

УДК 541.64.532.135

ПРОПИТКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ С ПРЕДЕЛОМ ТЕКУЧЕСТИ¹

© 1998 г. С. В. Котомин*, С. В. Антонов**, Г. В. Куличихин**, 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 пл., 9

Поступила в редакцию 04.11.97 г.
Принята в печать 04.02.98 г.

Методом плоскопараллельного сжатия определены температурные и концентрационные зависимости предела текучести для ЖК-сополиэфира ПЭТФ с *n*-оксибензойной кислотой (Родран) и его смесей с полисульфоном. Величина предела текучести имеет максимальное значение для смеси, содержащей 75% Родрана, что обусловлено совместным влиянием доменной структуры ЖК-компоненты и межфазными явлениями, присущими расплавам несовместимых полимеров. С повышением температуры величина предела текучести понижается, причем наиболее резко для систем, содержащих более 75% Родрана. Анализ вязкопластичного поведения изученных смесей при пропитке нетканых волокнистых материалов позволил определить условия получения композитов с минимальной дефектностью при достаточно высокой скорости пропитки. На основе концепции эквивалентных капилляров экспериментальные данные по кинетике пропитки были перестроены в кривые течения, хорошо соответствующие результатам, полученным методами плоскопараллельного сжатия и ротационной вискозиметрии.

В последнее время значительно расширилось использование термопластов в качестве матриц в полимерных композитах [1]. Это обусловлено тем, что современные термопластичные материалы по своим физико-механическим свойствам не уступают сшитым реактопластам, а по ряду показателей и превосходят их. Кроме того, имеется ряд технологических преимуществ, в частности отсутствие необходимости в длительной стадии отверждения, часто связанной с выделением побочных низкомолекулярных продуктов. Основная проблема на пути широкого использования термопластов в качестве матриц для композитов – высокая вязкость расплавов многих из них, что существенно усложняет пропитку волокнистых наполнителей.

Возможным способом решения этой проблемы может быть использование смесей термопластичных полимеров, один из которых является так называемой реологической добавкой, т.е. существенно понижает вязкость основной полимерной матрицы. В связи с тем, что добавка изотропного и, как правило, низкомолекулярного полимера

может значительно ухудшать механические свойства композитов, наиболее перспективным вторым компонентом представляется ЖК-термопласт, который, с одной стороны, заметно уменьшает вязкость смеси, а с другой, – может улучшать ее механические характеристики [2].

Однако для широкого внедрения смесевых термопластичных композиций в технологическую практику необходимо учитывать ряд особенностей реологического поведения расплавов ЖК-термопластов, в частности наличие предела текучести [3]. Существование предельного напряжения сдвига, ниже которого течение матрицы резко замедляется, играет важную роль в процессе пропитки.

Ранее рассмотрено течение полимерных ЖК-систем в установившемся режиме фильтрации через волокнистые наполнители [4]. Было показано, что при установившемся течении расплавов ЖК-полиэфиров реологические параметры можно рассчитать исходя из эффективного диаметра капилляров в капиллярно-пористой структуре пропитываемого материала. Однако особенностью процесса реальной пропитки является неуставнившийся режим течения с непрерывно понижающимися значениями скорости и напряжения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08482а).

сдвига. В этом случае важно определить, при каких условиях проведения процесса вязкопластичное поведение расплава матричного полимера не является существенным, для чего необходимо охарактеризовать величину предела текучести для смесей с различным содержанием ЖК-компонента. Целесообразнее всего использовать метод, моделирующий условия пропитки при плоскопараллельном сжатии в условиях постоянства приложенной силы, когда эффективное напряжение сдвига уменьшается в ходе опыта [5].

Решению этой задачи и посвящена настоящая статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ЖК-полимера использовали жидкокристаллический сополиэфир Родран производства фирмы "Unitika" (Япония) на основе *n*-оксибензойной кислоты (ОБК) и ПЭТФ с мольным соотношением компонентов 80 : 20. Температура перехода в ЖК-состояние Родрана составляет 280°C, а температура изотропизации более 400°C.

Другим исходным полимером являлся ароматический полисульфон (ПСФ) на основе бисфенола А и дихлордифенилсульфона марки ПСТП (ТУ 6-05-1969-84). Это аморфный термопласт с температурой стеклования 187°C. Основной трудностью при его переработке является высокая вязкость расплава.

Кроме Родрана и ПСФ в работе исследовали их смеси, которые готовили на двухроторном смесителе "Брабендер" при 280°C. Эта температура была выбрана потому, что, по данным предварительных опытов, при указанной температуре вязкости Родрана и ПСФ наиболее близки, что обеспечивает наилучшее распределение одного компонента в другом. Смешение проводили в течение 10 мин при скорости вращения ротора 80–100 об/мин. Полученную смесь подвергали прессованию с получением образца нужного размера и формы.

Модельным полимером, с помощью которого определяли параметры структуры волокнистого материала, служил ПЭТФ.

Исходные полимеры и смеси сушили в вакууме в течение 4 ч при 120–130°C и давлении 133 Па и до испытаний хранили в эксикаторе над прокаленным CaCl₂.

При исследовании кинетики пропитки в качестве волокнистого материала использовали нетканый иглопробивной материал, содержащий хаотически расположенные волокна на основе

поли-*n*-фенилентерефталамида (терлон) и нетканый волокнистый материал на основе углеродных волокон "Войлокарб".

Определение пределов текучести $\tau_{\text{пп}}$ и измерение вязкости η расплавов ЖК-полимера Родран и его смесей с ПСФ проводили на установке ДТМД [5] в режиме плоскопараллельного сжатия, получившем за рубежом название "squeezing flow", при постоянной силе, приложенной к штоку. Основы данного метода изложены в монографии [6]. Образец помещали в рабочий узел прибора между плоскостями штока и дна камеры-компенсатора. После терmostатирования при необходимой температуре к штоку прикладывали постоянную нагрузку F . Прибором регистрируется перемещение штока в зависимости от времени t . В ходе опыта в рабочем зазоре происходит непрерывное понижение скорости и напряжения сдвига. По достижении последним значения предела текучести расплава перемещение штока прекращается, и величина зазора между штоком и дном камеры остается постоянной. Этую характеристику использовали для количественной оценки предела текучести $\tau_{\text{пп}}$.

Для описания кинетики перемещения штока в ходе опыта для ЖК-полимера Родран и смесей Родран–ПСФ использовали эмпирическое уравнение

$$1/H^2 = at + b + \delta(t),$$

где H – величина зазора, t – время, a и b – эмпирические коэффициенты. В этом уравнении член $\delta(t)$ описывает отклонение изученных систем от известного уравнения Стефана для ньютоновских жидкостей

$$\frac{1}{H^2} = \frac{1}{H_0^2} + \frac{16Ft}{3\pi R^4 \eta}$$

(R – радиус штока).

В частности, для описания поведения вязкопластических систем принимали $\delta(t) = -ct^5$, а зависимость $1/H^2 = f(t)$ для ПСФ и других псевдопластичных систем удовлетворительно описывалась данным уравнением при $\delta(t) = c/t$ [5]. Полученные экспериментально зависимости $1/H^2 = f(t)$ для Родрана и ПСФ с характерными для них отклонениями от линейной зависимости приведены на рис. 1.

По зависимости $1/H^2 = f(t)$ определяли значения функций $H(t)$ и dH/dt , зная которые можно в свою очередь определить n – показатель степени

в уравнении степенной жидкости $\tau = k\dot{\gamma}^n$. Действительно, из полученного для степенной жидкости уравнения Скотта

$$F = \frac{\pi k R^{n+1}}{n+3} \left(\frac{2n+1}{2n} \right)^n \frac{(-dH/dt)^n}{H^{2n+1}},$$

в котором k – коэффициент консистентности, прологарифмировав и продифференцировав его, получим

$$\frac{d \lg(-\dot{H})}{d \lg H} = \frac{2n+1}{n}$$

Заменяя производную отношением приращений $\lg(-\dot{H})$ и $\lg H$, имеем

$$\frac{\lg(-\dot{H})_i - \lg(-\dot{H})_{i-1}}{\lg H_i - \lg H_{i-1}} \approx \frac{2n+1}{n},$$

откуда легко можно найти n (здесь $\dot{H} = dH/dt$).

Зная n , $H(t)$, $\dot{H}(t)$, рассчитываем напряжение и скорость сдвига по ободу штока

$$\tau_R = \frac{n+3}{2} \frac{HF}{\pi R^3}, \quad \dot{\gamma}_R = \frac{2n+1}{n} \frac{(-\dot{H})R}{H^2},$$

необходимые для построения зависимостей $\dot{\gamma}_R(\tau)$ и $\eta(\tau)$.

Определение проницаемости волокнистого материала и изучение кинетики пропитки проводили на капиллярном вискозиметре MB-3. Принцип его действия основан на измерении перемещения штока, происходящего под действием постоянной нагрузки, в зависимости от времени. Вместо капилляра устанавливали редкую металлическую сетку, сопротивлением которой протеканию полимера можно пренебречь. На сетку помещали волокнистый материал и предварительно фиксировали его структуру, выдерживая в рабочем узле прибора при тех же значениях температуры и давления, что и в процессе пропитки, в течение 20 мин в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [4]. После этого загружали полимер, термостатировали расплав, прикладывали к штоку заданную нагрузку и регистрировали перемещение штока в зависимости от времени.

При изучении пропитки исходили из распространенной модели, согласно которой течение жидкости через пористую среду может быть моделировано ее течением через совокупность эквивалентных капилляров. При этом полагали, что все капилляры имеют одинаковый средний радиус R .

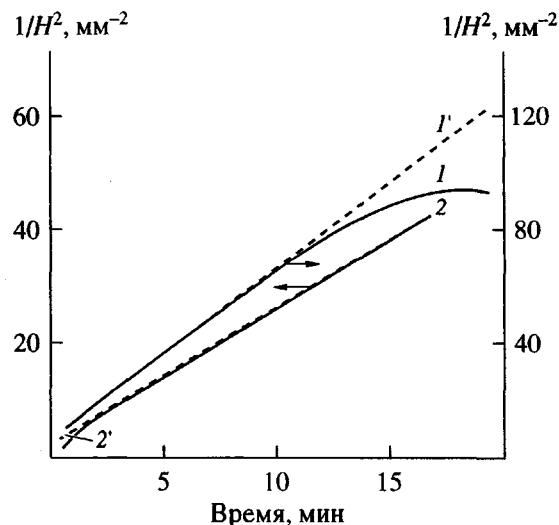


Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) и описываемые уравнением Стефана (1', 2') зависимости $1/H^2 = f(t)$ для вязкопластичного Родрана (1, 1') и псевдопластичного ПСФ (2, 2').

В соответствии с данным подходом определяли пористость $\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho V}$ (m – масса образца, V – его объем, ρ – плотность волокон) и проницаемость K волокнистого материала. Величину K находили, пропуская через волокнистый материал расплав ПЭТФ. Расчет производили исходя из закона фильтрации Дарси

$$Q = \frac{K p S}{\eta L},$$

где Q – объемный расход жидкости, текущей через пористый образец с поперечным сечением S и толщиной L ; p – приложенное к жидкости давление, η – ее вязкость. Эквивалентный радиус находили как $R = 2 \sqrt{\frac{2K}{\varepsilon}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс пропитки волокнистого материала характеризуется непрерывным понижением сдвиговых напряжений по мере перемещения фронта пропитки. Естественно считать, что по достижении значения сдвиговых напряжений, соответствующего пределу текучести, пропитка прекращается, и для ее возобновления необходимо либо повысить приложенное к расплаву давление, либо понизить предел текучести (повысив температуру, если она существенно влияет на величину τ_{pt}). В связи с этим с практической точки зрения важным является вопрос детального ис-

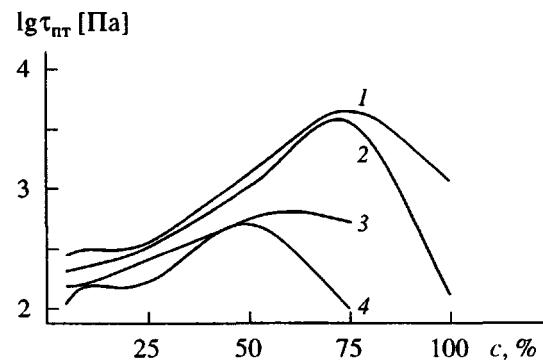


Рис. 2. Зависимость предела текучести от содержания с Родрана в смеси при 280 (1), 290 (2), 300 (3) и 310°C (4).

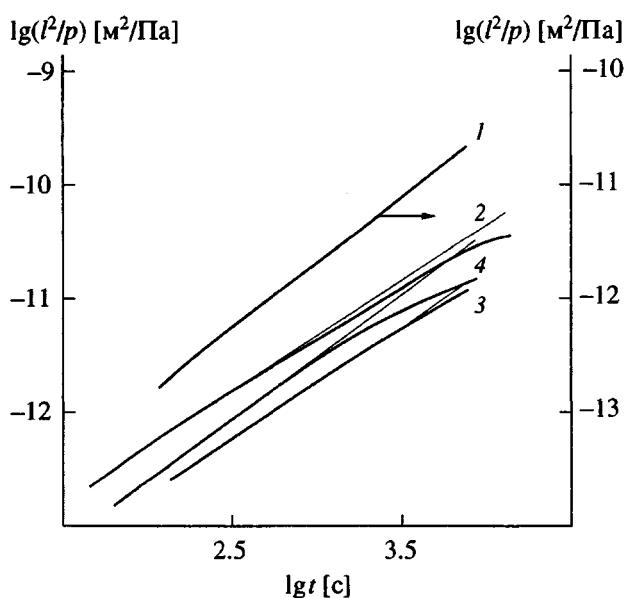


Рис. 3. Кинетика изменения глубины пропитки при 280°C для ПСФ (1) и смесей с содержанием Родрана 10 (2), 25 (3) и 50 мас. % (4).

следования температурной зависимости предела текучести рассматриваемых систем.

В настоящей работе были измерены величины предела текучести Родрана и его смесей с ПСФ при содержании Родрана 5, 10, 25, 50 и 75 мас. %. Выбор составов смесей продиктован интересом к закономерностям изменения предела текучести во всем диапазоне концентраций, однако наиболее важными с практической точки зрения являются смеси с низким содержанием ЖК-компонентов, поскольку по литературным данным [2], именно в этих смесях в наибольшей степени сказывается эффект понижения вязкости расплава.

Опыты выполняли при температурах 280, 290, 300 и 310°C, соответствующих интервалу существования нематической фазы Родрана и приближенных к реальным условиям переработки ПСФ.

Проведенные эксперименты не выявили вязкопластического поведения расплава ПСФ. В то же время смеси даже с минимальным содержанием Родрана (5 мас. %) обнаруживали наличие предела текучести.

Полученные данные по пределам текучести Родрана и его смесей с ПСФ приведены на рис. 2, где величины $\lg \tau_{\text{пп}}$ показаны как функция концентрации Родрана в смеси при разных температурах. Зависимости, представленные на рисунке, являются немонотонными и проходят через максимум, что является следствием более сильной температурной зависимости предела текучести для смеси с 75% Родрана и чистого Родрана. Можно отметить, что с повышением температуры максимумы на кривых смещаются в сторону меньших концентраций Родрана и их абсолютные величины уменьшаются. Наиболее интересным является тот факт, что величина предела текучести расплава Родрана оказывается в ряде случаев ниже соответствующих величин для смесей. Его можно объяснить, если учесть причины существования предела текучести в этих системах.

Вязкопластическое поведение ЖК-полимеров обычно связывают [3] с наличием дефектов (дислокаций), появляющихся вследствие доменного строения ЖК-расплава в состоянии покоя. Для ориентирования макромолекул в направлении течения необходимо разрушить дефекты, на что затрачивается некоторая работа (напряжение). Причина появления предела текучести у смесей ЖК-полимеров с термопластами гораздо сложнее и может быть связана не только с неоднородной ориентацией макромолекул ЖК-полимера, но и с образованием гетерофазной смеси (эмulsии), в которой существенны межфазные эффекты. Как показывает опыт, вклад межфазных взаимодействий в величину предела текучести максимальен для смеси с содержанием Родрана 75%.

В ходе опытов по методике плоскопараллельного сжатия, как и при пропитке, происходит непрерывное уменьшение сдвиговых напряжений, и по достижении ими значения предела текучести течение расплава прекращается. Поэтому можно говорить о том, что плоскопараллельное сжатие в известной мере моделирует процесс пропитки.

В соответствии с законом Пуазейля соотношение между глубиной пропитки l и временем t для ньютоновской жидкости следующее:

$$l^2 = \frac{\rho R^2}{4\eta} t$$

Здесь p – давление, приложенное к жидкости, η – ее вязкость, R – эквивалентный радиус капилляра волокнистого материала. Отсюда $\lg \frac{l^2}{p} = \lg \frac{R^2}{4\eta} + \lg t$.

Таким образом, для ньютоновской жидкости зависимость $\lg \frac{l^2}{p} - \lg t$ должна быть прямой с тангенсом угла наклона, равным единице, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет, зная R , оценить вязкость жидкости.

На рис. 3 показаны полученные при 280°C зависимости $\lg \frac{l^2}{p} - \lg t$ для ПСФ и смесей с содержанием Родрана 10, 25 и 50% при пропитке ими терлона. При их построении учтена связь между измеряемым перемещением штока h и глубиной пропитки l : $l = h/\varepsilon$. Все эти зависимости на начальном участке хорошо описываются прямой с тангенсом угла наклона, близким к единице, однако с увеличением времени (понижением сдвиговых напряжений) у смесей наблюдается все большее замедление процесса пропитки с отклонением от прямолинейной зависимости. Это свидетельствует о нарастании вязкости приближении сдвиговых напряжений к пределу текучести. Что же касается вязкости рассматриваемых систем при максимальном напряжении, то ее можно оценить, исходя из отрезка, отсекаемого на оси ординат продолжением полученной зависимости. Наиболее вязкой системой является ПСФ, а наименее вязкой – смесь с содержанием Родрана 10 мас. %. Аналогичные зависимости $\lg \frac{l^2}{p} - \lg t$, полученные при 280 , 290 и 300°C для смеси с содержанием Родрана 25 мас. % при пропитке ею терлона, представлены на рис. 4. Помимо отмеченных выше особенностей таких кривых, здесь можно проследить изменение вязкости с повышением температуры. Так как отрезок, отсекаемый на оси ординат, увеличивается с ростом температуры, а он в свою очередь обратно пропорционален вязкости, естественным результатом выглядит понижение вязкости смеси с повышением температуры.

Все это можно более наглядно представить, построив кривые течения из данных по пропитке изученных систем. Для этого примем сдвиговое напряжение $\tau = \frac{pR}{2l}$ на глубине l , а скорость сдвига $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$, где Q – объемный расход полимера

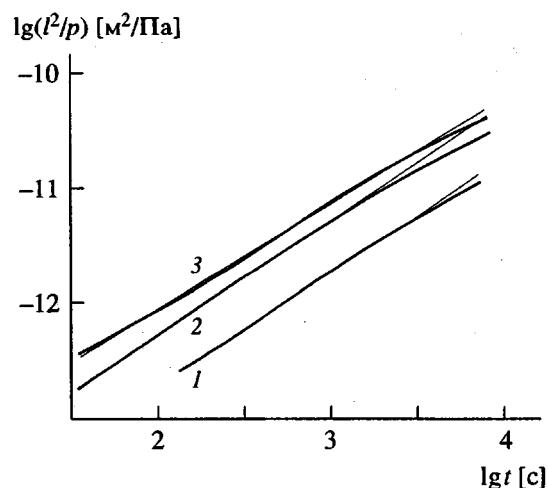


Рис. 4. Зависимость приведенной глубины пропитки от времени для смеси, содержащей 25 мас. % Родрана, при 280 (1), 290 (2) и 300°C (3).

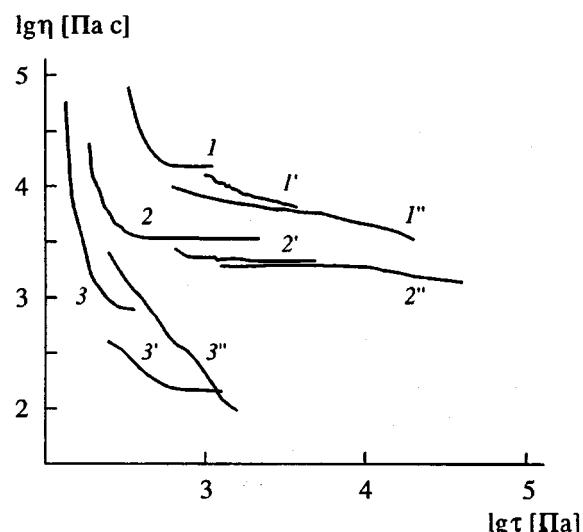


Рис. 5. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига при 290°C для систем с содержанием Родрана 10 (1, 1', 1''), 25 (2, 2', 2'') и 100% (3, 3', 3''), полученные методами плоскопараллельного сжатия (1–3), ротационной вискозиметрии (1'–3') и из данных по пропитке (1''–3'').

через эквивалентный капилляр радиуса R . Если

учесть, что $Q = \pi R^2 \frac{dl}{dt}$, то $\dot{\gamma} = \frac{4}{R} \frac{dl}{dt}$, а $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$.

На рис. 5 сопоставлены зависимости $\lg \eta - \lg \tau$ при 290°C для чистого Родрана и смесей с содержанием Родрана 10 и 25 мас. %, полученные различными методами – по кинетике пропитки, ротационной вискозиметрии и плоскопараллельным

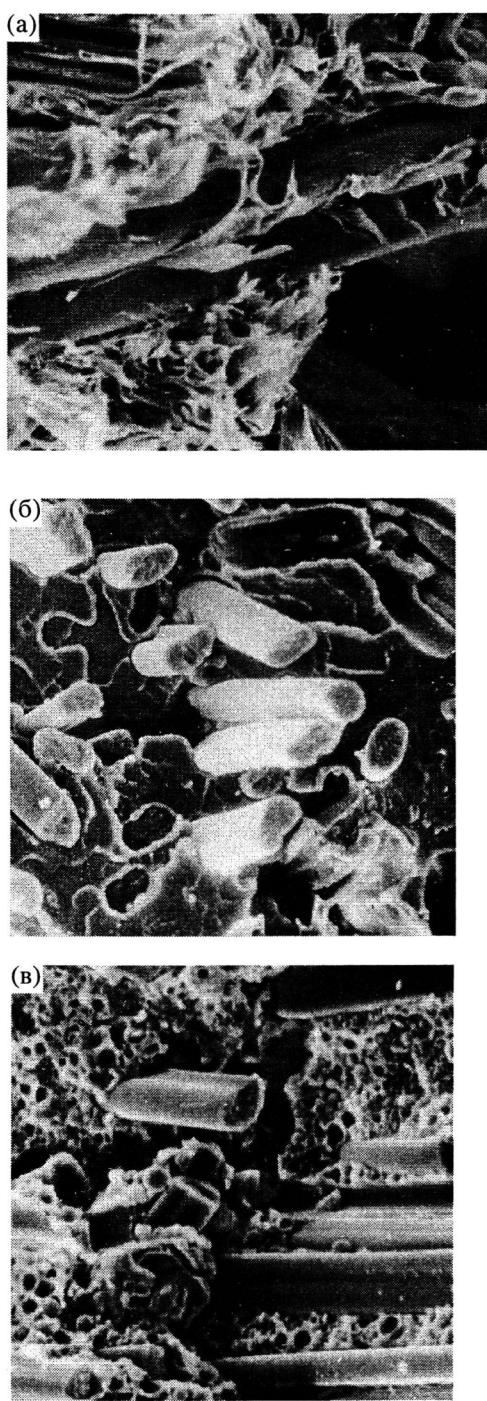


Рис. 6. Микрофотографии низкотемпературных сколов композитов на основе углеродного волокнистого материала с матрицами из ПСФ (а), Родрана (б) и смеси ПСФ с 25% Родрана (в). $\times 2000$.

сжатием. Видно, что в целом наблюдается удовлетворительное совпадение результатов, рассчитанных по кинетике пропитки и определенных прямыми вискозиметрическими методами, включ-

чая и специфику формы кривых течения для вязкоупругих систем.

Таким образом, использованные методы хорошо дополняют друг друга, расширяя исследуемый диапазон напряжений сдвига. Другим важным обстоятельством является возможность построения кривых течения из данных по кинетике пропитки.

Для оценки качества пропитки волокнистого материала методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология образцов композитов, полученных при пропитке углеродного волокнистого материала ПСФ, Родрана и их смесью с содержанием последнего 25%. Полученные микрофотографии низкотемпературных сколов приводятся на рис. 6. Как видно, композиты на основе ПСФ характеризуются хорошим качеством пропитки с малым числом пор. Напротив, быстрое течение низковязкого расплава Родрана происходит преимущественно по поверхности волокна, что указывает на его хорошую адгезию к углеродному волокну. В результате этого при пропитке остается большое количество пустот. В случае смеси ПСФ-Родрана, гетерофазная структура которой отчетливо видна на микрофотографии, наблюдается сочетание хорошего качества пропитки при достаточно высокой скорости.

Выражаем признательность И.А. Литвинову за помощь в исследовании морфологии композитов на сканирующем электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advanced Thermoplastic Composites / Ed. by Kausch H.-H. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1993.
2. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
3. Kulichikhin V.G., Volkov V.S., Plate N.A. // Comprehensive Polymer Sci. / Ed. by Aggraval S., Russo S. Oxford: Pergamon Press, 1992.
4. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
5. Котомин С.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2079.
6. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. С. 120, 147.

Impregnation of Fiber Materials with Polymeric Systems Possessing Yield Point

S. V. Kotomin*, S. V. Antonov**, G. V. Kulichikhin**,
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—The temperature and concentration dependence of the yield point was studied by the method of plain-strain compression (squeezing flow) for a liquid-crystalline (LC) copolyester of PET and *p*-hydroxybenzoic acid (Rodrun) and its blends with polysulfone. The maximum yield point was observed for a 75% Rodrun blend, which is caused by a combined effect of the domain structure of the LC component and interphase phenomena typical of the melts of nonmiscible polymers. The yield point decreases with increasing temperature, which is most pronounced for the systems with the Rodrun content above 75%. An analysis of the viscoplastic behavior of the blends during impregnation of nonwoven fiber materials allowed the conditions to be determined for the obtaining of composites with minimum defectness at a sufficiently high impregnation rate. Using the concept of equivalent capillaries, the experimental data on the impregnation kinetics were plotted in the form of the flow curves showing good agreement with the experimental results obtained by the methods of plain-strain compression and rotation viscometry.