

ОРИЕНТАЦИОННО ПРЕУСТРОЙСТВО НА ИЗОТРОПНИ СТРУКТУРИ НА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА. I. АМОРФИЗИРАНИ ДЪЛБОКО ЗАКАЛЕНИ СТРУКТУРИ

Тони Ангелов, Андон Попов*, Донка Тодорова*, Йордан Денев*, Валентин Велев**

Лукойл Нефтохим Бургас АД, 8104 Бургас, България

** Университет "Проф. д-р Ас. Златаров" – Бургас, 8010 Бургас, България*

*** Университет "Еп. К. Преславски" – Шумен, 9712 Шумен, България*

apopov@btu.bg

ORIENTATIONAL RESTRUCTURING OF POLYCAPROLACTAM ISOTROPIC STRUCTURES. I. AMORPHIED DEEPLY HARDENED STRUCTURES

Tony Angelov, Andon Popov*, Donka Todorova*, Yordan Denev*, Valentin Velev**

Lukoil Neftochim Burgas JSC, 8104 Burgas, Bulgaria

** Assen Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria*

*** Konstantin Preslavski University, 9712 Shumen, Bulgaria*

ABSTRACT

With different degrees of super cooling and compressing were obtained various of hardened polycaprolactam thin films with enough differing isotropic amorphous structure. In order to optimize performance properties in oriented state are probated different ways and parameters of orienting *tension* as well as simultaneous thermo mechanical modification. The results were evaluated using microscopy, diffraction, thermal, spectroscopic and mechanical tests.

Keywords: polycaprolactam, amorphied foils, orientational tension.

Въведение

Поликапролактама (ПКЛ) е един от фолийно и влакнообразуващите гъвкавоверижни полимери с най-голямо и широко приложение, основно, в ориентирано състояние [1 – 10]. Най-използваният метод за термомеханичната модификация (ТММ) на ПКЛ е високотемпературното ориентационно изтегляне (ВОИ) [2 – 4, 8]. Ефективността на изтеглянето зависи от оптималното съчетаване на много условия, но най-вече от изходната структура и начина на изтеглянето ù [4, 6, 8]. Т. е., всяка изходна изотропна структура, подлагана на ориентационно преустройство, има своя специфика (безразрушителна деформируемост, ориентационна предразположеност, способност към сегментално разплитане и едноосно изтегляне) и необходимост от конкретни оптимални условия за ефективна реорганизация за реализиране на възможното максимално подобряване на деформационно-якостното поведение в експлоатационното ориентирано състояние [7, 10].

Методика

Използвани материали: За подготовка на обектите за изследване са използвани неекстрахиран от нискомолекулни вещества (НМВ) ПКЛ-1 (смола след леене и гранулиране с относителен вискозитет в 1 %-н р-р на H_2SO_4 $\eta_{1\%H_2SO_4}=3.64$, съдържание на НМВ $\%=1.2$, влагосъдържание $W\%=0.1$) и екстрахиран от НМВ сушен ПКЛ-2 ($\eta_{1\%H_2SO_4}=3.31$, съдържание на НМВ $\%=0.12$, влагосъдържание $W\%=0.01$), реализиращи различно реологично поведение при термомеханична модификация (ТММ). Което е особено важно при формиране, модификация и охарактеризиране на изследваните обекти.

Обекти за изследване: Поради ниския коефициент на топлопроводност на ПКЛ, за структурни и механични изследвания са подготвяни тънки, не по-дебели от 50-80 мкм фолии.

При подобна геометрия е установена възможността за реализиране на достатъчно големи степени на преохлаждане (напр., дълбоко закалена, почти напълно аморфизирана, около 444К преохладена стопилка от температура на пресуване ~522К до ~77К – температурата на течния азот, еквивалентна скорост на охлаждане около 2222К/сек), позволяващи постигане на голямо структурно многообразие на ПКЛ в изотропно състояние (варирани са температури на пресуване през 5К в интервала 483-523К и основни температури на охлаждане 77, 180, 273, 293, 393, 433, 473, 483К).

Използвана апаратура (термична, микроскопска, дифракционна, спектроскопска, механична и др.) за реализиране на съответните изследователски експериментални методики: Термична - Комплексен термичен анализ (ДТА, ДСК, ТГ) - Симултантен комбиниран диференциално сканиращ микрокалориметър STA449F3 „Jupiter”, NETSCH, Germany; Микроскопска – светлинна микроскопия (светлополна, полвризационна, фазовоконтрастна, интерференционна и др.) – AmplivalPol, Karl Zeiss, Jena, Germany и др., електронна микроскопия – TEM EM – 10B OPTON, Oberkochen, Germany, SEM BS – 340A, Tesla, Brno, Czech Republic и др.; Дифракционна – IRIS URD-6, Freiburg Präzisionsmechanik, Freiburg, Germany, ДРОН-3.0 с нискотемпературна приставка УРНТ-180 и високотемпературна приставка УВД-2000, „Буревестник”, Санкт-Петербург”, Россия; Спектроскопска – FI-IR, TENZOR – 27, Karl Zeiss, Jena, Germany, IR M-80, Karl Zeiss, Jena, Germany; Механична и др. – Tiratest-102, Karl Zeiss, Jena, Germany, INSTRON-4203, Philips, England (Holland).

Обсъждане

На термомеханична модификация под формата на ориентационно изтегляне, обикновено, се подлагат закалени обекти (фолии, влакна, ленти и т. н.) от поликапролактама, считани за по-лесно деформируеми, позволяващи по-ефективно развитие при едноосната деформация, т. е., на ориентационните, за сметка на алтернативните сегментални разрушителни процеси при едноосната деформация. действително, еднофазната, по-еднородната аморфна среда, се изтегля по-хомогенно. Експериментът показва, че няма силни флуктуации в ориентиращите напрежения (табл. 1). Това позволява едностепенно, при една достатъчно добре подбрана температура, да бъде достигната максимално възможно високата степен на изтегляне между 4,5 и 6,2 при едно, дву или триетапно изтегляне (табл. 1). Това показва, че сегменталната опаковка на закалените и дълбоко закалените аморфни структури на поликапролактама (ПКЛ), макар и силно преплетени от типа на преохладените стопилки, са, все пак по-лесни за разплитане и изтегляне от закристализираните и изотермично закристализираните. По всяка вероятност репутационно “разплитане” на различните аморфни структури е по-удобно и лесно, поради това, че не изисква изисква смяна на модела на изтегляне, на механизма и кинетиката на протичащите едноосни ориентационни процеси. По-лесно, защото сегменталната опаковка е еднотипна и на едно ниво заплетена. Липсват морфологични елементи и други фази със силно различаваща се плътност на опаковката и въобще физична плътност, които армират и стабилизират изходната структура, заздравявайки я и пречейки на структурното ориентационно преустройство на обектите, предизвиквайки микролокални пренебрежения около подобни микрохетерогенности и засилвайки по такъв начин разрушителните процеси в обема на полимера. Това може да доведе и до прекратяване на ориентационния процес. Посредством преминаване в чисто пластична деформация или – тотално разрушение на обекта.

Табл. 1. Препаративна информация, дифракционни и кристалографски данни за експериментални проби от закалени в различна степен аморфни обекти от поликапролактан.

Обект	Морфология Методика	ΔT , °C	α_c , %	$(\alpha+\beta):\gamma:\delta$, %	D_{cp}/σ , мкм	CPP, %	CPD, %	$E_{сл}$, МПа	$\sigma_{оп}$, МПа	$T_{изт}$, °C	λ	d/l	CPP, %	CPD, %	$E_{сл}$, МПа	$\sigma_{оп}$, МПа
ПКЛ – 1																
$^{220}_0$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	Във вода с лед	220	21,4	24:36:40	24/41	93,65	58,00	378	72	120- 160	6,6	4,8	95,36	71,12	1702	189
$^{230}_0$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	-,-	230	21,7	26:35:39	22/40	92,47	57,79	389	71	-,-	6,7	4,8	95,01	71,13	1623	187
$^{220}_{-93}$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	В замръзващ ацетон	313	7,9	7:23:70	20/41	92,32	55,34	323	77	160	6,1	4,5	94,02	64,89	1621	171
$^{230}_{-93}$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	-,-	323	7,8	8:21:71	21/40	91,58	54,98	324	78	-,-	5,9	4,5	93,79	64,56	1543	173
$^{220}_{-196}$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	В течен азот	416	1,9	2:7:91	11/48	91,29	54,57	312	76	160	5,4	4,1	93,78	63,78	1456	156
$^{230}_{-196}$ ПКЛ1 $^{160}_{20}$	-,-	426	2,2	3:8:89	13/45	91,26	54,62	309	79	-,-	5,6	4,2	92,89	63,64	1502	149
ПКЛ – 2																
$^{225}_0$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	Във вода с лед	220	19,6	22:37:41	22/40	94,44	59,14	382	73	120- 160	6,4	4,7	94,25	72,12	1753	198
$^{235}_0$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	-,-	230	20,4	22:35:43	22/40	93,55	57,79	396	72	-,-	6,5	4,4	95,11	72,13	1664	176
$^{225}_{-93}$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	В замръзващ ацетон	313	6,5	7:23:70	20/44	92,89	56,74	329	76	160	6,1	4,4	93,12	64,78	1597	173
$^{235}_{-93}$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	-,-	323	6,6	7:27:66	21/36	91,59	54,36	328	77	-,-	5,7	4,6	93,23	64,47	1545	174
$^{225}_{-196}$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	В течен азот	416	1,7	1:7:92	10/49	91,40	54,65	323	78	160	5,3	4,3	93,66	63,79	1466	159
$^{235}_{-196}$ ПКЛ2 $^{160}_{20}$	-,-	426	1,9	1:7:92	11/50	91,38	54,54	334	78	-,-	5,5	4,4	92,34	63,65	1557	154

Забележки:

- 1) Означения на обекта ляво горе са температурата на пресоване - пресоване T ; ляво долу - охлаждане T ; дясно горе – $T_{изтегляне}$; дясно долу – $T_{измерване}$;
- 2) ПКЛ-1 и ПКЛ-2 закалени и дълбоко закалени (втора графа от табл. препарирани) са едностепенно или максимум двукратно изтеглени, по възможност (кристализиралите – двустепенно изтеглени, а изотермично кристализиралите – 3 - 4-степенно, за сравнение, съответно);
- 3) Съвършенството на алфа форма може да се определи като CPP (Crystal Phase Perfection) = $83 (D(200) / D(002), (202))$, [%], И плътността на веригите опаковане като CPD (Chain Packing Density), [%], [7, 9, 10]. Възможно отклонение на CPP е между 91-100%, а CPD варира в диапазона от 54-100% за ъгловите позиции на дифракционните отражение алфа-форма на ПКЛ в интервала $20-24^{\circ} 2\theta$ ($(200)_{\alpha} \sim 20.00^{\circ} 2\theta$ и от $(002)_{\alpha} / (202)_{\alpha} \sim 24.00^{\circ} 2\theta$).

На практика, при ориентационно изтегляне на закалени структури на ПКЛ до подобни моменти не се стига преди окончателното изчерпване на предварително заложения в конкретната структура ресурс от еластична деформация. Това става, обаче в съчетание с комбинирани моди на еластична, съпътствана с разрешаващата я пластична деформация на микролокално ниво. При крайна необходимост. Затова се получават финодисперсни микролокални области в обема на полимера с различен полиморфен състав, което е характерно при богатия полиморфизъм на ПКЛ. Този факт дава голямото удобство и преимущество на контролиране на процеса структурно преустройство на ПКЛ при ориентационното му изтегляне посредством високотемпературната прахова рентгенова дифрактометрия.

Проведени са микроскопски, дифракционни, термични, спектроскопски и механични структурно-чувствителни експерименти показващи поведението на различните изходни структури на ПКЛ при различните начини и условия на ВОИ (табл. 1) за да се изяснят оптималните възможности за подобряване на деформационно-якостното поведение в ориентирано състояние. При добре избрани условия на ВОИ опаковката на макромолекулните верижни сегменти сравнително хомогенно се изменя в ориентирано състояние, като възможната степен на изтегляне се постига в един ориентационно деформационен етап. Защото няма голяма морфологична микрохетерогенност за многостепенно разплитане на различни морфологични структурни нива като при високите степени на кристалност. В този смисъл, веднъж блокиран ориентационния процес при достатъчно висока степен на едностепенното ориентацио изтегляне може да продължи с повишаване на ориентационната температура само след значително повишаване на съпътстващите го алтернативни разрушителни и релаксационни процеси. Това снижава значително ефективността му и не се препоръчва. Затова, основно, ВОИ при закалените аморфизирани обекти от ПКЛ се реализира едностепенно до изчерпване на ресурса от ориентационна ентропийна деформация при разплитането на макромолекулните верижни сегменти, без да се реализират допълнителни неефективни степени на пластична деформация без съществен принос в подобряване на деформационно-якостните показатели в ориентирано състояние. Поради невъзможността за детайлен анализ на обемния експеримент, освен илюстративно преставените на негова база крайни стойности на някои основни структурни характеристики на ПКЛ, си позволяваме и декларирането на основни наблюдения и изводи за реалното поведение на негови изходни структури в процеса на ориентационното изтегляне.

Заклучение

Независимо от ниския коефициент на топлопроводност на ПКЛ, при реализиране на високи степени на преохлаждане от порядъка на около 440°C е възможно получаването на дълбоко закалени силно аморфизирани тънки (~ 50 мкм) фолии за високотемпературно ориентационно изтегляне. Близките до преохладена стопилка структури позволяват постигането на около 4,4 – 4,9 кратни едностепенни едноосни високотемпературни ориентационни изтегляния с максимални еластични модули до около 1,56 ГПа и якост на опън до около 150 МПа. По-слабо закалени структури позволяват постигане на степени на изтегляне около 5,5 и еластични модули и якости до около 1,75 ГПа и 200 МПа, съответно. Подходящи комбинации от температури на еднократно изтегляне и ориентиращи напрежения определено влияят на постигнатите механични показатели в ориентирано състояние, но прилагането на степенно изтегляне не се отразява съществено на изменението им.

Литература

1. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2005, Зависимост между условията на формуване и последваща термична модификация и структурата на изотропни фолии от поликапролактam, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2005", 1, 249-253.
2. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2005, Зависимост между структурата и деформационно-якостните свойства при преход на поликапролактама от неориентирано в ориентирано състояние, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2005", 1, 438-444.
3. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, С. Павлов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2006, Степенно ориентационно изтегляне на поликапролактam с градиентно нагриване на обектите, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2006", 3, 64-69.
4. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, С. Павлов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2006, Структурно преустройство на поликапролактама при ориентационно изтегляне, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2006", 3, 70-74.
5. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2007, Възможности за получаване на структури на поликапролактама с различна деформируемост, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2007", 3, 184.
6. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2007, Възможности за определяне на деформируемостта на поликапролактама, Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2007", 3, 238.
7. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Х. Узов, Т. Ангелов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2008, Възможности за оценка на съвършенството на кристалната фаза на поликапролактама, XVIII Int. Sci. Conf. 5 – 6 June Stara Zagora'08, ISBN 9 789549 329445.
8. Попов А., Й. Денев, К. Маркова, Х. Узов, Т. Ангелов, М. Загорчева, З. Димитрова, 2008, Морфология на поликапролактама в изотропно и ориентирано състояние, XVIII Int. Sci. Conf. 5 – 6 June Stara Zagora'08, ISBN 9 789549 329445.
9. Murthy N. S., H. Minor, R. A. Latif, 1987, Effect of annealing on the structure and morphology of nylon 6 fibers, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 26, 4, 427-446.
10. Uzova S., A. Popov, V. Velevev, T. Angelov, S. Mihaleva, Ch. Uzov, 2013, Polycaprolactam crystal structure. II. Crystal phase perfection, Bulgarian Chemical Communications, 45, 4, 575-583.