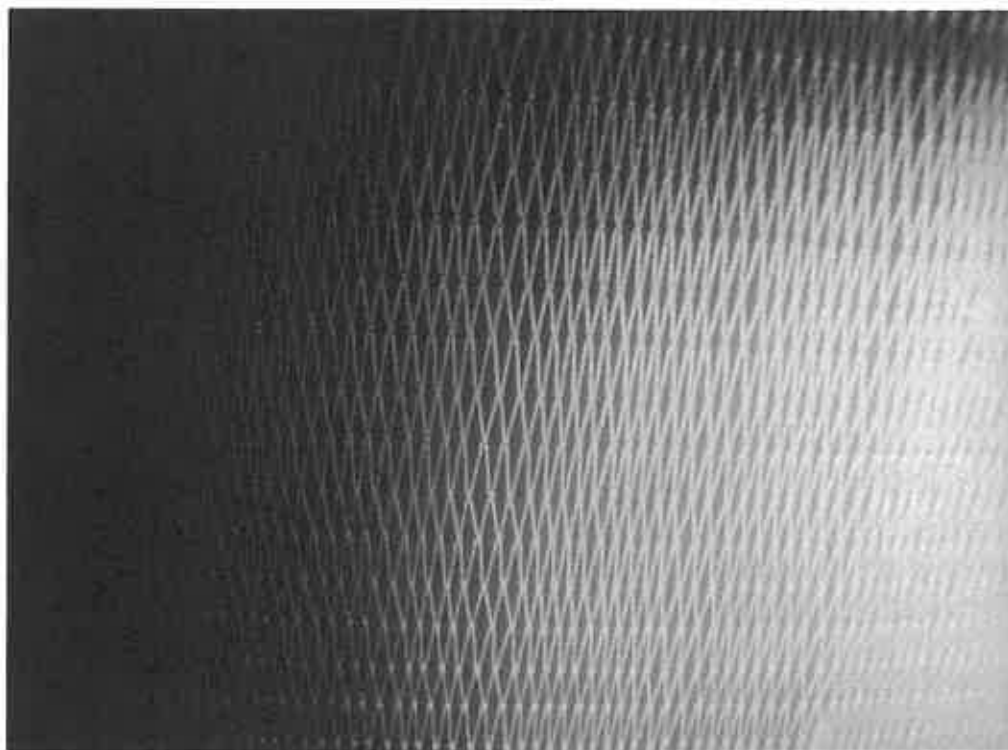


Anna-Liisa Toivonen

Toistuvan jäätymisen ja sulamisen vaikutus
kalanpyydysten havasmateriaaleihin



RIISTA- JA KALATALOUDEN TUTKIMUSLAITOS
KALATUTKIMUKSIA – FISKUNDERSÖKNINGAR

No 123

1997

Toistuvan jäätymisen ja sulamisen vaikutus kalanpyydysten
havasmateriaaleihin

Anna-Liisa Toivonen

Helsinki 1997

Vastaava toimittaja: Raimo Parmanne

Kansi: Vedenalainen kuva troolin havaksesta (Kuva: Esa Lehtonen).

Kirjoittajat ovat vastuussa kirjoituksensa sisällöstä, eikä se välttämättä edusta Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen virallista kantaa.

ISBN 951-779-108-2

ISSN 0787-8478

Oy Edita Ab

Helsinki 1997

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
1.1 Synteettiset tekokuidut kalanpyydysten materiaaleina	1
1.2 Kuitujen sisäinen rakenne vaikuttaa ominaisuuksiin	2
1.3 Kuidut reagoivat lämpötilaan ja kosteuteen	4
2. KUITUJEN ANALYYSIMENETELMIÄ	6
2.1 Lujuuskokeilla tutkitaan suorituskkyä	6
2.2 Termooanalyysi paljastaa sisäisen rakenteen muutoksia	6
2.3 Röntgendiffraktio “näyttää” kuidun sisäisen rakenteen	7
3. TUTKIMUSAINETO JA MENETELMÄT	10
4. TULOKSET	14
4.1 Altistus paransi verkkojen lujuutta	14
4.2 Myös termooanalyysi näytti muutosta	18
4.3 Kiteisyyden muutokset näkyivät röntgendiffraktiossa	21
5. TULOSTEN TARKASTELU	24
6. KIITOKSET	27
7. KIRJALLISUUS	28

1. Johdanto

1.1 Synteettiset tekokuidut kalanpyydysten materiaaleina

Kalanpyydykset valmistetaan synteettisistä tekokuiduista kuitujen hyvien mekaanisten ominaisuuksien ja erinomaisen mikrobien keston takia. Synteettiset kuidut tulivat markkinoille 1960-luvulla ja syrjäyttivät nopeasti puuvillan ja muut luonnonkuidut havasmateriaaleina. Tärkeimmät verkkojen valmistuksessa käytettävät materiaalit ovat polyamidi eli nailon, polyeteeni ja polyesteri. Köysiä valmistetaan näiden lisäksi polypropeenista (Klust 1982).

Pyydysten materiaalivalinta on verraten vakiintunutta. Uusia materiaaleja ja ratkaisuja joudutaan hakemaan esimerkiksi ympäristömuutosten tai kalastuksen säätelyn vuoksi. Verkkokalastuksessa langan paksuus, verkon silmäkoko ja verkon pauloitus mitoitetaan pyyntikohteen mukaan. Verkonliinat valmistetaan polyamidi-monofilamenttilangasta (yksikuitulangasta), jonka paksuus vaihtelee yleensä välillä 0,10 - 0,60 mm. Liinoja valmistetaan jonkin verran myös kierretystä polyamidi-multifilamenttilangasta (monikuitulangasta), josta myös nuotat, rysät ja loukut pääosin valmistetaan. Rysien ja loukkujen johtoaidat valmistetaan karkeasta polyeteeniverkosta. Silmällä pyytäviä loukkuja tehdään monofilamenttiverkoista. Verkkoja ja loukkuja valmistetaan myös niisanotusta multimonofilamenttilangasta. Siinä on löysällä kierteellä yhdistetty muutamia monofilamenttilankoja tai multifilamenttilankoja. Loukkujen materiaalivalintaa on käsitelty muutamissa artikkeleissa (Toivonen ja Blomqvist 1992a, Toivonen ja Blomqvist 1992b).

Troolien valmistukseen käytetään polyamidi-multifilamenttihavasta tai polyesteri-multifilamenttihavasta (Toivonen 1989). Trooleja valmistetaan myös polyeteenistä, koska materiaali on halvempaa kuin polyamidi, kelluu eikä likaannu yhtä paljon. Mm. erikoislujia polyeteenikuituja ja aramidikuituja on kokeiltu trooleissa virtausvastuksen pienentämiseksi. Luja lanka voi olla vastaavasti ohuempi, jolloin solmu on kooltaan pienempi ja tällöin virtausvastus vähenee. Kalankasvatuskassit valmistetaan kierretystä polyamidi-multifilamenttilangasta ja kyllästetään likaantumisen estämiseksi ns. antifouling-aineilla.

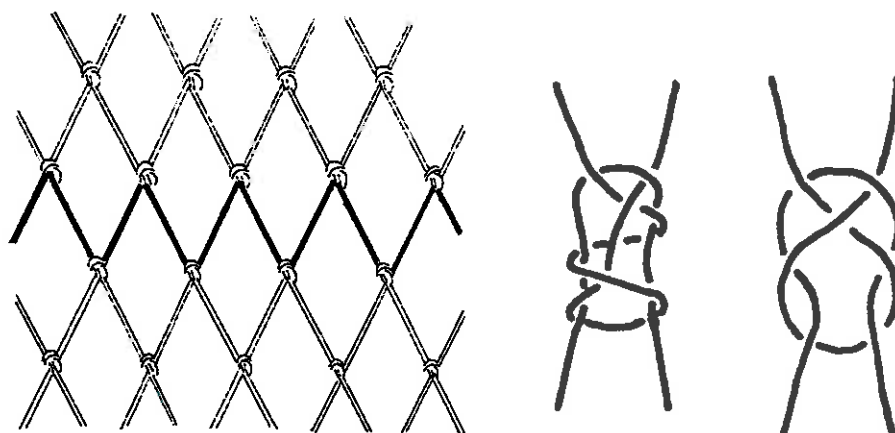
Verkonliinat valmistetaan tarkoitusta varten suunnitelluilla koneilla. Rinnakkaisten neulojen lukumäärä määrää verkon syvyyden. Verkon pituus voi vaihdella paljonkin. Viimeistyskäsittelyissä liinat jännitetään kutomissuuntaa vastaan. Solmut kiristyvät ja silmät saavat oikean muodon.

Jos verkko pauloitetaan silmä puoliksi auki, silmän leveys on sama kuin solmun väli. Solmu on useimmiten kaksinkertainen, joskus kolminkertainen jalussolmu. Nuotanosissa käytetään yleisesti yksinkertaista solmua (kuva 1). Erikoistapauksena ovat solmuttomat hapaat, jotka valmistetaan raschel-tekniikalla. Niissä silmukkapylväiden risteyskohdat muodostavat verkonsilmät.

Monofilamenttilanka on paksua ja siksi jäykkää. Vastakudotun liinan solmut luistavat, ellei niitä kiinnitetä lämpökäsittelyllä. Liinat jännitetään kuumennuksen ajaksi

kutistumisen ehkäisemiseksi. Monofilamenttiliinojen lämpökäsittelymenetelmiä on useita. Laitteistosta riippuen liinat kuumennetaan kuivalla ilmalla 100-140°C:een, höyryllä 100 °C:een tai autoklaavissa kyllästetyllä höyryllä 120-135 °C:een. Kuumennus kestää 10-20 minuuttia. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, liinat palautetaan huoneenlämpöön. Lopuksi liinat vielä pintakäsitellään silikonihartseilla, jotta solmut kiinteytyvät ja multifilamenttilankojen vettyminen vähenee. Polyamidi-multifilamenttihapaat kutistetaan keitetyssä vedessä jännityksettömässä tilassa ja jännitetään mittoihinsa jälkeinpäin. Polyeteenihapaita ei lämpökäsitellä, solmut ainoastaan kiristetään jännittämällä.

Orgaanisten epäpuhtauksien kiinnittymistä multifilamenttihapaisiin estetään kyllästyskäsitelyillä, jotka tekevät hapaat myös lujemmiksi ja jäykemmiksi. Kivihiiliterva on yleinen kyllästysaine. Sen liuottimena käytetään usein ns. white spiritiä eli puhdistettua bensiiniä, joka on suoraketjuisten hiilivetyjen seos. Kupari- ja sinkkiyhdisteitä voidaan käyttää kyllästämien tehoaineena emulsioissa, jolloin ei tarvita liuottimia.



Kuva 1. Verkonliina, jossa lanka kulkee aina verkon leveyssuuntaan, sekä yksinkertainen ja kaksinkertainen jalussolmu.

Kalanpyydykset joutuvat käytössä alttiiksi sään ja veden vaikutuksille sekä erilaisille mekaanisille rasituksille. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, mitä vaikutuksia toistuvalla jäätymisellä on pyydysmateriaalien ominaisuuksiin. Tutkimus sisältyy pääosin kahteen artikkeliin (Toivonen 1992, Toivonen ym. 1996).

1.2 Kuitujen sisäinen rakenne vaikuttaa ominaisuuksiin

Tekokuitujen mikrorakenne eli morfologia vaikuttaa niiden suorituskykyyn. Polyamidi 6 ja 6.6 ovat suoraketjuisia polymeerejä ja niiden fysikaaliset ominaisuudet ovat keskenään hyvin samankaltaiset (taulukko 1). Kiderakenteen oletetaan muodostuvan ripsumaisista miselleistä, jotka muodostavat mikrofibrillejä. Kiteisten alueiden välillä on ei-kiteisiä eli amorfisia alueita, joissa on kiteitä yhdistäviä molekyyliketjuja ja polymeeriketjujen päitä. Polyamidikuidun mikrorakenteesta johtuen kuidun venymä on suuri ja jäykkyyttä kuvaava elastinen moduli verraten alhainen. Polyamidi on altis virumiselle eli palautumattomalle venymiselle melko alhaisissakin jännityksissä.

Staattiset jännitykset laukeavat eli relaksoituvat ajan myötä. Polyamidin amidiryhmä, -CO-NH-, on polaarinen ja sitoo vettä itseensä.

Polyeteeni on rakenteeltaan erittäin yksinkertainen, suoraketjuinen polymeeri. Sen ominaisuuksiin vaikuttaa eniten kuidun tiheys. Säälle altistuvissa teknisissä tekstiileissä käytetään auringon ultraviolettisäteilyä varten stabiloitua HD (high density)-polyeteeniä. Kuidun kiteisyysaste on verraten suuri. Tiiviin mikrorakenteen vuoksi ja polaaristen ryhmien puuttumisen takia polyeteeni ei käytännöllisesti katsoen ime vettä ollenkaan. Polyeteeni viruu ja relaksoituu vielä voimakkaammin kuin polyamidi.

Poly(etylenei tereftalaatin) eli **polyesterin** pääketjussa on bentseenirengas. Kuitu kiteytyy vasta kehruun jälkeisessä venytyksessä. Bentseenirengas tekee kuidun jäykäksi. Kuitu on osittain kiteinen kuten polyamidikin. Sen kiteisyysastetta on mahdollista säädellä valmistusteknisesti melko laajasti. Molekyyliketjujen välillä ei ole vetysidoksia, kuten polyamidilla, ainoastaan heikkoja van der Waalsin voimia.

Taulukko 1. Kuitujen fysikaalisia ominaisuuksia

	Polyamidi 6	Polyamidi 6.6	HD-Polyeteeni	Polyesteri
Vetolujuus cN/tex	40-90 (2)	40-90 (2)	18-35 (4)	85 (1)
Murtovenymä %	15-40 (2)	15-30 (2)	20-40 (4)	7 (1)
Märkäljujuus kuivaluudesta %	80-90 (5)	80-90 (5)	100 (4)	95-100 (5)
Solmulujuus suorasta %	60-90 (5)	70-90 (5)	70-90 (5)	40-80 (5)
Elastinen moduli N/tex	3-6 (2)	2-4,5 (2)	8-10 (4)	2,5-12 (5)
Lasisiirtymälämpötila °C	40-50 (5)	40-50 (5)	-120 (4)	69 (1)-70 (4)
Sulamislämpötila °C	215-230 (5)	255-265 (5)	135 (3)	256 (1)
Kiteisyysaste %	50 (6)	50 (6)	90 (3)	
Tiheys g/cm ³	1,14 (5)	1,14 (5)	0,95-0,97 (3)	1,38 (1)
Kosteuslisä %	3-5 (4)	3-5 (4)	0 (4)	0,5 (1)
Kyllästyskosteuslisä %	9-15 (5)	9-15 (5)	0 (4)	1 (1)

(1) McIntyre 1985

(2) Reimschuessel 1985

(3) Billmeyer 1984

(4) EPSE 1986

(5) Sundquist 1988

(6) Morton & Hearle 1975

Kuitujen lujuus riippuu paljolti molekyyliketjujen välisten yhdysmolekyylien määrästä ja jännityksen jakautumisesta niiden kesken. Kun kuituja kuormitetaan, ei-kiteisen eli amorfisen alueen järjestäytymättömät molekyyliketjut oikenevat ja joustavat venytyksen alkuvaiheessa ja kuorman poistuttua molekyyliketjut palautuvat ennalleen. Molekyyliketjuja yhdistävät vetysidokset katkeavat, mutta muodostuvat nopeasti uudelleen. Jos venytystä jatketaan, ei-kiteisen alueen yhdysmolekyyliä suoristuvat ja sekundäärisidokset alkavat katkeilla. Myötkohdan jälkeen muodonmuutos on palautumatonta. Polymeeriketjut alkavat luisua toistensa ohi ja lopulta katkeilla, kunnes rakenne murtuu. Polyamidin suuri lujuus ja verraten vähäinen muodonmuutos ennen murtumista johtuu orientoituneista yhdysmolekyyleistä, jotka silloittavat kiteiset alueet. Murtopinnalla voidaan erottaa kuidun pinnalta alkava hitaasti etenevä sileäpintainen särö sekä rosopintainen alue, jolla murtuminen tapahtuu nopeasti. Nopean murtuman alueella mikrofibrillit käyttäytyvät kuin filamentit multifilamenttilangassa. Lujuus riippuu mikrofibrillien keskimääräisen lujuuden lisäksi myös jännityksen jakautumisesta. Hitaan ja nopean murtuman rajapintaan muodostuu pituussuuntainen

leikkausjännityskeskittymä. Muuten jännitys jakautuu nopean murtuman alueella tasaisesti. Nopean murtuman alueen ominaislujuus riippuu kuidun halkaisijasta (Lamb 1982). Materiaalin sisäiset mikroaukot aiheuttavat jännitystihentymiä ja kiihdyttävät murtuman etenemistä. Plastinen deformaatio vähenee lämpötilan laskiessa. Murtumista säätelee jännitys, särön pään jännitys nousee ja murtuma laukeaa. Jos kuitujen sisäisten mikroaukkojen määrä lisääntyy, kuitujen lujuus laskee pakkasessa (Hashemi & Williams 1987).

Kun kuitu on jatkuvasti jännitettynä, molekyyliketjujen välisten vetysidosten katkeilu jatkuu. Vetysidokset järjestäytyvät uusiin paikkoihin. Kuidun sisäinen jännitys vähenee eli jännitykset relaxoituvat. Vapaasti ja jatkuvasti kuitua kuormittava pienikin voima venyttää kuitua alkuvenymän jälkeen pidemmän ajan kuluessa eli kuitu viruu. Sekä jännitysrelaksaatioon että virumiseen vaikuttavat lämpötila ja kuidun kosteuslisä.

Jännitysvenymäkäyrä ja sen muoto kertovat kuidun mekaanisista ominaisuuksista. Elastinen moduli eli E-moduli kuvaa jännitysvenymäkäyrän kulmakerrointa venytyksen elastisella alkuosuudella ja ilmentää kuidun jäykkyyttä ja muodonmuutosvastusta. Mitä suurempi elastinen moduli kuidulla on, sitä jyrkempi on jännitysvenymäkäyrä. Taivutusmoduli kuvaa kuidun taivutusvastusta ja riippuu mm. kuidun poikkileikkauksen muodosta, elastisesta modulista, kuidun tiheydestä ja ennenkaikkea kuidun paksuudesta (Morton ja Hearle 1975). Termoplastisten kuitujen taivutusmoduli laskee lämpötilan tai kosteuspitoisuuden noustessa. Elastinen ja taivutusmoduli ovat kylmässä korkeita eikä deformatumista tapahdu veden plastisoivasta vaikutuksesta huolimatta (Elder 1966).

Dynaaminen moduli E kuvaa vaihtelevaa muodonmuutosta ja jakautuu reaali- ja imaginaariosaan

$$E = E' + i E'' \quad (1)$$

Dynaamisen modulin reaaliosa E' kuvaa varastoituvaa elastista energiaa ja imaginaariosa E'' lämmöksi muuttuvaa energiaa. Materiaalin viskoelastisesta luonteesta johtuen muodonmuutoksen ja jännityksen välillä on vaihe-ero. Mekaaninen häviötekijä, vaihekulman tangentti, $\tan \delta$, kuvaa häviöenergian ja palautuvan energian välistä suhdetta

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (2)$$

Matalissa lämpötiloissa E' on suuri, koska molekulaarinen liike on vähäistä. Materiaali on käytännöllisesti katsoen elastista. Korkeissa lämpötiloissa moduliarvot laskevat voimakkaasti. Molekyylit ja niiden osat seuraavat helpommin muodonmuutosta. Siirtymäalueella moduli ja sen komponentit muuttuvat nopeasti ja häviötekijä $\tan \delta$ saa maksimiarvon (Törmälä ym. 1983). Polymeereille tyypillisiä transitiio- eli lämpötilasiirtymäalueita ovat sulamislämpötila ja lasisiirtymälämpötila.

1.3. Kuidut reagoivat lämpötilaan ja kosteuteen

Kun kuituja valmistetaan, kehuun jälkeen venytyksillä ja lämpökäsittelyillä lisätään kuitujen lujuutta. Kuidun venytys lämpökäsittelyn aikana orientoi polymeeriketjuja ja tiivistää rakennetta. Pienet epämääräiset kiteet sulavat ja yhtyvät suuremmiksi ja paremmin järjestäytyneiksi kokonaisuuksiksi. Lämpökäsittelyt laukaisevat kuituihin venytyksen jäljiltä jääneitä jännityksiä. Polymeerille ominaisten transitiolämpötilojen ylittäminen lämpökäsittelyssä kiinnittää rakenteen johonkin tilaan. Boltzmanin superpositioperiaatteen aikaisempi lämpökäsittely voidaan mitätöidä vain lämpötilan,

jännityksen sekä kosteuden suhteen ankarammalla käsittelyllä. Kun kuiduista valmistetaan tuotteita, valmistuksen aikana syntyneet jännitykset laukaistaan ja lopullinen muoto kiinnitetään lämpökäsittelyllä joko kuivalla tai kostealla lämmöllä ja yleensä jännitettyinä.

Polyamidin lämpökäsittely höyryllä avaa kuidun rakennetta ja helpottaa veden ja väriaineen diffuusiota kuituun (Hearle ja Miles 1971). Kiteisyys kasvaa enemmän kuin kuivana lämpökäsittelyllä kuiduilla, koska kosteus edistää molekyyliketjujen laskostumista ja kutistumista. Molekyyliketjut laskostuvat enemmän korkeammissa lämpötiloissa. Vaikka jännitys vähentää laskostumista, korkeissa lämpötiloissa jännityskään ei sitä estä. Polyesterikuitujen käyttäytyminen lämpökäsittelyssä on hyvin saman tapaista kuin polyamidin. Polyeteenin lasittumislämpötila on niin matala, että lämpökäsittelymenetelmillä ei ole suurta merkitystä sen normaalin käyttölämpötilan kannalta. Korkeasta kiteisyydestään huolimatta polyeteeni kutistuu lämpökäsittelyssä ja relaxoituminen on voimakasta.

Kaikki lämpökäsittelymenetelmät kasvattavat kidelamelleja ja kiteiden järjestyneisyyttä ja siten kiteisten alueiden tiheyttä verrattuna käsittelemättömiin kuituihin. Polyamidikuitujen lämpökäsittelyn yhteydessä käytetty kyllästetty vesihöyry muodostaa kiderakenteen sisäisiä mikroaukkoja (Murthy ym. 1990). Lämpökäsittely kyllästetyllä höyryllä aiheuttaa amorfisen osan pakkautumisen löystymistä. Lämmitettäessä vesi tunkeutuu kuidun sisään ja estää poikittaissidosten muodostumista jäähtymisen aikana. Vaikka kiteisten osien kiteisyys kasvaa, elastinen moduli ja lujuus eivät kasva odotetulla tavalla amorfisten osien pehmeiden takia. Kuitujen jännittäminen käsittelyn aikana vähentää veden tunkeutumista amorfisiin osiin. Kuivalla lämmöllä (140 - 160 °C) jännitettyinä lämpökäsittelyt kuidut ovat merkittävästi lujempia kuin höyryllä lämpökäsittelyt (110 - 130 °C) (Tsuruta ja Koshimo 1965).

Vesi imeytyy kuituihin niiden ei-kiteisille alueille suoraan hydrofiilisiin ryhmiin ja epäsuorasti aikaisemmin sitoutuneeseen veteen. Vesi plastisoi kuituja ja pienentää elastista modulia. Veden läsnäolo kuiduissa antaa molekyyliketjuille lisää liikevapautta. Vesi tunkeutuu myös kuidun pinnan säröihin. Multifilamenttikuitujen välissä olevat kapillaarit pidättävät vettä langan sisällä. Veden kosteustasapainon muodostuminen kuituun vie aikaa ja riippuu kuidun paksuudesta.

Jää on viskoelastinen materiaali ja luonnossa se esiintyy Ih- eli heksagonaalisessa kidemuodossa. Jään tiheys on 0,93 g/cm³. Kiteen leveys on 450 pm ja korkeus 732 pm (Engelhardt 1991). Neljä molekyyliä muodostaa alkeiskopin. Polymeerien atomi- ja molekyylivälit ovat suuruusluokkaa 1-5 Å eli 100-500 pm, polyamidi 6:n pituussuuntainen lamelliväli L on 86 Å eli 8 600 pm (Prevorsek ym. 1986). Lamellivälin amorfinen osuus la on suunnilleen 1/3 * L, noin 30 Å eli 3000 pm. Polymeereihin adsorboituneella vedellä on samat ominaisuudet kuin vedellä yleensäkin. Kuitenkaan 0°C lämpötilan alapuolella vesi ei Tsotsisin (1989) mukaan kiteydy, koska vesikiteet eivät mahdu polymeeriketjujen väliseen tilaan. Vesi muuttuu sen sijaan kiinteäksi ja lasimaiseksi. Veden absorboitumisen aikaansaama turpoaminen aiheuttaa jännityksiä, jotka saattavat toistuvissa lämpötilan muutoksissa kumuloitua erilaisen lämpölaajentumisen vuoksi. Polymeerin rakenteeseen esimerkiksi lämpökäsittelyissä syntyneet sisäiset aukot yli 10 µm, mikroaukot 1-10 µm ja submikroaukot alle 1 µm ovat kaikki riittävän suuria jääkiteiden muodostumiselle.

Bandyopadhyay ym. (1985) mainitsevat polyeteenin degradaation syinä toistuvien lämpötilamuutosten aiheuttavan merkittävää fysikaalista vanhenemista. Jäädettämällä aikaansaattua polyesterikuidun pinnan karheuttamista ja hygroskooppisuuden kasvua voidaan käyttää hyväksi langan ominaisuuksien muuntelussa (Goto 1983).

2. Kuitujen analyysimenetelmiä

2.1 Lujuuskokeilla tutkitaan suorituskykyä

Mekaanisilla analyysimenetelmillä voidaan tutkia, miten altistaminen vaikuttaa kuidun lujuuteen ja venymään. Venymä on herkempi indikaattori kuituominaisuuksien huonontumiselle kuin lujuus. Lujuusvenymäkokeilla saadaan joukko toisistaan riippumattomia koetuloksia. Vertaamalla keskenään tulosjoukkojen keskiarvoja voidaan todeta, onko altistamisen aiheuttama lujuuden tai venymän muutos tilastollisesti merkitsevä vai voivatko erot johtua vain sattumasta. Kahden tulosjoukon vertailussa Student'in *t*-testi on tehokas ja yleisesti käytetty (Ranta ym. 1989). Tulosten tulkinnassa *p*-arvo ilmaisee todennäköisyyden, millä nollassa hypoteesin (ei tulosjoukkojen välisiä eroja) hylkääminen on väärä. Tilastollinen ja käytännöllinen merkitsevyys on kuitenkin syytä erottaa toisistaan.

2.2 Termoanalyysi paljastaa sisäisen rakenteen muutoksia

Termoanalyysillä tarkoitetaan analyttisiä menetelmiä, joilla seurataan aineen jonkin tietyn ominaisuuden muuttumista jatkuvasti ja tarkasti mitattavassa joko nousevassa, laskevassa tai vakio-tilassa. Menetelmät jaotellaan sen mukaan, minkä ominaisuuden muutosta mitataan.

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria DSC on suhteellinen mittausmenetelmä ja mittaa energianmuutoksia. Näytteestä määritetään vapautuva tai sitoutuva energia lämpötilan funktiona referenssiaineeseen verrattuna. Tutkittava ilmiö antaa joko piikin tai perusviivan muutoksen analyysikäyrään. Piikin suunta ilmoittaa, onko reaktio lämpöä sitova vai luovuttava. Piikin paikka näyttää tapahtumalämpötilan ja pinta-ala lämpösisällön muutoksen suuruuden. Polymeerin kiteisyysaste voidaan määrittää käyrästä, kun tunnetaan täysin kiteisen polymeerin sulamislämpöenergia.

Dynaamis-mekaaninen termoanalyysi DMTA tutkii sekä ei-kiteisen että kiteisen alueen jäykkyyttä ja energiatilan muutoksia. Dynaamisen modulin muutokset laajalla lämpötila-alueella voidaan yhdistää mm. lasisiirtymälämpötilaan, kiteytymisasteeseen, molekyylien orientaatioon ja ristisilloittumiseen. $\tan \delta$ on häviöenergian ja palautuvan energian suhde. Se kuvaa polymeerin jäykkyyttä. $\tan \delta$ on herkkä ristisilloittumiselle. Kun ristisilloittuminen lisääntyy, dynaaminen moduli lasisiirtymälämpötilan yläpuolella kasvaa nopeasti ja lasisiirtymälämpötila nousee. Dynaamisilla menetelmillä mitattu lasisiirtymälämpötila T_g saa polyamidilla arvoja 90-100 °C, kun taas staattisilla menetelmillä mitaten arvot ovat välillä 40-55 °C (Reimschuessel 1985). Jos kuitujen lämpökäsittelyhistoria on monimutkainen esimerkiksi jännityksenalaisten lämpökäsittelyjen takia, tulosten tulkinta on vaikeata (Khanna 1990).

Suoraketjuisten polyamidien termomekaanisia relaksaatioita ovat tutkineet Prevorsek ym. 1971, Leung ym. 1984 ja Prevorsek ym. 1986. Polyamideilla on havaittavissa kolme mekaanista relaksaatiota välillä +120 ... -150 °C:

α' -relaksaatio +80 °C:ssa liittyy amidiryhmän liikkeisiin ja vetysidosten katkeamiseen,

β -relaksaatio -40 °C:ssa liittyy myöskin amidiryhmän liikkeeseen ja

γ -relaksaatio -120 °C:ssa liittyy eteeniketjun ja amidiryhmän yhteiseen liikkeeseen.

Mekaanisen häviöpiikin lämpötilan kohtaan, voimakkuuteen ja muotoon vaikuttaa voimakkaimmin polymeerin morfologia eli sisäinen rakenne. Kuitujen orientointi parantaa molekyylien pakkautumista ja rajoittaa niiden liikkumismahdollisuuksia. Orientointi ja venytys nostavat α' -piikin lämpötilaa. β -piikin paikka pysyy ennallaan, mutta intensiteetti kasvaa. Kiteisyys nostaa samoin α' -piikin lämpötilaa, mutta laskee sen intensiteettiä. Jos kiteisyys kasvaa, piikki siirtyy korkeampaan lämpötilaan ja muuttuu matalammaksi ja samalla leveämmäksi. Myöskin amorfisen osan järjestäytyneisyys, jota ei lasketa kiteisyydeksi, pienentää vapaata tilavuutta ja nostaa lasisiirtymälämpötilaa. Vähäinen ristosilloittuminen nostaa T_g :tä vähän, mutta madaltaa ja leventää piikkiä selvästi. β -relaksaatio pysyy paikallaan, mutta sen intensiteetti laskee. Voimakas ristosilloittuminen nostaa T_g :tä selvästi. Jos ristosilloittuminen edelleen jatkuu, α' -piikki saattaa hävitä kokonaan. Veden absorptio taas laskee α' -piikin lämpötilaa ja nostaa tan δ :n piikin korkeutta. Veden absorptio ei siirrä γ -piikin lämpötilaa. Matalissa lämpötiloissa vesi pienentää systeemin vapaata tilavuutta, jäykistää polymeeriä ja vaikuttaa ristosilloittavasti. Korkeasti kiteisillä polymeereillä esiintyy ylimääräinen dispersio lasisiirtymän ja sulamispisteen välillä (Rantanen ja Järvelä 1989). Tämän α' -dispersion selitetään johtuvan laajamittaisista molekyyliilikeistä kiteisten alueiden sisällä. Polymeerien termooanalyysikäyrien tulkinta ei siis ole yksinkertaista.

2.3 Röntgendiffraktio “näyttää” kuidun sisäisen rakenteen

Säteily siroaa aineesta ja muodostaa sille ominaisen diffraktiokuvion. Esimerkiksi valo siroaa ympäristömme eri kohteista ja silmä muodostaa verkkokalvolle kuvan, jota aivot sitten käsittelevät. Samoin kamera ja kiikari kokoavat sironneen valon takaisin kuvaksi linssisysteemin avulla. Diffraktio sisältää saman tiedon jo ennenkuin säteily on koottu takaisin kuvaksi ja kuva on vain yksi tapa tulkita informaatiota.

Kun säteily osuu kuidun kiteisille alueille, eri kidehilatasoista heijastuneet säteet voimistavat toisiaan. Hilatasojen välinen etäisyys d intensiteettimaksimin kohdalla voidaan laskea Braggin yhtälön avulla

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (3)$$

missä n on inferenssin kertaluku, λ on säteilyn aallonpituus, d on aineen hilatasojen välinen etäisyys ja 2Θ on kohdistetun ja sironneen säteen välinen kulma. Erotuskyky riippuu säteilyn aallonpituudesta.

Optisen diffraktion erotuskyvyn alaraja on noin 0,1 μm . Atomi- ja molekyylivälien suuruusluokka on 0,1 - 0,5 nm. Molekyyliketjujen muodostamien kiteiden tutkimiseksi käytetään aallonpituudeltaan valoa lyhyempiä elektromagneettisia aaltoja, röntgensäteitä. Laajakulmadiffraktio, WAXS, antaa tietoa atomi- ja kideväleistä ja pienkulmadiffraktio, SAXS, pidemmästä jaksollisuudesta alueella 10 - 100 nm. Mittaamalla sirontaintensiteetti I tietyssä suunnassa 2Θ :n funktiona, saadaan sirontaintensiteettijakautuma eli diffraktiokäyrä. Kuiduissa olevien lamellien orientaatio määritellään useimmiten laajakulmaröntgendiffraktion avulla (Lindberg ym. 1986).

Kide muodostuu yksikkökoppien kolmedimensionaalisesta avaruuskidehilasta. Kiteen hilataso r määräytyy kolmen vektorin a , b ja c pistesummana eli

$$r = ua + vb + wc, \quad (4)$$

missä u , v ja w ovat kokonaislukuja. Käänteishila määritellään vektoreina a^* , b^* ja c^* käänteisavaruudessa. Siroava vektori S on käänteisavaruudessa ja määritellään

$$S = la^* + mb^* + nc^*, \quad (5)$$

missä l , m ja n ovat ns. Millerin indeksejä ja määrittävät hilatason tai suunnan orientaation kiteessä. Käänteisavaruuden määritelmän mukaan

$$a a^* + b b^* + c c^* = 1. \quad (6)$$

Kiteen hilan rakennekopiksi valitaan yleensä yksinkertaisin yksikkökoppi, jonka särmät ovat lyhimmat mahdolliset. Myös monimutkaisempia yksikkökoppeja voidaan valita käytännöllisistä syistä. Rakennekoppi voi siten sisältää yhden tai useampia alkeiskoppeja. Millerin indeksit ilmoittavat, kuinka monta kerrannaista käänteisvektorin suuntaan hilataso sijaitsee. Nolla ilmoittaa, että taso on vastaavan akselin kanssa yhdensuuntainen (Allen 1989).

Puolikiteisten polymeerien diffraktiokäyrä muodostuu useista päällekkäisistä intensiteettijakautumista. Kuitu voi olla polymorfinen, jolloin sen eri kidemuodot antavat omat intensiteettimaksiminsa. Ne näkyvät piikkeinä diffraktiokäyrässä. Kuidun amorfisen osuus näkyy matalana ja leveänä kellokäyränä summakäyrän pohjalla. Integraalimenetelmällä voidaan verrata käyrien alle jääviä pinta-aloja ja siten laskea kuidun suhteellinen kiteisyys.

Polyamidi 6 kiteytyy yleisimmin α -muotoon, mutta myös γ -muotoa esiintyy, polyamidi 6.6 kiteytyy yksinomaan α -muotoon (Reimschuessel 1985). Polyamidi 6 -kuidulle luonteenomaisessa röntgendiffraktiokäyrässä on kaksi α -kidehuippua, Millerin indekseihin ilmoitettuna toinen hilatasosta 200 ja toinen hilatasojen 002 ja 202 yhteinen (Baldrian 1991). Mitä suurempi venytysuhde kuidulla on, sitä etäämmällä piikit ovat toisistaan (Huisman & Heuvel 1976). Piikkien leveys on kääntäen verrannollinen kidekokoon, eli kapea piikki kertoo suuresta kidekoosta (Heuvel ym. 1976). Amorfisen osan osuus piiloutuu varsinkin lähekkäin olevien piikkien juureen ja kasvattaa käyrän alle jäävää pinta-alaa. Taustasäteilyn osuus jää lineaarisen perussuoran alle.

Summakäyrä voidaan jakaa eri kidemuodoista ja hilatasoista heijastuneisiin osakäyriin, jos tunnetaan kokonaan amorfisen näytteen diffraktiojakautuma. Heuvelin ym. (1976) mukaan intensiteettijakautuma muodostuu perussuorasta ja n kappaleesta kellonmuotoisia käyriä.

$$I = p + qx + f_1(x) + f_2(x) + \dots + f_n(x), \quad (7)$$

missä I on intensiteetti

x on kaksi kertaa diffraktiokulma, 2θ

$p + qx$ on oletettu perussuora

$f(x)$ on funktio, joka esittää kellokäyrää

n on kellokäyrien eli hilatasojen lukumäärä.

Kellokäyrien $f(x)$ approksimoinnissa paras tulos saadaan Pearson VII:n mallilla, joka sisältää neljä parametria.

$$f(x) = I_0 [1 + 4z^2 (2^{1/m} - 1)]^{-m}, \quad (8)$$

missä $z = (x - x_0) / H$

I_0 on intensiteetti keskellä kellokäyrää

x_0 on kellokäyrän keskikohta

H on kellokäyrän puolileveys

m on muotokerroin, joka vaikuttaa käänteisesti kellokäyrän juuriosan leveyteen ja saa arvoja väliltä noin 0,5 - 16.

Heuvelin ja Huismanin (1981) mukaan polymorfisen polyamidi 6:kuvaamiseen tarvitaan viisi Pearson VII käyrää, kahdet kummallekin kidemuodolle ja yksi amorfiselle osuudelle. Tämä malli sisältää kaikkiaan 20 parametriä, koska jokaisella kellokäyrällä on intensiteetti, keskikohta, puolileveys ja muotokerroin. Yleensä kellokäyrät asettuvat paikoilleen keskenään päällekkäin.

Käyräsovituksella saatujen parametrien avulla voidaan mitata kuidun fysikaalista tilaa kuvaavia suureita. Vierekkäisten molekyylien etäisyydet kidehilan basaalitasoon a- ja c-tasojen suuntaan lasketaan Heuvelin ym. (1976) mukaan α -piikkien keskikohdista Braggin yhtälöstä

$$D_{A,A} = \lambda / (2 \sin(x_{\alpha 1}/2) * \sin(67,5^\circ)) \quad (9)$$

$$D_{A,C} = \lambda / (2 \sin(x_{\alpha 2}/2) * \sin(67,5^\circ)), \quad (10)$$

missä λ on röntgendiffraktiossa käytetyn säteen aallonpituus,

$x_{\alpha 1}$ on α -kiteen 200-tason heijastaman säteilyn kellokäyrän keskikohta ja

$x_{\alpha 2}$ on α -kiteen 002- ja 202-tasojen heijastaman säteilyn kellokäyrän keskikohta.

Huisman & Heuvelin (1976) mukaan kiteiden virheettömyyttä voidaan mitata CPI-indeksillä (crystal perfection index), joka määritellään

$$CPI = ((d_{200}/d_{002}) - 1) * (100/0,1935) \quad (11)$$

ja joka voidaan kirjoittaa myös

$$CPI = ((\sin(x_{\alpha 2}/2) / \sin(x_{\alpha 1}/2)) - 1) * (100/0,1935). \quad (12)$$

Molekyyliketjujen etäisyys $d_{(002,020)}$ van der Waalsin sidosten suuntaan vaihtelee enemmän kuin etäisyys $d_{(200)}$ vetysidosten suuntaan, joten CPI-indeksiä hallitsee $x_{\alpha 2}$:n paikka. CPI-indeksi on molekyyliketjujen pituussuuntaisen pakkautuneisuuden tiheyden mitta. Murthy ym. (1987) esittävät vielä yksinkertaisemman suureen kuitujen pakkautuneisuudelle. ICP (index of chain packing) on α -kiteen hilatasojen molekyyliketjujen etäisyyksien erotus ja lasketaan

$$ICP = \Delta d = d_{(200)} - d_{(002,020)}. \quad (13)$$

Korkea ICP-indeksin arvo on merkki matalammasta energiatilasta ja siten polyamidi 6-kuidun stabiilimmasta kidehilasta.

3. Tutkimusaineisto ja menetelmät

Tutkitut pyydysmateriaalit hankittiin kotimaisilta valmistajilta ja maahantuojilta. Kuidun materiaalin, valmistuksen tai tuotteen valmistuksen ja viimeistyskäsittelyiden yksityiskohdista ei ollut saatavissa kattavasti tietoja. Koska tutkitut tuotteet eivät voi antaa yksiselitteistä kuvaa myyjän koko tuotevalikoiman laadusta, myyjien nimiä ei mainita tässä. Myyjät on ilmoitettu numeroin, koska alkuperä voi kuitenkin selittää havaittuja eroja tai yhdenmukaisuuksia. Polyamidi-monofilamenttiverkkojen lankojen halkaisija oli välillä 0,13 ... 0,40 mm. Kaikissa verkonliinoissa oli kaksoissolmut lukuunottamatta 0,40 mm verkkoa (12), jossa oli kolmoissolmut. Multimonofilamenttiverkot olivat niinkään polyamidia. Kaksi niistä oli valmistettu monofilamenteista kertaamalla ja kaksi kierretyistä langoista kertaamalla. Hapaita tutkittiin neljää eri tyyppiä, solmullista polyamidihavasta, solmutonta polyamidihavasta sekä polyeteeni- ja polyesterihavasta (taulukko 2).

Polyamidi 6 ja polyamidi 6.6 erotetaan analyyttisesti toisistaan joko sulamispisteiden avulla (taulukko 1) tai liuottamalla. Polyamidi 6 liukenee kahdessa minuutissa 4,4-normaaliseen (noin 15 %:een) suolahappoon, mutta polyamidi 6.6 ei liukene siihen edes puolessa tunnissa (Vaarna 1965). Kaikki tutkittavat polyamidit liukenevat nopeasti, joten niiden voitiin todeta olevan polyamidi 6:ttä. Myös termootalyyseissä mitattujen sulamispisteiden (223-230°C) mukaan näytteet olivat polyamidi 6:ttä. Polyeteenien todettiin saatujen sulamislämpötila-arvojen (133-142 °C) perusteella olevan HD-laatua. LD-polyeteenin sulamispiste on 115 °C (EPSE 1986).

Altistus tehtiin jäljittelemällä talviolosuhteita. Materiaaleja jäädyltettiin pakkashuoneessa ja sulatettiin vesialtioissa. Pakkashuoneen lämpötila vaihteli välillä -15 ... -19 °C ja sulatusveden lämpötila vaihteli välillä 2 ... 12 °C. Materiaaleja jäädyltettiin ja sulatettiin kolme kertaa työpäivän aikana kuuden kuukauden ajan siten, että ne olivat koko ajan joko roikkumassa pakkashuoneessa tai sulamassa vesialtioissa. Aina kun jäätyminen alkoi, materiaalit olivat märkiä. Monofilamenttiverkkoja jäädyltettiin 200 kertaa ja muita materiaaleja 300 kertaa. Näytteet otettiin altistamattomista, 100 kertaa jäädyltetyistä, 200 kertaa jäädyltetyistä ja 300 kertaa jäädyltetyistä materiaaleista. Tällöin ne olivat olleet pakastettuina vastaavasti 0, 520, 1 280 ja 2 320 tuntia.

Verkkomaisista materiaaleista tutkittiin verkonsilmän märkä murtolujuus DIN 53844 normin mukaisesti, joka vastaa ISO 1806 standardia sekä verkon (12) langasta märkä vetomurtolujuus ja venymä SFS 2810 standardin mukaisesti, joka vastaa ISO 2062 standardia. DIN-normien mukaan venytysnopeus on 120 mm/min. ISO-standardien mukaan venytysnopeus on valittava niin, että murtumiseen kuluva keskimääräinen aika on 20 ± 3 s. Normien ja standardien mukaan mittauksen vähimmäismäärä on 20. Kustannussyistä jouduttiin kuitenkin tyytymään 15 mittaukseen. Verkonsilmän märkäljuus mitattiin sekä huoneenlämmössä että olosuhdekammiossa, jossa lämpötila oli -15 ... -20 °C. Näytteen annettiin jäähtyä märkänä kammiossa ennen vetokoetta 5 minuuttia. Verkonsilmän lujuusmittaus olosuhdekammiossa tehtiin vain altistamattomille ja 200 tai 300 kertaa jäädyltetyille materiaaleille.

Taulukko 2. Toistuvalla jäätymiselle ja sulattamiselle altistetut kalanpyydysten materiaalit

Polyamidi 6 (PA) monofilamenttiverkot

No	Halkaisija (mm)	Lanka- numero(* (tex)	Solmu- väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
1.	0,13	18	42	1	Japani
2.	0,15	23	40	2	Taiwan
3.	0,15	23	30	3	Italia
4.	0,16	25	42	1	Japani
5.	0,17	29	40	2	Taiwan
6.	0,17	29	42	2	Taiwan
7.	0,17	29	42	3	Italia
8.	0,20	44	42	1	Japani
9.	0,20	44	40	2	Taiwan
10.	0,20	44	45	3	Italia
11.	0,24	56	50	3	Italia
12.	0,40	155	80	4	Japani

Polyamidi 6 (PA) multimonofilamenttiverkot

No	Lankano tai halkaisija	Lanka- numero(* (tex)	Solmu- väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
13.	100/3	35	35	3	Italia
14.	210/2	50	65	3	Italia
15.	0,15 * 4	100	60	2	Taiwan
16.	0,20 * 4	180	65	1	Japani

Polyamidi 6 (PA) verkot kierretystä multifilamenttilangasta

No	Lanka- numero (den)	Lanka- numero(* (tex)	Solmu- väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
17.	210/9	230	10	3	Norja
18.	210/12	310	11	3	Norja
19.	210/15	390	12	3	Norja
20.	210/15	390	35	7	Norja
21.	210/15	impregn	35	7	Norja

Polyamidi 6 (PA) solmuttomat verkot

No	Lanka- numero (den)	Lanka- numero(* (tex)	Solmu- väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
22.	210/8	205	20	6	Taiwan
23.	210/9 (4)	230	25	5	Saksa
24.	210/10	260	45	6	Taiwan
25.	210/12 (3)	310	50	5	Saksa
26.	210/12 (3)	310	20	5	Saksa
27.	210/15	390	13	9	Japani

Taulukko 2, jatkuu..

HD-polyeteeni (PE) verkot

No	Lanka-numero (den)	Lanka-numero(* (tex)	Solmu-väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
28.	500/18	1 100	40	8	Tanska
29.	500/24	1 450	60	8	Tanska

Poly(etyleeni tereftalaatti) eli polyesteri (PES) verkot

No	Lanka-numero (den)	Lanka-numero(* (tex)	Solmu-väli (mm)	Myyjä	Langan alkuperämaa
30.	250/18	570	21	8	Tanska
31.	250/30	970	20	8	Tanska

*) Klust 1982, ei mitattu

Lujuusmittaukset huoneenlämmössä tehtiin Alwetron TCT20-vetokoneella ja mittaukset pakkaskammiossa Instron-vetokoneella. Vetokoneiden välisten mahdollisten erojen toteamiseksi neljästä altistamattomasta monofilamenttiverkkonäytteestä (1), (2), (4) ja (8) tutkittiin rinnakkaisotoksena märkä silmälujuus huoneenlämmössä myös Instron-vetokoneella. Tuloksissa ei ollut tilastollisesti merkitseviä eroja.

Vain yhden monofilamenttiverkon (12) solmuväli oli riittävän suuri, 80 mm, jotta voitiin mitata myös langan murtolujuus ja -venymä. Koe tehtiin märkänä ja huoneenlämmössä altistamattomalle sekä 100 ja 200 kertaa jäädytetyille näytteille.

Student'in *t*-testillä testattiin, oliko eri tulosjoukkojen välillä tilastollisesti merkitseviä eroja. Näin arvioitiin, onko toistuva jäädyttäminen ja sulattaminen aiheuttanut tilastollisesti merkitseviä muutoksia verkkojen silmälujuuteen.

Talviolosuhteita jäljittelevän kokeen rinnalla otettiin näytteitä monofilamenttiverkosta, jolla kalastettiin neljänä talvena. Verkon langan halkaisija oli 0,17 mm, solmuväli 50 mm ja myyjä [2], joten se vastaa lähinnä tutkimuksen näytteitä (5) ja (6). Ensimmäisenä talvena verkko oli 4 kk vedessä. Se koettiin 18 kertaa ja ilman lämpötila vaihteli kokemisten aikana +2 ... -13 °C. Toisena talvena verkko oli 2,5 kk pyynnissä, se koettiin 16 kertaa ja lämpötila vaihteli välillä +2 ... -6 °C. Kolmantena talvena kalastuskausi kesti marraskuun alusta maaliskuun loppuun joulukuun kestänyttä lämmintä jaksoa lukunottamatta. Verkko koettiin 19 kertaa. Ilman lämpötila vaihteli +2 ... -14°C välillä. Verkon liinasta mitattiin verkonsilmän märkä murtolujuus uutena sekä aina kalastuskauden jälkeen. Näyte otettiin verkon yläreunasta, joka koettaessa nousee avannon pinnalle ja altistuu pakkaselle.

Toistuvan jäätymisen ja sulamisen kuituihin mahdollisesti aiheuttamaa kiteisyyden kasvua analysoitiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (Perkin -Elmer DSC-7) kolmesta näytteestä (8), (18) ja (28). Ne edustivat eri lankatyyppejä: 0,20 mm monofilamenttilanka, den 210/12 multifilamenttilanka ja den 500/18 polyeteenilanka.

Dynaamismekaaninen termoaalyysi (Polymer Laboratories DMTA MkII) tehtiin seitsemälle näytteelle (3), (4), (6), (8), (12), (28) ja (29). Monofilamenttiverkoista tutkittiin siis niitä, joiden lujuus oli merkitsevästi muuttunut. Myös kummatkin polyeteeninäytteet tutkittiin DMTA:lla.

Monofilamenttikuiduille (2), (3), (4), (6), (8) ja (12), joiden lujuus oli merkittävästi muuttunut altistuksessa, tehtiin laajakulmaröntgendiffraktioanalyysi, WAXS, Siemens Kristalloflex Diffraktometer D500/501-laitteella. Säteilyttämiseen käytettiin monokromaattista $\text{CuK}\alpha$ -säteilyä, jonka aallonpituus λ on 1,5406 Å (0,15406 nm). Kuiduista valmistettiin 2 cm * 1 cm kokoinen preparaatti asettelemalla kuidut rinnakkain teipinpalan päälle ja säteily suunnattiin kuitujen pituussuuntaan. Intensiteettiä kerättiin 2θ :n arvoilla 10° ja 30° välillä 0,02°:n välein. Amorfista standardia eli täysin amorfisen kuidun diffraktiokäyrää ei voitu määrittää, kuten ei myöskään täysin kiteistä standardia.

Käyräsovitusta varten, eli diffraktiokäyrän purkamiseksi eri kidemuodoista ja hilatasoista sekä amorfisesta osasta sironneiden säteiden intensiteettijakautumiksi, rakennettiin Excel-tilukkolaskentaohjelmalla kaavojen 7-13 (luku 2.3) mukainen malli. Koska amorfista standardia ei ollut käytettävissä, pohjalla oleva amorfinen kellokäyrä pyrittiin löytämään summakäyrän sekä α - ja γ -kellokäyrien erotuksena. Taustan aiheuttama sironta jää lineaarisen pohjasuoran alle. Suora lisättiin malliin laskemalla ensimmäisen ja viimeisen 1,25°:n kautta kulkeva regressiosuora (Heuvel ym. 1976). Kunkin, tässä tapauksessa neljän, kellokäyrän parametreja muuttamalla haettiin yhdistelmä, jossa erotuksena näkyvä amorfisen alueen kellokäyrä oli mahdollisimman symmetrinen.

Käyräsovituksen ensimmäisessä vaiheessa sovitettiin α -piikit ja toisessa vaiheessa γ -piikit. Käyräsovitus aloitettiin altistamattoman kuidun diffraktiokäyrästä. Sen parametrit siirrettiin altistetun kuidun malliin ja sen jälkeen tehtiin tarpeelliset muutokset. Parametrien avulla laskettiin CPI, ICP ja suhteellinen kiteisyys. Suhteellinen kiteisyys laskettiin summakäyrän ja amorfisen erotuskäyrän alle jäävien pinta-alojen avulla vähentämällä ensin regressiosuoran alle jäävä tausta.

Kaikkien verkkomateriaalien märkä silmälujuus mitattiin huoneenlämmössä Alwetronilla ja pakkaskammiossa Instronilla. Luettelo lujuusmittausten lisäksi tehdyistä materiaalianalyysistä on koottu taulukkoon 3.

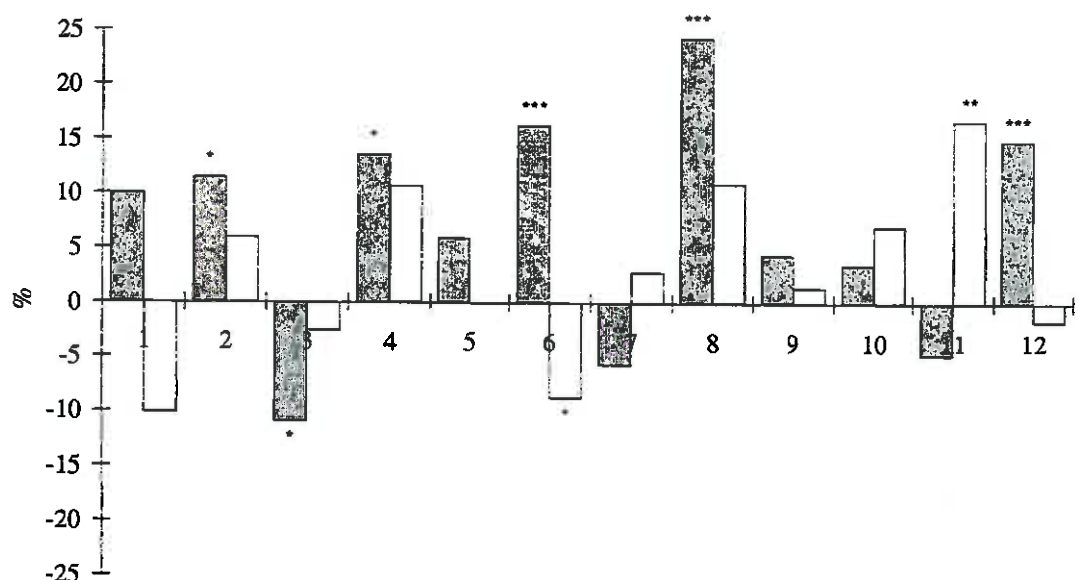
Taulukko 3. Verkkomateriaaleille lujuuskokeiden lisäksi tehdyt analyysit.

Verkko	Materiaali ja langan halkaisija	Analyysi			
1	PA 0,13	E-moduli			
2	PA 0,15	E-moduli			Röntgendiffraktio
3	PA 0,15		DMTA		Röntgendiffraktio
4	PA 0,16	E-moduli	DMTA		Röntgendiffraktio
5	PA 0,17				
6	PA 0,17		DMTA		Röntgendiffraktio
7	PA 0,17				
8	PA 0,20	E-moduli	DMTA	DSC	Röntgendiffraktio
9	PA 0,20				
10	PA 0,20				
11	PA 0,24				
12	PA 0,40		DMTA		Röntgendiffraktio
18	PA 210/12			DSC	
28	PE 500/18		DMTA	DSC	
29	PE 500/24		DMTA		

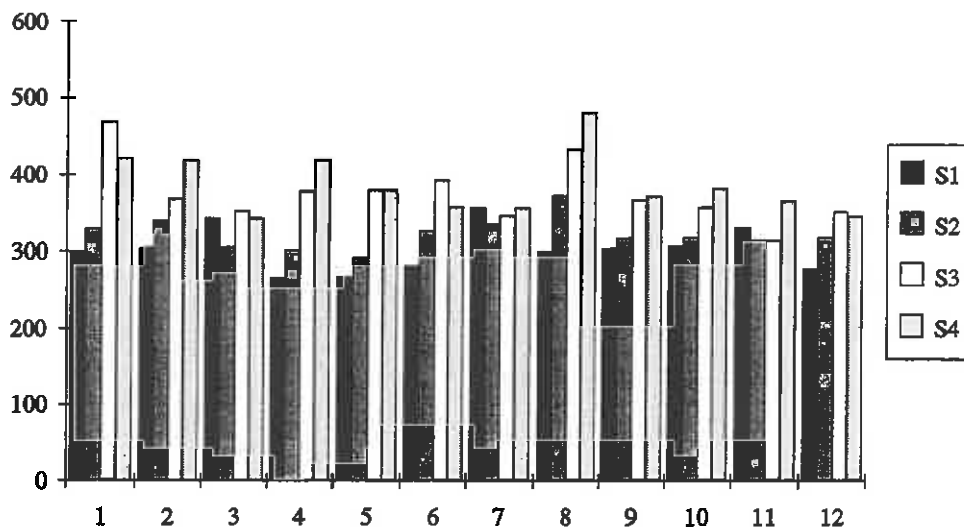
4. Tulokset

4.1 Altistus paransi verkkojen lujuutta

Toistuva jäädyttäminen ja sulattaminen paransi kolmen monofilamenttiverkon (6), (8) ja (12) silmälujuutta erittäin merkittävästi, kun mittaukset oli tehty huoneenlämmössä (kuva 2, harmaat pylväät). Lujuuden nousu oli enimmillään lähes 25 %. Valtaosa monofilamenttiverkoista muuttui altistuksessa lujemmiksi. Kaikki monofilamenttiverkot (3), (7) ja (11), joiden lujuus oli laskenut huoneenlämmössä mitaten, olivat saman valmistajan [3] verkkoja. Saman valmistajan neljäs verkko (10) ei osoittanut lujuudenmuutosta. Jäädetyttyinä mitaten (kuva 2, valkoiset pylväät) vain yhden verkon (11) silmälujuus oli noussut merkittävästi ja yhden verkon (6) laskenut merkittävästi. Verkkojen lujuudenmuutoksista jäädetyttyinä mitattuina ei ole löydettävissä johdonmukaisuutta huoneenlämmössä tehtyihin mittauksiin verrattuna. Muutosten kertaluokka jäädetyttyinä mitattuna oli jonkin verran pienempi. Tulosten hajonta oli melko suurta, noin 20%, varsinkin jäädetyttyinä mitatuilla arvoilla, mikä pienensikin muutosten tilastollista merkittävyyttä.



Kuva 2. Monofilamenttiverkkojen (1)-(12) määrän silmälujuuden muutos altistuksessa. Harmaat pylväät: mittaus huoneenlämmössä; valkoiset pylväät: mittaus pakkaskammiossa. Muutoksen tilastollinen merkittävyys on ilmoitettu tähdillä: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ ja *** $p < 0.001$.

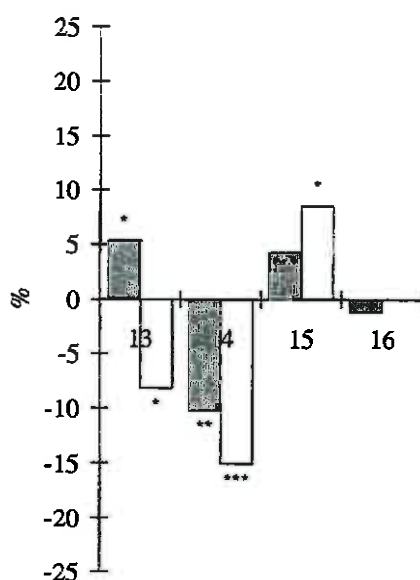


Kuva 3. Monofilamenttiverkkojen (1) - (12) silmän märkä murtojäännitys (N/mm²). Jokaista verkkolaatua kohti on neljä pylvästä. S1 ja S2 on mitattu huoneenlämmössä ja S3 ja S4 pakkaskammiossa. S1 ja S3 kuvaavat altistamatonta ja S2 ja S4 200 kertaa jäädytettyä verkkoa.

Langan paksuus ei vaikuta tulokseen, jos murtolujuuden sijasta tarkastellaan **murtojäännitystä**. Monofilamenttiverkkojen silmän murtojäännitys vaihteli jonkin verran eri verkoilla (kuva 3). Jäädytettynä verkkojen murtojäännitys oli suurempi kuin huoneenlämmössä.

Solmut luistivat etenkin altistamattomissa monofilamenttiverkoissa. Vetokoe jouduttiin uusimaan, jos tulosta ei saatu solmun luistamisen vuoksi. Uusissa monofilamenttiverkoissa solmut luistivat yhteensä 40 kertaa, 100 kertaa jäädytetyissä yhteensä 10 kertaa ja 200 kertaa jäädytetyissä enää yhteensä 3 kertaa vetokokeiden aikana. Jännitysvenymäkäyrissä solmun pienikin kiristyminen tai luistaminen vedon aikana näkyi piikkeinä. Kolmen verkon (4), (6) ja (12) jännitysvenymäkäyrät olivat muihin verrattuina selvästi muuttuneet tasaisemmiksi altistuksen jälkeen. Yhden myyjän [3] verkoissa (3), (7), (10) ja (11) solmut liukuivat selvästi vähemmän kuin muiden myyjien verkoissa. Nämä olivat samoja verkkoja, joiden lujuus oli muista poiketen laskenut altistuksessa. Myös verkon (9) lujuusvenymäkäyrä oli altistamattomanakin tasainen.

Monofilamenttiverkon (12) **langan murtolujuus** oli lähes yhtä suuri kuin saman verkon silmälujuus. Suoran langan murtojäännitys, 510 N/mm², oli selvästi suurempi kuin verkonsilmän, 278 N/mm², koska kuormaa on silmälujuuden mittauksessa kantamassa kaksi lankaa. Langan murtovenymä oli kasvanut altistuksessa tilastollisesti erittäin merkitsevästi, 64:stä 79 %:iin.

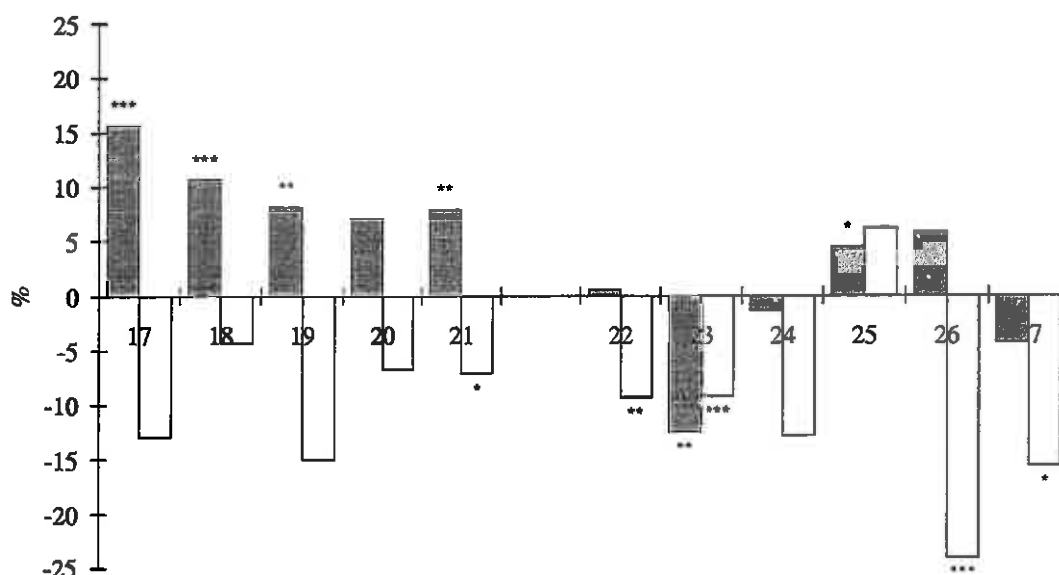


Kuva 4. Multimonofilamenttiverkkojen (13) - (16) määrän silmälujuuden muutos altistuksessa. Harmaat pylväät: mittaus huoneenlämmössä; valkoiset pylväät: mittaus pakkaskammiossa. Muutoksen tilastollinen merkitsevyys on ilmoitettu tähdillä: * $p<0.05$; ** $p<0,01$ ja * $p<0,001$. Verkkoa (16) ei ole mitattu pakkaskammiossa.**

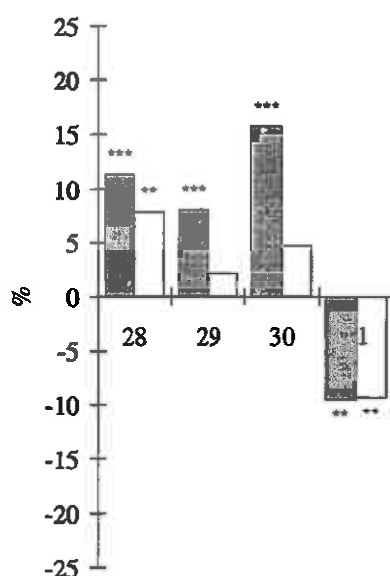
Multimonofilamenttiverkoissa jäädyttämisen aiheuttamien muutosten suunta on selvemmin nähtävissä (kuva 4). Kierretystä langasta valmistetut multimonoverkot (13) ja (14) menettivät altistuksessa lujuuttaan, kun mittaus tehtiin jäädytettynä. Monofilamenttilangasta valmistetuissa multimonoverkoissa ei voitu havaita yhtenäisiä muutoksia. Niissä sensijaan solmut liukuivat kuten tavallisissakin monofilamenttiverkoissa.

Kierretystä multifilamenttilangasta valmistetuissa hapaissa (17) - (21) jäädyttämisen aiheuttamat muutokset ovat kaikilla verkoilla yhdenmukaiset (kuva 5). Huoneenlämmössä mitaten kaikkien lujuus oli altistetuilla suurempi, yhtä lukuunottamatta merkitsevästi. Kun samojen hapaitten lujuudet mitattiin jäädytettynä, lujuudet olivatkin altistetuilla näytteillä pienemmät, yhdellä merkitsevästi. Solmuttomat hapaat (22) - (27) oli valmistettu niinkään kierretystä polyamidilangasta. Niiden silmälujuuteen toistuva jäädyttäminen näytti vaikuttaneen vaihtelevasti, kun lujuusmittaus oli tehty huoneenlämpötilassa. Sen sijaan jäädytettynä mitaten yhtä lukuunottamatta kaikkien lujuus oli 300 jäädyttämisen- ja sulattamiskerran jälkeen pienentynyt, kahden verkon (23) ja (26) erittäin merkitsevästi.

Solmullisen ja solmuttoman rakenteen erot (kuva 5) kertovat solmun merkityksestä lujuuden kasvuun. Molemmissa ryhmissä materiaalina oli kierretty multifilamenttilanka. Solmujen osuus lujuuden kasvussa näkyi etenkin huoneenlämmössä tehtyjen vetokokeiden osalta (harmaat pylväät). Altistus oli parantanut kaikkien solmullisten hapaiden lujuutta. Solmuttomista vain yhden lujuus oli noussut merkitsevästi.



Kuva 5. Kierretystä multifilamenttilangasta valmistettujen solmullisten (17) - (21) ja solmuttomien (22) - (27) hapaitten määrän silmälujuuden muutos altistuksessa. Harmaat pylväät: mittaus huoneenlämmössä; valkoiset pylväät: mittaus pakkaskammiossa. Muutoksen tilastollinen merkitsevyys on ilmoitettu tähdillä: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ ja * $p < 0.001$.**



Kuva 6. Polyteeniverkkojen (28) ja (29) sekä polyesteriverkkojen (30) ja (31) määrän silmälujuuden muutos altistuksessa. Harmaat pylväät: mittaus huoneenlämmössä; valkoiset pylväät: mittaus pakkaskammiossa. Muutoksen tilastollinen merkitsevyys on ilmoitettu tähdillä: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$ ja * $p < 0.001$.**

Polyesterihapaiden silmälujuuden muuttumisesta toistuvan jäädytyksen vuoksi ei kokeen mukaan voi tehdä selkeitä johtopäätöksiä. Sen sijaan polyeteeniverkot (28 ja 29) lisäsivät lujuuttaan altistuksen aikana erittäin merkittävästi huoneenlämpötilassa mitaten ja toinen verkoista (28) merkittävästi jäädytettynäkin mitaten (kuva 6).

Silmälujuuden mittauksessa saadut venymäarvot eivät ole tarkastelukelpoisia, koska solmujen vähäinenkin kiristymisen tai luistaminen vaikuttaa silmän venymään. Alwetron- ja Instron-vetokoneiden mittaustulosten yhtäpitävyyden tarkastuksessa saatiin neljälle altistamattomalle monofilamenttiverkolle (1), (2), (4) ja (8) huoneenlämmössä ja jäädytettynä Instron-vetokoneella mitaten vertailukelpoiset lujuusvenymä-käyrät. Jäädytettynä mitattuna verkonsilmän lujuusvenymäkäyrät olivat selvästi jyrkempiä kuin huoneenlämmössä mitattuna (taulukko 4). Huoneenlämmössä käyriin tuli selviä piikkejä, jotka johtuivat solmujen kiristymisestä. Jäädytettynä vedettäessä piikkejä oli vähemmän ja ne olivat matalampia

Taulukko 4. Altistamattomien monofilamenttiverkkojen määrän silmälujuuskäyrän kulmakerroin origosta murtokohtaan (N/mm)

Verkko	Langan halkaisija (mm)	Mittaus	
		huoneenlämmössä	jäädytettynä
1	0,13	0,44	0,84
2	0,15	0,50	0,75
4	0,16	0,75	1,02
8	0,20	0,78	1,39

Koetilanteen mukainen silmälujuuden kasvu oli havaittavissa myös normaaleissa verkkojen käyttöolosuhteissa. Kalastuksessa käytetyn koeverkon märkä silmälujuus nousi kokeen aikana 11,7 N ... 13,2 N ... 13,9 N ... 13,5 N ... 13,5 N. Yhden talven kalastuksen jälkeen verkon lujuus oli tilastollisesti merkittävästi suurempi kuin uuden verkon. Kaksi talvea kalastetun verkon lujuus oli tilastollisesti erittäin merkittävästi parempi kuin uuden verkon. Kahdessakymmenessä rinnakkaiskokeessa yhden talven kalastetun verkon kokeista kahdeksan piti uusia solmujen luistamisen takia, kaksi talvea kalastetun verkon solmut luistivat vastaavasti neljä kertaa, kolme talvea seitsemän kertaa ja neljä talvea neljä kertaa.

4.2 Myös termoanalyysi näytti muutosta

DSC-analyysin mukaan kuitujen kiteisyysaste oli mittaustarkkuuden rajoissa uusille sekä altistetuille langoille sama (taulukko 5). Toistuva jäädyttäminen ei siis ollut DSC:n mukaan kasvattanut kuitujen kiteisyysastetta. Monofilamenttiverkon (8) lasisiirtymälämpötila oli selvästi noussut ja multifilamenttilangan (18) pysynyt suunnilleen paikallaan. Polyeteenin lasisiirtymälämpötila on niin matala, että se ei osunut mittauksen lämpötilaväliin. Sulamislämpötilan perusteella kummankin polyamidinäytteen voitiin todeta olevan nailon 6:ttä.

Taulukko 5. DSC-analyysistä saatuja arvoja verkkojen kiteisyysasteelle DC (%), lasisiirtymälämpötilalle T_g (°C) ja sulamislämpötilalle T_m (°C)

No		DC		T_g		T_m	
		uusi	altistettu	uusi	altistettu	uusi	altistettu
8	PA 0,20 mm	37,3	36,0	44,0	52,4	224,0	227,6
18	PA 210/12	39,3	39,2	48,7	48,0	224,3	225,1
28	PE 500/18	69,0	69,2	..	..	137,1	138,0

DMTA-analyysin mukaan sekä polyamidien että polyeteenien lämpötilasiirtymäalueissa oli tapahtunut muutoksia altistuksen aikana (taulukot 6 ja 7). Polyamidimonofilamentti-verkkojen lasisiirtymälämpötilamuutokset eivät olleet täysin johdonmukaisia lujuusmittausten kanssa. T_g :n nousu kertoo periaatteessa jäykkyyden lisääntymisestä ja lujuuden ja muutosvastuksen kasvusta. Suurin muutos oli tapahtunut verkolla (3), jonka lujuus oli kuitenkin merkittävästi laskenut. Verkkojen (6) ja (12) T_g oli laskenut jonkin verran, vaikka lujuus oli noussut erittäin merkittävästi. Verkko (8) osoitti ainoana johdonmukaisia tuloksia sekä T_g :n että lujuuden nousuna.

Taulukko 6. DMTA-analyysistä saatuja arvoja lasisiirtymälämpötilalle T_g (°C), β -relaksaatiolle $Tr\beta$ (°C) ja sulamislämpötilalle T_m (°C)

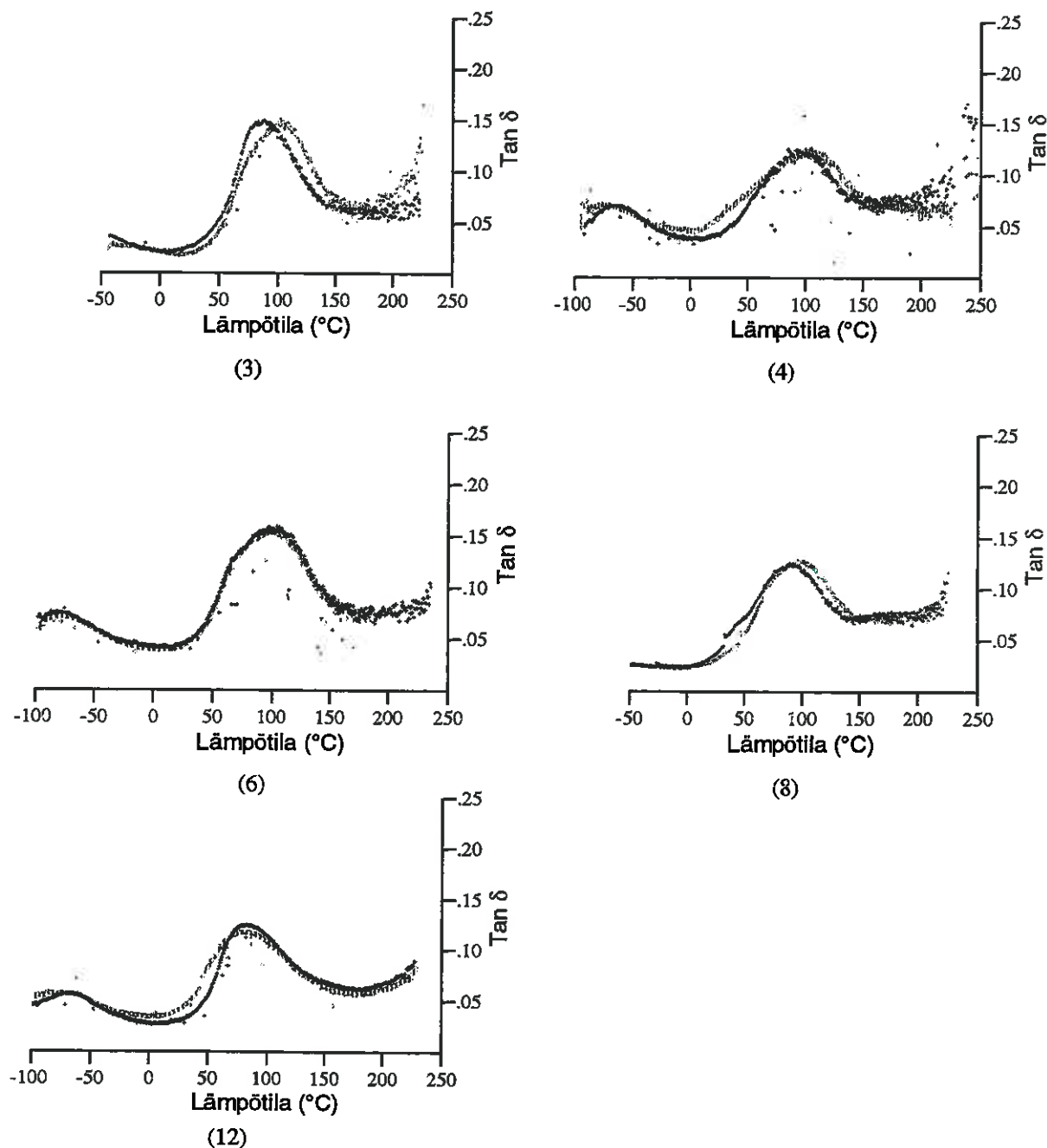
No		T_g		$Tr\beta$		T_m	
		uusi	altistettu	uusi	altistettu	uusi	altistettu
3	PA 0,15 mm	86,0	102,3	-	-	226*	228*
4	PA 0,16 mm	100,5	100,0	-68,8	-79*	227*	229*
6	PA 0,17 mm	98,3	94,4	-80*	-80*	229*	229*
8	PA 0,20 mm	91,3	97,0	-	-	230*	229*
12	PA 0,40 mm	79,3	74,5	-68*	-76*	223*	223*

*) arvo luettu käyrältä

Taulukko 7. DMTA-analyysistä saatuja lukuarvoja lasisiirtymälämpötilalle T_g (°C), α -dispersiolle (°C) ja sulamislämpötilalle T_m (°C)

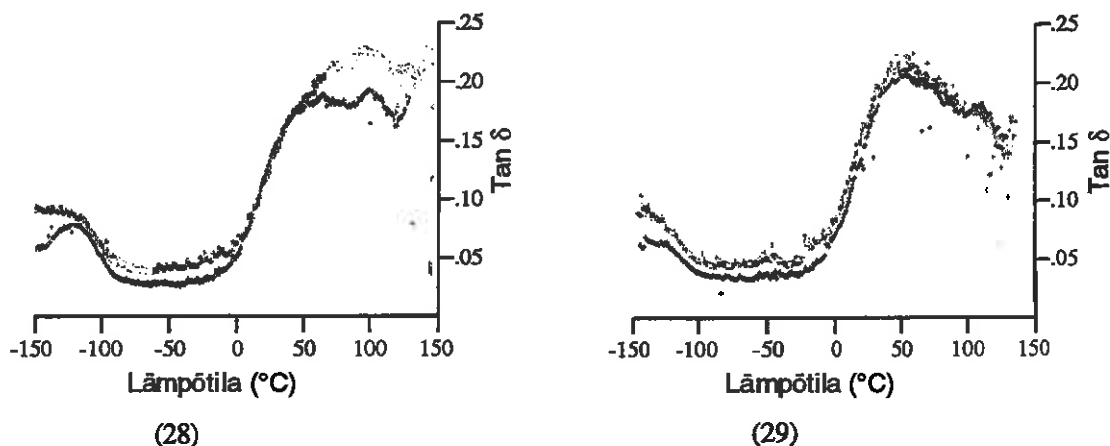
No		T_g		α -dispersio		α -dispersio		T_m	
		uusi	altistettu	uusi	altistettu	uusi	altistettu	uusi	altistettu
28	PE 500/18	-119,5	-134,9	64,3	74*	100,6	97,7	133*	142*
29	PE 500/24	-132*	-124*	60,9	58,4	119*	103*	142*	126*

*) arvo luettu käyrältä



Kuva 7. Polyamidi-monofilamenttiverkkojen $\tan \delta$ lämpötilan funktiona ennen altistusta (musta käyrä) ja altistuksen jälkeen (harmaa käyrä).

Polyamidien $\tan \delta$ -piikki oli altistuksen jälkeen useimmiten muuttunut leveämmäksi (kuva 7). Verkon (3) $\tan \delta$ -piikki oli siirtynyt korkeampaan lämpötilaan, vaikka lujuus oli laskenut. Verkon (4) $\tan \delta$ -piikki oli leventynyt, mutta muuten pysynyt paikallaan lämpötilan suhteen. Verkon (6) $\tan \delta$ -piikki oli kaikkein selvimmin säilynyt muuttumattomana, vaikka lujuus oli noussut merkitsevästi. Verkon (8) $\tan \delta$ -piikki oli siirtynyt ylemmäs ja korkeampaan lämpötilaan, kun taas verkon (12) $\tan \delta$ -piikki oli siirtynyt alemmas ja hieman matalampaan lämpötilaan. Verkon (3) käyrä oli siirtynyt selvästi ylempään lämpötilaan. Samanlainen muutos näkyi verkon (8) käyrissä. Verkon (4) käyrä oli muuttunut loivemmaksi ja leveämmäksi samoin kuin verkon (12) käyrä.



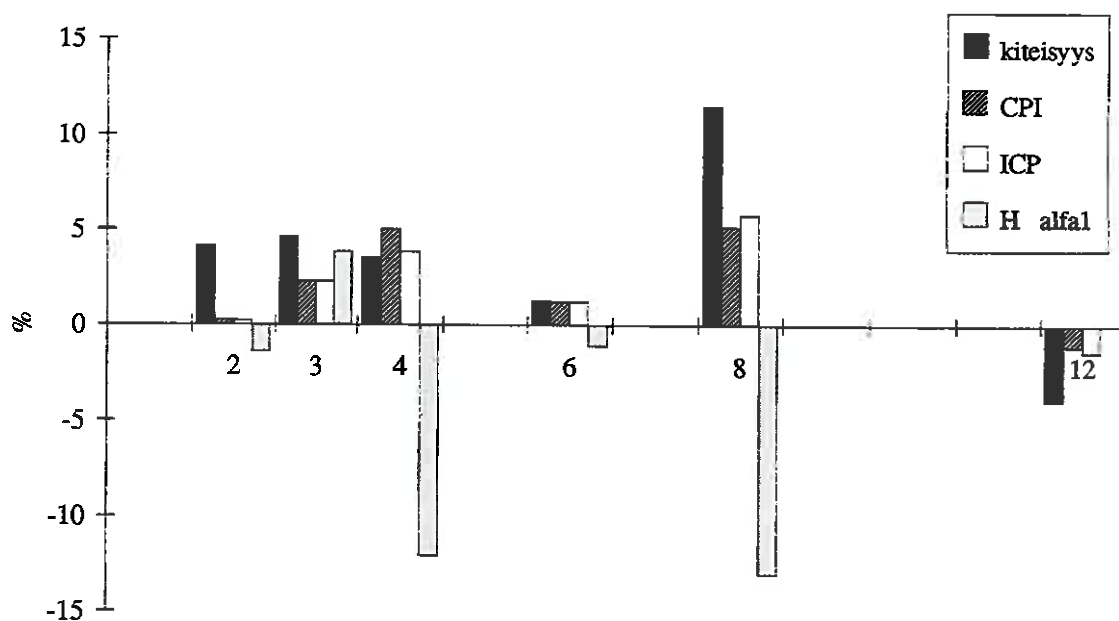
Kuva 8. Polyeteeniverkkojen $\tan \delta$ lämpötilan funktiona ennen altistusta (musta käyrä) ja altistuksen jälkeen (harmaa käyrä).

Polyeteenien transitiolämpötilojen muutokset olivat nekin epäjohdonmukaisia lujuusmittauksiin verrattuina. Kummankin polyeteeniverkon lujuus oli noussut merkittävästi, mutta vain toisen (29) T_g oli noussut jonkin verran. Toisen polyeteeniverkon (28) T_g oli laskenut suhteellisesti enemmän (taulukko 7). Kummallakin polyeteeniverkolla oli myös muita muutoksia transitiolämpötiloissa. Kummankin polyeteeniverkon käyrät olivat altistuksen jälkeen siirtyneet altistamattoman käyrän yläpuolelle (kuva 8). Muutos oli selvempi verkolla (28).

4.3 Kiteisyyden muutokset näkyivät röntgendiffraktiossa

Laajakulmaröntgendiffraktion mukaan verkkojen (6) ja (12) suhteellinen kiteisyys oli alunalkaen jonkin verran suurempi kuin muiden keskimäärin (taulukko 8). Crystal perfection index, CPI, ja index of chain packing, ICP, olivat muita pienempiä verkoissa (4) ja (8). Niillä oli myös muita suurempi α_1 - ja α_2 -piikin puolileveys, mikä tarkoittaa muita pienempää kidekoko. Verkolla (3) oli muita selvästi pienempi muotokerroin m , mikä tarkoittaa, että kellokäyrä on juuriosaltaan leveä.

Suurin suhteellinen ja absoluuttinen muutos (kuva 9) kiteisyysasteessa oli tapahtunut jäädyttämisen vuoksi verkossa (8), jonka kiteisyysaste oli noussut lähes 8 prosenttiyksikköä. Myös verkkojen (2), (3) ja (4) kiteisyys oli jonkin verran kasvanut. Verkkojen (4) ja (8) α_1 -piikin puolileveys oli selvästi kaventunut eli kidekoko oli kasvanut. Verkon (3) α_1 -piikin puolileveys oli suurentunut eli keskimääräinen kidekoko oli jonkin verran pienentynyt. Röntgendiffraktiolla mitatut polyamidien kiteisyydet olivat selvästi suurempia (69 - 87 %) kuin DSC:llä mitatut (36 - 39 %). DSC-mittauksen aikana polymeeri relaksoituu ja siitä aiheutuu pienempiä kiteisyysarvoja. Kuidun venytysaste ja lämpökäsittely vaikuttavat paljon sen kiteisyyteen.



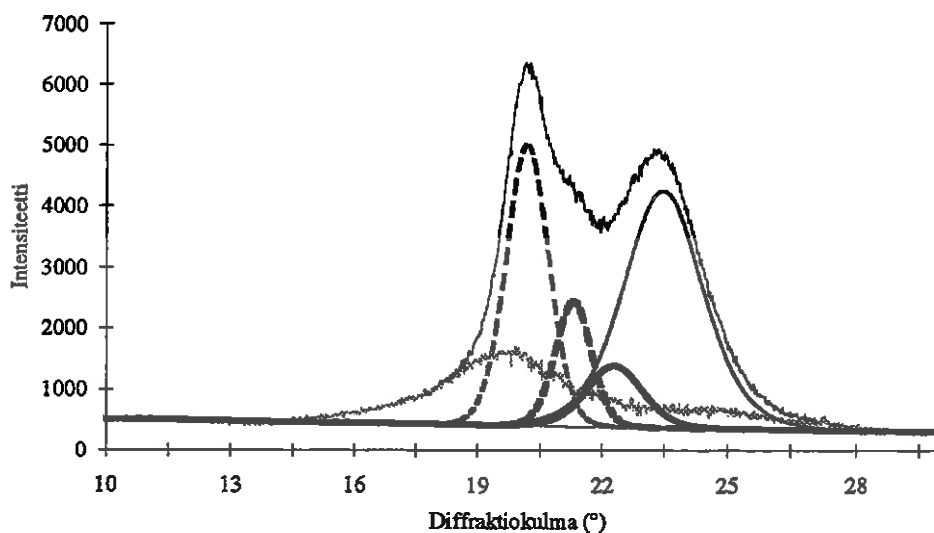
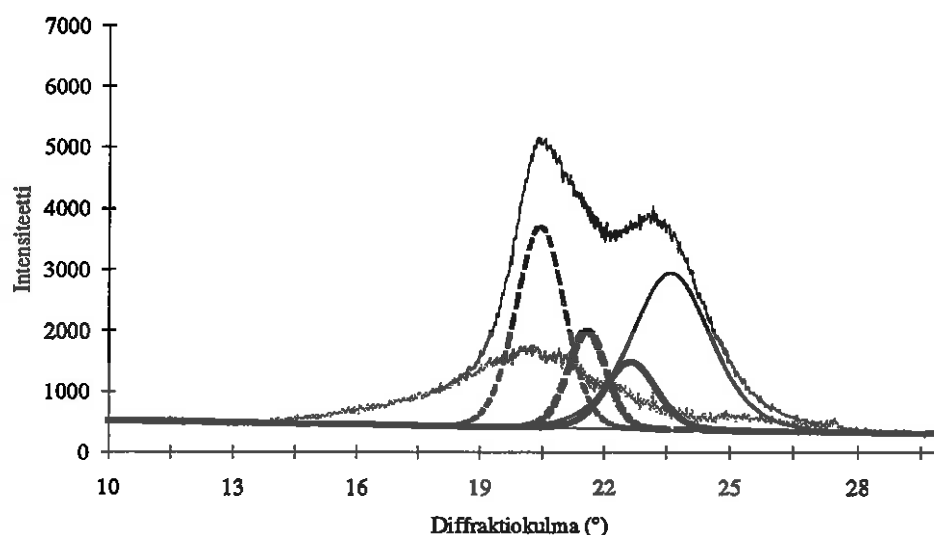
Kuva 9. Monofilamenttiverkkojen kiteisyyden, crystal perfection indexin (CPI), index of chain packingin (IPC) ja α_1 -piikin puolileveyden H muutokset altistuksessa.

Taulukko 8. Laajakulmaröntgendiffraktiokäyristä saatuja arvoja kuitujen rakennetta kuvaaville parametreille kiteisyysaste (%), CPI-indeksi (crystal perfection index) (%) ja ICP (index of chain packing) (Å). Verkot on merkitty #.1 altistamaton ja #.3 on 200 kertaa jäädytetty.

Verkko	Kiteisyys (%)	CPI (%)	ICP (Å)
2.1	68,7	97,2	0,758
2.3	71,5	97,4	0,760
3.1	73,5	96,1	0,748
3.3	77,1	98,3	0,766
4.1	78,4	75,6	0,608
4.3	80,9	79,6	0,632
6.1	81,6	96,9	0,756
6.3	82,7	98,1	0,766
8.1	69,2	78,8	0,622
8.3	77,1	82,9	0,658
12.1	87,3	93,9	0,734
12.3	83,8	92,9	0,723

Verkoissa (2), (6) ja (12) kidemuoto on enimmäkseen monokliininen α -muoto eli γ -piikit ovat matalat. Verkoissa (3), (4) ja (8) esiintyy enemmän myös γ -kiteisyyttä. Verkoissa (4) ja (8) α -kiteiden kellokäärät ovat verraten lähellä toisiaan.

Röntgendiffraktiokuvassa (kuva 10) näkyy ylimpänä käyränä alkuperäinen intensiteettijakautuma. Se on käyräsovituksella jaettu neljään kellokäyrään, kahteen kummastakin kidemuodosta. Kellokäyrien alla oleva pinta-ala on vähennetty alkuperäisestä intensiteettijakautumasta. Tulokseksi on saatu pohjimmaisena oleva loiva käyrä, jonka alla oleva pinta-ala kuvaa kuidun ei-kiteisen osan osuutta siroavasta röntgensäteilystä. Verkon (8) intensiteettijakautuman muutos altistuksessa oli testatuista verkoista selvimmän havaittava.



Kuva 10. Verkon (8) röntgendiffraktiokäyrä ennen altistusta (yllä) ja altistuksen jälkeen (alla) käyräsovituksen avulla eri kidehilatasoista heijastuviin osiin jaettuna amorfisen osuuden määrittämiseksi.

5. Tulosten tarkastelu

Kaikki lujuuskokeet tehtiin märille verkkomateriaaleille. Se oli johdonmukaista verkkojen normaalia käyttöympäristöä ajatellen. Kosteuden läsnäolo on vaikuttanut varsinkin hygroskooppisen polyamidin ominaisuuksiin sekä altistus- että testausvaiheissa.

Lujuuskokeiden mukaan toistuva jäädyttäminen ja sulattaminen oli muuttanut verkkojen lujuusominaisuuksia. Lujuuskokeet tehtiin verkonsilmälle eli rakenteelle, jossa on neljä solmua ja pääosin kaksi lankaa. Kokeiden aikana solmuihin muodostuneita jännityksiä ja kuitujen muodonmuutosta on vaikea määrittää. Solmuihin syntyy jännityskeskittymiä, koska jännitykset eivät taipuneessa kuidussa pääse jakautumaan tasaisesti. Paksu monofilamenttilanka taipuu solmussa halkaisijaansa nähden jyrkemmälle kaarelle kuin multifilamenttilangan yksittäinen filamentti. Paksussa multifilamenttilangassa säikeet joutuvat taipumaan enemmän kuin ohuessa multifilamenttilangassa. Taivuttaminen aiheuttaa venytystä ulkokaarelle ja puristusta sisäkaarelle. Solmu puristaa kiristyessään kuitua sen poikkisuunnassa. Sekä polyamidi että polyeteeni viruvat ja relaksoituvat. Solmuihin lämpökäsittelyn jälkeenkin jääneet jännitykset laukeavat ajan myötä. Kosteus ja lämpötilamuutokset saattavat edistää virumista ja relaksoitumista. Altistaminen oli selvästi vähentänyt solmujen liukumista. Virumisen ja relaksoitumisen aiheuttama solmujen kiinteytyminen ja kiristyminen on osaltaan vaikuttanut sekä monofilamenttiverkkojen että polyteeniverkkojen silmälujuuden kasvuun.

Huoneenlämmössä vedettäessä materiaali alkaa deformatua ja murtuminen saa alkunsa jännityskeskittymistä. Matalissa lämpötiloissa muodonmuutosvastus on huomattavasti suurempi eikä materiaali deformatu yhtä helposti kuin korkeammissa lämpötiloissa. Vesikään ei jäätyneenä välttämättä plastisoi kuituja, vaan sillä on ristisilloittava ja jäykistävä vaikutus (Leung ym. 1984). Pakkasessa vedettäessä murtumamekanismi on lähempänä haurasta kuin huoneenlämmössä vedettäessä. Hauras murtuma saa helposti alkunsa mikroaukoista tai kuidun pinnalle syntyneistä säröistä (Hashemi & Williams 1987).

Multifilamenttilangoissa yksittäiset filamentit ovat ohuita. Kaikkien multifilamenttilankaisten verkkojen silmälujuus muuttui altistuksessa pienemmäksi, kun lujuusmittaukset tehtiin pakkasessa. Paksujen monofilamenttikuitujen kosteustasapainon syntyminen ja lämpötilan tasoittuminen määrässä kuidussa olosuhdekaapissa vie aikaa. On mahdollista, että koetusolosuhteet eivät ole olleet riittävän yhdenmukaiset monofilamenttiverkkojen testauksen yhteydessä pakkaskaapissa. Mittaustulosten suurehko hajonta ja tulosten epäyhdenmukaisuus viittaavat epätäydelliseen akklimoitumiseen. Lujuudenmuutoksia pakkasvetokokeessa voidaan pitää merkinä mikroaukkojen määrän kasvusta toistuvan jäätymisen ja sulamisen vuoksi eli alkavasta degradaatiosta.

Polyamidien lujuuskokeissa tulosten hajonta oli uusilla verkoilla suhteellisen. Altistus oli useimmiten suurentanut hajontaa ja nostanut murtojännityksiä. Hajonnan kasvu on luonteenomaista vanhenemisilmiölle.

Langan murtovenymämittaus 0,40 mm polyamidi-monofilamenttilangalla (12) osoitti, että langan murtovenymä oli kasvanut altistuksessa, kun lujuusmittaukset tehtiin

huoneenlämmössä ja märkänä. Alkava degradaatio oli voinut suurentaa kuidun kyllästyskosteutta. Kuituihin tunkeutunut suurempi vesimäärä oli pehmentänyt ja plastisoinut kuitua ja suurentanut murtovenymää.

Polymeroitumisasteen ja molekyylipainojakautuman mittaaminen ennen ja jälkeen altistuksen olisi todennäköisesti antanut lisätietoa materiaalien degradaatiosta. Polyamidilla degradaatio kulkee askelpolymeroitumista vastaavasti satunnaisdegradaationa. Katkeilevat ketjut ovat pitkiä monomeereihin verrattuina ja molekyylipainon putoaa nopeasti. Polyeteenien degradaatio lohkaisee ensisijaisesti monomeereja ketjun päästä, eikä molekyylipainon muutos aluksi selvästi. Molekyylipainojakautuma kapenee degradaation alussa ja levenee vasta myöhemmässä vaiheessa. Ristisilloittuminen häiritsee mittauksia.

DMTA osoittautui paljon herkemmäksi analyysimenetelmäksi kuin DSC. DMTA osoitti lasisiirtymälämpötilan lisäksi muitakin transiitioita. Verkon (3) T_g nousi huomattavasti, vaikka sen lujuus laski merkitsevästi. Tan δ :n piikki oli muuttunut huomattavasti leveämmäksi. Verkkojen (3), (7), (10) ja (11) valmistajalla [3] on ollut käytettävissä autoklaavi. Hyvin todennäköisesti verkot on myös lämpökäsitelty kyllästetyllä höyryllä. Verkkojen (1), (4) ja (8) valmistajalla [1] ei ole ollut käytössä autoklaavia ja verkot on lämpökäsitelty joko kuivalla ilmalla tai vesihöyryllä. Muiden monofilamenttiverkkojen lämpökäsittelyistä ei ole tietoja. Mahdollisessa autoklaavikäsitelyssä verkot olivat muuttuneet huokoisemmiksi ja altistuksen aikana kuituun on voinut imeytyä epäpuhtauksia, vaikka silmämääräisesti värinmuutoksia ei ollut havaittavissa. Epäpuhtaudet jäykistävät kuitua ja nostavat lasisiirtymälämpötilaa, mutta eivät paranna lujuutta. Verkkojen (4), (6) ja (12) lasisiirtymälämpötila oli hiukan laskenut, vaikka kaikkien lujuus olikin noussut. Samojen verkkojen (4), (6) ja (12) lujuusvenymäkäyrät olivat altistuksen jälkeen selvästi tasoittuneet ja solmut siis muuttuneet pitävämmiksi. Verkon (8) lasisiirtymälämpötila oli noussut, samoin lujuus. Saman verkon (8) lujuusvenymäkäyrä oli myöskin tasaantunut, mutta siinä esiintyi liukumia ja piikkejä vielä altistuksen jälkeenkin. Kuvassa 7 altistetun kuidun tan δ :n piikki on leveämpi ja pisteiden hajonta on suurempi kuin uuden kuidun. Verkon (3) käyräpari erosi muista polyamideista siten, että altistetun verkon tan δ :n piikki oli selvästi siirtynyt korkeampaan lämpötilaan verrattuna uuden verkon käyrään. Verkon (3) käyrien intensiteetti oli myös muita suurempi. DMTA-tuloksiin vaikuttaa voimakkaasti näytteiden kosteuspitoisuus. Kosteuden vaikutusten eliminointiin ei käytetyllä laitteistolla ollut mahdollisuuksia, mikä myöskin vaikeuttaa tulosten tulkintaa. Tan δ :n muutokset voitiin kuitenkin tulkita merkiksi degradaatiosta, vaikka niiden tarkempi analyysi oli vaikeata etenkin verkkomateriaalien puutteellisten taustatietojen takia.

Röntgendiffraktiomittauksessa kiteisyyden kasvu oli suurin verkolla (8), jonka lujuus nousi eniten. Verkon (3) kiteisyys kasvoi myös. Sen lujuus kuitenkin laski. Verkon (3) kiteisyyden kasvu ja T_g :n nousu havaittiin myös DMTA:lla. Toisaalta verkon (12) lujuus nousi, vaikka sen kiteisyys hieman laski. Kiteisyyden muutos ei siis selitä lujuuden muutosta, vaikka voi vaikuttaa muutoksen voimakkuuteen. Solmun kiinnittymisellä virumisen ja relaksoitumisen vuoksi on niin suuri vaikutus silmälujuuteen, että se peittää kiteisyyden muutoksen aiheuttamat seuraukset. Verkon (3) lanka on ohuin niistä (3), (7), (10) ja (11), jotka ovat valmistajan [3] verkkoja ja todennäköisesti autoklaavattuja. Ilmeisesti siksi muutokset tulevat siinä ensiksi näkyviin. CPI- ja ICP-indeksien mukaan kuitujen (4) ja (8) kidekoko kasvoi muita enemmän, samaan vitta α_1 -piikin puolileveyden kaventuminen samoilla näytteillä. Verkot (4) ja (8) ovat keskenään saman valmistajan [1] verkkoja.

Murthy ym. (1987), tutkimuksessaan jälkikäsitellyn vaikutuksesta polyamidin morfologiaan, mainitsevat nylon 6-kuidulle kiteisyysarvoja 52 - 62 %. Reimschuesselin (1985, s. 108) esimerkkikuvassa käyräsovitukselta amorfisen osan osuus vaikuttaa myös varsin pieneltä. Murthyn ym. (1987) mukaan vetysidoksen suunnassa kideatasojen välimatka on luokkaa 4,8 Å ja lähestyy raja-arvoa 4,85 Å. Lasketut arvot sopivat hyvin näihin rajoihin. ICP eli Δd korreloi kidekoon kanssa. Δd sai samassa tutkimuksessa arvoja 0,55 - 0,75 Å, mikä vastaa hyvin saatuja tuloksia (taulukko 8). Verkkojen (4) ja (8) ICP oli muita pienempi. Huismin ja Heuvel (1976) esittävät polyamidi 6 kuidulle CPI-indeksin arvoja välillä 60 - 100 %, johon saadut tulokset myös sopivat.

Polyeteenihavas näytti lisänsä lujuuuttaan altistuksessa kummallakin tavalla mitaten. Myös Dahm ym. (1990) havaitsivat silmälujuuden selvän nousun kalaverkkojen materiaalien säänkestokokeessa polyeteenin kohdalla. Tan δ :n muutokset tukevat käsitystä polyeteeniverkkojen materiaalin ristosilloittumisesta. Kuvassa 8 on nähtävissä altistetun verkon tan δ -käyrän siirtyminen uuden verkon käyrän yläpuolelle, mitä voidaan pitää merkinä muutosvastuksen kasvamisesta. Ohuemman langan selvempi muutos ei kuitenkaan ole oire pintailmiöstä, koska lankojen paksuuden ero johtuu ainoastaan säikeiden lukumäärän erosta. Polyeteeniverkkojen osalta siis lujuuden kasvu on ollut todellista eikä johtunut pelkästään solmujen kiinnittymisestä virumisen ja relaksaation seurauksena. Sekä Sebaan (1993) että Andradyn (1990) mukaan ristosilloittuminen on tyypillinen ilmiö polyeteenin degradaation alkuvaiheessa. Näytteen kosteuspitoisuuden vaihtelu ei häiritse hydrofobisen polyeteenin DMTA:n tulkintaa.

Lujuuskokeiden tulosten perusteella voitiin päätellä, että toistuva jäätyminen ja sulaminen oli aiheuttanut muutoksia verkkomateriaaleihin. Termoaalyyttisin menetelmin voitiin osoittaa, että kuitujen degradaatio oli alkanut. Tarkempaa tulkintaa ei voitu tehdä, koska kaupallisten kuitutuotteiden materiaaleista ei ole taustatietoja. Melko ankarallakaan altistuksella kylmään ei ole käytännössä merkittävää vaikutusta verkkomateriaalien kestoon. Itse asiassa matala käyttölämpötila nostaa kuitujen moduleita ja siten lujuutta. Solmuissa tapahtuva viruminen ja relaksaatio vähentävät langan liukumista solmuissa. Jonkin aikaa käytetty verkko on lujempi kuin uusi.

6. Kiitokset

Tampereen teknillisen korkeakoulun professori Pertti Nousiaista haluan kiittää ohjauksesta ja myönteisestä suhtautumisesta tutkimusaiheeseen. Tampereen teknillisen korkeakoulun dosentti Pentti Järvelää kiitän ohjauksesta erityisesti termootalyyttisten menetelmien tulkintaan ja kirjallisuuteen. Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen professori Juhani Kettusta kiitän mahdollisuudesta opinnäytetyön tekemiseen. Merenkurkun kalantutkimusaseman henkilökuntaa sekä kotijoukkoja kiitän pitkämielisyydestä. Handlanden Gustav Svanljungs Donationsfond on tukenut tutkimusta apurahalla, josta esitän parhaat kiitokseni.

7. Kirjallisuus

- Allen, G. & Bevington, J. C. (eds) 1989. Comprehensive polymer science. The synthesis, characterization, reactions & applications of polymers. Volume 1. Polymer characterization. Pergamon Press, 968 p.
- Andrady, A. L. 1990. Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *Journal of Applied Polymer Science*, 39:363-370.
- Baldrian, J. 1991. Effect of swelling on the structure of oriented polyamide 6. *Polymer* 32(4):740-744.
- Bandyopadhyay, P. K., Shaw, M. T. & Weiss, R. A. 1985. Detection and analysis of aging and degradation of polyolefins: A review of methodologies. *Polym. -Plast. Technol. Eng.*, 24(2&3):187-241.
- Billmeyer, F. W. Jr 1984. Textbook of polymer science, 3rd ed. John Wiley & Sons Inc, New York. 578 p.
- Dahm, E., Suuronen, P. & Lehtonen, E. 1990. Weathering experiments with netting materials for stationary fishing gear. *Finnish Fisheries Research* 11:17-24.
- DIN 53 844 1976. Prüfung von Textilien. Zugversuch an Netzmaschen aus Netztuchen für Fischnetze.
- Elder, H.M. 1966. The effect of temperature and humidity on the bending modulus of some monofilament materials. *Journal of the Textile Institute* 57, T75-T80.
- Engelhardt, H. 1991. Ice. p.531-534. In: Encyclopedia of physics, 2nd ed. ISBN 0-89573-752-3, VCH Publishers, New York, 1408 p.
- EPSE 1986. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons.
- Goto, Y. 1983. Modification of synthetic fibers by freezing. Japan Kokai Tokkyo Koho JP 58,163,779. Ref. Chemical Abstracts 100(1984)53164w.
- Hashemi, S. & Williams, J. G. 1987. Effect of temperature on the fracture behaviour of polymers. In: Polymers at low temperatures. Conference preprint, London 20 January 1987. 16 p.
- Hearle, J. W. S. & Miles, L. W. C. 1971. The setting of fibres and fabrics. Merrow Publishing, Herts. ISBN 0-900-54149-0. 245 p.
- Heuvel, H. M & Huisman, R. 1981. Five-line model for the description of radial X-ray diffractometer scans of nylon 6 yarns. *Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition* 19:121-134.
- Heuvel, H. M, Huisman, R. & Lind, K. C. J. B. 1976. Quantitative information from X-ray diffraction of nylon-6 yarns. I. Development of a model for the analytical description of equatorial X-ray profiles. *Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition* 14:921-940.

- Huisman, R. & Heuvel, H. M. 1976. Quantitative information from X-ray diffraction of nylon-6 yarns. II. Physical aspects of some quantitative parameters. *Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition* 14:941-954.
- ISO 1806-1973. Fishing Nets - Determination of mesh breaking load of netting.
- ISO 2062-1972. Textiles - Method for determination of breaking load and elongation at the breaking load of single strands.
- Khanna, Y. P. 1990. Evaluation of thermal history of polymeric films and fibers using DSC/TMA/DMA techniques. *Journal of Applied Polymer Science* 40:569-579.
- Klust, G. 1982. Netting materials for fishing gear. 2nd edition. Fishing News Books. FAO. ISBN 0 85238 118 2. Bartholomew Press, Dorking, Surrey, England. 175 p.
- Lamb, G. E. R. 1982. Studies of tensile failure in oriented polymeric fibers by quantitative fractography. *Journal of Polymer Science* 20:297-305.
- Leung, W. P., Ho, K. H. & Choy, C. L. 1984. Mechanical relaxations and moduli of oriented nylon 66 and nylon 6. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22:1173-1191.
- Lindberg, J. J., Törmälä, P., Martinmaa, J. & Lehtinen, A. 1986. Polymeeritiede ja muoviteknologia. Osa I. Otakustantamo 832 B. ISBN 951-671-365-3. Otapaino, Espoo. 369 s.
- McIntyre, J. E. 1985. Polyester fibers. p.1-71. In: *Fiber Chemistry. Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV*. Lewin M & Pearce E.M. (eds). International Fiber Science and Technology Series/7. Marcel Dekker Inc., New York, 1090 p.
- Morton, W. E. & Hearle, J. W. S. 1975. Physical properties of textile fibers. The Textile Institute, Heinemann, London. 660 p.
- Murthy, N. S., Correale, T. & Moore, R. A. F. 1991. Characterization of the amorphous phase in nylon 6 fibers by X-ray diffraction. *Journal of Polymer Science; Applied Polymer Symposium* 47:185-197.
- Murthy, N. S., Minor, H. & Latif, R. A. 1987. Effect of annealing on the structure and morphology of nylon 6 fibers. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, B26 (4):427-446.
- Murthy, N. S., Reimschuessel, A. C. & Kramer, V. 1990. Changes in void content and free volume in fibers during heat setting and their influence on dye diffusion and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 40:249-262.
- Prevorsek, D. C., Butler, R. H. & Reimschuessel, H. K. 1971. Mechanical relaxations in polyamides. *Journal of Polymer Science: Part A-2*, 9: 867-886.
- Prevorsek, D. C., Murthy, S. & Kwon, Y. D. 1986. Viscoelastic properties of nylon 6 and nylon 66 tire cords: morphological analysis. *Rubber Chemistry and Technology* 60: 659-673.
- Ranta, E., Rita, H. & Kouki, J. 1989. Biometria. Tilastotiedettä ekologeille. Yliopistopaino, Helsinki. ISBN 951-570-032-9, 569 s.
- Rantanen, T. & Järvelä, P. 1989. Viskoelastisen materiaalin dynaamiset mekaaniset ominaisuudet. Kirjallisuustutkimus. Tiedotteita 934. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT offsetpaino, Espoo. 32 s.

- Reimschuessel, H. 1985. Polyamide fibers. p.74-169. In: Fiber Chemistry. Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV. Lewin M & Pearce E.M. (eds). International Fiber Science and Technology Series/7. Marcel Dekker Inc., New York, 1090 p.
- SFS 2810 1973. Tekstiilit. Lankojen murtokuormituksen ja murtovenymän määrittäminen.
- Sebaa, M., Servens, C. & Pouyet, J. 1993. Natural and artificial weathering of low-density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 47:1897-1903.
- Sundquist, J. 1988. Tekstiiliraaka-aineet 2. Tekokuitujen valmistus. 3. painos. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Opintomoniste 72. Tampere 1988. 311 s.
- Toivonen, A-L. 1989. Kalanpyydysten materiaalit. Vaasan kalastustekninen tutkimusasema. Vaasa, 27 s. (Moniste)
- Toivonen, A-L. 1992. Investigation of the effects of cold winter conditions on fishing gear materials. *Journal of the Textile Institute* 83(1):163-177.
- Toivonen, A-L. & Blomqvist, K. 1992a. Hur skall man uppskatta garndukars förmånlighet i sik- och laxfällor? *Fiskarposten* 70(4):9.
- Toivonen, A-L. & Blomqvist, K. 1992b. Polyeteeniä vai polyamidia siika- ja lohirysiin? *Kalastaja* 3:18.
- Toivonen, A-L., Järvelä, P. & Nousiainen, P. 1996. Effects of cold winter conditions on fishing gear materials. Part II: Strength examination of freeze-thawed polyamide and polyethylene multifilament nettings. *Journal of the Textile Institute*, 87, Part 1, (3): 572-585.
- Tsotsis, T. K. 1989. Effects of sub-freezing temperatures on graphite/epoxy composite materials. *Journal of Engineering Materials and Technology* 111, (October): 438-439.
- Tsuruta, M. & Koshimo, A. 1965. Steam and heat setting of nylon 6 fiber. I. Effect of dry heat setting and steam heat setting on Young's modulus and specific gravity of nylon 6 fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 9:3-9.
- Törmälä, P., Järvelä, P. & Lindberg, J. J. 1983. Polymeeritiede ja muoviteknologia. Osa II. Otakustantamo 823. ISBN 951-671-334-3. Kyriiri, Helsinki. 328 s.
- Vaarna, P. 1965. Tekstiiliraaka-aineet. WSOY, Porvoo. 459 s.

Toistuvan jäätyamisen ja sulamisen vaikutus kalanpyydysten havasmateriaaleihin

Ammattimaisessa kalastuksessa talviaikaan käytettävien pyydysten materiaalien jäätymisenkestoa tutkittiin jäädyttämällä ja sulattamalla toistuvasti materiaalinäytteitä. Lujuusmittaukset osoittivat, että monien verkkolaatujen märkä silmälujuus oli merkittävästi noussut altistuksessa, kun mittaus tehtiin huoneenlämmössä. Lujuusmittaus pakkaskammiossa osoitti kuitenkin etenkin multifilamenttilangasta valmistettujen nailonhavasten lujuuden laskeneen. Polyeteenihavas näytti lisänneen lujuuttaan altistuksessa kummallakin tavalla mitaten. Lujuudenmuutosten syytä pyrittiin selvittämään termooanalyttisillä tutkimusmenetelmillä. DSC:n (differential scanning calorimetry) ja DMTA:n (dynamic mechanical thermal analysis) avulla tutkittiin polyamidi-monofilamenttikuiduissa ja polyeteenikuiduissa altistuksen aikana tapahtuneita sisäisen rakenteen muutoksia. Tulosten perusteella voitiin todeta hapaan vanhenemiseen liittyvien muutosten alkaneen. Koska kuitujen valmistus- ja lämpökäsittelyhistoriasta ei ollut tietoja, muutosten yksityiskohtaisempi analyysi ei ollut mahdollinen. Polyeteenin vanheneminen alkaa hapettumiseen johtavilla radikaalireaktioilla ja ristosilloittuminen kilpailee alkuvaiheessa ketjunpilkkoutumisen kanssa. Mekaanisten ominaisuuksien parantumisen voitiin tulkita johtuneen ristosilloittumisreaktion hallitsevuudesta degradaation alussa. Röntgendiffraktion (WAXS) avulla tutkittiin polyamidikuitujen kiteisyyttä ja kiteisyyteen liittyviä rakenteen muutoksia. Altistuksen aikana kuitujen kiteisyys oli yleensä jonkin verran noussut. Kaikkein suurin kiteisyyden kasvu havaittiin kuidussa, jonka lujuus oli noussut eniten. Viskoelastisille polymeereille luonteenomainen viruminen ja relaksoituminen oli kiinnittänyt verkon solmuja altistuksen aikana. Vetokokeissa uusien verkkojen solmut luistivat ja luistaminen väheni altistuksen myötä. Lujuuden paraneminen altistuksessa voitiin tulkita osittain solmujen kiinnittymisen aiheuttamaksi. Kiteisyyden muutosten vaikutukset lujuuteen olivat pieniä verrattuna solmujen kiinnittymisen aiheuttamaan silmälujuuden nousuun. Matala käyttölämpötila on sinänsä edullinen kalanpyydysten materiaaleille, koska kylmässä niiden lujuus nousee.

pyydysmateriaalit, jäätyminen, verkon silmälujuus, DMTA, WAXS

Kalatutkimuksia – Fiskundersökningar 123

951-776-108-2

0787-8478

30 s.

suomi

50 mk

Julkinen

Edita-Kirjakauppa

Annankatu 44

00100 Helsinki

Puh. (09) 566 0566 Fax (09) 566 0570

Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos

PL 202

00151 Helsinki

Puh. (09) 228 811 Fax (09) 631 513

Utgivare

Vilt- och fiskeriforskningsinstitutet

Utgivningsdatum

April 1997

Författare

Anna-Liisa Toivonen

*Publikationens namn***Inverkan av upprepad infrysning och upptining på redskapsmaterial***Typ av publikation*

Rapport

*Uppdragsgivare**Datum för uppdragsgivandet**Projektnamn och -nummer*

Redskapsmaterial (313702 R104)

Referat

Hållbarheten hos material, som används i fiskeredskap utsattes för upprepad nedfrysning och upptining. I test, som gjordes med våta nätmaterial i rumstemperatur, ökade hållfastheten hos materialen. I test, som gjordes i fryskammare, minskade hållfastheten speciellt hos multifilamenttrådar gjorda av nylon. Polyetenmaterials hållfasthet ökade i båda typerna av test. Med tillhjälp av DSC (differential scanning calorimetry) och DMTA (dynamic mechanical thermal analysis) undersöktes de förändringar, som skedde i den inre strukturen under testen av polyamid-monofilamentfibrer och polyetenfibrer. På basen av DMTA-resultat kunde förändringar, som beror på materialens föråldring, påvisas. Eftersom fibrernas tillverkningsprocedurer inte var kända, kunde inte närmare analys av dessa förändringar göras. Föråldringen hos polyeten börjar med radikalreaktioner, som leder till oxidering. I inledningsskedet konkurrerar uppkomsten av tvärbryggor med uppspjälkningen till polymerkedjor. Förbättringen av de mekaniska egenskaperna ansågs bero på att krossbryggereaktionen dominerade i början av degradationen. Med hjälp av röntgendiffraktion (WAXS) undersöktes kristallstrukturen i polyamidfibrerna och förändringarna i kristallstrukturen. I testen hade kristalliseringen ökat. Den största kristalliseringsökningen av förekom i fibrer vars hållfasthet ökat mest. Den eftertöjning och relaxering, som är kännspek för viskoelastiska polymerer hade fixerat nätens knutar under nerkyllningen. I dragstyrketesten gled nya näts knutar. Glidandet minskade efter köldbehandlingen. Ökningen av knutarnas hållbarhet under köldbehandlingen ansågs bero på att knutarna fäste bättre. Inverkan av förändringarna i kristalliseringen var märkbart av mindre betydelse för nätmaskornas hållbarhet än följden av att knutarna fäste bättre. En låg brukstemperatur är till fördel eftersom nätmaterialens styrka ökar i kall omgivning.

Nyckelord

redskapsmaterial, nedfrysning, hållfasthet, DMTA, WAXS

Seriens namn och nummer

Kalatutkimuksia – Fiskundersökningar 123

ISBN

951-776-108-2

ISSN

0787-8478

Sidoantal

30 s.

Språk

finska

Pris

50 mk

Sekretessgrad

Offentlig

*Försäljning*Edita-bokhandel
Annegatan 44
00100 Helsingfors

Tel. (09) 566 0566 Fax (09) 566 0570

*Förlag*Vilt- och fiskeriforskningsinstitutet
PB 202
00151 Helsinki
Tel. (09) 228 811 Fax (09) 631 513

Published by

Finnish Game and Fisheries Research Institute

Date of Publication

April 1997

Author(s)

Anna-Liisa Toivonen

*Title of Publication***The Effects of Freeze-thaw Cycling on Fishing Gear Materials***Type of Publication*

Research report

*Commissioned by**Date of Research Contract**Title and Number of Project*

Fishing gear materials (313702 R104)

Abstract

The wet mesh breaking strengths of commercial fishing nets exposed to freezing and thawing increased during the exposure. The strengths of polyamide multifilament nettings decreased, however, when tensile measurements were conducted in a frozen state in an environmental chamber. The changes in the netting yarns caused by freeze-thaw cycling were analyzed with mechanical and thermoanalytical methods (DSC and DMTA) and wide angle x-ray diffraction scans, WAXS. DMTA revealed changes in transition temperatures typical of the early stages of degradation. More detailed interpretations of the analyses were not possible due to a lack of information concerning the production and thermomechanical background of the yarns. WAXS patterns of polyamide monofilament nets were resolved by a curve fitting method to distinguish between the crystalline and amorphous phases. Changes in crystallinity alone did not explain the changes in wet mesh breaking strengths although they may have contributed to them. In polyethylene nettings the rise in wet mesh breaking strengths can also be explained with cross linking reactions in the early phase of degradation. In both polyamide and polyethylene nets, the increase in wet mesh breaking strengths was probably partly due to the settling and tightening of knots caused by relaxation and creep. Differences in the heat setting processes of the yarns and nets is a possible source for the disposition toward degradation. Low service temperatures in general are favourable because the strengths of the yarns were higher in a frozen state than at room temperature.

Key words

fishing gear materials, freeze-thaw cycling, mesh breaking strength, DMTA, WAXS

Series (key title and no.)

Kalatutkimuksia – Fiskundersökningar 123

ISBN

951-776-108-2

ISSN

0787-8478

Pages

30 p.

Language

Finnish

Price

50 FIM

Confidentiality

Public

Distributed by

Oy Edita Ab

Book- shop

Annankatu 44

FIN-00100 Helsinki, Finland

Phone +358 0 566 0566 Fax +358 0 566 0570

Publisher

Finnish Game and Fisheries Research Institute

P.O.Box 202

FIN-00151 Helsinki, Finland

Phone +358 0 228 811 Fax +358 0 631 513

KALATUTKIMUKSIA – FISKUNDERSÖKNINGAR

Aiemmin ilmestyneitä julkaisuja

88. MAKKONEN, J., TOIVONEN, J., PIIRONEN, J., PURSIANEN, M. JA MÄKINEN, K.:

Järvilohen (*Salmo salar* m. sebago Girard) säilyttäminen ja kalastus Vuoksen vesistöissä Carlin-merkintöjen perusteella.

(Bevarande och fiske av insjölox (*Salmo salar* m. *sebago* Girard) i Vuoksens insjösystem, undersökning med hjälp av Carlin-märkningar) Maintenance and fishing of landlocked salmon (*Salmo salar* m. *sebago* Girard) on the basis of Carlin-tagings in the Vuoksi watercourse) 65 s. + liitt. Helsinki 1995.

89. NYLANDER, E. JA ROMAANKANIEMI, A.:

Tornionjoen meritaimen ja sen kalastus

(Havsöringen i Torne älv och havsöringsfisket) (Sea trout and fishing in the Tornionjoki River) 63 s. + liitt. Helsinki 1995.

90. URHO, L., KAUKORANTA, M., KOLJONEN, M.-L., LEHTONEN, H., LEINONEN, K., PASANEN, P., RAHKONEN, R. JA TULONEN, J.:

Uusien kalalajien ja -kantojen tuonnin mahdollisuudet

import av nya fiskarter och -bestånd) (Possibilities for importing new fish species and stocks) 74 s. He(Möjligheter tillsläppa) 1995.

91. VEHANEN, T.:

Rakennettujen jokien kalataloudelliset edellytykset.

I. Kalakannat ja kalastus. II. Kehittämistiedustelut (Fiskeriekonomiska förutsättningar i utbyggda älvar. I. Fiskbestånd och fiske. II. Utvecklingsgallur) (Fish stocks and fisheries in large regulated rivers in northern Finland. I. The current state and fish stocks and fisheries. II: Development enquiries) 39 s. + liitt. + 28 s. + liitt. Helsinki 1995.

92. SALMI, P., HUUSKO, A.:

Muikun talvinuottoaus ja muikkukannat Kuusamossa

(Vinternotfångst av siklöja (*Coregonus albula* L.) och siklöjebestånden i Kuusamo) (Winter seine fishing of the vendace (*Coregonus albula* L.) in the Kuusamo area, northern Finland with implications on stock dynamics) 42 s. + liitt. Helsinki 1995.

93. URHO, L.:

Kalatäit kalojen terveysriskinä.

(Fisklus som hälsonrisk för fisken). Fish lice as a health risk for fish). 19 s. Helsinki 1995.

94. RAHKONEN, R. KILPELÄ S.-S., PASTERNAK, M.:

Lohikalojen paisetauti ja sen torjunta. Kirjallisuuskatsaus

(Furunkulos hos laxfiskar och bekämpning av den. Litteraturoversikt). (Furunculosis of salmonids and its prevention. A review of the literature). 47 s. Helsinki 1995.

95. KEMPPAINEN, S., NIEMITALO, V., LEHTINEN, E., PASANEN, P.:

Lohen ja meritaimen istutustutkimukset Kiiminkijoen

(Utplanteringsforskning gällande lax och havsöring i Kimiting älv). (Stocking research on salmon and sea trout in the River Kiiminkijoki). 36 s. + 10 liitt. Helsinki 1995.

96. Kalakantojen monimuotoisuuden hoito. Valtion kalanviljelyn XIX neuvottelupäivät.

Toim. Petri Heinimaa ja Keijo Juntunen. (Statens XIX fiskodlingskonferens) (State fish culture conference, No.XIX). 40 s. Helsinki 1995.

97. KREIVI, P., MUOTKA, T., TIKKANEN P., HUUSKO, A., MÄKI-PETÄYS, A., KUUSELA, K.:

Taimenen poikasten ravinnonkäyttö Kuusamon Kuusinkijoen

(Öringsunglens födoätningsvanor i Kuusinkijoki i Kuusamo) (Diet composition and prey preferences of juvenile brown trout in the river Kuusinkijoki). 32 s. + 3 liitt. Helsinki 1995.

98. TURUNEN, J.-P.:

Ympäristöpoliittisten ristiriitojen sovittelumenettely. Esimerkitapauksena lohenkalastuksen järjestäminen.

(Medling i miljöpolitiska konflikter med laxfisket som exempel) (Environmental dispute resolution procedure for conflicts. A case study: the management of salmon fishing) 46 s. Helsinki 1995.

99. MUTENLA, A., JANTUNEN, P., SALMINEN, A.:

Avoperäryssäpyynnin soveltuvuus siian kalastukseen Lokan ja Porttipahdan tekojärvillä.

(Ryssor med öppen botten som fångstredskap i de konstgjorda sjöarna Lokka och Porttipahta) Fishing of whitefish with open-end trap nets in the reservoirs of Lokka and Porttipahta Reservoirs). s. 1-12 + liitt.

SALMINEN, A., MUTENIA, A.:

Ammatti- ja luontaiselinkeinokalastuksen kannattavuus Lokan tekojärvellä vuosina 1989-1991.
(Yrkes- och naturämringsfiskets lönsamhet i Lokka konstgjorda sjö åren 1989-91) (Profitability of commercial and traditional fisheries in the Lokka reservoir from 1989-1991) s. 19 -34. Helsinki 1995.

100. Luonnontilan muutokset Konnevedessä - 25 vuotta vesiluonnon tutkimusta.

(Förändringar i sjön Konnevesis naturtillstånd - 25 års studier av insjönaturen) (Changes in the Natural State of Lake Konnevesi: Aquatic Research over Twenty-Five Years). Toim. Pentti Valkeajärvi. 167 s. Helsinki 1995.

101. Neutraloinnin vaikutukset happamoituneen metsäjärven ekosysteemiin. Iso Valkjärven kalkituskokeen tuloksia vuosilta 1990-1993

(Effekterna av neutralisering på ekosystemet i en försurad sjö Resultat av kalkningsförsöken i sjön Iso Valkjärvi under åren 1990-1993) Martti Rask ja Marko Järvinen (toim.). 84 s. Helsinki 1995.

102. KIRJAVAINEN, E.:

Haudontalämpötilan vaikutus ravun poikastuottoon ja poikasten laatuun

(Kläckningstemperaturens inverkan på kräftans yngelproduktion och yngelkvalitet) (The Effects of Incubation Temperature on the Fry Production of Crayfish and the Quality of Fry). 27 s. Helsinki 1995.

103. TAMMI, J.:

Rehevöitymisen vaikutukset kaloihin, kalakantoihin ja kalastukseen -kirjallisuuskatsaus

(Eutrofieringens effekter på fisk, fiskbestånd och fiske - litteraturoversikt) (The Effects of Eutrophication on Fishes, Fish Stocks and Fisheries - A Literature Review). 66 s. Helsinki 1996.

104. SAURA, A., MIKKOLA, J.:

Henkiin herätetty lohijoki — Kymijoen vaelluskalatutkimuksia vuosilta 1992—1994

(En laxälv som återuppstått — Vandringsfiskundersökningar i Kymmene älv å 1992—1994) (Revived salmon river — Studies on migratory fish in the River Kymijoki from 1992—1994). 100 s. Helsinki 1996.

105. RAITANIEMI, J., HEIKINHEIMO, O., MIKKOLA, J.:

Vaellussiika — Uudenmaan rannikon tuottoisa istutuskala

(Vandringssiken — resultatrik utplantering längs den nyländska kusten) (Whitefish (*Coregonus lavaretus* (L.)) — Successful Stocking on the Coast of the Province of Uusimaa). 28 s. Helsinki 1996.

106. KORHONEN, P., KOSKINIEMI, J., TOLONEN, K.:

Taimenen ja kotiutetun puronieriän tila Ylä-Kemijoella vuosina 1993 — 1994

(Öringens och den införda bäckrödingens situation i Kemi älvs övre lopp åren 1993 — 1994) (The State of Brown and Stocked Brook Trout Populations in the Upper Part of the Kemijoki River between 1993 and 1994). 42 s. + 8 liitt. Helsinki 1996.

107. LAPPALAINEN, A., PÖNNI, J.:

Suomenlahti kalastajan silmin — Tutkimus Suomenlahden likaantumisesta ja vapaa-ajankalastuksesta

(Finska viken ur fiskarens synpunkt — En undersökning av föroreningen av Finska viken och fritidsfisket) (The Gulf of Finland in the Fisherman's eyes — Pollution and Recreational Fishery in the Gulf on Finland). Helsinki 1996.

108. MAKKONEN, J., PIIRONEN, J., PURSIAINEN, M., TOIVONEN, J., KOLARI, I.:

Pyyntitavat heikentävät järvitaimenen istutustulosta — Vuoksen vesistöalueelle vuosina 1979 — 1992 tehtyjen Carlin-merkintöjen tulokset

(Utplanteringsresultatet för insjööring försämrats av fångstmetoderna — Resultat av Carlin-märkningar i Vuoksi insjösystem åren 1979 — 1992) (Fishing methods decrease the impact of stocking brown trout — Results of Carlin tagging experiments in the Vuoksi watercourse from 1979 — 1992). 105 s. + liite. Helsinki 1996.

109. PYLKKÖ, P., POHJANVIRTA, T., PURSIAINEN, M.

Nieriän (*Salvelinus alpinus*) silmäsamentumat

(Grumling av ögat hos röding (*Salvelinus alpinus*)) (Cataract of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*)). 21 s. Helsinki 1996

110. Istutuspoikasten elinkaari - mätimunasta saaliiksi, Valtion kalanviljelyn XX neuvottelupäivät

(Utplanterade yngels livscykel - från romkorn till fångst, Statens fiskodlings XX diskussionsdagar) (Fish stocking - lifecycle eggs to catch, State Fish Culture Conference, No. XX). Jarmo Makkonen ja Markku Pursiainen (toim.), 103 s. + 4 liitettä. Helsinki 1996.

111. RAHKONEN, R., PASTERNAK, M., POHJANVIRTA, T., PYLKKÖ, P., LINDÉN, J.:

Kokeita Apoject 1-Fural paisetautirokotteella 1993-1995

(Försök med Apoject 1-Fural furunkulosvaccin 1993-1995) (Experiments with Apoject 1-Fural Furunculosis Vaccine, 1993 - 1995). 24 s. Helsinki 1996.

112. SOMPPI, K., RAITANIEMI, J., RASK, M.:

Kalkituksen vaikutukset särki- ja ahvenkantoihin Etelä-Suomen happamoituneissa pikkujärvissä

(Kalkningens effekter på mört- och abborrbestånd in södra Finlands försurade sjöar) (The Effects of Liming on Roach and Perch Populations of Small Acidified Lakes in Southern Finland). 41 s. + 9 liitettä. Helsinki 1996.

113. Inarijärven pohjasiika — Istutusten merkitys. (Storsiken i Enare träsk - utplanteringsarnas betydelse) (Sparsely-raked Whitefish from Lake Inari: Results from Stocking). Erno Salonen (toim.), 90 s. Helsinki 1996

114. SALMINEN, M.:

Istutusiän ja -koon merkitys merilohen vaelluspoikasten istutuksissa

(Utplanteringsålderns och -storleken betydelse vid utplantering av smolt av havlax) (The Influence of Stocking Age and Size on the Results of Salmon Smolt Stocking). 59 s. Helsinki 1996.

115. PARMANNE, R., SETÄLÄ, J.:

Silakan rehukalastuksen taloudellinen merkitys ja vaikutus silakkakantoihin

27+18 s. Helsinki 1996.

116. SALMI, J., HONKANEN, A., JURVELIUS, J., MOILANEN, P., SALMI, P. JA VESALA, K. M. Haastatteluja

Hangosta Utsjoelle. Ammattikalastuksen profiilitutkimuksen metodiikkaa. (Intervjuer från Hangö till Utsjoki, metodik för profilundersökningar av yrkesfisket) (Interviewing Commercial Fishermen in Finland: The Methodology of the Study). 26 s. Helsinki 1996.

117. Mädin desinfiointi - laadun hallintaa käytännössä (Romdesinfektion i avsikt att kontrollera romproduktionens kvalitet) (The Disinfection of Fish Eggs: Quality Control in Practice). Päivi Eskelinen (toim.), 69 s. Helsinki 1996

118. VEITOLA, K., MÄKINEN, T.

Kalankasvatuksen ympäristöpolitiikka- Tavoitteiden ja tosiasiatietojen yhdistelmä (Fiskodlingens miljöpolitik - en kombination av målsättningar och fakta) (The Environmental Politics of Fish Farming: A Combination of Goals and Facts). 52 s. Helsinki 1996

119. HYVÄRINEN, P., VIRTANEN, K., VEHANEN, T., KOSKINIEMI, J., KANNEL, R. JA PURSIAINEN, M.

Viihtyykö vieras kala Oulujärvessä? Taimenkantojen ja järvilohen soveltuvuus Oulujärven

hoitokalaksi. (Trivs främmande fiskar i Ule träsk? Jämförelse av olika utplanterade bestånd av öring och insjöläx) (Does the strange fish stocks succes in lake Oulujärvi? Results of stocking four brown trout stocks and land locked salmon in Lake Oulujärvi). 39 s. Helsinki 1996.

120. JOKIKOKKO, E.

Muikun ja siian lisääntymisedellytyksistä Perämerellä. (Förutsättningar för förökning av siklöja och sik i Bottenviken) (The breeding potential of whitefish and vendace in Bothnian Bay). 32 s. Helsinki 1997

121. RAITANIEMI, J.

Rannikon siikojen iänmäärittelyn luotettavuus. (Hur pålitlig är åldersbestämningen av kistsikar?) (The reliability of the ageing of whitefish (*Coregonus lavaretus* (L.)) on the Finnish Baltic coast). Helsinki 1997

122. Lähikuvia ammattikalastuksesta Kalastusammatin rakenne, joustavuus ja mahdollisuudet.

(Yrkesfisket i närbild. Fiskaryrkets struktur, flexibilitet och möjligheter) (Close-ups on the Commercial Fishery; Structure, Flexibility and Opportunities of the Fishing Trade). Juhani Salmi ja Pekka Salmi (toim.). 125 s. Helsinki 1997

Toistuvan jäätymisen ja sulamisen vaikutus kalanpyydysten havasmateriaaleihin

Synteettiset tekokuidut ovat erinomaisia pyydysten havasmateriaalien raaka-aineita. Ne ovat lujia ja kestäviä. Ne eivät kosteina homehdu eivätkä mätäne. Lämpötila ja kosteus vaikuttavat synteettisten tekokuitujen ominaisuuksiin. Kylmässä kuidut ovat jäykempiä mutta lujempia kuin lämpimässä. Kosteus taas notkistaa niitä kuituja, jotka imevät vettä itseensä.

Pyydykset joutuvat alttiiksi alhaisille lämpötiloille varsinkin talvikalastuksen yhteydessä. Tutkija Anna-Liisa Toivonen on selvittänyt, miten toistuva jäätyminen ja sulaminen vaikuttavat kuitujen ominaisuuksiin. Tutkimus osoittaa, että altistus nopeuttaa kuitujen vanhenemista. Aluksi lujuus useimmiten kasvaa, kun verkkojen solmut kiinnittyvät ja solmuihin valmistusvaiheessa jääneet jännitykset laukeavat. Hauras murtuminen tulee esiin ohuimmissa kuiduissa, jos lujuuskoe tehdään pakkasessa.

