

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.020

纳米凹凸棒土 / 木纤维改性 PP 的冲击性能和热性能

廖益均, 吴晓莉

(成都工业学院材料工程学院, 成都 611730)

摘要: 将凹凸棒土 (ATP) 和木纤维 (WF) 作为填料单独或同时加入到聚丙烯 (PP) 基体中, 制备 PP/ATP, PP/WF 和 PP/(ATP+WF) 复合材料, 通过测试 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、热变形温度测试等比较研究不同填料不同含量对复合材料耐热性和力学性能的影响。结果表明, ATP 和 WF 加入到 PP 中生成了 α 晶相, 没有影响 PP 基体结晶类型, 但提高了其结晶度。加入 ATP, WF 及两者同时加入都能够提高复合材料的冲击强度, 最大值分别比纯 PP 提高 7.8, 11.4, 14.8 kJ/m², PP/(ATP+WF) 复合材料效果的冲击强度最高, ATP 和 WF 起到了协同增韧的结果。加入 ATP 和 WF 的复合材料的熔融峰温度、热变形温度和维卡软化温度都比纯 PP 有所提高, 其中 PP/(ATP+WF) 复合材料提高效果最显著。

关键词: 纳米凹凸棒土; 木纤维; 聚丙烯; 复合材料; 冲击强度; 耐热性

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0101-06

Impact Strength and Thermal Properties of Nano-Attapulgit / Wood Fiber Reinforced Polypropylene

Liao Yijun, Wu Xiaoli

(School of Materials Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

Abstract : Attapulgit (ATP) and wood fiber (WF) were added alone or co-doped to synthesize PP/ATP, PP/WF and PP/(APT+WF) composites. The effects of different filler or content on the heat resistance and mechanical properties of the synthesized composites were characterized by XRD, SEM, DSC, HDT and so on. The results showed that the addition of ATP and WF to the PP did not affect the crystal type of PP matrix because of the single α crystal phase formed in PP, but it improved the crystallinity. The impact strength of the composites was improved by adding ATP and WF. The maximum value was 7.8, 11.4, 14.8 kJ/m² respectively. The impact strength of PP/(ATP+WF) composites was the best, which was the result of synergistic toughening of ATP and WF. The melting peak temperature, thermal deformation temperature and vicat softening temperature of these composites were all higher than those of pure PP, and those of PP/(ATP+WF) composites were the highest.

Keywords : nano-attapulgit ; wood fiber ; polypropylene ; composite ; impact strength ; heat resistance

聚丙烯 (PP) 作为五大通用塑料之一, 具有密度低、耐腐蚀、力学性能优异等特点, 广泛运用于机械、电力等多个领域。但 PP 的缺点也较突出, 如耐磨性差、刚性低、尺寸稳定性及耐候性较差, 尤其是冲击强度低和热稳定性差, 在一定程度上限制了其应用^[1-3]。为了改善 PP 的韧性和耐热性, 国内外许多学者对其进行了大量改性研究, 近年来无机填料填充改性 PP 成为研究热点^[4]。

凹凸棒土 (ATP) 是一种链状镁铝硅酸盐粘土矿

物, 是一种天然纳米无机物, 其是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束, 具有纤维结构, 是理想的改善聚合物韧性、热稳定性的填料^[5-6]。Xia Y 等^[5]将 ATP 经氧化处理后填充 PP, 复合材料的力学性能得到改善。柳峰等^[6]制备的纳米 ATP 改性 PP/三元乙丙橡胶 (EPDM)/环氧树脂 (EP) 复合材料, 拉伸强度、冲击强度和维卡软化温度等得到提高。

木材是由纤维素、半纤维素、木质素和其它有机物质组成的一种多孔性复合材料, 将其加

基金项目: 四川省教育厅项目 (18ZD0039)

通讯作者: 廖益均, 博士, 讲师, 主要研究方向为高分子材料改性及成型加工 E-mail: liaoyijun1988@163.com

收稿日期: 2018-04-25

引用格式: 廖益均, 吴晓莉. 纳米凹凸棒土 / 木纤维改性 PP 的冲击性能和热性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):101-106.

Liao Yijun, Wu Xiaoli. Impact strength and thermal properties of nano-attapulgit / wood fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):101-106.

入到PP中制得的木塑复合材料既具有植物纤维的高刚性,又具有树脂基体的耐疲劳等优点。

A. A. Morandim-Giannetti 等^[7]研究了经偶联剂马来酸酐接枝PP改性的木质素木塑复合材料的热性能,发现木质素的添加能引起复合材料热降解的初始温度和氧化诱导时间的增加,从而提高复合材料的热稳定性。S. Nenkova 等^[8]采用过氧化二苯甲酰等引发马来酸酐对木纤维表面改性,制得PP木塑复合材料。结果表明,经马来酸酐改性的木纤维发生酯化反应,增加了与PP基体界面粘合力,大幅提高了复合材料的力学性能。O. Faruk 等^[9]在高密度聚乙烯木塑材料中适当加入五种不同类型的纳米粘土,发现纳米粘土和木粉显著改善了复合材料的力学性能。

大量研究发现纳米ATP和木纤维(WF)都能在一定程度上提高PP的力学性能和热稳定性能,而纳米ATP和WF同时加入到PP中来改善热稳定性能的报道较少,此外,大多数研究者的增强型木塑材料接枝、改性工艺复杂。笔者将ATP和WF作为填料单独或同时加入到PP基体中,制备PP/ATP、PP/WF、PP/(ATP+WF)复合材料,比较不同填料复合材料的耐热性和力学性能,并研究填料含量对PP性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:金发科技股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,含量 $\geq 98\%$,东莞市鼎海塑胶化工有限公司;

纳米ATP:灵寿县泓耀矿产品加工厂;

WF:48 μm (300目),安徽定远炉桥糠粉厂。

1.2 仪器与设备

高速混合机:SHR-10A型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:SHJ-36型,南京恒奥机械有限公司;

注塑机:TC-150-P型,天成机械有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:TD-3500型,丹东通达科技有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-100型,天津美特斯检测仪器厂;

冲击试验机:XJJ-5型,承德市世鹏检测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-900型,日本日立公司;

热变形、维卡软化温度测定仪:XWB-300B型,承德市世鹏检测设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

将硅烷偶联剂、无水乙醇、水按照5:18:2的体积比配置成改性溶液,缓慢加入ATP或WF,磁力搅拌2h,于100℃干燥箱中干燥6h,使其中的无水乙醇和水充分挥发以备用。

将干燥后的表面改性ATP或WF(同时加入时,二者质量比为1:1)和PP加入到高速混炼机中于500 r/min预混10min,将预混物投入双螺杆挤出机进行挤出造粒,从机筒到机头双螺杆的温度分别为160,175,180,185,190,195,190℃,双螺杆主机转速为30 r/min,将挤出的混合物造粒,在100℃干燥箱中干燥4h。将干燥好的粒料用注塑机注塑成标准试样,注塑机的注塑温度从料筒一段到喷嘴分别为185,205,215℃,注塑时间为5s,冷却时间为25s。

1.4 性能测试与表征

XRD分析:辐射源为Cu K_{α} 射线,电压为40 kV,电流为40 mA,扫描速率为2°/min,扫描范围为10°~25°;

DSC分析:温度范围为25~220℃,升温速率为10℃/min,50 mL/min纯氮气气氛;

断面形貌分析:用SEM对冲击断面进行观察;

拉伸性能按GB/T 1040-2006测定;

简支梁冲击强度按GB/T 1043-2008测定;

热变形温度(HDT)按GB/T 1634.2-2004测试;

维卡软化温度(VST)按GB/T 1633-2000测试,升温速率50℃/h,负载1 kg。

2 结果与讨论

2.1 填料对PP结晶性能的影响

图1为纯PP和改性复合材料(填料质量分数为5%)的XRD图谱。从图1可以看出,3组复合材料和PP都呈现相似的衍射峰,经与PDF卡对比,所有试样的衍射峰都对应一种晶型,即PP的 α 晶型,这表明ATP和WF不会诱导PP产生新的晶体,从而不会影响PP的结晶类型。纯PP试样在 $2\theta=16.8^\circ$ 位置对应 α 晶型的(040)晶面,在 $2\theta=18.7^\circ$ 位置对应 α 晶型的(130)晶面^[10]。随着APT和WF含量的增加,(040)和(130)晶面的衍射位置向右发生了少许偏移,表明APT和WF会引起

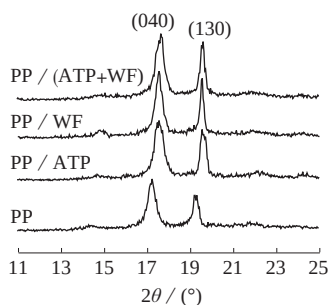


图1 纯PP和复合材料的XRD谱图

PP的晶格参数发生改变。

2.2 填料对PP力学性能的影响

(1) 冲击强度。

图2为不同填料含量时3组复合材料的冲击强度。从图2可以看出,3组复合材料的冲击强度都比纯PP高,但呈现不同的变化趋势。PP/ATP复合材料的冲击强度随着ATP含量增加而提高,当ATP质量分数为5%时,复合材料的冲击强度达到最大,比纯PP的提高了 7.8 kJ/m^2 。对于PP/WF复合材料,当WF质量分数 $< 2\%$ 时,冲击强度随着WF含量的增加而提高,当WF质量分数为2%时,复合材料的冲击强度达到最大,为 52.1 kJ/m^2 ,较纯PP提高了 11.4 kJ/m^2 ,当WF含量继续增加时,PP/WF复合材料的冲击强度反而下降,这可能是因为WF含量增加后,偶联剂的改性作用降低,WF晶间聚集,使得PP/WF复合体系中出现更多、更大的应力集中点,从而致复合材料的冲击强度降低。对于PP/(ATP+WF)复合材料,冲击强度随着ATP+WF含量增加而提高,当质量分数为5%时,复合材料的冲击强度达到最大,为 55.5 kJ/m^2 ,相对于纯PP提高了35%,比PP/ATP和PP/WF复合材料提高效果更好。

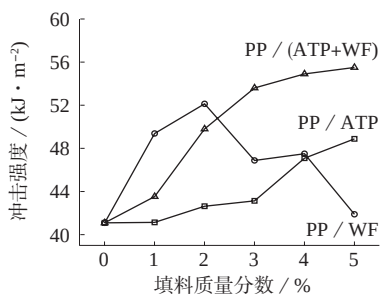


图2 不同填料含量时复合材料的冲击强度

在APT+WF含量为1%时,PP/(ATP+WF)复合材料的冲击强度介于PP/ATP和PP/WF复合材料之间;在填料质量分数达到2%时,PP/

(ATP+WF)复合材料的冲击强度与PP/WF复合材料相当,明显高于同填料含量的PP/ATP复合材料;在填料质量分数为3%~5%时,PP/(ATP+WF)复合材料的冲击强度明显高于PP/ATP和PP/WF复合材料,表明填料含量为3%~5%时ATP和WF有协同增韧的效果,这与ATP和WF的粒径和形成的结构有关。ATP是长径比为10:1的短纤维状结构,它的加入能够提高复合材料的冲击强度,是因为在PP/ATP复合材料中形成了“核-壳”结构^[11],随着ATP含量的增加,“核-壳”结构增加,相当于增大了PP/ATP复合材料中PP的体积分数。当其受到外加冲击力时,在“核-壳”结构位置发生应力集中,引起基体产生剪切屈服,从而消耗在冲击断裂过程中的能量,冲击强度得到相应增加。在PP/ATP复合材料中加入WF,由于WF中含有长径比大的纤维素,使“核-壳”结构之间构建起封闭网络,网络结构使复合材料更加稳固,在冲击断裂过程中,网络结构发生塑性变形,吸收并转移一部分能量,从而使复合材料的冲击强度进一步提高。

(2) 拉伸性能。

图3示出PP/(ATP+WF)复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。由图3可知,随着ATP+WF含量的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率变化并不显著,表明填料在质量分数1%~5%时对PP/(ATP+WF)复合材料的拉伸性能影响不大,一方面可能是因为ATP+WF的用量较小,在PP基体中形成的应力集中点较少,对拉伸性能没有太大影响;另一方面可能是填料粒径小且经表面改性后能够在PP基体中分散均匀,从而不致拉伸强度和断裂伸长率降低。

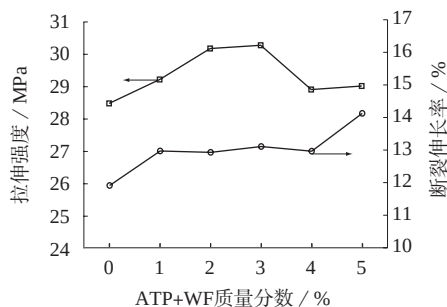


图3 PP/(ATP+WF)复合材料的拉伸性能

2.3 填料对PP耐热性能的影响

(1) 热稳定性能。

图4为纯PP和填料质量分数为3%的复合材料的熔融曲线。从图4可以看出,纯PP和所有复

合材料的熔融曲线具有较相似的形状,都是单峰。加入 ATP 和 WF 的复合材料的熔融峰向高温方向移动,熔融峰温度 (T_m) 都较纯 PP 的高,从 165.7℃ 提高到 169.2℃,这表明 ATP 和 WF 都在 PP 基体中起到了异相成核的作用,使 PP 基体结晶更容易;PP / ATP 复合材料的 T_m 与 PP / WF 复合材料的 T_m 相当,而 PP / (ATP+WF) 复合材料的 T_m 最高,这表明 ATP 和 WF 具有协同提高结晶能力的作用,ATP 和 WF 同时添加到 PP 中形成了比单一填料填充更复杂的结构,成核点和异相晶核种类变多,使 PP 结晶所需过冷度进一步降低,从而提高 PP 的结晶能力,最终提高复合材料的热稳定性^[12]。

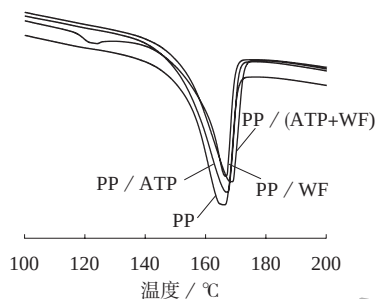


图4 纯PP和复合材料的DSC熔融曲线

(2) 线性尺寸稳定性。

通常尺寸收缩率可表征材料热稳定性能,图5为3组复合材料的线性尺寸收缩率^[13]。从图5可以看出,复合材料的线性尺寸收缩率都随着填料含量的增加而降低,都比纯PP的低。在填料质量分数为1%~2%时,PP / (ATP+WF) 复合材料的线性尺寸收缩率介于PP / ATP 和 PP / WF 复合材料之间,在填料质量分数为3%~5%时,PP / (ATP+WF) 复合材料的线性尺寸收缩率高于PP / ATP 和 PP / WF 复合材料,这表明在填料较少时,ATP 和 WF 只是机械混合,协同控制收缩的效果不明显,而在填料含量达到3%时,ATP 和 WF 构建起纤维网络结构,

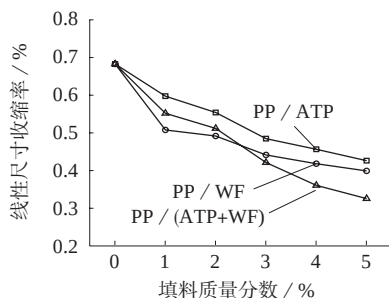


图5 不同填料含量时复合材料的线性尺寸收缩率

在冷却过程中一方面 WF 和 ATP 自身热胀冷缩现象不明显,另一方面由于纤维网络结构起到支撑作用,复合材料抵抗冷却收缩变形的能力得到增强,从而复合材料的热稳定性能得到提高。

(3) 热变形 / 维卡温度。

图6是不同填料含量复合材料的HDT曲线。由图6可以看出,3组复合材料的HDT都比纯PP高。PP / ATP 复合材料的HDT随着ATP含量增加先提高后降低,当质量分数为3%时,PP / ATP 复合材料的HDT达到最高,比纯PP提高了18.3℃。PP / WF 复合材料的变化趋势与PP / ATP 复合材料相似,其在WF质量分数为4%达到最大值,为123.4℃,在质量分数为5%时,PP / WF 复合材料的HDT稍有下降。对于PP / (ATP+WF) 复合材料,HDT随着填料含量增加而提高,当填料质量分数为1%时,PP / (ATP+WF) 复合材料的HDT介于PP / ATP 和 PP / WF 复合材料的HDT之间,当质量分数为2%~5%时,PP / (ATP+WF) 复合材料的HDT都高于PP / ATP 和 PP / WF 复合材料,最大值为130.5℃,比纯PP提高了20.2%,这表明ATP 和 WF 能够协同提高复合材料的耐热性。

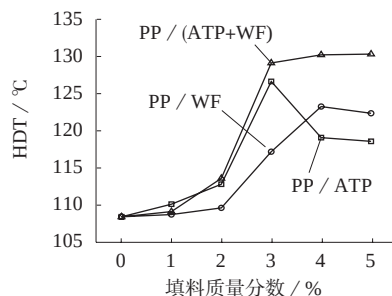


图6 不同填料含量时复合材料的HDT

图7为3组复合材料的VST曲线。从图7可以看出,3组复合材料的VST随着填料含量的增加呈现不同的变化趋势,所有复合材料VST都比纯PP的VST (130℃) 高。PP / WF 复合材料的VST随着WF含量增加而提高,整体变化趋势较小,当WF质量分数为5%时,PP / WF 复合材料的VST提高到132.5℃。PP / ATP 和 PP / (ATP+WF) 复合材料的VST变化曲线相似,随着填料含量增加先提高后降低,变化幅度较PP / WF 复合材料大,当填料质量分数为1%~4%时,VST随着填料含量的增加而提高,当填料质量分数为4%,VST达到最大值,PP / WF 和 PP / (ATP+WF) 复合材料分别为138, 142℃,比纯PP提高了5.5℃和9.5℃。当填料含量

从 1% 提高到 5% 时, PP/(ATP+WF) 复合材料的 VST 都比 PP/WF 和 PP/ATP 复合材料的高, 这表明 ATP 和 WF 加入到 PP 基体中起到了协同提高 VST 的效果, 一方面可能是 ATP 和 WF 长径比较大, 具有纤维结构, 在 PP 基体中缠绕形成了无数更复杂的微小非连通的纤维网络构架, 将气体封闭在非连通空间里; 另一方面可能是 ATP 和 WF 自身热导率较小, 而材料热量传导主要以热传导和热辐射两种方式^[14-15], 从而 ATP, WF, 气体在 PP 中对流传热的效率很低。因此复合材料的 VST 得到提高, 同时添加 ATP 和 WF 可改善材料的耐热性。

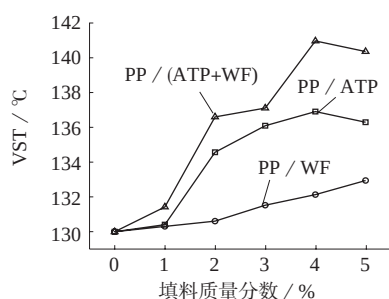
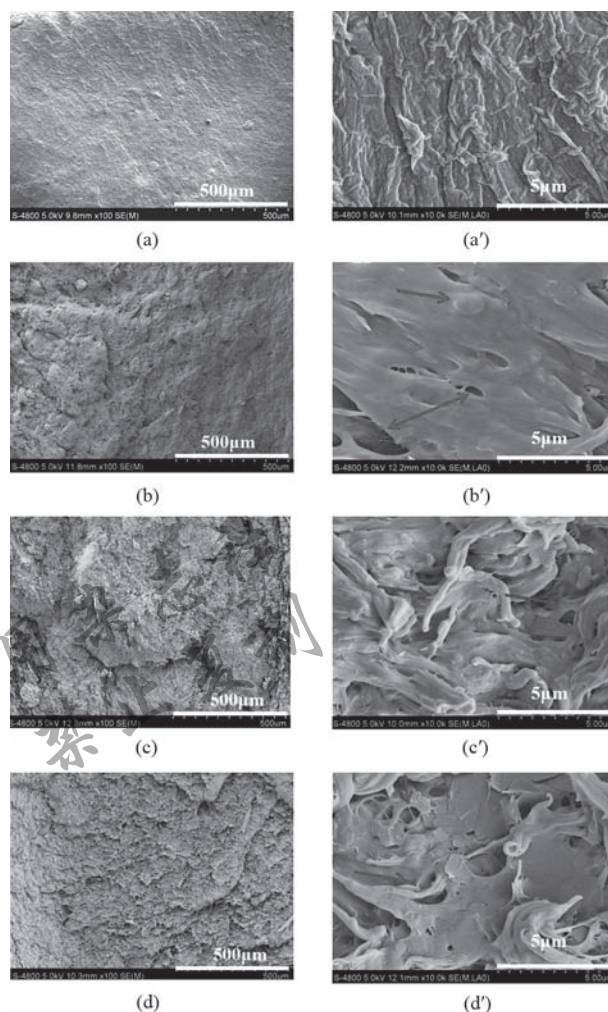


图 7 不同填料含量时复合材料的 VST

2.4 复合材料的形貌

图 8 为纯 PP 和填料质量分数为 3% 的复合材料冲击断裂面的 SEM 照片。从图 8 可看出, 纯 PP 的断面较平整, 沿着变形方向几乎没有塑性变形条纹。复合材料试样的断面较纯 PP 试样的断面更粗糙, 3 组复合材料试样呈现不同的形貌; 其中 PP/ATP 复合材料断面沿着变形方向分布比纯 PP 更多更明显的塑性变形条纹, PP/ATP 复合材料在断面上出现包裹的 ATP 颗粒, 并且出现空洞现象, 空洞是复合材料在受到外力冲击时 ATP 颗粒和 PP 基体产生界面脱粘而发展成的微穴, 在 ATP 形变、被拔出的过程中吸收消耗一部分冲击能量, 从而提高复合材料的冲击强度, 这与冲击结果相符合。PP/WF 复合材料的断面覆盖有像毛刺的物质, 这应该是 WF 分布在 PP 基体中的形貌, 断面有纤维状长条, 相互之间缠绕连接, 这可能是 PP 变形条纹也可能是 WF 长纤维, 需进一步证实, 而在 PP/WF 复合材料断面空穴较 PP/ATP 复合材料多。PP/(ATP+WF) 复合材料试样断面呈小水波浪形貌, 其也具有纤维状结构, 界面空穴较 PP/ATP 和 PP/WF 复合材料试样密集, 且空洞变大, 在冲击断裂过程中, 长纤维发生塑性变形, ATP 从 PP 界面处脱粘、抽出, 抽出过程中与 WF 长纤维粘接缠绕, 这将吸收

消耗更多的冲击能量, 进一步提高复合材料的冲击强度。



a, a'—纯 PP; b, b'—PP/ATP; c, c'—PP/WF; d, d'—PP/(ATP+WF)

放大倍数: a, b, c, d—100 倍; a', b', c', d'—10000 倍

图 8 纯 PP 和复合材料的冲击断面 SEM 照片

3 结论

(1) ATP 和 WF 加入到 PP 中不会影响 PP 基体的结晶类型, 但会提高其结晶度。

(2) 单独或同时加入 ATP 和 WF 都能够提高复合材料的冲击强度, PP/ATP, PP/WF, PP/(ATP+WF) 复合材料的冲击强度最大值分别比纯 PP 提高 7.8, 11.4, 14.8 kJ/m²。当填料质量分数为 3%~5% 时, PP/(ATP+WF) 复合材料比 PP/ATP 和 PP/WF 的冲击强度都高, 这是 ATP 和 WF 协同增韧的结果。

(3) 复合材料的熔融峰温度、热变形温度和维卡软化温度都比纯 PP 高, 其中 PP/(ATP+WF) 复合材料的提高效果最显著。耐热性的提高主要是因

为 ATP 和 WF 基体中缠绕形成的纤维网络构架对热量传导起到了阻碍作用。

参考文献

- [1] Pedrazzolia D, Khumalo V M, Karger-Kocsis J, et al. Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles[J]. *Polymer Testing*, 2014, 35:92–100.
- [2] Li N, Xia Y, Mao Z, et al. Influence of antimony oxide on flammability of polypropylene / intumescent flame retardant system[J]. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97:1 737–1 744.
- [3] Ding H L, Guo L Y. Effect of annealing temperature on low-temperature toughness of β -nucleated polypropylene randomcopolymer / ethylene-propylened-diene terpolymer blends[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33:256–264.
- [4] Rupesh A K, Bhattacharyya A R, Kulkarni A R. Melt mixed polypropylene / acrylonitrile-butadiene-styrene blends with multiwall carbon nanotubes:effect of compatibilizer and modifier on morphology and electrical conductivity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120:2 663–2 672.
- [5] Xia Y, Zhu Y, Zhou Y, et al. Improved dispersion of attapulgite in polypropylene by grap oxide and the enhanced mechanical properties[J]. *Polymer Composites*, 2016, 39(2):560–568.
- [6] 柳峰,徐冬梅,刘琼琼,等. 纳米凹凸棒土对 PP/EPDM/EP 性能的影响[J]. *工程应用塑料*, 2012, 40(5):33–35.
- Liu Feng, Xu Dongmei, Liu Qiongqiong, et al. Influence of nanoattapulgite on properties of PP / EPDM / EP composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(5):33–35.
- [7] Morandim-Giannetti A A, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4):2 563–2 568.
- [8] Nenkova S, Dobrilova C, Natov M, et al. Modification of wood flour with maleic anhydride for manufacture of wood-polymer composites[J]. *Polymer Composites*, 2006, 14(2):185–194.
- [9] Faruk O, Matuana L M. Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(9):2 073–2 077.
- [10] Saheb M S M D, Tambe P, Malathi M. Influence of halloysite nanotubes(HNTs) on morphology, crystal-lization, mechanical and thermal behaviour of PP / ABS blend and their composites in presence and absence of dual compatibilizer[J]. *Composites Interfaces*, 2016, 5:433–451.
- [11] 高翔,毛立新,张猛响,等. 凹凸棒土 / 聚丙烯 / 聚碳酸酯三元复合材料的力学性能及增韧机理[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3):1–8.
- Gao Xiang, Mao Lixin, Zhang Mengxiang, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of ternary AT / PP / PC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3):1–8.
- [12] 周团元,梁基照. 多壁碳纳米管含量对 PP / 多壁碳纳米管复合材料热稳定性和结晶的影响[J]. *塑料工业*, 2015, 43(11):81–84.
- Zhou Tuanyuan, Liang Jizhao. Effects of multi-walled carbon nanotubes content on the thermal stability and crystallization of PP / multi-walled carbon nanotube composites[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(11):81–84.
- [13] Krache R, Debbah I. Some mechanical and thermal properties of PC / ABS blends[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2011(2):404–410.
- [14] Xu X, He Z, Lu S R, et al. Enhanced thermal and mechanical properties of lignin / polypropylene wood-plastic composite by using flexible segment-containing reactive compatibilizer[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(10):1 084–1 089.
- [15] Zhao L, Liu P. The origin of the curing behavior, mechanical and thermal properties of surface functionalized attapulgite / bismaleimide / diallylbisphenol composites[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288:435–443.
- [11] Sadeghi S, Najafabadi M A, Javadi Y, et al. Using ultrasonic waves and finite element method to evaluate through-thickness residual stresses distribution in the friction stir welding of aluminum plates[J]. *Materials & Design*, 2013, 52:870–880.
- [12] Dos Santos A A, Ambiel L B, Garcia R H, et al. Stress analysis in carbon / epoxy composites using LCR waves[J]. *Journal of composite materials*, 2014, 48(27):3 425–3 434.
- [13] Okada K. Stress-acoustic relations for stress measurement by ultrasonic technique[J]. *Journal of the Acoustical Society of Japan (E)*, 1980, 1(3):193–200.
- [14] Wang W, Zhang Y, Zhou Y, et al. Plane stress measurement of orthotropic materials using critically refracted longitudinal waves[J]. *Ultrasonics*, 2018, 32(2):89–96..
- [15] Chaki S, Ke W, Demouveau H. Numerical and experimental analysis of the critically refracted longitudinal beam[J]. *Ultrasonics*, 2013, 53(1):65–69.

(上接第 100 页)