

На правах рукописи

АНТОНОВ СЕРГЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ



**РЕОЛОГИЯ ПРОПИТКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗОТРОПНЫМИ И АНИЗОТРОПНЫМИ РАСПЛАВАМИ
ТЕРМОПЛАСТОВ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

05.17.06-Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

МОСКВА - 2005

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН Куличихин Валерий Григорьевич
Научный консультант	доктор химических наук, профессор Кербер Михаил Леонидович

Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Тепляков Владимир Васильевич
	доктор химических наук, профессор Кулезнев Валерий Николаевич

Ведущая организация	Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
---------------------	---

Защита диссертации состоится «26» мая 2005 г. в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Автореферат диссертации разослан «25» апреля 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е. Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Исторически первыми в качестве матриц для полимерных композиционных материалов (ГЖМ) были использованы термореактивные связующие. Их применение определяется дешевизной и низкой вязкостью реакционных олигомеров, относительной простотой технологического процесса - и при этом достаточно высокими эксплуатационными характеристиками получаемых ПКМ. С появлением в 60-х годах XX века нового класса теплостойких термопластов, не уступающих по эксплуатационным характеристикам (прочности, теплостойкости) термореактивным связующим, стали очевидными выгоды, которые сулило их использование в качестве матриц для ПКМ. Это резкое улучшение ударных характеристик, повышение криостойкости, способность к релаксации остаточных напряжений, а также сокращение технологического цикла за счет исключения операции отверждения, неограниченность жизнеспособности препрегов, возможность исправления брака на производстве и утилизации отходов для изготовления других изделий, улучшение условий труда.

Однако применить отработанные технологии производства ПКМ с термореактивными матрицами к случаю термопластичных связующих не удалось. Причины возникших затруднений заключались в гораздо более высокой вязкости расплавов термопластов, вызывающей сложности при пропитке, и необходимости использования высоких температур.

В результате был разработан целый ряд новых подходов к производству препрегов и изделий из ПКМ на основе термопластичных связующих, позволивших в ряде случаев добиться удовлетворительных результатов (например, использование пакетов, набранных из листов термопласта и слоев наполнителя, волоконная технология). Тем не менее, проблема снижения вязкости термопластичных связующих остается очень острой, и даже частичное ее решение будет способствовать повышению качества и улучшению технологичности изделий из ПКМ на основе термопластов.

В 80-90 годах XX века появились литературные данные, свидетельствующие о существенном снижении вязкости расплавов термопластов при введении в них небольших количеств жидкокристаллических (ЖК) полимеров, существенно отличающихся по жесткости цепи от традиционных термопластов. При этом снижение вязкости сопровождалось не ухудшением, а зачастую улучшением как эксплуатационных, так и технологических свойств. Однако

введение ЖК-полимера может привнести в систему присущие ему особенности: вязкопластическое реологическое поведение, анизотропию свойств. Поэтому возможность использования термопластичных систем, содержащих ЖК-полимеры, в качестве матриц для ПКМ требует исследования их специфики применительно к процессу пропитки волокнистых материалов расплавом.

Цель работы

- изучение особенностей реологического (особенно вязкопластического) поведения систем, содержащих ЖК-расплавы;
- выявление специфики пропитки различных модельных волокнистых материалов расплавами полимеров с повышенной жесткостью цепи, и смесей, содержащих ЖК-полимер;
- анализ перспектив практического использования в качестве матриц для ПКМ смесей изотропного и анизотропного расплава.

Научная новизна

- на примере системы полисульфон (ПСФ) - ЖК-сополиэфир п-гидроксibenзойной кислоты (ГБК) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) впервые получены температурная и концентрационная зависимости предела текучести;
- показано, что в смесях термопласт - ЖК-полимер существование и величина предела текучести зависят не только от наличия и содержания ЖК-компонента, но и от межфазного взаимодействия;
- доказана принципиальная применимость модели эквивалентных капилляров к описанию процесса пропитки волокнистых материалов высоковязкими полимерными расплавами в нестационарных условиях;
- обнаружено значительное отличие величин радиуса эквивалентного капилляра пористой структуры волокнистого материала от рассчитанного по уравнению Козени. Это отличие увеличивается с понижением степени однородности укладки волокна и ростом вязкости пропитывающей жидкости;
- изучено влияние вязкопластического поведения на скорость пропитки. Показано, что предел текучести может являться технологическим ограничением процесса;
- предложена модель процесса пропитки, учитывающая упомянутые выше факторы.

Практическая значимость работы

Результаты работы, устанавливая связь между реологическим поведением системы и кинетикой пропитки, могут являться основой для выбора оптимальных технологических параметров процесса пропитки. Этой цели служат предложенная модель пропитки и программа для расчета параметров процесса.

Автор выносит на защиту:

- закономерности изменения предела текучести в расплавах ЖК-сополиэфиров и их смесей с термопластами;
- связь реологического поведения пропитываемой жидкости с кинетикой пропитки волокнистых материалов;
- модификацию традиционной модели эквивалентных капилляров, применимую для расплавов термопластов, характеризующихся высокой вязкостью и значительной степенью ее аномалии.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 8 конференциях, а именно: 18 Симпозиуме по реологии (Карачарово, 1996); Polymer Processing Society Europe/Africa Meeting (Gothenburg, 1997); 5th European Conference on Rheology (Ljubljana, 1998); First Workshop on Material Science between Russian Academy of Sciences and Bayer AG (Москва, 2000); 20 Симпозиуме по реологии (Карачарово, 2000); XIIIth International Congress on Rheology (Cambridge, UK, 2000); 21 Симпозиуме по реологии (Осташков, 2000); 22 Симпозиуме по реологии (Валдай, 2004).

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 148 страницах и включает 77 рисунков, 7 таблиц. Работа состоит из введения (раздел 1), обзора литературы (раздел 2), описания объектов и методов исследования (раздел 3), результатов и их обсуждения (разделы 4-6), заключения, выводов, списка использованной литературы из 138 наименований и приложений.

Содержание работы

Во введении (раздел 1) обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная и практическая значимость результатов работы.

Обзор литературы (раздел 2) содержит анализ современного состояния исследовательских работ, посвященных изучению свойств ЖК-полимеров и их

смесей с термопластами, моделированию и практическому совершенствованию технологических процессов совмещения полимерной матрицы с волокнистым наполнителем.

Использованные **объекты и методы исследования** описаны в разделе 3. В настоящей работе исследовалась пропитка различных нетканых материалов на основе органических волокон терлон и оксалон, графитированного и карбонизованного углеродного волокна, а также некрученных комплексных нитей из параллельно уложенных волокон оксалон расплавами ПСФ, ЖК-сополиэфиров «-гидроксibenзойной кислоты (ГБК) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) с мольным соотношением звеньев ГБК:ПЭТФ=80:20 (СПЭФ-1) и 60:40 (СПЭФ-2), а также смесями СПЭФ-1 с ПСФ. Для определения параметров капиллярной структуры вышеуказанных волокнистых материалов использовали тестовые жидкости - глицерин, расплав ПЭТФ и в ряде случаев расплав ПСФ.

Для изучения кинетики пропитки различных нетканых материалов и комплексных нитей под действием давления и вакуума применялись специально созданные установки, схемы которых приведены на рис. 1,2 соответственно.

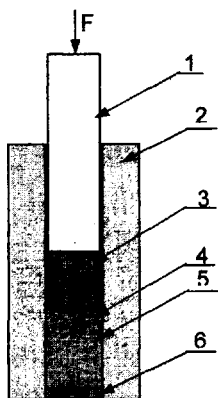


Рис. 1. Модификация рабочего узла микровискозиметра МВ-3М для изучения пропитки нетканых материалов. Обозначения: 1 - шток, 2 - нагревательный цилиндр, 3 - расплав полимера, 4 - нетканый материал, 5 - положение фронта пропитки, 6 - металлическая сетка

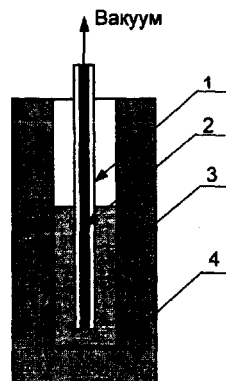


Рис. 2. Установка для изучения пропитки комплексных нитей в продольном направлении под действием вакуума. 1 - капилляр, 2 - нить, 3 - расплав полимера, 4 - нагревательный цилиндр

Необходимые для расчетов данные о реологическом поведении пропитывающих жидкостей (кроме глицерина) получали методом капиллярной виско-

зиметрии с использованием микровискозиметра МВ-3М Вязкость глицерина измеряли с помощью ротационного вискозиметра Rheotest 2.1, оснащенного рабочим узлом цилиндр - цилиндр.

Особенности вязкопластического поведения ЖК-содержащих систем изучали в режиме плоскопараллельного сжатия при постоянной приложенной силе (squeezing flow), реализованном на приборе ДТМД, созданном в ЦКБ УП АН СССР.

Описание **результатов исследований и их обсуждение** содержится в разделах 4-6.

Для анализа и расчета параметров процесса пропитки первостепенное значение имеет изучение реологических свойств пропитывающих сред. Этой проблеме посвящен раздел 4. Используемые в данной работе в качестве тестовых жидкостей глицерин и расплав ПЭТФ проявляют реологические свойства, весьма близкие к ньютоновским, что представляет удобство с точки зрения определения параметров капиллярно-волокнутой структуры пропитываемых материалов.

Реологические свойства расплавов ПСФ, ЖК-сополиэфиров ГБК и ПЭТФ, а также смесей последних с ПСФ были исследованы в ряде работ, проведенных в Лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН^{1,2}. Было показано, что реологическое поведение ПСФ весьма близко к ньютоновскому, причем при больших напряжениях сдвига ($\lg \tau > 4,2$ [Па]) происходит явление «срыва». Довольно близким к ньютоновскому является и реологическое поведение СПЭФ-2 - по крайней мере при напряжениях сдвига, достаточно удаленных от предела текучести.

Кривые течения ЖК-сополиэфира СПЭФ-1, напротив, характеризуются довольно значительной аномалией вязкости с выраженной тенденцией к вязкопластическому поведению при низких скоростях сдвига. Температурные зависимости вязкости СПЭФ-1 и СПЭФ-2, построенные в Аррениусовских координатах, состоят из отрезков прямых и имеют резкий излом, традиционно связываемый с наличием блочных последовательностей ГБК, образующих в расплаве высокоплавкую локальную кристаллическую структуру.

¹ Куличихин В.Т., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А. // Высокомолек. соед., сер. С, 2000, т. 42, № 12 с. 2235-2264

² Kulichikhin V., Plotnikova K., Subbotin A., Plate N. // Rheol. Acta, 2001, vol. 40, pp. 49-59

Реологическое поведение смесей СПЭФ-1 и СПЭФ-2 с ПСФ значительно отличается от свойств компонентов. Данные ротационной вискозиметрии указывают на наличие трех ветвей кривых течения этих смесей. При низких сдвиговых напряжениях они расположены близко к кривой течения ПСФ. При высоких напряжениях происходит их смещение по направлению к кривой течения ЖК-компонента даже для систем с относительно небольшим содержанием последнего. Таким образом, этот компонент становится «ответственным» за течение всей системы. Конкретное положение переходной ветви зависит от величины развитой деформации.

В то же время кривые течения смесей, получаемые на капиллярном вискозиметре, не имеют столь сложной формы. Различие результатов, полученных двумя реологическими методами, можно объяснить очень низкими значениями деформации и высокими скоростями сдвига, реализуемыми в капиллярном вискозиметре, в связи с чем затруднено формирование равновесной морфологии потока, а следовательно и достижение установившегося течения.

В данной работе методом плоскопараллельного сжатия при постоянной приложенной нагрузке на примере ПСФ - СПЭФ-1 впервые проведено прямое определение величин пределов текучести $\tau_{\text{пг}}$, в смесях термопласт - ЖК-сополиэфир, что особенно актуально для анализа процесса пропитки. Полученные зависимости предела текучести от температуры и содержания ЖК-компонента приведены на рис. 3 (а) и (б) соответственно.

Эксперименты не выявили наличия предела текучести у ПСФ. В то же время смеси даже с минимальным исследованным содержанием СПЭФ-1 (5 %) обнаруживали тенденцию к вязкопластическому поведению. Повышение температуры ведет к снижению величин предела текучести, которое, впрочем, проявляется в различной мере для систем с матрицей ПСФ и СПЭФ-1. В последнем случае температурная зависимость $\tau_{\text{пг}}$ носит более резкий характер. Для объяснения отмеченных закономерностей следует рассмотреть причины появления предела текучести в изученных системах.

Вязкопластическое поведение ЖК-систем традиционно связывают с наличием дефектов структуры (дисклинаций). В системах на основе сополимеров ГБК дополнительной причиной существования предела текучести может быть наличие блочных последовательностей ГБК, образующих высокоплавкие локальные кристаллиты, играющие роль узлов физической сетки. Указанным факторам должна соответствовать сильная зависимость $\tau_{\text{пг}}$ от температуры.

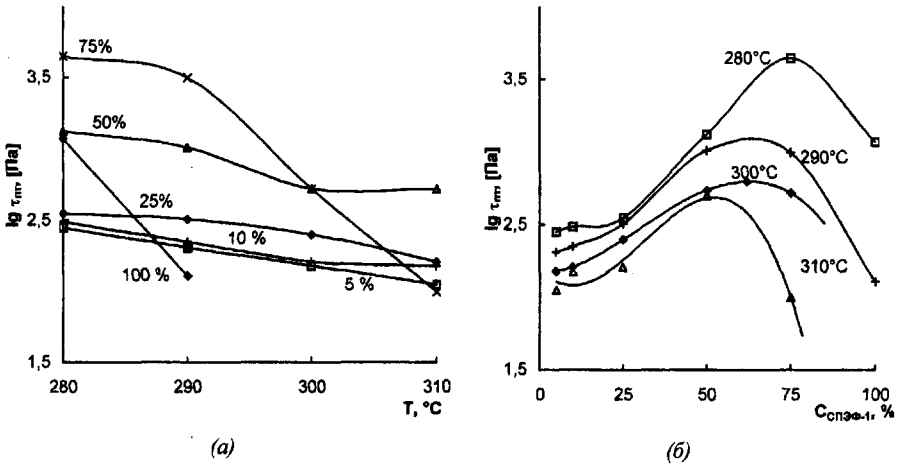


Рис. 3. Температурная (а) и концентрационная (б) зависимости предела текучести в системе ПСФ - СПЭФ-1. Цифры у кривых показывают содержание СПЭФ-1 (рис. 3а) и температуру системы (рис. 3б)

В гетерофазных смесях (эмульсиях) появление предела текучести может быть связано с сильным межфазным взаимодействием. Такое взаимодействие должно, очевидно, существенно слабее зависеть от температуры.

Из рис. 3а видно, что в системах с ПСФ в роли матрицы температурная зависимость предела текучести $\tau_{лп}$ выражена слабо, поэтому основной можно считать «межфазную» причину его существования. Напротив, поведение систем с большим содержанием ЖК-компонента определяется преимущественно доменным строением расплава последнего, что приводит к гораздо более сильной зависимости $\tau_{лп}$ от температуры.

Экстремальный характер концентрационной зависимости предела текучести (рис. 3б) может быть объяснен суперпозицией факторов, определяющих его существование. В наибольшей степени это касается систем, лежащих в области инверсии фаз, где протяженность поверхности раздела наибольшая. Такой же экстремальный характер имеет для этой системы концентрационная зависимость вязкости при малых напряжениях сдвига (по данным упомянутых выше работ). Можно также отметить аналогичную форму концентрационной зависимости скорости скольжения в капилляре расплавов систем ЖК-сополиэфир -

термопласт³. Это сходство может быть обусловлено тем, что все эти величины являются функцией структурированности системы.

Резюмируя результаты проведенных реологических исследований, следует признать, что системы СПЭФ-1 - ПСФ и СГТЭФ-2 - ПСФ в качестве матриц для композиционных материалов являются достаточно сложными с точки зрения возможного возникновения трудностей при пропитке по следующим причинам:

- существенное снижение вязкости при введении ЖК-компонента наступает лишь при высоком содержании последнего (более 30 % мас.) и высоких сдвиговых напряжениях;
- тенденция к вязкопластическому поведению проявляется при весьма небольшом содержании ЖК-сополиэфира, причем величины предела текучести довольно значительны, а характер его температурной зависимости делает практически невозможным преодоление его повышением температуры.

Отмеченные факторы особенно весомы для пропитки под постоянным давлением, поскольку в этом случае происходит постоянное снижение сдвиговых напряжений по мере проникновения расплава в волокнистый материал. Для пропитки при постоянной скорости (объемном расходе) наличие предела текучести приведет к резкому росту прикладываемого давления.

Тем не менее, можно надеяться, что исследование пропитки со столь «неудобными», но чрезвычайно привлекательными для практического использования системами, позволит выявить наиболее сложные стороны процесса и пути преодоления обнаруженных сложностей.

В данной работе исследовали процесс пропитки вязкопластическими матрицами двух типов модельных волокнистых систем: с преимущественно параллельной укладкой волокна в продольном по отношению к градиенту приложенного давления направлении и с хаотической укладкой волокна (нетканые материалы). В разделе 5 рассматривается процесс пропитки систем с параллельной укладкой волокна в продольном направлении.

Для моделирования процесса пропитки большое значение имеет правильное определение параметров пропитываемого материала - пористости и проницаемости. Измерение этих параметров основано на концепции эквивалентных капилляров. Сущность ее заключается в следующем. Течение жидкости через пористую среду рассматривается как течение через систему капилляров *одина-*

³ *Хайретдинов Ф.Н. II Дис... к.х.н., М, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1995*

нового эквивалентного радиуса R_e . Длина этих капилляров принимается равной длине образца, а реальная извилистость учитывается поправочным коэффициентом. Сумма площадей поперечных сечений эквивалентных капилляров равна произведению площади поперечного сечения образца на его пористость. Равенство радиусов приводит к одинаковому положению фронта пропитки во всех капиллярах, и, как следствие, отсутствию перетекания жидкости из капилляра в капилляр. Сумма объемных расходов пропитывающей жидкости в эквивалентных капиллярах равна общему объемному расходу через образец. Связь между радиусом эквивалентного капилляра R_e , проницаемостью K и пористостью ε пропитываемого материала определяется уравнением:

$$R_e = 2\sqrt{\frac{2K}{\varepsilon}} \quad (1)$$

При определении радиуса эквивалентного капилляра R_e расчет вели по известному для ньютоновских жидкостей уравнению Пуазейля, описывающего глубину пропитки / волокнистого материала, под действием приложенного давления p в момент времени t жидкостью с вязкостью η :

$$l^2 = \frac{pR_e^2}{4\eta} t \quad (2)$$

Кинетика пропитки тестовыми жидкостями комплексной нити хорошо соответствует уравнению (2) (рис. 4):

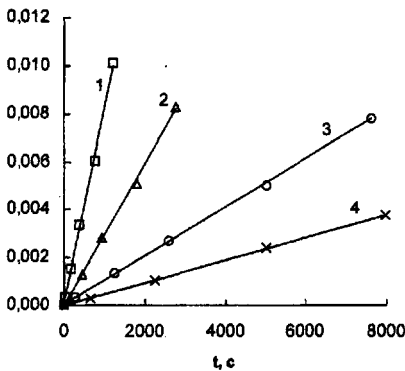


Рис. 4. Зависимости l от t при пропитке комплексной нити оксалона глицерином при 21°C Объемная доля волокна $V/ = 0,38$ (1), $0,51$ (2), $0,64$ (3), $0,70$ (4)

Определенные значения радиуса эквивалентного капилляра оказались неинвариантными относительно тестовой жидкости (рис. 5).

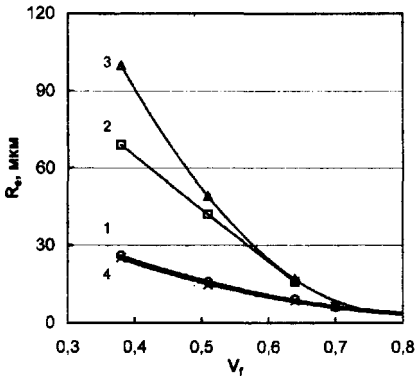


Рис. 5. Зависимость радиуса эквивалентного капилляра комплексной нити оксалона, определяемого по течению глицерина (1), расплавов ПЭТФ (2) и ПСФ (3), а также рассчитанного по уравнению Козени (4), от объемной доли волокна V_f

Значения R_e , определенные по течению глицерина, оказались весьма близки к рассчитанным по соотношению (1) и уравнению Козени:

$$K = \frac{r_f^2 (1 - V_f)^3}{4k V_f^2} \quad (3)$$

(r_f – радиус элементарного волокна, V_f – степень наполнения волокном, k – константа Козени, учитывающая геометрическую форму частиц наполнителя). Увеличение степени наполнения волокном приводит к постепенному закономерному снижению величины R_e . Переход к расплавам ПЭТФ и ПСФ влечет за собой появление весьма значительных отклонений экспериментально определяемых R_e от расчетных. Эти отклонения уменьшаются с ростом V_f и практически исчезают при $V_f \approx 0,7$.

Для объяснения этого эффекта полезным может быть использование представлений о важной роли неоднородностей в укладке волокон, развиваемых, в частности, в теоретических работах Ставрова⁴. Широкие поры становятся ответственными за течение жидкости через пористый материал, узкие же в значительной мере заполняются течением в поперечном направлении. Величина эффекта более значительна для неньютоновских и высоковязких жидкостей, так как в этих случаях имеет место большая разница в скорости заполнения широких и узких пор из-за разной скорости сдвига. Меньшая проницаемость в поперечном направлении по сравнению с продольным компенсируется при этом сокращением пути, который необходимо пройти расплаву для заполнения

⁴ Ставров В. П., Кремневская Е. К., Ставров В. В., Ткачев В. М. // Механика композитных материалов. 1997, № 4, с. 555-564

пор. С этой точки зрения образцы с большей объемной долей волокна, очевидно, характеризуются более узким распределением пор по размерам и меньшей проницаемостью в трансверсальном направлении. Так, при больших степенях наполнения различия в величинах R_e , определяемых по течению различных жидкостей, несущественны. С ростом степени неоднородности укладки волокна (уменьшение V_f) рост R_e в большей степени проявляется для более вязких жидкостей в полном соответствии с высказанными соображениями. В этом смысле R_e можно считать характеристикой размера лишь тех пор, которые реально используются при течении в продольном направлении.

Поскольку вязкость тестовой жидкости является по нашим предположениям параметром, влияющим на измеряемую величину R_e , важной является зависимость от нее измеряемого «эффективного» радиуса эквивалентного капилляра. Такая зависимость представлена для тех же систем на рис. 6, из которого ясно, что значения проницаемости и радиуса эквивалентного капилляра, рассчитанные по уравнению Козени, имеют ограниченную область применимости: низкие величины вязкости пропитывающей жидкости или высокие (свыше 0,65 - 0,70) степени наполнения волокном. Этим условиям, как правило, соответствует процесс пропитки наполнителей термореактивными связующими. Однако, при использовании расплавов термопластов необходимо принимать во внимание зависимость R_e от вязкости термопласта, в противном случае следует ожидать больших расхождений экспериментальных данных с расчетными.

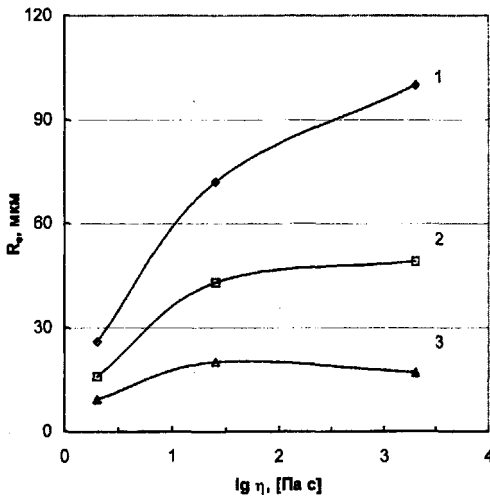


Рис. 6. Зависимость измеряемого радиуса эквивалентного капилляра комплексной нити оксалона от вязкости тестовой жидкости. Объемная доля волокна $V_f=0,38$ (1), 0,51 (2) и 0,64 (3)

В дальнейшем при расчетах использовались значения R_e , определяемые по зависимостям, аналогичным показанным на рис. 6, как по калибровочным кривым.

В отличие от тестовых жидкостей, при пропитке комплексных нитей в продольном направлении ЖК-содержащими расплавами наблюдается существенные замедление процесса по сравнению с паузейлевской зависимостью (2) вплоть до полной его остановки. Это, очевидно, связано с неньютоновским реологическим поведением расплавов, выражающемся в росте вязкости со снижением напряжения сдвига τ , которое, в свою очередь, происходит по мере увеличения глубины пропитки / согласно формуле:

$$\tau = \frac{pR_e}{2l} \quad (4)$$

При этом можно предположить, что полная остановка процесса пропитки соответствует приближению значений напряжения сдвига к пределу текучести. Эти представления позволяют весьма успешно трактовать полученный в настоящей работе массив экспериментальных данных:

- степень отклонения кинетики пропитки от паузейлевской зависимости выше для расплавов с более выраженным неньютоновским поведением;
- соотношение скоростей пропитки при одинаковых условиях процесса качественно соответствует соотношению вязкостей пропитываемых систем;
- увеличение степени наполнения волокном приводит к замедлению скорости пропитки и снижению ее предельной глубины, что связано со снижением величины радиуса эквивалентного капилляра и, соответственно, напряжения сдвига;
- повышение температуры приводит к увеличению как скорости пропитки, так и предельных значений ее глубины в результате снижения вязкости и предела текучести с температурой.

Указанные закономерности дают основание надеяться на успех количественного описания процесса пропитки, что имеет большую практическую ценность с точки зрения оптимизации технологических параметров. Исходными данными здесь являются зависимости напряжения от скорости сдвига $\tau(\dot{\gamma})$ (кривая течения) и радиуса эквивалентного капилляра от вязкости протекающей жидкости $R_e(\eta)$. Результатом же будет зависимость глубины пропитки от времени $l(t)$. Поставленную таким образом задачу будем называть *прямой*.

В настоящей работе мы использовали уже рассмотренную ранее модель эквивалентных капилляров. Однако специфика исследованных систем застави-

ла внести в нее некоторые изменения:

- Значения эквивалентного радиуса меняются весьма существенным образом в зависимости от вязкости η пропитываю жидкости. Поэтому полученные экспериментальные зависимости $R_e(\eta)$ аппроксимировались полиномом и использовались для определения текущего значения R_e в опыте.
- Реологические свойства изученных ЖК-полимеров и их смесей с ПСФ могут быть описаны степенным законом лишь в очень узком интервале напряжений (скоростей) сдвига. Оценка напряжения сдвига, развиваемого в ходе процесса пропитки по уравнению (4) дает величины, сопоставимые с пределом текучести изученных систем и заставляет принимать во внимание их вязкопластическое поведение. Поэтому в модели использовали аппроксимированные полиномом зависимости логарифма вязкости $\lg \eta$ от логарифма напряжения сдвига $\lg \tau$.
- Влиянием капиллярных явлений, смачивания и растекания на скорость процесса пропитки пренебрегали ввиду малых величин капиллярного давления.
- Низкая скорость процесса пропитки дает нам возможность пренебречь как инерционными, так и эластическими эффектами.
- Изменением капиллярно-пористой структуры материала в процессе пропитки также пренебрегали, хотя в ряде случаев этот фактор может быть значимым.

Продвижение фронта пропитки рассчитывали исходя из уравнения Пуазейля (2), считая вязкость пропитывающей среды постоянной в течение достаточно малого промежутка времени I .

Блок-схема алгоритма расчета представлена на рис.7.

Для СПЭФ-1 и СПЭФ-2 при 300°C результаты расчетов обнаруживают очень хорошее (в пределах 10 - 15 %) совпадение с экспериментальными данными при всех исследованных степенях наполнения волокном (рис. 8). Это свидетельствует об адекватности сделанных допущений и самой модели. В то же время, в случае пропитки комплексной нити оксалона расплавами СПЭФ-1 при 290 °C и смеси СПЭФ-1/ПСФ=75/25 при 300 °C рассчитанные значения глубины пропитки от времени весьма существенно отличаются от экспериментальных, причем последние всегда выше

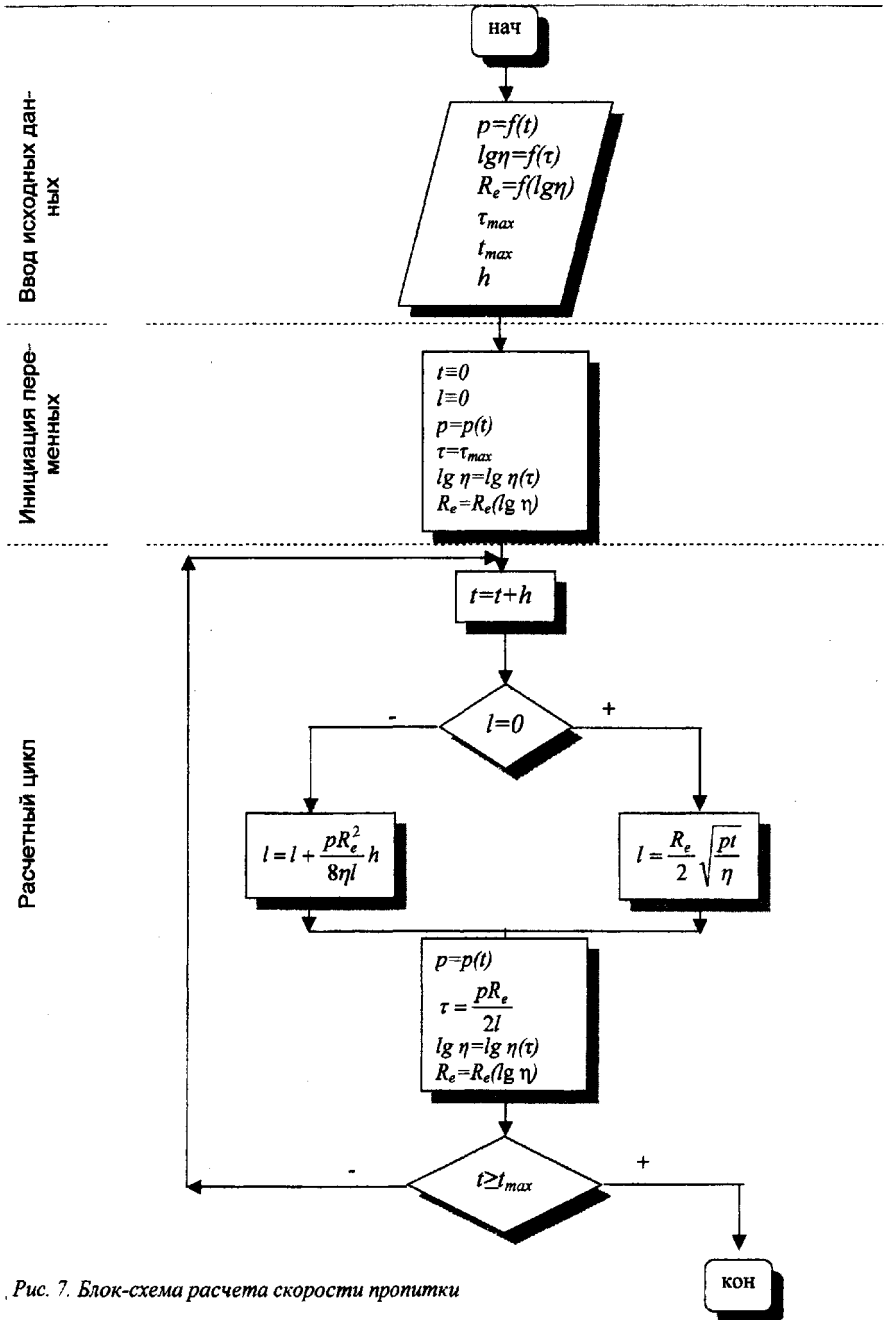


Рис. 7. Блок-схема расчета скорости пропитки

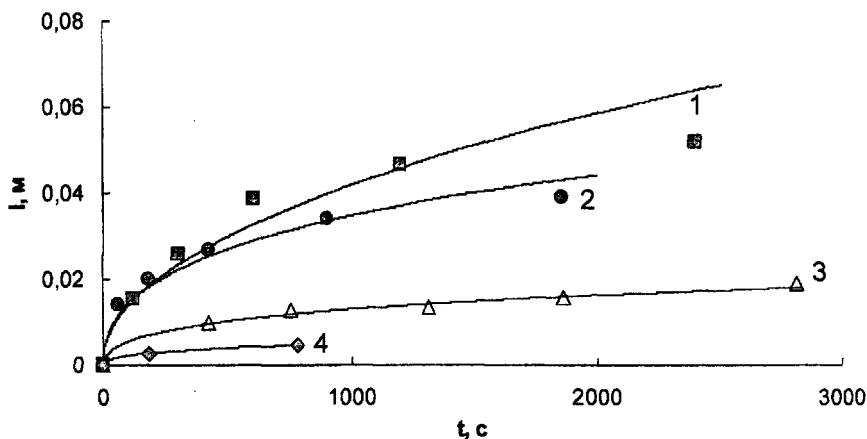


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных (маркеры) и расчетных (сплошная линия) величин при пропитке комплексной нити волокна оксалон расплавом СПЭФ-2 (1) СПЭФ-1 (2-4) при 300 °С. Объемная доля волокна $V_f=0,51(1, 2), 0,64(3), 0,70(4)$, давление пропитки 96 кПа

Такое различие может быть связано с гораздо большим отклонением поведения этих систем от ньютоновского по сравнению, например, с поведением СПЭФ-1 при 300 °С. Для них также характерна выраженная тенденция к вязкопластическому поведению с высокими значениями предела текучести. Опережающее продвижение расплава в порах большого радиуса, отмеченное ранее как фактор, приводящий к зависимости радиуса эквивалентного капилляра от вязкости пропитывающей жидкости, будет в этих системах сказываться в гораздо большей степени. В частности, в условиях постоянного давления и, соответственно, монотонно снижающегося напряжения сдвига, течение расплава в капиллярах будет продолжаться до тех пор, пока напряжение сдвига не сравняется с пределом текучести в самом большом из них. Более того, в зависимости от размера пор в них могут реализовываться разные ветви кривой течения.

Таким образом, модифицированная нами модель эквивалентных капилляров позволяет до определенной степени учесть распределение капилляров в пористой структуре комплексной нити по размерам и в ряде случаев добиться вполне удовлетворительного совпадения расчетных глубин пропитки с экспериментальными значениями. Это совпадение тем лучше, чем ближе степень наполнения волокном к плотной упаковке. В то же время, для систем с вязкопластическим поведением, со сложной (S-образной) формой кривой течения расхождение предсказываемых моделью величин глубины пропитки с экспериментальными является весьма значительным, что не только указывает на необхо-

димось учета этих факторов, но и ставит под сомнение возможность применения в этих случаях подхода эквивалентных капилляров.

Наряду с прямой задачей моделирования пропитки может быть решена и *обратная задача*, состоящая в восстановлении кривых течения пропитываемой жидкости из экспериментальных данных по кинетике пропитки. Решение ее ограничено теми случаями, когда удастся успешно применить концепцию эквивалентных капилляров (см. выше).

В этом случае напряжение сдвига на стенке эквивалентного капилляра рассчитывали по уравнению (4), а соответствующую скорость сдвига - по известной формуле для ньютоновской жидкости:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{4Q}{\pi R_e^3} \quad (5)$$

(Q - объемный расход жидкости через эквивалентный капилляр). Учитывая, что $Q = Sw = \pi R_e^2 \frac{dl}{dt}$ (S - площадь сечения капилляра, w - среднерасходная скорость течения жидкости в нем), получаем:

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{R_e} \frac{dl}{dt} \quad (6)$$

Как и при решении прямой задачи, пропитываемую жидкость считали ньютоновской в течение малого промежутка времени. Рассчитанные значения вязкости использовались для уточнения радиуса эквивалентного капилляра R_e в следующей итерации. Скорость пропитки dl/dt рассчитывали численно по аппроксимирующим функциям зависимости глубины пропитки от времени.

Обратная задача моделирования пропитки была решена с достаточно хорошими результатами для тех же систем, для которых было получено и удовлетворительное решение прямой задачи. Пример результатов расчетов приведен на рис. 9. Для систем со сложной (S-образной) формой кривой течения решение обратной задачи не имеет смысла по указанным выше причинам (неопределенность эффективного напряжения сдвига, реализуемого в процессе).

Успешное решение обратной задачи моделирования пропитки указывает на то, что именно реологические свойства пропитываемого расплава определяют скорость процесса и дает возможность оценки величин τ и $\dot{\gamma}$ в ходе пропитки, показывая путь использования результатов реологических исследований для управления процессом пропитки.

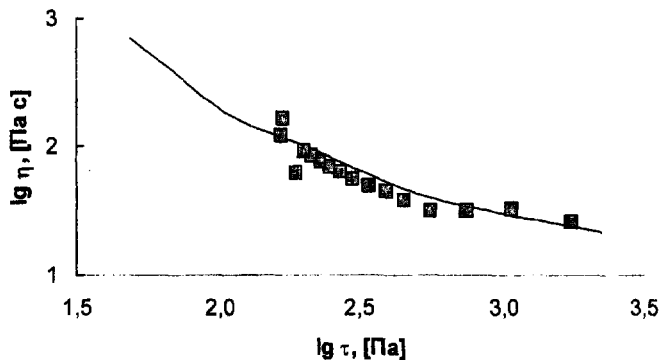


Рис. 9. Сопоставление величин вязкости, рассчитанных по кинетике пропитки комплексной нити на основе волокна оксалон расплавом СПЭФ-1 при 300°C (маркеры) с данными ротационной вискозиметрии (сплошная линия). Объемная доля волокна $V_f=0.51$

Другим предельным случаем волокнистых наполнителей являются нетканые материалы. Закономерности пропитки этих систем полимерными расплавами рассмотрены в разделе 6. В настоящей работе изучен процесс пропитки нетканых волокнистых наполнителей на основе волокон терлон, оксалон, карбонизованного и графитированного углеродного волокна расплавами ПСФ, СПЭФ-1, смесей ПСФ/СПЭФ-1 = 25/75, 50/50.

Как было показано выше, при пропитке жгутов параллельно уложенных волокон в продольном направлении определяемые величины радиусов эквивалентного капилляра неинвариантны по отношению к тестовой жидкости. Это происходит, по-видимому, в результате возрастающей роли трансверсального течения при переходе от низковязких жидкостей к высоковязким. Трансверсальная составляющая течения жидкости в волокнистом материале возникает вследствие различий в размерах пор и отставания фронта пропитки в меньших из них.

Нетканые же материалы характеризуются хаотическим расположением волокон и макроскопической изотропностью свойств. В связи с этим важным представляется вопрос о различиях в течении сквозь нетканые материалы жидкостей разной вязкости, иными словами различия в величине эффективного эквивалентного радиуса, определяемого по течению разных ньютоновских жидкостей.

Величины радиуса эквивалентного капилляра определяли по кинетике

пропитки волокнистого материала (уравнение 2). При этом отличительной особенностью процесса пропитки нетканых материалов на основе углеродных волокон является положительное отклонение от пуазейлевской линейной зависимости $l^2 - t$ (рис. 10). Этому формально соответствует возрастание радиуса эквивалентного капилляра во времени.

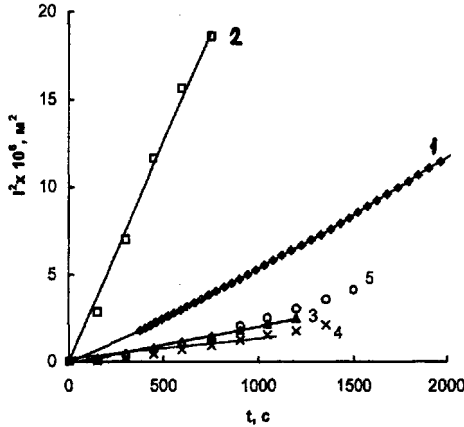


Рис. 10. Зависимости квадрата глубины пропитки от времени при пропитке нетканых материалов на основе волокон терлон (1, 2), оксалон (3), карбонизованного (4) и графитированного углеродного волокна (5) расплавом ПДФ при температурах 280 (1) и 300 °C (2-5) и давлениях пропитки 1,64 МПа (1) и 1,23 МПа (2-5)

Для объяснения этого факта следует принять во внимание малый диаметр и высокую хрупкость элементарных углеродных волокон. Оценки радиуса эквивалентного капилляра этих нетканых материалов, сделанные по начальным участкам приведенных зависимостей квадрата глубины пропитки от времени, дают очень низкие значения. Течение вязких полимерных расплавов в таких узких порах сопровождается, очевидно, разрушением хрупких элементарных углеродных волокон, что и приводит к наблюдаемым эффектам. В меньшей степени это касается и материала на основе полиоксадиазола (оксалон), также характеризующегося малой величиной радиуса эквивалентного капилляра. Наличие положительного отклонения от линейности зависимости квадрата глубины пропитки нетканого материала ньютоновской жидкостью от времени может быть предложено в качестве критерия разрушения волокон в ходе пропитки.

Полученные величины радиусов эквивалентных капилляров использованных в работе нетканых материалов не зависят от толщины и укладки слоев нетканого материала. Интереснее всего оказалось пренебрежимо малое влияние тестовой жидкости на величину проницаемости и, соответственно, радиуса эквивалентного капилляра. Это можно объяснить тем, что в силу хаотической ук-

ладки волокон существование в нетканом материале достаточно протяженных «магистральных» пор, ответственных за протекание больших масс жидкости, при реальных величинах пористости и диаметра элементарного волокна маловероятно.

Отмеченное выше совпадение величин радиусов эквивалентного капилляра пористой структуры волокнистых материалов, полученных с использованием различных тестовых жидкостей, значительно упрощает алгоритм решения прямой и в еще большей степени обратной задачи моделирования пропитки. Можно также ожидать лучшего, чем в случае систем с параллельной укладкой волокна в продольном направлении, описания пропитки наполнителя жидкостями с сильной аномалией вязкости.

Таким образом, можно сказать, что пропитка нетканых материалов жидкостями, реологическое поведение которых близко к ньютоновскому, в том числе достаточно высоковязкими, удовлетворительно описывается законом Дарси. При этом коэффициент проницаемости не зависит от толщины слоя пропитываемого материала и вязкости тестовой жидкости. Однако пропитка материалов с малым размером пор (эквивалентный радиус менее 3 мкм) может сопровождаться разрушением начальной капиллярной структуры, о чем свидетельствует увеличение проницаемости во времени в ходе эксперимента.

Сопоставление расчетных величин глубины пропитки нетканого материала с экспериментальными показывает их хорошее (в пределах 20 %) совпадение для всех исследованных полимерных систем. Источником погрешностей, приводящих к различиям экспериментальных и расчетных данных, могут быть нерегулярности (флуктуации) плотности нетканого материала.

Удачное описание результатов проведенных экспериментов, в особенности самого сложного с реологической точки зрения случаев пропитки нетканого материала расплавами с S-образной формой кривой течения, которая частично воспроизводится при решении обратной задачи моделирования пропитки, дает дополнительное подтверждение адекватности использованной модели процесса

Применимость предложенной модели ограничена такими условиями эксперимента, при которых не происходит существенного изменения структуры образца и реологических свойств жидкости во времени, а скорость пропитки достаточно мала для того, чтобы можно было пренебречь эластическими и инерционными явлениями. В этих рамках возможно достаточно точное описание технологического процесса. Хаотичность и большая однородность расположения волокон в нетканом материале по сравнению с параллельной укладкой

волокон упрощает модель с той точки зрения, что определяемые величины проницаемости инвариантны по отношению к тестовой жидкости.

Выводы

1. Исследован процесс пропитки различных типов волокнистых материалов изотропными и анизотропными расплавами полимеров. Изучено влияние различных факторов (температуры, плотности укладки волокна, давления) на скорость процесса. Показана определяющая роль реологических параметров пропитывающей жидкости на скорость и глубину пропитки.
2. На примере системы ПСФ - СПЭФ-1 впервые изучены температурная и концентрационная зависимости предела текучести расплава смеси ЖК и изотропного термопластов. Показано, что для таких систем вклад межфазных взаимодействий в величину предела текучести может быть весьма существенным.
3. Показана принципиальная возможность описания процесса пропитки нетканых волокнистых материалов жидкостями со сложным реологическим поведением моделью эквивалентных материалов. Возрастание отклонения скорости пропитки от теоретической в ходе эксперимента может являться признаком разрушения волокнистой структуры материала под действием приложенного давления.
4. В случае пропитки комплексных нитей в продольном направлении традиционная модель эквивалентных капилляров может применяться лишь для описания течения низковязких ньютоновских жидкостей. Для описания пропитки таких материалов высоковязкими расплавами термопластов следует учитывать зависимость эффективного радиуса эквивалентного капилляра от вязкости пропитывающей жидкости. Использование модифицированной таким образом модели эквивалентных капилляров позволяет предсказывать глубину пропитки материала в данный момент времени в зависимости от параметров процесса.
5. Созданы модель и компьютерная программа, позволяющие предсказать скорость пропитки исходя из предполагаемых условий процесса (температура, давление), реологических свойств пропитывающей жидкости и параметров пористой структуры волокнистого наполнителя.
6. Решены «прямая» и «обратная» реологические задачи для процесса пропитки. Первая позволяет рассчитать скорость пропитки по реологическим свойствам термопластов, а вторая - построить кривые течения по кинетике пропитки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- /. Котомин С. В., Антонов С. В., Куличихин Г. В., Кербер М. Л. Пропитка волокнистых наполнителей вязкопластическими полимерными системами. Тез. 18 Симпозиума по реологии, Карачарово, 1996, с. 7
2. Kulichikhin V., Kotomin S., Antonov S., Kulichikhin G., Kerber M. Impregnation of unwoven materials by polymers with yield stress. Proc. PPS Europe/Africa Meeting, Gothenburg, 1997, p. 4:p:l 1
3. Antonov S., Kulichikhin V., Kotomin S., Kulichikhin G., Kerber M. Impregnation of unwoven materials by polymers with yield stress. Proc. 5th European Conference on Rheology, Ljubljana, 1998, p. 82
4. Котомин С. В., Антонов С. В., Куличихин Г. В., Кербер М. Л., Куличихин В. Г. Пропитка волокнистых материалов полимерными системами с пределом текучести. // Высокомолек. соедин., А, т. 40, № 7, 1998, с. 1191-1197
5. Antonov S., Emelyanov S., Polushkina O., Kulichikhin V. Impregnation of fibrous materials by polymer melts, and rheokinetics of curing rubber blends and reactive polyurethanes. Proc. First Workshop on Material Science between Russian Academy of Sciences and Bayer AG, Moscow, February 10-11, 2000, p. 16
6. Kotomin S. V., Antonov S. V., Dreval V. E., Kerber M. L., Kulichikhin V. G. Impregnation of fibrous materials with LC Polyesters and blends on their base. // Applied Rheology, 2000, vol. 10, No. 2, pp. 62-72
7. Antonov S.V., Kerber M.L., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G. Polymer melts flow and interfacial interaction at impregnation. Тез. 20 Симпозиума по реологии, Карачарово, 22-27 мая 2000 г., с. 9
8. Antonov S., Kotomin S., Kulichikhin V., Kerber M. Polymer melts flow and interfacial interaction at impregnation. Proc. XIth International Congress on Rheology, Cambridge, UK, 2000, pp 1-169- 1-170
9. Антонов С. В., Котомин С. В., Кербер М. Л. Влияние структуры волокнистого материала на процесс пропитки его вязкопластическими расплавами полимеров. Тез. 21 Симпозиума по реологии, г. Осташков, 24-29 июня 2002, с. 6
10. Антонов С. В., Кербер М. Л. Применимость концепции эквивалентных капилляров к описанию пропитки волокнистых материалов системами со сложным реологическим поведением Тез. 22 Симпозиума по реологии, г. Валдай, 21-26 июня 2004, с. 17

02.00

19 MAR 2005

77