

УДК 541.64:532.135

## ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ КАНАЛЫ И ВОЛОКНИСТЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 1995 г. В. Е. Древаль\*, Ф. Н. Хайретдинов\*\*, И. А. Литвинов\*,  
М. Л. Кербер\*\*, В. Г. Куличихин\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125190 Москва, Миусская площадь, 9

Поступила в редакцию 15.03.94 г.

Проведено сравнительное исследование течения термотропного ЖК-сополимера *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ, а также чистого ПЭТФ, по цилиндрическим каналам и через волокнистые материалы разной химической природы и с разной морфологией. Найдено, что при течении по каналам сополимер ведет себя как вязкопластичная жидкость с пределом текучести, убывающим с ростом температуры. Течение ЖК-сополимера через волокнистые материалы может быть количественно рассмотрено как течение полимера через пористую среду с капиллярами одинакового размера. Определяющими при этом являются реологические характеристики полимера и такие параметры волокнистого материала, как проницаемость и пористость. В случае тканей эти параметры оказываются зависимыми как от строения ткани, так и от числа и характера укладки ее слоев в образце, через который происходит протекание. С помощью существующих теорий дано количественное описание кривых протекания ЖК-сополимера. Электронно-микроскопические исследования показали проникновение сополимера как между комплексными нитями материала, так и между образующими их филаментами и его фибрillизацию вдоль полимерных волокон.

Существует два вида полимерных матриц для композитов: термореактивные и термопластичные. Оба вида имеют свои достоинства и недостатки. Так, термореактивные связующие обладают низкой вязкостью, что ускоряет процесс пропитки и повышает однородность распределения связующего в межволоконном пространстве. Однако усадочные явления, имеющие место при их отверждении, и вероятность выделения побочных продуктов порождают дефекты в межфазных слоях. Использование в качестве связующих термопластичных полимеров сопряжено с трудностями равномерного распределения высоковязких расплавов в армирующей фазе, необходимостью поддержания высоких температур в процессе пропитки и различиями в коэффициентах теплового расширения компонентов при охлаждении. Последнее обстоятельство может вызывать отслаивание матрицы от армирующей фазы.

И в том, и в другом случаях механическим свойствам матриц не уделяли должного внимания, так как считали, что они необходимы главным образом, лишь для монолитизации армирующей фазы. В этой связи весьма перспективны композиты, содержащие в качестве армирующей основы традиционные высокомодульные и теплостойкие волокнистые арамидные материалы, стеклянные, углеродные волокна, а в качестве связующего – ЖК-термопласти.

Априори известно, что анизотропные нематические расплавы ЖК-полимеров имеют гораздо более низкие величины эффективной вязкости и энергии активации течения по сравнению с промышленными термопластами. Именно поэтому их часто используют для получения изделий сложной геометрической формы. С другой стороны, ЖК-термопласти обладают повышенными механическими характеристиками, особенно в направлении течения при переработке. И, наконец, их эффективные коэффициенты термического расширения на 1 - 2 порядка ниже, чем для обычных термопластов и приближаются к величинам данного коэффициента для армирующих нитей. Все это создает предпосылки для постановки экспериментальных исследований по использованию ЖК-термопластов в качестве полимерных матриц в композиционных материалах.

Ключевым вопросом здесь являются кинетика пропитки и равномерного распределения связующего в композите. Решение этих вопросов связано с детальным анализом течения ЖК-термопластов в модельных каналах и реальных волокнистых материалах, используемых в качестве армирующих фаз.

Некоторые вопросы реологии ЖК-полимеров и формирования анизотропных структур в процессе их переработки были затронуты в работах Н.А. Платэ с сотр. [1, 2]. Однако особенности

Таблица 1. Характеристики волокнистых материалов

Материал	Тип переплетения нитей	Диаметр комплексной нити в ткани*, мкм	Диаметр моноволокна, мкм
I	Нетканый материал	—	28
II	Саржевое	0.30	14
III	Полотняное	0.27 (основа) 0.30 (уток)	9

\* По данным микроскопии.

течения термотропных ЖК-полимеров через волокнистые (морфологически пористые) среды с каналами сложной формы остаются практически не исследованными.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию течения расплавов термотропных ЖК-полимеров и обычных термопластов через цилиндрические каналы и волокнистые материалы различной химической природы, структуры нитей и морфологии пропитываемых слоев. С целью суждения о равномерности пропитки проводили электронно-микроскопические просмотры структуры полученных при пропитке композитов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве ЖК-связующего применяли сополиэфир (СПЭ) *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ, взятых в молярном соотношении 60 : 40. Удельная вязкость 0.5%-ного раствора СПЭ в смеси 60% трифтормукусной кислоты и 40% хлороформа была равна 0.24. По данным оптической микроскопии в поляризованном свете, СПЭ переходил в текучее ЖК-состояние при 220°C. В области температур изотропизации СПЭ претерпевает химические изменения. Поэтому его изучали лишь в ЖК-состоянии (нematicкой фазе). В качестве модельных полимеров использовали поли-бутидиен анионной полимеризации и ПЭТФ с  $M = 6.6 \times 10^3$  и  $4.3 \times 10^4$ . Перед испытанием СПЭ подвергали сушке при 130 - 140°C при атмосферном давлении в течение 3 - 4 ч, а ПЭТФ выдерживали при 150°C в течение 4 ч.

В качестве волокнистых материалов применяли нетканый иглопробивной материал, содержащий хаотически расположенные волокна на основе поли-*n*-фенилентерефталамида – терлон (материал I), ткань с комплексными нитями из полiamидбензимидазола – СВМ (материал II) и стеклоткань с комплексными нитями из алюмоборсилкатного стекла (материал III). Стеклоткань перед опытом прогревали при 390°C в течение 40 мин для удаления замасливателя. Некоторые характеристики волокнистых материалов приведены в табл. 1, а также в табл. 2 (проницаемость  $K$ , пористость  $\epsilon$  и радиус эффективных капилляров  $R$ ).

Течение через цилиндрические каналы изучали на капиллярном микровискозиметре МВ-3 (рис. 1), разработанном в Институте нефтехимического синтеза РАН. Принцип действия прибора основан на измерении объемного расхода расплава полимера 6 при его продавливании через стальной капилляр 7 под действием постоянной нагрузки 4, приложенной к расплаву через рычаг 3 и шток 2. Расход расплава полимера измеряется по погружению штока 2 в камеру 1. Он регистрируется с помощью датчика перемещения 9 и индикатора перемещения 10. В рабочую камеру можно загружать 1 - 5 г испытуемого материала. Она помещается в обогревательную печь 5, которая снабжена терморегулятором, позволяющим поддерживать постоянную температуру до 400°C. Использование разных величин нагрузки 4, изменение плеча рычага 3 и размеров капилляра 7 в сочетании с чувствительным датчиком перемещения 9 и регистратором перемещения 10 позволяет проводить измерения в широких диапазонах напряжений  $\tau$  и скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  (соответственно  $10^3 - 10^5$  Па и  $3 \times 10^{-1} - 3 \times 10^3$  с<sup>-1</sup>). Применили капилляры с радиусом  $r = 0.5 - 1.0$  мм и отношением длины к  $r$  от 10 до 40. Результаты опытов по течению полимеров через каналы обрабатывали с учетом входовых потерь по общепринятой методике [3].

Исследование течения полимеров через волокнистые материалы проводили с помощью видоизмененного микровискозиметра МВ-3. Для этого из вискозиметра удалялся капилляр 7 и, в случае нетканого материала I, его цилиндричес-

Таблица 2. Характеристики волокнистых материалов

Число слоев ткани	$K \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup>	$\epsilon$	$R$ , мкм	$K \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup>	$\epsilon$	$R$ , мкм	$K \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup>	$\epsilon$	$R$ , мкм
	Материал I			Материал II*			Материал III		
1	2.5	0.70	17.0	0.63	0.69	8.5	—	0.61	—
2	2.5	0.70	17.0	0.40	0.69	6.8	—	0.61	—
4	2.5	0.70	17.0	0.3 (0.2)	0.69	6.0 (4.8)	0.09	0.61	3.4

\* Цифры без скобок – укладка с параллельным расположением нитей основы разных слоев ткани. Цифры в скобках – случайное расположение нитей основы разных слоев ткани.

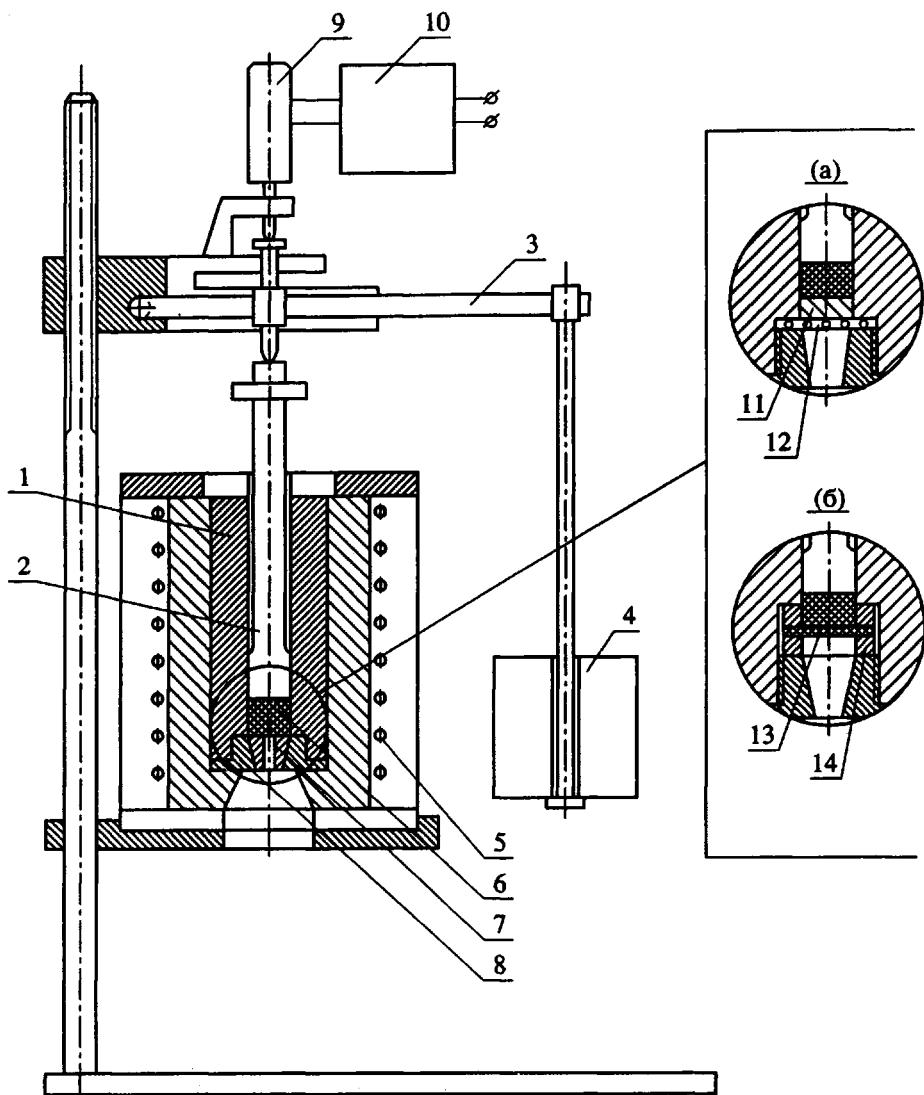


Рис. 1. Схема микровискозиметра МВ-3.

кий образец 11 плотно устанавливали в конце канала и удерживали там снизу с помощью редкой металлической сетки 12, прикрепляемой вместо капилляра (см. позицию (а) на рис. 1). Размеры ячеек сетки были на несколько десятичных порядков больше  $R$  этого материала, и их сопротивления протеканию полимера через материал было пренебрежимо мало.

Во избежании сжатия рыхлого высокопористого образца материала I в процессе течения полимеров его структуру предварительно фиксировали. Для этого его выдерживали в канале вискозиметра в течение 20 мин при той же температуре и максимальном давлении, что и в процессе пропитки. Параметры  $K$ ,  $\varepsilon$  и  $R$  в табл. 2 относятся к материалу, подвергнутому такой обработке.

В случае материалов II и III образец испытуемой ткани 13 зажимали по краям в кольцевую обойму 14 (см. позицию (б) на рис. 1). Опыты

по течению полимеров через волокнистые материалы состояли в измерении объемной скорости протекания расплава полимера через материал при разных задаваемых давлениях. Эксперименты проводили при установившемся режиме течения.

Электронно-микроскопические просмотры срезов и низкотемпературных сколов осуществляли на сканирующем микроскопе "Tesla BS" (Чехословакия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены кривые течения  $\lg \dot{\gamma} - \lg t$  для СПЭ при 240 - 280°C и для ПЭТФ при 280°C. Видно, что зависимость  $\lg \dot{\gamma} - \lg t$  для ПЭТФ описывается прямой с тангенсом угла наклона, равном единице, т.е. этот полимер ведет себя как ньютонаевская жидкость. В случае ЖК-полимера

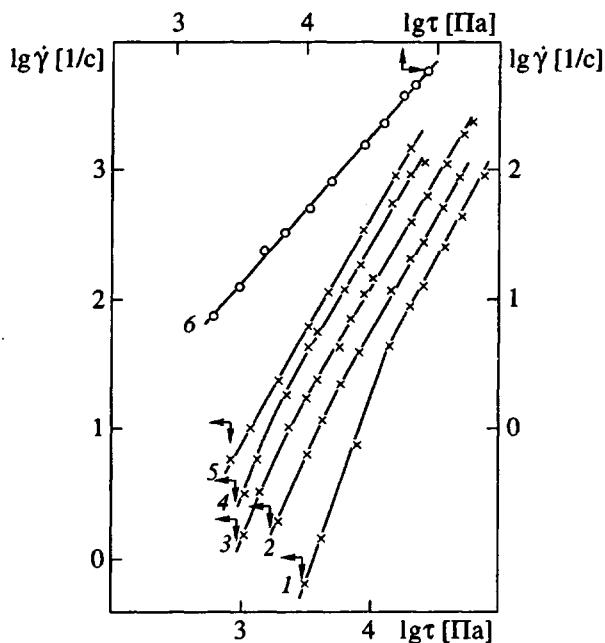


Рис. 2. Кривые течения СПЭ (1 - 5) и ПЭТФ (6) при разных температурах: 1 - 240, 2 - 250, 3 - 260, 4 - 270, 5, 6 - 280°C.

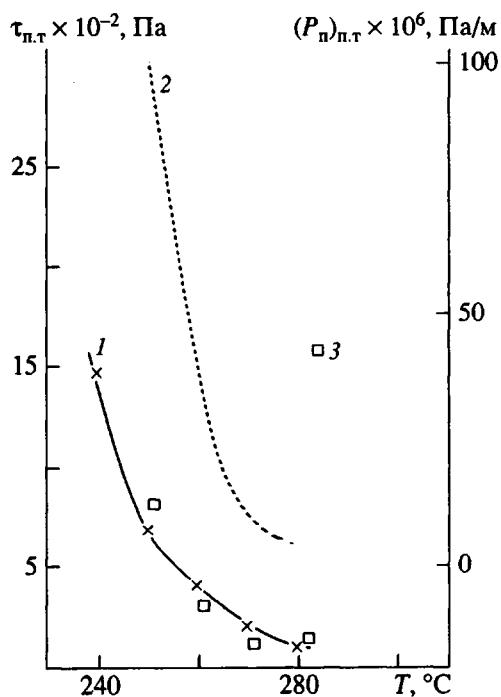


Рис. 3. Зависимость предела текучести  $\tau_{n.t}$  (1) и предельного приведенного давления протекания  $(P_n)_{n.t}$  (2) для СПЭ от температуры. 3 - значения  $\tau_{n.t}$ , рассчитанные из данных по  $(P_n)_{n.t}$ .

наблюдается неニュтоновское течение. Переход к малым  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  приводит к значительному увеличению наклона кривых течения, свидетельствуя о существовании у СПЭ предела текучести  $\tau_{n.t}$ . По-

вышение температуры сдвигает переход к вязко-пластическому поведению в область меньших  $\tau$ . В общем случае охваченный диапазон  $\tau$  был недостаточен для точного определения  $\tau_{n.t}$ . Поэтому значения  $\tau_{n.t}$  находили путем экстраполяции данных из кривых течения на  $\dot{\gamma} = 0$  с помощью уравнения Кессона  $\tau^{0.5} = \tau_{n.t}^{0.5} + \alpha\dot{\gamma}^{0.5}$  [4], где  $\alpha$  – коэффициент.

Предел текучести СПЭ (рис. 3) резко понижается с увеличением температуры. В области температур, близких к температуре перехода в ЖК-состояние, СПЭ имеет значение  $\tau_{n.t}$ , лежащие в интервале 1300 - 1500 Па. При более высоких температурах, приближающихся к температуре изотропизации,  $\tau_{n.t}$  составляют несколько десятков Паскалей.

Во всех исследованных случаях вязкость СПЭ значительно понижалась с повышением температуры, причем в отличие от ПЭТФ наблюдается резко выраженная нелинейная зависимость логарифма вязкости  $\eta$  от обратной температуры. По этим данным были рассчитаны эффективные энергии активации вязкого течения  $E = R d(\ln \eta)/d(1/T)$  ( $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная), зависимость которой от температуры при разных напряжениях сдвига приведена на рис. 4. Видно, что в отличие от ПЭТФ, для которого  $E$  практически не зависит от температуры и  $\tau$  (это известно и для других обычных термопластов),  $E$  сополимера убывает с ростом температуры и напряжения сдвига. Последнее означает, что увеличение  $\tau$  ослабляет зависимость вязкости СПЭ от температуры. В целом данные рис. 4, как и результаты рис. 3, свидетельствуют о понижении прочности структуры СПЭ с повышением температуры и  $\tau$ .

Независимость  $E$  от напряжения сдвига означает независимость от  $\tau$  и температурного коэффициента вязкости  $a_T = \eta/\eta_{T_0}$ , где, по определению  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ , а  $\eta_{T_0} = \tau/\dot{\gamma}_{T_0}$  ( $\dot{\gamma}_{T_0}$  – вязкость и скорость сдвига при температуре сравнения  $T_0$ ). В этом случае кривые  $\lg \dot{\gamma}$ - $\lg \tau$ , отвечающие разным температурам, в соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции [5] могут быть совмещены при их сдвиге вдоль оси  $\lg \dot{\gamma}$ . Однако, так как в случае СПЭ  $E = f(\tau)$ , то и  $a_T = f(\tau)$ , что подтверждается данными на рис. 4 (температура сравнения 280°C). По сути это означает не применимость к СПЭ принципа температурно-временной суперпозиции в его обычной форме. Однако, как будет показано ниже, зависимость параметра  $a_T$  от  $\tau$  может быть использована для обобщения температурой зависимости протекания СПЭ через волокнистые материалы.

При исследовании течения через капилляры разной длины было найдено, что потери давления на входе в капилляр в случае СПЭ пренебрежимо

малы по сравнению с общим приложенным давлением. Было также установлено отсутствие разбухания экструдатов СПЭ по выходе их из капилляра. В свете существующих представлений [5] все эти данные свидетельствуют о низкой эластичности исследуемого СПЭ, обусловленной развернутой формой его жестких макромолекул.

При изучении течения СПЭ и ПЭТФ через волокнистые материалы исходили из распространенной модели фильтрации, согласно которой течение жидкости через пористую среду может быть моделировано ее течением через совокупность эквивалентных капилляров с длиной, равной толщине образца пористой среды [6 - 8]. При этом в первом приближении полагали, что эквивалентные капилляры имеют одинаковый средний радиус  $R$ . В соответствии с этим подходим определяли и использовали такие характеристики волокнистых материалов, как пористость  $\varepsilon = 1 - m/\rho V$  ( $m$  – масса образца материала,  $V$  – его объем,  $\rho$  – плотность волокон), а также проницаемость  $K$  [6 - 8].

Величину  $K$  находили, пропуская через исследуемые пористые материалы олигомерный полибутадиен. По данным капиллярной вискозиметрии, было найдено, что этот полимер ведет себя в широких диапазонах  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  как неэластическая, ньютоновская жидкость. Расчет  $K$  проводили исходя из закона фильтрации Дарси [6 - 8]

$$Q = KpS/\eta L, \quad (1)$$

где  $Q$  – объемный расход жидкости, текущий через пористый образец с поперечным сечением  $S$  и толщиной  $L$ ;  $p$  – приложенное к жидкости давление;  $\eta$  – ее вязкость. Эквивалентный радиус находили как  $R = 2\sqrt{K/\varepsilon}$  [9]. При этом исходили из закона Пуазейля применительно к течению в эквивалентных капиллярах, используя формулу (1) и соотношение между средней скоростью протекания  $v = Q/S$  и средней скоростью течения в этих капиллярах  $v_k$  в виде  $v = v_k \varepsilon$ .

Как следует из табл. 2, изученные материалы имеют близкие значения  $\varepsilon$  и значительно отличаются по величинам  $K$  и  $R$ . Примечательно, что величины  $K$  и  $R$  материала с беспорядочной укладкой волокон в слоях образца не зависят от его толщины и имеют большие значения, чем в случае двух других материалов. Напротив, увеличение слоев ткани в образцах из материалов II и III приводит к значительному снижению  $K$  и  $R$ . При этом переход от расположения слоев, при котором нити основы одного слоя параллельны нитям основы другого слоя, к такому расположению слоев, когда эти нити ориентированы случайным образом, также снижает  $K$  и  $R$ .

Результаты по течению СПЭ и ПЭТФ через волокнистые материалы представляли в виде зависимости средней скорости протекания  $v$  от приведенного давления  $p_n = p/L$ . На рис. 5 даны кри-

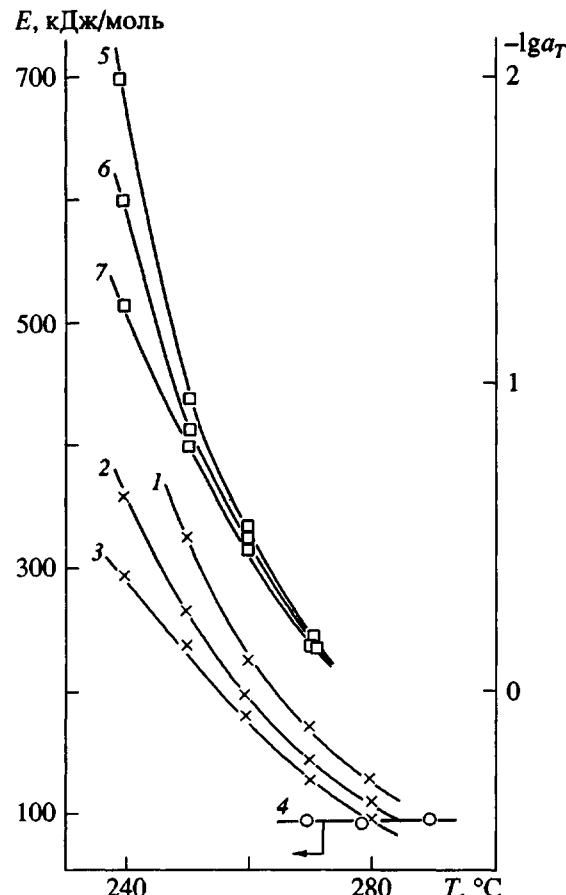


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации (1 - 4) и температурного коэффициента приведения вязкости (5 - 7) для СПЭ от температуры. Значения напряжения сдвига  $\lg \tau = 3.4 (1, 5); 3.8 (2, 6)$  и  $4.2$  Па (3, 7); 4 – для ПЭТФ при  $\lg \tau = 3.2 - 5$  Па.

вые протекания  $\lg v - \lg p_n$  для обоих полимеров при их течении через материал I с перепутанными волокнами. Результаты для СПЭ даны при разных (250 - 280°C) температурах.

Видно, что зависимость  $\lg v - \lg p_n$  для ПЭТФ при 280°C линейна и имеет тангенс угла наклона, равный единице, что в соответствии с формулой (1) свидетельствует о ньютоновском характере течения этого полимера через материал I.

В случае СПЭ зависимость  $\lg v - \lg p_n$  в области достаточно больших  $p_n$  и температур также линейна. Однако она более крутая, чем для ПЭТФ, из-за неньютоновского характера течения СПЭ. Переход к низким  $p_n$  вызывает резкое снижение  $\lg v$ , что должно приводить к остановке протекания ЖК-полимера через материал при достаточно низком давлении.

С помощью уравнения Кессона, по аналогии с  $\tau_{n.t}$ , были рассчитаны предельные значения приведенного давления  $(p_n)_{n.t}$ , ниже которых протекание СПЭ через материал не будет происходить.

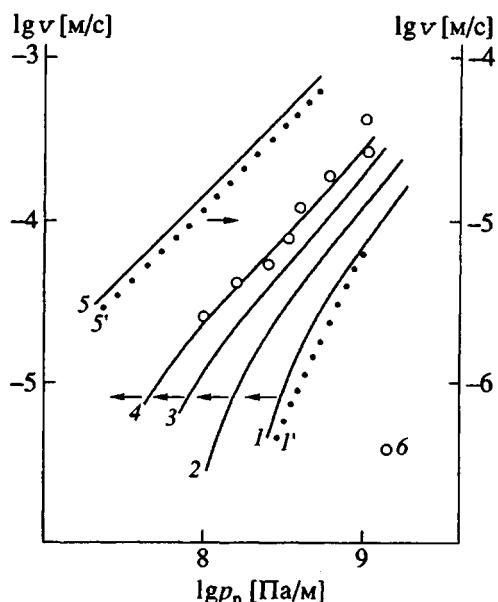


Рис. 5. Зависимость скорости протекания через материал I от приведенного давления для СПЭ при 250 (1), 260 (2), 270 (3), 280°C (4) и ПЭТФ при 280°C (5). Сплошные линии – экспериментальные результаты, точечные линии – расчет по формуле (3); 6 – значения  $\lg v$  при 280°C, полученные смещением на  $\lg a_T$  данных из кривых 1–3.

Видно (рис. 3), что  $(p_n)_{n,T}$  резко уменьшается с ростом температуры. Учитывая, что в соответствии с общими соотношениями для течения жидкостей по цилиндрическим каналам [3] напряжение сдвига на стенке эквивалентного капилляра  $\tau_s = (p_n)_{n,T} R/2$ , где  $R$  – радиус эквивалентного капилляра (табл. 2), были рассчитаны  $(\tau_s)_{n,T}$ , соответствующие  $(p_n)_{n,T}$ . Найденные таким образом величины практически совпадают с  $\tau_{n,T}$ , полученными из данных по течению СПЭ по капиллярам (рис. 3).

Таким образом, резкое понижение  $v$  с уменьшением  $p_n$  – обусловлено, очевидно, приближением напряжений сдвига в материале I к пределу текучести СПЭ. Подобное поведение отмечали ранее для вязкопластичных структурированных нефтьей [7].

Рост температуры, понижая вязкость, повышает скорость протекания СПЭ и смещает кривые  $\lg v - \lg p_n$  в область более высоких  $v$ .

Исходя из общих соображений [3], легко показать, что параметр  $v$  пропорционален средней скорости сдвига в эквивалентных капиллярах. Отсюда следует, что кривые  $\lg v - \lg p_n$ , полученные при разных температурах, должны совмещаться при их сдвиге вдоль оси  $\lg v$  на параметр  $\lg a_T$ , полученный из данных по капиллярной вискозиметрии при условии  $\tau_s = \tau$ . Рис. 5 демонстрирует пример такого совмещения данных для СПЭ, полученных при 250–270°C, с результатами

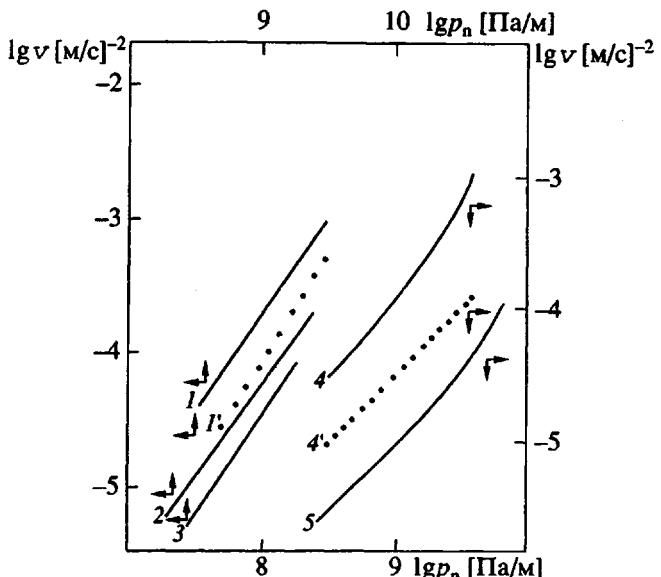


Рис. 6. Зависимость скорости протекания СПЭ (1, 1', 2, 3) и ПЭТФ (4, 4', 5) через материалы II (1, 1', 2, 4, 4', 5) и III (3) от приведенного давления. 1, 1', 4, 4' – протекание через один слой материала; 2, 3, 5 – через четыре слоя. Сплошные линии – экспериментальные кривые, точечные – расчетные кривые.  $T = 270^\circ\text{C}$  (для СПЭ) и  $280^\circ\text{C}$  (для ПЭТФ).

по  $\lg v - \lg p_n$ , полученными при 280°C. Успех такого обобщения позволяет предсказывать зависимость  $\lg v - \lg p_n$  при разных температурах на основе результатов  $v(p_n)$  при одной температуре и кривых течения, полученных при разных температурах. Здесь, правда, уточним, что параметр  $a_T$  на рис. 4 получен из кривых течения при использовании истинной, а не средней скорости сдвига. Однако анализ показывает, что в данном случае это различие несущественно.

Исследование протекания СПЭ и ПЭТФ через тканые материалы проводили при более высоких  $p_n$ , чем в случае материала I. При этом был замечен повышенный разброс данных и некоторое несовпадение зависимостей  $\lg v - \lg p_n$ , полученных при последовательном повышении и понижении приложенного давления. Такой гистерезис возрастил при увеличении числа слоев пропитываемой ткани, а также при повышении температуры опыта в случае материала II из волокна СВМ. Это поведение и вытекающий из него повышенный разброс данных обусловлены, очевидно, изменением структуры ткани в процессе эксперимента, поэтому приводимые на рис. 6 данные являются средними из четырех – пяти опытов.

Анализ полученных результатов показывает, что при равных значениях напряжений сдвига на стенке эквивалентного капилляра результаты по скорости протекания СПЭ и ПЭТФ через материал II сопоставимы с соответствующими данными

при протекании через материал I. Это позволяет использовать концепцию течения через эквивалентные капилляры в случае ЖК-полимеров через тканые материалы, обладающие по крайней мере двумя типами "пор": пустыми пространствами между узлами переплетения комплексных нитей и пространствами между волокнами в нитях. Вместе с тем из рис. 6 следует значительное понижение величин  $v$  при переходе от кривых протекания СПЭ через один слой ткани к кривым для протекания через четыре слоя ткани. В последнем случае кривые протекания СПЭ через материал II сближаются с кривыми протекания того же полимера через материал III. Было установлено также, что положение кривых протекания относительно оси ординат зависит от характера взаимного расположения слоев ткани в испытуемом образце материала (параллельное или случайное расположение нитей утка в соседних слоях ткани). По-видимому, это связано с влиянием характера укладки и числа слоев ткани на пористость и проницаемость материала. В случае проницаемости  $K$  это подтверждается данными табл. 2. К сожалению, мы не смогли корректно оценить изменение  $\epsilon$  в зависимости от числа слоев ткани и характера их укладки в условиях приложенного к ним высокого давления.

Представляет интерес количественное описание кривых протекания исходя из реологических характеристик СПЭ и таких характеристик волокнистых материалов, как проницаемость и пористость. С этой целью использовали теоретический подход авторов работы [9], разработанный для неупругих жидкостей, текущих через пористую среду. При этом полагали, что течение самих жидкостей подчиняется степенному закону  $\tau = B(\dot{\gamma})^b$ , где  $B$  и  $b$  – постоянные. В итоге протекание такой жидкости через пористую среду описывалось модифицированным законом Дарси в виде

$$p_n = \frac{H}{K} v^b, \quad (2)$$

где  $H$  – фактор, учитывающий неильтоновский характер течения жидкости через среду, причем

$$H = \frac{B}{12} \left( 9 + \frac{3}{b} \right)^b (150K\epsilon)^{(1-b)/2}. \quad (3)$$

Очевидно, что для применения уравнения (3) к экспериментальным зависимостям  $v - p_n$  необходимо использовать результаты по течению СПЭ в области напряжений сдвига по порядку близкой к области  $\tau_s$ , а в случае нелинейного характера зависимости  $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$  описывать ее несколькими линейными отрезками со своими значениями  $B$  и  $b$ .

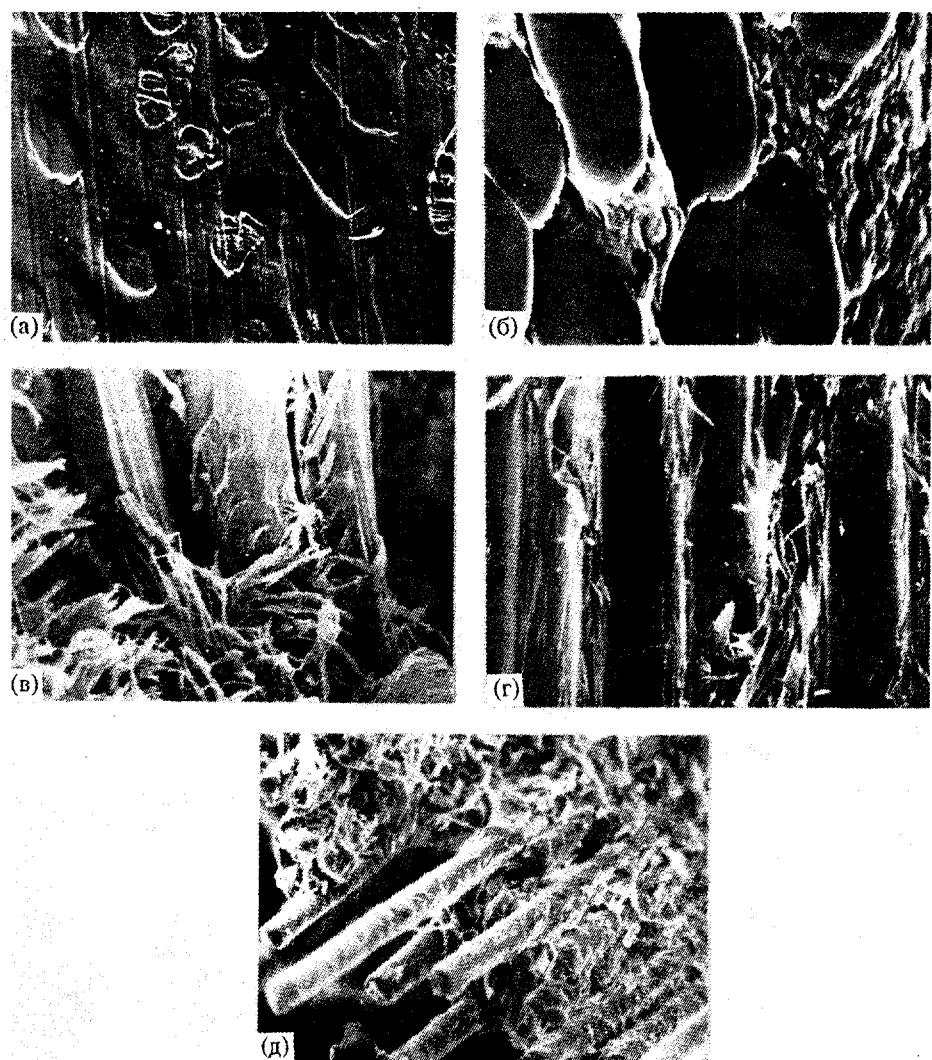
На рис. 5 и 6 точечными линиями нанесены расчетные зависимости  $\lg v - \lg p_n$  для СПЭ и ПЭТФ при их протекании через материалы I и II. Видно, что в случае материала I расчетные и экспериментальные зависимости различаются на ~20%. Это позволяет с достаточно хорошим приближением прогнозировать протекание СПЭ через материал с беспорядочным расположением волокон. Возможно, что лучшего согласия с экспериментом можно достигнуть с помощью теории [10], предложенной для протекания полимеров через волокнистый материал с двумерным неупорядоченным расположением волокон. В ней авторы пытаются учесть извилистость и распределение эквивалентных капилляров по радиусам. Однако это намного усложняет применение теории, а вводимые в ней параметры носят в значительной мере условный характер.

В случае материала II расчетные и экспериментальные зависимости  $\lg v - \lg p_n$  располагаются практически параллельно, причем расчетная зависимость  $\lg v - \lg p_n$  проходит ниже экспериментальных. Возможно, в этом случае более приемлемым является в будущем разрабатываемый авторами работы [11] подход, в котором не используют капиллярной модели и рассматривают течение ньютоновских и неильтоновских жидкостей перпендикулярно пучку параллельно расположенных цилиндров.

Однако в целом зависимость (3) может быть использована для качественного предсказания протекания СПЭ через ткани. Вероятно, возможно и количественное использование этой зависимости при введении в нее постоянных поправок в величины  $K$  или  $\epsilon$ .

В связи с протеканием СПЭ и ПЭТФ через разные материалы представляет интерес рассмотрение морфологии образующихся композитов. Для этого были получены микрофотографии их срезов и низкотемпературных сколов. Было установлено, что СПЭ, а также ПЭТФ, достаточно полно проникают как между беспорядочно расположеными волокнами материала I, так и между волокнами комплексных нитей материалов II и III (рис. 7). При этом, как видно из микрофотографии среза композита на основе ПЭТФ и материала I (рис. 7а), данный полимер находится между волокнами в неориентированном изотропном состоянии. В то же время из микрофотографий сколов и срезов композитов разных материалов и СПЭ (рис. 7б - 7д) следует, что он образует фибрillлярную морфологию. Такая анизотропия обусловлена, очевидно, легкостью ориентации расплава СПЭ при его течении между волокнами. Эта анизотропия сохраняется из-за многоступенчатой и продолжительной релаксации в ЖК-полимере после прекращения деформирования. Фибрillизация ЖК-полимеров хорошо известна и для случая обычной экструзии [1, 12].

Важно отметить, что при хрупком разрушении композитов на поверхности волокон из терлона, СВМ и стекла, остается слой частиц СПЭ, свидетельствующий о его хорошей адгезии к волокнам (рис. 7в - 7д). Примечательно также, что в при-



**Рис. 7.** Микрофотографии композитов: а – срез материала I, пропитанного ПЭТФ ( $\times 300$ ); б – срез материала II, пропитанного СПЭ ( $\times 2000$ ); в – д – хрупкий скол пропитанных СПЭ материалов I (в), II (г) и III (д) при увеличении 1000 (в, д) и 2000 (г).

стенном к волокну из терлона и СВМ слое СПЭ ориентирован вдоль оси волокна, что наглядно видно из рис. 7в, 7г. Вероятно, это обусловлено ориентацией самого волокна, приводящей к анизотропии его смачивания, в результате чего СПЭ растекается по поверхности параллельно оси волокна. В то же время в случае ткани из стеклянных волокон, не обладающих такой ориентацией, эффект пристенной ориентации СПЭ не наблюдается (рис. 7д).

Следует ожидать, что образование фибрillярной морфологии СПЭ и достаточно высокая адгезия к волокнам будет приводить к улучшению механических характеристик волокнистых композитов на их основе.

В целом полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что изученные ЖК-сополимеры при их течении по крупным каналам ведут себя как структурированные реологические жидкости, обладающие пределом текучести, но не проявляющие обычной высокой эластичности. Протекание исследованного СПЭ через неупорядоченные и упорядоченные волокнистые материалы носит на микроуровне сложный характер и приводит к образованию в них сложных фибрillярных структур. Однако многомерность такого течения на микроуровне между волокнами и нитями приводит, по-видимому, к компенсации различных реологических характеристик в направлениях, отличных от направления основного течения. В результате оказывается возможным

количественное рассмотрение течения ЖК-полимеров через неупорядоченные и упорядоченные волокнистые материалы как течение через пористую среду с эквивалентными капиллярами, радиусы которых, как следует из сравнения данных табл. 1 и 2, соизмеримы с радиусом волокон.

Выражаем признательность Ю.Н. Дышлевскому за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулничихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
2. Kulichikhin V.G., Volkov V.S., Platé N.A. // Comprehensive Polymer Science // Ed. by Allen S. and Aggarwal S.L. Oxford: Pergamon Press, 1992. P. 385.
3. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
4. Casson N. // Rheology of Disperse Systems / Ed. by Mill C.C. Oxford: Pergamon Press, 1959. P. 84.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
6. Коллинз Р. Течение жидкости через пористые материалы. М.: Мир, 1964.
7. Бернардинер М., Ентов В.М. Гидродинамическая теория фильтрации аномальных жидкостей. М.: Наука, 1975.
8. Матвеев В.С., Оприц О.В. Фильтрация вязких растворов полимеров. М.: Химия, 1989.
9. Edle D.D., Gooding C.H. // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1986. V. 24. № 1. P. 8.
10. Kaplan S.J., Morland C.D., Hsu S.C. // Chem. Eng. 1979. V. 86. № 18. P. 93.
11. Bruschke M.V., Avanti S.G. // J. Rheol. 1993. V. 37. № 3. P. 479.
12. Cuculo J., Chen G.-Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 179.

## Flow of Liquid Crystalline-Polymers through Cylindrical Channels and Fibrous Porous Materials

V. E. Dreval\*, F. N. Khairetdinov\*\*, I. A. Litvinov\*,  
M. L. Kerber\*\*, and V. G. Kulichikhin\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Engineering,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract –** A comparison investigation is undertaken of the flow of thermotropic liquid-crystalline copolymer of *n*-hydroxybenzoic acid and poly(ethylene terephthalate), and of neat poly(ethylene terephthalate) through cylindrical channels and fibrous materials of various chemical compositions and morphological structures. It was found that, when flowing through channels, the copolymer behaves like a viscoplastic fluid with a pronounced yield point, the yield strength decreasing with temperature. It is shown that the flow of liquid-crystalline copolymer through fibrous materials can be quantitatively described as a flow of polymer through a porous medium with equal diameter capillaries. Of crucial importance in this case are rheological parameters of the polymer and such characteristics of the fibrous medium as permeability and porosity. For fabrics, these parameters depend on both the fabric structure and the way the layers of fabric are arranged in the sample. Using the available methods of theoretical analysis, we described quantitatively flow curves of the liquid-crystalline polymer under investigation. Electron microscopy studies showed that the copolymer penetrates between complex fibers of the fabric and between the filaments constituting these fibers. It was also shown that the fibers of the copolymer are formed in such a manner that their long axes align along the reinforcing fibers.