

ОРИЕНТАЦИОННО ПРЕУСТРОЙСТВО НА ИЗОТРОПНИ СТРУКТУРИ НА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА. II. КРИСТАЛИЗИРАЛИ ИЗОТЕРМИЧНО ИЛИ ПРИ РАЗЛИЧНИ ТЕХНОЛОГИЧНИ УСЛОВИЯ 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. II. STRUCTURES CRYSTALLIZED ISOTHERMALLY OR UNDER DIFFERENT PROCESSING CONDITIONS

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

Under different ways and cooling rates after compressing were obtained polycaprolactam thin foils with varying levels of crystallinity and with enough differing isotropic crystal structure. With purpose to optimize the operating properties in oriented state were probated different ways and conditions for downloading orienting *tension* as simultaneous thermo mechanical modification. The results were evaluated using microscopy, diffraction, thermal, spectroscopic and mechanical tests.

Keywords: polycaprolactam, crystallized foils, orientational tension.

Въведение

Практиката показва, че аморфизирани изотропни структури на поликапролактама (ПКЛ) се изтеглят едноосно по-лесно и удобно с постигането на по-високи степени на изтегляне, респ., по-добри механични характеристики в ориентирано състояние [1-15]. Всъщност, закристилизираните са с по-висока физична плътност и при подходящо безразрушително изтегляне биха позволили по-висока степен на едноосна деформация и подобряване на механичните характеристики. Следователно, необходимо е да се намерят начини и условия за реализация на подобно оптимално ориентационно изтегляне за всякакви реални изотропни структури на ПКЛ [1-6, 12-14]. Като силно кристализиращ гъвкавоверижен полимер с нисък коефициент на топлопроводност, при който трудно се създават технологични условия за реализация на големи степени на преохлаждане, обикновено, изделията от него са с от около 10-20 до 50-60 % степен на кристалност и повече. Това определя силна микрохетерогенност на изходните структури, силно затрудняваща хомогенното безразрушително ориентационно изтегляне [1, 2, 5, 8, 9, 14]. Намирането на успешни условия за постигането на големи едноосни относителни деформации, обаче, предполага възможността за много голямо подобряване на механичното поведение в експлоатационното ориентирано състояние.

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 H₂SO₄ $\eta_{1\%H_2SO_4}$ =3.64, съдържание на НМВ_%=1.2,

влажностно съдържание $W_{\%}=0.1$) и екстрахиран от НМВ сушен ПКЛ-2 ($\eta_{1\%H_2SO_4}=3.31$, съдържание на НМВ $\% = 0.12$, влажностно съдържание $W_{\%}=0.01$), реализиращи различно реологично поведение при термомеханична модификация (ТММ). Кое 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 444K преохладена стопилка от температура на пресуване $\sim 522K$ до $\sim 77K$ – температурата на течния азот, еквивалентна скорост на охлаждане около 2222K/сек), позволяващи постигане на голямо структурно многообразие на ПКЛ в изотропно състояние (варирани са температури на пресуване през 5K в интервала 483-523K и основни температури на охлаждане 77, 180, 273, 293, 393, 433, 473, 483K).

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

За разлика от закалените обекти, закристилизираните се изтеглят по-трудно или с по-интензивни разрушителни процеси, преувеличаващи, понякога, над ориентационните. Затова изискват по внимателно развитие на едноосната деформация. На практика това се реализира постепенно, на по-малки стъпки. Ефективността се оценява посредством механичното поведение и характеристики на вход и изход на всяка деформационна процедура. Някои от резултатите са представени в табл. 1. Показано е, че закристилизираните изходни изотропни структури и обекти (тънки фолии от ПКЛ) трябва да бъдат изтегляни степенно и многостадийно, поетапно. Т. е., с повишаването на температурата и перманентно самосъгласуващо оптимизиране на ориентиращите напрежения, посредством различни схеми на натоварване и скорости на изтегляне да се търсят начини за постигане на по-големи степени на изтегляне, свързани с по-високи ориентационни ефекти.

Степените на изтегляне се определят от температурата на ориентационно изтегляне. При изчерпване на ресурса от деформация за дадена изходна структура при дадената температура (достигане условията на механично встъкляване) се повишава температурта на изтегляне за освобождаване на нов ресурс от сегментална подвижност определящ ресурса от едноосна деформация при дадените условия на ново механично встъкляване. И така до

Табл. 1. Препаративна, дифракционна и кристалографска информация за закристализирани проби от поликапролактан.

Обект	Морфология Методика	ΔT , $^{\circ}C$	α_c , %	$(\alpha+\beta):\gamma:\delta$, %	D_{cp}/σ , мкм	CPP, %	CPD, %	$E_{ел}$, МПа	$\sigma_{оп}$, МПа	$T_{изт}$, $^{\circ}C$	λ	d/l	CPP, %	CPD, %	$E_{ел}$, МПа	$\sigma_{оп}$, МПа
ПКЛ – 1																
$^{220}_{200}$ ПКЛ $^{120-160}_{20}$	Изотерм. крист. под налягане в преса 2ч, (3-степ. ориентиране)	20	78,6	92:1:7	37/24	99,97	89,72	480	69	130-190	7,2	5,5	98,79	90,87	2080	199
$^{230}_{200}$ ПКЛ $^{120-160}_{20}$	-,-,-	30	79,1	93:1:6	39/22	98,11	87,31	493	69	-,-,-	7,3	5,5	97,98	88,45	1811	201
$^{220}_{120}$ ПКЛ $^{120,160}_{20}$	Кристализация 30 мин в преса без налягане	100	64,2	69:9:22	36/23	97,88	72,11	471	60	120-180	6,8	5,1	97,88	85,67	1773	208
$^{230}_{120}$ ПКЛ $^{120,160}_{20}$	-,-,-	110	62,6	72:9:19	36/21	96,98	71,08	421	62	-,-,-	6,9	5,2	96,12	86,77	1724	197
$^{220}_{20}$ ПКЛ $^{160}_{20}$	Свободно охлаждане на в-х до 20 $^{\circ}C$	200	53,7	47:21:32	33/39	95,01	63,65	391	67	120-160	6,2	4,7	95,67	82,03	1887	213
$^{230}_{20}$ ПКЛ $^{160}_{20}$	-,-,-	210	55,2	48:23:29	33/38	94,99	61,02	403	73	-,-,-	6,5	4,8	95,54	80,06	1993	231
ПКЛ – 2																
$^{225}_{200}$ ПКЛ $^{120-160}_{20}$	Изотерм. крист. под налягане в преса 2ч, (3-степ. ориентиране)	20	76,8	89:2:9	36/25	99,99	88,76	488	70	130-190	7,1	5,5	97,86	91,89	2149	203
$^{235}_{200}$ ПКЛ $^{120-160}_{20}$	-,-,-	30	76,9	90:1:9	37/24	100,00	87,01	495	71	-,-,-	7,1	5,4	96,79	88,49	1832	208
$^{225}_{120}$ ПКЛ $^{120,160}_{20}$	Кристализация 30 мин в преса без налягане	100	61,0	65:12:23	37/28	98,76	73,21	478	62	120-180	6,7	5,1	96,80	86,78	1799	207
$^{235}_{120}$ ПКЛ $^{120,160}_{20}$	-,-,-	110	61,1	67:13:20	33/29	97,67	72,08	429	62	-,-,-	6,7	5,1	95,09	86,87	1797	201
$^{225}_{20}$ ПКЛ $^{160}_{20}$	Свободно охлаждане на в-х до 20 $^{\circ}C$	200	48,0	45:22:33	32/41	95,22	63,69	395	66	120-160	6,3	4,4	94,57	83,23	1900	216
$^{235}_{20}$ ПКЛ $^{160}_{20}$	-,-,-	210	48,0	46:23:31	33/37	94,56	60,11	407	74	-,-,-	6,4	4,6	94,64	81,15	1921	279

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 кристализирали (втора графа от табл. препарирани) са двустепенно изтеглени, а изотермично кристализирали – 3-4-степенно, по възможност, за сравнение;
- 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) $_{\alpha}$ ~ 20.00 $^{\circ}2\theta$ и от (002) $_{\alpha}$ / (202) $_{\alpha}$ ~ 24.00 $^{\circ}2\theta$).

пълното изчерпване на деформационния ресурс на структурата. На всеки етап от всяка степен на изтегляне ориентиращите напрежения се определят самосъгласуващо се при различни схеми на принудено или гравитационно натоварване на обектите, като по-такъв начин се снижава до минимум вероятността за развиване на разрушителни процеси в обема на ориентацията се полимер. Етапите на изтегляне са, обикновено 2 или 3. Това е смяната на натоварването, както степените на изтегляне се определят от смяната на температурата на подобна термомеханична модификация на изотропните влакно, филмо, лентово и фолийнообразуващи полимери. В рамките на една степен (респ., температура) може да има, по принцип, 2-3 и повече, но минимум поне 2 етапа, заради необходимостта да може да се види кога новото повишаване на натоварването за дадена температура не води до по-нататъшно увеличаване на комбинираната еластично-пластична деформация. За която, след структурното ѝ фиксиране, да се апробира нова по-висока подходяща ориентационна температура (степен) за апробиране на нови увеличени натоварвания (ориентиращи напрежения, етапи) на изтегляне. Оказа се, за повечето конкретни апробирани изходни изотропни структури (и закалени и закристиализирани), че най-удобна е двустадийната (двуфазна) система на натоварване. Това е двукратното, т.е., двупосочно пропускане на ориентиращите се обекти, съответно натоварване, през устройството за градиентното им нагряване (за да не са подложени постоянно на максималната, ориентационна температура). Рядко се оказва удачно четирикратно или още повече шестстадийно изтегляне на всеки етап. От проведените експерименти и представени в табл. 1 резултати става ясно, че с подобни прийоми може да се постигне различно подобряване на деформационно-якостното поведение на ориентираните структури и обекти. В зависимост от крайните конкретни цели могат да бъдат експериментирани различни схеми на изтегляне, съчетавайки различни изходни изотропни структури с начините и условията на изтеглянето им.

Заклучение

Изотермична кристализация при температури близки до температурите на топене (200-215⁰C) позволи получаване на структури с голямо съвършенство и високи степени на кристалност около 70-80 %. При оптимално водене на степенното многостадийно високотемпературно ориентационно изтегляне с градиентно нагряване на обектите се оказва възможно постигането на около 6,2 – 7,2 степени на изтегляне с максимални еластични модули до около 2,15 ГПа и якост на опън до около 280 МПа. По-слабо закристиализирани структури позволяват постигане на степени на изтегляне около 5,9 – 6,1 и еластични модули и якости около 1,92 ГПа и 230 МПа, съответно. За разлика от ориентационното изтегляне на аморфизирани структури и обекти на ПКЛ, при закристиализираните с различна степен на кристалност тунки фолии многостепенното високотемпературно изтегляне показва висока ефективност и, по всяка вероятност, крие още големи резерви за сметка на степенното сегментално разплитане на кристалната фаза.

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 поликапролактан, 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 поликапролактан с градиентно нагряване 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., DOI: 10.1080/00222348708223946.

10. Murthy S. S. N., 1990, The role of molecular shape in the glass transition process, Journal of Molecular Liquids, 47, 1-3, 1-24.

11. Murthy N. S., Z.-G Wang, M. K Akkapeddi, B. S Hsiao, 2002, Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, blends and copolymers using simultaneous small and wide-angle X-ray measurements, Polymer, 43, 18, 4905-4913.

12. Murthy N. S., R. G. Bray, S. T. Correale, R. A. F. Moore, 1995, Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties, Polymer, 36, 20, 3863-3873.

13. Murthy N. S., H. Minor, 1990, General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers, Polymer, 31, 6, 996-1002.

14. Murthy N. S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S., 1993, Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, Macromolecules, 26, 1712-1721.

15. Uzova S., A. Popov, V. Velev, T. Angelov, S. Mihaleva, Ch. Uzov, 2013, Polycaprolactam crystal structure. II. Crystal phase perfection, Bulgarian Chemical Communications, 45, 4, 575-583.