

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.016

玻纤增强尼龙材料强度的 Weibull 统计分析

郑一泉, 孙雅杰, 丁超, 梁惠强

(金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要: 对不同短玻纤含量的尼龙复合材料的拉伸强度和弯曲强度的 Weibull 分布的特征进行初步分析, 指出不同玻纤含量的尼龙复合材料的拉伸强度具有相近的 Weibull 模量, 而不同玻纤含量的尼龙复合材料弯曲强度的 Weibull 模量相差较大。

关键词: Weibull 分布; 玻纤; 尼龙

中图分类号: TQ327.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0064-04

Weibull Distribution for Strength of Glass Fiber Reinforced Polyamide Composites

Zheng Yiquan, Sun Yajie, Ding Chao, Liang Huiqiang

(Kingfa Sci & Tec. Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract : The Weibull distribution for the tensile strength and flexible strength of short glass fiber reinforced polyamide composite was explored. It was presented that the tensile strength of polyamide composite with chopped glass fiber in various content followed similar Weibull shape parameter, whereas flexible strength followed different Weibull shape parameter depending on the content of chopped glass fiber.

Keywords : Weibull distribution ; glass fiber ; polyamide

两种或两种以上的材料宏观地结合在一起而不发生整体的化学反应, 即可形成复合材料。复合材料一般可以继承原有材料的优点, 从而使最后得到的材料比一般金属材料更轻, 而且比强度更高。短玻纤增强尼龙材料是一种重要的复合材料, 它具有各向异性较小、生产效率高等优点而得到广泛应用。在尼龙复合材料中, 玻纤贡献强度和刚性, 而尼龙具有将玻纤粘合起来的功能, 同时贡献韧性和耐化学药品性。通过采用不同含量玻纤增强尼龙, 可以得到刚性和韧性变化的复合材料。

短玻纤增强尼龙等复合材料的力学特性、破坏机理等已经有大量的文献报道过^[1-5]。尽管有些文献采用统计分布的方法来研究复合材料的力学特性, 但是这些复合材料多集中于环氧体系, 很少涉及短玻纤增强尼龙材料的机械破坏特性的统计力学分析^[6-7]。复合材料的强度具有统计特性, 即使严格控制条件, 试验结果仍然呈现较大的分散性。这是由于短玻纤增强材料中, 每根玻纤的端部都是应力集中点, 这种微观缺陷的随机分布和随机长大必然导致试验结果的分散性, 因此常常采用概率等非确定性方法来处理。这方面的工作最早由 Weibull 应用最弱原理进行分析, 并逐步发展为统计断裂力学。

笔者采用 Weibull 分布来分析不同玻纤含量的尼龙复合材料的拉伸强度和弯曲强度的分布规律, 发现拉伸强度服从两参数 Weibull 分布, 而弯曲强度仅在玻纤含量较低时服从两参数 Weibull 分布, 高玻纤含量时服从三参数 Weibull 分布。

1 实验部分

1.1 原材料

短玻纤增强尼龙材料: 金发科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

注塑机: EM80 型, 震雄集团;
万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思公司;
扫描电子显微镜 (SEM): S-4300 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

选择玻纤含量分别为 15%, 30%, 50% 和 65% 的短玻纤增强尼龙材料, 分别记为 PA6 G15, PA6 G30, PA6 G50 和 PA6 G65。在 110℃ 鼓风烘箱中干燥 12 h, 分别按照 ISO 527-2 和 ISO178 标准, 在注塑机上注塑成标准样条 30 根。

联系人: 郑一泉, 博士, 主要从事高分子共混物应用研究

收稿日期: 2012-05-08

1.4 性能测试

试样在温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 下稳定 24 h, 然后在万能试验机上进行测试。拉伸测试速度为 5 mm/min , 三点弯曲测试速度为 2 mm/min 。试样断面喷金后, 采用 SEM 进行观测。

2 结果与讨论

2.1 材料强度的统计理论

Weibull 断裂理论基于最弱原理, 建立在几个基本假设的基础之上: 材料是各向同性且统计均匀, 材料中存在 N 条裂纹且裂纹间没有相互作用, 试样的强度相互独立且服从同一分布。当 N 足够大时, 材料的断裂强度服从三参数分布, 其分布函数为:

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

式中: σ 为断裂强度, σ_{th} 为位置参数, σ_0 为尺度参数, P 为试样断裂强度不高于 σ 的概率, m 为 Weibull 模量。

对于脆性材料, 一般取 $\sigma_{th}=0$, 上式可以简化为两参数形式:

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (2)$$

进一步简化为:

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = m \ln\sigma - m \ln\sigma_0 \quad (3)$$

若以 $\ln\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)$ 为纵坐标, $m \ln\sigma$ 为横坐标, 则

可以得到二者的关系曲线, 这就是采用最小二乘法估计 Weibull 模量的基础。

进行最小二乘法的具体步骤为: 采用通常的测试方法测定一批共 N 个试样的断裂强度, 将测试结果按由小到大顺序排列: $\delta_1 \leq \delta_2 \leq \dots \leq \delta_i \leq \dots \leq \delta_N$, 定义材料在不高于 δ_i 的外加应力作用下发生断裂的概率为 $P_i = (i-0.5)/N$ 就得到 N 个 (P_i, δ_i) , 采用最小二乘法对这 N 个 (P_i, δ_i) 进行线形回归分析就得到材料的 Weibull 分布参数 m 和 σ_0 的估值。

2.2 强度分布的 Weibull 模量讨论

玻纤增强尼龙复合材料拉伸断裂曲线没有屈服出现, 一般这种材料被定义为脆性材料。脆性材料在力学性能上呈现一定的分散性。脆性材料强度的这种分散性, 主要与制造及加工过程中引入的种种缺陷有关。均质脆性材料的强度取决于材料中存在的临界裂缝扩展所需的应力。裂缝的大小、形状和取向, 引起材料强度在同样负荷条件下呈现很大

的分散性。另外, 试样尺寸、形状及试验方法的不同, 可以得到不同的测试值, 用这些值来考虑脆性材料的实际强度时, 也会产生很大的差别。

对于上述问题, 一般都采用 Weibull 统计法处理, 在考虑材料平均强度的同时以 Weibull 模量作为材料强度均匀性的量度, 下文中的模量均指 Weibull 模量。不同的 Weibull 模量对应着不同的失效特征, 若两种材料的平均强度相同, 则在一定的破坏应力下, 模量大的材料比模量小的材料发生破坏的可能性要小, 因此, 在提高材料平均强度的同时, 也需要提高材料的模量, 也即提高材料强度的信赖性。

图 1、图 2 示出不同玻纤含量的尼龙复合材料拉伸强度和弯曲强度的 Weibull 分布。

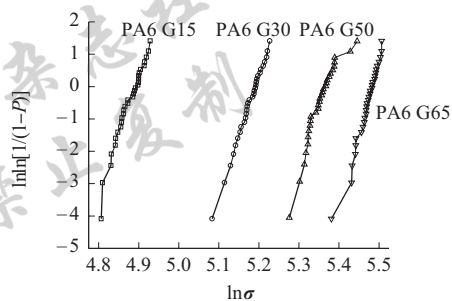


图 1 不同玻纤含量的尼龙复合材料拉伸强度的 Weibull 分布图

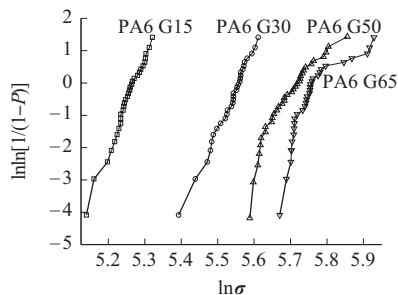


图 2 不同玻纤含量的尼龙复合材料弯曲强度的 Weibull 分布图

对于图 1 和图 2 中的数据, 采用最小二乘法进行拟合, 得到 Weibull 模量及相关系数, 见表 1、表 2。

表 1 基于二参数 Weibull 分布的模量表

材料	Weibull 模量	
	拉伸强度	弯曲强度
PA6 G15	37.0	29.6
PA6 G30	37.5	25.7
PA6 G50	39.8	
PA6 G65	45.6	

从表 1、表 2 可以看出, 随着玻纤含量的增加, 拉伸强度的 Weibull 模量呈现上升的趋势, 而弯曲强度的 Weibull 模量呈现不稳定的状态。此外, 对

表2 基于二参数 Weibull 分布的相关系数

材料	相关系数	
	拉伸强度	弯曲强度
PA6 G15	0.9635	0.9817
PA6 G30	0.9953	0.9897
PA6 G50	0.9618	0.8810
PA6 G65	0.9753	0.7105

于 PA6 G50 和 PA6 G65 弯曲强度失效的相关系数小于 0.95, 两参数的 Weibull 分布模型显然无法描述弯曲强度分布, 这时需要采用三参数 Weibull 分布来描述材料的弯曲强度分布行为。

由于不同的模量对应着不同的失效特征, 可以认为对于短玻纤增强改性尼龙而言, 由于模量较为接近, 因此拉伸出现失效(破坏)的机理基本一致, 而三点弯曲出现失效的机理完全不同。许多实现结果表明, 材料失效的机理是由基体向增强纤维扩展, 而且在最弱的环节最先出现失效(破坏源)^[8]。高玻纤含量的尼龙材料, 破坏源不仅仅来源于玻纤端部的应力集中, 而且存在玻纤与玻纤间的相互作用, 这些相互作用就会导致多种断裂源。

拉伸和弯曲破坏在力学上一般有相同的破坏准则, 即最大拉应力破坏准则, 在物理关系上, 两者都是承受同样的极限拉应力时发生破坏, 而在表观上试样的弯曲强度通常大于拉伸强度, 金宗哲等^[9]分析认为造成这种差异有以下两方面原因, 其一, 应力分布方式不同, 拉伸试样承受单向均应力, 而弯曲试样内应力梯形分布并受破坏发生区的作用; 其二, 两者受缺陷影响程度不同, 对于拉伸试样, 内部各点应力相等, 缺陷对强度的影响与其分布无关, 拉伸强度与最大缺陷相联系, 而对于弯曲试样, 只有一半体积承受拉应力, 且各点应力值均不同, 因此不同位置缺陷引起破坏的概率也不同。

此外, 高玻纤含量尼龙的弯曲破坏特征与复合材料的断裂强度的 Weibull 分布较为接近, 都只能用三参数的 Weibull 分布来描述^[5-6]。早期的研究提出, 复合材料的断裂失效是分阶段的, 在 Weibull 分布的转折点前后的断裂机理完全不同。同样在高玻纤含量的尼龙材料中, 三点弯曲断裂的断裂过程更加复杂, 不但会出现基体树脂的破裂、玻纤与基体树脂间的破裂, 可能还会出现玻纤断裂等现象。表 3 示出基于三参数 Weibull 分布的模量。由表 3 可以看出, 高玻纤含量的尼龙复合材料, 不同阶段的模量呈现下降趋势。因此采用高玻纤含量的尼龙材料进行结构设计时, 需要考虑平均强度、最大失效强度

等综合因素。

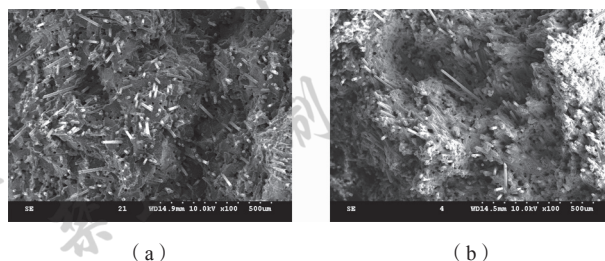
表3 基于三参数 Weibull 分布的模量

项目 ¹⁾	Weibull 模量	
	PA6 G50 弯曲强度	PA6 G65 弯曲强度
m_1	63.3	63.6
m_2	13.5	36.3
m_3		3.62

注: 1) m_1, m_2, m_3 代表不同阶段的 Weibull 模量。

2.3 试样断口形貌

通过 SEM 观察短玻纤改性尼龙材料三点弯曲的断面见图 3。由图 3 可以发现, PA6 G65 的断面玻纤较短, 而 PA6 G30 的断面有大量较长的玻纤伸出断面, 同时有大量的孔洞, 表明断裂时玻纤与树脂脱离。上述现象可以进一步诠释断裂强度的 Weibull 分布模量的多样性。



a—PA6 G30; b—PA6 G65

图3 不同玻纤含量的尼龙复合材料的断面形貌

3 结语

短玻纤增强尼龙材料的拉伸强度可以用两参数 Weibull 分布来描述, 同时低玻纤含量的三点弯曲强度可以用两参数 Weibull 分布来描述, 但是高玻纤含量的尼龙材料的三点弯曲强度需要用三参数的 Weibull 分布来描述。不同玻纤含量的尼龙复合材料的三点弯曲断裂表面形貌相差较大。通过对 Weibull 分布的参数分析, 可以为工程设计人员提供具有一定可靠性的参考数据

参考文献

- [1] 顾震雄. 短纤维复合材料力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1987.
- [2] 曾庆敦. 复合材料的细观破坏机制与强度[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [3] Kagan V A. An advanced high modulus (HMG) short glass-fiber reinforced nylon 6: Part I—Role and kinetic of fiber-glass reinforcements[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2003, 22(11): 1035-1044.
- [4] Lauke B. Strength anisotropy of misaligned short-fibre-reinforced polymers[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(5): 699-708.

- [5] Epaarachch J. A simplified empirical model for prediction of mechanical properties of random short fiber / vinyl ester [J]. Composites Journal of Composite Materials, 2010, 44 (6): 779-788.
- [6] 李正旺. 碳纤维复合材料强度的复合 weibull 分布模型[J]. 材料工程, 1989, 34 (3): 31-34.
- [7] 秦志敬. CFRP 强度复合 Weibull 分布的物理特征分析[J]. 材料工程, 1996, 41 (12): 31-32, 43.
- [8] 金宗哲. 拉伸强度与弯曲强度的关系及弯曲强度尺寸效应[J]. 现代陶瓷技术, 1997 (3): 29-33.
- [9] 孟兆强. 石英陶瓷弯曲强度的 Weibull 统计分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38 (增刊 2): 1178-1180

包装业发展迅速, 中空吹塑行业快速发展

随着中国石油化工、汽车、食品、医药、日用化工和物流等众多行业的快速发展, 塑料中空包装制品业发展迅速, 带动了中空塑料吹塑成型机行业的快速发展, 当前, 这一设备在中国已经形成较大规模的生产能力与市场需求。

1 国内中空成型机厂家概况

中国中空塑料吹塑成型机生产行业已经能够批量生产各种规格、型号的全系列吹塑机产品, 产品行销海内外, 中国已成为世界中空塑料吹塑成型机的重要生产基地, 产地集中在陕西宝鸡、广东开平、广东顺德、江苏张家港, 山东潍坊等地。其中规模较大的设备生产厂家主要有秦川发展塑料机械有限责任公司、香港雅琪集团广东开平塑料机械厂、苏州同大机械有限公司、广东乐善机械有限公司、张家港华丰重型设备制造有限公司及中山凤记机械有限公司、广东金明精机股份有限公司等多家企业。

秦川发展、香港雅琪开平塑料机械厂、苏州同大近年来中空吹塑机销售产值均达 1.5 亿元人民币以上。张家港普信、张家港华丰、广东乐善等公司销售额在 5000~7000 万人民币左右。国内规模较大的生产厂家中除秦川发展是国有大型股份制上市企业外, 多数为台资、港资、民营企业, 全行业年生产、销售总台数 1200~1500 台, 销售产值 9~10 亿元人民币, 加上配套设备的销售产值共约 15 亿元人民币左右, 中空吹塑成型机的产量已稳居世界第一。

行业总体研发、制造技术水平与发达国家相比仍然还有一定的差距, 品牌效应不强, 设备的销售价格还远低于发达国家同类产品水平, 但少数厂家的技术水平与产品质量已达国际一流水平, 近年来自主创新速度加快, 新产品研发进展迅速, 许多关键技术均有突破。

2 研发成果及新产品

中国中空塑料吹塑成型机行业在产品技术创新与技术进步方面在近年取得重大进展。秦川发展、苏州同大、张家港华丰、雅琪开平塑料机械厂等企业相继推出 1000~2000 L 大容量的大型中空吹塑成型机组与生产线。秦川发展、广东金明相继研发出六层汽车燃油箱吹塑机组与双层 200 L 塑料桶中空成型机组, 在国内的汽车燃油箱制造与双层 200 L 塑料桶的制造设备的技术方面取得重大突破, 在类似设备方面完全可以取代进口。

秦川发展公司生产的 SCJ230 系列大型中空成型机在国内同类产品市场中占有较高的份额, 该型号的产品已生产 150 多台。该产品附带专用的径向壁厚控制系统, 适用于单

层及双层 200 L 双 L 环化工桶生产。SCJC500×6 多层燃油箱大型中空成型机组技术已经基本成熟, 至 2009 年已生产 7 台机组, 主要用于生产轿车用多层塑料燃油箱, 在替代进口方面做出了较大贡献。2010 年上半年, 公司成功研制出 SCJ1500 大型中空成型机, 可用于多种大型吹塑制品的生产; 2011 年该公司又有多台 1000 L 以上的设备出厂。该公司以大型中空成型机生产为主, 在 200 L 塑料桶的生产设备方面在国内占有较高的比例。

香港雅琪集团广东开平塑料机械厂主要设计生产塑料瓶、塑料桶的高速中空吹塑机生产线。该公司在中小型中空成型机组、生产线的设计与制造方面有独特优势, 设备远销西方发达国家。(塑橡网)

弗莱堡大学成功以橙皮研制出 PUR

弗莱堡大学高分子化学研究小组人员日前从柑橘类水果皮中提取一种柠檬烯的天然物质, 通过和氧气、二氧化碳反应后成功生成聚氨酯(PUR)。柠檬烯是橙皮精油的主要成分。弗莱堡大学称这是研究者在不使用溶剂的情况下, 通过氧气、二氧化碳和柠檬烯三种物质反应生成 PUR。研究人员表明所生成的柠檬烯碳酸盐是可浇注的, 并且和胺类物质反应能固化。研究团队表示该研究方法不会对环境产生不利影响, 而且不会生成副产品。同时, 该研究方法并不会和食品生产产生冲突, 因为橙皮本来就是废弃的材料。

研制出的 PUR 材料可以用于汽车内饰和外饰、保温隔热以及生物基涂层和胶黏剂。(环聚网)

朗盛在比利时兴建聚酰胺塑料新工厂

特殊化学品集团朗盛公司宣布投资 7500 万欧元在比利时安特卫普建造一家生产高科技塑料的新工厂。这个世界级规模的聚酰胺塑料生产设施的设计年产量为 9 万 t, 计划在 2014 年的第一季度投产。

在聚酰胺生产设施的奠基仪式上, 朗盛集团管理董事会主席贺德满博士说: “这次投资是我们利润增长道路上的又一个里程碑, 也是对于安特卫普工厂的承诺。在我们的全球战略中, 高科技塑料扮演着一个极其重要的角色, 我们的增长策略是通过创新和技术满足全球大趋势带来的挑战, 即为市场提供可持续性机动化解决方案。” 从现在到 2020 年, 预计高科技塑料的全球需求每年上升 5%~6%, 汽车工业是朗盛塑料需求增长的主要动力之一。

正在兴建的这个高科技塑料新工厂毗邻朗盛公司目前运营的己内酰胺生产设施, 己内酰胺是朗盛公司塑料生产的上游产品。(环聚网)