

# 深冷处理对麻纤维/环氧树脂复合材料 弯曲性能影响研究

王志新<sup>1,2</sup> 王芮杰<sup>1</sup> 范王玺子<sup>1</sup> 党震宇<sup>1</sup> 刘万军<sup>1</sup> 许福军<sup>1</sup>

1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620;

2. 纺织工业科学技术发展中心, 北京 100020

**摘要:**为提高麻纤维增强复合材料力学性能,采用真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺制备麻纤维/环氧树脂复合材料,并进行了程序控温法(TPCM)和骤冷法(QM)2种深冷处理改性。结果表明:深冷处理后麻纤维/环氧树脂复合材料弯曲性能显著提高,其中骤冷处理后麻纤维/环氧树脂复合材料的弯曲强度从深冷处理前复合材料的110.8 MPa提高到132.8 MPa,提高了19.9%;骤冷处理还能有效提高复合材料的抗高低温循环疲劳性能,延缓复合材料在交变温度下的疲劳过程,骤冷处理后麻纤维/环氧树脂复合材料经100次高低温循环处理后,弯曲强度保留率达89.9%,但仍高于深冷处理前麻纤维/环氧树脂复合材料。弯曲断面微观形貌显示,复合材料界面得到显著改善。

**关键词:**麻纤维;复合材料;弯曲性能;深冷处理;程序控温法(TPCM);骤冷法(QM);高低温循环处理

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)09-0028-07

## Study on the effect of cryogenic treatment on the bending properties of jute fiber/epoxy resin composites

Wang Zhixin<sup>1,2</sup>, Wang Ruijie<sup>1</sup>, Fang Wangxizi<sup>1</sup>, Dang Zhenyu<sup>1</sup>, Liu Wanjuan<sup>1</sup>, Xu Fujun<sup>1</sup>

1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Textile Industry Science and Technology Development Center, Beijing 100020, China

**Abstract:** To enhance the mechanical properties of jute fiber reinforced composites, jute fiber/epoxy resin composites were prepared using the vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) process. And two types of cryogenic treatment modifications, namely the temperature programmed control method (TPCM) and the quenching method (QM), were applied. The results indicated that the bending properties of the jute fiber/epoxy resin composites significantly improved after cryogenic treatment. Specifically, the bending strength of the composites subjected to quenching treatment increased from 110.8 MPa (before cryogenic treatment) to 132.8 MPa, representing a 19.9% enhancement. Quenching treatment also effectively improved the composite's resistance to high- and low-temperature cyclic fatigue, delayed the fatigue process under alternating temperatures. After 100 high- and low-temperature cycles, the bending strength retention rate of the quenched jute

收稿日期:2025-06-10

作者简介:王志新,男,1989年生,在读博士研究生,主要研究方向为深冷处理对高性能纤维及其复合材料性能的影响,731720768@qq.com

通信作者:许福军,教授,主要研究方向为高性能纤维及纺织结构复合材料,fjxu@dhu.edu.cn

fiber/epoxy resin composites reached 89.9%, which was still higher than that of the composites before cryogenic treatment. Microscopic examination of the bending fracture surfaces revealed a marked improvement in the composite interface.

**Keywords:** jute fiber; composite; bending property; cryogenic treatment; temperature programmed control method (TPCM); quenching method (QM); high- and low-temperature cycling treatment

航空领域长期采用碳纤维复合材料和玻璃纤维复合材料以实现轻量化与高强度目标,但这些材料的局限性正在日益凸显<sup>[1]</sup>。在此背景下,麻纤维复合材料因生态及功能等优势<sup>[2]</sup>成为研究热点。作为天然植物纤维的典型代表,麻纤维具有硬质、耐磨<sup>[3]</sup>、可再生<sup>[4]</sup>、低密度、高比强度<sup>[2]</sup>及环境友好等特性,其体积密度仅 1.2~1.5 g/cm<sup>3</sup>,比强度达 200~600 MPa/(g/cm<sup>3</sup>),接近玻璃纤维。麻纤维经乙酰化处理后,其复合材料中纤维-基体界面剪切强度可提升至 25 MPa。此外,麻纤维与生物基树脂(如聚乳酸)结合,可使全周期碳排放降低 70%。但麻纤维因表面极性与疏水性树脂基体存在界面相容性问题,这限制了其在高性能复合材料中的应用,因此通过物理、化学及生物改性技术优化界面相容性,是提升麻纤维复合材料综合性能的关键。

由此,对麻纤维进行表面改性,进而增强其与不同种类树脂基体的界面强度,已成为麻纤维增强树脂基复合材料性能提升的关键。且这项关键技术的突破将推动航空、航天及国防等高新技术领域复合材料的更新换代。目前,人们主要采用刻蚀、接枝等化学方法,以及等离子体、超声波等物理方法,对材料进行界面改性<sup>[5-9]</sup>,但这些方法存在纤维损伤、环境污染和效率低下等问题。

深冷处理又称超低温处理,是热处理工艺的延伸,始于 20 世纪 60 年代<sup>[10-11]</sup>,传统上主要应用于金属和合金领域。它不仅能够提升材料的强度、韧性和耐磨性,改善微观组织的均匀性和尺寸稳定性,还能减少变形<sup>[11-12]</sup>,进而延长工件的整体使用寿命。深冷处理无需化学改性剂,工艺简单、无污染,且设备可重复使用<sup>[13]</sup>;其消耗成本主要为液氮,综合成本较等离子体或化学处理低 30%~50%。麻纤维原料廉价易得(如黄麻单价 8~12 元/kg),且兼具环保优势,在汽车、风电叶片等领域具备产业化潜力。本研究创新性地深冷处理用于麻纤维复合材料,旨在增强麻纤维与树脂的界面结合力,提升材料弯曲

性能和抗高低温循环疲劳性能。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及设备

试验材料:黄麻平纹织物(纱线线密度为 71.43 tex, 织物经纬密均为 5 根/cm,面密度为 300 g/m<sup>2</sup>),实验室自制;JL-235 环氧树脂(密度为 1.12~1.16 g/cm<sup>3</sup>),杭摩佳发新材料(苏州)有限公司;JH-242 固化剂(密度 0.92~0.96 g/cm<sup>3</sup>),杭摩佳发新材料(苏州)有限公司;液氮(纯度 99.99%),文冬化工有限公司。

试验设备:真空烘箱,上海一恒科学仪器有限公司;SLX 深冷处理箱,中国科学院理化研究所;两箱式冷热冲击试验箱,上海荣珂检测仪器有限公司;XS (082)型万能试验机,上海旭赛仪器有限公司;8500 型差示扫描量热仪,珀金埃尔默股份有限公司;TM3000 型台式扫描电子显微镜,株式会社日立制作所。

### 1.2 复合材料成型

采用真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺制备麻纤维/环氧树脂复合材料(简称复合材料)(图 1)。

具体为:(1)准备真空袋,即在底模上贴置脱模布,用密封胶固定后,依次铺放 4 层黄麻平纹织物、脱模布和导流网,固定导流管,密封真空袋并抽真空,检查其气密性;(2)准备树脂,即将 JL-235 环氧树脂和 JH-242 固化剂以 100:33 的质量比混合并搅拌均匀后,于真空烘箱中常温(20℃)真空脱泡 15 min;(3)树脂的浸润及固化,即通过抽真空将树脂吸入密封好的真空袋中,令树脂充分浸润织物,然后密封放入烘箱中 50℃预固化 3 h,再 70℃固化 7 h,最终得到复合材料。

### 1.3 深冷处理

本研究将采取 2 种工艺对复合材料进行深冷处理(图 2):

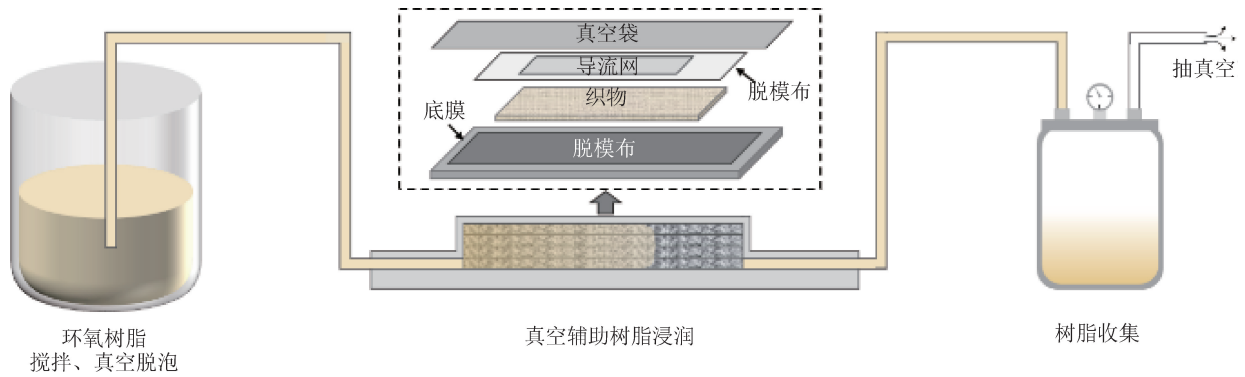


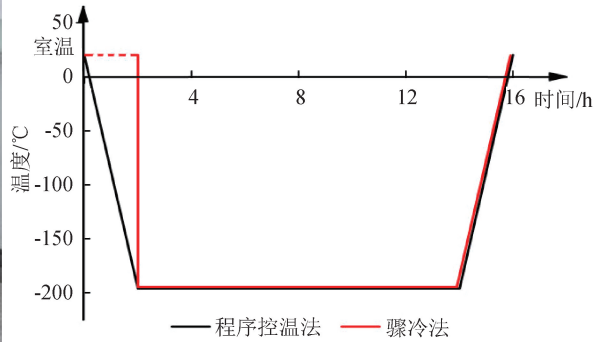
图1 复合材料成型工艺流程  
Fig. 1 Process of composite molding

(1) 程序控温法 (TPCM), 即以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率从室温降至  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保温 12 h 后, 以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至室温。

(2) 骤冷法 (QM), 即直接将样品放入  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境中, 保温 12 h 后, 以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至室温。



a) 深冷箱



b) 工艺参数

图2 深冷处理

Fig. 2 Cryogenic treatment

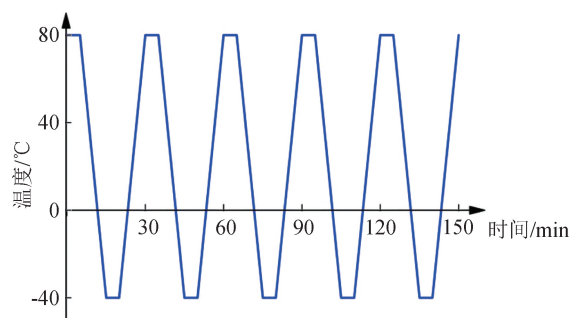
#### 1.4 高低温循环处理

为进一步探究复合材料的抗高低温循环疲劳性能, 采用高低温循环处理复合材料。具体为, 在

$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度区间内, 分别进行 25、50、75 和 100 次的高低温循环处理, 温度变化速率设定为  $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (图 3)。



a) 冷热冲击试验箱



b) 循环工艺

图3 高低温循环处理

Fig. 3 High- and low-temperature cycling treatment

## 1.5 测试表征

### 1.5.1 弯曲性能

弯曲强度测试参照 GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》，采用三点弯曲法，使用 XS(082) 型万能试验机进行测试。试样的尺寸为 60 mm×15 mm，跨距长度为 32 mm，加载速度为 2 mm/min。每组试样包含 5 个有效试样，所有试样均进行经向弯曲。弯曲断裂强度( $\sigma_f$ , MPa)和弯曲弹性模量( $E_f$ , MPa)计算式：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

$$E_f = \frac{\Delta PL^3}{4bh^3} \quad (2)$$

式中： $P$  为负载/弯曲曲线上指定点的压力，N； $L$  为支座跨度，mm； $b$  为测试支梁宽度，mm； $h$  为测试支梁厚度，mm； $\Delta P$  为载荷-挠度曲线上初始直线段的载荷增量，N。

### 1.5.2 差示扫描量热(DSC)法

使用 8500 型差示扫描量热仪对深冷处理前后的环氧树脂进行测试。具体为，取烘干后的测试样 10 mg，氮气氛围，温度由室温升至 200 °C，升温速率 10 °C/min，保温 1 min。根据测试结果计算深冷处理前后环氧树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )。

### 1.5.3 断裂形貌

使用 TM3000 型扫描电子显微镜，观察测试样的断裂形貌。拍摄前，测试样需进行喷金处理，以使拍摄图像更清晰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 深冷处理对环氧树脂弯曲性能的影响

深冷处理前后环氧树脂弯曲性能的变化如图 4 和图 5 所示，图中“Control 试样”表示深冷处理前即未处理试样，“TPCM 试样”表示 TPCM 处理后试样，“QM 试样”表示 QM 处理后试样，余同。从图 4 可以看到，深冷处理前后环氧树脂的弯曲应力-应变曲线趋势没有明显变化，表现皆为延性损伤失效。

从图 5 可以明显看到，深冷处理后环氧树脂的弯曲强度和弯曲模量都有明显提高。经过 TPCM 和 QM 处理后，环氧树脂的弯曲强度从未处理的 75.9 MPa 分别提升至 84.9 MPa 和 88.1 MPa，分别

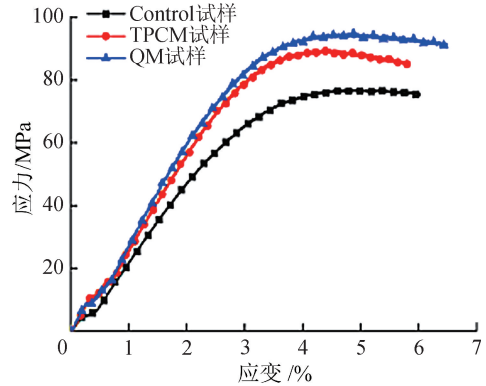


图 4 深冷处理前后环氧树脂弯曲应力-应变曲线  
Fig. 4 Bending strain-stress curves of epoxy before and after cryogenic treatment

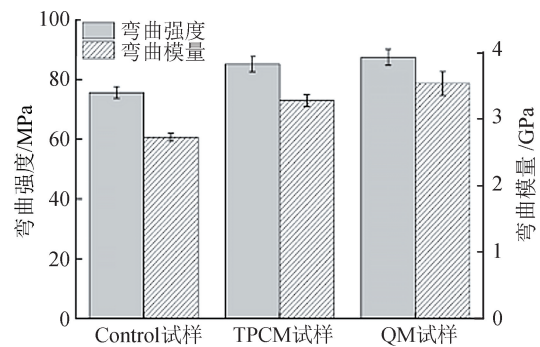


图 5 深冷处理前后环氧树脂弯曲性能  
Fig. 5 Bending properties of epoxy before and after cryogenic treatment

提高了 11.9% 和 16.1%；弯曲模量也从未处理的 2.6 GPa 分别提升至 3.1 GPa 和 3.4 GPa，分别增加了 19.2% 和 30.8%。

为探究深冷处理对环氧树脂弯曲性能的影响机制，采用 DSC 法测试了环氧树脂深冷处理前后的玻璃化转变温度，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，深冷处理后环氧树脂的  $T_g$  均有所提高。深冷处理过程中，环氧树脂大分子链被冻结，其结构也因受到冷缩作用而进行了更致密的排列，导致深冷处理后环氧树脂的玻璃化转变温度上升，这意味着相同温度下，深冷处理后的环氧树脂大分子链产生滑移或断裂需要的外力更大，故深冷处理后环氧树脂的弯曲强度和模量增大。

表 1 深冷处理前后环氧树脂玻璃化转变温度

Tab. 1  $T_g$  of epoxy before and after cryogenic treatment

样品	深冷处理前	TPCM 处理后	QM 处理后
$T_g/^\circ\text{C}$	65	70	75

进一步分析发现, QM 处理后环氧树脂的弯曲强度和模量相比于 TPCM 处理后的高, 这与温度变化速率有关。QM 处理时, 环氧树脂大分子链因受到剧烈的低温冲击而内外温差大, 导致冷收缩应力更大; 而 TPCM 处理过程中, 降温速率较缓慢, 树脂受到的低温冲击相对缓和, 冷收缩应力相对较小。因此, QM 处理后环氧树脂的结构更致密, 同时其玻璃化转变温度、弯曲强度和模量更高。

## 2.2 深冷处理对复合材料弯曲性能的影响

深冷处理前后复合材料的弯曲性能如图 6 所示。

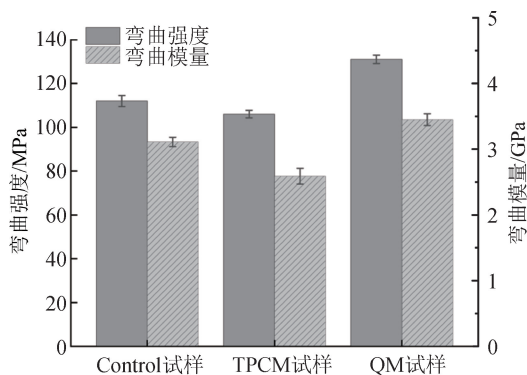


图 6 深冷处理前后复合材料弯曲性能

Fig. 6 Bending properties of composites before and after cryogenic treatment

从图 6 可以看出: 相较于环氧树脂 (75.9 MPa), 未处理的复合材料的弯曲强度有了明显提升, 达到 110.8 MPa。而深冷处理后, 复合材料弯曲性能的变化则与环氧树脂存在显著差异。TPCM 处理后复合材料弯曲强度下降到 106.2 MPa, 弯曲模量也从 3.11 GPa 下降到 2.59 GPa; QM 处理后复合材料弯曲强度提高到 132.8 MPa (较未处理复合材料提高了 19.9%), 弯曲模量也增加到 3.45 GPa。这表明, 深冷处理对麻纤维和环氧树脂之间的界面产生了影响。TPCM 处理过程中, 由于环氧树脂的热膨胀系数大于黄麻纤维, 所以随着温度的下降, 环氧树脂基体相对于黄麻纤维收缩更显著, 并在界面处产生拉应力, 进而导致界面处产生了一定的微裂纹和损伤, 复合材料弯曲性能下降。而在 QM 处理初期, 复合材料表层温度先急剧下降, 造成了巨大的内外温度梯度, 复合材料整体发生剧烈的冷收缩挤压作用, 黄麻纤维和环氧树脂在巨大的瞬时压应力作用下间距缩小, 黄麻纤维表面的羟基与环氧树脂表面的环氧

基团之间形成新的氢键和范德华力; 随着复合材料温度逐渐趋于平衡, 界面应力恢复为由热膨胀系数主导的拉应力, 但初期形成的新的氢键和范德华力使得纤维与树脂界面的结合更紧密, 故在相同的拉应力作用下, 新形成的氢键和范德华力并不会完全消失; 当温度回到室温时, 紧密结合的界面不能完全恢复到初始状态, 部分新的氢键和范德华力被保留, 这使得黄麻纤维和环氧树脂之间的界面得到改善, 复合材料整体弯曲性能得到有效提升。

## 2.3 深冷处理对复合材料抗高低温循环疲劳性能的影响

对深冷处理前后的复合材料的抗高低温循环疲劳性能进行测试, 结果如图 7 所示, 可以看出, 深冷处理前后复合材料的弯曲强度均随着高低温循环次数的增加而产生明显的下降。其中, 未处理的复合材料经 100 次高低温循环处理后, 弯曲强度从 110.8 MPa 下降至 90.8 MPa, 强度剩余率为 81.9%。

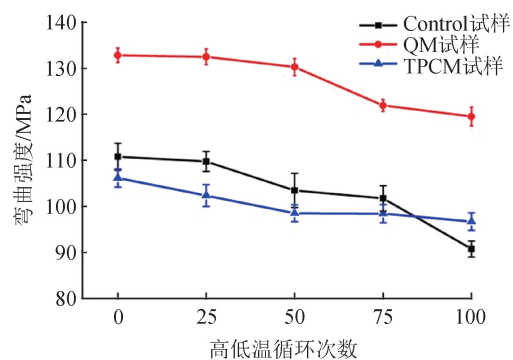


图 7 复合材料高低温循环处理后弯曲强度

Fig. 7 Bending strength of composites after high- and low-temperature cycling treatment

图 8 展示了深冷处理前即未处理复合材料经高低温循环处理后的弯曲应力-应变曲线, 图中“Control-0”表示未经高低温循环处理的深冷处理前复合材料, “Control-25”表示经 25 次高低温循环处理的深冷处理前复合材料, 其他以此类推。从图 8 可以看出, 弯曲应力-应变曲线整体趋势并未发生明显改变, 但随着高低温循环次数的增加, 复合材料弯曲强度下降, 断裂应变增加。这主要是由于交变温度作用下, 复合材料不断发生热胀冷缩, 而黄麻纤维的热膨胀系数和环氧树脂的不匹配, 导致复合材料内部产生交变热应力, 黄麻纤维和环氧树脂之间的界面在交变热应力作用下受损, 微裂纹在界面处萌

生、扩展,并最终导致复合材料弯曲强度下降。

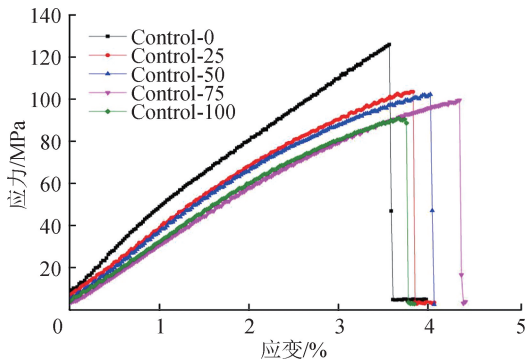


图 8 未处理复合材料的高低温循环处理后弯曲应力-应变曲线  
Fig. 8 Bending stress-strain curves of untreated composites after high- and low-temperature cycling treatment

QM 处理后复合材料,其弯曲强度明显高于深冷处理前复合材料。这是由于 QM 处理过程中,开始剧烈的低温冲击使复合材料产生了剧烈的冷缩,黄麻纤维和环氧树脂之间发生挤压,界面处黄麻纤维的羟基和环氧树脂的环氧基在冷收缩应力的作用下间距减小,并形成了新的氢键和范德华力,而当温度恢复至室温时,致密结构不能完全恢复,部分氢键和范德华力保留,复合材料抗高低温循环疲劳性能提高。图 9 示出了 QM 处理后复合材料经高低温循环处理后的弯曲应力-应变曲线,图中“QM-0”表示未经高低温循环处理的 QM 处理后复合材料,“QM-25”表示经 25 次高低温循环处理的 QM 处理后复合材料,其他以此类推。从图 7 和图 9 可以看出,经 100 次高低温循环处理后,其弯曲强度从 QM-0 的 132.8 MPa 下降至 119.5 MPa,强度保留率为 90.0%。尽管如此,QM-100 的弯曲强度仍高于 Control-0(110.8 MPa)。

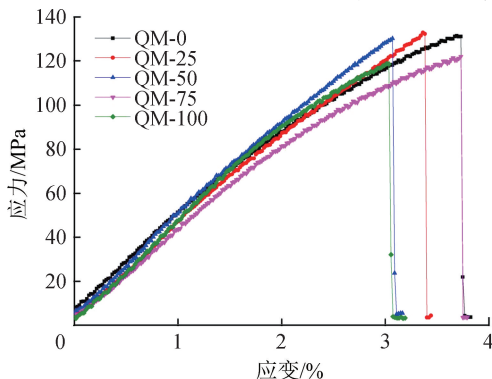


图 9 QM 处理的复合材料高低温循环处理后弯曲应力-应变曲线  
Fig. 9 Bending stress-strain curves of composites with QM treatment after high- and low-temperature cycling treatment

图 7 和图 10 结果表明,经过程序控温深冷处理的麻纤维/环氧复合材料弯曲强度相比于未处理的麻纤维/环氧复合材料下降了 4.6 MPa,但是其在 100 次高低温循环后的弯曲强度高于 100 次高低温循环后未处理麻纤维/环氧复合材料,强度剩余率为 91.1%,明显高于未处理和骤冷处理的麻纤维/环氧复合材料样品。这是由于复合材料在成型过程中,黄麻纤维和环氧树脂因热膨胀系数差异而产生残余应力,特别是在界面处。而程序控温处理将复合材料从室温缓慢降至 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这能有效消除界面的残余应力,避免界面处的残余应力与交变热应力叠加进而影响复合材料抗高低温循环疲劳性能的提高。

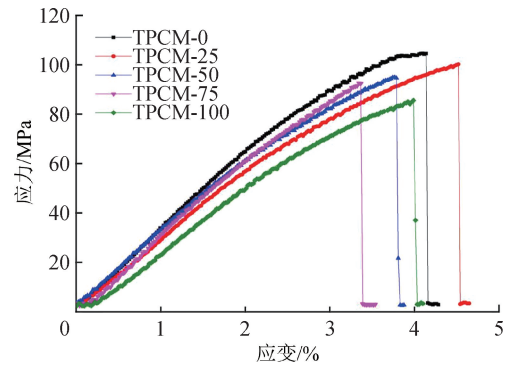


图 10 TPCM 处理的复合材料高低温循环处理后弯曲应力-应变曲线  
Fig. 10 Bending stress-strain curves of composites with TPCM treatment after high- and low-temperature cycling treatment

## 2.4 复合材料弯曲破坏形貌

为进一步表征深冷处理对黄麻纤维和环氧树脂之间界面的改性作用,以及高低温循环处理对复合材料内部微观结构的影响,本研究采用扫描电子显微镜对深冷处理前(Control-0 和 Control-100)、TPCM 处理后(TPCM-0 和 TPCM-100)和 QM 处理后(QM-0 和 QM-100)的试样断面进行了表征,结果如图 11 所示:

(1)对比 QM 组与另外 2 组发现,QM 组中黄麻纤维和环氧树脂的紧密度更高,且弯曲断裂过程中除了纤维和环氧树脂的断裂外,还存在更多的界面破坏,说明界面得到强化处理,QM 处理后复合材料的弯曲强度得到显著提升。

(2)对比 100 次高低温循环处理前后测试样的弯曲断面形貌发现,经 100 次高低温循环处理后,断面拔出的纤维数量和长度明显增多,这与界面在高

低温循环处理作用下受冷热应力作用,界面微裂纹长度逐渐增大且数量逐渐增加有关,并最终导致100次高低温循环处理后复合材料整体弯曲强度下降。其中,TPCM-100与TPCM-0弯曲断面形貌变化相对较小,这与前文的弯曲强度变化结果一致。

(3)对比100次高低温循环处理后测试样的弯曲断面形貌发现,QM-100中纤维与基体结合更加紧密,纤维拔出更短、更少,界面性能明显优于Control-100和TPCM-100。

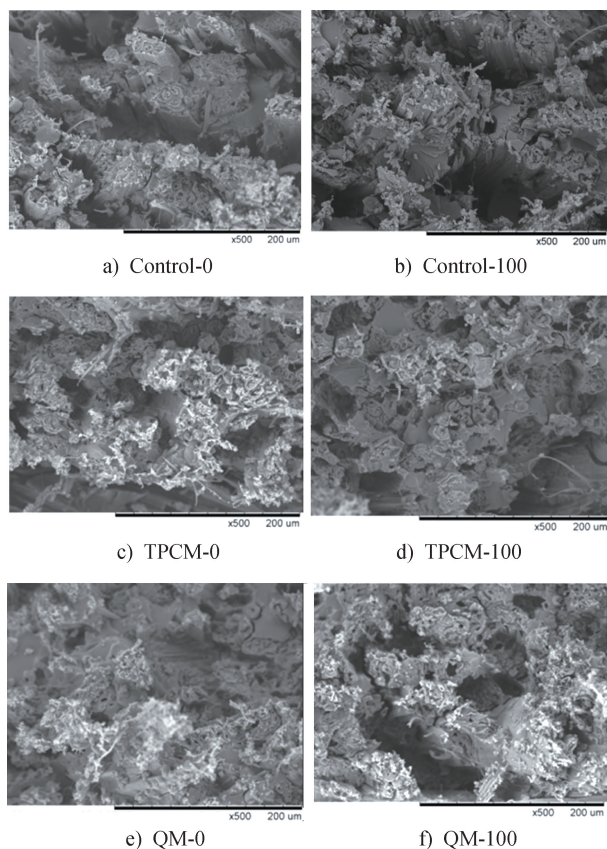


图 11 100 次高低温循环处理前后复合材料弯曲断面微观形貌

Fig. 11 Microscopic morphology of the bending sections of composites before and after 100 high- and low-temperature cycles treatment

### 3 结论

本研究探究了深冷处理对麻纤维/环氧树脂复合材料性能的影响,发现深冷处理能显著改善麻纤维/环氧树脂复合材料的弯曲性能,其中骤冷处理效果最佳,骤冷处理后麻纤维/环氧树脂复合材料弯曲强

度(132.8 MPa)较深冷处理前复合材料(110.8 MPa)提升 19.9%;并进一步探究了深冷处理对麻纤维/环氧树脂复合材料抗高低温循环疲劳性能的影响,结果表明,骤冷处理后麻纤维/环氧树脂复合材料经100次高低温循环处理后,复合材料弯曲强度为119.5 MPa(弯曲强度保留率达到89.9%),但仍较深冷处理前复合材料提升了7.9%,复合材料抗高低温循环疲劳性能提升明显。

### 参考文献

- [ 1 ] 林德春,潘鼎,高健,等. 碳纤维复合材料在航空航天领域的应用[J]. 纤维复合材料, 2007(1): 18-28.
- [ 2 ] 汪泽幸,吴波,何斌,等. 循环荷载下黄麻纤维/聚乙烯复合材料的残余变形演化与能量耗散特性[J]. 产业用纺织品, 2019, 37(10): 25-29.
- [ 3 ] 韦春,牛永亮,牟秋红,等. 剑麻纤维/酚醛树脂原位复合材料耐磨性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(6): 835-838.
- [ 4 ] 周子祥,陈思,石大为. 经编间隔织物增强亚麻纤维/硅橡胶复合材料的压缩性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2024, 50(5): 22-28.
- [ 5 ] PARK S J, SEO M K, MA T J, et al. Effect of chemical treatment of kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites [ J ]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 252 ( 1 ): 249-255.
- [ 6 ] XU Z W, CHEN L, HUANG Y D, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(2): 494-503.
- [ 7 ] WERTHEIMER M R, SCHREIBER H P. Surface property modification of aromatic polyamides by microwave plasmas [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(6): 2087-2096.
- [ 8 ] LIU L, HUANG Y D, ZHANG Z Q, et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites [ J ]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2594-2599.
- [ 9 ] 卢梅婕,李飞,谢周强,等. 碱处理对废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料性能影响研究[J]. 产业用纺织品, 2024, 42(3): 33-37.
- [ 10 ] 戴涛,范蜀晋. 低温处理技术的进展(一)[J]. 国外金属热处理, 1997, 18(6): 6-10.

(下转第 55 页)