

天然纤维环氧复合材料的摩擦学性能 研究与应用前景

吴金勇^{1,2} 刘丽娜^{1,2*} 傅深渊^{1,2}

(1.浙江农林大学工程学院,杭州 311300;2.国家木质资源综合利用工程技术研究中心,杭州 311300)

摘 要 天然纤维环氧复合材料是一种新型环境友好型复合材料,但与碳纤维等传统纤维复合材料相比,其在力学性能、摩擦学性能方面仍有差距。目前国内外已经开展了大量有关天然纤维摩擦学性能的研究,欧美国家已将部分纤维复合材料运用到汽车零件等重要领域。主要介绍了近几年国内外有关天然纤维环氧复合材料的研究成果,重点阐述了天然纤维复合材料在摩擦学领域的研究进展和应用前景。

关键词 天然纤维,环氧树脂,摩擦学性能,应用

Advance in tribological property and application of natural fiber epoxy composite

Wu Jinyong^{1,2} Liu Lina^{1,2} Fu Shenyuan^{1,2}

(1.Department of Materials,College of Engineering,Zhejiang A&F University,
Hangzhou 311300;2.National Engineering and Technology Research Center of Wood-based
Resources Comprehensive Utilization, Hangzhou 311300)

Abstract Natural fiber epoxy composite is a new environment-friendly material, but compared with traditional fiber composites such as carbon fiber, its mechanical properties and tribological properties are relatively poor. At present, there have been a lot of studies on tribological properties of natural fibers at home and abroad, and some fiber composites have been used in important fields such as automobile parts in European and American countries. The research results of natural fiber epoxy composites at home and abroad in recent years were introduced, and prospected the development of application of the composites.

Key words natural fiber, epoxy resin, tribological property, application

我国经济发展对材料提出了更高的要求,就复合材料领域而言,目前广泛应用的碳纤维、玻璃纤维和有机纤维复合材料虽然性能优良,但是已经无法满足人们日益重视的环保要求和审美要求,天然纤维树脂复合材料应运而生。天然纤维广泛存在于自然界,其来源丰富、价格低廉、可再生、可降解^[1],但是由于其亲水性强、刚性大、结构复杂,使其应用领域受到一定的限制。环氧树脂较普通树脂而言,耐腐蚀性好、收缩性低、粘附力强、力学性能优异,广泛运用于机械、电机、化工、航空航天和汽车等领域^[2]。然而由于环氧树脂价格昂贵以及耐磨性差、脆性高

等特点^[3]很容易被价格低廉的酚醛树脂代替,因此它的应用仅限于高端、防腐性能要求高的领域。国外采用高压树脂传递模塑工艺(HP-RTM)工艺来加工(复合材料的最新一种加工技术)生物环氧树脂,并且用化学方法可实现重复利用^[4]。而目前天然纤维环氧复合材料正在兴起。印度学者 Shakuntala 等^[5]利用木苹果壳为原料增强环氧树脂基的力学与摩擦性能,力求解决其国内自然资源浪费的问题。Hussein 等^[6]则利用自然填料谷壳灰和胡萝卜粉末来降低玻璃纤维环氧树脂涂层的磨损。欧美于 2016 年开始在 Mercedes 和 BMW 等汽车的材料领

基金项目:国家自然科学基金(51605446);学生科研训练项目(KX20180124);浙江省自然科学基金青年基金(LQ15C160002);浙江农林大学堂教学改革重点项目(KGZD18005);中国博士后基金面上项目(2018M630671)

作者简介:吴金勇(1997-),男,本科,主要从事复合材料和天然材料的研究。

联系人:刘丽娜(1983-),女,副教授,主要从事复合材料以及天然材料的研究。

域采用大麻纤维复合材料^[7]。我国在天然纤维环氧复合材料的研究和应用推广上有一定的差距。

1 天然纤维环氧复合材料的摩擦学性能

天然纤维替代传统纤维增强树脂复合材料的研究已经成为一种趋势。但是由于天然纤维的基本结构和固有属性,其复合材料的力学性能和摩擦学性能比传统的碳纤维复合材料要差,必须要对天然纤维进行处理,采用特殊的工艺进行复合才能制备性能优异的复合材料。笔者介绍了6种不同的纤维与环氧树脂复合制备复合材料的过程,并对其力学性能和摩擦学性能进行讨论。

1.1 剑麻纤维/环氧复合材料

Panda等^[8]通过真空注射法制备了剑麻纤维(SF)/环氧树脂复合材料。其中SF先用2%(wt,质量分数,下同)NaOH浸泡处理,随后蒸汽处理干燥,再与环氧树脂通过真空注射法进行复合发现SF能有效降低复合材料的磨损率,平均降幅达到50%以上。这主要是因为SF的柔韧性、空隙性和延展性提高了复合材料的耐磨性。提高复合材料的刚度可以提高复合材料的耐磨性。但是随着载荷的增加,磨损率却有所提高。主要原因是载荷的增加使SF破碎成小块,成为第三体磨料颗粒,这些磨料颗粒会刺入材料内部从而加速复合材料磨损速率的增加。此外,摩擦过程中产生了摩擦热会软化树脂,会导致复合材料耐磨性降低。

该研究还发现滑动摩擦实验中摩擦头滑动的方向与SF在环氧树脂的排布方向不同时,复合材料的摩擦学性能也会呈现出不同的状况。当SF取向垂直于滑动方向时,复合材料的磨损率低于具有纤维取向平行和反平行于滑动方向的情况。摩擦测试方向垂直于SF取向方向的复合材料的比磨损率远小于没有添加SF的样品。在极限载荷以内,其比磨损率也远低于平行方向填充SF的样品,平均降幅达到50%左右。这是因为摩擦测试方向垂直于SF取向方向时,接触的比表面积最小,纤维被拔出的可能性也最小,因此比磨损率也就最优。纤维的拔出以及热引起的纤维断裂是导致复合材料耐磨性降低的主要因素,最终会导致复合材料的失效。

Panda等^[9]还研究了天然填料酚烷胺(phenalkamine,简称PKA,从腰果壳油中的烷基酚和烷基胺反应制得)和SF增强环氧树脂的机械学性能和摩擦学性能。结果表明PKA可以降低纤维/环氧复合材料的磨损率:滑动速率不变,磨损率随载荷

的增加而增加,但是有添加PKA的样品的磨损率始终低于无PKA样品的磨损率。其中质量分数为50%PKA的样品增强效果最好,平均磨损率降低超过50%。环氧树脂网络材料的比磨损率与材料的力学性能存在联系。这个联系符合Lancaster-Ratner理论,即材料的极限拉升强度和断裂伸长率的乘积与耐磨性呈现线性关系。极限拉升强度和断裂伸长率的乘积越大,其耐磨性能越好。

1.2 黄麻纤维(JF)/环氧复合材料

JF具有吸湿强、凉爽透气、染色性好、抗张强度大、价格低廉、易生物降解等优良特性,其种植和产量仅次于棉花^[10]。Mishra等^[11]制备了JF含量在12%~48%的环氧复合材料,通过改变磨料尺寸、滑动速度和载荷得到比磨损率、摩擦系数与滑动距离之间的关系。与无JF的环氧树脂复合材料相比,含有JF的复合材料的比磨损率和摩擦系数有所降低。JF含量为36%的复合材料,当载荷为20N时,磨损率最小。随着滑动速率的提高,复合材料的磨损率先上升后缓慢降低,这是由于滑动速率的提高降低了复合材料与橡胶滑轮的表面接触。

Gopal等^[12]采用JF(质量分数40%)和椰子壳粉末(质量分数20%)制备环氧复合材料,并将其运用于汽车外壳。将不编织的JF纤维、45°编织以及交叉45°编织与环氧树脂复合后发现:纤维没有经过编织的复合材料的摩擦系数、摩擦力和磨损比率都比经过编织的纤维复合材料低。在添加椰子壳纤维粉末后,不管是没有编制过的纤维还是编织过的纤维,所制备的复合材料的摩擦系数、摩擦力和磨损比率均有降低。在载荷为9.8N的情况下,无编织的JF环氧复合材料的磨损度为8μm,45°编织的JF环氧复合材料的磨损度为39μm,交叉编织的JF环氧复合材料的磨损度为60μm。此结果主要与JF受到摩擦力被拔出有关。由于编织过的JF之间存在比较大的拉力,当摩擦界面的纤维受到摩擦力拉动后,样品内部的JF受到摩擦界面处JF的拉动也容易与环氧基体分开,最终导致样品的磨损度较大。

Raghavendra等^[13]研究并发现JF与环氧树脂有很好的协同作用,虽然JF增强环氧树脂力学性能的能力弱于玻璃纤维。即使如此,JF复合材料的抗张强度和抗弯强度也依然达到了玻璃纤维增强环氧复合材料的50%以上。JF增强环氧复合材料与玻璃纤维增强环氧复合材料相比,抵抗侵蚀磨损的性能更加突出,在冲击角度为60°时侵蚀磨损少了一半。

1.3 果壳(种壳)/环氧复合材料

植物种壳和果壳属于农林废弃物,具有来源广泛、可再生及价格低廉等优点^[14],研究壳类纤维木塑复合材料对于环境保护和可持续发展具有重要的意义。Das 等^[15]利用椰子壳纤维(coir fiber,以下简称为 CF)增强环氧树脂,将 CF 长度分别为 6mm、9mm、12mm、15mm 的椰子壳纤维与环氧树脂复合制备了 CF 质量分数分别为 5%、10%、15%和 20%的复合材料。并加入质量分数为 10%的 Al_2O_3 粉末,改变样品的撞击速率和测试角度来研究流动的沙子对该复合材料侵蚀磨损的影响。结果发现 CF 增强环氧复合材料的冲蚀磨损性能取决于冲击角、冲击速度和纤维长度这些因素。随着冲击速度的增加,复合材料的磨损率明显增加。冲击速度分别为 48m/s 和 109m/s 时,复合材料的磨损率分别达到极小值和极大值。冲击角度增大时,复合材料的磨损率先增大后减小。未添加 CF 的复合材料的最大磨损率对应的冲击角度为 60° ,而有 CF 增强的复合材料的最大磨损度对应的冲击角度为 75° 。CF 长度为 12mm 时复合材料具有较好的耐磨性。

Debnath 等^[16]研究表明 CF 等自然纤维加入玻璃纤维增强环氧复合材料时,其磨损率能得到有效地降低。在稻壳纤维、小麦壳纤维和 CF 这 3 种天然纤维中,CF 玻璃纤维共同增强环氧树脂的磨损度最优。

1.4 芦荟(AF)/环氧复合材料

AF 是一种新型的再生纤维素纤维,其分子链由 D-葡萄糖以 β -1,4 苷键连接而成,具有再生纤维素纤维的一般性能^[17]。Babu 等^[18]研究通过制备以下 3 个系列的样品来研究 AF 环氧复合材料的摩擦学性能。A 系列:50% 环氧树脂+50% AF;B 系列:47.5% 环氧树脂+47.5% AF+5% Al_2O_3 ;C 系列:47.5% 环氧树脂+47.5% AF+5% SiC。实验结果发现 C 系列样品的磨损深度远低于 A 系列和 B 系列,C 系列样品的磨痕深度仅为 $98.954\mu\text{m}$,远低于 A 系列样品的 $332.029\mu\text{m}$ 和 B 系列样品的 $244.771\mu\text{m}$ 。C 系列样品的摩擦系数和摩擦力也优于 A 系列样品和 B 系列样品。C 系列样品在第 10min 的摩擦系数和摩擦力分别为 1.875N 和 16.837N,远低于 A 系列样品的 2.794N 和 26.795N,略高于 B 系列样品的 1.477N 和 15.292N。这表明 SiC 和 Al_2O_3 能很好地降低 AF 环氧树脂复合材料的磨损深度以及摩擦系数和摩擦力。

1.5 竹纤维/环氧复合材料

竹纤维作为一种轻质高强天然纤维,深受研究者青睐。Biswas 等^[19]研究了工业铜渣填充竹纤维增强环氧树脂的充实磨损性能。当冲蚀角度为 90° ,铜渣质量分数为 5%时抗冲蚀磨损最小,为不加铜渣时的一半。Gupta 等^[20]研究了冲击角度和冲蚀速率对竹纤维环氧树脂冲蚀磨损的影响。竹纤维对环氧树脂的冲蚀磨损性能有较大的提高,当竹纤维的填充质量分数为 40%时,增强效果最佳。随着竹纤维含量的增加,最大磨损角度增加,质量分数为 40%的竹纤维磨损角度最大,达到 75° 以上。冲蚀速率对材料的冲蚀磨损有较大的影响,实验发现质量分数为 30%的竹纤维抗磨蚀效果最好。冲蚀速率为 45m/s 以下时材料磨损率的差别较小;当冲蚀速率在 45~55m/s 时,竹纤维填充质量分数为 20%的样品的磨损率最高。

1.6 树牵牛/环氧复合材料

Basumatary 等^[21]研究发现树牵牛能很好地增强环氧树脂的耐磨性能,树牵牛纤维的填充质量分数为 30%时摩擦学性能最优。在较低的载荷(5N)下,由于较低的穿透率和较少的磨料颗粒与摩擦表面的作用,质量损失相对较低。在树牵牛纤维质量分数为 40%时,磨损率突然增加。这主要是由于颗粒的团聚,导致纤维含量较高时界面粘着性较差。

2 天然纤维环氧复合材料的运用与发展前景

由于天然纤维具有环境友好、来源丰富和价格低廉的优点,其可增强环氧树脂的物理、机械和热性能,在汽车工业、军工材料、建筑材料及其部件方面显示出更好的性能^[22]。

大部分椰子壳纤维被当作垃圾处理,Luz 等^[23]的研究表明椰壳纤维层(coir fiber mantle,以下简称为 CFM)增强环氧树脂复合材料有取代 KevlarTM(一种高强度、高模量,抗张强度达 $3800 \sim 4200\text{MPa}$ ^[24]的纤维)被用到防弹衣(MAS)的可能性。实验用 MAS 为 ceramic 陶瓷材料作为第一层,KevlarTM或 CFM 增强环氧树脂作为第二层,铝板作为第三层,以 7.62mm 的子弹射击被 MAS 保护的黏土来模拟人中弹的场景,结果表明:以 CFM 增强环氧树脂的 MAS 具有与 KevlarTM为第二层的 MAS 相似的性能。CFM 环氧 MAS 符合美国标准保护黏土抵挡子弹为 7.62mm 的射击第一次。部分复合材料深度凹陷程度甚至低于以 KevlarTM为

第二层的 MAS。虽然 CFM 环氧 MAS 最多可以保护距离为 5cm 的 6 次弹道撞击,但是被子弹冲击后的 CFM 不能保持结构完整,因此 CFM 环氧 MAS 不能被用来抵抗连续的 7.62mm 子弹,只能作为 MAS 的第二层,以小块的形式与陶瓷正面瓷砖组合在一起,提供个人弹道防护。虽然以 CFM 增强环氧树脂复合材料作为第二层的 MAS 不能抵抗 7.62mm 子弹,但是与 KevlarTM作为第二层材料的 MAS 相比,质量减轻了 0.2%,价格便宜了 34%(巴西市场价格为依据)。考虑到椰子壳纤维的运用现状,价廉的椰子壳纤维环氧复合材料的 MAS 产品有着宽广的研究和发展前景。

石膏板是一种质量轻、强度较高、厚度较薄、加工方便,以及隔音绝热和防火等性能较好的建筑材料。目前常用的建材干燥烘房干燥后产生的水分及其汽化潜热随废气排放至大气环境中,既对大气环境造成热污染又浪费了能源^[25]。Quintana 等^[26]评估了在西班牙市场上运用到建筑行业的天然纤维环氧树脂复合材料与传统的石膏板对环境及健康的影响大小。天然纤维分别为椰壳纤维、亚麻纤维、大麻纤维和黄麻纤维。结果显示,天然纤维增强环氧树脂材料的碳排放量比石膏板减少了 40%~60%,其中亚麻纤维复合材料的碳排放量最少为 60%,但是天然纤维增强环氧树脂与石膏板的力学性能和摩擦学性能的使用差异较小。

3 结语

虽然天然纤维的强度普遍低于合成纤维,但是由于其价廉易得的特点使其研究发展迅速。在摩擦学性能上,天然纤维的柔韧性能很好地阻止了环氧树脂材料的磨损。虽然与传统的碳纤维材料相比,还是有一定的差距,但是与玻璃纤维相比,在特定情况下部分天然纤维有较好的优势。除此之外,通过添加 Al₂O₃ 等无机粉末或是天然纤维粉末材料可有效地增强其摩擦学性能。并且有的时候天然纤维与无机粉末的协同作用下制备的复合材料的摩擦学性能可以比肩碳纤维复合材料。因此在力学性能要求不高,但是对材料摩擦学性能要求较高的领域,天然纤维完全有代替传统纤维的可能。

在人们日益注意环境的大背景下,天然纤维凭借其环保可降解的优点吸引了越来越多研究者的注意力。目前研究比较多的是竹纤维、麻纤维、棉纤维以及椰子壳纤维在复合材料的运用,主要侧重于研究材料的摩擦学性能和力学性能等。在自然界十分

丰富的天然纤维没有充分得到运用的前提下,天然纤维复合材料将会得到更多的关注。

参考文献

- [1] 张晓明,刘雄亚.纤维复合材料及其应用[M].北京:化工业出版社,2006,50-75.
- [2] 黄丽.高分子材料(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2010,74-87.
- [3] Shen X J, Pei X Q, Liu Y, et al. Tribological performance of carbon nanotube-graphene oxide hybrid/epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 57: 120-125.
- [4] Cicala G, Rosa D L, Musarra M, et al. Recyclable epoxy resins: an example of green approach for advanced composite applications[J]. AIP Conference Proceeding, 2016, 1736(1): 020027.
- [5] Shakuntala O, Raghavendra G, Kumar A S. Effect of filler loading on mechanical and tribological properties of wood apple shell reinforced epoxy composite[J]. Advances in Materials Science & Engineering, 2014, DOI:10.1155/2014/538651.
- [6] Hussein A B A, AL-Hassani E S, Mohamed R A. Influence of coating with some natural based materials on the Erosion wear behavior of glass fiber reinforced Epoxy Resin[J]. Al-Khwarizmi Engineering Journal, 2015, 11(2): 20-30.
- [7] Mwaikambo L. Review of the history, properties and application of plant fibres[J]. African Journal of Science and Technology, 2006, 7(2): 121-133.
- [8] Panda R. Investigation of thermal, mechanical, and tribological behaviour of biobased-resin-crosslinked, sisal-fibre-reinforced epoxy composites[D]. India: Central Institute of Plastics Engineering and Technology, 2016.
- [9] Panda R, Tjong J, Nayak S K, et al. Effect of alkyl phenol from cashew nutshell liquid and sisal fiber reinforcement on dry sliding wear behavior of epoxy resin[J]. Journal of Natural Fibers, 2017, 14(5): 747-758.
- [10] 郭亚,孙晓婷,黄麻纤维的性能及应用[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(2):181-184.
- [11] Mishra V, Biswas S. Evaluation of three body abrasive wear behavior of bidirectional jute fiber reinforced epoxy composites[J]. Journal of Industrial Textiles, 2015, 44(5): 781-797.
- [12] Gopal P, Raja V K B, Chandrasekaran M, et al. Wear study on hybrid natural fiber epoxy composite materials used as automotive body shell[J]. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2017, 12(8): 2485-2490.
- [13] Raghavendra G, Ojha S, Acharya S K, et al. Jute fiber reinforced epoxy composites and comparison with the glass and neat epoxy composites[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48(20): 2537-2547.
- [14] 陈冬梅,姜良朋,刘丁宁,等.四种壳类纤维/聚氯乙烯木塑复合材料的蠕变及磨损性能[J].复合材料学报,2018,35(6): 110-117.