

УДК 541.64:532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДРОБЛЕНИЕ ВОЛОКОН ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ<sup>1</sup>

© 2006 г. Б. Хауснерова, Н. Хонкова, А. Ленгалова, Т. Китано, П. Саха

*Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Polymer Centre*

*TGM 275, 762 72 Zlín, Czech Republic*

Поступила в редакцию 27.10.2005 г.

Принята в печать 28.04.2006 г.

Переработка термопластов, армированных короткими волокнами, часто сопровождается разрушением волокон. Поэтому при изготовления изделий методами экструзии или литья под давлением важно оценить влияние процесса переработки на степень дробления волокон. В работе экспериментально и теоретически исследовано дробление волокон, вызываемое сдвиговыми силами на границе раздела с матрицей. Изучено дробление углеродных волокон в композите на основе ПП матрицы в широком диапазоне скоростей сдвига. При экструзии через капилляр сильное дробление наблюдается только при высоких скоростях сдвига. Обсуждается изменение формы распределения волокон по длине при течении расплава через капилляр, а также изменение реологических свойств материала. Результаты сопоставлены с теоретической моделью.

### ВВЕДЕНИЕ

Волокнистые композиты на основе термопластичных матриц широко используют в промышленности из-за их высоких механических свойств, химической стойкости, умеренной стоимости и возможности вторичной переработки. При введении волокон (как правило, от 5 до 20 об. %) в термопластичную матрицу существенно увеличивается предел прочности полимера, модуль упругости, стабильность размеров, коррозионная стойкость, электропроводность и т.д. Эти свойства композита определяются как концентрацией волокон, так и их длиной.

Производство армированных пластиков выполняют путем смешения волокон с термопластичной матрицей, вязкость которой может сильно варьироваться в зависимости от особенностей методов переработки. Одной из проблем является разрыв волокон в процессе смешения, что ограничивает характеристики конечного материала. Уменьшение длины волокон может приво-

дить к потере эффективности армирования, зависящей как от интенсивности процесса смешения, так и от соотношения между реальной и критической длиной волокон. Согласно Kelly и Tyson [1], типичное значение критической длины волокон равно 0.15–0.45 мм (в зависимости от величины сдвиговых напряжений на границе раздела). Для эффективного армирования, позволяющего увеличить прочность материала, средняя длина волокон должна значительно превышать эту величину. Поэтому важно оценить влияние процесса переработки на степень дробления волокон при их смешении с матрицей и формировании изделий (экструзия или литье).

Механизм дробления волокон и изменение их распределения по длине после смешения и формирования исследовали в работах [2–24]. Известно, что длина наиболее сильно уменьшается на первой стадии переработки, когда рубленые пряжи распадаются на отдельные волокна. Было показано, что конечная длина волокон определяется в основном вязкостью полимера, а способ смешения волокон с расплавом матрицы влияет на разрушение волокон гораздо меньше [6]. При разных методах смешения дробление волокон

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения, молодежи и спорта Чешской Республики (грант MSM 7088352101).

E-mail: hausnerova@ft.utb.cz (Хауснерова Береника).

обусловлено взаимодействием как с соседними волокнами, так и с матрицей [23, 24].

Разрыв волокна под действием сдвиговых сил, действующих на границе с расплавом, представляет особый интерес, поскольку это явление поддается теоретическому анализу, по крайней мере в качественной форме. В настоящей работе изучено дробление углеродных волокон в углепластике на основе ПП-матрицы под действием сдвига в капилляре, а также реологические свойства композитов, полученных смешением в двух различных экструдерах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матрицей служил ПП марки NOBLEN W101 фирмы "Sumitomo Chemicals" (Япония). Для предотвращения химической деструкции гранулы ПП смешивали с антиоксидантной смесью ВНТ, IRGANOX и DSTDP. Для армирования использовали рубленые углеродные волокна НТА12000 фирмы "Toho Beslon" (Япония) диаметром 7 мкм и длиной 3 мм.

Высушенный ПП и пряди рубленых углеродных волокон (5, 10, 15 и 20 об.%) смешивали в одношнековом экструдере Plasticorder PLV151 компании "Brabender" (диаметр шнека 19 мм, отношение  $L:D = 20$ ), а также в двушнековом экструдере RT35-2S фирмы "Tsukada Juki" с противоположно направленным вращением шнеков (диаметр шнеков 35 мм, отношение  $L:D = 15$ ) при скорости 25 об/мин. Температура в зонах сжатия, плавления и смешения равна 200, 210 и 220°C соответственно. Чтобы получить более однородное распределение волокон в одношнековом экструдере, материал через него пропускали дважды. Полученный экструдат рубили на отрезки длиной 5 мм и использовали для дальнейших экспериментов.

Образцы исходного ПП и углепластика на его основе, полученного смешением в одношнековом экструдере, обозначаются как ПП-1 и УВ-ПП-1; обозначения ПП-2 и УВ-ПП-2 соответствуют материалам, полученным в двушнековом экструдере. В таблице приведены объемные доли и начальная длина волокон.

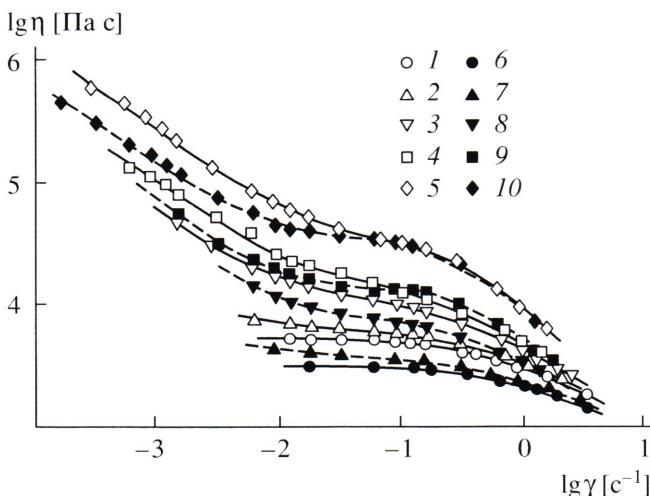
Характеристики материалов

Материал	Объемная доля волокон $\Phi_f$ , %	Среднечисленная длина волокон, $l_N$ , мм	Метод смешения
ПП-1	0	–	Одношнековый экструдер
УВ-ПП-1	5	0.447	
	10	0.387	
	15	0.292	
	20	0.296	
ПП-2	0	–	Двушнековый экструдер
УВ-ПП-2	5	0.334	
	10	0.325	
	15	0.273	
	20	0.225	

Вязкость углепластиков при низких скоростях сдвига измеряли с помощью реометра с конической насадкой (151-S фирмы "Nippon Rheology Kiki", Япония). Радиус на входе был равен 21.5 мм, а угол конуса 4°. При высоких скоростях сдвига вязкость определяли капиллярным реометром ("Koka-shiki" фирмы "Shimazu Seisakusyo", Япония); длина и диаметр капилляра равны 20 и 1 мм соответственно. Эксперименты выполняли при 200°C, причем при низкой скорости сдвига их проводили в атмосфере азота.

Величину разбухания экструдата на выходе из капилляра характеризовали отношением диаметра экструдата к диаметру капилляра. Эту величину измеряли при различных скоростях сдвига и количестве циклов экструзии через капилляр.

Распределение волокон по длине определяли после каждого прохода материала через капилляр. Для этого ПП-матрицу выжигали в печи в течение 4 ч при 450°C, после чего волокна заливали глицерином и помещали на стеклянную пластинку. Распределение волокон по длине изучали с помощью оптического микроскопа. Для этого на увеличенных фотографиях измеряли длину как минимум 500 волокон. Среднечисленную  $l_n$  и



**Рис. 1.** Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для ПП-1 (1), композита УВ-ПП-1 (2–5), ПП-2 (6) и композита УВ-ПП-2 (7–10). Объемная доля углеродных волокон  $\Phi_f = 5$  (2, 7), 10 (3, 8), 15 (4, 9) и 20% (5, 10).

средневесовую длину волокон  $l_w$  рассчитывали по формулам

$$l_n = \frac{\sum N_i l_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$l_w = \frac{\sum N_i l_i^2}{\sum N_i l_i}, \quad (2)$$

где  $N_i$  – число и  $l_i$  – длина волокон. Величина  $l_n$  чувствительна к наличию коротких волокон, а  $l_w$  – длинных волокон.

Этими параметрами характеризовали длину волокон после нескольких циклов экструзии через капилляр.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Реологические свойства исходного углепластика

Таблица демонстрирует, что в одинаковых условиях смешения в двушнековом экструдере углеродные волокна разрушаются более сильно, чем в одношнековом. Длина волокон зависит от их концентрации. Это указывает на то, что дробление обусловлено взаимодействием

волокон не только с матрицей, но и с соседними волокнами.

Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в области низких скоростей сдвига для исходных композитов УВ-ПП-1 (одношнековый экструдер) и УВ-ПП-2 до их прохода через капилляр ( $N = 0$ ) приведена на рис. 1. Видно, что вязкость композитов, полученных с помощью двух типов экструдеров, различна. Это может быть связано с различиями механической, тепловой и химической деструкции матрицы и дроблением волокон при разных условиях смешения. Увеличение температуры вследствие перехода производимой механической работы в тепло в двушнековом экструдере выше, что вызывает более сильную деструкцию ПП-2. Оценка ММ исходя из вязкости расплава показала, что молекулярная масса ПП-2 на ~12% ниже, чем ПП-1. Анализ полученных данных приводит к выводу, что дробление волокон при низких скоростях сдвига не значительно.

Рассмотрим уравнение, описывающее трехмерную систему волокон [25, 26]. Будем считать, что волокно состоит из центральных элементов (частей “e”), которые несут нагрузку, и кончиков “n”, которые нагрузки не несут. Тензор напряжения  $\tau_{ij}$  системы волокон может быть записан в виде

$$\tau_{ij} = \frac{N_f l^2 E \Gamma}{V} \int \int \int \varepsilon_{kl} s_i s_j s_k s_l \Omega(\theta, \psi) \sin \theta d\theta d\psi, \quad (3)$$

где  $N_f$  – общее количество волокон в единице объема,  $l$  – их длина,  $V$  – объем,  $E$  – модуль упругости,  $\varepsilon_{kl}$  – тензор деформаций,  $s_i, s_j, s_k$  – полярные координаты  $(r, \theta, \psi)$ ,  $\Omega(\theta, \psi)$  – функция распределения волокон по ориентации,  $\Gamma$  – коэффициент эффективности, определяемый как отношение длины эффективной части волокон к их общей длине.

Коэффициент эффективности  $\Gamma$  может быть представлен в виде функции от количества точек контакта с соседними волокнами  $m$ :

$$\Gamma = \left( \frac{m-1}{m+1} \right)^3 \left( \frac{m+5}{m+1} \right) \quad (4)$$

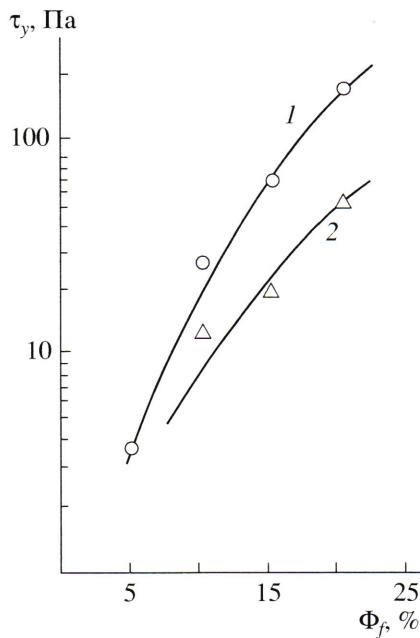


Рис. 2. Зависимость предела текучести композитов УВ-ПП-1 (1) и УВ-ПП-2 (2) от объемной доли углеродных волокон.

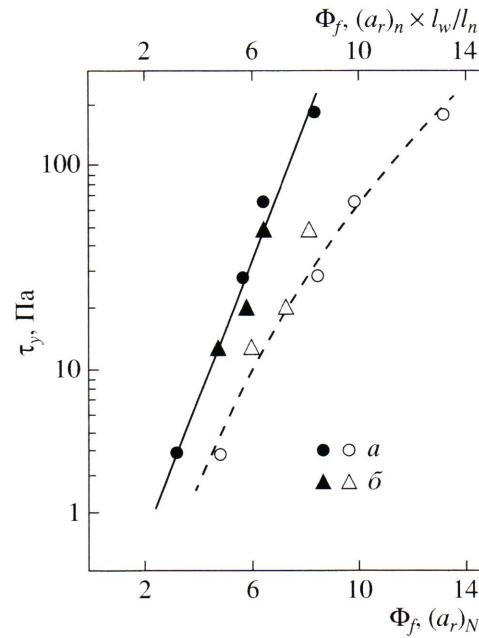


Рис. 3. Зависимости предела текучести композитов УВ-ПП-1 (а) и УВ-ПП-2 (б) от  $\Phi_f(a_r)_N$  (1) и  $\Phi_f(a_r)_N l_w/l_N(a_r)_N$  (2).

Анализ этого уравнения показывает, что при низких значениях  $m$  величина  $\Gamma$  меньше, чем доля неэффективных элементов  $n$ , а при  $m > 100$  доля  $n$  и коэффициент  $\Gamma$  приближаются к единице. Из геометрических соображений получаем число контактов

$$m = \frac{2d(N_f - 1)l^2 I}{V} \quad (5)$$

Здесь  $d$  – диаметр,  $I$  – функция ориентации волокон:

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \Omega(\theta, \psi) \Omega(\theta', \psi') |\sin x| \times \times \sin \theta \sin \theta' d\theta d\theta' d\psi d\psi' \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \sin x = \\ = [1 - (\cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\psi - \psi'))]^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнения (5) можно получить  $m$ :

$$m = \frac{8}{\pi} \frac{\pi d^2}{4} \frac{N_f l}{V} \frac{l}{d} I \quad (8)$$

Объемная доля волокон  $\Phi_f$  и отношение их длины к диаметру  $a_r$  определяются следующим образом:

$$\Phi_f = \frac{\pi d^2 N_f l}{4 V} \quad (9)$$

$$a_r = \frac{l}{d} \quad (10)$$

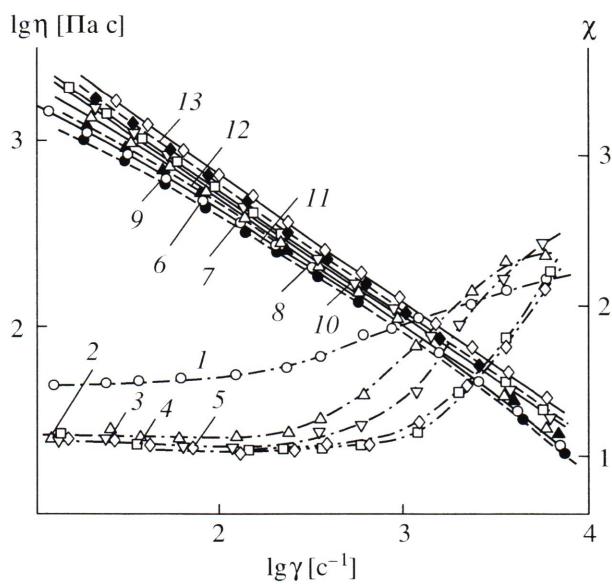
Отсюда имеем

$$m = \frac{8}{\pi} \frac{\left( \frac{\pi d^2}{4} N_f l \right)}{V} \frac{l}{d} I = \frac{8}{\pi} \Phi_f a_r I \quad (11)$$

Тензор напряжения имеет вид

$$\tau_{ij} = \frac{4}{\pi} \frac{\Phi_f a_r \Gamma E}{d} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \varepsilon_{kl} s_i s_j s_k s_l \Omega(\theta, \psi) \sin \theta d\theta d\psi \quad (12)$$

И число точек контакта, и тензор напряжения пропорциональны объемной доле волокон и отношению их длины к диаметру  $a_r$ . При помощи уравнения (12) исходя из тензора деформации  $\varepsilon_{kl}$  и функции распределения волокон  $\Omega(\theta, \psi)$ , можно



**Рис. 4.** Зависимости от скорости сдвига величины разбухания экструдата (1–5) и вязкости (6–13) ПП-1 (1, 6), композита УВ–ПП-1 (2–5, 7–10), ПП-2 (11) и композита УВ–ПП-2 (12, 13). Объемная доля углеродных волокон  $\Phi_f = 5$  (2, 7, 12), 10 (3, 8), 15 (4, 9) и 20% (5, 10, 13).

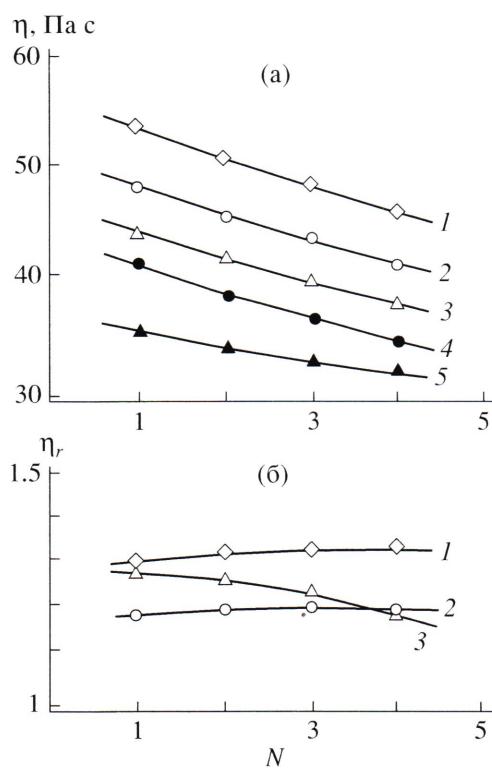
вычислить сдвиговое напряжение  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) и модуль сдвига. Предполагая, что предел текучести системы достигается при критической деформации сдвига, можно получить зависимости предела текучести от объемной доли волокон, их ориентации и длины.

На рис. 2 в полулогарифмических координатах показана зависимость предела текучести  $\tau_y$  от объемной доли волокон для УВ–ПП-1 и УВ–ПП-2. Наблюдаемое различие величин  $\tau_y$  можно объяснить разной длиной волокон.

На рис. 3 приведены рассчитанные из данных рис. 2 зависимости предела текучести  $\tau_y$  от объемной доли волокон  $\Phi_f(a_r)_N$  и параметра  $\Phi_f(a_r)_N l_w/l_N$ , где  $(a_r)_N$  – среднечисленное отношение длины к диаметру. В полулогарифмических координатах зависимость предела текучести  $\tau_y$  от  $(a_r)_N \Phi_f$  для УВ–ПП-1 и УВ–ПП-2 имеет вид единой прямой линии. Следовательно, предел текучести может быть описан экспоненциальной функцией:

$$\tau_y = C \exp[B(a_r)_N \Phi_f] \quad (13)$$

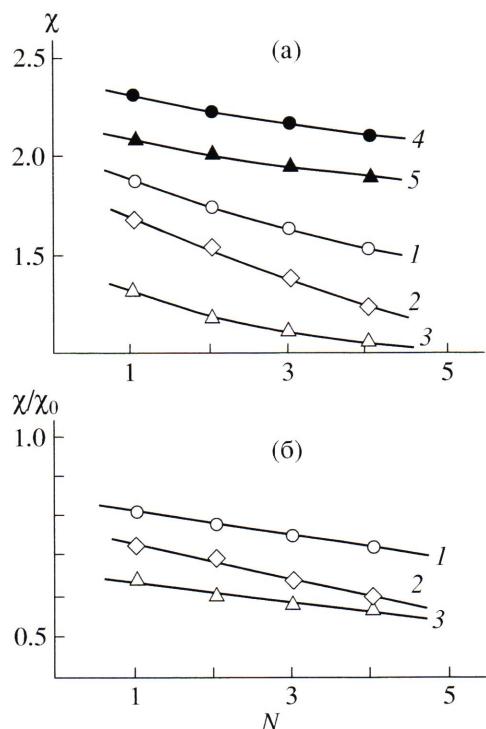
Вязкость расплава на рис. 3 зависит от нескольких параметров, в том числе и от распре-



**Рис. 5.** Зависимости от  $N$  вязкости (а) и относительной вязкости (б) чистого ПП и композитов на его основе. 1, 2 – УВ–ПП-1, 3 – УВ–ПП-2, 4 – ПП-1, 5 – ПП-2.  $\Phi_f = 10$  (1, 3) и 5% (2).

деления волокон по длине. Отношение  $l_w/l_N$  характеризует ширину распределения волокон по длине. Чем оно выше, тем шире распределение. Увеличение отношения  $l_w/l_N$  в процессе смешения полимера с волокном объясняется тем, что  $l_N$  уменьшается сильнее, чем  $l_w$ . В данном случае рост отношения  $l_w/l_N$  не влияет на предел текучести и другие реологические свойства материала.

Зависимость вязкости от скорости сдвига в области высоких скоростей (капиллярный реометр) представлена на рис. 4. В широком диапазоне скоростей сдвига вязкость чистого ПП и композитов на его основе описывается степенной функцией. Увеличение вязкости с повышением концентрации волокон не столь резкое, как в области низких скоростей сдвига (рис. 1). На рис. 4 также приведена зависимость величины разбухания экструдата  $\chi$  армированных систем от скорости сдвига. Разбухание экструдата постепенно увеличивается с ростом скорости сдвига (после некоторого пла-

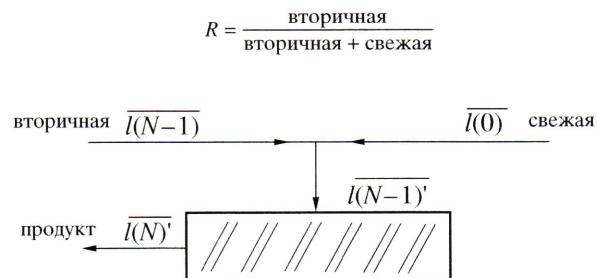


**Рис. 6.** Зависимости от  $N$  величины разбухания экструдата (а) и относительной величины разбухания экструдата (б) чистого ПП и композитов на его основе. 1, 2 – УВ–ПП-1 (1), 3 – УВ–ПП-2, 4 – ПП-1, 5 – ПП-2.  $\Phi_f$  5 (1) и 10% (2, 3).

то) и уменьшается с увеличением содержания волокна. Для армированных пластиков уменьшение степени разбухания экструдата с повышением концентрации волокон весьма существенно. Отметим, что в первой публикации на эту тему сообщалось о росте данной величины [4]. Степень разбухания экструдата уменьшается с повышением температуры и снижением скорости вращения шнека [16]. Это объясняют прогрессирующим дроблением волокон и увеличением степени их ориентации.

#### Влияние многократной экструзии

Дробление волокон при небольших деформациях сдвига сравнительно мало, о чем свидетельствует сравнение распределений по длине до и после экструзии через коническую головку. Напротив, в капиллярном реометре происходит и деструкция матричного полимера, и дробление волокон. На рис. 5 представлены зависимости вязкости материала при постоянной скорости



**Рис. 7.** Схема повторной переработки материала.

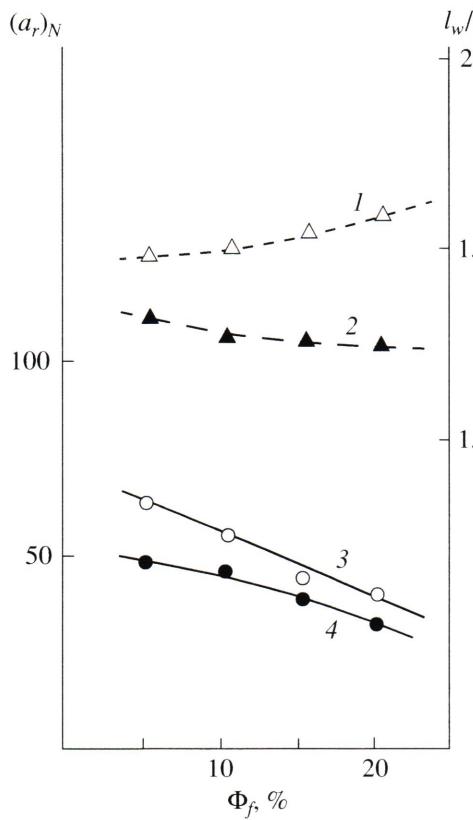
сдвига ( $6080 \text{ с}^{-1}$ ) от количества циклов экструзии  $N$ . При увеличении количества циклов вязкость постепенно уменьшается. Для армированных композитов уменьшение вязкости вызвано главным образом деструкцией матричного полимера. Уменьшение длины волокон на вязкость, видимо, влияет мало, поскольку относительная вязкость  $\eta_r$  (отношение вязкости композита УВ–ПП к вязкости чистого ПП) не изменяется после повторной экструзии (рис. 5б).

Аналогично ведут себя и такие характеристики, как величина разбухания экструдата  $\chi$  (рис. 6а) и отношение  $\chi/\chi_0$ , где  $\chi_0$  – величина разбухания экструдата матричного полимера (рис. 6б). Эти характеристики постепенно уменьшаются при увеличении числа циклов экструзии. Для углепластика уменьшение величины разбухания экструдата при увеличении количества циклов прохода через капилляр может быть вызвано деструкцией матрицы.

#### Дробление волокон

Поведение волокон при изгибе изучали во многих работах, например, в [8, 17, 27]. При ламинарном течении расплава в случае малой концентрации волокон критическая величина продольного сжимающего напряжения  $\tau$  при потере устойчивости описывается следующим уравнением [27]:

$$\tau = \dot{\gamma}\eta = \frac{E_b[\ln(2a_r) - 1.75]}{2a_r^4}, \quad (14)$$

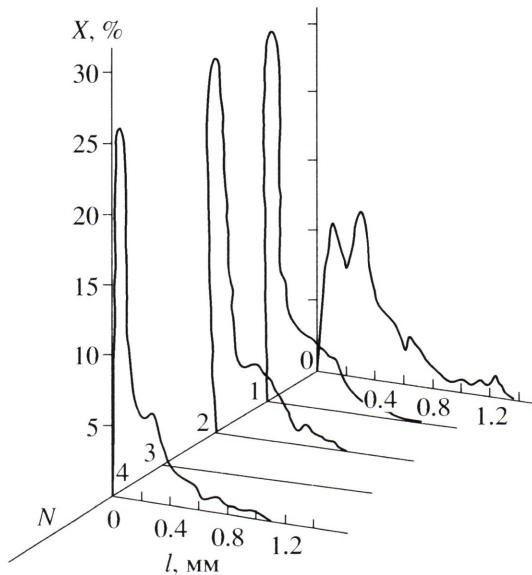


**Рис. 8.** Зависимости от  $\Phi_f$  величин  $l_w/l_N$  (1, 2) и  $(a_r)_N$  (3, 4) для исходных образцов (до прохождения через капилляр) УВ-ПП-1 (1, 3) и УВ-ПП-2 (2, 4).

где  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\eta$  – вязкость,  $E_b$  – модуль упругости волокна при изгибе и  $a_r$  – отношение длины к диаметру волокна.

Большинство авторов сходится во мнении, что дробление волокон обусловлено главным образом силами, действующими со стороны расплава полимера. Замечено, что длина волокна асимптотически уменьшается до некоторой предельной величины, зависящей от вязкости расплава, величины сдвиговых сил, времени и метода обработки. Например, при увеличении числа циклов переработки средняя длина стеклянных волокон в композите на основе ПА-66 уменьшается до асимптотического предела, близкого к неэффективной длине волокон [2, 6].

В настоящей работе нас интересовало, как изменяется длина волокон при сдвиговом течении потока. Предположим, что средняя длина воло-



**Рис. 9.** Распределение волокон по длине для образцов УВ-ПП-1 при различном количестве циклов экструдирования со скоростью сдвига  $6080 \text{ с}^{-1}$ .  $\Phi_f = 10\%$ .

кон после  $N$ -го прохода через экструдер может быть выражена формулой [6]:

$$\begin{aligned} \bar{l}(N) &= a \exp(-\alpha N) + b = \\ &= [\bar{l}(N-1) - b] \exp(-\alpha) + b \end{aligned} \quad (15)$$

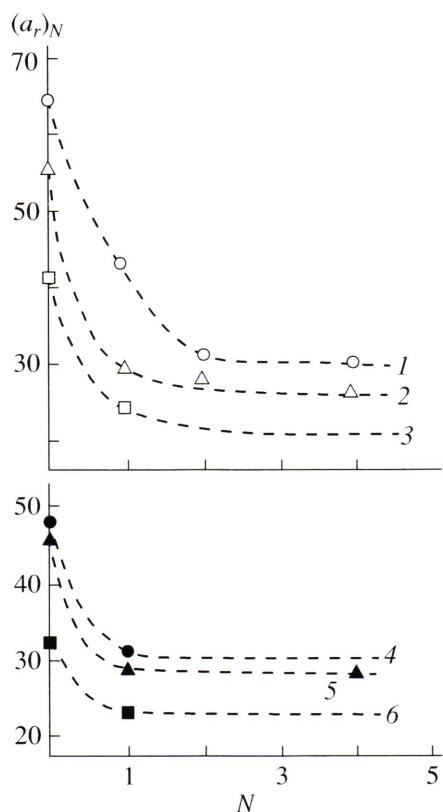
Здесь асимптотический предел  $b$  и параметры  $a$  и  $\alpha$  зависят от условий экструзии,  $a + b = \bar{l}(0)$  – исходная средняя длина волокон.

Если исходный материал смешивают со вторичным композитом, прошедшим через экструдер несколько раз, среднюю длину волокон можно оценить следующим образом. Вначале по приведенной на рис. 7 схеме определяем параметр  $R$ , равный доле повторно измельченного материала. Средняя длина волокон  $\bar{l}(N-1)'$  перед  $N$ -м циклом экструдирования дается формулой

$$\bar{l}(N-1)' = \bar{l}(N-1)R + \bar{l}(0)(1-R) \quad (16)$$

Из уравнений (15) и (16) получаем

$$\bar{l}(N)' = aR \exp(-N\alpha) + a(1-R) \exp(-\alpha) + b \quad (17)$$



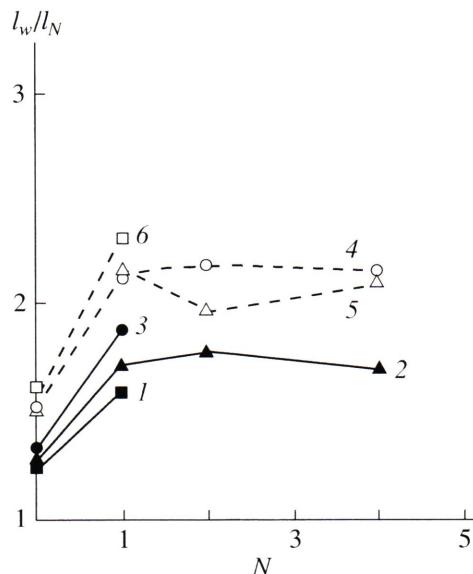
**Рис. 10.** Зависимость  $(a_r)_N$  от  $N$  для композитов УВ-ПП-1 (1, 3) и УВ-ПП-2 (2-6) с  $\Phi_f = 5$  (1, 4), 10 (2, 5) и 20% (3, 6). Штриховые линии рассчитаны с помощью уравнения (17) при  $\alpha = 1.9$  (1-3) и 3.1 (4-6).

При  $R = 1$ , что соответствует концентрации вторичного материала 100%, уравнение (17) сводится к следующему:

$$\overline{l(N)} = a \exp(-N\alpha) + b \quad (18)$$

Это уравнение эквивалентно формуле (15).

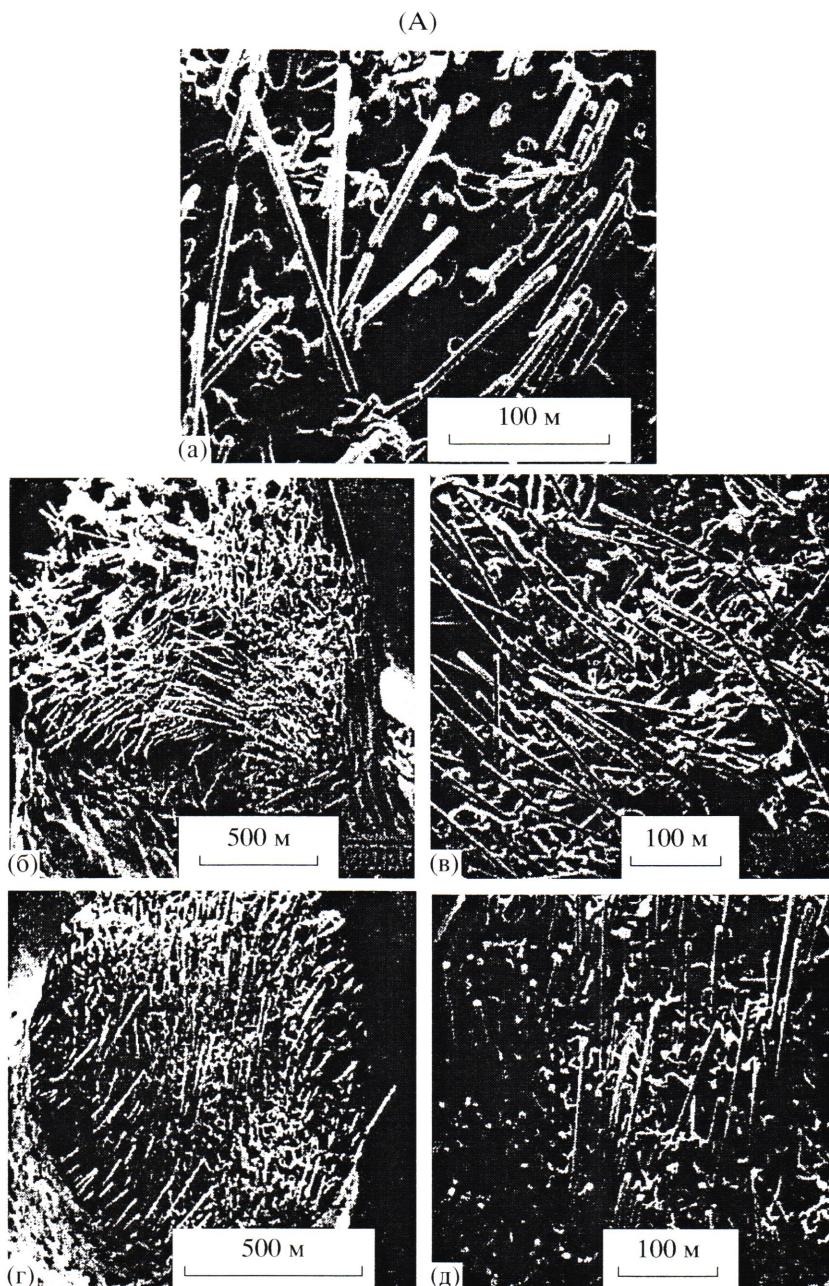
Поскольку дробление волокон обусловлено взаимодействием не только с матрицей, но и с соседними волокнами, средняя длина волокон должна зависеть от их концентрации. На рис. 8 показана концентрационная зависимость среднечисленного отношения длины к диаметру волокон  $a_r$  и отношения  $l_w/l_N$  для исходных УВ-ПП-1 и УВ-ПП-2 ( $N = 0$ ). При повышении концентрации волокон среднечисленное отношение длины к диаметру  $a_r$  монотонно уменьшается для обоих композитов. Отношение  $l_w/l_N$ , ха-



**Рис. 11.** Зависимость  $l_w/l_N$  (1, 2) от  $N$  для композитов УВ-ПП-2 (1-3) и УВ-ПП-1 (4-6).

рактеризующее ширину распределения волокон по длине, ведет себя иначе. В случае УВ-ПП-1 оно постепенно увеличивается. В исходном материале форма распределения зависит от концентрации волокон. Наиболее вероятная длина волокон, соответствующая максимуму на кривой, уменьшается при повышении концентрации волокон. Отметим также, что распределение различно для композитов УВ-ПП-2 и УВ-ПП-1.

Дробление волокон объясняют двумя причинами: напряжениями, вызванными взаимодействием с матрицей, и напряжениями, появляющимися вследствие взаимодействия с соседними волокнами (зацеплением, трением, и т.д.). При низких концентрациях волокон дробление обусловлено преимущественно действием матрицы. Этот случай иллюстрирует рис. 9, на котором представлены результаты для композита УВ-ПП-1 (10 об. % волокон). Форма распределения по длине изменяется после каждого цикла экструзии через капилляр. После первого цикла экструзии длина значительно уменьшается. Все распределения по длине несимметричны. Степень асимметрии связана с количеством механической



**Рис. 12.** РЭМ-фотографии поверхности разрушения образцов УВ-ПП-1 (А) и УВ-ПП-2 (Б) после 0 (а), 1 (б, в) и 4 циклов экструзии через капилляр при скорости сдвига  $6080 \text{ с}^{-1}$  (г, д).

работы, производимой над композитом. Чем больше работа, тем меньше средняя длина волокон и тем короче “хвост” распределения.

На рис. 10 показаны зависимости среднечисленного отношения длины к диаметру волокон ( $a_r)_N$  от количества циклов экструзии  $N$  при скорости сдвига  $6080 \text{ с}^{-1}$  для УВ-ПП-1 и УВ-ПП-2.

Экспериментальные данные описываются уравнениями, следующим и из формулы (15)

$$a_r(N) \equiv l(N)/d = a \exp(-\alpha N) + b \quad (19)$$

Здесь

$$a + b = a_r(0)$$

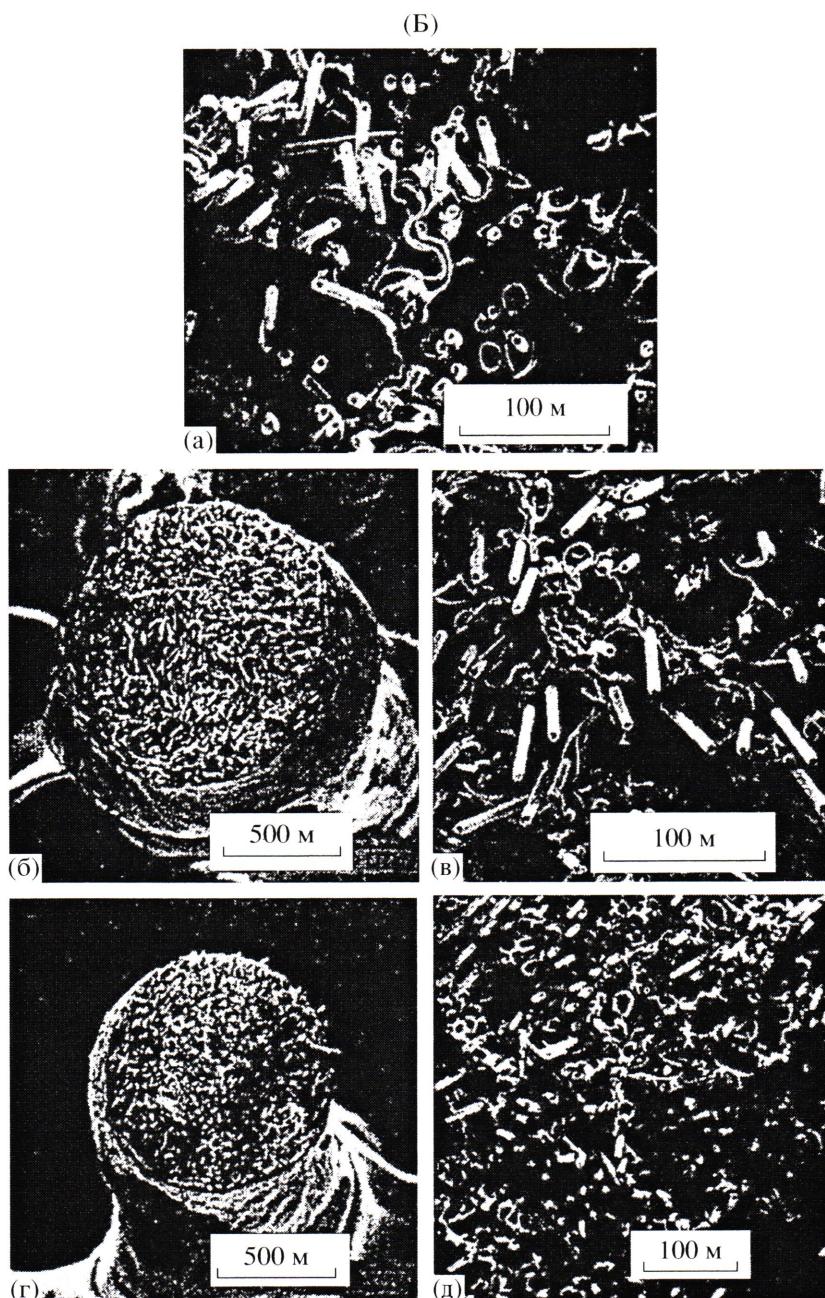


Рис. 12. Окончание.

$a$  и  $b$  – константы, определяемые из начальной длины волокон (отношения длины к диаметру),  $\alpha$  – подгоночный параметр, равный 1.9 для УВ–ПП-1 и 3.1 для УВ–ПП-2. Из представленных на рис. 10 данных следует, что после первого прохода через капилляр отношение длины к диаметру волокон резко уменьшается для всех композитов. Влияние повторных циклов экструзии иллюстрирует рис. 11, на котором приведена зависимость отношения длины волокон от количества циклов экст-

трузии. Отношение длины к диаметру резко возрастает после первого цикла экструзии, а затем практически не меняется. Как отмечено выше, такая тенденция обусловлена тем, что при экструзии величина  $l_N$  уменьшается быстрее, чем  $l_w$ .

#### Поверхность разрушения

Поверхность разрушения композитов на основе ПП-1 и ПП-2 приведена на рис. 12. Исходным

образцам ( $N = 0$ ) соответствуют рис. 12а, первому циклу экструзии через капилляр ( $N = 1$ ) при различных увеличениях – рис. 12б, 12в, четвертому циклу экструзии ( $N = 4$ ) – рис. 12г, 12д. Фотографии свидетельствуют об уменьшении длины волокон при экструзии, их ориентации в направлении потока, а также о меньшей длине волокон в образце УВ–ПП-2 по сравнению с образцом УВ–ПП-1 ( $\Phi_f = 10\%$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В широком диапазоне скоростей сдвига были исследованы реологические свойства расплава ПП, армированного короткими углеродными волокнами, а также процесс дробления волокон при экструзии через капилляр. Зависимость предела текучести, соответствующего критической величине сдвиговой деформации расплава, от объемной доли волокон и их среднего отношения длины к диаметру описывается уравнением (13).

При высоких скоростях сдвига (в капиллярном реометре) вязкость и разбухание экструдата армированного ПП уменьшаются при экструзии, что обусловлено деструкцией матричного полимера и уменьшением длины волокон. Длина волокон уменьшается при увеличении количества циклов экструзии, причем наиболее сильно волокна дробятся при первом цикле экструзии. Из представленных результатов можно заключить, что при повторных циклах экструзии изменение длины волокон определяется начальным распределением по длине.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly A., Tyson J. // J. Mech. Phys. Solids. 1965. V. 13. P. 329.
2. Filbert W.C., jr. // SPE J. 1969. V. 25. № 65. P. 65.
3. Stade K. // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 1. P. 50.
4. Chan Y., White J.L., Oyanagi Y. // J. Rheol. 1978. V. 22. № 5. P. 507.
5. Lunt J.M., Shortall J.B. // Plast. Rubber Process. 1979. September. P. 108.
6. Yang H.W.H., Farris R., Chien J.C.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 11. P. 3375.
7. Czarnecki L., White J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 6. P. 1217.
8. Salinas A., Pittman J.F.T. // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. № 1. P. 23.
9. Shortall J.B., Pennington D. // Plast. Rubber Process. Appl. 1982. V. 2. № 1. P. 33.
10. Schweizer R.A. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1982. V. 18. № 1. P. 81.
11. Von Turkovich R., Erwin L. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 13. P. 743.
12. Jakopin S. // Adv. Chem. Ser. 1974. August. P. 134.
13. Fisa B. // Polym. Compos. 1985. V. 6. № 4. P. 232.
14. Gibson A.G. // Plast. Rubber Process. Appl. 1985. V. 5. P. 95.
15. Bigg D.M. // Polym. Compos. 1985. V. 6. № 1. P. 20.
16. Chiu W.Y., Shyu G.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. № 4. P. 1493.
17. Franzen B., Klason C., Kubat J., Kita N. T. // Composites. 1989. V. 20. № 1. P. 65.
18. Gupta V.B., Mittal R.K., Sharma P.K., Menning G., Wolters J. // Polym. Compos. 1989. V. 10. № 1. P. 8.
19. Gupta V.B., Mittal R.K., Sharma P.K., Menning G., Wolters J. // Polym. Compos. 1989. V. 10. № 1. P. 16.
20. Wall D. // Polym. Compos. 1989. V. 10. № 2. P. 98.
21. Ramos M.A., Belmontes F.A. // Polym. Compos. 1991. V. 12. № 1. P. 1.
22. Ramani K., Bank D., Kraemer N. // Polym. Compos. 1995. V. 16. № 3. P. 258.
23. Eriksson P.A., Albertsson A.C., Boydell P., Eriksson K., Manson J.A.E. // Polym. Compos. 1996. V. 17. № 6. P. 823.
24. Eriksson P.A., Albertsson A.C., Boydell P., Eriksson K., Manson J.A.E. // Polym. Compos. 1996. V. 17. № 6. P. 830.
25. Yamada K., Horikawa A. // J. Text. Eng. Japan. 1983. V. 36. P. 51.
26. Yamada K. PhD Dissertation, Osaka: Osaka Univ., 1986.
27. Fagacs O.L., Mason S.G. // J. Colloid. Sci. 1959. V. 14. P. 457.

## Rheology and Fiber Degradation during Shear Flow of Carbon Fiber–Reinforced Polypropylenes

B. Hausnerova, N. Honkova, A. Lengalova, T. Kitano, and P. Saha

Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Polymer Centre,  
TGM 275, CZ-762 72 Zlín, Czech Republic

e-mail: hausnerova@ft.utb.cz

**Abstract**—The processing of fiber-reinforced thermoplastics is often accompanied by a significant fiber fracture. Therefore, it is important to assess the effect of processing variables on the extent of fiber degradation occurring during product fabrication, such as extrusion or injection molding. The present paper discusses fiber damage caused by shear forces exerted on the composite by a molten matrix in both experimental and theoretical terms. The degradation process in carbon fiber–polypropylene composites is studied in a broad range of shear rates, although it occurs significantly only under high shearing in a capillary. Changes in fiber length and its distribution during the multi-flow through a capillary, as well as the materials' rheological properties found in research after shearing, are discussed and the results are compared with a model of fiber-length analysis for the mixing–regrinding process.