

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.027

纤维增强 EP 复合材料摩擦学性能研究进展

吴金勇¹, 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:介绍了环氧树脂 (EP) 和三种主要的纤维的特点和研究热点, 并且综述了几类纤维增强 EP 树脂复合材料的摩擦学性能的研究进展。其中重点论述了三类复合材料: 玻璃纤维增强 EP 复合材料、碳纤维增强 EP 复合材料以及天然纤维增强 EP 复合材料的制备过程以及摩擦学性能的相关研究, 揭示了影响摩擦学性能的一些重要因素和调节方式。天然纤维复合材料中重点介绍了竹纤维增强 EP 复合材料和洋麻纤维增强 EP 复合材料的制备过程, 以及提高复合材料的摩擦学性能的方法和机理。此外还简单介绍了提高玄武岩纤维增强 EP 复合材料和芳纶纤维增强 EP 复合材料的耐磨性方法的研究。指出了纤维增强 EP 复合材料的发展趋势: 天然纤维增强 EP 复合材料和玄武岩纤维增强 EP 复合材料具有较大的应用前景。

关键词: 环氧树脂; 纤维; 复合材料; 摩擦学性能; 进展

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0136-04

Research Progress on Tribological Properties of Fiber Reinforced Epoxy Composites

Wu Jinyong¹, Liu Lina^{1,2}, Fu Shenyuan^{1,2}

(1. Department of Materials, College of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China;

2. National Engineering and Technology Research Center of Wood-based Resources Comprehensive Utilization, Hangzhou 311300, China)

Abstract: The characteristics and research progress of epoxy resin and three main fibers were briefly introduced, and the research progress of the tribological properties of fiber reinforced epoxy resin composites in recent years was summarized. The tribological properties of glass fiber reinforced epoxy composites, carbon fiber reinforced epoxy composites and natural fiber reinforced epoxy composites were emphatically studied, and some important factors influencing the tribological properties and adjustment methods were revealed. The preparation process of bamboo fiber reinforced epoxy composites and linen fiber reinforced epoxy composites, as well as the methods and mechanisms of improving the tribological properties of the composites were introduced in detail. The tribological properties of basalt fiber reinforced epoxy composites and aramid fiber reinforced epoxy composites were also introduced. The market development trend of fiber reinforced epoxy composites were pointed out: the natural fiber reinforced epoxy composites and basalt fiber reinforced epoxy composites would have great application prospects.

Keywords: epoxy resin; fiber; composite; tribological property; progress

环氧树脂 (EP) 含有 2 个或 2 个以上环氧基, 主链可以包含脂肪族、脂环族或芳香族^[1], 其性能不仅密实、抗水、抗渗漏好、强度高, 而且具有粘结性强、操作简单、常温操作、施工简便等良好的工艺性, 并具有良好的性价比, 因而广泛用于涂料、复合材料、建筑材料、粘合剂、电子器件等^[2]。但是固化后的 EP 树脂是三维交联网状结构, 存在耐磨性差、脆性高等问题^[3], 因而添加一些增强材料例如碳纤维 (CF)、玻璃纤维 (GF)、天然纤维来改善这些缺点。纤维材料不仅是 EP

树脂基体有效的增强体, 而且可以提高复合材料的摩擦学性能^[4-6]。在实际应用中, 往往通过无机纳米材料 (例如纳米氧化铝、纳米二氧化硅) 等来修饰各种纤维, 从而更加有效地提高纤维树脂复合材料的耐磨性^[7-12]。

1 纤维和 EP 树脂

1.1 纤维

纤维类填料由于具有较大的长径比, 因而具有较高的强度和刚度, 此外其加工性能较好, 因而被广泛用作复合材

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51605446), 浙江省自然科学基金青年基金项目 (LQ15C160002)

通讯作者: 刘丽娜, 博士, 副教授, 主要从事生物质基复合材料及纳米功能材料研究 Email: liulina198310@126.com

收稿日期: 2019-01-01

引用格式: 吴金勇, 刘丽娜, 傅深渊. 纤维增强 EP 复合材料摩擦学性能研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):136-139.

Wu Jinyong, Liu Lina, Fu Shenyuan. Research progress on tribological properties of fiber reinforced epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):136-139.

料的增强材料,制备复合材料常用的有以下几种:

(1) GF。

GF 具有不燃、不腐、耐热、高拉伸强度、小断裂延伸率、化学稳定性好、电绝缘性好等优点;但同时不耐磨且脆而曲折,而且与树脂相容性较差。郭宏伟等^[13]采用不同的纳米材料对玻璃纤维进行改性,保护纤维表面结构,从而制备高强度玻璃纤维复合材料。而随着新能源及环保产业的迅速发展已经制备出了力学性能突出的 GF,如商品牌号为 H-Glass 和 HiPer-tex 的纤维;耐腐蚀性较强的无硼无氟 GF,比如商品名为 Advantex 和 E6 等系列的产品^[14]。此外还有一类特种 GF 也很受追捧,其集高强度和低介电性能等多种优良性能于一身。

(2) CF。

CF 是一种含碳量在 95% 以上,高强度、高模量的新型高分子无机纤维材料,由于其力学性能优异,目前被应用于众多的高端领域,比如高端军事装备材料、先进航空航天领域以及新武器领域。目前欧美日等国家和地区早已有自己的 CF 开发革新计划^[15],并已取得重大进展。而国内对采用原料便宜、分布广泛的木质素制备 CF 也有相应的研究^[16]。

(3) 天然植物纤维。

天然植物纤维是目前地球上储量最大的可再生材料。天然植物纤维具有众多的优点,比如来源丰富廉价、环境友好以及天然的多级显微结构等^[17]。由于天然植物纤维主要由纤维素、半纤维素以及木质素组成,这些组成中含有大量的羟基,这些羟基具有很强的氢键作用使得植物纤维极性和吸水性与普通纤维相比较强。所以在天然纤维运用于增强复合材料之前,通常要对其进行处理。处理方法主要包括蒸气爆破处理等物理方法,以及界面偶合改性与乙酰化改性等化学方法^[18]。

1.2 EP 树脂

除了传统方法制备的 EP 树脂以外,还有一类绿色环保的 EP 树脂材料——生物质 EP 树脂。生物质 EP 树脂复合材料有着其他材料无法比拟的环保优势,原料主要是木质素、植物油、天然酚化合物等含有与双酚 A 类似的酚羟基或者不饱和的双键的有机物^[19];原料分布广泛而且廉价。木质素生物质 EP 树脂的制备方法主要有:将木质素中酚羟基直接与 ECH 反应;将木质素中的甲氧基先去甲基化或者通过羟甲基化引入活性基团,再与 ECH 反应;先将木质素进行活化处理,然后再与 EP 化合物反应^[20]。此外,也有学者通过其他方法从植物油和天然酚化合物来获取 EP 树脂。

2 EP/纤维复合材料摩擦学性能研究

2.1 EP/GF 复合材料

白艳等^[21]制备了 EP/GF 复合材料,并用摩擦磨损试

验机对 EP/GF 复合材料进行测试发现:复合材料的摩擦系数随载荷的增大而逐渐降低,当载荷进一步增加的时候,复合材料的摩擦系数又逐渐增大;复合材料的磨损率随载荷的增大而增大,且复合材料磨损过程中首先发生的是树脂的磨损和破裂,然后是纤维从树脂中的剥离和破坏;胡家玲^[22]通过添加 GF 布,实验结果同样显示出 EP 树脂基复合材料的摩擦系数和磨损量先降低后增大。与未加填充剂的复合材料相比,GF 布阻止了复合材料表面的变形,导致摩擦接触的实际接触面变小,因此 GF 能很好地增强复合材料的摩擦学性能。在加入纳米 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 和碳纳米管 (CNTs) 后发现,三种材料都可以提高 EP/GF 的耐磨损性。说明 GF 与纳米复合材料有着良好协同作用。CNTs 具有良好的自润滑性是降低 EP/GF 复合材料的摩擦系数和磨损率主要原因。

2.2 EP/CF 复合材料

殷艳飞等^[23]研究发现,CF 能很好地增强树脂的摩擦性能。薛超凡等^[24]研究了 CF 增强树脂基复合材料的微动磨损机制,将磨损的机制归结为疲劳磨损和磨粒磨损。在常温条件下,复合材料的磨损表面主要为树脂的刮痕,磨损机制为磨粒磨损;在低温条件下,复合材料会产生严重的剥落现象,引导微裂纹的产生而加剧磨损,此时复合材料的磨损机制则以疲劳磨损为主。耿宏章等^[25]研究了碳纳米管/EP 树脂复合材料的摩擦学性能。通过对碳纳米管的羟基化和氨基化,并将处理后的碳纳米管与 EP 树脂混合制备复合材料发现随着碳纳米管的含量增加,复合材料的摩擦学性能提高,当加入质量分数为 1.0% 的氨基化多壁碳纳米管时,复合材料的磨损率最低。湿态条件下,复合材料的耐磨性能增强更为显著。周先辉^[26]研究了 CF 织物增强 EP 复合材料油润滑条件下摩擦磨损性能。该研究用半干法制备的 CF 织物来增强 EP 树脂基制备自润滑复合材料,主要测试了该复合材料在环-环端面条件下,浸润在油润滑状态下,对摩擦材料为 45# 钢的摩擦学特性。结果表明:单向碳织物增强 EP 复合材料的摩擦磨损性能显著提高,边界润滑状态下的碳织物/EP 复合材料主要表现出黏着磨损特性,偶钢环上出现的网状转移膜大大改善了材料的摩擦学性能;平纹碳织物/EP 复合材料因表面织物纹理使得润滑油能深入到摩擦表面各区域,重载下表现出较低的摩擦系数。

2.3 EP/天然纤维复合材料

(1) EP/竹纤维 (BF) 复合材料。

BF 主要来自于中国东南,价格低廉且存量丰富,密度小、刚度大并且耐磨,将 BF 进行处理,并采用合理的复合材料制备工艺所制备的复合材料的力学性能可与 GF 复合材料相媲美^[27]。王春红等^[28]制备的纳米 EP/SiO₂-BF 复合

材料显示 BF 能够提高 EP 的耐磨性能。加入 BF 后, EP 的体积磨损大幅度降低,随着 BF 质量分数的增加,材料的耐磨性不断增强,加入 1%,2%,3% 的 BF 后, EP/BF 复合材料的体积磨损分别降低了 63%,64.3% 和 71%,加入 BF 后 EP/BF 复合材料的摩擦系数呈现逐渐下降的趋势,从 0.59 降到 0.54,摩擦系数的下降是由于 BF 承受了接触面大部分载荷。SEM 图像显示:与 1% 的相比,3% BF 的试样总体磨损情况有了提高,表面较平整,没有空洞和缺陷,但表面有细小裂纹。2% BF 的树脂表面平整,未出现严重的磨损行为。2% BF 的 EP/BF 复合材料其体积磨损以及摩擦系数和 3% 的差别不大。而加入 BF 和纳米 SiO_2 , EP/ SiO_2 -BF 复合材料的体积磨损为 $5.16 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$,相比 EP,磨损体积下降 75.3%。在纳米 SiO_2 和 BF 的共同作用下, EP 的耐磨性能提升效果更显著。

(2) EP/ 洋麻纤维 (KF) 复合材料。

麻纤维是一种高强度、低伸缩率纤维,用 KF 制备的 EP 复合材料的力学性能显著提高,但是其摩擦学性能却有所降低^[29]。KF 增强 EP 复合材料的磨损数值会出现先增大后降低的趋势。但是体积磨损数值最低为 $9.66 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$,高于纯 EP 树脂的体积磨损数值 $8.06 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$,并不能增强 EP 树脂的耐磨性能。SEM 分析磨损断面形貌表明, KF 与基体的结合界面薄弱,存在大量间隙。EP/KF 材料的磨损形式主要是 KF 的拔出与拉断。KF 分布较少处在摩擦力的反复作用下, KF 极易从树脂基体中抽出;当 KF 分布较多时,也很容易被拉断。当 KF 被带出时,纤维以及周围的树脂基体不断被磨损脱落因而加入过量的 KF 会使得复合材料的摩擦性能下降。

(3) EP/ 其他纤维复合材料。

玄武岩纤维是一种新型高技术纤维^[30],性能优异,具有高强度、高弹性模量、耐高低温性能好(能在 $-260 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间长期使用)、耐酸碱性强、绿色无污染等优点。尚宝月等^[31]通过对玄武岩纤维聚合物基复合材料研究中的纤维与基体的界面改性,并与其他纤维混合,可以制备得到力学性能和摩擦学性能优异的复合材料。辛少波^[32]将连续玄武岩纤维和短切玄武岩纤维添加到 EP 树脂中,发现耐磨性得到提高,并且连续的长纤维的耐磨性比短切纤维的高。

芳纶纤维具备高强度、高弹性模量、良好的稳定性以及防火、耐高温、耐化学腐蚀等性能,是一种运用十分广泛的有机纤维材料。李丹等^[33]采用喷涂工艺制备芳纶纤维 EP 树脂复合涂层,作为固体润滑材料。通过测试发现:材料摩擦系数较小,并且是随着芳纶纤维含量的增加摩擦因数有逐渐减小并最后趋于平稳。而不含芳纶纤维的 EP 树脂涂层的摩擦因数相对较大;而关于表面温度方面,含有芳纶纤维的复

合涂层的摩擦界面与不含芳纶纤维的材料相比,温度上升速率明显减慢。因此试验结果很好地表现出芳纶纤维对 EP 树脂的摩擦学性能的增强作用。

3 结语

CF 增强 EP 复合材料的综合性能最优,研究也最热,但是 CF 目前价格昂贵限制了 CF 增强复合材料的发展以及运用领域。天然纤维复合材料虽然在力学性能和摩擦学性能上与传统的 CF, GF 复合材料相比有所不足,对天然纤维进行改性后制备的复合材料在某些性能上接近传统的复合材料;天然纤维存在着储量丰富、环保等优点,因此在发展研究天然纤维复合材料上具有十分光明的发展前景。此外玄武岩纤维等无机纤维复合材料同样具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] 王德中. EP 树脂生产与应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2001.
Wang Dezhong. Production and application of epoxy resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] Roudsari G M, et al. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11):9528-9541.
- [3] 吴健,等. 复合材料学报,2018,35(2):304-310.
Wu Jian, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(2):304-310.
- [4] 邓富泉,等. 复合材料学报,2018,35(7):1857-1863.
Deng Fuquan, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7):1857-1863.
- [5] 邓华,等. 宇航材料工艺,2018(1):58-61.
Deng Hua, et al. Aerospace Materials & Technology, 2018(1):58-61.
- [6] 于晶晶,等. 表面技术,2017,46(11):41-48.
Yu Jingjing, et al. Surface Technology, 2017, 46(11):41-48.
- [7] 刘俊宁,等. 工程塑料应用,2012,40(9):13-16.
Liu Junning, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):13-16.
- [8] 蒙钊,等. 高科技纤维与应用,2017(5):7-13.
Meng Zhao, et al. Hi tech Fiber Application, 2017(5):7-13.
- [9] 余为,等. 材料研究学报,2017,31(4):300-308.
Yu Wei, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(4):300-308.
- [10] 周先辉,等. 摩擦学学报,2016,36(5):650-658.
Zhou Xianhui, et al. Tribology, 2016, 36(5):650-658.
- [11] 吕广超,等. 玻璃钢/复合材料,2017(6):51-56.
Lv Guangchao, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2017(6):51-56.
- [12] Shen Xiaojun, et al. Tribological performance of carbon nanotube-graphene oxide hybrid / epoxy composites[J]. Composites Part B

- Engineering, 2014, 57(3):120–125.
- [13] 郭宏伟,等. 陶瓷学报, 2015, 36(6):569–576.
Guo Hongwei, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(6):569–576.
- [14] 祖群. 技术研究, 2012, 5:16–23.
Zu Qun. Technical Research, 2012, 5:16–23.
- [15] 田雅娟,等. 世界科技研究与进展, 2018, 40(4):343–354.
Tian Yajuan et al. World Sci-tech R & D, 2018, 40(4):343–354.
- [16] 刘兰燕,等. 材料导报, 2018(3):405–411.
Liu Lanyan, et al. Materials Review, 2018(3):405–411.
- [17] 张晓明,等. 纤维增强热固性复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Zhang Xiaoming, et al. Fiber reinforced thermosetting composites and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [18] 陈健,等. 生物质化学工程, 2010, 44(5):53–59.
Chen Jian, et al. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(5):53–59.
- [19] Auvergne R, et al. Chemical Reviews, 2014, 114(2):1 082–1 115.
- [20] 李娟,等. 粘接, 2018(8):51–55.
Li Juan, et al. Adhesion in China, 2018(8):51–55.
- [21] 白艳,等. 中国塑料, 2013, 27(5):69–72.
Bai Yan, et al. China Plastics, 2013, 27(5):69–72.
- [22] 胡家玲. 玻璃纤维布增强两种聚合物基超声电机摩擦材料的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
Hu Jialing. Study on glass fiber cloth reinforced two polymer-based ultrasonic motor friction materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics And Astronautics, 2013.
- [23] 殷艳飞,等. 宇航材料工艺, 2016, 46(2):31–35.
Yin Yanfei, et al. Aerospace Materials and Technology, 2016, 46(2):31–35.
- [24] 薛超凡,等. 上海交通大学学报, 2018, 52(5):604–611.
Xue Chaofan, et al. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2018, 52(5):604–611.
- [25] 耿宏章,等. 徐州工程学院报, 2018, 33(2):41–46.
Geng Hongzhang, et al. Journal of Xuzhou Institute of Technology, 2018, 33(2):41–46.
- [26] 周先辉. 摩擦学学报, 2016, 36(5):650–658.
Zhou Xianhui. Tribology, 2016, 36(5):650–658.
- [27] Zakikhani P, et al. Materials & Design, 2014, 63(2):820–828.
- [28] 王春红,等. 复合材料学报, 2019, 36(1):1–7.
Wang Chunhong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):1–7.
- [29] 王定. 纳米粒子-纤维/EP树脂基材料摩擦磨损性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
Wang Ding. Research on friction and wear properties of nano-particle / fiber / epoxy resin-based materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018.
- [30] 胡显奇,等. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6):7–13.
Hu Xianqi, et al. Hi-tech Fiber & Application, 2005, 30(6):7–13.
- [31] 尚宝月,等. 化工进展, 2011, 30(8):1 766–1 771.
Shang Baoyue, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8):1 766–1 771.
- [32] 辛少波. EP树脂基复合材料的摩擦磨损性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2007.
Xin Shaobo. Research on friction and wear properties of epoxy resin matrix composites [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2007.
- [33] 李丹. 润滑与密封, 2013, 38(6):73–80.
Li Dan. Lubrication Engineering, 2013, 38(6):73–80.
-
- (上接第 135 页)
- [39] Huang N J, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33(15):2 571–2 586.
- [40] 丛日新,等. 广州化工, 2015(2):45–47.
Cong Rixin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2015(2):45–47.
- [41] Hu Yanming, et al. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(22):6 667–6 672.
- [42] 谭志勇,等. 塑料工业, 2003, 31(4):41–43.
Tan Zhiyong, et al. China Plastics Industry, 2003, 31(4):41–43.
- [43] Ougizawa T, et al. Journal of Materials Science, 1988, 23(2):718–722.
- [44] 焦宁宁. 弹性体, 2000, 10(2):36–47.
Jiao Ningning. China Elastomerics, 2000, 10(2):36–47.
- [45] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- Pan Zuren. Polymer chemistry[M]. Fifth Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [46] 于志省,等. 合成树脂及塑料, 2010, 27(3):1–5.
Yu Zhisheng, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(3):1–5.
- [47] 邱俊峰. AES树脂的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
Qiu Junfeng. Preparation and properties of AES resin[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [48] 于志省. 本体法高性能ABS树脂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
Yu Zhisheng. Study on bulk high performance ABS resin [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.