

Ignacy Jakubowicz

Susen Wriedt

**METODER FÖR LIVSLÄNGDS/KVALITETS-
BEDÖMNINGAR AV TÅGVIRKE**
(En sammanfattning av kunskaps-
inventering)

SP-rapport 1988:64
Polymerteknik
Borås 1988

ABSTRACT

An inventory has been made of literature covering fiber materials of polyamid (PA), polyester (PETP) and polypropylene (PP), these being the materials most frequently used in manufacturing cordage and rope. The purpose of the inventory is to provide a preliminary study to a project concerning the development of methods for determination of quality and lifetime of cordage. Appropriate test methods for the determination of lifetime have long been discussed within the section of standardization. In this preliminary study no such methods have been found. Most of the scientific work has been concentrated on investigating mechanisms of degradation. The investigations are emphasized on fibres and do not deal with finished products. Exposure to outdoor weathering shows large differences in the lifetime between various products. A few papers show the synergetic effects of different parameters of degradation. Obviously extensive work is needed in order to further determine these synergetic effects of degradation parameters which then can be appropriately combined to be used as accelerated test methods.

Key words: Durability, lifetime, cordage, fiber, polyamid, polyester, polypropylene

STATENS PROVNINGSANSTALT
RAPPORT 1988:64
ISBN 91-7848-149-X
ISSN 0284-5172
BORÅS 1988

SWEDISH NATIONAL TESTING INSTITUTE
REPORT 1988:64

Postal address:
P.O. Box 857, S-501 15 BORÅS
SWEDEN
Telephone Int. + 46 33 - 16 50 00
Telex 36252 Testing S

INNEHÅLL

	SAMMANFATTNING	2
1	INLEDNING	3
1.1	Bakgrund	3
1.2	Förundersökningens ändamål	4
1.3	Utförande	4
2	ALLMÄNT OM TÅGVIRKE	4
2.1	Användningsområde	4
2.2	Komponenter och tillverknings sätt	5
2.3	Polymerråvaran	6
2.4	Fibrer	8
3	POLYAMID (PA)	9
4	POLYESTER (PETP)	19
5	POLYPROPEN (PP)	24
6	SUMMERING OCH SLUTSATSER	29
7	STANDARDER FÖR TÅGVIRKE OCH LYFTBAND	31
8	REFERENSER	34

SAMMANFATTNING

En litteraturinventering omfattande fibermaterial av polyamid (PA), polyester (PETP) och polypropen (PP) har genomförts. Dessa polymerer är de mest använda i tågvirke och lyftband. Syftet med arbetet är att utgöra en förstudie till ett projekt omfattande utveckling av metodik för livslängds- och kvalitetsbedömningar av tågvirke. Inom standardiseringssektorn har sedan länge diskuterats behovet av lämpliga provningsmetoder för livslängdsbestämning. I undersökningen har inga sådana metoder kommit fram. Det vetenskapliga arbetet har till största delen varit koncentrerat till att kartlägga nedbrytningsmekanismer. Undersökningarna har till en överväldigande del handlat om enskilda fibrer och inte omfattat färdiga produkter. Försök med naturlig åldring utomhus visar på stora skillnader i livslängd mellan olika produkter. Ett fåtal arbeten handlar om synergieffekter mellan olika nedbrytningsparametrar. Det står klart att ett omfattande arbete krävs för att ytterligare kartlägga samverkan mellan olika nedbrytningsparametrar, som kombinerade på lämpligt sätt kan utgöra en accelererad provningsmetod.

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund

Polymera material används i allt fler tillämpningar, där deras funktion och hållfasthet spelar stor roll. Ofta är det mindre känt hur dessa egenskaper förändras med tiden. Karakteristiskt för polymera material är att de bryts ner av yttre faktorer, såsom solljus, värme, kemikalier etc på ett sätt som ofta inte kan upptäckas visuellt.

För att förbättra långtidsegenskaperna tillsätts som regel olika typer av stabilisatorer. Beroende på effektiviteten hos dessa tillsatsmedel upprätthålls de ursprungliga mekaniska egenskaperna under en kortare eller längre tid.

Flera till synes oförklarliga olyckshändelser torde ha sitt ursprung i någon form av materialnedbrytning. Särskilt inom området lyftanordningar är det av största vikt att hållfasthetsegenskaperna inte försämras signifikant under materialens användningstid.

Hos tågvirke, tillverkat av syntetfibrer, inträffar i likhet med hos andra polymerbaserade material kemiska och fysikaliska förändringar, vilka försvagar fibermaterialet och begränsar dess livslängd. Eftersom tågvirket dessutom i regel utsätts för mekanisk nötning gör en förändring av materialet att brott lätt uppstår överraskande, ibland med olycksfall som följd. Arbetarskyddsstyrelsens lyftsektion har samlat rapporter om sådana händelser och ser med oro på problemet.

1.2 Förundersökningens ändamål

Ändamålet med undersökningen är att inventera och utvärdera tillgänglig information i den vetenskapliga litteraturen avseende metoder för livslängdsbedömningar av tågvirke. Undersökningen tar särskilt hänsyn till accelererade åldringsmetoder samt förekommande utvärderingsmetodik.

1.3 Utförande

- Genomgång av den vetenskapliga litteraturen.
- Genomgång av på området förekommande nationella och internationella standarder.
- Inhämtning av praktiska erfarenheter från tillverkare och användare.

2 ALLMÄNT OM TÅGVIRKE

2.1 Användningsområde

Tågvirke är en grov trådsträng som genom slagning eller flätning givits en väl sammanhållen och balanserad struktur. Det förekommer i ett stort antal olika varianter för att tillmötesgå konsumenternas krav. De tre viktigaste användningsområdena är:

1. Lyft - tågvirket används för lyft av tunga laster i t ex hamnar och större bygg- arbetsplatser. Här kan även linor för fallskydd räknas in. Dominerande här är band, bandsling och rundsling vilka i regel är tillverkade av polyester, men band av polypropen finns också.
2. Surrningar - tågvirket används för surring av last på t ex fartyg, järnvägs- vagnar och lastbilar. Vid yrkesmässig utövning är band dominerande. Materialet utgörs till största delen av polyester men också i viss utsträckning av polypropen.
3. Förtöjningar - tågvirket används för förtöjning av fartyg o dyl. Det kan vara tillverkat av polyester, polypropen eller polyamid.

2.2 Komponenter och tillverkningsätt

Tågvirke kan vara uppbyggt och utformat på flera olika sätt. Här nedan följer förklaring till några vanliga begrepp. För systematisk terminologi hänvisas till svensk standard SS 84 31 05.

Garn definieras som en vara bestående av sammanhållna, längsgående fibrer eller trådar och som har liten böjstyvhet i förhållande till tvärsnittsytan och kan ej dras av utan att fiberbrott uppstår. Garn kan också förekomma i form av snott folieband.

Filament är en fiber eller tråd som är framställd och bearbetad i praktiskt taget oändlig längd.

Monofilamentgarn är ett garn bestående av flera filament vilkas diameter överstiger 0,1 mm.

Multifilamentgarn är ett garn uppbyggt av ett stort antal fina trådar, vars diameter är mindre än 0,1 mm.

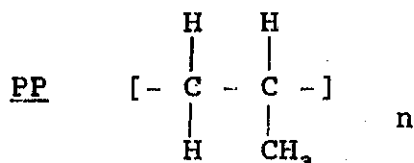
Stapelfiber är fiber med sådan längd och övriga egenskaper att den tillsammans med likartade fibrer genom någon form av spinnprocess kan ordnas att bilda ett garn (oftast 30 - 80 mm långa fiber som motsvarar längden av bomull och ull). Garnet kan anges genom ändelsen -ull till fibernamnet t ex polyesterull.

Polysplit består av en tunn folie som splittrats till splitterfiber eller strimlor och som tvinnas till garn.

2.3 Polymerråvaran

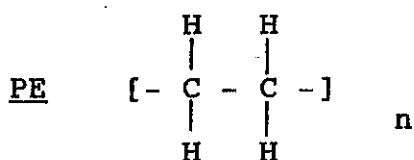
Syntetfibrer tillverkas huvudsakligen av polypropen (PP), polyeten (PE), polyamid (PA) samt polyester (polyetentereftalat) (PETP).

POLYPROPEN



är en delkristallin termoplast som finns såväl som homo- som sampolymer. PP bryts ned av UV-strålning om den ej är stabiliserad och angrips av oxiderande syror. Värmestabiliteten förbättras genom tillsatser av stabilisatorer. Fibern har en densitet lika med $0,91 \text{ g/cm}^3$ och är den lättaste man känner till. I tågvirke förekommer PP som monofilament, multifilament, stapelfiber och som polysplit.

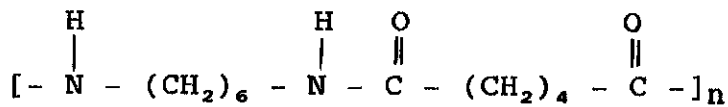
POLYETEN



är en delkristallin termoplast som finns som både homo- och sampolymer. PE bryts ned av UV-strålning och termoxidation om den ej är stabiliserad. Fibern har densitet mindre än 1 g/cm^3 och förekommer i tågvirke huvudsakligen som monofilament.

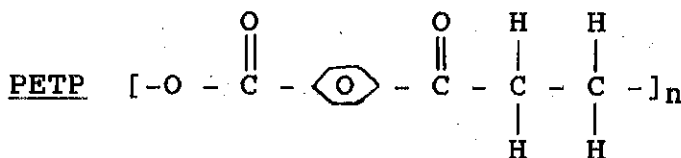
POLYAMID

PA står för en grupp termoplaster med varierande egenskaper. En av de vanligaste är PA 66



som är en delkristallin termoplast. Alla polyamider absorberar fukt som verkar som ett mjukningsmedel och sänker draghållfasthet, krympresistans o s v, UV-strålning gör PA spröda. De angrips av starka mineralsyror, ättika och i vissa fall av myrsyra. Fibern har en densitet större än 1 och förekommer i tågvirke som multi- och monofilament.

POLYETENTEREFTALAT (POLYESTER)



är en delkristallin termoplast. Polyester är hydrolyskänslig. Fibern har en densitet större än 1 g/cm³ och förekommer i tågvirke endast som multifilament.

2.4 Fibrer

Fibrer av polyester, polyamid och polyolefiner är oftast tillverkade i en smältspinningsprocess. Polymeren upphettas till en temperatur över smältpunkten och efter filtrering och avluftning pumpas den genom en spinndysa innehållande många små hål. Diameter och tvärsnittsformen av filamentet är till stor del bestämd genom geometrisk konfiguration av hål i spinndysan. Extruderad ström av smält polymermassa passerar sedan genom kylzonen där den stelnar till filament. Polymermolekyler får på det viset en kraftig orientering längs fiberaxeln.

Den tredimensionella inbördes ordningen av polymerkedjor bestämmer i stor utsträckning de kemiska, fysikaliska och mekaniska egenskaperna hos fibrer. Kedjorna bildar regioner med högre orientering samt kristallina och semikristallina områden. Konfigurationen av polymera molekyler kan vara linjär eller spiralformad. I linjära konfigurationer såsom exempelvis i polyeten, polyester och polyamider kan kedjorna vara helt utsträckta eller hopvikta beroende på dragkraften och termokemisk anniling.

Det finns en rad olika faktorer som påverkar fiberns kortids- och långtidsegenskaper förutom den kemiska sammansättningen och tillverkningsprocessen. Till dem hör bl a föroreningar, felställen och molekylära dislokationer. De förändringar som syntetfibrer genomgår är både kemiska och morfologiska till sin natur. Eftersom fibrer har en mycket hög specifik yta sker sådana förändringar ofta plötsligare än i bulkpolymerer.

3 POLYAMID

Polyamid (PA) är en termoplast som är känslig för såväl termooxidativ nedbrytning som för fotooxidativ nedbrytning. De två dominerande nedbrytningsreaktionerna är kedjebrott och tvärbinding.

Två separata mekanismer gällande fotokemisk nedbrytning av PA 66 har föreslagits av flera forskare (1). UV-ljus med våglängder under 300 nm orsakar kedjebrott vid kol-kväve bindningen av amidgruppen. En sådan fotolytisk nedbrytning är oberoende av syre, värme eller fukt. UV-ljus med våglängder större än 300 nm orsakar fotooxidation av polymerer. Fotooxidation kräver närvaro av syre som reagerar under bildning av väteperoxid. Peroxiden accelererar nedbrytningen genom att absorbera UV-ljus och initiera radikalbildning som leder till kedjebrott och försämring av mekaniska egenskaper. Fotooxidativ nedbrytning påverkas av värme, fukt, lågmolekylära tillsatser, föroreningar samt spektrallinjefördelningen hos ljuset.

Lock och Frank (1) har visat, genom mätningar av draghållfasthetsegenskaper, att hög relativ luftfuktighet i Weather-Ometer accelererar fotokemisk nedbrytning av PA 66. Även titandioxid (TiO_2) av anatas typ accelererar de fotokemiska nedbrytningsreaktionerna.

Taylor (2) har visat tidigare att närvaro av TiO_2 i garn av PA 66 ändrar deras ljusabsorption och skiftar våglängder primärt inblandade i fotonedbrytning från 270 - 280 nm till 320 - 360 nm.

Allen (3) har studerat termisk och fotokemisk oxidation av PA 66 film med hjälp av viskosimetri och väteperoxidanalys. Han fann att fotooxidation av värmeåldrade filmer resulterar inledningsvis i en ökning av viskositeten på grund av tvärbindningsreaktioner med efterföljande snabb minskning på grund av kedjebrott. Belysningen skedde då med en Hg/W-ljuskälla med $\lambda > 300$ nm. I filmer med hög initial koncentration av väteperoxider skedde nästan ingen initial tvärbindning utan i stället en snabb kedjenedbrytning. Detta tyder på att kedjebrott induceras av väteperoxider. Undersökningen bekräftar också förekomsten av α , β -omättade karbonylgrupper i polymeren som ett resultat av termisk och fotokemisk nedbrytning.

Renschler (4) har undersökt effekter av värmeåldring av PA 6,6 garn och monofilament. Han drar slutsatsen att mätningar av optisk absorption, som en metod för utvärdering av förändringar i materialet till följd av värmeåldring, är mycket känsligare än draghållfasthetstester. Metoden går ut på att lösa åldrat material i 2,2,2-triklor-etanol eller 2,2,2-trifluoretanol och mäta absorbansen i lösningen. Metoden ger, enligt författaren, möjligheter att detektera åldringen vid väsentligt kortare åldringstider och/eller lägre åldringstemperaturer.

Effekter av värmeåldringen i luft och kväve på garn av PA 66 och PA 6 undersöktes redan 1965 av Valko och Chiklis (5). De undersökte förändringar av molekylvikten \bar{M}_v till följd av värmebehandling, med hjälp av mätningar av gränsviskositeten. Dessa mätningar visade, i båda fallen, att viskositeten ökar i frånvaro av syre eller när polymeren är skyddad av antioxidanten och minskar i luftatmosfär. Detta torde tyda på att tvärbindningsreaktionerna är dominerande i frånvaro av syre medan kedjebrott dominerar i en syrehaltig miljö.

Yano och Murayama (6) fann att kedjebrott och tvärbindning sker samtidigt i PA 6 film belyst med UV-ljus under 300 nm. Dynamiska mätningar med Rheovibron av viskoelastiska egenskaper visade att dynamisk modul (E') minskar under första delen av exponeringen (UV, 120 °C) vilket tillskrivs effekten av kedjebrott. Under senare delen av UV-exponeringen ökar E' något. När belysningen stängs av ökar E' snabbt vilket författarna förklarar med rekombinationsreaktioner mellan fria radikaler. Belysning med UV-ljus med $\lambda > 300$ nm vid 40 °C upp till 80 timmar visade sig inte ha någon inverkan på E' .

Kedjebrott och tvärbindningsreaktioner i PA 66 och PA 6 fibrer belysta med kolbågslykt studerades av Morton (7). Utgångspunkten var antagandet om molekyllära rörelser i fibrerna vid mekanisk belastning och avlastning av materialet. Kedjebrott skulle enligt detta leda till ökad rörlighet mellan molekylerna vid belastning, då kraften blir fördelad över ett färre antal intakta molekyler. Detta skulle förväntas leda till att elasticitetsmodulen minskar men att fiberns spänningsrelaxation och kvarstående förlängning ökar. Vid tvärbindning förväntas konsekvenserna bli de motsatta. När båda reaktionerna inträffar samtidigt bestämmer nettoreaktionen polyamidens egenskaper.

Undersökningen av UV-bestrålade fibrer uttöjda 2 och 5 % i 0 - 15 minuter i luft och vatten visade bl a att elasticitetsmodulen för PA 66 fibrer, uttöjda i luft, ökade proportionellt med belysningstiden. För en icke UV-stabiliserad PA 66 skedde dock ökningen först efter en inledande minskning. PA 66 fibrer töjda i vatten gav resultat liknande de för fibrer i luft med den skillnad att elasticitetsmodulen blev lägre och ändrades långsammare med belysningstiden. För PA 6 ändrades den inte alls. Kvarstående förlängning hos fibrer visade att belysning minskar deras förmåga att elastiskt återta sin ursprungliga form efter töjning.

Nedbrytning av polyamidfiber kan även följas genom att studera ändringen i morfologin. Gammastrålningens nedbrytande effekt på PA 66 filament kan följas i mikroskop med hjälp av polariserat ljus (8). Filamenten påverkas obetydligt av stråldoser på 1 Mr, men med ökad strålning bildas först ytliga sprickor och hål och sedan kristallina frakturer. Vid 300 Mr har filamentet så gott som helt brutits ned i kristallina fragment. Liknande nedbrytningsförlopp sker, enligt Hargreaves (8), även vid ökande doser av IR eller UV-strålning.

Hearle och Lomas (9) använde ett svepelektronmikroskop (SEM) för att följa den nedbrytande effekten av utomhusexponering i England på matterad PA 66, vilken innehåller titandioxid. Filamenten belystes på sommaren och på vintern i olika väderstreck varefter dragprov gjordes. SEM användes för att jämföra brottyornas utseende. Icke belysta filament visade att brott uppstår på olika sätt men gemensamt var att först spricker en liten del av filamentet och sedan dras resten isär.

Prover, som belysts två dagar på sommaren, visar tydliga tecken på att en fotonedbrytning redan börjat ske: det finns små hål på brottytan. Ju längre proverna belyses desto mer uttalade blir hålen. Efter 24 veckor har ytan spruckit upp och liknar en samling små pelare på vars toppar det finns konformade hål. I många av hålen kan ses en liten partikel. Undersökning, med hjälp av en röntgenfluorescensutrustning kopplad till SEM, stöder antagandet att det är titandioxid. Titandioxid katalyserar nedbrytningen av polyamid i ljus, vilket förklarar varför hålen kring partiklarna växer. När materialet töjs sker sprickbildning med hålen som brottanvisningar. Dragning i materialet gör att sprickorna utvecklas till koner, som vid brott ger upphov till de karakteristiska pelarformationerna.

Blanka PA-fibrer utan titandioxid har en annorlunda brottmorfologi. Brottytorna är segt utdragna och saknar hål, vilket visar att försvagningen, som sker på grund av kedjebrott, är jämnt fördelad i hela materialet. Vidare kunde Hearle och Lomas (9) se en tydlig skillnad på brottmorfologin hos TiO_2 - innehållande PA-filament med avseende på om de belysts på sommaren eller på vintern, i norr eller söderläge. När Hearle och Lomas belyste filament i Xenotest-utrustningen ändrades brottmorfologin på samma sätt som för solbelysta prover. Av okänd anledning bildades dock ett kristallager på filamentytan vid exponeringen i Xenotesten vilket gör, om detta är normalt, en jämförelse mellan naturlig och accelererad åldring otillförlitlig. Trots tydliga skillnader i brottmorfologin visar dragprovning små skillnader i brottstyrka och brottöjning mellan de olika proverna som utsatts för åldring.

Kyllo och Ladisch (10) använde SEM till att detektera förändringar på ytan av polyamid filament, som utsatts för surt regn. Väv av PA 66 innehållande titandioxid, behandlades först med svavelsyra varefter den dels belystes, dels hölls övertäckt i en Atlas Xenon-arc Fadeometer. De belysta filamenten visade sig brytas ned fortare än de, som hållits i mörker. De bröts också snabbare ned än belysta, icke syrabehandlade filament. pH var dock en viktig parameter för hur fort nedbrytningen gick. Styrkan minskade endast marginellt för belyst material som behandlats med svavelsyra med pH 4,0 och 3,0. Vid pH 2,0 ökade nedbrytningshastigheten drastiskt. Hålen, som uppstod på ytan, blev större och djupare och ytan blev dessutom skrovligare.

Den synergistiska effekten av svavelsyra och ljus på polyamid bekräftades av att minskningen i styrka och molekylvikt hos materialet blev större än när effekterna, av ljus och syra var för sig, adderades. Halten fria aminogrunder ökar vid syrahydrolys men minskar vid fotonedbrytning. Enligt Kyllo och Ladisch skulle koncentrationen av aminoändgrupper minskat något om effekterna av ljus och syra var additiva, men den synergistiska effekten bekräftades igen av att koncentrationen istället ökade.

Nedbrytning av PA 66 filament i syrehaltiga vattenlösningar studerades som funktion av surhetsgraden (11). I arbetet postuleras det att väteperoxider fungerar som initiatorer för autooxidationen och att reaktionen sedan fortskrider genom friradikalmekanismen. Undersökningen visar att nedbrytningshastigheten har sitt maximum vid pH 8,3. Detta förklaras så att vid pH 7 och 8 kan väteperoxider klyvas homolytiskt till fria radikaler medan vid lägre och högre pH sönderdelas väteperoxider genom en kombination av homolytisk och heterolytisk process.

I en undersökning hur bl a vatten och saltsyra inverkar på PA 66 (12) visade det sig att, jämfört med luft, fibrernas utmattningshållfasthet i vatten minskade med 25 - 40 % beroende på vilka parametrar, som användes. För att få motsvarande utmattningshållfasthet i HCl med pH 0 - 2,0 krävdes endast 1/6 av den belastning som användes för samma tester i vatten. Draghållfastheten sjönk dock endast med 12 % i pH-området 0 - 1. Saltsyra med pH över 2,5 hade ingen påverkan på polyamidens utmattningshållfasthet, vilken för övrigt inte heller påverkades av natriumhydroxid.

Vattenmolekyler kan tränga in i polyamidfibrer på grund av att de attraheras till amid-grupperna. Det absorberade vattnet tvingar isär molekylerkedjorna, som då lättare kan glida förbi varandra vid belastning, vilket resulterar i att fibern förlorar i styrka. I syra förlorar fibern sin styrka därför att vätejoner från syran binder till CO-NH. I första hand blir gruppen positiv, vilket leder till att lika laddade molekylerkedjor repellerar varandra. Ytterligare attack från vätejoner leder till kedjebrott eftersom CO-NH-bindningen bryts. I båda fallen bildas sprickor i fibern, som utbreder sig olika snabbt beroende på testmetod - långsamt vid utmattningsprov och snabbare vid dragprov.

Konditioneringen före provning har endast liten effekt på utmattningshållfastheten men avsevärd effekt på draghållfastheten. Detta beror på att vatten- och syramolekyler, som diffunderar in i fibern kan konkurrera med de, som redan finns där vid en långsam sprickbildning men inte vid en snabb.

U.S. Army Natick Laboratories visade 1959 att, PA inte nämnvärt påverkas av lagring under gynnsamma omständigheter (13). I undersökningen, som kanske inte är helt tillförlitlig, jämfördes brottkraft och brottöjning, för väv och linor i tretton oanvända fallskärmar av PA. Fallskärmarna var sju år gamla och hade lagrats i Japan större delen av tiden. Mätresultaten visade att PA-vävens och -linornas egenskaper före och efter lagring endast hade ändrats marginellt. Japan har dock ett ovanligt gynnsamt klimat ur lagringssynpunkt, vilket kunde konstateras med hjälp av studier i klimatkammare.

Försvarets Materielverk (14) gjorde under åren 1967-76 kontinuerliga undersökningar av syntetiska tågvirkesmaterial i utomhusmiljö. De fann att tågvirkesmaterial av polyamid innehållande ljusstabilisatorer och uppbyggda som multifilament uppvisar en ökning av dragstyrkan efter 1 år exponering utomhus i Sverige. Därefter inträffar en relativt snabb nedbrytning av fibrer. Efter 4 år är brottkraften endast 20 % och efter 6 år återstår ca 10 % av ursprungsvärdet.

4 POLYESTER

Polyetylentereftalat (PETP) är en delkristallin termoplast som har funnit en bred användning i form av både fibrer och film. Materialet är i likhet med många andra polymerer känsligt för exponering mot UV-ljus, syre och vissa kemiska miljöer.

När PETP-fibrer exponeras i UV-ljus förlorar de sin elasticitet och kan lätt brytas av. Filmer missfärgas, blir spröda och utvecklar sprickor på ytan.

Ljuskänsligheten hos polymeren orsakas huvudsakligen av karbonylfunktionen hos estergruppen som är bunden till en aromatisk ring. Följaktligen beror inte ljusabsorptionen inom UV-området på föroreningar och tillsatsämnen (15) som i fallet med polyamid. PETP absorberar starkt inom våglängdsområden 280-285 nm och 313-315 nm men är transparent för våglängder större än 320 nm (15).

En rad olika metoder har använts för att undersöka effekter av UV-ljuset på nedbrytning av PETP (16). De vanligaste är mätningar av draghållfasthet, gränsviskositet, gelbildning, kromatografi, spektroskopi (UV, IR, fluorescens, ESR) samt mikroskopi.

Day och Wiles (16) har undersökt olika PETP-filmer exponerade i Atlas Weather-Ometer mot UV-ljus från Xenonlampa och kolbåge.

Nedbrytningen detekterades som försämring av draghållfasthetsegenskaper, minskning av molekylvikten, bildning av karboxylgrupper samt bildning av fluorescerande material.

Undersökningen visade att de fotokemiska processerna resulterar i kedjebrott. 300 timmars exponering vid 60 °C resulterade i en minskning av brottöjningen från 200 % till 80 % samtidigt som molekylvikten (\bar{M}_n) minskade från 20 000 till 14 000. Eftersom ingen gelbildning kunde observeras drogs slutsatsen att tvärbindningsreaktioner inte äger rum under sådana förhållanden. Bildning av nya karboxyländgrupper har också observerats. En förhöjd koncentration av -COOH-ändgrupper på ytan, jämfört med bulkmaterial, har registrerats med hjälp av ATR-mätningar. Bildningen av -COOH-ändgrupper anses i undersökningen vara orsakad av strålningen inom våglängdsområdet 315-350 nm.

I sin nästa undersökning fann Day och Wiles (17) att den kritiska våglängden för fotokemisk nedbrytning av PETP låg omkring 310 nm. De undersökte också inverkan av olika atmosfärer på fotonedbrytningen av PETP-film. Exponering mot filtrerat UV-ljus från en högtrycks kvicksilverlampa gav stora skillnader mellan vakuum och kvävgasatmosfär å ena sidan och luft och syre å andra sidan. Efter UV-exponering både i vakuum och i kvävgasatmosfär kunde förekomst av gel detekteras, vilket indikerar att tvärbindningsreaktioner har ägt rum då syre inte varit tillgängligt i systemet. Detta bekräftar ett resultat som även Marcotte (15) har fått.

Exponering i syrehaltig atmosfär orsakade ingen gelbildning. I stället konstaterades kedjebrott och en ökning av -COOH-ändgruppskoncentrationen. Ingen gel kunde heller detekteras efter exponering vid ett så lågt lufttryck som 5 torr, vilket tyder på att även små mängder syre är tillräckliga för att inhibera tvärbindningsreaktioner.

Day och Wiles har visat i sitt tredje arbete (18) att fotonedbrytning i luft sker via alkylnradikaler som bildas i fotolysen. Dessa reagerar sedan med syre och bildar ROO-radikaler som i sin tur reagerar vidare under bildning av CO₂.

Förändring av draghållfasthetsegenskaper, hos PETP-fibrer exponerade mot UV-ljus i en Atlas Weather-Ometer, har studerats av Lock och Frank (1). Halvmatt och matt PETP-garn testades efter olika exponeringstider och som funktion av relativ luftfuktighet. En ca 80 %-ig minskning av brottöjningen och en 40 %-ig respektive 50 %-ig minskning av brottkraften registrerades efter exponering i 200 h. Förändringarna startade omedelbart och fortskred snabbt inom loppet av de första 50 exponeringstimmar. Därefter planade alla kurvor ut. En höjning av den relativa luftfuktigheten under UV-exponeringen visade sig ha en klart accelererande effekt på nedbrytningen. Även titandioxid av anatastyp visade sig accelerera fotokemisk nedbrytning i PETP.

Holker m fl (22) undersökte förändringar hos blankt och matt polyester-garn genom provning av draghållfasthetsegenskaper samt nötningsbeständighet. De exponerade garn mot glasfiltrerat dagsljus samt mot kolbågsljus även kombinerat med nedsäkning i havsvatten. Det visade sig att draghållfasthetsegenskaperna endast påverkades lite i den aktuella undersökningen medan nötningsbeständigheten genomgick drastiska förändringar (i det värsta fallet en 97 %-ig nedgång).

Det blanka garnet uppvisade bättre åldringsegenskaper än det matta. Under exponering mot endast UV-ljus var skillnaden mycket stor. Exponering mot UV-ljus varvat med nedsänkingsperioder i artificiellt havsvatten accelererade nedbrytningen hos båda materialen och minskade skillnaden mellan dem dramatiskt. Artikelförfattarna tycker slutligen att den bästa förklaringen till de erhållna resultaten är att fysikaliska och kemiska effekter av åldringen är koncentrerade till fiberytor.

Avramova och Fakirov (20) undersökte naturligt åldrat PETP-fibermaterial. Sina resultat kunde de relatera till kemisk tvärbinding som inträffar på borstyten. Det naturligt åldrade materialet uppvisade också en förmåga att motstå en termisk och mekanisk behandling som annars skulle ändra den interna morfologin. En sådan stabilisering förklarades med en transformation, som inträffar under naturlig åldring, från ett ursprungligt fysikaliskt nätverk (19, 20) "entanglements" till kemiskt nätverk bestående av kovalenta bindingar.

Förändringar i draghållfastheten hos naturligt åldrat tågvirke av PETP studerades av Försvarets Materielverk (14). Multifilament innehållande ljusstabilisatorer hade efter 3 år ca 50 % av den kvarvarande hållfastheten. Material utan stabilisatorer hade redan efter 1 år endast 30 % kvar av den ursprungliga dragstyrkan.

5 POLYPROPEN (PP)

Polypropen (PP) är en delkristallin termoplast med dålig UV- och värmebeständighet, om den inte är lämpligt stabiliserad. Dessa egenskaper orsakade stora problem under 60-talet (23). Tågvirke av PP fallerade då ofta på grund av exponering mot värme och UV-ljus eller på grund av dåligt motstånd mot nötning och vridkrafter.

Ett intensivt utvecklingsarbete gav så småningom mycket bättre produkter. Utveckling av nya tillverkningsmetoder och tillsatsmedel som UV-stabilisatorer, stabilisatorer mot termooxidativ nedbrytning, fyllmedel, pigment m m gjorde det möjligt att tillverka fullgoda produkter. Dessa produkters egenskaper är dock mycket beroende av sammansättningen och varje råvarutyp innebär en balansgång där för- och nackdelar av olika tillsatsmedel måste vägas in. Detta framgår klart av Smiths sammanfattande rapport (24) från "Plastic & Rubber Institute's fifth York Conference on Polypropylene fibre".

Många presentationer handlade om korttids- och långtidseffekter av olika stabilisatorer och pigment. Särskilt intresse ägnades åt så kallade HALS-stabilisatorer (hundred amine light stabilizers) av två olika typer. Lågmolekylära stabilisatorer befanns fungera bättre i PP-band på grund av deras förmåga att snabbare diffundera ut till ytan. I fibrer är detta en nackdel på grund av risken för en total förlust av stabilisatorn genom avdunstning i värme. Där befanns HALS-stabilisatorer av oligomertyp fungera bäst.

Fyllmedel och pigment förekommer nästan alltid i tågvirke av PP och påverkar väderbeständigheten i endera riktningen. Titandioxid (TiO_2) av anatastyp används mycket i syntetisk fiberindustri och utgör ett exempel på ett pigment som försämrar väderbeständigheten. Även en tillverkningsprocess kan ha en stor betydelse för väderbeständigheten. Man fann exempelvis att en ökning av dragförhållandet markant ökade UV-stabiliteten. Det stora problemet enligt Smith (24) var att i vart och ett av de experimentella arbetena användes olika testbetingelser varför någon jämförelse dem emellan inte var möjlig. Han saknar en standardmetod för den typen av tester, men tycker att det kan vara svårt att utveckla en sådan.

"Xenotest 1200" och naturlig åldring i södra Sovjet utnyttjades i en undersökning av stabilisatorsystem baserade på sterisk hindrade aminer (SHA) (25). Undersökningen visade att en blandning av SHA och en antioxidant (AO) av fenoltyp var effektivast. Det visade sig också att fibrillerat garn hade mycket bättre åldringsbeständighet än monofilament med samma sammansättning. Mätning av karbonylindex användes för utvärdering av PP-filmer åldrade i Xenotestutrustningen. Filmerna uppvisade en varierande beständighet från 300 h upp till 700 h. Dessa resultat korrelerade väl med data från naturligt åldrade fibrillerade garn. Artikelförfattarna har också gjort en jämförelse mellan naturlig åldring och accelererad åldring i Xenotest 1200 och kommit fram till en accelerationsfaktor på "20-30 eller mer".

Carlsson m fl (26, 27, 28) har ingående studerat nedbrytning av monofilament av PP. De fann att nedbrytningen sker huvudsakligen genom fotooxidation under bildning av karbonyl och väteperoxidprodukter på liknande sätt som i film. Fotooxidationen av filament i luft resulterade i kedjebrott i ytskiktet vilket ledde till en initial ackumulering av karbonyl och peroxidgrupper på fiberytan. Vid fortsatt exponering kunde dessa nedbrytningsprodukter detekteras inom hela fibervolymen. Dessa kemiska förändringar åtföljdes av en motsvarande minskning i brottöjningen. Effekter av fotooxidation kunde detekteras på ett tidigt stadium genom mätning av förändringar i fibrers vätningsförmåga. Karakterisering av kemiska förändringar gjordes bland annat med hjälp av transmissions IR-spektroskopi. Metoden användes också för jämförelse mellan naturlig och accelererad åldring. En perfekt överensstämmelse konstaterades mellan IR-spektra från 2 år naturligt åldrade fibrer och 150 μ fibrer åldrade i 160 h i Atlas Weather-Ometer med Xenonlampa som ljuskälla.

I andra delen av sin artikelserie (27) undersökte Carlsson korrelationen mellan morfologiska och fysikaliska förändringar med nedgången i mekanisk hållfasthet. Studier med hjälp av svepelektronmikroskopi (SEM) visade att exponering mot UV-ljus upp till 130 h orsakar sprickbildning i ytterlager av filament utan att brott uppstår i fibriller. Denna förändring åtföljs av minskning i brottöjningen. En fortsatt exponering (> 200 h) leder till fotooxidativ klyvning av fibriller djupt inne i fibrer vilket återspeglar sig som nedgång i dragbrottkraften.

En minskning av smälttemperaturen (T_m) som funktion av exponeringstiden tolkas som ett resultat av kedjebrott på molekyler som förbinder lameller eller lamellblock i fibrer (tie molecules).

En stor skillnad i fotooxidativ påverkan mellan höggradigt orienterat och delvis orienterat filament observerades i det fortsatta arbetet (28). Orsaken anses vara stor skillnad i lateral kohesion mellan fibrillknippen i fibrer. I filament med hög ordningsgrad är kohesionen låg varför förändringar som rekristallisation och omlagring är begränsade endast till ett tunnt ytskikt. Detta innebär att även sprickbildning är begränsad till ytan och inte kan propagera vidare in i bulken. I delvis orienterade filament kan sprickor propagera djupt in i det inre på grund av stor lateral kohesion, vilket resulterar i en snabb försprödning av materialet. En kvantitativ mätning av nedbrytningsprodukter (peroxider eller karbonylgrupper) anses vara otillförlitligt som verktyg för bedömning av försämringsgraden av mekaniska egenskaper. En liknande slutsats drar Durcova (29) som fann att nedgången hos fotooxiderade fibrer beror inte enbart på mängden icke flyktiga nedbrytningsprodukter, utan beror också på karaktären av morfologiska förändringar som sker under fotooxidationsprocessen.

Ozon är ett ämne med starkt oxiderande egenskaper. Det förekommer vanligen i låga koncentrationer i atmosfären, men koncentrationen ökar markant nära högspänningsinstallationer eller genom fotokemiska reaktioner i smog. Rånby m fl (30) har undersökt nedbrytningsmekanismer i PP-film exponerad mot en kombination av UV-ljus och ozon. I den kombinationen bildas, genom fotolys, atomärt syre som mycket snabbt oxiderar polymeren. En motsvarande undersökning omfattande UV-åldring av fibermaterial i ozonhaltig atmosfär har inte påträffats.

Naturligt åldrat PP-tågvirke undersöktes av Försvarets Materielverk. 8 typer med olika dimensioner och garnuppbyggnad ingick. Ett monofilament av PP hade fortfarande efter 5 år ca 70-80 % kvar av dragstyrkan medan garn uppbyggt av multifilament hade redan efter 2 år förlorat 50 % av dragbrottstyrkan. Stapelfiber hade 60 % kvar av dragbrottstyrkan efter 2 år och 8 % efter 6 år. Den sämsta produkten i undersökningen var en blå polysplit som efter 1 år utomhus hade endast 25-40 % av draghållfastheten kvar och efter 3 år var den obefintlig.

6 SUMMERING OCH SLUTSATSER

Ovanstående litteraturinventering är avsedd att utgöra en förstudie till ett projekt omfattande utveckling av metodik för livslängds- och kvalitetsbedömningar av tågvirke. Inom standardiseringssektorn har sedan länge diskuterats behovet av lämpliga provningsmetoder för livslängdsbestämning. Hittills har dock inga sådana metoder kommit fram. Det vetenskapliga arbetet har till största delen varit koncentrerat till att kartlägga nedbrytningsmekanismer. I syfte att uppnå accelererad åldring likartad den som observeras vid naturlig åldring har Weather-Ometrar och Xenontestutrustningar, försedda med både Xenonlampor och kolbågeljus, utnyttjats. I ett fåtal fall har även γ -strålning och kvicksilverlampor förekommit. Det framgår helt klart att både nedbrytningsmekanismer och nedbrytningshastighet är beroende av flera olika faktorer. De viktigaste är spektralfördelning av UV-ljuset, luftfuktighet, temperatur samt den kemiska miljön (syre, ozon, saltvatten, surt regn). Det är också klart att nedbrytningsmekanismer och hastighet varierar beroende på sammansättningen (stabilisatorsystem, pigment) och morfologin. Försök med naturlig åldring utomhus visar att åldringsbeständigheten hos tågvirke varierar mycket även inom samma materialgrupp. Ett fåtal arbeten handlar om synergieffekter mellan olika nedbrytningsparametrar. Dessa arbeten visar på accelererande effekt av UV-ljusexponering i kombination med exempelvis förhöjd luftfuktighet (PA, PETP), svavelsyra och saltsyra (PA), saltvatten (PETP) samt ozon (PP).

Ett omfattande arbete krävs för att ytterligare kartlägga samverkan mellan olika nedbrytningsparametrar samt kombinera dessa till en accelererad provningsmetod som orsakar samma nedbrytningsmönster som sker i naturlig åldring. Bland det genomgångna materialet fanns det endast ett arbete som försökte ange korrelationsfaktor mellan naturlig och accelererad åldring. Detta gällde PP-garn (25) och accelerationsfaktor uppskattades till "20-30 eller mer". Det finns alltså ett starkt behov av framtagning av en accelererad åldringsmetod med för varje material uppskattad accelerationsfaktor. Arbetet bör även omfatta färdiga tågvirkesprodukter, vilket saknas nästan helt i den genomgångna vetenskapliga litteraturen.

7 STANDARDER FÖR TÅGVIRKE OCH LYFTBAND

Allmänt

- SS 843105 (ISO 1968) Tågvirke och surrningsgarn, 1985-06-25
Terminologi
- SS 843106 (ISO 4877) Tågvirke. Färgkod för 1985-06-25
identifiering
- SS 843137 (ISO 4878) Lyftband (bandsling och 1983-11-05
bandstroppar) av konstfiber

Förbehandling

- SS 843110 (ISO 1142) Tågvirke. Provtagning och 1978-07-01
konditionering för provning
- SS 843137 (ISO 4878) Lyftband (bandsling och 1983-11-05
bandstroppar) av konstfiber

Provning

- SS 843111 (ISO 2307) Tågvirke. Provning 1978-07-01
- SS 843137 (ISO 4878) Lyftband (bandsling och 1983-11-05
bandstroppar) av konstfiber

Allmän beskrivning av, och krav för, respektive typ

SS 843130 (ISO 3505)	Tågvirke för förtöjning av fartyg. Motsvarighet mellan tågvirke av naturfiber och konstfiber	1978-07-01
SS 843131 (ISO 1140)	Treslaget polyamidtågvirke av multifilamentgarn	1978-07-01
SS 843132 (ISO 1141)	Treslaget polyestertågvirke av multifilamentgarn	1978-07-01
SS 843133 (ISO 1181)	Tre- eller fyrslaget manilla- och sisaltågvirke	1978-07-01
SS 843134 (ISO 1346)	Treslaget (tross-slaget) och åtta dukters flätad polypropentågvirke, mono-filament- eller foliegarn	1978-07-01
SS 843135 (ISO 1969)	Treslaget polyetentågvirke av monofilamentgarn	1978-07-01
SS 843136 (ISO 1970)	Åtta dukters flätat manilla- och sisaltågvirke	1978-07-01
SS 843137 (ISO 4878)	Lyftband (bandsling och bandstroppar) av konstfiber	1983-11-15

Provningsmetoder

SS 843111 (ISO 2307) "Tågvirke-provning"

I denna standard beskrivs bestämning av följande egenskaper hos tågvirke:

- längdvikt, vikt per längdenhet
- slagningslängd, flätlängd
- diameter eller omkrets
- töjning
- brottlast

SS 843137 (ISO 4878) "Lyftband (bandsling och bandstroppar) av konstfiber" -----

I denna standard beskrivs bestämning av följande egenskaper hos lyftband:

- okulärbesiktning och dimensionskontroll
- brottlast
- provbelastning

8 REFERENSER

- 1 LOCK M.L. & FRANK G.S.: A study of some factors affecting the photodegradation of textile yarns, Part II
Textile Research Journal 43:9, 502-512 (1973)
- 2 TAYLOR M.A., TINCHER W.C. & HAMNER W.F.: Photodegradation of Nylon 66: Phototendering by TiO_2
Journal of Applied Polymer Science 14, 141-146 (1970)
- 3 ALLEN N.S.: Polym. Degrad. Stab. 8, 55 (1984)
- 4 RENSCHLER C.L.: Optical absorption as a sensitive monitor of tensile strength loss in thermally aged Nylon 6.6
Polymer Reprints 26, 2 (1985)
- 5 VALKO E.I: & CHIKLIS C.K.: Effects of thermal exposure on the physicochemical properties of polyamids
Journal of Applied Polymer Science Vol 9, 2855-77 (1965)
- 6 YANO S. & MURAYAMA M.: Effect of photodegradation on dynamic mechanical properties of Nylon 6
Journal of Applied Polymer Science Vol. 25, 433-447 (1980)
- 7 MORTON M.I.: Below-break tensile behavior of irradiated nylon,
Part 1: Ultraviolet-irradiated nylon
Textile Research Journal 43, 9 (1973)
- 8 HARGREAVES G.: Radiative degradation of Nylon 66 filaments as shown with a polarizing microscope
Textile Research Journal 32, 9 (1962)

- 9 HEARLE J.W.S. & LOMAS B.: The fracture of Nylon 66 yarns which have been exposed to light
Journal of Applied Polymer Science 21, 4 (1977)
- 10 KYLLO K.E. & LADISCH C.M.: Acid rain degradation of nylon
American Chemical Society, Vol. 318 (1986)
- 11 VACHON R.N., REBENFELD L. & TAYLOR M.S.: Oxidative degradation of Nylon 66 Filaments
Textile Research Journal, Vol. 36 no. 7, Jul 68
- 12 HEARLE J.W.S. & WONG B.S.: The effects of air, water, hydrochloric acid and other environments on the fatigue of Nylon 6.6 fibres
Journal of the Textile Institute 68, 4 (1977)
- 13 FIGUCIA F. & WELLS R.: Strength losses in nylon parachute materials with time exposure and use
Technical Report 68-45-CM, U.S. Army Natick Laboratories (1968)
- 14 RASH N.O.: Aldringsegenskaper hos tågvirkesmateriel vid utomhusexponering
Rapport från FMV materialenheten Nr 1 (1977)
- 15 MARCOTTE F.B. et al.: Photolysis of Polyethyleneterephatalate
Journal of Applied Polymer Science A-1 5, 481-501 (1967)
- 16 DAY M. & WILES D.M.: Photochemical Degradation of Polyethylene Terephatalate Part I: Irradiation Experiments with the Xenon and Carbon Arc
- 17 Part II: Effect of Wevelength and Environment on the Decomposition Process p 191-202
- 18 Part III: Determination of Decomposition Products and Reaction Mechanism p 203-215
Journal of Applied Polymer Science 16, (1972)

- 19 PERENA J.M. et al.: "A Study of the Drawing Behavior of Poly(ethylene Terephthalate)
Journal of Applied Polymer Science Vol 25, 1381-1390 (1980)
- 20 AVRAMOVA N. & FAKIROV S.: Cold-drawing Behavior of Naturally Aged Poly(ethylene Terephthalate)
Journal of Applied Polymer Science Vol 31, 1631-1643 (1980)
- 21 SINGLETON R.W. et al.: Factors Influencing the Evaluation of Activic Degradation of Fibers
Part I Textile Research Journal 35, 228-237, (1965)
- 22 HOLKER J.R. et al.: Effects of Ultraviolet Radiation and Sea Water on Polyester and Polyamide Yarns
Trans I Mar E (c), Vol. 97, Conf. 2, Paper 26
- 23 PARSEY M.R.: Polypropylen Fibres and Textiles III.
Plastics and Rubber Inst., London, (1983) 30.1 - 30.9
- 24 SMITH P.: Polyprop Attracts the Crowds
Textile Horizons, March 1984
- 25 KOLOMYTSYN V.P. et al.: Investigation of the Atmospheric Resistance and Light Resistance
Khimicheskie Volokna, No. 5, pp. 28-30 1984
- 26 CARLSSON D.J.: The Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments
Part I: Chemical Changes and Mechanical Detorioration
Textile Research Journal, Vol. 46:8, pp. 590-599, Aug 1976
- 27 PART II: Physical Changes and Microstructure
Textile Research Journal, Vol. 46:9, pp. 641-648, Sept 1976
- 28 Part III: Effects of Filament Morphology
Textile Research Journal, Vol. 47:6, pp. 423-428, June 1977

- 29 DURCOVA O. et al.: Photo-oxidation of
Dope-dyed Polypropylene Fibres
Polymer Degradation and Stability 13,
pp. 201-210 (1985)
- 30 RÅNBY B. et al.: Environmental Weathering
of Polymeric Materials
STU-information No. 644 - 1987 project 6

