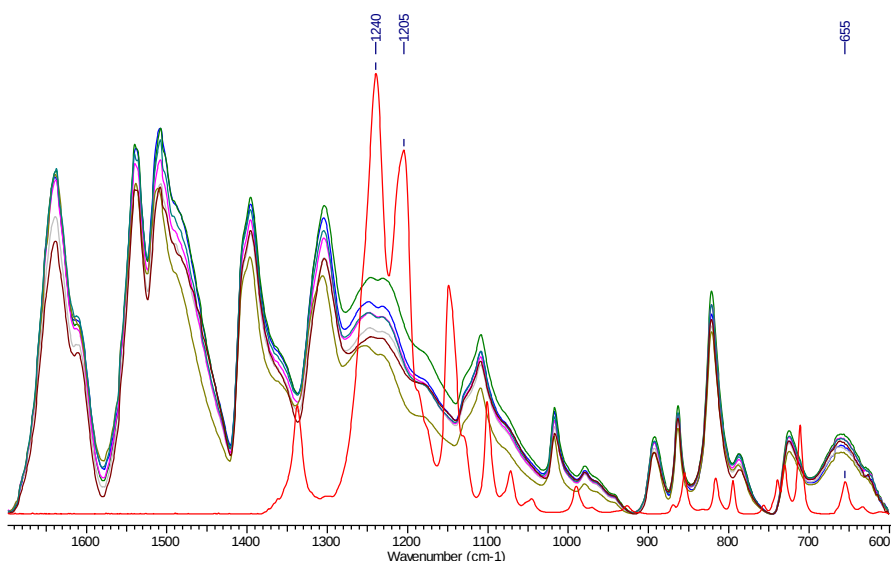
W pozostałych wariantach nie stwierdzono obecności związków fluoru naniesionych na próby na tkaniny 1 Kevlar.

Stopień naniesienia związku fluorowego na próbie 4 z polietylenu rośnie dla wariantów obróbki w następującej kolejności:

- F 40 sccm 250 W 3 min,
- F 40 sccm 200 W 1 min i F 40 sccm 100 W 3 min.

W pozostałych wariantach nie stwierdzono obecności związków fluoru naniesionych na próby 4 PE.

Tkanina 1 z Kevlaru (typ 802/120)



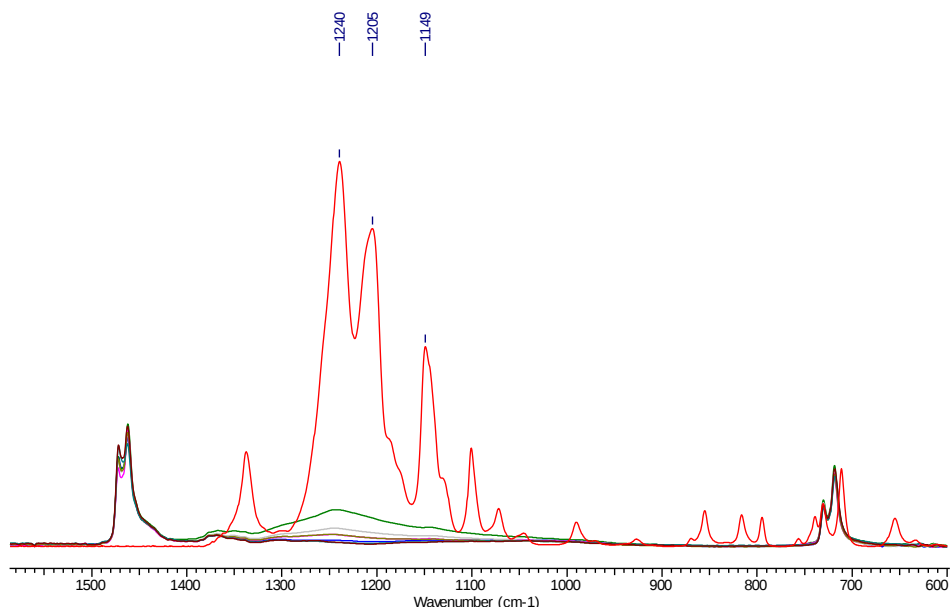
Rys. 52. Zbiorcze spektrogramy – tkanina 1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym tetradekafluoroheksanem

Źródło: opracowanie własne.

Wariant	Legenda
—	
F 10 sccm 100 W 3 min	
F 20 sccm 100 W 3 min	
F 40 sccm 100 W 3 min	
F 40 sccm 200 W 1 min	
F 40 sccm 200 W 3 min	
F 40 sccm 250 W 3 min	
Tetradekafluoroheksan	

Na rysunkach przedstawiono przykładowe spektrogramy absorpcyjne, ilustrujące naniesienia na modyfikowane próby tkanin z Kevlaru (rys. 52) i kompozytów polietylenowych (rys. 53).

Tkanina kompozytowa 4 PE Dyneema SB51



Rys. 53. Zbiorcze spektrogramy – kompozyt 4 z polietylenu (typ Dyneema SB51) z naniesionym tetradekafluoroheksanem

Źródło: opracowanie własne.

Lp.	Wariant	Legenda
0.	—	
1.	F 10 sccm 100 W 3min	
2.	F 20 sccm 100 W 3 min	
3.	F 40 sccm 100 W 3 min	
4.	F 40 sccm 200 W 1 min	
5.	F 40 sccm 200 W 3 min	
6.	F 40 sccm 250 W 3 min	
7.	Tetradekafluoroheksan	

Stanowiło to podstawę do wyboru wariantów o optymalnych naniesieniach związku krzemoorganicznego na modyfikowane tkaniny.

5.12. Badanie budowy powierzchniowej włókien poliestrowych modyfikowanych chemicznie i biochemicznie

W pracach [1-3] zostały poddane ocenie zmiany budowy powierzchni włókien poliestrowych otrzymane po biochemicznej modyfikacji i ich wpływ na wybrane właściwości powierzchniowe i w objętości włókien [4-8]. Efekty enzymatycznej obróbki biochemicznej włókien z poli(tereftalanu etylenowego) PET badano w porównaniu z efektami wynikającymi z klasycznych metod obróbek chemicznych. Efekty modyfikowania powierzchni włókien poliestrowych o silnie wykształconej strukturze nadcząsteczkowej są ograniczone. Wynika to z budowy silnie skryształizowanej, o wysokiej orientacji warstwy powierzchniowej włókna i wysokiej odporności chemicznej jego tworzywa [9-17]. Sposoby modyfikacji włókien PET wiążą się ściśle z kierunkiem ich wykorzystania. Stosowane rodzaje modyfikacji mają między innymi na celu:

- wytwarzanie specjalnych grup funkcyjnych na powierzchni włókien, które mogą oddziaływać z innymi substancjami [1, 3, 5, 12, 17-22, 25, 28, 29, 34],
- zwiększenie hydrofilowości albo hydrofobowości powierzchni [2, 5, 6, 9, 10, 15, 17, 23, 24, 30],
- poprawę chemicznej reaktywności [1, 2, 4, 7, 11, 14, 18, 20, 22, 27, 30, 34],
- usieciowanie powierzchni,
- zmiany morfologii powierzchni włókna – w celu ograniczenia np. skłonności do pilingu [13, 18, 20, 30-32],
- zwiększenie albo obniżenie chropowatości powierzchni,
- zwiększenie powierzchniowej elektrycznej przewodności właściwej [17-20],
- poprawienie wybarwialności barwnikami [1, 8, 27].

Badania wstępne po obróbce chemicznej, dotyczące ubytku masy czy utraty wytrzymałości właściwej przeprowadzono na ciągłych włóknach z poli(tereftalanu etylenowego) o krotności rozciągu: 3,0; 3,5; 4,0 i 5,2x. Charakterystykę badanych włókien przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Charakterystyka badanych włókien PET

Krotność rozciągu, –	Średnica włókna, μm	Orientacja wewnętrzna włókna f_o –	Stopień krystaliczności włókna x_{IR} –
3,0x	32,2	0,6246	0,603
3,5x	28,4	0,7430	0,667
4,0x	27,2	0,8584	0,711
5,2x	24,7	0,9993	0,772

Do analizy efektów modyfikacji wybrano włókna o krotności rozciągu 4,0x jako te, które mają dostatecznie dobrze wykształconą fizyczną mikrostrukturę i są wykorzystywane najczęściej w przemyśle włókienniczym.

Obróbkę chemiczną przeprowadzono za pomocą roztworów wodorotlenku sodowego, etyloaminy i etylenodwuaminy. W tabeli 24 podano parametry przyjęte w modyfikacji chemicznej wyżej wymienionymi roztworami.

Tabela 24. Parametry obróbki chemicznej włókien poliestrowych

Rodzaj modyfikacji	Czas obróbki, min	Temperatura obróbki, °C
12% wodny roztwór wodorotlenku sodowego	120	60
20% wodny roztwór wodorotlenku sodowego	60	60
	120	
70% wodny roztwór etyloaminy	120	22
97% wodny roztwór etylenodwuaminy	20	22
	80	
	120	

Obróbkę enzymatyczną przeprowadzono za pomocą czterech preparatów, wykazujących aktywność w stosunku do tworzywa włókien PET. W tabeli 25 podano parametry przyjęte w modyfikacji włókien wymienionymi enzymami.

Tabela 25. Charakterystyka preparatów enzymatycznych zastosowanych w modyfikacji biochemicznej włókien

Nazwa preparatu enzymatycznego	Producent	Temp. obróbki, °C	pH obróbki,	Aktywność roztworu enzymu
Amano Lipase A	Aldrich	45	6,0	$\geq 12,000$ u/g
Amano Lipase AK	Aldrich	55	8,0	$\geq 20,000$ u/g
Lipozyme®	Fluka	70	8,0	> 100 u/g*
Esteraze	Fluka	65	7,0	$\sim 0,4$ u/mg**

* 1 u odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol kwasu stearynowego przez minutę przy pH 8,0 i temperaturze 70°C,

** 1 u odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol 4-nitrofenolu przez minutę przy pH 7,0 i temperaturze 65°C.

W tabeli 26 podano zastosowane warunki aplikacji enzymów.

Tabela 26. Przyjęte parametry procesu modyfikacji biochemicznej włókien

Nazwa preparatu enzymatycznego	Stężenie preparatu enzymatycznego	Temp., °C	pH	Czas obróbki, min
Amano Lipase A	2 g/l	45	6,0	30
				120
Amano Lipase AK	2 g/l	55	8,0	30
				120
Lipozyme®	2 g/l	70	8,0	30
				120
Esterase	2%	65	7,0	30
				120

Zmiany budowy cząsteczkowej warstwy powierzchniowej tworzywa włókien dla wybranych pasm absorpcyjnych z tabeli 27 oceniano techniką odbiciową ATR wyposażonym w kryształ KRS-5 o kącie wewnętrznego odbicia 45°.

Tabela 27. Zależność położenia pasma absorpcyjnego od rodzaju grupy pochłaniającej dla włókna PET [35]

Liczba falowa, cm ⁻¹	Rodzaj pasma i postać konformacyjna grupy pochłaniającej	Grupa pochłaniająca i typ drgań
1957	c	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1830	o	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1725	o	v, C=O
1617	a	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1580	a	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1504	o	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1473	c, trans	δ, CH ₂
1455	a, gauche	δ, CH ₂
1406		gr. końcowa
1370	a, gauche	γ _w , CH ₂
1343	c, trans	γ _w , CH ₂
1172	a	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1120	c	v, O-C
1100	a, gauche	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
1042	a, gauche	v, O-C; v, C-C
975	c, trans	v, O-C
898	a, gauche	γ _r , CH ₂
875	o	v, drgania pochodne C ₆ H ₆
845	c, trans	γ _r , CH ₂
793	a	γ _r , C=O + δ, CCO
733	o	v, drgania pochodne C ₆ H ₆

Z widm ATR wyznaczano absorbancję pasm, skorelowanych z grupami wiązania estrowego położonego przy wartości liczby falowej $\tilde{\nu} = 793 \text{ cm}^{-1}$ oraz grupami końcowymi makrocząsteczki PET przy wartości liczby falowej $\tilde{\nu} = 1406 \text{ cm}^{-1}$. Wyniki badań zestawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Wartości absorbancji pasm absorpcyjnych dla różnych wariantów modyfikacji włókien PET o krotności rozciągu 4x w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi

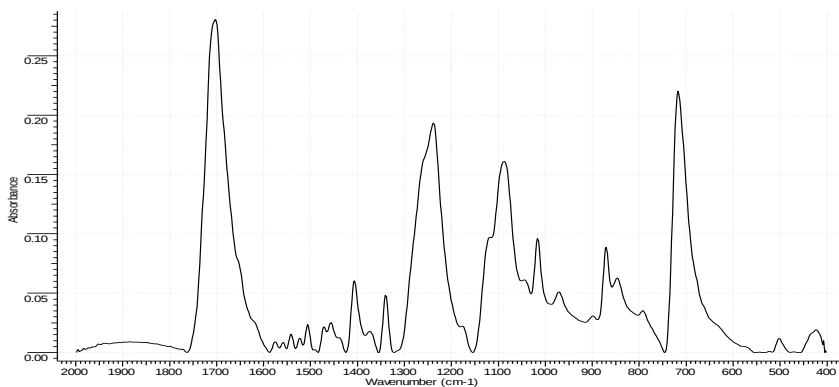
Rodzaj modyfikacji	Czas modyfikacji, min	Polożenie pasma, cm^{-1} / Wartość absorbancji	
		793	1406
Niemodyfikowane	–	0,0367	0,0732
12% roztwór wodorotlenku sodowego	120	0,0340	0,0798
20% roztwór wodorotlenku sodowego	60	0,0319	0,0782
	120	0,0306	0,0855
70% roztwór etyloaminy	120	0,0360	0,0758
97% roztwór etylenodwuaminy	20	0,0325	0,0757
	80	0,0339	0,0795
	120	0,0339	0,0805
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase A</i>	30	0,0351	0,0767
	120	0,0357	0,0950
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase AK</i>	30	0,0349	0,0728
	120	0,0315	0,0974
preparat enzymatyczny <i>Lipozyme</i>	30	0,0261	0,0801
	120	0,0211	0,0866
preparat enzymatyczny <i>Esterase</i>	30	0,0311	0,0827
	120	0,0281	0,0942

Zmiany fizycznej mikrostruktury warstwy powierzchniowej włókien PET oceniano wykorzystując dla ich uwypuklenia technikę odbiciową ATR. Wartości stopnia krystaliczności tworzywa warstwy powierzchniowej włókien poliestrowych obliczono ze wzoru zaproponowanego przez Krimma [36]:

$$x_{IR} = A_{845} / A_{870} \quad (46)$$

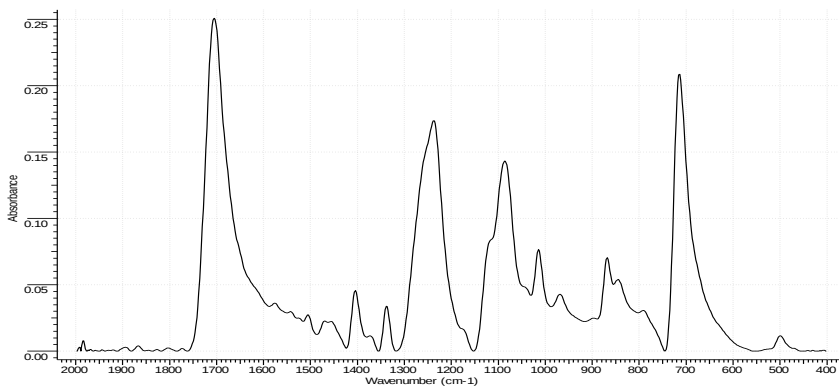
gdzie: x_{IR} – wskaźnik krystaliczności warstw powierzchniowych badanych włókien; A_{845} , A_{870} – wartości absorbancji odpowiednio pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego przy wartościach liczb falowych 845 cm^{-1} i 870 cm^{-1} .

Poniżej na rysunkach 54-57 zilustrowano przykładowe widma absorpcyjne otrzymane techniką odbiciową ATR dla włókien poliestrowych o krotności rozciągu 4,0x wyjściowych i poddanych modyfikacjom chemicznym i biochemicznym.



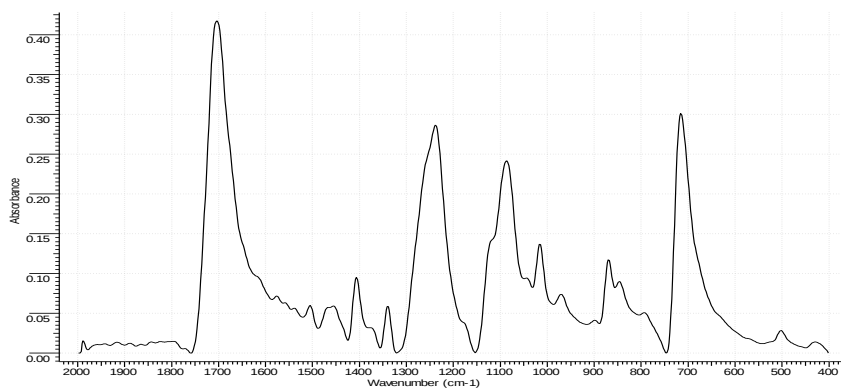
Rys. 54. Widmo absorpcyjne włókna poliestrowego wyjściowego

Źródło: opracowanie własne.

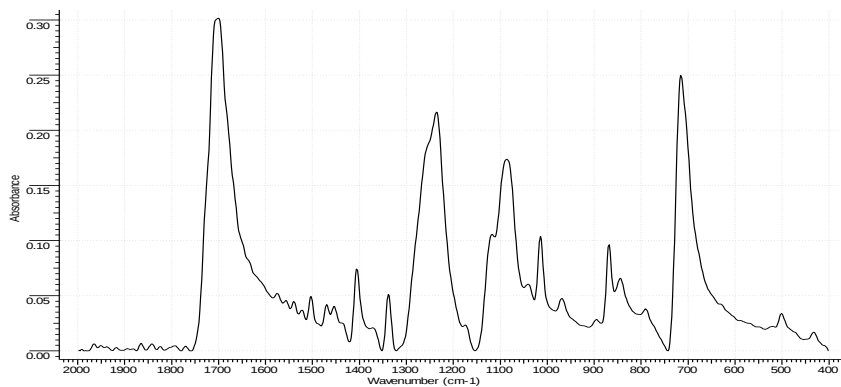


Rys. 55. Widmo absorpcyjne włókna modyfikowanego 20% roztworem wodorotlenku sodowego w czasie 120 minut

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 56. Widmo absorpcyjne włókna modyfikowanego preparatem enzymatycznym *Amano Lipase A* w czasie 120 minut



Rys. 57. Widmo absorpcyjne włókna modyfikowanego preparatem enzymatycznym *Esterase* w czasie 120 minut

Źródło: opracowanie własne.

Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla włókien PET o krotności rozciągu 4,0x modyfikowanych chemicznie i biochemicznie przedstawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Wartości wskaźnika krystaliczności tworzywa warstwy powierzchniowej dla różnych wariantów modyfikacji włókien PET o krotności rozciągu 4x w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi

Rodzaj modyfikacji	Czas obróbki, min	x_{IR} , –
Niemodyfikowane	–	0,698
12% roztwór wodorotlenku sodowego	120	0,738
20% roztwór wodorotlenku sodowego	60	0,727
	120	0,740
70% roztwór etyloaminy	120	0,710
97% roztwór etylenodwuaminy	20	0,700
	80	0,707
	120	0,719
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase A</i>	30	0,716
	120	0,729
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase AK</i>	30	0,708
	120	0,728
preparat enzymatyczny <i>Lipozyme</i>	30	0,728
	120	0,778
preparat enzymatyczny <i>Esterase</i>	30	0,749
	120	0,767

Dla porównania zakresu zmian fizycznej mikrostruktury w warstwie powierzchniowej włókien wykonano porównawcze badania zmian w objętości ich tworzywa. Krystaliczność tworzywa w objętości włókna była oceniana metodą spektroskopii absorpcyjnej promieniowania IR dla preparatów tabletkowych (udział masowy 1% włókna) – techniką prześwietleniową.

Wartości stopnia krystaliczności włókien poliestrowych obliczono ze wzoru zaproponowanego przez Dechanta [35]:

$$x_{IRO} = A_{1343} / A_{1410} \quad (47)$$

gdzie: x_{IRO} – wskaźnik krystaliczności (objętościowy) badanych włókien;

A_{1343} , A_{1410} – wartości absorbancji odpowiednio pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego przy wartościach liczb falowych 1343 i 1410 cm^{-1} .

Wartości wskaźników krystaliczności x_{IRO} dla włókien PET o krotności rozciągu 4,0x modyfikowanych chemicznie i biochemicznie przedstawiono w tabeli 30.

Tabela 30. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IRO} tworzywa włókien PET dla różnych wariantów modyfikacji włókien PET o krotności rozciągu 4x w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi

Rodzaj modyfikacji	Czas modyfikacji, min	x_{IRO} , –
Niemodyfikowane	–	0,711
12% roztwór wodorotlenku sodowego	120	0,728
20% roztwór wodorotlenku sodowego	60	0,717
	120	0,730
70% roztwór etyloaminy	120	0,790
97% roztwór etylenodwuaminy	20	0,719
	80	0,725
	120	0,729
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase A</i>	30	0,716
	120	0,739
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase AK</i>	30	0,718
	120	0,738
preparat enzymatyczny <i>Lipozyme</i>	30	0,728
	120	0,747
preparat enzymatyczny <i>Esterase</i>	30	0,729
	120	0,753

Wykazane różnice uzyskane z metody spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni w budowie warstwy powierzchniowej i objętości włókien poliestrowych (dla różnych wariantów modyfikacji) zostały między innymi potwierdzone badaniami struktury powierzchni włókien metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM).

Wyniki uzyskane metodą spektroskopii absorpcyjnej FTIR w odniesieniu do włókien o zróżnicowanym rozciągu wykorzystano do kompleksowej interpretacji wyników i wniosków wynikających z pracy w aspekcie zmian struktury włókien i ich właściwości użytkowych.

Na podstawie wyników uzyskanych podczas realizacji badań można wysnuć następujące wnioski:

- Efekt modyfikacji, zarówno przy wykorzystaniu preparatów enzymatycznych, jak i substancji chemicznych, jest wyraźnie uzależniony od wyjściowej budowy włókna, określonej krotnością rozciągu.

Dla włókien o niższej orientacji i krystaliczności (wartości rozciągu 3,0x i 3,5x) oddziaływanie badanych substancji prowadzi nie tylko do zmian budowy warstw powierzchniowych włókien, ale również do zmian ich budowy objętościowej, co przejawia się w niekorzystnej zmianie właściwości mechanicznych włókien.

Efekty zmiany budowy powierzchniowej bez wyraźnego oddziaływania na budowę objętościową, uzyskano dla włókien o odpowiednio ukształtowanej i ustabilizowanej w procesie rozciągania fizycznej mikrostrukturze, tj. dla włókien o stopniu rozciągu technologicznego 4,0x oraz 5,2x.

- Modyfikacja enzymatyczna powierzchni włókna zmienia zarówno jej charakterystykę fizyczną, jak i fizyko-chemiczną.

Zmiana charakterystyki fizycznej przejawia się w subtelnym i równomiernym urzeźbieniu powierzchni włókna oraz we wzroście wskaźnika krystaliczności warstwy powierzchniowej włókien. Zmiana charakterystyki fizyko-chemicznej polega na zwiększeniu hydrofilowości powierzchni włókien. Zmiana budowy powierzchni włókien po obróbce enzymatycznej nie pociąga za sobą istotnych zmian ich budowy objętościowej.

Zmiana ogólnej charakterystyki powierzchniowej włókien (mikrotopografii i hydrofilowości) odzwierciedla się w sposób bardzo korzystny w zmianie zarówno ich właściwości objętościowych, jak i powierzchniowych.

Włókna modyfikowane enzymatycznie wykazują praktycznie całkowicie ograniczoną skłonność do pillingu w wyrobach.

Włókna modyfikowane enzymatycznie charakteryzują się ograniczoną zdolnością do wiązania brudu olejowego i dużą łatwością jego usuwania, a także w warunkach klimatu normalnego wykazują obniżoną o rząd wielkości elektryczną oporność powierzchniową.

5.13. Badanie efektów modyfikacji struktury włókien przez czynniki środowiskowe w aspekcie ich oddziaływań alergizujących

W tym rozdziale monografii opisano analizę zmian strukturalnych materiałów włókienniczych, a także zmian powierzchniowych tworzących je włókien pod wpływem czynników zewnętrznych w aspekcie ich oddziaływań alergizujących [1]. Jednym z czynników alergennych dla człowieka jest specyficzna struktura chemiczna włókna, która może stanowić podłoże do rozwoju mikroorganizmów. Przykładem mogą być tkaniny z włókien naturalnych wykazujące wysoką absorpcję wilgoci, która jest korzystna dla rozwoju różnych drobnoustrojów [2].

Dodatkowo obecność różnych substancji organicznych, ulegających degradacji w atmosferze o podwyższonej temperaturze i wilgotności, intensyfikuje wzrost mikroorganizmów, wywierających działanie alergizujące na ludzką skórę.

Doboru czynników zewnętrznych do testów dokonano w oparciu o ocenę mikroklimatu utworzonego w trakcie użytkowania odzieży przez człowieka. Brano pod uwagę oddziaływanie na włókna: wydzielin organizmu ludzkiego o charakterze kwaśnym i alkalicznym w postaci potu i łju oraz promieniowania UV, obecnego w świetle słonecznym. Promieniowanie UV powoduje częściowe uszkodzenie włókien w skali makroskopowej w postaci pęknięć o rozmiarach rzędu kilkuset mikrometrów, a także zmiany struktury chemicznej warstw powierzchniowych tworzywa włókien [3-5]. Uszkodzenia włókien tego rodzaju sprzyjają rozwojowi roztoczy obecnych w kurzu domowym [6-9]. Jednym z głównych elementów lokalizacji roztocza kurzu domowego jest odzież, w tym głównie ubrania z włókien wełny. Wykazano, że stężenie alergenów Der p1 jest wysokie i wynosi 15,9 µg/g w próbce 2 mg/g kurzu [10].

Do badań wykorzystano zarówno włókna białkowe (wełna i jedwab), jak i włókna syntetyczne, takie jak poliakrylonitrylowe otrzymywane metodą rozpuszczalnikową z tiocyjanianu sodu (zamiennik włókna wełny) i poliamidowe (substytut włókien jedwabiu). Materiały włókiennicze wykonane z tych włókien są w bezpośrednim kontakcie ze skórą użytkownika (rajstopy, skarpety, bielizna). Charakterystyka metrologiczna wykorzystanych do badań włókien została przedstawiona w tabeli 31.

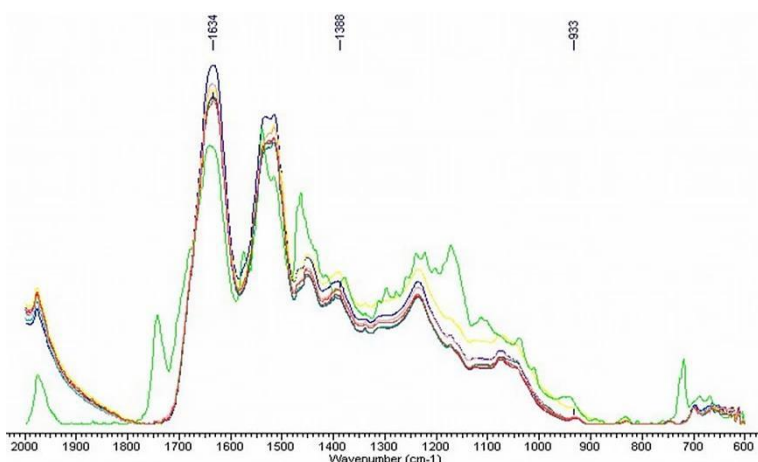
Tabela 31. Charakterystyka badanych włókien

Rodzaj włókna	Cecha włókna	Grubość
Wełna z owiec górskich	„gładka”	15,5 µm
Wełna z owiec górskich	„półchropowata”	19,5 µm
Wełna z owiec górskich	„chropowata”	25,8 µm
Nitron	„błysk”	3,3 dtex
Nitron	„półmat”	3,3 dtex
Bulana	„półmat”	3,4 dtex
Poliamid 6	„błysk”	4,3 dtex

Rzów roztoczy kurzu domowego badano po modyfikacjach włókien pod wpływem wzmiankowanych czynników, w oparciu o badania stężenia alergenu Der p1, głównego białka przez nie wydzielanego. Białko ekstrahowano z próbek włókien po przechowywaniu przez okres dwóch miesięcy w warunkach domowych.

Przykładowe wyniki badań dla trzech rodzajów włókien wełnianych o różnych grubościach wykazują wyraźnie różne struktury cząsteczkowe w warstwie powierzchniowej. Cieńsze włókna o grubości 15,5 µm lub 19,5 µm wykazują podobieństwo struktur chemicznych, wynikające z porównywalnych wartości absorpcji pasm absorpcyjnych związanych z grupami peptydowymi charakte-

rystycznymi dla keratyny (rys. 58). Znacznie niższa wartość absorpcji pasma skorelowanego z grupą peptydową tworzywa włókna o grubości 25,8 μm oznacza niższą zawartość keratyny w warstwie powierzchniowej. Wynika to prawdopodobnie z bardziej rozwiniętej warstwy naskórka (większe grubości łuski). Struktura ta zawiera więcej innych substancji chemicznych, niż keratyna, np. lipidy.

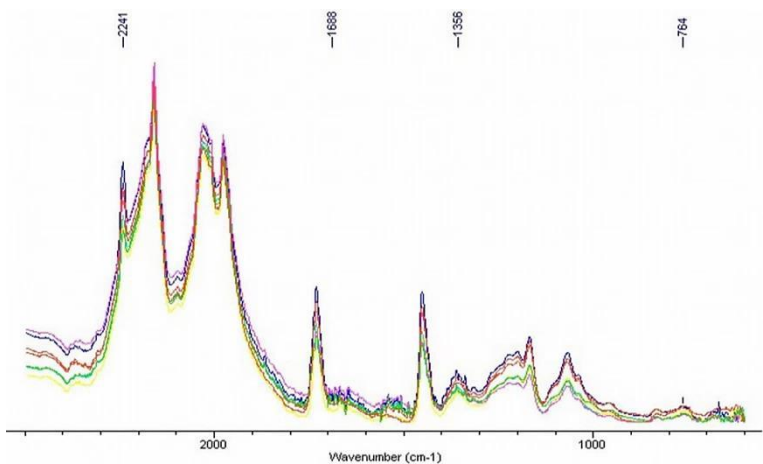


Rys. 58. Zbiorcze spektrogramy włókien wełny poddanych działaniu czynników zewnętrznych

Rodzaj modyfikacji	Legenda
Bez modyfikacji	Bez modyfikacji
Pot alkaliczny	Pot alkaliczny
Temp. 37,5°C, wilgotność 65%	Temp. 37,5°C, wilgotność 65%
Temp. 37,5°C, wilgotność 25%	Temp. 37,5°C, wilgotność 25%
Łój	Łój
Promieniowanie UV 2 sezony	Promieniowanie UV 2 sezony
Pot kwaśny	Pot kwaśny

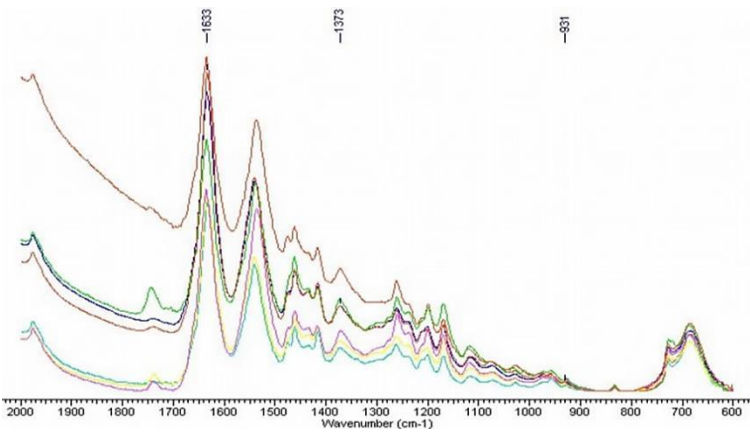
Wpływ czynników zewnętrznych na depolimeryzację keratyny jest minimalny, co pokazuje małe zróżnicowanie wartości absorpcji A pasm w stosunku do wartości absorpcji pasma absorpcyjnego $-\text{CO}-\text{NH}-$ we włóknie wyjściowym. Najsilniejszy wpływ na strukturę cząsteczkową keratyny jest wywierany przez modyfikację kwasową potem i ogrzewanie w wilgotności względnej powietrza 65%.

Dla badanych włókien PAN, zmiany struktury cząsteczkowej w warstwie powierzchniowej wiążą się z rozkładem łańcuchów makrocząsteczki, jak wskazano przez zmniejszenie wartości absorpcji pasma absorpcji przy wartości liczby falowej 778 cm^{-1} (rys. 59).



Rys. 59. Zbiorcze spektrogramy włókien PAN poddanych działaniu czynników zewnętrznych

Rodzaj modyfikacji	Legenda
Bez modyfikacji	
Pot kwaśny	
Temp. 37,5°C, wilgotność 65%	
Temp. 37,5°C, wilgotność 25%	
Pot alkaliczny	
Promieniowanie UV 2 sezony	
Łój	

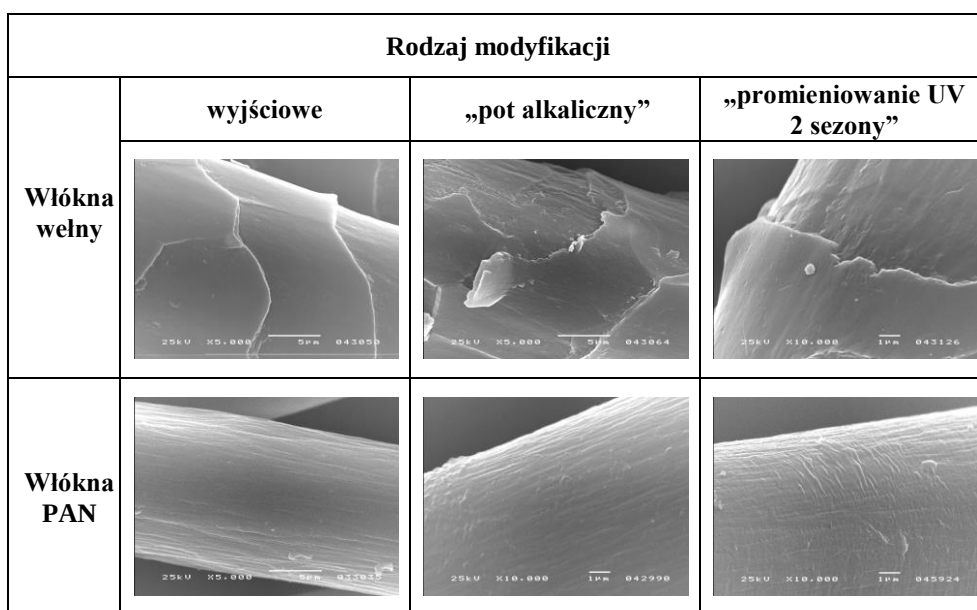


Rys. 60. Zbiorcze spektrogramy włókien poliamidowych poddanych działaniu czynników zewnętrznych

Rodzaj modyfikacji	Legenda
Bez modyfikacji	
Pot kwaśny	
Temp. 37,5°C, wilgotność 65%	
Temp. 37,5°C, wilgotność 25%	
Pot alkaliczny	
Promieniowanie UV 2 sezony	
Łój	

Zmiany w warstwie powierzchniowej włókien poliamidowych (rys. 60) zachodzą w charakterystyczny sposób. Największe zmiany budowy powierzchni obserwuje się dla modyfikacji „pot alkaliczny”. Następuje zmniejszenie wartości absorpcji wszystkich testowanych pasm absorpcyjnych w stosunku do pasm dla włókien wyjściowych. Prawdopodobnie następuje silne „wytrawianie” obszarów amorficznych włókna. Z kolei modyfikacja „pot kwaśny” powoduje przebudowę tworzywa krystalicznego na skutek spęczenia warstwy powierzchniowej włókien [11]. Można także założyć, że następuje przebudowa tworzywa warstwy powierzchniowej pod wpływem ciepła i wilgoci [12].

Zdjęcia elektrono-mikroskopowe pokazują zmiany na powierzchni badanych włókien potwierdzając uszkodzenia w wypadku włókien wełny i powstawanie szorstkości w przypadku włókien poliakrylonitrylowych (rys. 61).



Rys. 61. Przykładowe obrazy SEM zmian powierzchni włókien pod wpływem zastosowanych modyfikacji

Badania wykazały, że roztocza kurzu domowego mogą rozwijać się w różnym natężeniu na różnych rodzajach włókien naturalnych i syntetycznych. Zaobserwowano zmniejszenie stężenia alergenu Der p1 dla wszystkich wariantów modyfikacji włókien poliamidowych. Wszystkie występujące uszkodzenia powierzchni po modyfikacji promieniowaniem UV włókien wełny, jedwabiu i poliakrylonitrylowych z reguły sprzyjają rozwojowi roztoczy obecnych w kurzu domowym i prowadzą do potencjalnych oddziaływań alergennych ze skórą człowieka.

6. Podsumowanie

Analiza budowy włókienniczych materiałów polimerowych metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni daje szerokie możliwości w zakresie badania zarówno zmian ich struktury pod wpływem szeregu czynników, jak i dostarcza wiedzy na temat skutków i efektów różnego rodzaju modyfikacji [1].

Opisane w pracy autorskie przykłady badań różnorodnych włókienniczych materiałów polimerowych wykazały, że metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni jest uniwersalną metodą badawczą służącą ich ocenie:

- identyfikacji tworzywa włókien, foli czy kształtek zbudowanych z polimerów [2-5].

Podstawę takiego stwierdzenia stanowi korelacja pasm absorpcyjnych występujących w widmach IR z grupami chemicznymi pochłaniającymi kwantowo promieniowanie podczerwone. Oznaczając położenie pasm absorpcyjnych na spektrogramach badanego materiału identyfikuje się grupy chemiczne wchodzące w jego skład. Ilość, rodzaj i lokalizacja pasm absorpcyjnych zależy przede wszystkim od budowy chemicznej danej cząsteczki chemicznej (polimeru), jako substancji pochłaniającej promieniowanie IR. Takie postępowanie znalazło zastosowanie w wielu międzynarodowych normach identyfikacyjnych materiałów polimerowych [4, 5]. Wyniki w postaci znormalizowanych bibliotek widm dla trudnych preparatywnie obiektów – włókien, uzupełniają wartość naukową istniejących bibliotek komercyjnych;

- oceny parametrów fizycznej mikrostruktury włókienniczych materiałów polimerowych, takich jak:
 - stopień krystaliczności [6, 7].

Do takiego wniosku upoważnia fakt, że niektóre pasma absorpcyjne wykazują uzależnienie od budowy fizycznej substancji pochłaniającej (np. krystaliczności). Stan fizyczny polimeru tworzącego badaną próbę ulega zmianie ze zmianą indukcyjnych oddziaływań sąsiadujących grup chemicznych w makrocząsteczkach polimeru. Dla tej samej budowy chemicznej polimeru, ale różnej zawartości fazy uporządkowanej obserwuje się w widmach absorpcyjnych, w zakresie określonych jego pasm charakterystyczne różnice. Oznaczenie wartości ilorazów absorbancji dla charakterystycznych pasm prowadzi do wyznaczenia wskaźnika krystaliczności tej fazy.

- orientacja wewnętrzna w tym orientacja molekularna w niekrystalicznej części tworzywa polimerów, orientacja krystalitów oraz całkowita orientacja tworzywa obiektów [8, 9].

Widma polimerów powstałe na skutek prześwietlania próbek polimerowych promieniowaniem IR liniowo spolaryzowanym (dla kierunku drgania fali równoległego i dla kierunku prostopadłego do osi prób) umożliwia wyznaczenie wskaźników orientacji wyżej wymienionych jego rodzajów. Zjawisko dichroizmu charakterystycznych pasm absorpcyjnych pozwala na ocenę uporządkowania w określonym kierunku grup chemicznych w materiałach polimerowych poprzez wyznaczenie odpowiednich wskaźników orientacji, w tym funkcji orientacji tworzywa polimerowego;

- oceny efektów starzenia włókienniczych materiałów polimerowych [10, 11],

Efekty starzenia materiałów w zakresie budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej, są obserwowane w widmach FTIR w postaci zmian wielkości charakterystycznych pasm absorpcyjnych lub powstawaniu nowych. Z reguły procesy symulowanego starzenia powodują zmiany stopnia polimeryzacji makrocząsteczek, zawartości fazy krystalicznej lub powodują transformację krystalograficzną, które są widoczne w widmach promieniowania podczerwonego materiałów wyjściowych i po procesie starzenia;

- do oceny zmian budowy powierzchniowej włókien na skutek działania czynników fizycznych, chemicznych czy biochemicznych [12, 13] oraz analizy rodzaju i ilości substancji nanoszonych na powierzchnię włókien w procesie ich modyfikacji [14].

Opisane w pracy przykłady badań różnorodnych postaciowo i tworzywowo włókienniczych materiałów polimerowych, potwierdzają słuszność przedstawionej na wstępie hipotezy, iż metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni jest uniwersalną metodą badawczą służącą ocenie i charakterystyce ich budowy na różnych poziomach i w różnych jej aspektach, przy zachowaniu odpowiednio dobranych procedur preparatywnych i metodyk pomiaru.

Przedstawione przez autora procedury i metodyki badawcze klasycznych i nowoczesnych włókienniczych materiałów polimerowych stanowią dobrą bazę wiedzy służącą do wyznaczania i charakteryzowania parametrów budowy molekularnej i nadmolekularnej w postaci przypisanych wskaźników, determinujących ich właściwości użytkowe.

Wyniki zawarte w niniejszym opracowaniu stanowią kompendium użytecznej wiedzy do wykorzystania w laboratoriach naukowych i działach kontroli jakości zakładów przy produkcji, zarówno tradycyjnych, jak i innowacyjnych wyrobów włókienniczych o nowych właściwościach użytkowych.

7. Literatura

Rozdział 1

- [1] Niemantsverdriet J.W., *Spectroscopy in catalysis*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [2] Hannah R.W., *Standard sampling techniques for infrared spectroscopy*, [in:] Handbook of vibrational spectroscopy (Chalmers J.M., Griffiths P.R.), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp. 933-953.
- [3] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura Włókna: Badanie orientacji wewnętrznej*, WNT, 1986, pp. 87-117.
- [4] Silverstein M., Webster F.X., Kiemle D.J., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [5] *Applied Spectroscopy, A Compact Reference for Practitioners*, Workman J., Jr., Academic Press, San Diego, 1998.

Rozdział 2

- [1] Praca zbiorowa, *Analiza polimerów syntetycznych*, WNT, Warszawa 1971.
- [2] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie orientacji wewnętrznej*, WNT Warszawa, 1986, pp. 87-117.
- [3] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie struktury krystalicznej i budowy morfologicznej*, WNT, Warszawa 1988.
- [4] Rau J.H., *Melliand Textilber*, pp. 44-45; 1964.
- [5] Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.

Rozdział 3

- [1] <http://www.ijvs.com/volume1/edition1/index.html>
- [2] <http://www.thermoscientific.com/en/products/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir.html>
- [3] *Spektroskopia podczerwieni w Twoim laboratorium*, Seminarium firmy Thermo-Fisher Scientific, Warszawa, 19 września 2008.
- [4] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie struktury krystalicznej i budowy morfologicznej*, WNT, Warszawa 1988.
- [5] Rau J.H., *Melliand Textilber*, pp. 44-45, 1964.

Rozdział 4

- [1] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie orientacji wewnętrznej*, WNT, Warszawa 1986, pp. 87-117.
- [2] Jeziorny A., Sztajnowski S., *Metoda spektroskopofotometrii w podczerwieni oznaczania udziałów odmian krystalicznych α i γ polikaprolaktamu*, Konferencja Naukowa Poliamidy, Gorzów-Lubniewice 1995.
- [3] Dechant J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie – Verlag – Berlin 1972.
- [4] Urbańczyk G.W., *Fizyka włókna, Molekularna i nadmolekularna struktura włókna*, WNT, Warszawa 1970.

Rozdział 5.1

- [1] *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coating Industry*, Fourth Edition, Vol. 1, 2. Darlene R. Brezinski, ed., Federation of Societies for Coating Technology, ISBN 0-934010-01-3 (Vol. 1), ISBN 0-934010-02-1 (Vol. 2), 1991.
- [2] FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra. Download available from <http://www.fdmspectra.com>
- [3] AATCC Test Method 20-2013, Fiber Analysis: Qualitative.
- [4] AATCC Test Method 20A-2013, Fiber Analysis: Quantitative.
- [5] Biblioteka widm FTIR polimerów włóknotwórczych, zgromadzona w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej PŁ.

Rozdział 5.2

- [1] <http://www.fibersource.com/f-tutor/acrylic.htm>
- [2] Opracowanie własne na podstawie: Praca zbiorowa, Analiza polimerów syntetycznych, WNT, Warszawa 1971.

Rozdział 5.3.

- [1] Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., Wojciechowska D., *New Commercial Fibres Called 'Bamboo Fibres' – Their Structure and Properties*, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2011, Vol. 19, No. 1 (84), pp. 18-23.
- [2] Nishina A., Hasegawa K.I., Uchibori T., *2,6-dimethoxy-P-benzoquinone as an antibacterial substance in the bark of Phyllostachys-heterocycla var. pubescens, a species of thick-stemmed bamboo*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 39 (2) 1991, pp. 266-269.
- [3] Wang H.X., Ng T.B., *Dendrocin, a distinctive antifungal protein from bamboo-hoots*, Biochemical and Biophysical Research Communications, Vol. 307 (2003), pp. 750-755.
- [4] Wojciechowska D., Włochowicz A., *Bamboo fibres – their properties and ways of application*, on XIII Scientific Conference of Faculty of Material Technologies and Textile Design 2010, TUL, Lodz 2010.
- [5] Wang G., Zhang Y., *The Exploitation and the Development Perspectives of New Environmental Foliage Fiber*, Journal of Sustainable Development, Vol. 2, No. 2, 2009, pp. 188-189.
- [6] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna, Badanie orientacji wewnętrznej*, WNT, Warszawa 1986, pp. 87-117.

Rozdział 5.4

- [1] Tszydel M., Sztajnowski S., Michalak M., Wrzosek H., Kowalska S., Krucińska I., Lipp-Symonowicz B., *Structure and Physical and Chemical Properties of Fibres from the Fifth Larval Instar of Caddis-Flies of the Species Hydropsyche Angustipennis*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2009, Vol. 17, No. 6 (77), pp. 7-12.
- [2] Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. Edited by Jaworska M., Monograph, Vol. XII, Łódź 2007, ISSN 1896-5644.
- [3] Austin P.R., Brine C.J., Castle J.E., Zikakis J.P., *Chitin, New facts of research*, Science 15 May 1981, Vol. 212, 4496, 1981.

- [4] Kumar M.N.V.R., *A review of chitin and chitosan applications*, Reactive & Functional Polymers, 46, 2000.
- [5] Wichard W., Schmidt H.H., Wagner R., *The Semi-Permeability of the Pupal Cocoon Of Rhyacophila (Trichoptera: Spicipalpia)*, [in:] Proc. 7th Int. Symp. on Trichoptera, ed. C. Otto, Bachhuys Pub., Umel, 1992, 33-38.
- [6] Nielsen A., *Über die Entwicklung und Biologie der Trichopteren*. Arch. Hydrobiol. 17, 1942, pp. 255-631.
- [7] Elliott J.M., *Life history and biology of Sericostoma personatum Spence (Trichoptera)*, Oikos 20, 1969, pp. 110-118.
- [8] Moretti G.P., *Tricoteri (Trichoptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane*, 19. CNR, Verona 1983, pp. 1-155.
- [9] Wichard W., *Die Köcherfliegen (Trichoptera). Die Neue Brehm-Buchererei*. Ziemsen Verlag, Wittenberg Lutherstadt 1978, 1-63.
- [10] Kumar M.N.V.R., *A review of chitin and chitosan applications Reactive & Functional Polymers*, 46, 2000.
- [11] Michalak M., Tsydel M., Bilska J., Krucińska I., *Products of Caddisfly Larvae (Trichoptera) Silk Glands as a New Natural Textile Fibre*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, Nr 6, 2005, pp. 28-32.
- [12] Surma B., Tsydel M., Michalak M. and Student Scientific Interest Group of Commodity. *Caddis larvae natural filaments*, Imtex 2007, October 8-9, Łódź, Poland, pp. 138-140.

Rozdział 5.5

- [1] Raport Projektu „Biodegradowalne wyroby włókniste” Biogratex, kwiecień 2012 zgromadzony w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej PŁ.

Rozdział 5.6

- [1] Monografia przygotowana w ramach projektu, red. Krucińska I., rozdział – Technologia folii o przeznaczeniu rolniczym z kompozycji polimerowych PLA/PBS, Wyd. PŁ, 2014.
- [2] Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe; Oliver Wolf, Manuela Crank, Martin Patel, Frank Marscheider-Weidemann, Joachim Schleich, Bärbel Hüsing, Gerhard Angerer; European Commission DG Joint Research Centre Institute for Prospective Technological Studies c/Inca Garcilaso s/n - 41092 Sevilla – Spain; <http://ftp.jrc.es/EURdoc/eur22103en.pdf>
- [3] Plastics – the Facts 2010 An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009; http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101006091310-final_plasticsthefacts_28092010_lr.pdf
- [4] Lee S., Lee J.W., *Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate)*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 17, No. 2, 2005, pp. 71-77.
- [5] Shibata M. et al., *Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(L-lactide) with poly(butylene succinate-co-L-lactate) and poly(butylene succinate)*, Polymer 47, 2006, pp. 3557-3564.

- [6] Bhatia A., Gupta R., Bhattacharya S., Choi H., *Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 19, No. 3, 2007, pp. 125-131.
- [7] Pivsa-Art W., Pavasupree S., O-Charoen N., Insuan U., Jailak P., Pivsa-Art S., *Preparation of Polymer Blends between Poly (L-lactic acid), Poly (butylene succinate-co-adipate) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) for Blow Film Industrial Application*, 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium; Energy Procedia 9, 2011, pp. 581-588.
- [8] Hassan E., Wei Y., Jiao H., Muhuo Y., *Dynamic Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(lactic acid) and Poly(butylene succinate) Blends Composites*; Journal of Fiber Bioengineering and Informatics 6:1, 2013, pp. 85-94.
- [9] Homklin R., Hongsriphana N., *Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Cocontinuous Blends Adding Nucleating Agent*; Energy Procedia 34, 2013, pp. 871-879.
- [10] Łabużek S., Nowak B., Pająk J., *The Susceptibility of Polyethylene. Modified with Bionolle to Biodegradation by Filamentous Fungi*, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 13, No. 1, 2004, pp. 59-68.
- [11] Nowak B., Pająk J., Łabużek, S., *Biodegradation of Compositions of Poly (ethylene terephthalate) with Bionolle or Starch, Composites*, Vol. 10, No. 3, pp. 224-228.
- [12] Furukawa T., Sato H., Murakami R., Zhang J., Duan Y.-X., Noda I., et al., *Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry*. Macromolecules 2005, pp. 38:6445.
- [13] Sztajnowski S., Puchalski M., Krucińska I., Sulak K., *The analysis of influence of the calender temperature on the structure of PLA spun bonded non-woven fabrics by the used of FTIR and WAXS*, 9th International Conference on X-Ray. Investigation of Polymer Structure. 3-6 DECEMBER 2013, Zakopane, Poland.

Rozdział 5.7

- [1] Opracowanie własne na podstawie: Czubał W., Praca magisterska, Katedra Fizyki Włókna PŁ, 2004.
- [2] Dechant J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Berlin 1972.
- [3] Urbańczyk G.W., *Fizyka Włókna*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [4] Jeziorny A., Sztajnowski S., *Metoda spektroskopofotometrii w podczerwieni oznaczania udziałów odmian krystalicznych α i γ polikaprolaktamu*, Konf. Nauk. Poliamidy, Gorzów-Lubniewice, 1995.
- [5] Technical Bulletin LU-8054, Q-Lab Corporation, 2011.
- [6] Urbańczyk G.W., *Nauka o włóknie*, WNT, Warszawa 1985.
- [7] Urbańczyk G.W., *Fizyka włókna*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.

Rozdział 5.8

- [1] Pat. ang. 864096.
- [2] Pat. niem. 975540.
- [3] Pat. franc. 1267240.
- [4] Dorochina J.S., Klimenkov W.S., Abkin A. D., *Chim. Włókna*, Nr 5, (1962) 16.
- [5] Askarow M.A., Bauk A.S., *Wysokomol. Sojed.* 8, (1966) 1012.
- [6] Bhendrup J., *Faserforsch. u. Textiltechn.* 12, (1961) 133, 208.

- [7] Wasiliew J.B., Rogowin Z.A., *Chim. Włókna*. Nr 6, (1961) 13.
- [8] Djunbaum W.S. i współpr., *Chim. Włókna*, Nr 3, (1961) 8.
- [9] Izumi Z., Kiuchi K., Watanabe M., *J. Polym. Sci. A-1*, Nr 2, (1963) 705.
- [10] Houtz R.C., *Textile Res. Jour.*, 20, 786, (1950).
- [11] Grassie N., Hay N.J., Mc Neill J.C., *J. Polymer. Sci.*, 31, 205 (1958).
- [12] Schurz J., *J. Polymer Sci.*, 28, 438 (1958).
- [13] Conley R.T., Bieron J., *J. Appl. Polym. Sc.* 7, 1757 (1963).
- [14] Fester W., *Textil – Rundsch.*, 20,1 (1965).
- [15] Берлин А.А., Дубинская А.М., Московский Я.С., *Высокомол. Соед.*, 6, 1938 (1964).
- [16] Кошелев И.В., Соколовский В.Н. и др., *Хим. волокна*, 5, 8-11 (1993).
- [17] Фимцер Э., Фрос В., *Хим. волокна* 2, 14-17 (1992).
- [18] Савченко Г.Н., Бондаренко В.М., Азарова М.Т., *Хим. волокна* 6, 21 (1994).
- [19] Азарова М.Т., Бондаренко В.М., Савченко Г.Н., *Хим. волокна*, 1, 10-13 (1995).
- [20] Kakida H., Tashiro K., *Polymer J.*, 30, 474 (1998).
- [21] Kakida H., Tashiro K., *Polymer J.*, 30, 463 (1998).
- [22] Dechant J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie – Verlag – Berlin 1972.
- [23] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie struktury krystalicznej i budowy morfologicznej*, WNT, Warszawa 1988.
- [24] Rau J.H., *MelliandTextilber.*, 44,45, 1964.
- [25] Fester W., *Textil – Rundsch.*, 20,1 (1965).
- [26] Берлин А.А., Дубинская А.М., Московский Я.С., *Высокомол. Соед.*, 6, 1938 (1964).

Rozdział 5.9

- [1] Monografia, *Biodegradowalne wyroby włókniste*, red. Krucińska I., Rozdział 8, *Technologia formowania włókien z polilaktydu metodą „spod filier” dla celów technicznych i higienicznych*, Wyd. PŁ, 2014.
- [2] Puchalski M., Krucińska I., Sulak K., Chrzanowski M., Sztajnowski S., *Effect of processing variables on the thermal and physical properties of PLLA spun bond fabrics*, *Tex. Res J.* 2015, 85: 535-547.
- [3] Luo Y., Zhang J., Qi R., Hu X., Pingkai Jiang *Poly lactide Foams Prepared by a Traditional Chemical Compression – Molding Method*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, DOI:10.1002/APP.390.
- [4] Liu Y., Cheng B. and Cheng G., *Development and Filtration Performance of Polylactic Acid Meltblowns*. *Text. Res. J.* 2010, 80: 771-779.
- [5] Bhat G.S., Gulgunje P., Desai K., *Development of structure and properties during thermal calendaring of polylactic acid (PLA) fiber webs*. *eX. Polym. Lett.* 2008, 2(1):49-56.
- [6] Perepelkin K.E., *Chemistry and Technology of Chemical Fibres, Polylactide fibres: fabrications, properties, use, prospect, a review*. *Fib. Chem.* 2002, 34: 85-100.
- [7] Henton D.E., Gruber P., Lunt J., et al., *Poly lactic acid technology*, [in:] Mohanty A.K. and Misra M. (eds.), *Natural fibers, biopolymers: Biocomposites*. Boca Raton, FL: CPC Press, 2005, pp. 527-577.

- [8] Bastioli C., *Handbook of biodegradable polymers*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005, pp. 287-294.
- [9] Groot W., van Krieken J., Sliekersl O. and de Vos S., *Production and Purification of Lactic Acid and Lactide*, [in:] Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M. and Tsuji H. (ed.) *POLY(LACTIC ACID) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2010, pp. 3-19.
- [10] Middleton J.C. and Tipton A.J., *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*. *Biomater.* 2000, 21: 2335-2346
- [11] Kale G., Auras R. and Singh S.P., *Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions*. *J. Polym. Environ.* 2006, 14: 317-334.
- [12] Hai-ming C., Ying S., Jing-hui Y., et al. Molecular ordering and α -form formation of poly(L-lactide) during the hydrolytic degradation, *Polym.* 2013, 54: 6644-6653.
- [13] Calabia B.P., Tokiwa Y., Ugwu C.U. and Aiba S., *Biodegradation*, [in:] Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (ed.) *POLY(LACTIC ACID) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2010, pp. 423-431.
- [14] Furukawa T., Sato H., Murakami R., Zhang J., Duan Y.-X., Noda I., et al., *Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry*. *Macromolecules* 2005; 38:6445.
- [15] Pan P.J., Zhu B., Kai W.H., Dong T. and Inoue Y., *Polymorphic Transition in Disordered Poly(L-lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures*. *Macromol.* 2008, 41: 4296-4304.
- [16] Hu J. et al., *Spectroscopic analysis on cold drawing-induced PLLA mesophase*, *Polymer* 2012; 53: 4922.
- [17] Sztajnowski S., Krucińska I., Sulak K., Puchalski M., Wrzosek H., Biliska J., *Effects of the Artificial Weathering of Biodegradable Spun-Bonded PLA Nonwovens in Respect to their Application in Agriculture*, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2012; 6B: 89.
- [18] Sztajnowski S., Puchalski M., Krucińska I., Sulak K., *The analysis of influence of the calender temperature on the structure of PLA spun bonded non-woven fabrics by the used of FTIR and WAXS*, 9th International Conference on X-Ray. Investigation of Polymer Structure. 3-6 DECEMBER 2013, Zakopane, POLAND.

Rozdział 5.10

- [1] Monografia, *Biodegradowalne wyroby włókniste*, red. Krucińska I., Rozdział 8, *Technologia formowania włókien z polilaktydu metodą „spod filier” dla celów technicznych i higienicznych*, Wyd. PŁ, 2014.
- [2] Elfray M., Gryta M., *Environmental fracture of polypropylene membranes used in membrane distillation process*, *Polimery* 2008; 53, 865-870.
- [3] Achilias D.S., Giannoulis A., Papageorgiou G.Z., *Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution-precipitation technique*, *Polymer Bulletin* Vol. 63, 2009, pp. 449-465.
- [4] Vychopnova J., et al., *The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation* *Polym. Degrad. Stab.* 2007; 92: 1763-1768. PWN, Warszawa 1970.

- [5] Waldman W.R., De Paoli M.A., *Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect*, Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 273-280.
- [6] Ranby B., Rabek J.F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilisation of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1975.
- [7] McKellar J.F., Allen N.S., *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science Publishers, London 1977.
- [8] Urbańczyk G.W., *Fizyka włókna*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [9] Broda J., *Rozprawy naukowe, Zeszyt nr 4*, Wydawnictwo ATH, Bielsko-Biała 2003.
- [10] Sztajnowski S., *Badania fotodestrukcji termoplastycznych włókien syntetycznych w aspekcie zmian ich budowy i właściwości mechanicznych*, Zeszyty Naukowe PŁ, nr 62/2006, ss. 77-91.
- [11] Rabiej M., Rabiej S., *Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych za pomocą programu komputerowego WAXSFIT*, Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała 2006.
- [12] *Biuletyn Informacyjny UR w Krakowie*, nr 4 (81), 2013.

Rozdział 5.11

- [1] Struszczyk M.H., Domagała W., Puszkarz A.K., Wilbik-Hałgas B., Cichecka M., Sztajnowski S., Puchalski M., Miklas M., Krucińska I., *Structural Changes in Fibrous Ballistic Materials During PACVD Modification*, Fibres & Textiles in Eastern Europe 2015; 23, 6(114): 102-115.
- [2] Shishoo R., *Plasma Technologies for Textiles Woodhead Publishing in Textiles*, Cambridge, England 2007.
- [3] Struszczyk M.H., Puszkarz A.K., Wilbik-Hałgas B., Cichecka M., Litwa P., Urbaniak-Domagala W. and Krucinska I., *The surface modification of ballistic textiles using plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD)*, Textile Research Journal 0040517514528559, 2014.
- [4] Aumaille K., Vallee C., Granier, A., Goullet, A., Gaboriau, F., Turban, G., *Turban A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin SiOxCyHz films deposited in a helicon reactor*, Thin Solid Films, Vol. 359, 188-196, 2002.
- [5] Agres L., Segui Y., Delsol R., Raynaud P., *Oxygen Barrier Efficiency of Hexamethyldisiloxane/Oxygen Plasma-Deposited Coating Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, 2015-2022, 1996.

Rozdział 5.12

- [1] Kardas I., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *Comparison of the Effect of PET Fibres' Surface Modification Using Enzymes and Chemical Substances with Respect to Changes in Mechanical Properties*, Fib. Text. East. Europ 2009, Vol. 17, No. 4 (75).
- [2] Kardas I., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *The influence of enzymatic treatment on the surface modification of PET fibers*, J. Appl. Polym. Sci. 2011, Vol. 119, No. 6, pp. 3117-3126.

-
- [3] Kardas I., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., Wojciechowska D., *The influence of PET fibres surface enzymatic modification on the selected properties*, No. ARJ-D-14-00033 Autex Research Journal, 2014.
- [4] Alisch M., Feuerhack A., *Biocatalytic modification of polyethylene terephthalate fibres by esterases from actinomycete isolates*, Biocatalysis and Biotransformation, Vol. 22, pp. 347-351, 2004.
- [5] Alisch-Mark M., Herrmann A., Zimmermann W., *Increase of the Hydrophilicity of Polyethylene Terephthalate Fibres by Hydrolases from Thermomonospora fusca and Fusarium solani f. sp. pisi*, Biotechnology Letters, Vol. 28, Iss. 10, pp. 681-685, 2006.
- [6] Araújo R., Silva C., O'Neill A., Silva C., *Tailoring cutinase activity towards polyethylene terephthalate and polyamide 6,6 fibers*, Journal of Biotechnology, Vol. 128, pp. 849-857, 2007.
- [7] Brueckner T., Eberl A., Heumann S., Rabe, Guebitz G.M., *Enzymatic and Chemical Hydrolysis of Poly(ethyleneterephthalate) Fabrics*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, pp. 6435-6443, 2008.
- [8] Donelli I., Freddi G., Nierstrasz V.A., Taddei P., *Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, 2008, pp. 1542-1550, 2010.
- [9] Urbańczyk G.W., *Nauka o włóknie*, WNT, Warszawa 1985.
- [10] Peterlin A., *Plastic deformation of polymers with fibrous structure*, Colloid a Polymer Science, Vol. 23, 1975, 809.
- [11] Prevorsek D.C., *Structure of semicrystalline fibers from interpretation of anelastic effects*, Polym. Sci. Symp., Vol. 37, 1971, 343.
- [12] Prevorsek D.C., Kwon Y.D. and Sharma R.K., *Structure and properties of nylon6 and polyethylene terephthalate fibers*. Journal of Material Science, 1977, 12(11), pp. 2310-2328.
- [13] Prevorsek D.C., Harget P.J., Sharma R.K., *Nylon 6 fibers: change in structure between moderate and high draw ratios*, J. Macromol. Sci. Phys. B, Vol. 8, 1973, 127.
- [14] Deopura B.L., Kumar V., Sinha T.B., *Melting behaviour and Crystalline Intermediate and Amorphous Phases in Poly(ethylene terphthalate) fibre* Polymer, Vol. 18, 1977, 856.
- [15] Sotton M., Arniand A.M., Rabourdin C., *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 22, 1978, 2585.
- [16] Lipp-Symonowicz B., *Zeszyty Naukowe*, Vol. 519, Łódź 1987.
- [17] Przygocki W., Włochowicz A., *Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach*, WNT, Warszawa 2006.
- [18] Marek J., Martinkova L., *Enzymatic modification of synthetic PET textiles*, TEXCHEM 2003, Dvůr Králové n. L., May 2003.
- [19] Marek J., Martinkova L., *Enzymes open the future of new PET textile applications and processing*, 3rd Int. Conference on Textile Biotechnology, Graz, June 2004.
- [20] Marek J., Martinkova L., *Enzymy otwierają nowe możliwości stosowania dla wyrobów włókienniczych*, XXI Seminarium Polskich Kolorystów, Olsztyn, September 2005.
- [21] Marek J., Martinkova L., *Starters Of Environmentally Friendly Finishing Processes Of Cellulose And Synthetics*, Cost 628 – Final Conference Tampere, September 2005.

- [22] Marten E., Müller R.J., Deckwer W.D., *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters*, Polymer Degradation and Stability Vol. 80, pp. 485-501, 2003.
- [23] Müller R.J., Kleeberg I., Deckwer W.D., *Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents*, Journal of Biotechnology, Vol. 86, pp. 87-95, 2001.
- [24] Nimchua T., Punnapayak H., Zimmermann W., *Comparison of the hydrolysis of polyethylene terephthalate fibers by a hydrolase from Fusarium oxysporum LCH I and Fusarium solani f. sp. pisi*, Biotechnology Journal., Vol. 2, pp. 361-364, 2007.
- [25] O'Neill A., Araújo R., Casal M., *Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres*, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 40, pp. 1801, 2007.
- [26] O'Neill A., Cavaco-Paulo A., *Monitoring biotransformations in polyesters*, Biocatalysis and Biotransformation, Vol. 22, 2004, pp. 353-356.
- [27] Shekhar Sharma H.S., *Textile biotechnology in Europe: Hydrolases and oxidoreductases in processing*, AATCC Review, Vol. 5, pp. 44-48, 2005.
- [28] Silva C.M., Carneiro F., *Cutinase-A new tool for biomodification of synthetic fibers*, Journal of Polymer Science: Part A: Polym. Chem., Vol. 43, pp. 2448-2450, 2005.
- [29] Silva C., Cavaco-Paulo A., *Monitoring biotransformations in polyamide fibres*, Biocatalysis and Biotransformation, Vol. 22, pp. 357-360, 2004.
- [30] Stefanie G.M., Jump J.M., *Bio-polishing of polyester and polyester/cotton fabric*, Text Res J., Vol. 75, pp. 480-484, 2005.
- [31] US Patent Nr 5,997,584, *Method of treating polyester fabrics*, pp. 1-23, 1999.
- [32] US Patent Nr 6,933,140, *Enzymes useful for changing the properties of polyester*, pp. 1-6, 2005.
- [33] Vertommen M.A.M.E., Nierstrasz V.A., *Enzymatic surface modification of poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Biotechnology, Vol. 120, pp. 376-386, 2005.
- [34] Walter T., Augusta J., Müller R.J., Widdecke H., Klein J., *Enzymatic degradation of a model polyester by lipase from Rhizopus delemar*, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 17, pp. 218-224, 1995.
- [35] Dechant J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Berlin, 1972.
- [36] Krimm S., *Infrared spectra of high polymers*, Adv. Polym. Sci., Vol. 2, 1960, 51.

Rozdział 5.13

- [1] Wagner A., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *The capacity of natural and syntetic fibres to affect the growth of allergenic house dust mites – The effect of the fibres structural modification by environmental factors* – artykuł przesłany do druku FIBER and POLYMERS, FIPO-D-15-00716.
- [2] Michałowska J., Michałowski M., *Tekstyli z trwałym efektem higienicznym*, Przegląd Włókienniczy, 7, pp. 25-27, 2004.
- [3] Okoniewski M., *Przegląd Włókienniczy*, 12/1965; 3/1966.
- [4] Tomaszewski L., Łysek E., *Przegląd Włókienniczy*, nr 2, 1970.
- [5] Egerton G.S., *The mechanism of the photochemical degradation of the textile materials*, Dyers a colour 65, 1949.
- [6] Majkowska-Wojciechowska B. i.in., *Alergologia w praktyce*, Tom V – Alergia na roztocze, Wydawnictwo Mediton, Łódź 2005, pp. 195-203.

- [7] King TP., Hoffman D., Lowenstein H., Marsh DG., Platts-Mills TAE, Thomas W., *Allergen Nomenclature*, Journal of Allergy and Clinical Immunology 96, 1995, pp. 5-14.
- [8] Solarz K., *Biologia roztoczy kurzy domowego*, Alegroprofil Vol. 4, 2008, ss. 2-11.
- [9] Boczek J., Czajkowska B., *Roztocze – magazynowe i kurzu domowego*, Wydawnictwo SGGW, 2003.
- [10] Bischoff E, Fischer A, Liebenberg B. i in., *Mite control with low temperature washing –II. Elimination of living mites on clothing*, Clin Exp Allergy 28/1998, pp. 60-65.
- [11] Peters R.H., *Textile chemistry*. Volume I. The chemistry of fibres, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/ London, New York, 1963.
- [12] Bieniek A., Sztajnowski S., *The influence of durable UV exposition on polyamide fibre mechanical properties in the aspect of their morphological structure rebuilding*, XI Scientific Conference of Faculty of Material Technologies and Textile Design, Łódź, 2008.

Rozdział 6

- [1] *Infrared Radiation*, ed. by Vasyl Morozhenko, Chapter 2, Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., Kułak A. IR Spectroscopy as a Possible Method of Analysing Fibre Structures and Their Changes Under Various Impacts, InTech, 2012.
- [2] Wojciechowska D., A., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *New Commercial Fibres Called 'Bamboo Fibres – Their Structure and Properties*, Flibres & Textiles in Eastern Europe, Vol. 19, No. 1 (84), 2011, pp. 18-23.
- [3] Tsydel M., Sztajnowski S., Michalak M., Wrzosek H., Kowalska S., Krucińska I., Lipp-Symonowicz B., *Structure and Physical and Chemical Properties of Fibres from the Fifth Larval Instar of Caddis-Flies of the Species Hydropsyche Angustipennis*. Flibres & Textiles in Eastern Europe, Vol. 17, No. 6 (77), 2009, pp. 7-12.
- [4] AATCC Test Method 20-2013, Fiber Analysis: Qualitative.
- [5] AATCC Test Method 20A-2013, Fiber Analysis: Quantitative.
- [6] Bieniek A., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *Influence of the structures of polyamide 6 fibers on their ageing under intensive insolation conditions*, Polimery, No. 11-12, 2009, p. 54
- [7] Kardas I., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *Comparison of the Effect of PET Fibre Surface Modification Using Enzymes and Chemical Substances with Respect to Changes in Mechanical Properties*. Flibres & Textiles in Eastern Europe, Vol.17, No. 4 (75), 2009, pp. 93-97.
- [8] Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna: Badanie orientacji wewnętrznej*, WNT, Warszawa 1986, pp. 87-117.
- [9] Urbańczyk G.W., *Fizyka włókna, Molekularna i nadmolekularna struktura włókna*, WNT, Warszawa 1970.
- [10] Ranby B., Rabek J.F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilisation of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1975.
- [11] McKellar J.F., Allen N.S., *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science Publishers, London 1977.

- [12] Kardas I., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., Wojciechowska D., *The influence of PET fibres surface enzymatic modification on the selected properties*, No. ARJ-D-14-00033 Autex Research Journal, 2014.
- [13] Wagner A., Lipp-Symonowicz B., Sztajnowski S., *The capacity of natural and syntetic fibres to affect the growth of allergenic house dust mites – The effect of the fibres structural modification by environmental factors* – artykuł przesłany do druku FIBER and POLYMERS, FIPO-D-15-00716.
- [14] Struszczyk M.H., Domagała W., Puszczarz A.K., Wilbik-Hałgas B., Cichecka M., Sztajnowski S., Puchalski M., Miklas M., Krucinska I., *Structural Changes in Fibrous Ballistic Materials During PACVD Modification*, Flibres & Textiles in Eastern Europe 2015; 23, 6(114): 102-115.

Skróty użyte w tekście

- A – absorbanca promieniowania
- A_i – absorpcja całkowita promieniowania
- AFM – mikroskopia sił atomowych
- ATR – *Attenuated Total Reflectance* – Osłabione Całkowite Odbicie – metoda wielokrotnego odbicia
- ATR-iTR – Osłabione Całkowite Odbicie – metoda jednokrotnego odbicia
- c – prędkość światła w próżni
- c_p – stężenie polimeru w próbce
- C – udział fazy krystalicznej
- $^{\circ}\text{C}$ – stopnień Celsjusza
- cm^{-1} – 1/centymetr
- d – grubość próbki
- D – ekstynkcja pasma absorpcyjnego równa absorbancji A
- $D_{\perp}$ – ekstynkcja pasma dla promieniowania spolaryzowanego prostopadle
- $D_{\parallel}$ – ekstynkcja pasma dla promieniowania spolaryzowanego równolegle
- D_{am} – ekstynkcja pasma absorpcyjnego amorficznego
- D_{izokr} – ekstynkcja pasma skorygowana
- D_{kr} – ekstynkcja pasma absorpcyjnego krystalicznego
- d_p – głębokość wnikania promieniowania w próbkę
- D_{st} – ekstynkcja pasma absorpcyjnego standardu wewnętrznego
- DMA – dimetyloacetamid
- DMF – dimetyloformamid
- ΔE – różnica energii między poziomami energetycznymi lub kwant energii
- ε – współczynnik ekstynkcji właściwej dla dowolnego pasma
- ε_{am} – współczynnik ekstynkcji właściwej dla pasma amorficznego
- ε_{kr} – współczynnik ekstynkcji właściwej dla pasma krystalicznego
- ε_{st} – współczynnik ekstynkcji właściwej dla pasma standardu wewnętrznego
- E_p – energia potencjalna wiązania chemicznego
- f – funkcja
- f_o – funkcja orientacji wyznaczona metodą mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej
- $f_{0\text{IR}}$ – funkcji orientacji wyznaczona metodą spektroskopii promieniowania IR
- FIR – daleka podczerwień
- FTIR – spektroskopia IR z transformacją Fouriera
- g – gram
- μg – mikrogram
- γ_w – drgania wahadłowe
- γ_r – drgania kołyszące
- γ_t – drgania skręcające
- h – stała Plancka
- HMDSO – heksametyldisiloksan
- I – promieniowanie padające na próbkę dla dowolnego pasma
- I_o – promieniowanie po przejściu przez próbkę dla dowolnego pasma
- I_{am} – promieniowanie padające na próbkę dla pasma amorficznego
- $I_{o\text{am}}$ – promieniowanie po przejściu przez próbkę dla pasma amorficznego
- I_{kr} – promieniowanie padające na próbkę dla pasma krystalicznego

- I_{okr} – promieniowanie po przejściu przez próbkę dla pasma krystalicznego
 I_{st} – promieniowanie padające na próbkę dla pasma standardu wewnętrznego
 I_{ost} – promieniowanie po przejściu przez próbkę dla pasma standardu wewnętrznego
IR – podczerwień
KBr – bromek potasu
 λ – długość fali
m – metr
Mesamoll – ester fenylo-alkilosulfonowy
 μ_{D} – współczynnik dichroizmu pasma absorpcyjnego
min – minuta
MIR – średnia podczerwień
mm – milimetr
 μm – mikrometr
MPa – megapaskale
 n_1 – współczynnik załamania wiązki promieni dla kryształu
 n_2 – współczynnik załamania wiązki promieni dla próbki
NaCl – chlorek sodu
NaCNS – tiocyjanian sodu
NIR – bliska podczerwień
 ν – częstość drgań fali
 ν_{a} – asymetryczne drgania walencyjne
 ν_{s} – symetryczne drgania walencyjne
 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ – liczba falowa
PA – poliamid
PAN – poliakrylonitryl
PBS – poli(bursztynian butylu)
PBSA – poli(bursztynian-co-adypinian butylu)
PE – polietylen
PET – polietylenotereftalan
PGE – poliglikol etylenowy
PLA – polilaktyd
PP – polipropylen
PPG – poliglikol-propylenowy
 R – długość wiązania chemicznego w grupie chemicznej
 R_{d} – iloraz dichroiczny pasma absorpcyjnego
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
 δ – drgania deformacyjne
T – transmisja promieniowania
TDFH – tetradekafluoroheksan
 θ – kąt padania
 θ_{c} – krytyczny kąt padania
UV – ultrafiolet
W – wat
WAXS – szerokokątowa dyfraktometria rtg
 x_{IR} – wskaźnik krystaliczności wyznaczony metodą spektroskopii absorpcyjnej promieniowania IR
 x_{RTG} – wskaźnik krystaliczności wyznaczony metodą dyfraktometrii promieniowania rtg

Abstract

In this work the infrared absorption spectroscopy technique are presented as the universal and widely used method for structural analysis of textile polymeric materials. FTIR spectroscopy allows to describe the polymer structure of daily used objects, including textile application. The FTIR is the base technique for molecular and supermolecular structure investigation of various polymeric materials in the surface and volume range. The analysis of structural changes of polymers during weathering process or during processing modification by means of FTIR is also possible. The presented method is a high quality equipment for identify the possibility of applicability classic and novel textile polymeric materials by the determine structural parameters in the various index forms, which determine their utility properties.

ISBN 978-83-7283-739-4