

文章编号: 1000-3851(2009)06-0008-10

剑麻/聚丙烯复合材料的冲击性能及其预测

孙占英, 韩海山, 戴干策*

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用注塑工艺制备剑麻纤维增强聚丙烯复合材料, 研究纤维含量、长度及其分布、不同基体树脂和相容剂类型等对复合材料冲击性能的影响。分析单纤维强度的分散性, 采用修正的 Weibull 分布模型估算临界纤维强度, 并对复合材料的冲击强度进行预测。结果表明: 剑麻/聚丙烯的冲击强度随纤维含量增加而升高, 树脂基体的性质对冲击强度具有显著的作用; 界面层为刚性层的相容剂 MAPP 对冲击强度具有负作用, 而界面层为柔性层的相容剂 PP-g-GMA 对冲击强度具有提高作用; 同等含量下, 使用 PP-g-GMA 后复合材料的冲击强度比使用 MAPP 提高 21.7%。通过 KH550 硅烷溶液处理后的纤维与 PP-g-GMA 反应, 在界面处引入更加柔性的界面层, 使冲击强度比引入 MAPP 提高 50.7%。将纤维取向因子引入冲击强度模型后, 预测值与实测值符合较好。

关键词: 剑麻纤维; 复合材料; 冲击强度; 预测; Weibull 分布; 界面

中图分类号: TB332; TQ327.9 文献标志码: A

Prediction on impact strength of sisal fiber/polypropylene composites

SUN Zhanying, HAN Haishan, DAI Gance*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The sisal fiber (SF) reinforced polypropylene composites were manufactured by injection molding. The effects of fiber content, fiber length distribution, matrix types and compatibilizer types on the impact strength of the composites were studied. The distribution of individual fiber tensile strength was analyzed. The tensile strength of fibers at the critical fiber length was estimated by the modified Weibull distribution model. The impact strength of the composites was predicted. The results show that the impact strength increases with the fiber content. The matrix types have important influence on the impact strength. Owing to forming a rigid interfacial layer between the matrix and fiber, the MAPP compatibilizer has a negative influence on the impact strength, while the PP-g-GMA compatibilizer has a positive influence on the impact strength owing to forming a soft interfacial layer. The impact strength of the composite with PP-g-GMA is 21.7% higher than with MAPP at the same compatibilizer content. When the softer interfacial layer is introduced through the reactions of the natural fiber treated by KH550 silane with PP-g-GMA compatibilizer, the impact strength is 50.7% higher than that with MAPP. The predicted and the experimental values are reasonably well approximated considering the fiber orientation factor to the impact strength model.

Keywords: sisal fiber; composites; impact strength; prediction; Weibull distribution; interface

天然纤维复合材料由于其低成本、环保等优点而得到广泛的研究, 用于轿车的产品有门内板、行李厢、顶棚、座椅背板、衣帽架、仪表盘等^[1]。然而由于其较低的力学性能, 尤其冲击强度较低, 其应用范围目前还比较有限。对于聚丙烯体系, 天然纤维复合材料的冲击强度比相同纤维含量的玻璃纤

维复合材料低一个数量级。因此, 为拓宽天然纤维复合材料的应用, 对冲击强度的深入研究显得尤为必要。

纤维增强树脂基复合材料的冲击性能宏观上主要与纤维和基体的性能、纤维含量、纤维的长度及排列方式以及界面的结合强度等因素有关, 细观上

主要涉及到纤维断裂、纤维脱粘、纤维拔出以及基体变形与开裂等因素。Thomason 和 Vlug^[2]对玻璃纤维增强聚丙烯体系进行研究, 指出材料的冲击强度随纤维长度、纤维含量的增加而增大; 纤维断裂对复合材料的冲击强度影响较大, 而纤维拔出影响较小。Norman 等人^[3]研究纤维的取向对复合材料冲击强度的影响, 发现纤维垂直于冲击方向时复合材料具有最高的冲击强度, 纤维平行于冲击方向时冲击强度最低, 纤维随机取向则具有适中的冲击强度。

目前, 对于提高天然纤维复合材料力学性能已开展了大量研究工作。为了提高该类材料的冲击性能, 需注意 2 个主要问题: (1) 纤维的选取。据 Pavithran 等人^[4]和卢珣等学者^[5]研究指出, 天然纤维复合材料的冲击性能与纤维次生壁 S2 层的螺旋升角有很大关系, 螺旋升角在 20°左右时复合材料的冲击性能达到最大值。他们研究并比较了 4 种不同天然纤维的螺旋升角, 认为采用剑麻纤维比采用其它天然纤维制备的复合材料具有更佳的冲击性能。(2) 相容剂的使用。目前在天然纤维增强热塑性树脂基复合材料中用量最多的相容剂为 MAPP, 尽管 MAPP 可以提高天然纤维复合材料的拉伸与弯曲性能, 但同时会降低复合材料的冲击强度。因此, 若要综合平衡考虑材料体系的各项性能, 尤其是冲击强度的改善, 需要探讨新的改性方法。

Cottrell^[6]最早对单向复合材料冲击强度进行预测, 但是该预测方法在随机取向纤维复合材料中的应用受到质疑。为此, 针对随机取向纤维复合材料, Thomason 和 Vlug^[2]提出新的冲击强度预测模型。随后 Mieck 等人^[7]发展了 Thomason 和 Vlug 模型, 并用来预测天然纤维复合材料冲击性能, 发现与实测值符合得较为理想。但 Thomason 和 Vlug 模型以及 Mieck 模型未考虑纤维的取向对复合材料冲击性能的影响, 且他们的模型是根据缺口 Charpy 性能提出, 对于缺口 Izod 性能预测是否适用还未见报道。这些模型的另一大缺陷是纤维的拉伸强度采用的是平均值, 而实际中纤维表面与内部存在着数量较多的缺陷, 因此, 其实际拉伸强度具有较大的分散性。天然纤维与玻璃纤维、碳纤维等合成纤维相比具有更大的分散性, 其特定长度下的强度应采用 Weibull 分布求出。本文中针对上述不足, 对剑麻纤维增强聚丙烯体系进行研究, 并改进现有模型用于冲击性能预测。

1 材料与实验

1.1 材料

聚丙烯(PP): Y1600, 上海石油化工股份公司, 熔融指数 1.6 g/min; Y3700, 上海石油化工股份公司, 熔融指数 3.7 g/min; M1600, 韩国 LG 化学有限公司, 熔融指数 2.5 g/min; K7926, 上海赛科石油化工有限责任公司, 熔融指数 2.6 g/min; 045-2, 南京金陵塑胶化工有限公司, 熔融指数 0.2~0.6 g/min。马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP): A018, 上海仲真材料科技有限公司, 接枝率为 1.1%。剑麻纤维: 广东东方剑麻集团, 合格品等級。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 上海元吉化工有限公司。过氧化二异丙苯(DCP): 国药集团化学试剂有限公司。苯乙烯、丙酮: 上海凌峰化学试剂有限公司。二甲苯: 上海菲达工贸有限公司。0.05 mol/L 盐酸异丙醇溶液: 实验室自制。0.05 mol/L NaOH 乙醇溶液: 实验室自制。硅烷偶联剂: KH550, 上海耀华化工厂。抗氧剂: 1010、168, 瑞士气巴-基嘉公司。

1.2 PP-g-GMA 的制备

将粉料聚丙烯 045-2、DCP、GMA 与苯乙烯按一定质量比混合均匀后, 在双螺杆挤出机(GE2.8.30-41, 卢森堡 Gauder 集团)上熔融接枝并造粒, 得到 PP-g-GMA。粒料经净化后按照参考文献[8]进行化学滴定, 经计算分析得出 PP-g-GMA 的接枝率为 2.32%。

1.3 复合材料试样制备

先将剑麻纤维放入烘箱中烘干, 设定温度为 80℃, 时间为 8 h。然后按照不同配方分别称取相应牌号的 PP(Y1600、Y3700、M1600、K7926)、MAPP、PP-g-GMA、抗氧剂(1010 与 168 按一定质量比混用)等与干燥后的剑麻纤维经双螺杆挤出机挤出造粒, 粒料经干燥后在注塑机(TTI-80, 广东东华机械有限公司)中注塑成标准样条。剑麻纤维与相应牌号的 PP 复合材料记为 SF/PP; 加入 MAPP 相容剂后复合材料记为 SF/MAPP-PP; 加入 PP-g-GMA 相容剂后复合材料记为 SF/GMA-PP; 纤维经 KH550 处理后再加入 PP-g-GMA 相容剂后复合材料记为 SF-KH550/GMA-PP。

1.4 测试方法

在悬臂梁冲击试验机上(XJU-22J, 承德试验机总厂), 按 ASTM D256 标准测定注塑样条的缺口悬臂梁冲击强度, 同一配方样品至少测试 5 根样

条。单纤维测试样品制备及强度测定按文献[9]在万能材料试验机(CMT4204, 深圳新三思公司)上进行, 拉伸速度1 mm/min, 标距长度(测试时夹具之间纤维长度, 下同)分别选取20、30、40 mm, 每组标距长度至少测试50根纤维。

将样条经二甲苯煮沸, 分离出剑麻纤维, 然后将纤维放在载玻片上用显微镜(XM2002A, 上海光学仪器六厂)拍照, 并经UTHSCSA Image Tool分析软件测出纤维长度与直径。每个配方样条至少测试500根纤维。

分别对SF/GMA-PP和SF-KH550/GMA-PP体系30%纤维质量分数复合材料进行化学滴定, 同时对未经纯化的PP-g-GMA进行化学滴定, 通过与纯化的PP-g-GMA滴定后对比分析得出SF/GMA-PP和SF-KH550/GMA-PP体系中PP-g-GMA未参与反应的GMA含量。

将单根剑麻纤维放入2片500 μm的聚丙烯薄膜中央, 然后将其放入2片钢板模具之间, 经190℃热压一定时间并冷却至室温, 按照文献[10]裁取相应样品尺寸测定临界纤维长度。样品测试在万能材料试验机上进行, 测试速度为2 mm/min, 至少测定10根样品, 样品碎片长度与直径采用UTHSCSA Image Tool分析软件测定。

2 实验结果与分析

2.1 相容剂及纤维含量对冲击强度的影响

剑麻纤维含量对SF/PP、SF/MAPP-PP及SF/GMA-PP体系冲击强度的影响示于图1, 基体树脂为Y1600。可以看出, 未加MAPP时, 随着纤维含量的增加, 材料冲击强度大幅上升。可知纤维断裂及拔出作用对材料冲击强度有很大的改善。纤维含量越高, 这种改善作用就越明显。加入MAPP后, 虽然材料冲击强度随纤维含量整体上也呈现上升的趋势, 但上升的幅度明显低于未加MAPP的复合材料。这是由于MAPP的加入使纤维与基体之间结合更加紧密, 不存在明显空隙, 形成良好的界面, 而良好界面的形成对冲击强度具有不利的影响, 这为众多的研究者所证实^[11-12]。从图1中还可看出, 加入MAPP后, 在纤维含量为6%(质量分数, 下同)时, 冲击强度反而降低, 说明在低纤维含量下界面的负面影响远大于纤维断裂及拔出的正影响, 而使冲击强度呈现下降的趋势。图中虚线所示为纯聚丙烯基体冲击强度值, 其与加入MAPP的

复合材料冲击曲线相交于约10%纤维含量处, 当纤维含量超过10%时复合材料的冲击强度比纯基体得以提高。可见, 在加入MAPP的条件下, 复合材料冲击强度得以提高的最低纤维含量应为10%。图1中SF/GMA-PP体系冲击强度亦会随剑麻纤维含量的增加而提高。可以看出, 相容剂PP-g-GMA的加入不会比引入MAPP更多地降低复合材料的冲击强度。

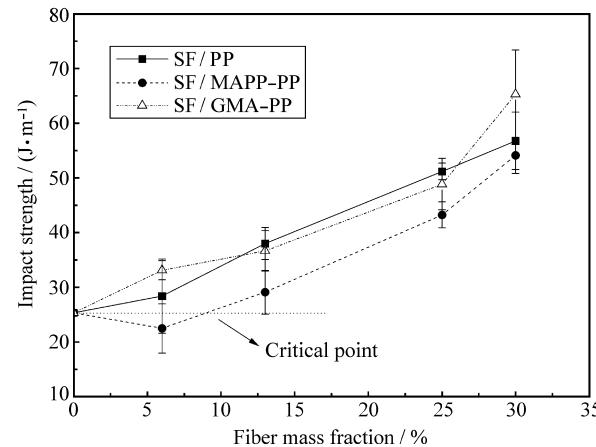


图1 剑麻纤维含量及相容剂对冲击强度的影响

Fig. 1 Effects of sisal fiber content and compatibilizer on impact strength

2.2 纤维长度及其分布对冲击强度的影响

图2所示为SF/PP、SF/MAPP-PP体系中纤维的长度分布。可以看出, 2种复合材料具有较为一致的长度分布, 但未加MAPP时复合材料的纤维统计平均长度 L_n 比加入时的略长, 且方差 σ 略小。这说明加入MAPP后使纤维与基体结合良好, 纤维在复合材料的加工过程中不能够自由移动, 导致其承受较大的变形而断裂。但图2(a)、2(b)中的纤维长度均较短(数均长度小于2 mm), 且方差差别不大(1.91与1.96较为接近), 故MAPP的加入未能显著地影响纤维的平均长度及其分布, 因此, 加入MAPP的剑麻/聚丙烯复合材料的纤维长度及其分布对冲击强度影响很小。而MAPP的加入由于能显著地改善复合材料的界面结合, 使材料破坏时发生脆性断裂, 冲击能量难以吸收, 使冲击强度降低。

2.3 树脂基体类型对冲击强度的影响

复合材料受到外力冲击时, 树脂基体类型对能量的吸收具有十分重要的作用。图3比较了SF/PP体系中不同基体树脂对剑麻纤维复合材料冲击

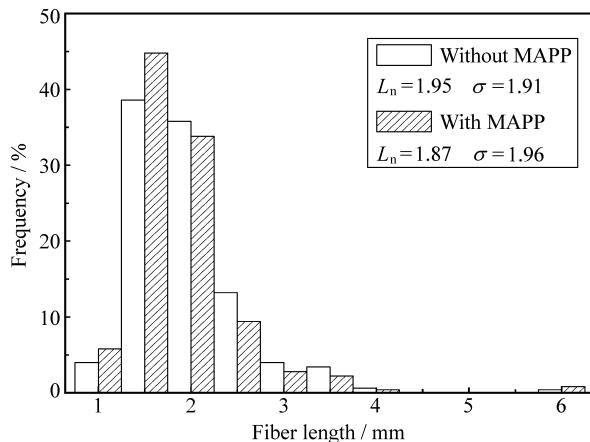


图 2 剑麻纤维质量分数为 30% 时复合材料中的纤维长度分布
(L_n —纤维数均长度, σ —纤维长度方差)

Fig. 2 Fiber length distribution of composites at 30% sisal fiber mass fraction (L_n —number average fiber length, σ —fiber length standard deviation)

性能的影响。其中, Y3700、Y1600 为均聚聚丙烯, M1600、K7926 为共聚聚丙烯, 基体树脂韧性大小依次为: K7926(106.18 J/m) > M1600(79.53 J/m) > Y1600(25.09 J/m) > Y3700(21.67 J/m)。从图中可以看出, 随着基体韧性的增加, 复合材料的冲击强度依次增加。这主要归功于基体变形和开裂对能量较大的吸收作用。因此, 如若以提高复合材料冲击性能为目的, 树脂基体的选择可考虑采用具有较高韧性的共聚聚丙烯。

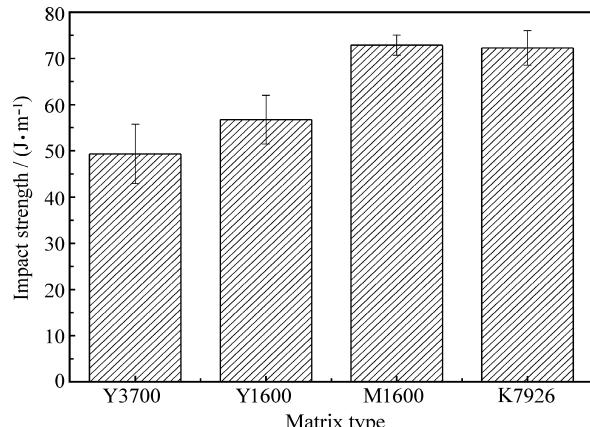


图 3 剑麻纤维质量分数为 30% 时不同树脂基体对冲击性能的影响
Fig. 3 Effects of matrix types on impact strength at 30% sisal fiber mass fraction

2.4 相容剂类型对冲击强度的影响

图 4 为 30% 剑麻纤维含量时 MAPP、PP-g-GMA 及纤维经 KH550 处理后再加入 PP-g-

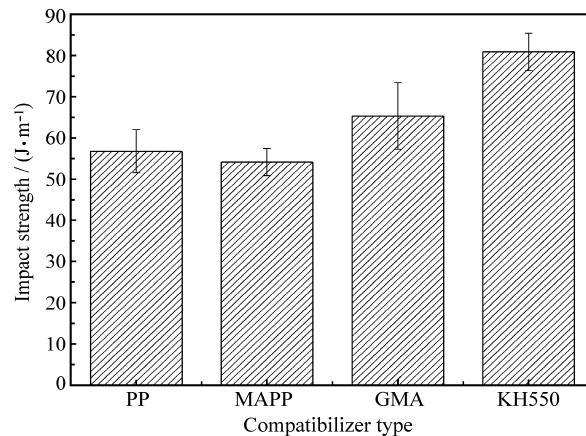


图 4 剑麻纤维质量分数为 30% 时不同相容剂对冲击性能的影响

Fig. 4 Effects of compatibilizer types on impact strength at 30% sisal fiber mass fraction

GMA(加入质量分数均为 10%) 对复合材料冲击性能的影响。图中 PP 代表 SF/PP 体系; MAPP 代表 SF/MAPP-PP 体系; GMA 代表 SF/GMA-PP 体系; KH550 代表 SF-KH550/GMA-PP 体系。MAPP 相容剂的加入往往会对复合材料拉伸、弯曲等性能产生有利作用, 但对冲击性能将会产生负面影响。这主要是由于纤维与基体的界面结合过强所致。为改善冲击性能, 在界面处引入柔性层已经成为一种可行的方法^[13]。而柔性层的作用大小与柔性分子链长短存在着重大的依赖关系。通过对 PP 进行不同单体的熔融接枝反应, 制备出具有不同接枝分子链长短的功能化聚丙烯, 成为在界面处引入柔性层的一种简单实用的选择方案。大量工业化应用的 MAPP 由于本身为 PP 接枝马来酸酐基团, 其接枝的基团分子链偏短, 在界面处结合易产生刚性层而非柔性层。而 PP-g-GMA 为 PP 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯, 其接枝基团的分子链较长, 容易在界面处形成柔性层。由图 4 可以看出, 尽管 PP-g-GMA 比 MAPP 的接枝率高 (PP-g-GMA: 2.32%, MAPP: 1.1%), 但能较好地改善复合材料的冲击强度, 提高幅度为 MAPP 的 21.7%。与 MAPP 相比, 相容剂 PP-g-GMA 更适用于对冲击性能要求较高的天然纤维复合材料体系。对于同时要求各项性能均较好的纤维复合材料, 可考虑 2 种相容剂的复配使用。通过对 SF/GMA-PP 和 SF-KH550/GMA-PP 体系 30% 纤维含量的复合材料滴定后发现 PP-g-GMA 中未

参与反应的 GMA 含量分别为 0.68% 与 0.67%，均低于 2.32%，因此可知 PP-g-GMA 中的环氧基团大都参与反应。2 种相容剂的界面结合情况如图 5 所示。

为进一步说明界面分子链长度对冲击性能的影响，对剑麻纤维表面进行改性处理，所选择的处理剂为 KH550 硅烷偶联剂。纤维经 KH550 处理后，再与 PP-g-GMA 反应，在界面处引入更加柔长的分子链(如图 6 所示)，从而可形成更为柔性的界面层。从图 4 中可以看出，纤维经浓度为 2% 的 KH550 处理后，所制备的复合材料冲击强度有更大幅度的增加，达到 80.86 J/m，提升幅度为

MAPP 的 50.7%。这就证明增加界面分子链长度，确实有助于提高复合材料冲击强度。再者，常规的加入弹性体的方法虽然能够使材料的冲击性能有所增加，但不可避免地将会导致其它性能(如拉伸、弯曲性能)的降低。而该种方法对复合材料其它性能的影响很小，因此该种方法适用于制备高性能化的天然纤维复合材料，特别对天然纤维复合材料低冲击性能的改善具有较大的应用价值。

3 复合材料冲击强度预测

3.1 纤维强度的分散性及临界强度的确定

为了对复合材料冲击强度进行准确的预测，纤

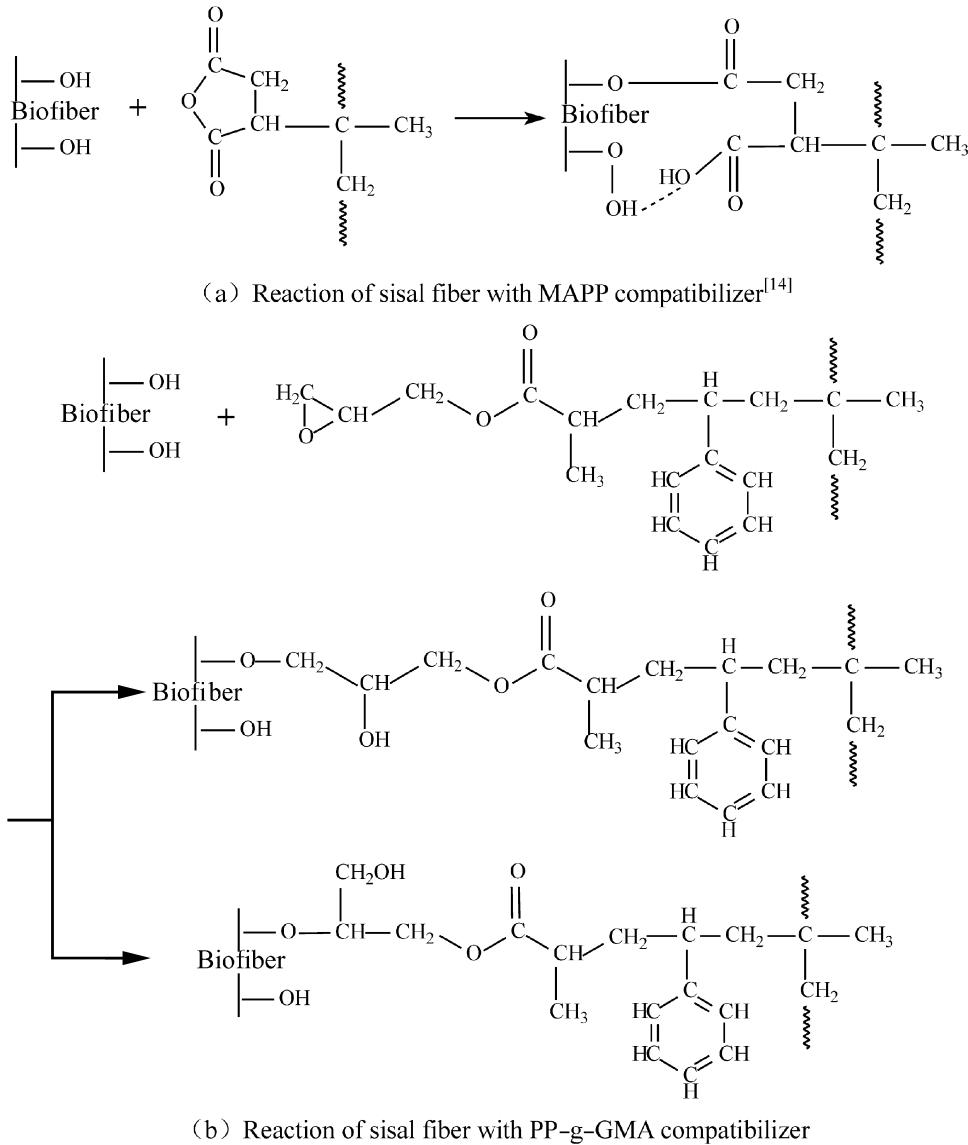


图 5 MAPP 和 PP-g-GMA 与剑麻纤维反应示意图

Fig. 5 Reactions of sisal fiber with MAPP and PP-g-GMA compatibilizers

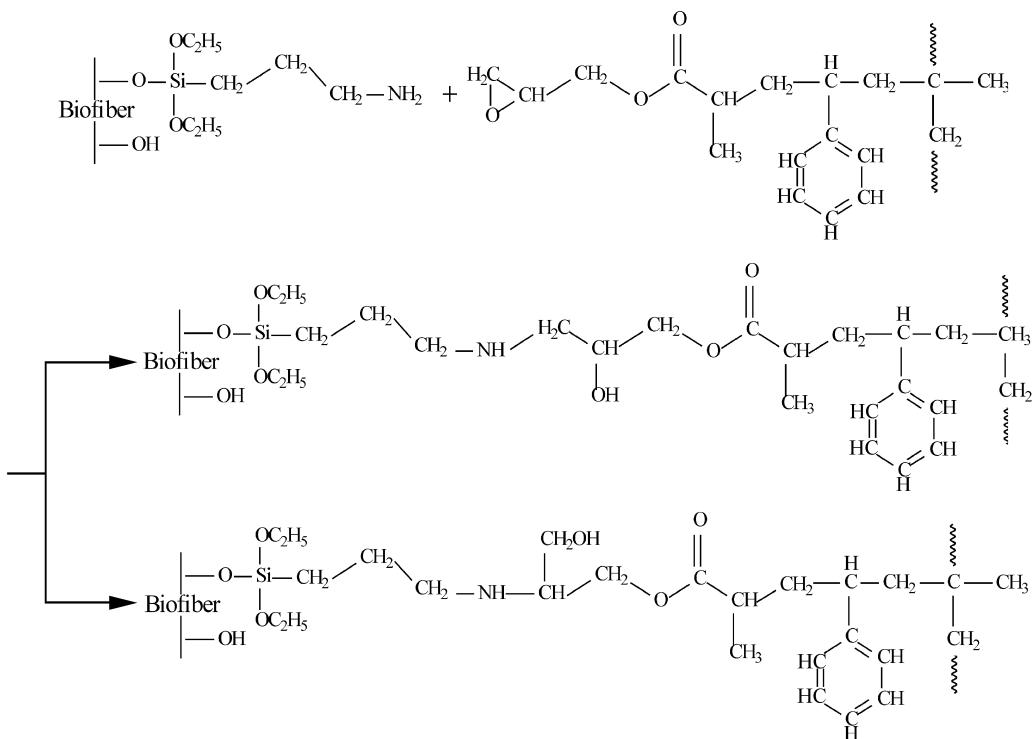


图 6 PP - g - GMA 与经 KH550 处理的剑麻纤维反应示意图

Fig. 6 Reactions of sisal fiber treated by KH550 silane with PP - g - GMA compatibilizer

维临界强度的确定是极其关键的一步。纤维临界强度是指当纤维长度达到临界纤维长度时所对应的纤维强度值。由于纤维临界长度值普遍较小, 采用实验单独测量该长度下的纤维强度不易实现, 通常采用测量系列标距长度的纤维强度数据后外推得到。

单纤维拉伸强度的分散性已经被众多的研究者所证实, 其强度大多符合 Weibull 分布^[15-16]。天然纤维具有比玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等人工纤维更加复杂的内部构造, 因此其强度更具分散性。将 Weibull 分布用于天然纤维拉伸强度的统计已获得广泛关注^[17-19]。

天然纤维二参数的 Weibull 分布可表示为^[17]

$$F(\sigma_f) = 1 - \exp\left[-L\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

式中: σ_f 为纤维拉伸强度; $F(\sigma_f)$ 为纤维在应力等于或小于 σ_f 时的破坏概率; L 为纤维测试时选取的标距长度; σ_0 为尺度参数; β 为形状参数, 又称 Weibull 模数。

纤维破坏概率的估算采用下式:

$$F(\sigma_f) = i/(n+1) \quad (2)$$

式中: i 为纤维在拉伸应力 σ_i 下断裂的根数; n 为所测单纤维的总根数。

对式(1)两边取对数得到

$$\ln\{-\ln[1-F(\sigma_f)]\} = \beta \ln(\sigma_f) + \ln(L) - \beta \ln(\sigma_0) \quad (3)$$

本实验中测试了标距长度分别为 20、30、40 mm 时纤维的拉伸强度, 图 7 所示为 20 mm 标距长度时纤维拉伸强度随直径的变化关系, 30、40 mm 标距长度时与此趋势类似, 本文中不再给出。可以看出, 纤维拉伸强度大致随直径变大而降低, 呈现出负相关关系。在同一纤维直径下, 纤维强度又有很大的差异。这说明天然纤维的表面缺陷和内部缺陷随直径变大而增加, 且沿纤维长度方向上也有变化。

由标距长度为 20、30、40 mm 时纤维的拉伸强度值, 根据式(2)与式(3)可以得出图 8 所示的不同标距长度下纤维拉伸强度分布双对数图。由图 8 可以看出, 在每个标距长度下纤维的拉伸强度均符合二参数 Weibull 分布。

由文献[17]可知, 纤维的平均拉伸强度与标距长度应满足如下关系:

$$\sigma_f = \sigma_0 L^{-1/\beta} \Gamma(1+1/\beta) \quad (4)$$

对式(4)两边取对数, 便得到下式:

$$\ln(\sigma_f) = -\frac{1}{\beta} \ln(L) + \ln[\sigma_0 \Gamma(1+1/\beta)] \quad (5)$$

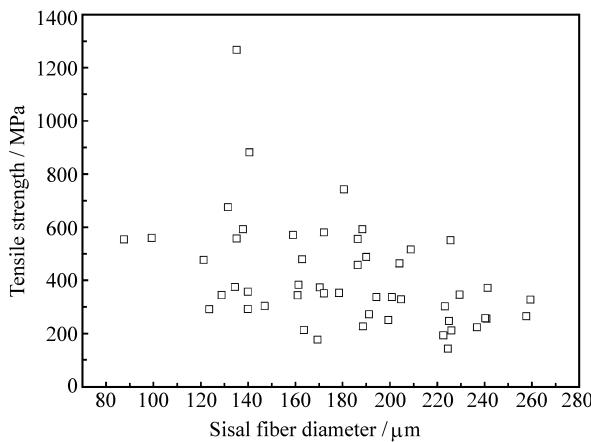


图 7 剑麻纤维拉伸强度的分散性

Fig. 7 Distribution of sisal fiber tensile strength at 20 mm gauge length

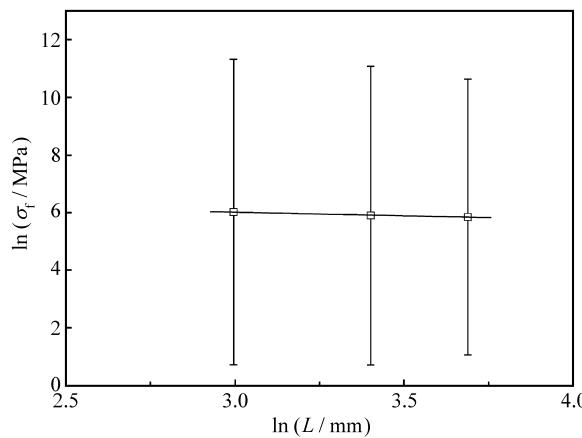


图 9 剑麻纤维拉伸强度与标距长度的对数关系

Fig. 9 Average sisal fiber tensile strength as a logarithmic function of gauge length

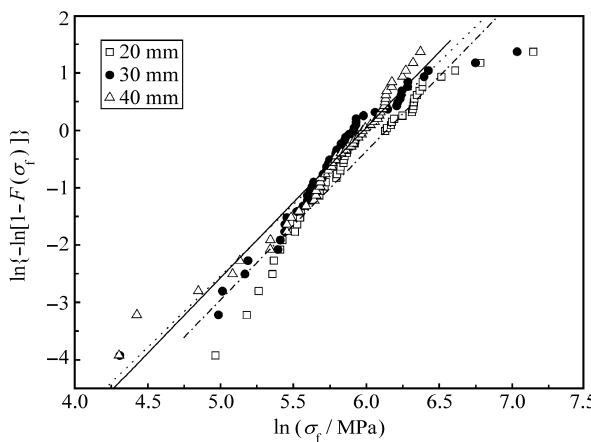


图 8 不同标距长度下剑麻纤维拉伸强度分布

Fig. 8 Strength distribution of sisal fibers at different gauge lengths

根据式(5)和标距长度为 20、30、40 mm 时纤维拉伸的平均强度值,便得到图 9 所示的纤维平均拉伸强度与不同标距长度的对数关系图。

从图 8 中的实验点的拟合曲线可以计算得到形状参数(Shape parameter, β)和尺度参数(Scale parameter, σ_0),其结果汇总于表 1 中。根据式(5)由标距长度 20、30、40 mm 计算得出纤维拉伸强度的 Weibull 分布参数也列于表 1 中。可以看出,形状参数随恒定标距长度的变化很小,故在下面的分析中假定对任意标距长度的形状参数均为一恒定值。而由图 9 所得到的 Weibull 分布参数与在恒定标距长度下得到的数据存在差异,其他研究者也得到类似的结果^[18, 20]。

为消除此种差异,Andersons 等人提出以下修正 Weibull 分布模型^[18]:

$$F(\sigma_f) = 1 - \exp \left[-L^a \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^\beta \right] \quad (6)$$

本文中根据 Andersons 等人的 Weibull 分布模型来估算纤维的临界强度。由于改进后的模型估算的 β 值较接近在恒定标距长度下得到的 β 值,又考

表 1 剑麻纤维拉伸强度的 Weibull 分布参数

Table 1 Weibull distribution parameters of fiber tensile strength

Gauge length/mm	Shape parameter, β	Scale parameter, σ_0 /MPa	Mean strength/MPa	Standard deviation	Correlation coefficient
20	2.60	1461	413	200	0.960
30	2.48	1642	365	178	0.966
40	2.62	1630	347	119	0.980
20,30,40*	3.95	978	—	—	0.992

* The parameters are calculated by formula (5)

虑到临界纤维长度最接近标距 20 mm, 故 β 取值为 2.60。式(6)中, α 为纤维平均拉伸强度与标距长度关系的修正系数。Watson 和 Smith 研究指出, 对杂化碳纤维束可取 $\alpha=0.48^{[21]}$ 。而天然纤维为微纤丝所组成, 可看成杂化纤维束结构, 且 Andersons 针对亚麻研究得出 $\alpha=0.46^{[18]}$ 。纤维的 Weibull 分布参数确定后, 便可根据下式求出纤维的临界强度:

$$\frac{\sigma_{fc}}{\sigma_L} = \left(\frac{L}{L_c}\right)^{\alpha/\beta} \quad (7)$$

式中: σ_{fc} 为纤维的临界强度; L_c 为实测的纤维临界长度。表 2 给出临界纤维强度的预测值, 其中参考长度 L 取值为标距 20 mm, σ_L 为此标距长度下的纤维拉伸强度的平均值, d_f 为临界纤维长度测定时的纤维直径平均值。

根据表 2 中数据, 由下式可以得出界面剪切强度 τ 值:

$$L_c = \frac{\sigma_{fc} d_f}{2\tau} \quad (8)$$

未加 MAPP 时 τ 为 8.38 MPa; 加入 MAPP 后 τ 为 14.71 MPa。

3.2 模型预测

Thomason 和 Vlug^[2] 对玻璃纤维增强聚丙烯体系研究指出, 虽然纤维拔出对复合材料冲击性能具有一定的贡献, 但若采用纤维拔出占主要作用的模型对复合材料冲击强度进行预测时会存在较大误差。因此, 他们提出采用纤维断裂占主要作用的模型来进行预测:

$$U_{com} = V_f \left(\frac{\sigma_f^2 L_d}{2E_f} \right) \left(\frac{L_n}{L_n + L_c} \right) + (1 - V_f) U_m \quad (9)$$

式中: U_{com} 为复合材料冲击强度; V_f 为纤维的体积分数; σ_f 为纤维的拉伸强度; L_d 为纤维的脱粘长度; E_f 为纤维的弹性模量; L_c 为临界纤维长度; U_m 为基体冲击强度; L_n 为复合材料中的纤维数均长度。

该模型值得注意的是: 纤维贡献项中 L_c 的变化会引起 L_d 的变化, 加入 MAPP 后, L_c 变小, L_d 亦会变小, 而且 L_d 的变化比 L_c 的变化更加明显。如

Thomason 和 Vlug^[2] 研究得出, L_c 由 3.4 mm 变到 1.8 mm 时(变化了 1.6 mm), L_d 将从 18.2 mm 变到 8.7 mm(变化了 9.5 mm), 而纤维的脱粘对冲击能量具有较大的吸收作用。因此, 加入 MAPP 后由于纤维脱粘长度的大幅降低而导致复合材料较低的冲击性能。若要考虑材料综合性能时, 加入 MAPP 的同时尚需采取增加纤维的强度及纤维含量等措施加以弥补。

事实上, 式(9)中 L_d 的测试不易实现, 一般采用下式进行估算:

$$L_d = \frac{2U_f E_f}{\sigma_f^2} \quad (10)$$

该式中的 U_f 为纤维的断裂能。需要注意的是: 估算 L_d 时, E_f 和 σ_f 应采用与测试 U_f 时一样的纤维长度所对应的数值。为避免繁琐的 L_d 测试及其估算, Mieck 等人^[7] 将式(8) 和式(10)代入式(9), 得到如下简化模型:

$$U_{com} = V_f \left(\frac{2\tau U_f L_n}{2\tau L_n + \sigma_{fc} d_f} \right) + (1 - V_f) U_m \quad (11)$$

可以看出, 只要得到 U_f 值, 便可以根据前文所述数值得到复合材料冲击强度 U_{com} 值。式中纤维断裂能 U_f 值采用标距长度为 20 mm 的单纤维断裂实验大致测出: $U_f = 190 \text{ kJ/m}^2$ 。式(11)中 U_{com} 值随 τ 值及 σ_{fc} 值的变化而改变。由式(8)可知, τ 值和 σ_{fc} 值的变化均与 L_c 有关, 而 L_c 的变化会引起 L_d 的变化。因此, τ 值及 σ_{fc} 值的变化最终与 L_d 的变化存在较大的联系, MAPP 加入后 τ 值变大, σ_{fc} 值亦变大, L_d 变小。虽然此时纤维上载荷变大, 但是脱粘长度变小, 因而材料抵抗外力做功就少, 从而对外来冲击能量吸收少。而未加 MAPP 时, τ 值较小, σ_{fc} 值亦较小, L_d 变大, 虽然纤维上载荷相对较小, 但是脱粘长度较大, 因而材料抵抗外力做功较多, 从而对外来冲击能量吸收较多。由此可知, L_d 的变化对复合材料冲击性能具有决定性作用。

SF/PP 和 SF/MAPP-PP 体系冲击强度预测值如图 10 所示。可以看出, 采用 Mieck 模型的预测值与实验值相差甚大, 未加 MAPP 时预测值比

表 2 纤维临界强度的确定

Table 2 Prediction for tensile strength at critical fiber length

	α	β	L / mm	σ_L / MPa	L_c / mm	d_f / mm	σ_{fc} / MPa
Without MAPP	0.46	2.60	20	413	6.85	0.23	499
With MAPP					2.27	0.11	607

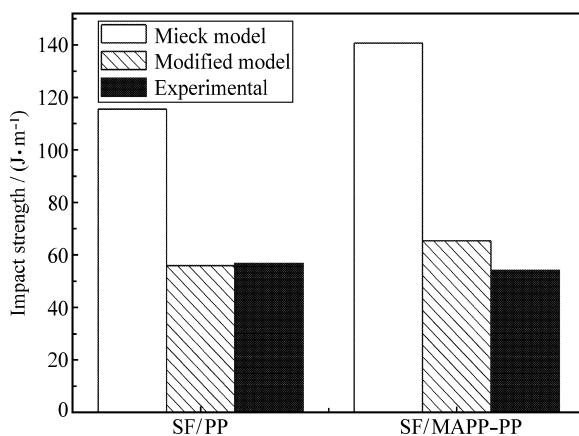


图 10 剑麻纤维质量分数为 30% 时冲击强度预测值与实验值的比较
Fig. 10 Comparison between theoretical prediction and experimental values of impact strength at 30% sisal fiber mass fraction

实验值高 103%，加入 MAPP 时预测值比实验值高 160%。因此，需要对 Mieck 模型加以修正，其模型主要缺点是未能考虑到纤维取向对冲击性能的影响，故需要在纤维作用项中引入纤维取向因子。Beckermann 等人^[22]指出：复合材料中纤维完好取向时，取向因子为 1；纤维三维无规取向时，取向因子为 0.2；纤维在面内二维随机取向时，取向因子为 0.375^[23-24]。考虑到本实验中样条为注塑工艺制备，纤维多在面内随机取向，故取向因子选取 $\eta=0.375$ 。修正后的模型如下：

$$U_{\text{com}} = \eta V_f \left(\frac{2\tau U_L L_n}{2\tau L_n + \sigma_{fe} d_f} \right) + (1 - V_f) U_m \quad (12)$$

由图 10 中可以看出，采用修正后的模型预测值与实验值符合得较好。SF/PP 复合材料预测值与实验值符合得非常理想，而在 SF/MAPP-PP 复合材料中预测值较实验值高出 21%，这说明相容剂对复合材料冲击强度的影响十分复杂，这方面的研究工作仍需深入开展。

4 结 论

(1) 剑麻/聚丙烯复合材料冲击强度随纤维含量的增加而上升，MAPP 相容剂的加入对冲击强度具有负作用，在加入 MAPP 的条件下，复合材料冲击强度得以提高的最低纤维含量为 10%。基体性质对复合材料冲击强度的影响较大，韧性基体能显著提高材料的冲击性能。

(2) 引入功能化的 PP-g-GMA 能够在界面处形成吸收能量的柔性过渡层，使得冲击强度有较

大幅度的提高，比加入同等含量的 MAPP 提高约 21.7%。纤维先经 KH550 硅烷溶液处理后，再与 PP-g-GMA 反应能够在界面处引入更长的柔性分子链，使冲击强度比加入同等含量的 MAPP 提高约 50.7%。

(3) 剑麻纤维拉伸强度的分散性较大，采用二参数 Weibull 分布模型计算出的 Weibull 分布参数与恒定标距下得到的数据存在着差异。利用修正的 Weibull 分布模型计算得出纤维的临界强度，未加 MAPP 时为 499 MPa，加入 MAPP 后为 607 MPa。

(4) Mieck 模型预测剑麻/聚丙烯复合材料冲击强度时误差较大，引入纤维取向因子后预测值与实验值符合得较好。改进后的模型可用来对缺口 Izod 冲击性能进行预测。

参 考 文 献 :

- [1] 鲁博, 张林文, 曾竟成. 天然纤维复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 451-463.
- [2] Thomason J L, Vlug M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass-reinforced polypropylene IV: Impact properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1997, 28(3): 277-288.
- [3] Norman D A, Robertson R E. The effect of fiber orientation on the toughening of short fiber-reinforced polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(10): 2740-2751.
- [4] Pavithran C, Mukherjee P S, Brahmakumar M, et al. Impact properties of natural fibre composites [J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6(8): 882-884.
- [5] 卢珣, 章明秋, 容敏智, 等. 剑麻纤维增强聚合物基复合材料 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 1-6.
Lu Xun, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Sisal reinforced polymer composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(5): 1-6.
- [6] Cottrell A H. Strong solids [C]// Berry M. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences. London: Royal Society Publishing, 1964: 2-9.
- [7] Mieck K P, Reußmann T, Lützkendorf R. Calculations and experiments for impact strength of natural long-fiber reinforced composites [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(3): 144-147.
- [8] 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. GMA 熔融接枝聚丙烯的研究 [J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(2): 204-209.
Pan Yongkang, Ruan Jimin, Zhou Dafei. Investigation on melt grafting of GMA onto polypropylene [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1997, 23(2): 204-209.

- [9] 欧阳国恩, 欧阳国荣. 复合材料试验技术 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993: 33-34.
- [10] Torres F G, Cubillas M L. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene [J]. Polymer Testing, 2005, 24(6): 694-698.
- [11] Zhou X D, Dai G, Lin Q F. Improvement in impact property of continuous glass mat reinforced polypropylene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(12): 2680-2688.
- [12] Subramanian R V, Crasto A S. Electrodeposition of a polymer interphase in carbon - fiber composites [J]. Polymer Composites, 1986, 7(4): 201-218.
- [13] 周晓东, 陈德东, 林群芳, 等. 橡胶分子链在玻璃纤维表面的接枝 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 137-140.
Zhou Xiaodong, Chen Dedong, Lin Qunfang, et al. Grafting of rubber chain onto the fiber surface [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(1): 137-140.
- [14] 刘晓烨, 戴干策. 黄麻纤维毡的表面处理及其增强聚丙烯复合材料的力学性能 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 63-69.
Liu Xiaoye, Dai Gance. Pretreatment of jute fiber and the mechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 63-69.
- [15] Komppella M K, Lambros J. Micromechanical characterization of cellulose fibers [J]. Polymer Testing, 2002, 21(5): 523-530.
- [16] Wu H F, Netravali A N. Weibull analysis of strength-length relationships in single nicalon SiC fibres [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(12): 3318-3324.
- [17] 曹勇, 吴义强, 合田公一. 甘蔗渣纤维统计强度及纤维增强可降解复合材料拉伸强度的评价 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 90-93, 97.
Cao Yong, Wu Yiqiang, Goda Koichi. Evaluation of statistical strength of bagasse fiber and tensile strength of fiber-reinforced biodegradable composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(3): 90-93, 97.
- [18] Andersons J, Spärnins E, Joffe R, et al. Strength distribution of elementary flax fibres [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(3/4): 693-702.
- [19] Zhang Y P, Wang X G, Pan N, et al. Weibull analysis of the tensile behavior of fibers with geometrical irregularities [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(7): 1401-1406.
- [20] Joffe R, Andersons J, Wallström L. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(7): 603-612.
- [21] Watson A S, Smith R L. An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(9): 3260-3270.
- [22] Beckermann G W, Pickering K L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(2): 210-217.
- [23] Thomason J L, Vlug M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre - reinforced polypropylene I: Tensile and flexural modulus [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(6): 477-484.
- [24] Kumar K S, Ghosh A K, Bhatnagar N. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites I: Tensile and flexural properties [J]. Polymer Composites, 2007, 28(2): 259-266.