

ВЪРХУ ЕФЕКТИВНОТО КОМПЛЕКСНО ИЗПОЛЗВАНЕ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧНА ИНФОРМАЦИЯ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННО ИЗТЕГЛЯНЕ НА ПОЛИКАПРОЛАКТАМ. II. ОРИЕНТИРАНО СЪСТОЯНИЕ

Тони Ангелов, Андон Попов*, Йордан Денев*, Никола Тодоров*, Валентин Велев**

„Лукойл Нефтохим Бургас” АД, 8014 Бургас, България

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

*** Университет „Еп. К. Преславски” – Шумен, 9712 Шумен, България*

ON THE EFFECTIVE COMPLEX USE OF STRUCTURAL-MECHANICAL INFORMATION IN ORIENTATIONAL DOWNLOAD OF POLY(ϵ -CAPROLACTAM). II. ORIENTED STATE

Toni Angelov, Andon Popov*, Yordan Denev*, Nikola Todorov*, Valentin Velev**

Lukoil Neftochim Burgas AD, 8014 Burgas, Bulgaria

** University "Prof. Dr. As. Zlatarov" - Burgas, 8010 Burgas, Bulgaria*

*** University "Ep. K. Preslavski" - Shumen, 9712 Shumen, Bulgaria*

apopov@btu.bg

Abstract:

The possibility of borrowing some approaches and techniques for effective full complex use of structural-mechanical information in the preparation of initial isotropic structures for orientational download of poly(ϵ -caprolactam) and in the technological control for its successful implementation at different degrees of orientation is discussed. The ways to obtain appropriate and sufficient structural information in the isotropic and oriented state have been shown to be similar and fully compatible.

Key words: *poly(ϵ -caprolactam), thin foils, orientation drawing, structure, mechanical properties.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Оптимизирането на ориентационното изтегляне (ОИ) на поликапролактама (ПКЛ) зависи, основно, от максимално възможното съответствие на подходящи изходни изотропни структури и възможно най-безразрушителните им условия на едноосно изтегляне. Максималното им напасване е възможно чрез детайлен прецизен експеримент и перманентен контрол на подходящи структурно-механични параметри и критерии. Това са, основно, същите и подобни на разгледаните в предидущата работа [1] специфични методични идеи, подходи, прийоми, похвати и експериментални данни, допълнително ефективно интерпретирани и съвместно, всестранно взаимно обосновано, комплексно интерпретирани. Т. е., нещата се свеждат до ориентиране към подходящ метод и начин за получаване на достъпна и бърза, богата и универсално приложима информация. Ако тя се използва ефективно, пълноценно, резултатността ѝ се мултиплицира силно. Може да позволи и много гъвкав оперативен технологичен контрол, дори напълно автоматизиран, с изодромни обратни връзки и т. н.. Най-малкото, осигурява достъпно удобно изучаване и решаване на важни научни и практически приложения, технологични проблеми, елегантно и еднозначно по възможно бърз и лесен начин. Подобни перманентни изследвания и контрол позволяват, именно, подходящото сравнение и оптимизация на ОИ на ПКЛ. Повишаване ефективността на температурно-времевите условия на безразрушително едноосно натоварване и деформация на изследваните обекти. Прилагането на научно-обосновано поточно високотемпературно сканиране с градиентно нагряване [2-4] на полимера и с незабавно моментно фиксиране на постигнатите ориентации и т. н.. Само подобни детайлни, прецизни и еднозначни изследвания могат да позволят успешния анализ и оценка на контролираните процеси, елементи и характеристики за оптимизация на ОИ. Затова предлагаме за разглеждане достъпни, удобни и

ефективни начини за това. За изследване структурата и преустройството ѝ във всеки момент, посредством предлаганото ефективно комплексно усвояване, основно, на първичната праховодифрактометрична рентгенова информация.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Използвани са ПКЛ-1 (относителен вискозитет $\eta_{\text{отн. (в 1 \% \text{-ен р-р на H}_2\text{SO}_4) = 2.31$, съдържание на нискомолекулни съединения н.м.с.мас. % = 1.0, влагосъдържание $W_{\text{мас. \%}} = 0.12$) и ПКЛ-2 (относителен вискозитет $\eta_{\text{отн. (в 1 \% \text{-ен р-р на H}_2\text{SO}_4) = 2.64$, съдържание на нискомолекулни съединения н.м.с.мас. % = 0.1, влагосъдържание $W_{\text{мас. \%}} = 0.01$). Подготвяни са тънки фолии с дебелина около $80 (\pm 10)$ мкм, с цел лесно и бързо темперирание при избраните температури и достатъчно бърз преход между тях. Скоростта на температурно сканиране е $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, а времето на темперирание при температурата на рентгено-дифракционно сканиране е 10 мин. Следва 15-минутно дифрактометриране в ъгловия интервал $15 \div 30^\circ 2\theta$. Провеждани са от 1 до 4 циклични нагрявания и охлаждания в зависимост от полимера, изходната структура, изследвания полиморфен преход, температурата на измерване и големината на температурния интервал на измерване и при дифракционните и при спектроскопските, термични и механични изследвания.

Високотемпературните рентгеноструктурни изследвания са провеждани и на URD-6 (“Siemens”, Germany) и на ДРОН-3 („Буревестник”, Санкт – Петербург, Россия (Sankt Petersburg, Russia)) с високотемпературна вакуумна камера УВД-2000 с Мо-нагреватели („Буревестник”, Россия) в интервала $20\text{-}200^\circ\text{C}$. Използвано е $\text{Cu}_{\text{K}\alpha_{\text{av}}} = 1,5418 \text{ \AA}$, филтрирано с Ni β -филтър. От изследваните системи са получавани прахови дифрактограми в режими на „дифрактометричен запис” ($V_{\text{scan}} = 1^\circ 2\theta/\text{min}$) и „по точки” ($0,05^\circ 2\theta; 5 \text{ sec}$) в широки интервали на сканиране ($4 \div 60^\circ 2\theta$) и нагряване ($20 \div 200^\circ\text{C}$). Основните схеми на нагряване и охлаждане със скорост $V = 5^\circ/\text{min}$ (при не по-малко от 5 мин темперирание в стационарен режим между рентгеновото сканиране) включват в някои от експериментите по повече от един цикъл (в някои специфични случаи в намалящ температурен интервал), до изчерпване на наблюдаваните при температурната модификация форми.

Светлинно-микроскопските изследвания на обектите върху обектното стъкло, са провеждани на поляризационен микроскоп Amplival с нагревен плот, (“Karl Zeiss”, Jena, Germany) при стайна и повишени температури. Препаратите са наблюдавани при циклично нагряване и охлаждане по различни схеми в интервала $20 - 170^\circ\text{C}$. Основните схеми на нагряване и охлаждане са реализирани със скорост $V = 5^\circ/\text{min}$.

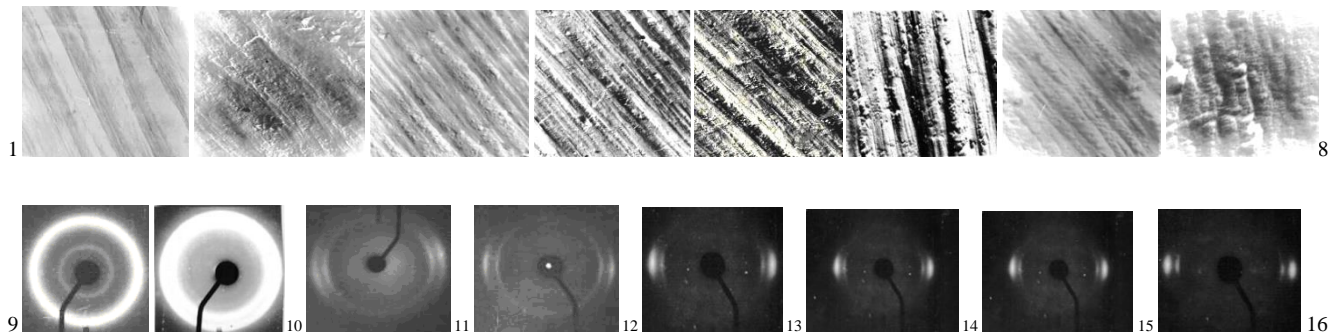
Електронно-микроскопските наблюдения изследвания са провеждани на TEM 10B (“Orton”, Germany) и SEM BS-340 (“Tesla”, Czech Republic) с помощта на свежи свободни повърхностни или фрактографски двустъпални Pt-C и Si-C реплики. За деформационно-якостните изследвания е използван универсален модул динамометър INSTRON-4203 (Англия) при скорост на изтегляне $20 \div 50 \text{ mm}/\text{min}$. За термични и спектроскопски изследвания е дадена информация директно в текста. Използвани са DSC STA 449 F3 NETSCHZ и FT IR TENZOR – 27, Germany. В ориентирано до различна степен, пределно или оптимално безразрушително ориентирано състояние изследваните експериментални обекти във вид на тънки 50 мкм фолии от ПКЛ са също достатъчно удобни за структурни и механични изследвания както и изотропните. В този смисъл, дискутираните идеи и подходи в предидущата работа [1] важат с пълна сила. Също и цялото експериментално методично обезпечение. Включващо регресионната статистическа декомпозиция, напр. с Microcal Origin 6.0, на праховите рентгенограми и, евентуално др. грами, позволяваща разпознаването, индексването и по-нататъшната ефективна комплексна обработка на информацията [6-11]. Разбира се, тук могат да се изброят и редица други специфични идеи и методики, но ще си позволим на първо място да отбележим значението на

подходите, начини и схеми на водене на ОИ на ПКЛ, осигуряващи основните степени на ефективност, оптималност, безразрушителност, самосъгласуваност на термомеханичните натоварвания.

Самото ОИ се провежда на устройства описани в работи [4,5], позволяващи реализиране на идеята за минимален престой на обектите под натоварване при повишена температура [2,3]. Осъществява се поточково микролокално градиентно нагряване на обектите при многократното им двупосочно пропускане през нагревния елемент, при необходимост с промяна на ориентиращите напрежения. Пълното изчерпване на деформационния, респ., ориентационния ресурс се постига чрез постепенно, степенно повишаване на ориентационната температура. Градиентните нагреватели могат да включват и специални последователни охлаждащи участъци (тип „сандвич“) за по-ефективно фиксиране на постигнатите моментни ориентации. Така модифицираното ОИ на ПКЛ може да бъде наречено високотемпературно едноосно степенно ориентационно поетапно изтегляне с градиентно микролокално поточково нагряване на обектите и незабавно фиксиране на постигнатите моментни максимални ориентации. Или съкратено – СОИГНО. Като дава възможност за степенно повишаване на температурата и за всяка, поетапно на натоварването.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

На фиг. 1, 2 и в таб. 1 са представени илюстративни резултати, демонстриращи структурно-механичните изследвания, изясняващи структурното преустройство, съпровождащо ОИ на ПКЛ.



Фиг. 1. Електронни микрофотографии 1-8 ($\lambda \sim 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 6.5, 6.5$, съответно) и фото-рентгенограми 9-16 ($\lambda \sim 1^{\circ}, 1^{\circ}, 4.0^{\circ}, 4.5^{\circ}, 5.0^{\circ}, 5.5^{\circ}, 6.0^{\circ}, 6.5^{\circ}$, съответно) на ориентирани фолии от ПКЛ2в. Електронно-микроскопско увеличение 1 – 3 $\times 8000$; 4 – 5 $\times 10000$; 6 – $\times 20000$; 7 – 40000; 8 – $\times 80000$, съответно.

Таб.1. Съдържаща илюстративна технологична и структурна информация показва, че обекти от ПКЛ, кристализирали при коренно различни степени на преохлаждане (кол.1-3) и формирали силно различаващи се общи степени на кристалност и полиморфен с-тав (к.4,5), реализират и различаващи се термо и термомеханично-инициирани полиморфни преходи (к.6,7). Тези разлики са обусловени от сегменталния състав и строеж на аморфните области (к.8), структурирани при условията на формиране на кристалната фаза (Таб.1,к.11-14 [1,12-17]). Свързани са и с плътността на сегментална опаковка, съвършенството на кристалната фаза и общата физична (пикнометрична) плътност на полимера (к.10-12). И се отразяват, основно, на ориентацията на самите сегменти в процеса на ОИ. Втората половина на таб.1(к.13-24), представляваща механични, предимно деформационно-якостни параметри, характеристики и понятия, заедно със структурната първа половина и с информацията в таб.1 от изотропната [1] първа част на работата, показват възможността технологично да се оптимизира акцента върху

Science & Technologies

възможни желани полиморфни преходи. И върху тяхната завършеност и перфектност. И, което е по-важното. Изключително лесно това може да бъде извършено с помощта на ефективно използваната ПРД. Спектроскопското участие по необходимост и за повишаване интелигентността на решенията само потвърж-

Таб.1.Технологична, механична, кристалографска, полиморфна и др. структурна и физична информация за тънки 10-20 ÷ 50-80мкм фолии от поликапролактам

| Обект | T _{кр} , °C | Преохлаждане, S _c , °C | α, % | Пс-тав, % α:β:γ:δ | ТИПП δ-γ-β-α, % | ТМИПП δ-γ-β-α, % | Сегментален състав, % | Ориентация ΔI _{960cm⁻¹} , % | ⁴ d ₂₀ , г/см ³ | ICP | CPI | Граница на протичане* | Деформируемост* | ε _{опт} % | λ _{пр} | λ _{оп} | Ориентируемост | Разрушаемост % | Обогатяемост | Ефективност % | Оптималност % | Еел. МПа | Соп. МПа |
|-------|----------------------|-----------------------------------|------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------------|---|--|-------|-------|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------|---------------|---------------|----------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| ПКЛ1а | 200 | 40 | 71 | 91:2:4:3 | 94:2:2:2 | 95:2:1:2 | 50/19/22/9 | 10 | 1,134 | 0,929 | 0,896 | 2,3 | 1 | 355 | 6,0 | 5,7 | Добра* | 9,1 | Слаба | 88,1 | 78,2 | 882,4 | 561,0 |
| ПКЛ1б | 20° | - | 70 | 90:3:3:4 | 93:3:3:1 | 95:3:1:1 | 51-21-21-7 | 11 | 1,132 | 0,885 | 0,894 | 2,5 | 4 | 362 | 6,1 | 5,9 | Мн.добра | 9,0 | Средна | 88,8 | 78,6 | 886,6 | 582,8 |
| ПКЛ1в | 20 | 220 | 52 | 78:7:9:6 | 92:4:2:2 | 97:2:1:0 | 54/20/18/8 | 14 | 1,130 | 0,841 | 0,651 | 2,2 | 6 | 369 | 6,3 | 6,2 | Мах | 8,9 | Добра | 89,9 | 81,1 | 911,8 | 617,2 |
| ПКЛ1г | 0 | 240 | 29 | 21:9:29:41 | 91:4:3:2 | 96:2:1:1 | 44/22/27/7 | 12 | 1,128 | 0,684 | 0,399 | 2,1 | 5 | 327 | 5,7 | 5,5 | Мн.добра | 9,8 | Добра | 87,0 | 77,0 | 870,0 | 635,6 |
| ПКЛ1д | -93 | 333 | 3 | 4:3:39:54 | 90:4:4:2 | 94:3:2:1 | 18-38-38-6 | 10 | 1,127 | 0,559 | 0,272 | 2,0 | 4 | 311 | 5,4 | 5,3 | Добра | 10,2 | Средна | 86,2 | 86,2 | 962,0 | 589,2 |
| ПКЛ1е | -196 | 436 | 2 | 4:3:37:56 | 90:5:4:1 | 95:3:1:1 | 19/38/37/6 | 9 | 1,126 | 0,512 | 0,220 | 1,9 | 3 | 294 | 5,4 | 5,4 | Добра | 10,6 | Средна | 85,7 | 76,9 | 869,1 | 593,3 |
| ПКЛ2а | 200 | 40 | 68 | 84:4:7:5 | 95:2:1:2 | 96:1:1:2 | 49/21/20/10 | 10 | 1,134 | 0,987 | 0,890 | 2,2 | 2 | 375 | 5,8 | 5,6 | Добра* | 9,4 | Слаба | 87,9 | 78,8 | 888,2 | 572,3 |
| ПКЛ2б | 20° | - | 70 | 82:5:7:6 | 93:4:2:1 | 96:1:2:1 | 49-20-22-9 | 12 | 1,135 | 0,882 | 0,879 | 2,3 | 5 | 367 | 6,0 | 5,8 | Мн.добра | 8,3 | Средна | 88,9 | 78,9 | 989,1 | 623,5 |
| ПКЛ2в | 20 | 220 | 50 | 73:6:11:10 | 93:4:2:1 | 98:0:1:1 | 55/16/17/12 | 15 | 1,133 | 0,823 | 0,641 | 2,4 | 6 | 372 | 6,1 | 6,0 | Мах | 3,7min | Добра | 90,7 | 91,2 | 998,7 | 659,2 |
| ПКЛ2г | 0 | 240 | 28 | 17:9:18:56 | 92:4:2:2 | 95:1:1:3 | 44/24/23/9 | 11 | 1,130 | 0,617 | 0,411 | 2,3 | 5 | 291 | 5,6 | 5,5 | Мн.добра | 7,9 | Добра | 87,6 | 76,6 | 766,5 | 650,3 |
| ПКЛ2д | -93 | 333 | 1 | 3:3:32:60 | 91:4:3:2 | 94:1:3:2 | 18/38/38/6 | 9 | 1,127 | 0,574 | 0,476 | 2,1 | 4 | 286 | 5,4 | 5,4 | Добра | 88,9 | Средна | 86,0 | 75,2 | 752,2 | 601,1 |
| ПКЛ2е | -196 | 436 | 1 | 3:2:34:59 | 90:5:4:1 | 94:1:3:2 | 17/38/38/7 | 10 | 1,127 | 0,549 | 0,219 | 2,0 | 4 | 271 | 5,2 | 5,4 | Добра | 8,7 | Средна | 86,1 | 75,0 | 750,1 | 594,1 |

Забележки и легенда:

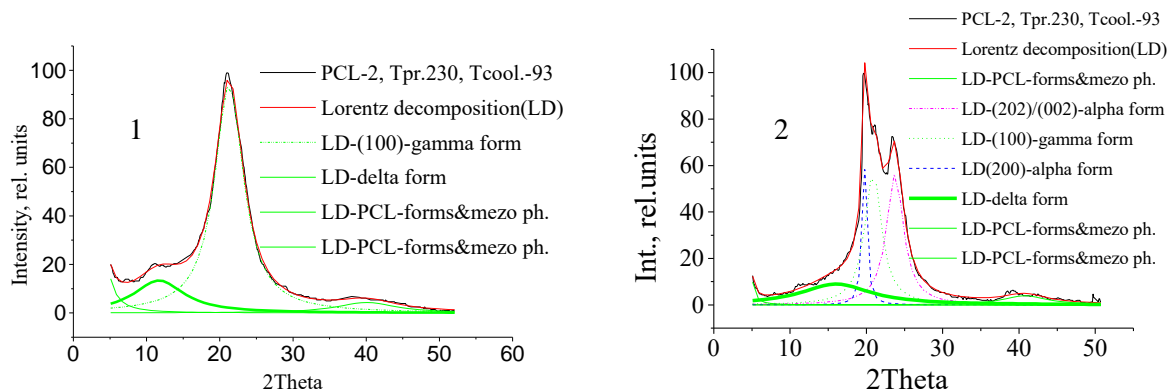
- Обекти – В кол.1 са представени неекстрахирани ПКЛ1а-е и екстрахирани ПКЛ2а-е от нискомолекулни в-ва, изотермично крист.(а),неизотерм.крист.в преса(б), неизотерм.крист. на в-х(в) и закалявани(г-е).
- Температура на кристализация – T_{кр}, °C (T_{кристализация} = T_{охлаждане} при охлаждане от стопилка след пресуване).
- Степен на преохлаждане – S_c, °C (T_{пресуване} – T_{охлаждане}).
- Обща степен на кристалност – α, %.
- Полиморфен състав – Пс-тав , %.
- Термично иницирани полиморфни преходи (ТИПП), нагряване на преохладена стопилка от 20 до 230°C и обратно (δ↔γ↔β↔α), и изотермично кристализирала алфа форма – също (α↔β↔γ↔δ).
- Термо-механично иницирани полиморфни преходи (ТМИПП) δ↔γ↔β↔α α↔β↔γ↔δ.
- Сегментален изотропен състав на междукристалитните аморфни области, от 1-во до 4-то място между наклонените скоби са: 1 - %-ен състав на нормалните малки регулярни гънки на ММВС на ламелната повърхност тип „електроцит“; 2 - %-ен състав на големите нерегулярни гънки (примки на ММВС с различна дължина, връщащи се в същата ламела); 3 - %-ен състав на проходни между ламелите ММВС с различна дължина; 4 - %-ен състав на двойни-тройни между съседни ламели гънки (дълги изправени сегментални участъци от макромолекулите).
- Ориентация – ΔI_{960cm⁻¹}, % , Интензитетно %-но изменение на 960cm⁻¹ микровълновата ивица на ПКЛ в ориентирано състояние при увеличаване степента на ОИ с 1 при равни други условия.
- Физична плътност – ⁴d₂₀, г/см³.
- Сегментална плътност на опаковка ICP (Index of Chain Packing)[6], физичен смисъл на реално разстояние между кристалографските плоскости в която лежат нагънатите сегменти, ъглови девиации.
- Съвършенство на кристалната фаза CPI (Crystall Perfection Index) [6], физич. смисъл на реално разстояние между кристалографските плоскости в която лежат нагънатите сегменти, ъглови девиации.
- Граница на протичане на полимерния материал на деформационно-якостната крива (шийкообразуване) – σ_n, МРа (в случая като степен на изтегляне).
- Деформируемост – съчетание на ниски модули с голямо относително удължение, незначителна пластична деформация и слабо разрушение водят до високи степени на изтегляне и ориентация.
- Относителна деформация на опън (относително удължение) (вид деформируемост).
- Пределна степен на едноосно ОИ - λ_{пр}, кратност, в пъти.
- Оптимална степен на едноосно ОИ - λ_{опт}, кратност, в пъти.
- Ориентируемост - (1/d)/λ - 1/d (механични към микроскопски данни) . 100, %
- Разрушаемост – изотропната якост по изтеглянето върху ориентираната якост по степента на изтегляне . 100, % Разрушимост – намалението на двойно-тройните складки при различните степени на изтегляне и на единица изтегляне
- Обогатяемост – якост, модули, обратнопропорционална на разрушимост, якост на опън
- Ефективност – Ефективност (на процеса ОИ) – непределно изтегляне, или пределно – максимални модули, - [(1/d)/λ].100, %,
- Оптималност – Оптималност (на процеса ОИ) – непределно изтегляне – максимална якост при максимални модули, максимално произведение на модул по якост/произведение на максимални модул и якост . 100, %.

23. Еластичен модул в ориентирано състояние – $E_{ед}$, МПа.
24. Якост на опън в ориентирано състояние – $\sigma_{оп}$, МПа.

дава втория елемент на тезата за „ефективно комплексно” усвояване на научната информация [12-17]. При това, както коментирахме, микроскопските илюстрации са въвеждащи в проблема и заключителни онагледяващи. А, механичните изследвания – незаобиколим реален критерий за оценка резултатите при релацията структура – свойства на материалите.

ОИ на ПКЛ е едноосна деформация при която макромолекулните верижни сегменти (ММВС) се ориентират съсно с изтеглянето, което заздравява полимера приблизително пропорционално на деформацията. Неизбежно съпътстващите алтернативни процеси са на сегментални разрушения, освобождаващи допълнителни ресурси деформация. Преобладаването на ориентационните процеси пред разрушителните са основна цел пред оптимизацията на ОИ. Това става чрез подобряване деформационните качества на изходните изотропни структури на ПКЛ, подходящия подбор на съответстващите им технологични условия на безразрушително ориентационно изтегляне и постигане на по-високи пределни безразрушителни деформации.

Основните компоненти на оптимизацията на съответстващите технологични условия за безразрушителното ОИ на оптимизираните вече изходни структури на ПКЛ са постепенност на въздействието, посредством степенност и поетапност на процесите за самосъгласуваща релаксация на деформацията и микролокалните напрежения. Самосъгласуващо температурно-времените зависимости гравитационно натоварване за намиране на оптималните ориентиращи напрежения и избягване на принудените рискови разрушителни претоварвания. Поточково микролокално градиентно нагряване за минимален престой на обектите под натоварване при повишена температура и незабавно фиксиране на моментната ориентация с релаксация на необходимите напрежения. Известна практика е отгряването, предимно след изтегляне, за тотално стабилизиране на релаксационните процеси. По този начин, при опит за максимална възможна детайлизация на технологичната схема на СОИГНО, могат да се получат голям брой възможности за структурно-механични измервания за контрол върху протичащите реорганизационни процеси. Заедно с изходните реперни, всички възможни междинни („оптимизиращи”, които е полезно да се првят при възможно по-голям брой експериментални условия) и окончателните експлоатационни, броят на евентуалните изследвания за апробацията на една планирана схема е сложна комбинаторна задача. Затова е важен подхода за ефективно използване на информацията. И, по възможност, за съвместна комплексна интерпретация на еднотипни или разнотипни данни с различна структурна чувствителност за всестранно потвърждаване на същите резултати.



Фиг. 2. Илюстративен пример за изходни изотропни структури на тънки фолии от ПКЛ за ОИ с преимуществено съдържание на γ -кристалната му форма(2.1) и на α -кристалната му форма(2.2)

Както бе посочено по-горе и установено и в първата, изотропна част, на настоящата работа, ПРД крие неподозирани възможности за структурно охарактеризиране на ПКЛ, полезно за оптимизация на ориентационното му изтегляне. Защото установените чрез нея оптимални за ОИ изходни изотропни структури, просто трябва, по същите параметри и характеристики, и по същия начин, да бъдат контролирани за ориентационно, а не разрушително развитие на едноосната деформация при изтегляне. Съобразно посочените основни принципи на постепенно безрисково степенно термомеханично натоварване, минимален престой под натоварване при повишени температури (високотемпературно микролокално поточково сканиране) и температурно-времево самосъгласувано гравитационно натоварване [2-5]. На малки безопасни стъпки на едноосна деформация. При повишена температура за по-лесно изтегляне. И минимално възможно гравитационно натоварване (самосъгласувано ориентиращо напрежение). Ако е необходимо, дву и триетапно повишаване на натоварването до изчерпване на деформационния ресурс при тази температура (степен на ОИ). Експерименталните обекти (апробираните структури) се подлагат на пълен набор структурно-механични анализи, част от които са представени в таб.1, някои се обсъждат в текста като тенденции или цифри. Стремежът е да се регистрира всяка структурна промяна. Да се анализират обусловилите я причини и влиянието ѝ върху тенденциите за подобряване на деформационно-якостното поведение. За да се насочат технологичните условия към структурни промени подобряващи механичното поведение в експлоатационното ориентирано състояние.

От таблицата се вижда, че изотермично кристализираните, при най-малка степен на преохлаждане, обекти от ПКЛ1а имат най-висока степен на кристалност 71% (кол.4), най-високо съдържание на стабилната α -форма 91% (кол.5) и най-високото и обогатяване 94% при оптимално отгряване (за сметка на сегментално преопаковане и усъвършенстване при термоиницирани полиморфни преходи (ТИПП), кол.6). При термомеханичните преходи, макар и на предела на възможното, също има 1 %-но повишение. Логично е поведението и на следващите структурни параметри в таблицата. Сегментален състав и ориентация, пикнометрична плътност и сегментална опаковка, кристално съвършенство – нарастват до най-високи стойности в сравнение с останалите обекти (кол.8-12). Сегменталният състав, обаче (кол.8), показва не най-голямо количество от важните за ОИ двойни-тройни гънки при ПКЛ1а-в кристализираните, а при ПКЛ2а-в кристализираните обекти. Вероятно пластифициращия ефект на неекстрахираните нискомолекулни вещества при ПКЛ1 способства кристализацията, но и някои релаксационни процеси в най-напрегнатите междукристалитни връзки. Закалените до различна степен структури показват по-малко или повече различно структурно поведение, но не по-подходящо и перспективно за оптимизацията на ОИ. Приблизително такива са тенденциите и по отношение на податливостта на деформация и безразрушително сегментално преопаковане и ориентация кол.13-20 (шийкообразуване по степен на изтегляне; деформируемост по шестобална скала; относително удължение, пределна и оптимална (по якост) степен на изтегляне; ориентируемост, разрушаемост и обогатяемост (по фракционен състав на носещите сегменти-връзки)). В по-голямата част от последните критерии конкуренцията е, основно, между слабо кристализираните и слабо закалени структури. Въпреки по-голямата физична плътност и количество маса в кристалната фаза, с перспектива за разгъване на сегментите при рекристализация, явно силно кристализираните структури трудно се реорганизируют безразрушително в големи мащаби. Но детайлните интерпретации биха били изключително сложни, тъй като максимална ориентируемост и минимална разрушимост показва, все пак, максимално чистият, екстрахиран от н.м.с. ПКЛ2в. Той естествено показва и най- високи модул и якост, и по условие свързаните с това ефективност

и оптималност на ТММ модификацията ОИ на ПКЛ. Но в случая, за нас, е най-важно, че подходът за ефективно комплексно използване на структурно-механичната информация при ОИ на ПКЛ се оказва много успешен.

В заключение може да се обобщи, че съблюдаването на общите безразрушителни принципи за оптимизация на изтеглянето постепенно и безрисково самосъгласуващо термомеханично натоварване с облекчено температурно микролокално поточково сканиране и градиентно нагряване с незабавна фиксация на ориентацията се постига оптимално фракционно обогатяване и естествено достигане на $\lambda_{\text{опт}}$ в близост до $\lambda_{\text{пред}}$. Освен това, че същите подходи и методична обезпеченост на структурно-механичния експеримент както и в първата изотропна част се оказва най-удобна да удовлетвори и лабораторния експеримент и ефективния перманентен технологичен контрол. Кое е много важно за търсене на изотропни обратни връзки в промишленото производство за подобряването на превантивната обезпеченост на непрекъснатия работен процес.

ИЗВОДИ

1. Посредством математична декомпозиция на праховодифрактометрични криви, симултантно разпознаване, индексация и рафинация на елементарните кристални клетки с подходящ кристалографски софтуер е установен пълният полиморфизъм и полиморфни преходи на различно ориентирани структури на поликапролактама. Чрез допълнителна ефективна позиционна, интензитетна и профилна обработка на дифракционните данни и комплексната им интерпретация с термични и спектроскопски подходящи такива, са показани неограничените възможности за оптимизация на ориентационното му изтегляне.
2. Наблюдавана е забележима структурно-специфична зависимост за обекти на поликапролактама, при близки и коренно различните му структури, подчиняващи се на следните основни принципи в структурното си преустройство: постепенно термомеханично въздействие; температурно-времево самосъгласувано гравитационно натоварване; минимално възможно безразрушително ориентиращо напрежение; тясно фракционно обогатяване на носещите сегменти-връзки.
3. Проведените структурно-механични изследвания по оптимизация степенното ориентационно изтегляне на поликапролактама с локално градиентно нагряване и фиксиране постигнатите ориентации, позволиха постигането на $E_{\text{ел}}=998,7$ МПа и $\sigma_{\text{оп}}=659,2$ МПа, което ни се струва достатъчно основание за по-нататъшно търсене на структурни и технологични резерви за това.

Acknowledgements

Part of the present work has been supported by Grant № РД-08-142/08.02.2018 from K. Preslavsky University, Shumen.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелов, Т., Попов А., Денев, Й., Тодоров, Н., Велев, В., Върху ефективното комплексно използване на структурно-механичната информация при ориентационното изтегляне на поликапролактама. I.Изотропно състояние, Research&Technology, XXX Sci. Conf. St. Zag. 2020, In press.
2. Журков С.Н., А.В. Савицкий, Б.Я. Левин, Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 132-135.
3. Савицкий А. В., Высокомол. соединений, Серия Б, 1969 год., том 26, стр. 1226 – 1233.
4. Савицкий А. В., М.П. Носов, 1972, т. 2, с. 3-6.
5. Попов А. Й. Денев и др., Сб. мат. Науч. конф. Ст. Заг., юни'2006, т. III, с. 64-69.

6. Macicek , J., Software complex PDI (89.0) for computation and interpretation of powder X-ray diffractograms. Sofia: Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Applied Mineralogy;1988.
7. Macicek , J., Yordanov, A., BLAF, J. Appl. Cryst., 1992; 25:73.
8. De Wolf, P. M., J. Appl. Cryst., 1968, 1: 108.
9. Smith G. S., Snyder R. L., J. Appl. Cryst., 1979, 12: 60.
10. Visser J. W., J. Appl. Cyst., 2, 89 (1969).
11. Boultif, A., Louer, D., J. Appl. Cryst., 1991, 24: 987.
12. Vasanthan N., Salem D. R., J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, Vol. 39, 536-547 (2001).
13. Murty, N. S., Minor, H., Latif, R. A., J. Macromol. Sci. Phys., B 26 (4), 1987, p. 427-446.
14. Uzova S. et al., *Bulg. Chemical Communications, Volume 45, Number 4 (pp. 575–583) 2013.*
15. Novak I. I., Vettegren V. I., Vysokomol. Soed. (Hochmol. Verbind.6 (1964)) 706.
16. Vettegren V. I. et al., Vysokomol. Soed. **A28**: № 5, 924-928.
17. Егоров Е. А., Жиженков, ВМС, т. (А) XXV (1983), № 4, сс. 693 – 701, (УДК 541.64:539.2).