

黄麻纤维增强复合材料的吸湿性能研究

胡 聪, 肖 悅, 徐俊鹏, 姚锶淇

(深圳市路桥建设集团有限公司, 深圳 518003)

摘要:纤维增强复合材料(FRP)从开发以来由于其多种优异的性能逐渐成为新型材料发展的一个重要方向,但传统的玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维等存在着成本和环境污染等多种问题,相比之下天然作物纤维价低源广且环境友好,为验证天然纤维代表之一黄麻纤维在复杂环境下的服役特性,采用真空辅助成型(Vacuum Assisted Resin Infusion, VARI)工艺制备了黄麻纤维增强复合材料层合板,研究了层合板的吸湿性能并分析了4个温度和2种纤维层数对层合板的水吸收扩散性能的影响规律与机制。研究结果表明:层合板的吸湿过程符合FICK第二定律,但随着温度的升高FICK第二定律适用性会降低;随着温度的升高,层合板的吸湿速率成倍增长,然而饱和吸湿率却下降,层合板的腐蚀速度随之加剧;层合板层数的增加影响层合板达到饱和吸湿率的时间增长,同时扩散系数增大;6层层合板在相同湿热环境中服役性能较好。

关键词:黄麻纤维增强复合材料;吸湿性能;温度;纤维层数

DOI:10.48014/ems.20230228002

引用格式:胡聪,肖悦,徐俊鹏,等. 黄麻纤维增强复合材料的吸湿性能研究[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(2):18-25.

0 引言

纤维增强复合材料(FRP)从开发以来,因为其设计多样、耐腐蚀、轻质高效等优异的性能,逐渐成为新型材料发展的一个重要方向,但传统的合成纤维为石油化工的产物,存在着制造成本高昂和环境污染等问题。天然作物纤维有着价格低廉、来源广泛、可无害降解等优良特性,Wambua^[1]采用模压工艺制备了天然纤维/聚丙烯复合材料,将其和玻璃纤维/聚丙烯复合材料的性能进行对比,结果表明天然纤维在多数情况下可以替代玻璃纤维,Guedes^[2]制备了棕榈纤维/低粘度聚乙烯树脂复合材料,结果表明聚合物添加植物纤维能获得比纯树脂更高的力学性能,因此天然作物纤维增强复合材料的研究越来越被人们重视。

在天然作物纤维中,黄麻纤维除了具有隔音、

抑菌等多种天然优势之外^[3],力学性能也高于其他天然作物纤维^[4],张永春等^[5]采用层压法、李瑞等^[6]通过模压工艺制备了黄麻纤维/不饱和聚酯复合材料,研究了制备工艺对复合材料力学性能的影响。在实际使用中,环境条件对复合材料的性能也有着较大影响,其中最主要的因素为湿热环境的影响。尚琪冬等^[7]分析了不同类型的玻璃纤维毡/乙烯基树脂复合材料的吸湿行为,结果表明纤维的类型对复合材料吸湿有着较大的影响;周同悦等^[8]研究了碳纤维/乙烯基树脂复合材料的湿热老化行为,指出乙烯基树脂复合材料存在基体吸湿和界面吸湿的两个过程。然而上述关于黄麻纤维热塑性树脂的研究较少,刘兴静等^[9]制备了植物麻纤维/聚丁二酸丁二醇复合材料,探讨了麻纤维含量及种类吸水性能的影响,但并未涉及温度的影响;小可等^[10]采用层压法制备了黄麻编织物/乙烯基酯复合材料,研究

了纱线取向及制备工艺的影响,并未对其进行老化研究。为此本文采用 VARI 工艺,选取黄麻纤维为研究对象,制备了黄麻纤维增强乙烯基酯树脂复合材料层合板,分析了温度及纤维层数对层合板老化吸湿性能的影响。

1 实验

1.1 试验仪器与试件制备

实验采用 80 型黄麻纤维网格布为增强体,编织

密度为 50 根/cm,单纱捻度为 2.084 捻/cm,编织角度为 $\pm 45^\circ$,面密度为 0.0345 g/cm^2 ;增强基体采用乙烯基酯树脂,密度为 0.94 g/cm^3 ;固化剂为 MEKP(过氧化甲乙酮)。为制作方便,试件的尺寸选用标准拉伸试验的试件规格 $250 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,制作时先铺设 $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 规格的大试件,再用切割设备切割成试验所需尺寸,黄麻纤维与乙烯基树脂的掺入量质量比为 0.16。实验中需要实用的主要设备见表 1。

表 1 实验主要仪器设备

Table 1 Main experimental instruments and equipment

仪器设备	型号	厂家
真空泵	V-j240SV	昆山广测仪器设备有限公司
数显恒温水浴锅	XMTE-200	常州翔天实验仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	GZX-GF101-1-BS-II	上海贺德实验设备有限公司
精密电子天平	FA2004N	上海鼎科科学仪器有限公司

1.2 老化吸湿实验

根据 ASTM D5229/D5229M 聚合物基复合材料水分吸收性能和平衡条件的标准试验方法,本实验选择的温度为 25°C 、 40°C 、 55°C 和 70°C ,选取的老化吸湿龄期为 30d,试件尺寸为 $250 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,试验对象为 4 层 80 型(记为 80#4)和 6 层 80 型(记为 80#6)黄麻纤维/乙烯基酯复合材料层合板。

本实验测试的吸湿率为老化周期内连续的吸湿率,即不同温度和不同纤维层数的层合板在不同周期下的吸湿率,具体操作流程如下。

(1) 先把层合板按照“温度-层数-时间”的顺序进行编号,之后将层合板试件放入鼓风干燥机内烘干一段时间至恒重,待其冷却后称重,其质量记为 W_d ,数据精确到 0.0001g。

(2) 将烘干后的试件分别放入已达到 25°C 、 40°C 、 55°C 和 70°C 的恒温水浴锅内,每日固定时间取出称重。称重前需擦干层合板表面水分,并冷却至常温,称重时间控制在 5min 之内,其质量记为 W_w ,数据精确到 0.0001g,然后放回水浴锅继续老化。

(3) 因此, t 时刻层合板的吸湿率 $M(t)$ 的计算方法如下:

$$M(t) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果

图 1 给出了黄麻纤维/乙烯基酯复合材料层合板在各个实验温度下的吸湿曲线,由图可见吸湿率(D)与时间(t)的关系,在老化吸湿初期,层合板的吸湿率和老化时间呈线性增长趋势,且增速较快,然后随着老化时间的增加,吸湿速率逐渐减小,吸湿率缓慢增加,之后吸湿率趋于稳定,达到层合板的饱和吸湿率,属于典型的 Fick 扩散行为^[11],Fick 第二定律关于水在复合材料中扩散的简化表达式为:

$$\frac{M(t)}{M_m} = 1 - \exp \left[-7.3 \times \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{0.75} \right] \quad (2)$$

式中, M_m —— 饱和吸湿率

D —— 扩散系数, mm^2/s

h —— 层合板厚度, mm

其中,扩散系数可通过式(3)得出:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left[\frac{(M_{t_2} - M_{t_1})^2}{t_2 - t_1} \right] \quad (3)$$

式中, M_{t_1} —— t_1 时刻所对应的吸湿率

M_{t_2} —— t_2 时刻所对应的吸湿率

如图 1 所示为各实验温度下 Fick 理论吸湿曲线和试验所得吸湿曲线的对比, 可以看出, 在 25℃ 时, Fick 第二定律的理论曲线与黄麻纤维/乙烯基复合材料层合板的吸湿曲线几乎完全重合, 可以非常好地模拟层合板的吸湿过程; 随着

温度的升高, Fick 曲线的适用性开始下降, 此时层合板的吸湿分为两个阶段, 前一阶段仍然可用 Fick 公式描述实验时层合板的吸湿行为, 在层合板达到饱和吸湿率之后, 吸湿过程开始明显偏移 Fick 曲线, 此时 Fick 公式已不再适用, 层合板的吸湿过程属于非 Fick 吸湿^[12]。综合上述分析认为, 虽然随着温度的升高准确性会下降, Fick 第二定律仍可较好的模拟黄麻纤维/乙烯基酯层合板的吸湿过程。

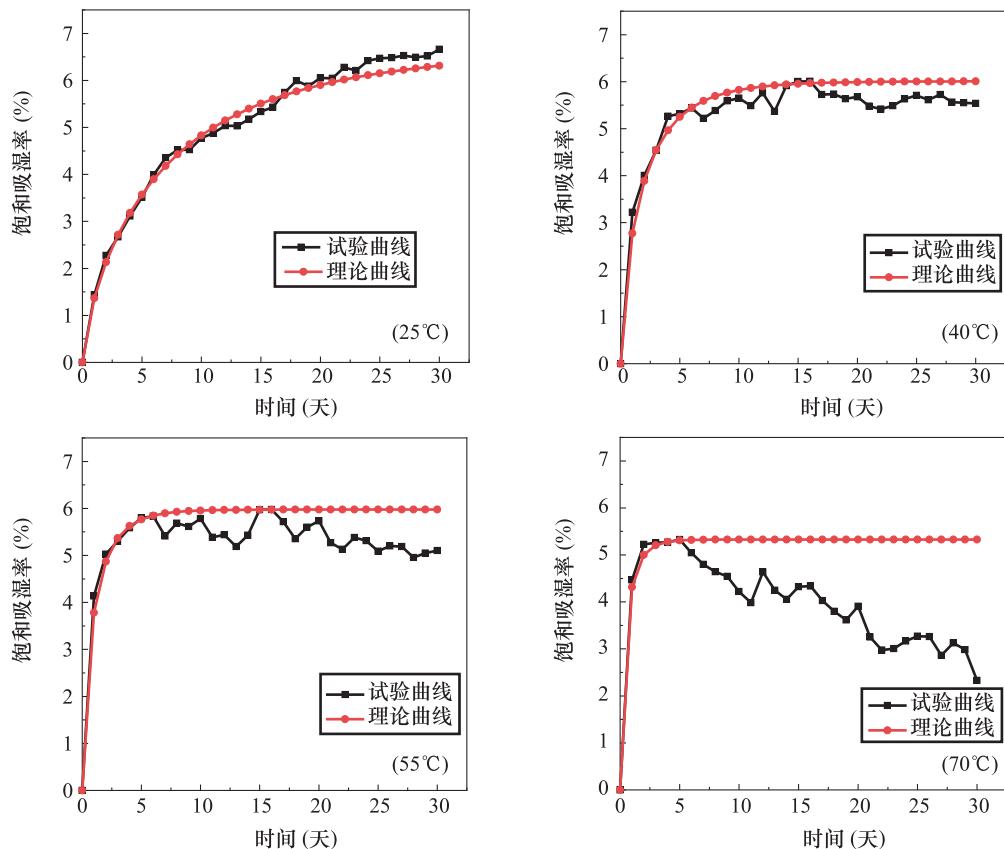


图 1 80#6 层合板各温度下的实验曲线和 Fick 理论曲线

Fig. 1 Experimental and Fick's theoretical curves for 80#6 laminate at each temperature

在层合板吸湿过程中, 水分子首先吸附于层合板的表面, 占据表面空间后, 通过层合板表面进入由树脂孔洞和树脂基体裂隙形成的细小空间^[13,14], 同时在毛细作用下, 水分子可以加速渗透并在纤维/树脂界面扩散, 除此之外, 树脂在湿热环境中会被分解, 从而产生新的孔洞或者裂隙^[15]。因此, 进入层合板的水分子质量包括两部分: 一是已经存在的孔隙中储存的水分子质量, 二是后来形成的孔隙

中的储存的水分子质量。实验中层合板的质量为水分子质量与层合板自身的质量之和, Fick 曲线正是根据层合板的质量变化来描述材料的吸湿率变化。

2.1 温度对吸湿性能的影响

如图 2 所示, 25℃ 下, 层合板在 25d 才达到理论饱和吸湿率。随着温度的升高, 层合板在 5d 便达到

了理论饱和吸湿率,随后吸湿率开始下降,出现了非 Fick 的吸湿过程。这是因为黄麻纤维自身有着较高的纤维素含量,这使其也具有较强的亲水性,当黄麻纤维/乙烯基酯复合材料层合板暴露在湿热环境中,在层合板本身孔隙率不大的情况下,水分子很难直接接触到在树脂包裹下的纤维,所以层合板的吸湿一般以树脂基体为主^[16]。然而随着温度的升高和吸水的进行,会导致树脂基体和纤维的自身的膨胀,由于树脂基体和纤维热膨胀系数不同,使得其膨胀率不一致,从而产生一些裂纹,增加了水分子进入层合板内部的途径,从而使得层合板吸附了更多的水分。饱和吸湿率也随温度的增大在减小,但在 40℃ 和 55℃ 下,这种情况表现的并不明显。这是因为温度升高会加快树脂的降解速度,使得层合板吸湿的增加的质量小于层合板树脂分解减少的质量,导致了层合板的质量的下降,从而导致吸湿率下降。

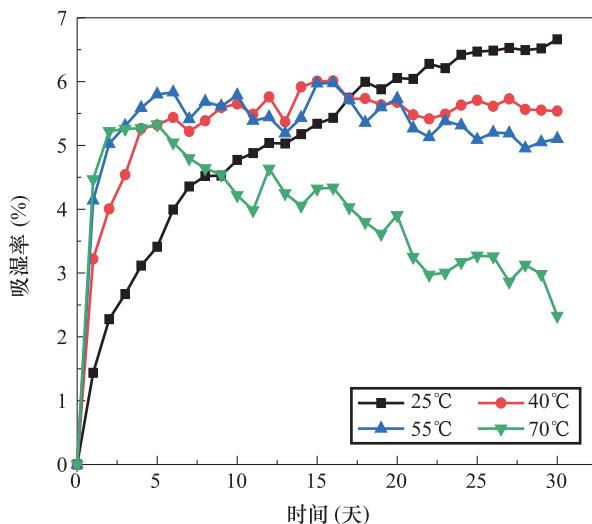


图 2 80#6 层合板不同温度下吸湿曲线对比图

Fig. 2 Comparison of moisture absorption curves of 80#6 laminate at different temperatures

根据式(3),80#6 层合板各温度下的扩散系数计算结果如表 2,将扩散系数进行拟合计算,结果如图 3 所示,结果表明水扩散系数呈指数增长,这是因为水分子在层合板内部的运动状态为布朗运动,而温度升高会增加运动的剧烈程度,使得水分子在层合板内运动速度变快,同时运动方向越来越不规则,水分子能够快速进入层合板内部,从而导致在高温下层合板很快达到饱和吸湿率。

表 2 不同温度下 80#6 层合板吸湿参数

Table 2 Moisture absorption parameters of 80#6 laminate at different temperatures

温度(℃)	饱和吸湿率	扩散系数($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)
25	6.66%	3.24
40	6.00%	13.2
55	5.98%	27.3
70	5.33%	49.7

图 4 表明,40℃ 下,层合板表层的树脂已经被水解,原本被树脂填满的纤维网格开始出现了目视可见的孔洞,层合板内部的黄麻纤维也暴露在了潮湿环境中,此时纤维也在吸水温度的作用下开始膨胀;随着老化温度的进一步升高,树脂降解的程度越来越严重(如 70℃ 下,目视检查可清晰发现纤维网格之间的树脂被水解),层合板表面孔隙率进一步扩大,而且纤维也出现了脱捻现象,开始肿胀松散,这对层合板的力学性能和服役寿命都是极为不利的。

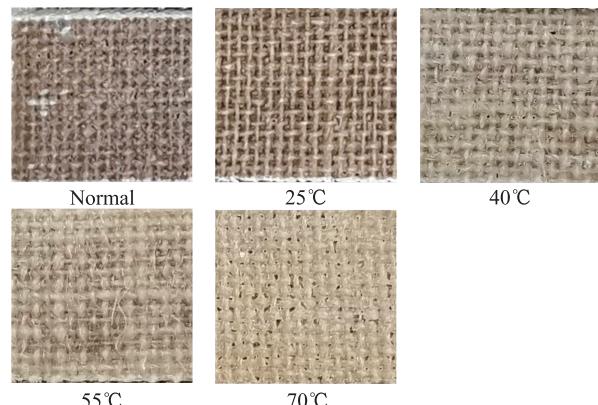


图 4 80#6 层合板不同温度老化后对比

Fig. 4 Comparison of 80#6 laminate after aging at different temperatures

2.2 纤维层数对吸湿性能的影响

从图 5 可以看出,在 25℃ ~ 55℃ 温度条件下时,6 层层合板的饱和吸湿率明显高于 6 层层合板的饱和吸湿率,而在 70℃ 条件下情况出现了反转;在 25℃ 条件下,经过 30 天的试验周期,6 层层合板的吸湿率还未达到平衡,同时也未到材料的理论饱和吸湿率,而 4 层层合板在 14 天就已达到吸湿率平

衡,说明随着层合板厚度的增加,其达到饱和吸湿率的所需时间越长;而在较高温度条件(40℃、55℃、70℃)下,6层和4层层合板几乎同时达到了

吸湿平衡点并且开始出现下降趋势,说明在高温作用下,纤维层数对层合板达到平衡吸湿率的影响被削弱了。

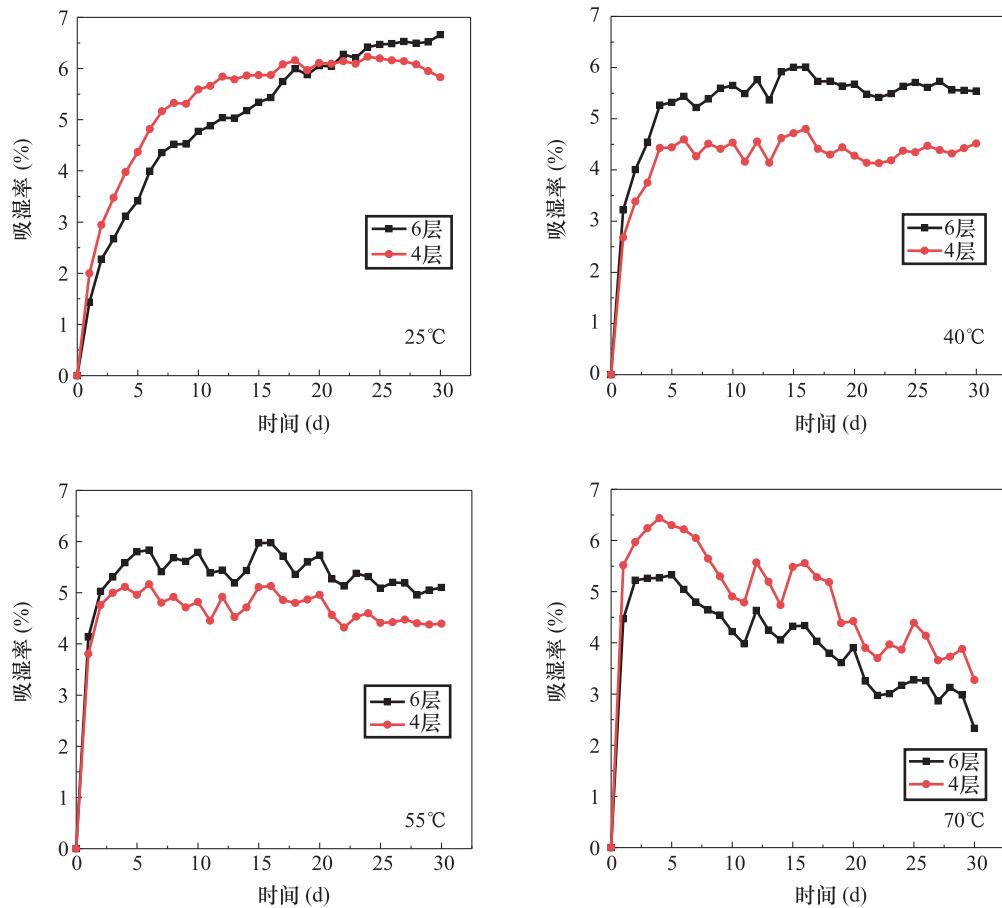


图 5 80#4 和 80#6 层合板不同温度下吸湿曲线对比图

Fig. 5 Comparison of moisture absorption parameters of 80#4 and 80#6 laminate at different temperatures

80#4 黄麻纤维层合板在各温度下的水扩散系数计算结果见表 3,对比表 2 和表 3 的扩散系数可以发现,纤维层数对水的扩散系数有一定影响:在相同温度下,80#6 层合板的水扩散系数约为 80#4 层合板的 1.2~2 倍,这是因为纤维层数不同使得层合板厚度出现差异,80#6 层合板的平均厚度为 5.53mm,而 80#4 层合板只有 3.55mm,经过计算,80#6 层合板的外表面积比 80#4 层合板的外表面积约大 7.5%,这意味着在同样的湿热环境条件的同一服役时间内,外表面积越大的层合板的表面就存在有更多的分子接触。

表 3 不同温度下 80#4 层合板吸湿参数

Table 3 Moisture absorption parameters of 80#4 laminate at different temperatures

温度(℃)	饱和吸湿率	扩散系数($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)
25	6.23%	2.75
40	4.80%	6.19
55	5.17%	18.3
70	6.44%	24.9

2.3 吸湿性能模型

研究认为,Fick 吸湿模型中水扩散系数与湿热环境温度的变化规律应遵循 Arrhenius 关于化学反

应速率常数随温度变化的经验公式^[12],表示为:

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

式中: D_0 ——扩散系数常数, mm^2/s ;

E_a ——吸湿过程活化能,J/mol;

R ——摩尔气体常数, $R=8.314472\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

T ——开尔文温度,K。

为了计算简便和减少计算量,在实际计算中通常使用摄氏温度(C)代替原式中的开尔文温度(T),根据表2扩散系数和温度的对应关系数据,绘制了如图7的扩散系数-温度曲线,并使用对其进行了数据拟合,结果为式(5):

$$D = 9.44 \times 10^{-6} e^{0.0276C} - 1.56 \times 10^{-5} \quad (5)$$

拟合后的曲线也绘制在图7中,曲线的 $r^2 = 0.9994$,表明拟合曲线结果对于实验数据具有较高的符合程度,表明层合板在Fick主导的吸湿过程中,水扩散系数与温度的关系符合Arrhenius公式。

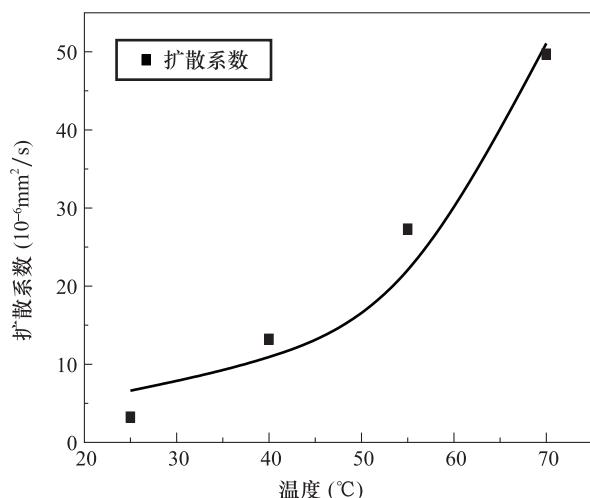


图7 80#6层合板水扩散系数-温度曲线

Fig. 7 Water diffusion coefficient-temperature curve of 80#6 laminate

结合式(2)和式(3)可得到适用于黄麻纤维层合板在湿热环境中吸湿第一阶段的Fick公式修正,结果为式(6):

$$\frac{M_{(t)}}{M_m} = 1 - \exp \left[-7.3 \times \left(\frac{9.44 \times 10^{-6} e^{0.0276C} t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \quad (6)$$

因此,式(5)和式(6)可用于预测25°C~70°C范围内,其他温度条件下,黄麻纤维乙烯基层合板在Fick吸湿阶段的水扩散系数和饱和吸湿率。

3 结论

本文在实验采用VARI工艺制备了黄麻纤维/乙烯基复合材料层合板,研究了其吸湿性能,同时分析了温度、纤维层数对湿热老化的影响。研究结果表明:

(1) Fick公式对描述黄麻纤维/乙烯基复合材料层合板的吸湿性能具有较好的适用性,但温度的升高会影响其精度;

(2) 温度的升高会加快水分子进入层合板的速率,同时经过目视观察也可发现乙烯基树脂会在高温高湿环境下降解,从而影响材料的抗老化性能;

(3) 纤维层数的增加可以提高层合板的抗老化性能,在相同环境条件下,使用较高层数的纤维增强复合材料可以延长其服役寿命。

致谢:本文涉及的试验和分析为本人研究生在读期间的成果,研究期间得到了导师刘优平教授和南昌工程学院土木与建筑工程学院吴晔老师的支特,在此予以致谢,并感谢江西省水利土木特种加固与安全监控工程研究中心、岩土工程研究所,以及江西省水利土木工程基础设施安全重点实验室的场地及试验设备支持。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? [J]. Composites science and technology, 2003, 63(9):1259-1264. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00096-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00096-4)
- [2] Guedes J R, Florentino W M, Rodrigues L M, et al. Mechanical Properties of Natural Fibers Reinforced Polymer Composites: Palm/Low Density Polyethylene [C]. Materials Science Forum, 2016.
- [3] 魏晨,郭荣辉.黄麻纤维的性能及应用[J].纺织科学与工程学报,2019,36(04):79-84,96.
- [4] Farhan A, Sultan M T H, Hamdan A, et al. ScienceDirect Hybrid Composites Based On Kenaf, Jute, Fiberglass Woven Fabrics: Tensile And Impact Properties[C]. International Conference on Materials Manufacturing and

- Modelling, ICMMM 2017. 2018.
- [5] 张永春, 孟晓佳, 邱从平, 等. 黄麻纤维增强不饱和聚酯树脂复合材料制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 160-164.
<https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2015.10.030>
- [6] 李瑞, 白天, Duviol Tadondzo Tatou, 等. 黄麻纤维增强聚酯复合材料的制备与力学性能[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(06): 57-60.
<https://doi.org/10.13759/j.cnki.dlxz.2019.06.011>
- [7] 尚琪冬, 侯锐钢, 姚楠. 不同纤维织物/乙烯基酯复合材料的湿热老化[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(05): 762-767.
<https://doi.org/10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2017.05.015>
- [8] 周同悦, 于运花, 陈伟明, 等. 乙烯基酯树脂及其炭纤维复合材料的湿热老化行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006(05): 166-169, 174.
<https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2006.05.043>
- [9] 刘兴静, 谢志成, 程建高, 等. 麻纤维强化复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(08): 134-137.
- [10] 小可, 薛昊, 程万里, 等. 黄麻纤维织物增强乙烯酯复合材料的制备与力学性能(英文)[J]. 林业工程学报, 2020, 5(01): 88-96.
<https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.201903008>
- [11] Shen C H, Springer G S. Moisture absorption and desorption of composite materials[J]. Journal of Composite Materials, 1976, 10(1): 2-20.
<https://doi.org/10.1177/00219983760100101>
- [12] Bond D A. Moisture diffusion in a fiber-reinforced composite: part i-non-fickian transport and the effect of fiber spatial distribution[J]. Journal of Composite Materials, 2005, 39(23): 2113-2141.
<https://doi.org/10.1177/0021998305052030>
- [13] Ray D, Sarkar B K, Rana A K, et al. Effect of alkali treated jute fibres on composite properties[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(2): 129-135.
<https://doi.org/10.1007/BF02710089>
- [14] Ori Ishai. Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. I. Survey[J]. Polymer Engineering & Science, 1975.
<https://doi.org/10.1002/pen.760150703>
- [15] 刘淑峰, 程小全, 包建文. 湿热环境对树脂基复合材料性能影响的分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(09): 183-190.
<https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2014.09.037>
- [16] Vaddadi P, Nakamura T, Singh R P. Transient hydrothermal stresses in fiber reinforced composites:a heterogeneous characterization approach [J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2003, 34(8): 719-730.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00135-0)

Study on The Moisture Absorption Properties of Jute Fiber Reinforced Composites

HU Cong, XIAO Yi, XU Junpeng, YAO Siqi

(Shenzhen Road & Bridge Construction Group Co., Ltd., Shenzhen 518003, China)

Abstract: Fiber-reinforced composites (FRP) have gradually become an important direction for the development of new materials due to their various excellent properties since their development. However, traditional glass fibers, carbon fibers, basalt fibers, etc. have various problems such as cost and environmental pollution, in contrast to natural crop fibers which are low-priced, widely available and environmentally friendly. In order to verify the service characteristics of jute fiber, one of the representatives of natural fibers, in complex environments, jute fiber reinforced composite laminates were prepared using Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) process, and the moisture absorption properties of the laminates were investigated and the influence law and mechanism of four temperatures and two fiber plies on the water absorption and diffusion properties of the laminates were analyzed. The results show that: the moisture absorption process of the laminate conforms to Fick's second law, but the applicability of Fick's second law decreases as the temperature increases; the moisture absorption rate of the laminate increases exponentially as the temperature increases, but the saturation rate decreases, and the corrosion rate of the laminate increases; the increase in the number of plies of the laminate affects the increase in the time to reach the saturation rate of the laminate, and the diffusion coefficient increases; the service performance of 6-layer laminate is better in the same hygrothermal environment.

Keywords: Jute fiber reinforced composites; hygroscopic properties; temperature; number of fiber layers

DOI: 10.48014/ems.20230228002

Citation: HU Cong, XIAO Yi, XU Junpeng, et al. Study on the moisture absorption properties of jute fiber reinforced composites[J]. Engineering Materials and Structures, 2023, 2(2):18-25.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

