

Пропитка волокнистых наполнителей расплавами наполненных термопластов

© Е.А. Павлючкова^{1,2}, С.В. Котомин^{2,3},
А.Я. Малкин², И.Д. Симонов-Емельянов¹

¹МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, 119454, Россия

²Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук,
Москва, 191991, Россия

³МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Пропитка армирующих волокон расплавом термопласта является важнейшим этапом получения армированных термопластов. Введение дисперсных наполнителей в матрицу в ряде случаев позволяет существенно улучшить адгезию и механические характеристики армированных пластиков, однако при пропитке волокон высоковязкими расплавами, особенно содержащими дисперсные наполнители, возникают сложности. Исследованы вязкость расплава стирол-акрилонитрильного сополимера, наполненного дисперсными наполнителями — слоистым алюмосиликатом и наноалмазами, а также пропитка этим расплавом нетканого материала из углеродных волокон. Показаны наличие минимума вязкости расплава термопласта при содержании наполнителя до 0,5 % (мас.) и экстремальная зависимость скорости фильтрации и проницаемости от давления пропитки и степени наполнения. Обнаруженное разнонаправленное влияние давления пропитки и содержания наполнителя на параметры фильтрации и характеристики проницаемости волокнистого наполнителя можно связать со взаимодействием частиц наполнителя и стенок волокнисто-капиллярной системы, через которую происходит течение. Когда линейные размеры частиц или их агломератов становятся сопоставимыми с размерами капиллярных каналов, наблюдаются отклонения зависимости скорости течения расплава от давления по сравнению с классической. При этом возможно как фактическое сужение каналов (геометрические факторы), так и затормаживающее влияние более вязких адсорбированных слоев.

Ключевые слова: пропитка, термопласты, вязкость, углеродные волокна, фильтрация, проницаемость

Введение. Армированные волокнистыми наполнителями термопласты являются перспективным видом армированных пластиков, технология получения которых исключает применение растворителей и длительную стадию отверждения матрицы. Пропитка армирующих волокон расплавом термопласта — важнейший этап получения армированных термопластов, но при пропитке волокон высоковязкими расплавами, особенно содержащими дисперсные наполнители, возникают сложности. Введение дисперсных наполнителей в матрицу в ряде случаев позволяет существенно улучшить адгезию и механические характеристики армированных пластиков [1–3].

К настоящему времени имеется достаточное число публикаций, касающихся пропитки волокнистых наполнителей расплавами термопластов [4–9], но пропитка расплавами волокон, содержащих наполнители, изучена недостаточно [10]. В настоящей работе исследованы влияние высокодисперсных наполнителей двух типов на реологические свойства расплавов термопластов и условия пропитки армирующих углеродных волокон под давлением.

Экспериментальная часть. В качестве матрицы был использован сополимер акрилонитрила и стирола (САН) марки А20С-333 производства фирмы Toray Industries Inc. (Япония) (показатель текучести расплава ПТР = 26 г/10 мин, плотность 1,07 г/см³), в качестве дисперсных наполнителей — наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) и слоистый алюмосиликат — монтмориллонит (ММТ) марки Cloisite 30В фирмы Southern Clay Products Inc. (США). Ранее было показано, что ведение ДНА существенно повышает ударную прочность САН [1]. Исследовали пропитку нетканого мата из углеродного волокна УКН-5000 (производитель — завод «Аргон» госкорпорации «Уматекс», г. Балаково). Наполненные термопласты получали с помощью смесителя модели Haake PolyDrive (Германия). Согласно оценке размера частиц по спектру мутности в пленке из наполненного термопласта, после смешения средний размер частиц ММТ в термопластичной матрице составлял 220...250 нм, частиц ДНА — 300...350 нм. Сдвиговую вязкость расплавов композитов измеряли с помощью капиллярного реометра модели Rosand (фирма Malvern, Великобритания).

Параметры капиллярно-пористой структуры нетканого материала и кинетику пропитки углеволокнистого мата изучали в режиме установившейся фильтрации на капиллярном вискозиметре ИИРТ в соответствии с методикой ФГУП «ВИАМ» ММ 1.595-9-193–2004 «Определение проницаемости волокнистых армирующих наполнителей расплавами термопластов».

Схема установки для изучения пропитки показана на рис. 1.

Волокнистый материал помещали в камеру вискозиметра между двумя стандартными капиллярами одного диаметра (2,1 мм), плотно сжимающими образец. Считали, что площадь фильтрации в этом случае определяется внутренним диаметром капилляров. Проницаемость материала K (м²) рассчитывали в соответствии с уравнением фильтрации Дарси:

$$K = \frac{Q\eta L_0}{PS}, \quad (1)$$

где Q — объемная скорость течения, м³/с; η — эффективная вязкость расплава, Па·с, рассчитанная на основании ПТР; L_0 — толщина пористого образца, м; P — прилагаемое давление, Па; S — площадь сечения (фильтрации), м².

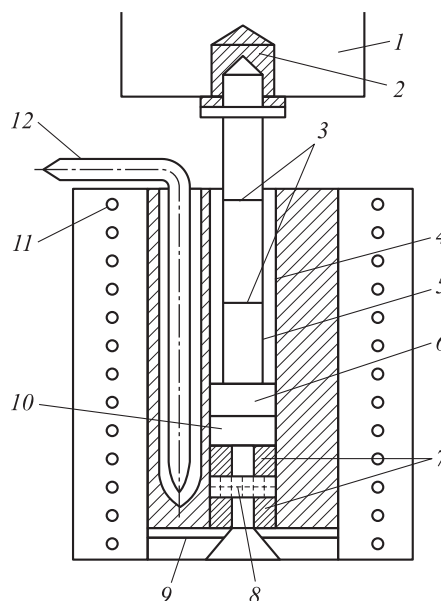


Рис. 1. Схема установки для изучения пропитки волокнистых материалов расплавами полимеров:

1 — груз; 2 — теплоизоляция; 3 — дистанционные метки; 4 — рабочая камера; 5 — поршень; 6 — головка поршня; 7 — капилляры; 8 — волокнистый армирующий наполнитель; 9 — упорная пластина; 10 — расплав термопласта; 11 — электронагреватель; 12 — термодатчик

Пористость волокнистого материала определяли так:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho V}, \quad (2)$$

где m — масса образца; ρ — истинная плотность волокон; V — объем образца.

Эквивалентный радиус R_3 находили по уравнению

$$R_3 = 2\sqrt{\frac{2K}{\varepsilon}}. \quad (3)$$

Для вычисления среднего значения K использовали результаты не менее пяти измерений.

Температура расплава полимеров в условиях опытов соответствовала режимам получения и переработки армированных термопластов.

Обсуждение результатов. На рис. 2 представлено относительное изменение вязкости расплава САН (при низких напряжениях сдвига, реализуемых в условиях измерения индекса расплава) после введения наполнителей двух типов.

Как ясно из рисунка, при введении наполнителей обоих типов наблюдается минимум вязкости при содержании 0,25 % (об.) или 0,5 % (мас.). Вследствие различия в плотности наполнителей двух типов положение минимумов вязкости для объемной доли (1, 2) несколько различается, а для массовой (3, 4) — совпадает. Наблюдаемое уменьшение вязкости термопластов при низких скоростях сдвига и малом содержании наполнителей отмечали и ранее [11, 12] и объ-

ясняли послойным течением гетерогенной системы с возможной фазовой сегрегацией. Формирование рыхлого адсорбционного слоя макромолекул полимера на поверхности частиц наполнителя может приводить к частичному скольжению по границе раздела фаз и внести вклад в уменьшение вязкости системы. Изменение вязкости при введении наполнителей в расплав термопласта должно сказаться и на скорости пропитки расплавом армирующих волокон.

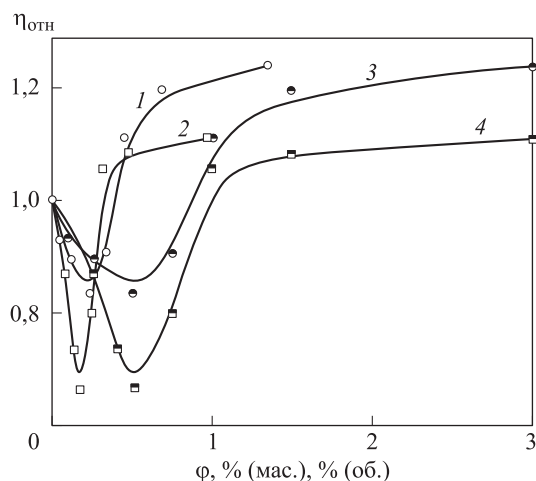


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости $\eta_{отн}$ расплава САН от объемной (1, 2) и массовой (3, 4) доли ϕ наполнителя: 1, 3 — ММТ; 2, 4 — ДНА (скорость сдвига $10 \dots 30 \text{ с}^{-1}$)

На рис. 3 представлены зависимости скорости фильтрации (пропитки — в установившемся режиме) расплавов с различной степенью наполнения от давления пропитки.

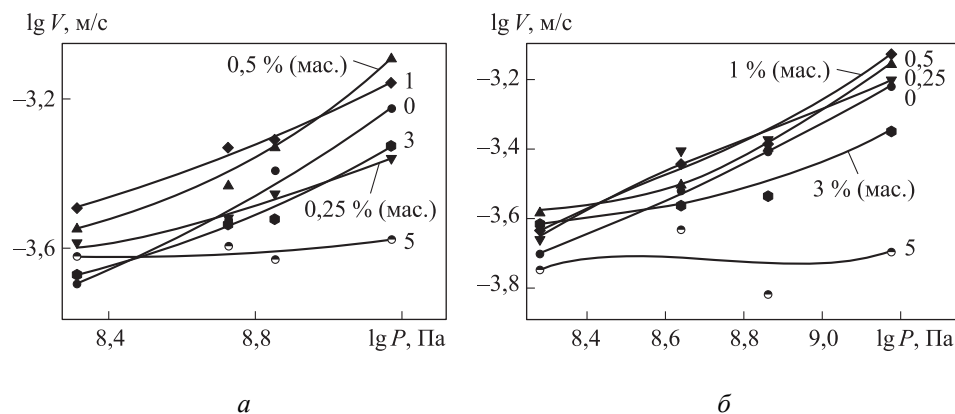


Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации V от давления пропитки P расплава: а — САН + ДНА; б — САН + ММТ

Как следует из приведенных на рисунке кривых, для наполнителей обоих типов при их массовой доле до 0,5...1 % (мас.) наблюдается увеличение скорости фильтрации по сравнению со скоростью фильтрации расплава без наполнителя, что коррелирует с изменением вязкости при введении такого же количества наполнителей в расплав (при низких скоростях сдвига). При массовой доле наполнителя свыше 1 % (мас.) до 5 % (мас.) скорость фильтрации оказывается меньше, чем для ненаполненного расплава, и при этом мало изменяется с ростом давления. Это, вероятно, связано с постепенной блокировкой капиллярных каналов крупными агломератами частиц.

Энергия активации течения наполненных расплавов может характеризовать энергию взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей. На рис. 4 представлена зависимость энергии активации течения наполненных расплавов, рассчитанной в соответствии с уравнением Аррениуса по изменению вязкости, от давления пропитки.

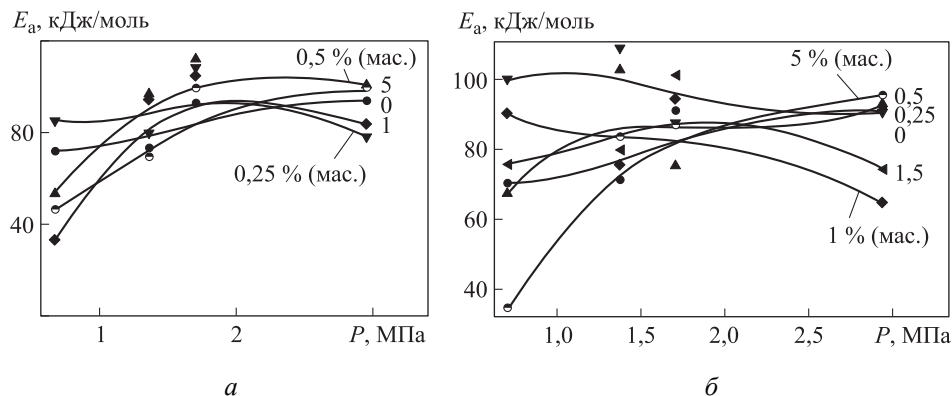


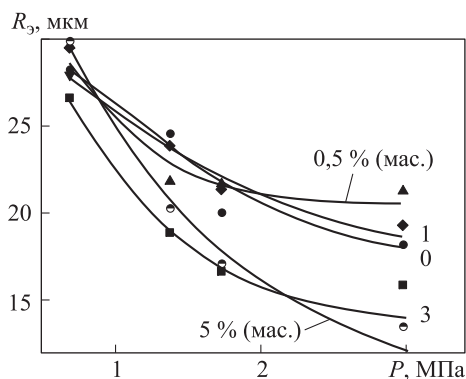
Рис. 4. Зависимость энергии активации E_a течения при фильтрации от давления пропитки P расплава:
 а — САН + ДНА; б — САН + ММТ

На рисунке видно, что для композиций с ДНА наблюдается заметное увеличение энергии активации с экстремумом при давлении пропитки 2 МПа, затем проявляется тенденция к ее уменьшению.

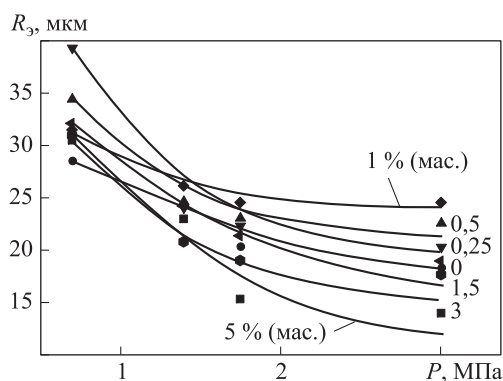
Для композиций с ММТ, напротив, характерно уменьшение энергии активации течения с увеличением давления пропитки, за исключением состава с максимальным наполнением — 5 % (мас.). Это отличие в поведении расплавов с ММТ и ДНА можно объяснить различием в природе и форме частиц. Частицы слоистого алюмосиликата ММТ обладают выраженной анизодиаметрией, способствующей их ориентации при течении, а форма частиц ДНА близка к сферической.

Представляет интерес зависимость изменения эквивалентного радиуса капилляров от давления пропитки при различной массовой

доле наполнителя (рис. 5). При небольшой массовой доле наполнителя (до 1 % (мас.)) и высоком давлении пропитки значение эквивалентного радиуса превышает аналогичный показатель в случае пропитки расплавом без наполнителя. Если содержание наполнителя превышает указанный уровень, то размер эквивалентного радиуса, напротив, с повышением давления заметно уменьшается.



а



б

Рис. 5. Зависимость эквивалентного радиуса R_3 капилляра от давления пропитки P при течении расплава:
 а — САН + ДНА; б — САН + ММТ

Закключение. Обнаруженное разнонаправленное влияние давления пропитки и содержания наполнителя на параметры фильтрации и характеристики проницаемости волокнистого наполнителя можно связать со взаимодействием частиц наполнителя и стенок волокнисто-капиллярной системы, через которую происходит течение. Когда линейные размеры частиц или их агломератов становятся сопоставимыми с размерами капиллярных каналов, наблюдаются отклонения

зависимости скорости пропитки от давления по сравнению с классической. Это можно объяснить как фактическим сужением каналов, так и влиянием более вязких адсорбированных слоев.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций России.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Karbushev V.V., Konstantinov I.I., Parsamyan I.L., Kulichikhin V.G., Popov V.A., George T.F. Preparation of polymer-nanodiamond composites with improved properties. *Advanced Materials Research*, 2009, vol. 59, pp. 275–278.
- [2] Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия дисперсно-наполненных эпоксидов к твердым телам. *Механика композитных материалов*, 2012, т. 48, № 2, с. 161–170.
- [3] Бранцева Т.В., Ильин С.О., Горбунова И.Ю., Антонов С.В., Кербер М.Л. Исследование структуры и адгезионных свойств композитов на основе эпоксидной смолы и силикатов. *Механика композитных материалов*, 2014, т. 50, № 5, с. 923–932.
- [4] Bernet N., Michaud V., Bourban P.-E., Manson J.-A.E. An impregnation model for the consolidation of thermoplastic composites made from commingled yarns. *J. Comp. Mat.*, 1999, vol. 33, no. 8, pp. 751–772.
- [5] Bates P.J., Taylor D., Cunningham M.F. Compaction and Transverse Permeability of Glass Rovings. *Appl. Comp. Mat.*, 2001, vol. 8, no. 3, pp. 163–178.
- [6] Ставров В.П., Кремневская Е.И., Ставров В.В., Ткачев В.М. Влияние структуры волокнистого слоя на его проницаемость для нелинейно-вязкой жидкости. *Механика композитных материалов*, 1997, т. 33, № 4, с. 555–564.
- [7] Колосов А.Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. Кинетические уравнение продольной и поперечной пропитки. *Механика композитных материалов*, 1987, т. 23, № 5, с. 878–886.
- [8] Котомин С.В., Антонов С.В., Куличихин Г.В., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. Пропитка волокнистых материалов вязкопластичными смесями полимеров. *Высокомолекулярные соединения*, сер. А, 1998, т. 40, № 7, с. 1191–1197.
- [9] Котомин С.В., Авдеев Н.Н. Смачивание химических волокон расплавами термопластов. *Коллоидный журнал*, 1999, т. 61, № 3, с. 336–343.
- [10] Котомин С.В., Баранкова Т.И., Горбунова И.Ю., Филиппова Т.Н. Получение и свойства микропластиков с полисульфоном и монтмориллонитом. Получение микропластиков пропиткой арамидных и стеклянных нитей. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2016, № 2, с. 6–12. DOI: 10.1134/S1995421216030114
- [11] Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотникова Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H. Реологические свойства жидких предшественников нанокompозитов полипропилен-глина. *Высокомолекулярные соединения*, сер. А, 2003, т. 45, № 6, с. 944–954.
- [12] Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокompозитов. *Высокомолекулярные соединения*, сер. А, 2009, т. 51, № 11, с. 2044–2053.

Статья поступила в редакцию 21.03.2018

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Павлючкова Е.А., Котомин С.В., Малкин А.Я., Симонов-Емельянов И.Д. Пропитка волокнистых наполнителей расплавами наполненных термопластов. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2018, вып. 7.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2018-7-1778>



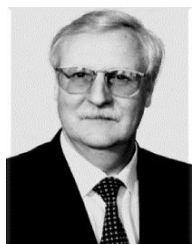
Павлючкова Екатерина Александровна — аспирантка МИРЭА — Российского технологического университета, сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Автор шести публикаций. Область научных интересов: переработка и исследование реологических свойств термопластов.
e-mail: katyapogarcity@mail.ru



Котомин Сергей Владимирович — д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Автор 120 научных работ в области физической химии и переработки полимеров и композитов.
e-mail: svk1952@gmail.com



Малкин Александр Яковлевич — д-р физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Автор 400 научных работ. Область научных интересов: реология полимерных композитов и коллоидных систем.
e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru



Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИРЭА — Российского технологического университета. Автор 500 публикаций. Область научных интересов: создание полимерных композитов.
e-mail: simonov@mitht.ru

Impregnating fibrous fillers with reinforced thermoplastic melts

© E.A. Pavlyuchkova^{1,2}, S.V. Kotomin^{2,3},
A.Ya. Malkin², I.D. Simonov-Emelyanov¹

¹MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454, Russia

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS,
Moscow, 191991, Russia

³Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

Impregnating reinforcing fibres with thermoplastic melts is a crucial stage of producing reinforced thermoplastics. In a number of cases, introducing dispersed fillers into the matrix significantly increases adhesion and mechanical properties of reinforced plastics; however, difficulties arise when impregnating fibres with highly viscous melts, especially those that contain dispersed fillers of their own. We studied the viscosity of a styrene-acrylonitrile copolymer melt reinforced with the following dispersed fillers: nanodiamonds and a layered aluminosilicate; we also investigated how this melt impregnates a nonwoven carbon fibre material. We show that there is a minimum thermoplastic melt viscosity when the filler content is 0.5 % (in terms of mass) and that filtration rate and permeability as functions of impregnation pressure and reinforcement ratio also feature extrema. This bidirectional effect of impregnation pressure and reinforcement ratio upon filtration parameters and permeability characteristics of the fibrous filler may stem from the interaction of reinforcement particles and the walls of the capillary system formed by the fibres through which the melt flows. When the linear dimensions of particles or their agglomerates become comparable to the capillary channel dimensions, the melt flow velocity as a function of pressure deviates from the classical values. Both actual channel constriction (a geometrical factor) and a drag effect of more viscous adsorbed layers are possible in this case.

Keywords: *impregnation, thermoplastics, viscosity, carbon fibres, filtration, permeability*

REFERENCES

- [1] Karbushev V.V., Konstantinov I.I., Parsamyan I.L., Kulichikhin V.G., Popov V.A., George T.F. *Advanced Materials Research*, 2009, vol. 59, pp. 275–278.
- [2] Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 161–170.
- [3] Brantseva T.V., Ilin S.O., Gorbunova I.Yu., Antonov S.V., Körber M.L. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 2014, vol. 50, no. 5, pp. 923–932.
- [4] Bernet N., Michaud V., Bourban P.-E., Manson J.-A.E. *J. Comp. Mat.*, 1999, vol. 33, no. 8, pp. 751–772.
- [5] Bates P.J., Taylor D., Cunningham M.F. *Appl. Comp. Mat.*, 2001, vol. 8, no. 3, pp. 163–178.
- [6] Stavrov V.P., Kremnevskaya E.I., Stavrov V.V., Tkachev V.M. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 1997, vol. 33, no. 4, pp. 555–564.
- [7] Kolosov A.E. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 1987, vol. 23, no. 5, pp. 878–886.
- [8] Kotomin S.V., Antonov S.V., Kulichikhin G.V., Körber M.L., Kulichikhin V.G. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer Science, Ser. A*, 1998, vol. 40, no. 7, pp. 1191–1197.

- [9] Kotomin S.V., Avdeev N.N. *Kolloidnyy zhurnal — Colloid Journal*, 1999, vol. 61, no. 3, pp. 336–343.
- [10] Kotomin S.V., Barankova T.I., Gorbunova I.Yu., Filippova T.N. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik — Polymer Science, Series D*, 2016, no. 2, pp. 6–12. DOI: 10.1134/S1995421216030114
- [11] Kulichikhin V.G., Tsamalashvili L.A., Plotnikova E.P., Barannikov A.A., Körber M.L., Fischer H. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer Science, Ser. A*, 2003, vol. 45, no. 6, pp. 944–954.
- [12] Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Platé N.A., Picken S.J. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer Science, Ser. A*, 2009, vol. 51, no. 11, pp. 2044–2053.

Pavlyuchkova E.A., post-graduate student, MIREA — Russian Technological University, member of A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS. Author of six scientific publications. Specialises in recycling and investigating rheological properties of thermoplastic materials. e-mail: katyapogarcity@mail.ru

Kotomin S.V., Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University, Leading Research Scientist, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS. Author of 120 scientific publications in the field of physical chemistry and recycling of polymers and composites. e-mail: svk1952@gmail.com

Malkin A.Ya., Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Leading Research Scientist, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS. Author of 400 scientific publications. Specialises in rheology of polymer composites and colloidal systems. e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Simonov-Emelyanov I.D., Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of Department of Chemistry and Plastic and Polymer Composite Recycling Technology, MIREA — Russian Technological University. Author of 500 scientific publications. Specialises in designing polymer composites. e-mail: simonov@mitht.ru