

激光改性纤维对其增强环氧树脂复合材料力学性能的影响

刘静^{*}, 陈勃翰, 李刚, 林广森, 冯叙然

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 利用激光对玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维进行表面改性后, 以环氧树脂为基体, 分别制备三种纤维增强环氧树脂复合材料。利用 SEM 和万能试验机对表面改性前后的碳纤维形态、力学性能及三种纤维/环氧树脂复合材料的力学性能和断面形貌进行表征, 研究了纤维激光表面改性对三种纤维及其增强环氧树脂复合材料力学性能的影响。结果表明: 激光表面改性对碳纤维/环氧树脂复合材料的力学性能提升最高, 其拉伸强度最大提高了 77.06%, 冲击强度最大提高了 31.25%, 玄武岩纤维/环氧树脂复合材料的力学性能提升次之, 而玻璃纤维/环氧树脂复合材料的力学性能有所下降。因此, 激光进行表面改性适用于碳纤维和玄武岩纤维。

关键词: 激光表面改性; 玻璃纤维; 玄武岩纤维; 碳纤维; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2017)12-2708-07

Effect of laser modified fiber on mechanical properties of fibers reinforced epoxy resin composites

LIU Jing^{*}, CHEN Bohan, LI Gang, LIN Guangsen, FENG Xuran

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The glass fiber, basalt fiber and carbon fiber surface were modified by laser, and three kinds of fiber/epoxy resin composites were prepared. The surface morphology and the mechanical properties of three kinds of fiber as well as the mechanical properties and the fracture morphology of three kinds of fiber/epoxy resin composites were characterized by SEM and universal testing machine. The effects of surface modification on the mechanical properties of the composites were studied. The results show that the laser surface modification of fibers can enhance the mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composite to the highest, in which the maximum tensile strength increases by 77.06% and the impact strength increases by 31.25%, while the improvement for basalt fiber/epoxy resin composites take the second place, however, the mechanical properties of glass fiber composites decrease. So the carbon fiber and basalt fiber are suitable for the surface modification by laser.

Keywords: laser surface modification; glass fiber; basalt fiber; carbon fiber; composites; mechanical properties

碳纤维是一种碳含量高于 90% 的纤维状碳材料, 具有高比强度、高比模量、耐高温、耐疲劳、耐腐蚀、耐辐射、低电阻、高热导、低热膨胀等一系列优良性能^[1-4]。与钢相比, 碳纤维的密度是钢的四分之一, 比强度却是钢的 16 倍; 玄武岩纤维具有较高的模量与强度, 耐酸碱性好, 还有防潮、防火、防水等优点^[5-7]; 玻璃纤维的优势在于抗腐蚀、隔

热、有较高的抗拉强度、绝缘性好等^[8-10]。但纤维材料由于其独特的纤维丝状结构, 使其无法单独作为结构材料使用, 要以复合材料增强体的形式广泛应用于各个领域, 复合材料凭借其优异的比强度、比模量、比弹性率及质量轻、耐高温等优异特征, 在日常生活中应用十分广泛。碳纤维以质量轻的独特优势使碳纤维增强树脂复合材料成为金属材料的

最佳代替品, 产品涉及交通运输、建筑工程、航空航天和医疗器械等领域^[11-16]。

实验主要针对激光表面改性碳纤维、玄武岩纤维和玻璃纤维对其各自增强的环氧树脂基复合材料力学性能的影响进行了研究。分析了这三种纤维经激光表面改性后表面形貌、单丝断裂强度及复合材料的拉伸强度、冲击强度、延伸率和表面形貌的变化, 研究了纤维激光表面改性方法对三种纤维增强环氧树脂复合材料力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

玄武岩纤维(体密度 2.63 g/cm³, 线密度 222 g/km, 直径 17 μm)、聚丙烯腈基碳纤维(PAN 基, T300, 直径 7 μm, 线密度 360 g/km, 体密度 1.74 ~ 1.79 g/cm³)、玻璃纤维(密度 2.4 ~ 2.7 g/cm³, 直径 7 μm), 纤维使用前须经丙酮清洗, 以除去纤维表面原有的上浆剂; 环氧树脂(E-44(6101)); 固化剂(E-888)。以上均为市售。

1.2 纤维表面改性

实验激光束设置的扫描速度为 30 mm/s 和 50 mm/s 两种, 功率为 30~210 W。玻璃纤维实验组为 1#, 玄武岩纤维实验组为 2#, 碳纤维实验组为 3#。激光扫描时, 为保证纤维改性的均匀性, 一方面控制纤维与激光束发射点之间的距离, 由于激光束的焦点处光最均匀, 控制距离为激光束的焦距, 即 400 mm, 光斑直径为 3 mm; 另一方面, 将纤维先裁剪成 60 mm 长的纤维丝, 尽可能的将纤维束打散, 控制纤维束宽度在 3 mm 内, 两端用胶布粘住, 标记正反面。激光扫描时采用两面扫描, 以尽可能达到纤维受光均匀并都能得到改性。

1.3 短切丝纤维/环氧树脂复合材料的制备

预先将处理后的碳纤维、玄武岩纤维和玻璃纤维切成 2 mm 长的短切丝待用, 纤维掺杂量为 0.1 wt%, 将环氧树脂和固化剂按照 3 : 1 的质量比混合搅拌均匀, 之后将改性后三种纤维加入树脂基体中, 搅拌均匀后缓慢浇注到模具中, 在室温下固化 24 h 后脱模, 制备厚度为 5 mm 的标准型哑铃型纤维复合材料试样。

1.4 性能表征

采用日本岛津 SSX-550 型扫描电子显微镜对改性前后的纤维表面形貌进行表征; 参照 GB/T3362—2005^[17] 标准, 利用 AG-10 型万能试验机

对纤维的单丝进行强度测试, 强度测试的条件设置: 试验次数 20, 拉伸初始长度 20 mm, 拉伸速率为 20 mm/min, 20℃, 湿度 35%, 纤度统一为 32.5 dtex(每 10 000 米长纤维质量); 利用拉力机对纤维增强复合材料进行拉伸强度测试, 常规试验速度为 50 mm/min, 试验参数根据树脂的尺寸设定, 每组测试 5 个样品, 取平均值作为评定该复合材料拉伸性能的指标; 利用冲击试验机测定复合材料的冲击性能, 按 GB/T1843—1996^[18] 标准要求, 每组测试 5 个样品, 取平均值作为评定复合材料冲击性能的指标; 采用日本岛津 SSX-550 型扫描电镜对复合材料的断面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 激光表面改性对纤维表面形貌的影响

图 1 分别为玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维改性前后的 SEM 图像。可以看出, 未改性的纤维表面呈平整光滑的状态, 经激光束扫描改性后, 三种纤维表面均呈现出不同程度的刻蚀现象, 纤维表面从平整光滑变为大小不一的斑痕和凹槽, 这种现象有利于纤维与树脂基体的结合。三种纤维改性后的表面刻蚀程度均随着激光功率的增加而增大, 但激光功率过大时会使纤维出现熔化现象, 无法使用, 玻璃纤维在 60 W 功率的表面刻蚀程度相较于 30 W 时表面凹槽更大, 但随着功率继续加大, 玻璃纤维丝本身多处断裂并熔成玻璃状小珠, 纤维本身受到破坏; 玄武岩纤维随激光功率的增加, 表面的斑痕与沟壑增多, 当功率达到 120 W 时, 玄武岩纤维已经出现了局部熔化成珠现象, 功率继续增加, 玄武岩纤维出现燃烧现象无法使用; 相比而言, 碳纤维所能承受的功率要远远高于前两者, 改性后的碳纤维从表面形貌上来看, 不仅随功率的增加, 纤维表面愈加粗糙, 斑痕与沟壑更为明显和密集, 而且未出现导致无法使用的熔化现象。造成三种纤维表面改性后表面形貌的变化及纤维受到破坏的可能原因有: (1)激光束携带高能量轰击纤维表面, 从而刻蚀纤维表层, 增大了纤维的比表面积, 使纤维表面得到了有效的改性。(2)与纤维自身特性有关系, 玻璃纤维在 200℃ 时的强度会逐渐下降, 耐热温度范围在 550~750℃; 玄武岩纤维在 760℃ 时, 其强度才会出现下降趋势; 碳纤维的耐热温度在 1 500℃ 以上, 由于三种纤维的本身耐热性的差异, 造成了在增加激光功率的同时纤维自身发生了熔化

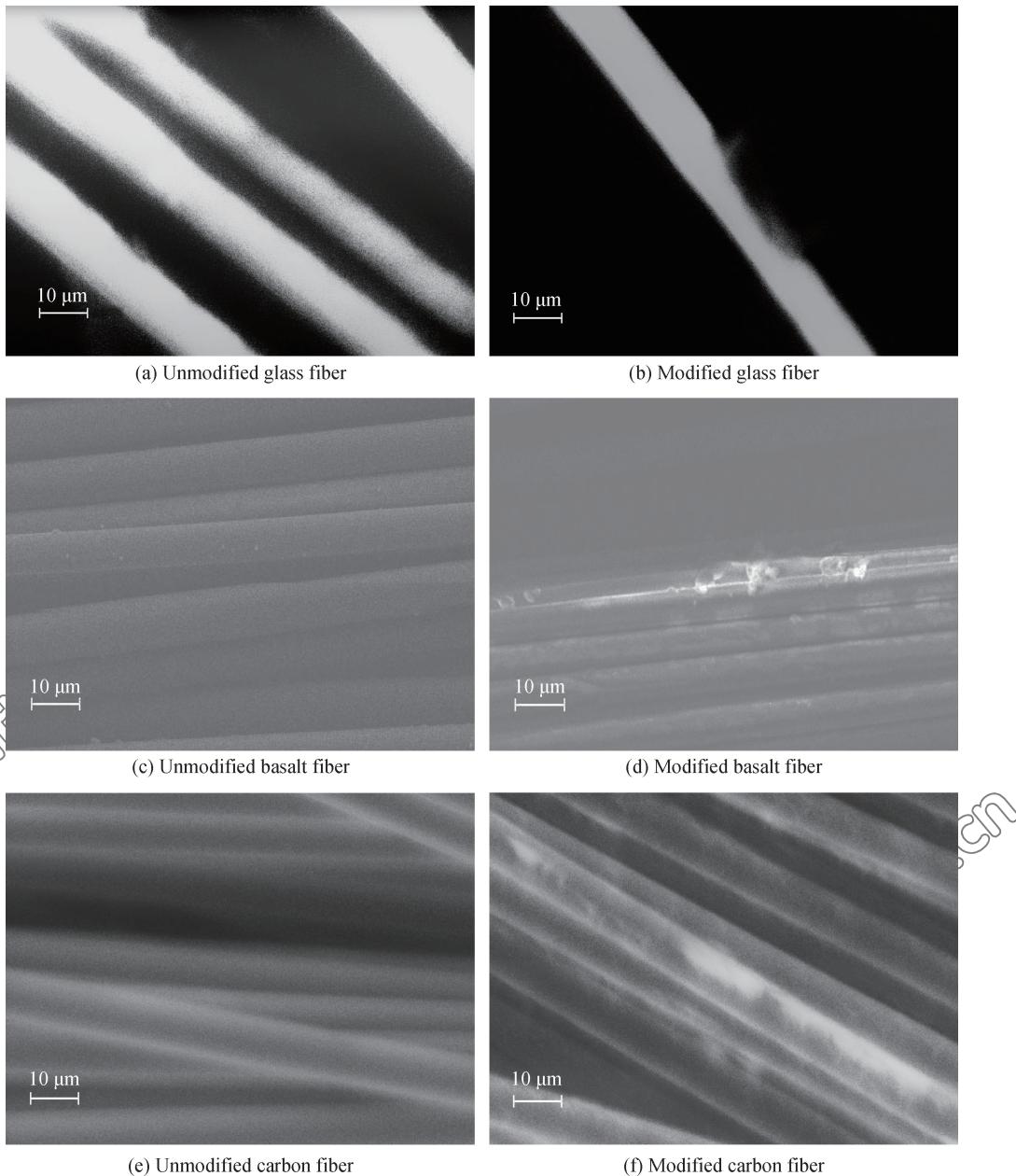


图 1 玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维改性前后的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of glass fiber, basalt fiber and carbon fibers before and after modification

现象。以上结果表明：激光表面改性能够使玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维表面得到有效的改性，且表面粗糙度随激光功率的增加而增加，但三种纤维对激光的承受能力有所差异，其中碳纤维最佳，玄武岩纤维次之，玻璃纤维最差。

2.2 激光表面改性对三种纤维单丝断裂强度的影响

图 2 为三种纤维在不同激光条件下的单丝断裂强度的变化率情况。可以看出，三种纤维经扫描速度为 30 mm/s 和 50 mm/s 的激光束下，随激光功

率的升高，纤维单丝的断裂强度下降率均上升，且在相同功率下，扫描速度越小，断裂强度降低率越高。但三种纤维的曲线上升幅度有所差异，玻璃纤维与玄武岩纤维的断裂强度下降率明显高于碳纤维；碳纤维的下降率增长曲线较为平缓，激光功率为 60 W 之后，二者的曲线斜率明显大于碳纤维曲线斜率。造成以上现象可能的原因为：由于纤维在高能量的激光束轰击下，纤维表面受到不同程度的刻蚀，从而造成了纤维本身的强度下降，纤维所受到的刻蚀效果越明显，其断裂强度下降越大。此

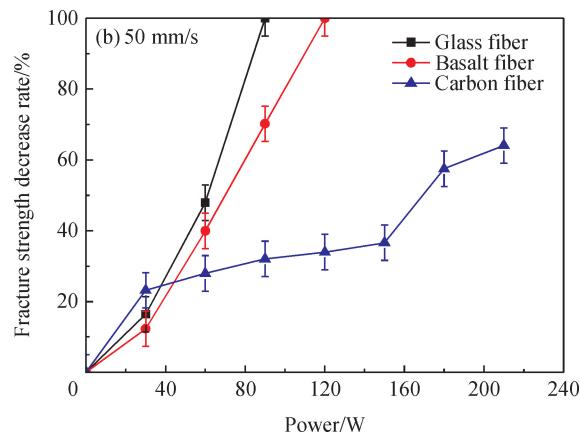
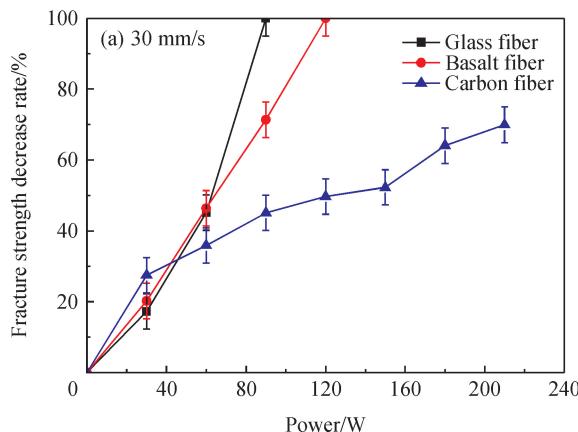


图 2 不同扫描速度下玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维断裂强度的变化率

Fig. 2 Changes of the breaking strength of glass fiber, basalt fiber and carbon fiber under different scanning speeds

外, 玻璃纤维与玄武岩纤维由于自身耐热性的原因使在高功率后自身发生熔化现象, 导致断裂强度迅速下降。以上结果表明: 激光表面改性使纤维的自身断裂强度降低, 其中碳纤维降低得最少, 其次是玄武岩纤维和玻璃纤维, 尽管纤维经表面改性后自身的断裂强度都会降低, 但不宜降低过多, 否则会影响复合材料的整体性能。

2.3 纤维激光表面改性对纤维/环氧树脂力学性能的影响

图 3 和图 4 分别为三种纤维/环氧树脂复合材料的拉伸曲线和拉伸强度变化率、冲击强度变化率和延伸率变化率。可以看出: 在拉伸曲线中, 改性后的三种纤维/环氧树脂复合材料的曲线面积, 碳纤维/环氧树脂复合材料最大, 玄武岩纤维/环氧树脂复合材料次之, 玻璃纤维/环氧树脂最小, 说明碳纤维/环氧树脂复合材料的韧性最大, 改性碳纤维增韧效果最好。经过扫描速度分别为 30 mm/s 和 50 mm/s、功率为 30~210 W 的激光扫描后, 碳

纤维和玄武岩纤维所制备的复合材料的拉伸强度变化率、冲击强度变化率和延伸率变化率均在一定的功率下呈明显上升趋势, 而玻璃纤维所结合的复合材料的力学性能却呈下降趋势; 碳纤维在低功率时, 其复合材料的力学性能呈降低状态; 碳纤维和玄武岩纤维环氧树脂复合材料在功率大于 150 W 之后的力学性能出现下降趋势。造成以上现象的原因可能是: (1)碳纤维/环氧树脂复合材料韧性最好, 是由于经激光改性后, 碳纤维的分散性提高效果最佳, 使碳纤维复合材料中的团聚现象少, 从而避免了应力集中的产生; (2)激光表面改性方法对耐热性较高的纤维才能进行有效的改性; (3)碳纤维在低功率下改性效果不明显, 导致在与树脂基体结合时结合程度没有得到改善, 又因纤维在改性后自身的力学性能降低, 致使复合材料的力学性能出现下降现象; (4)碳纤维和玄武岩纤维在经过较高功率辐照后, 纤维自身的性能下降严重, 导致复合材料的力学性能提升率有所降低; (5)碳纤维和玄武岩纤维复合材料力学性能提高机制为: 经过激光表面改性后, 碳纤维和玄武岩纤维表面粗糙度显著增大, 并且激光处理使碳纤维和玄武岩纤维具有很好的分散性, 从而增强了二者与环氧树脂基体之间的“机械锚定”作用, 使纤维与树脂基体间的界面结合强度得以提升, 从而使纤维复合材料的力学性能获得提高。结果表明: 激光表面改性不能对玻璃纤维复合材料起到提高力学性能的作用, 但对碳纤维与玄武岩纤维能够进行有效的改性, 使二者增强的环氧树脂复合材料的力学性能有所提高, 其中碳纤维改性后的复合材料性能最好, 玄武岩纤维改性的次之, 改性后的碳纤维增强环氧树脂复合材料的拉伸

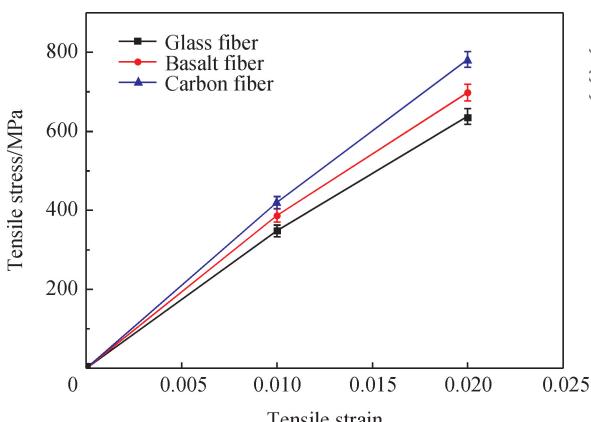


图 3 三种纤维/环氧树脂复合材料的拉伸曲线

Fig. 3 Tensile curves of three kinds of fiber/epoxy resin composites

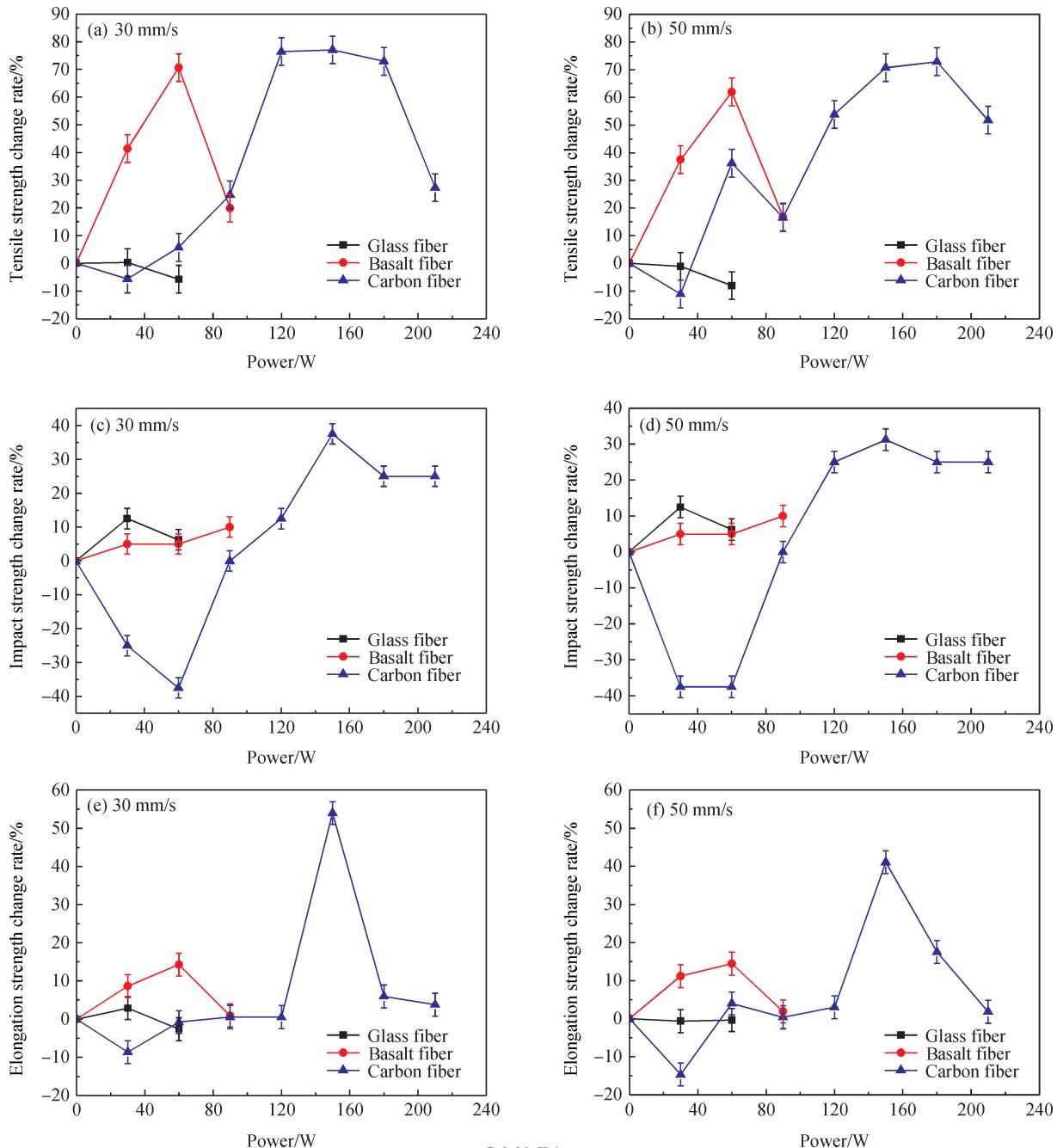


图 4 不同激光扫描速度下三种纤维/环氧树脂复合材料力学性能的变化

Fig. 4 Change of mechanical properties of fiber/epoxy resin composites under different laser scanning speeds

强度最大提高 77.06%，冲击强度最大提高 31.25%，延伸率最大提高 53.96%；玄武岩纤维增强的环氧树脂复合材料的拉伸强度最大提高 70.61%，冲击强度最大提高 10.00%，延伸率最大提高 14.46%。

2.4 纤维激光表面改性对纤维/环氧树脂断面形貌的影响

图 5 为改性前后三种纤维复合材料的断面形

貌 SEM 图像。可见，未改性的三种纤维与环氧树脂基体之间的黏结性能较差，从断面处可明显看到树脂基体的包覆性不好，界面间存在一定缺陷，纤维周围有明显的空隙存在，并且也能看到纤维拔脱之后所形成的空洞，拔出后的纤维光滑，上面没有明显的环氧树脂基体黏附，此时的复合材料在受外力作用时，会在界面处产生裂纹，当裂纹达到一定程度时会造成应力集中，从而导致复

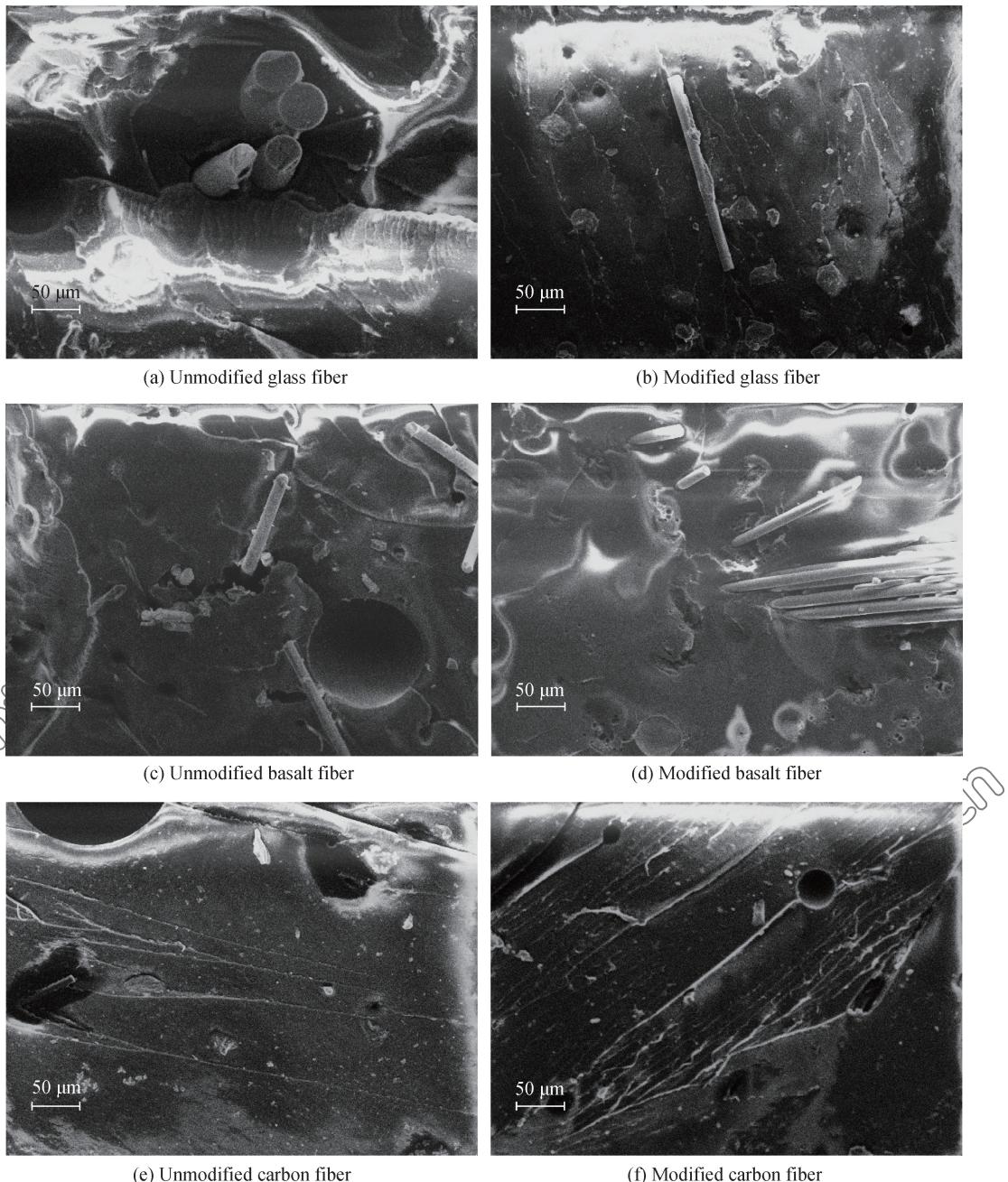


图 5 三种纤维/环氧树脂复合材料改性前后的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of three kinds of fiber/epoxy resin composites before and after modification

合材料断裂, 表明纤维与树脂间较弱的界面结合能力^[19-20]。

改性后的三种纤维与环氧树脂基体之间的黏结性能明显提高, 纤维周围的树脂基体包覆效果有显著提高, 纤维与树脂基体间的空隙均不明显, 拔脱出的纤维上有少量树脂基体的黏附, 表明激光表面改性能够提高纤维与基体间的机械键咬合力, 从而提高两者的界面结合能力。当复合材料受外力作用时, 会在基体与纤维界面间产生裂纹, 纤维与基体

间的摩擦力受纤维表面的粗糙度和自身拉伸性能的影响。其中, 从玻璃纤维/环氧树脂复合材料的断面形貌中可以看到, 拔脱出的纤维自身形貌损失严重, 纤维局部的纤维芯遭到破坏, 对复合材料有负面影响, 这也与研究复合材料拉伸强度等性能所得出的结论一致。从玄武岩纤维复合材料和碳纤维复合材料的断面形貌可以看出, 纤维与树脂基体的结合较好, 并且在碳纤维复合材料断面上, 裂纹数量分布均匀, 也与复合材料力学性能研究得到的结论一致。

3 结 论

(1) 激光表面改性玻璃纤维、玄武岩纤维和碳纤维能够对三种纤维表面造成一定程度的刻蚀效果,使三种纤维的比表面积和表面粗糙度增大,从而为增强纤维与树脂基体间的结合能力提供有效条件。

(2) 激光的扫描速度与功率都会对纤维造成不同程度的影响,纤维所能承受的功率范围也存在差异,其中碳纤维承受范围最广,其次是玄武岩纤维和玻璃纤维。

(3) 经激光表面改性后,玻璃纤维复合材料的力学性能出现下降,而玄武岩纤维复合材料与碳纤维复合材料的力学性能均得到提升,其中碳纤维复合材料提升效果最高,拉伸强度最大提高 77.06%,冲击强度最大提高 31.25%。

(4) 激光表面改性适用于碳纤维和玄武岩纤维。

参考文献:

- [1] LEE Hooseok. Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 241-246.
- [2] SU F. Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods [J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2005, 36(12): 1601-1607.
- [3] ZHANG Huaxia. Plasma-grafting polymerization on carbon fibers and its effect on their composite properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 492-498.
- [4] HAN S H. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 60(4): 98-105.
- [5] 孙苗莎,蔡光明,张雷,等.芳纶以及连续玄武岩纤维和玻璃纤维的耐酸性研究[J].高科技纤维与应用,2012,37(3):26-31.
SUN Miaosha, CAI Guangming, ZHANG Lei, et al. Study on acid resistance of aramid fiber and continuous basalt fiber and glass fiber[J]. High Tech Fiber and Application, 2012, 37(3): 26-31 (in Chinese).
- [6] 中华人民共和国交通运输部.玄武岩纤维制作工艺技术大全[M].上海:人民交通出版社,2012.
People's Republic of China Department of Transportation. Basalt fiber production process and technology[M]. Shanghai: China Communications Press, 2012 (in Chinese).
- [7] 靳婷婷,申士杰,李静.玄武岩纤维表面处理新方法——酸刻蚀处理的可行性研究[J].材料导报,2014,28(12):116-118.
JIN Tingting, SHEN Shijie, LI Jing. Feasibility study of a new method of basalt fiber surface treatment—Acid etching treatment[J]. Materials Review of Acid Etching, 2014, 28 (12): 116-118 (in Chinese).
- [8] 王冬至.玻璃纤维浸润剂分子设计及其对复合材料界面性能的影响[D].济南:山东大学,2014.
WANG Dongzhi. The molecular design of glass fiber wetting agent and its effect on the interfacial properties of the composites[D]. Jinan: Shandong University, 2014 (in Chinese).
- [9] 杨斌,章继峰,梁文彦.玻璃纤维表面纳米 SiO₂ 改性对 GF/PCBT 复合材料力学性能的影响[J].复合材料学报,2015, 32(3): 691-698.
YANG Bin, ZHANG Jifeng, LIANG Wenyan. Effect of nano SiO₂ on the surface of glass fiber on the mechanical properties of GF/PCBT composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 691-698. (in Chinese).
- [10] 郭宏伟,莫祖学,沈一丁.玻璃纤维表面纳米改性的研究进展[J].陶瓷学报,2015, 36(6): 569-577.
GUO Hongwei, MO Zuxue, SHEN Yiding. Research progress on nano modification of glass fiber surface[J]. Ceramics Journal, 2015, 36(6): 569-577 (in Chinese).
- [11] GUO H, HUANG Y D, MENG L H, et al. Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water[J]. Materials Letters, 2009, 63(17): 1531-1534.
- [12] YANG D G, JANSEN K M B, ERNST L J, et al. Effect of filler concentration of rubbery shear and bulk modulus of molding compounds[J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47(2-3): 233-239.
- [13] PARK S J. Effect of fluorine-oxygen mixed gas treated graphite fibers on electrochemical behaviors of platinum-ruthenium nanoparticles toward methanol oxidation[N]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 144(36): 124-129.
- [14] 贾玲,周丽会,薛志云,等.碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PAA 复合材料 ILSS 的影响[J].复合材料学报,2004, 21(4): 45-49.
JIA Ling, ZHOU Lihui, XUE Zhiyun, et al. Effects of plasma grafting on carbon fiber surface and its effects on carbon fiber/PAA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 45-49 (in Chinese).
- [15] 岑浩,杨洪斌,傅雅琴.硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能影响[J].复合材料学报,2012, 29(6): 32-36.
CEN Hao, YANG Hongbin, FU Yaqin. Effect of surface modification by silica sol on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 32-36 (in Chinese).
- [16] 杨洪斌,王靖,吴慧敏,等.硅溶胶改性处理对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响[J].材料研究学报,2013, 27(1): 108.
YANG Hongbin, WANG Jing, WU Huimin et al. Effects of silica sol modification on the tensile properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Journal of materials science, 2013, 27(1): 108 (in Chinese).
- [17] 中国国家标准化管理委员会.碳纤维复丝拉伸性能测试方法:GB/T3362—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
Standardization Administration of China. Test methods for tensile properties of carbon fiber multifilament: GB/T3362—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005 (in Chinese).
- [18] 国家质量技术监督局.塑料悬臂梁冲击试验方法:GB/T1843-1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Plastics—Determination of izod impact strength: GB/T1843-1996 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1996 (in Chinese).
- [19] 包丹丹,程先华.稀土处理对碳纤维增强聚四氟乙烯复合材料拉伸性能的影响[J].上海交通大学学报,2006, 40(6): 914-917.
BAO D D, CHENG X H. The effect of rare earth treatment on tensile properties of carbon fiber reinforced PTFE composites[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2006, 40 (6): 914-917 (in Chinese).
- [20] KÖSTER K F. Influence of acetylene plasma treatment on the torsional fatigue of carbon-fiber-reinforced composite strands[J]. Composites Science & Technology, 2000, 60 (10): 2005-2010.