复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第4 期　8 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 4　August　2007

文章编号: 1000-3851(2007)04-0008-05

橡胶改性对硼纤维/环氧单向复合材料力学性能的影响

文思维, 肖加余*, 曾竟成, 江大志, 张昌天
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘　要: 对环氧树脂进行液体丁腈橡胶改性, 并采用缠绕无纬布层压成型工艺制备了硼纤维/环氧单向复合材料。测试了环氧树脂液体丁腈橡胶改性前后硼纤维/环氧单向复合材料的力学性能, 研究了硼纤维/环氧单向复合材料的纵向拉伸破坏模式。结果表明, 基体中的10 %液体丁腈橡胶使硼纤维/环氧单向复合材料的拉伸强度、弯曲强度、层间剪切强度和断裂延伸率分别提高了18.42 %、13.39 %、28.45 %和43.40 %, 但其拉伸和弯曲模量稍有下降。基体中含10 %液体丁腈橡胶的硼纤维/环氧单向复合材料的纵向拉伸破坏模式为界面层的内聚破坏和脱黏破坏共存的混合破坏。

关键词: 单向复合材料; 力学性能; 破坏模式; 硼纤维; 液体丁腈橡胶
中图分类号: TB332　　**文献标识码:** A

Effect of liquid nitrile-butadiene rubber on mechanical properties of unidirectional boron fiber/epoxy resin composites

WEN Siwei, XIAO Jiayu*, ZENG Jingcheng, JIANG Dazhi, ZHANG Changtian
(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Epoxy resin was modified with liquid nitrile-butadiene rubber (LNBR), and unidirectional boron fiber/epoxy resin (B_f/epoxy) composites were fabricated with compression molding. Mechanical properties of the composites without and with 10 % LNBR were tested. Failure modes of the unidirectional B_f/epoxy composites without and with 10 % LNBR under tensile loads were studied by observing their macro- and micro-fracture surfaces. The results show that 10 % LNBR increases the tensile strength, bending strength, interlaminar shear strength and elongation to fracture of the unidirectional B_f/epoxy composite by 18.42 %, 13.39 %, 28.45 % and 43.40 %, respectively, while there is a decrease of the tensile modulus and bending modulus. The failure mode is of a mixed fracture mode between cohesion failure and debonding failure on the fracture surface of the unidirectional B_f/epoxy composite with 10 % LNBR.

Keywords: unidirectional composite; mechanical properties; failure mode; boron fiber; LNBR

硼纤维是一种复合纤维, 通常以钨丝或石英丝为芯材采用化学气相沉积法制取。最早开发研制硼纤维的是美国空军材料研究室(AFML), 其目的是研究轻质高强纤维材料, 用来制造高性能飞机。在研制过程中, 受到美国国防部的高度重视和支持, 随后又以Textron 公司(原名AVCO 公司)为中心, 面向商业规模生产并继续研发[1]。现在能生产硼纤维的国家还有中国、瑞士、英国、日本和俄罗斯等[2]。硼纤维/环氧复合材料具有高比强度和比模量[3], 与炭纤维/环氧复合材料相比, 具有较大的热膨胀系数以及不易与铝合金发生电化学腐蚀等特点, 因此国外已将其应用于损伤铝合金结构的修复[4-7]。国外已有商品化生产的硼纤维/环氧预浸带[8-10], 但国内对硼纤维/环氧复合材料的研究较少。

硼纤维的表面涂有碳化硼涂层, 与普通环氧树脂相容性较差, 界面剪切性能指标较低, 而且普通环氧树脂为脆性材料, 制备的硼纤维/环氧复合材

收稿日期: 2006-09-02; 收修改稿日期: 2006-12-18
基金项目: 武器装备预研基金(51489040105KG0101)
通讯作者: 肖加余, 博士, 教授, 主要从事聚合物基复合材料的研究与应用　E-mail: jiayuxiao@tom.com

料的力学性能较低。据报道, 采用液体丁腈橡胶(LNBR) 改性环氧树脂可以提高环氧树脂的韧性[11], 同时还可以改善其与硼纤维的相容性, 提高硼纤维与环氧树脂间的界面剪切性能。因此, 为提高硼纤维/ 环氧复合材料的力学性能, 本文中采用LNBR 改性环氧树脂、采用缠绕无纬布层压成型工艺制备硼纤维/ 环氧单向复合材料, 研究LNBR 改性环氧树脂对硼纤维/ 环氧单向复合材料力学性能的影响。

1 实验及原材料

1.1 实验原材料

硼纤维, 直径为142 μm, 拉伸强度3.2 GPa, 拉伸模量400 GPa, 俄罗斯生产; 环氧树脂(E-51), 环氧值0.48～0.54, 中国石化巴陵石油化工有限责任公司生产; 异佛尔酮二胺(IPDA), 分析纯, 美国Acros Organics 公司生产; 丙酮, 分析纯, 长沙市分路口塑料化工厂生产; 液体丁腈橡胶(LNBR), 丙烯腈质量含量28.0%～31.0%, 黏度(70 ℃)4500～7000 mPa·s, 日本ZEON 公司生产。

1.2 实验过程

硼纤维/ 环氧预浸带在哈尔滨复合材料设备开发有限公司生产的3PM800 缠绕机上制备, 将其裁剪成合适的尺寸按照设计的层数放入模具, 加热加压固化成型(工艺制度见图1), 制得硼纤维/ 环氧单向复合材料。

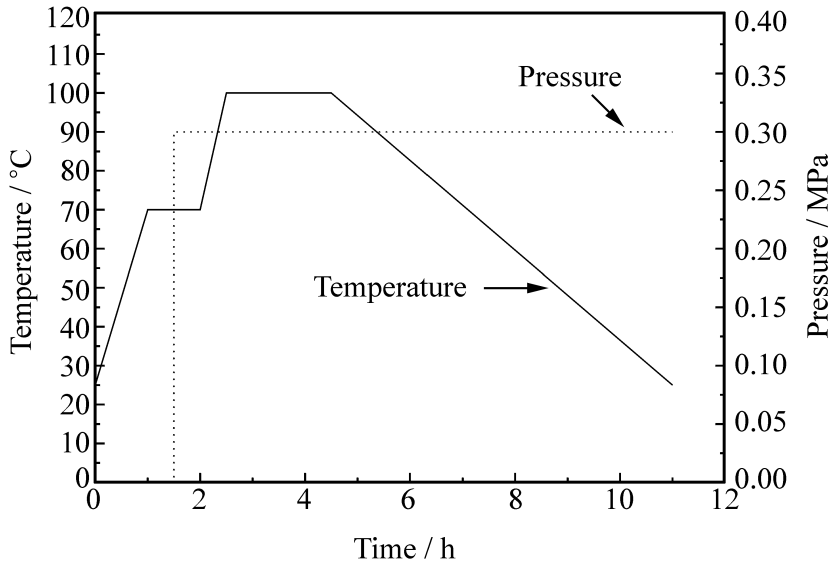


图1 硼纤维/ 环氧单向复合材料模压成型工艺制度

Fig.1 Compression molding process of the unidirectional B_f/epoxy composites

纤维体积含量采用GB/T 3366 - 1996 图像分析仪测试。

硼纤维/ 环氧单向复合材料的拉伸、弯曲和层间剪切性能测试分别按照GB/T 3354 - 1999、GB/T 3356 - 1999 和GB 3357 - 82 在长春材料试验机厂生产的WDW-100 万能试验机上进行。

硼纤维/ 环氧单向复合材料的断口在中国科学院物理研究所生产的KYKY-2800 扫描电镜上进行观察。

2 结果与讨论

2.1 硼纤维/ 环氧单向复合材料的力学性能

图2 给出了基体中不含LNBR 和含10% LNBR 的硼纤维单向复合材料具有代表性的拉伸应力- 应变曲线。从图中可以看出, 基体中不含LNBR 的硼纤维单向复合材料直至断裂前的应力- 应变曲线基本上是线性的, 断裂模式为典型的脆性破坏; 观察基体中含10% LNBR 的硼纤维单向复合材料的拉伸曲线, 可以看出, 当载荷达到一定值时, 出现明显的"屈服段", 而且断裂延伸率较大, 表现出一定的韧性破坏特征。

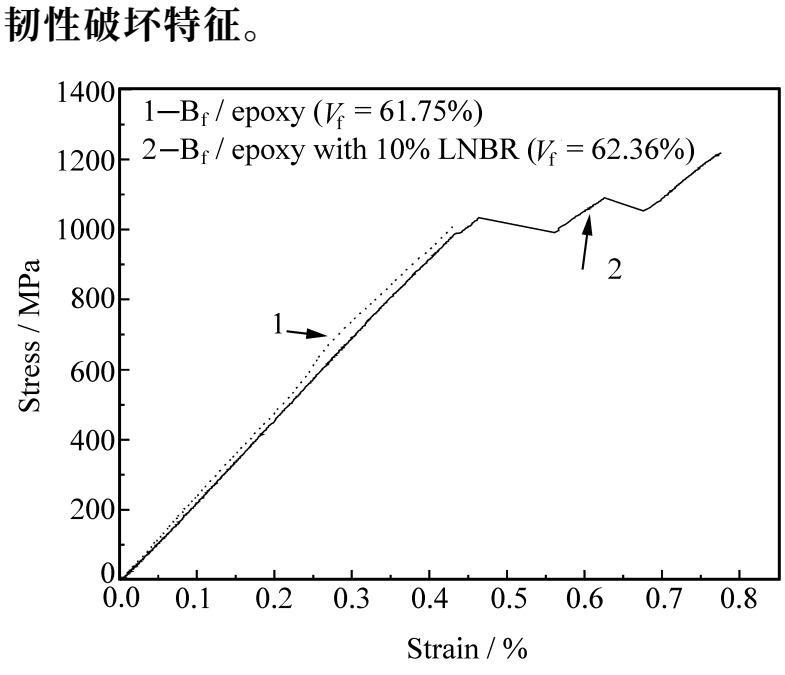


图2 基体中不含LNBR 和含10%LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料拉伸应力- 应变曲线

Fig.2 Stress-strain curves of the unidirectional B_f/epoxy composites without and with 10% LNBR under tension

表1 给出了基体中不含LNBR 和含10% LNBR的硼纤维/ 环氧单向复合材料的力学性能, 表中数据均为5 个有效试验数据的平均值。从表1 可看出, LNBR 的加入使硼纤维/ 环氧单向复合材料的拉伸强度、弯曲强度、层间剪切强度以及断裂延伸率分别提高了18.42%、13.39%、28.45% 和43.40%, 但同时降低了复合材料的拉伸模量和弯曲模量。出现这种变化主要是由于LNBR 的加入使环氧树脂的韧性提高, 模量下降(见表2)。表2 中的数据均为5 个有效试验数据的平均值。从表2

可以看出LNBR 改性环氧树脂的断裂延伸率提高了153 .46 %, 拉伸模量降低了29 .26 %。另外, 采用单纤维拔出试验测试了硼纤维/ 环氧复合材料的界面剪切强度, 基体中不含LNBR 的硼纤维/ 环氧复合材料的界面剪切强度为15 .06 MPa, 基体中含10 % LNBR 的硼纤维/ 环氧复合材料的界面剪切强度为29 .78 MPa, 这是由于LNBR 中的—CN 基团提高了树脂基体与硼纤维的界面黏结强度[12]。根据复合材料界面控制理论[13], 复合材料的界面剪切强度较小时, 树脂基体传递载荷的能力较差; 适当提高复合材料的界面剪切强度, 可以使基体传递载荷的能力提高, 同时有一定的纤维拔出与界面脱黏可以吸收断裂能, 因此提高了复合材料的强度和断裂延伸率。

表1　基体中不含LNBR 和含10 %LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料力学性能

Table 1　Mechanical properties of the unidirectional B_f/epoxy composites without and with 10 % LNBR

Materials	B_f/epoxy	B_f/epoxy with 10 % LNBR
Tensile strength/ MPa	1029	1218
Tensile modulus/ GPa	195	184
Bending strength/ MPa	1389	1576
Bending modulus/ GPa	191	186
Interlaminar shear strength/ MPa	59	76
Elongation to fracture/ %	0 .53	0 .76
Fiber volume fraction/ %	61 .75	62 .36

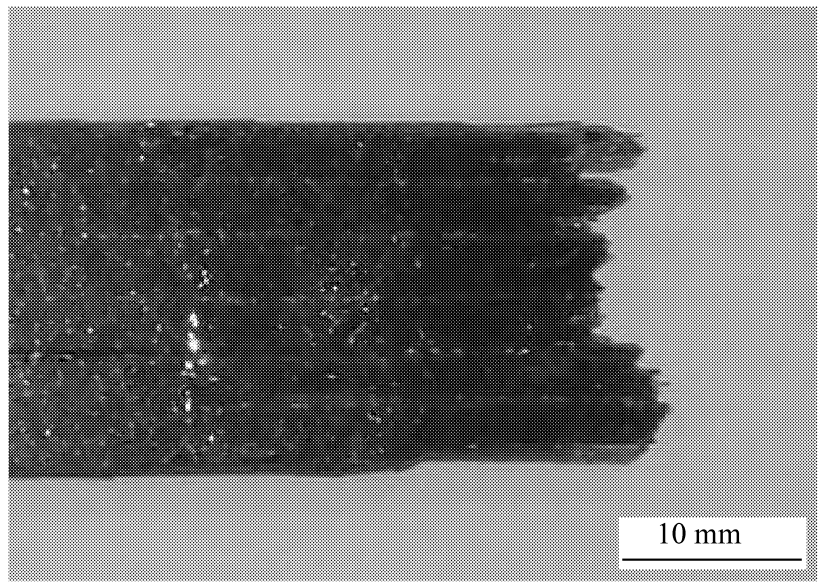
表2　不含LNBR 与含10 % LNBR 的环氧树脂浇铸体拉伸性能

Table 2　Tensile properties of epoxy resin without and with 10 % LNBR casts

Materials	Epoxy resin	Epoxy resin with 10 % LNBR
Tensile strength/ MPa	71	56
Tensile modulus/ GPa	3 .11	2 .20
Elongation to fracture/ %	2 .17	5 .50

2.2　硼纤维/ 环氧单向复合材料的纵向拉伸破坏模式

图3 给出了硼纤维/ 环氧单向复合材料宏观拉伸断口形貌, 其中图3(a) 中复合材料基体中不含LNBR, 图3(b) 中复合材料基体中含10 % LNBR。从图3(a) 可以看出, 复合材料的断口较平直, 断裂路径短, 有少量硼纤维从基体中拔出, 为脆性断口。图3(b) 中复合材料的断口有大量硼纤维从基体中拔出, 纤维从基体中拔出吸收大量断裂能, 提高了硼纤维/ 环氧单向复合材料的断裂韧性; 断裂路径呈锯齿状, 较为曲折。这种断裂为损伤累积型断裂, 纤维承载能力发挥较为充分, 有利于获得较高的强度。



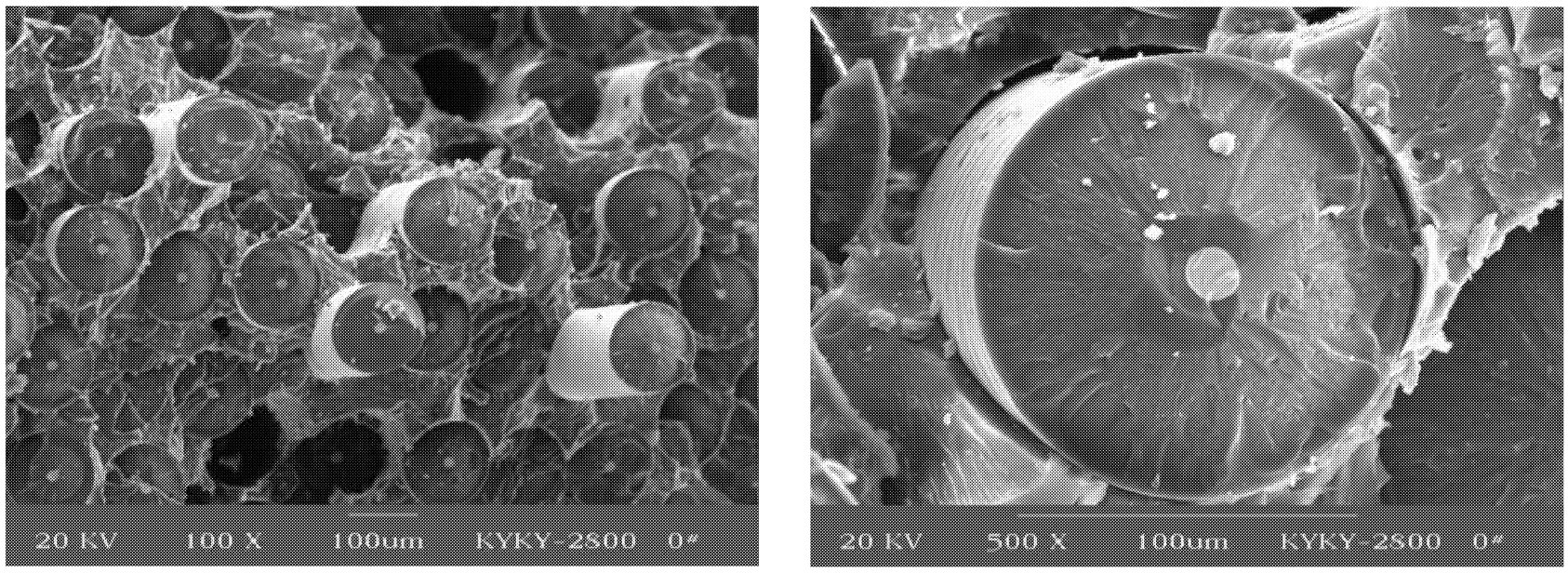
(a)　B_f / epoxy (V_f = 61.75%)

(b)　B_f / epoxy with 10% LNBR (V_f = 62.36%)

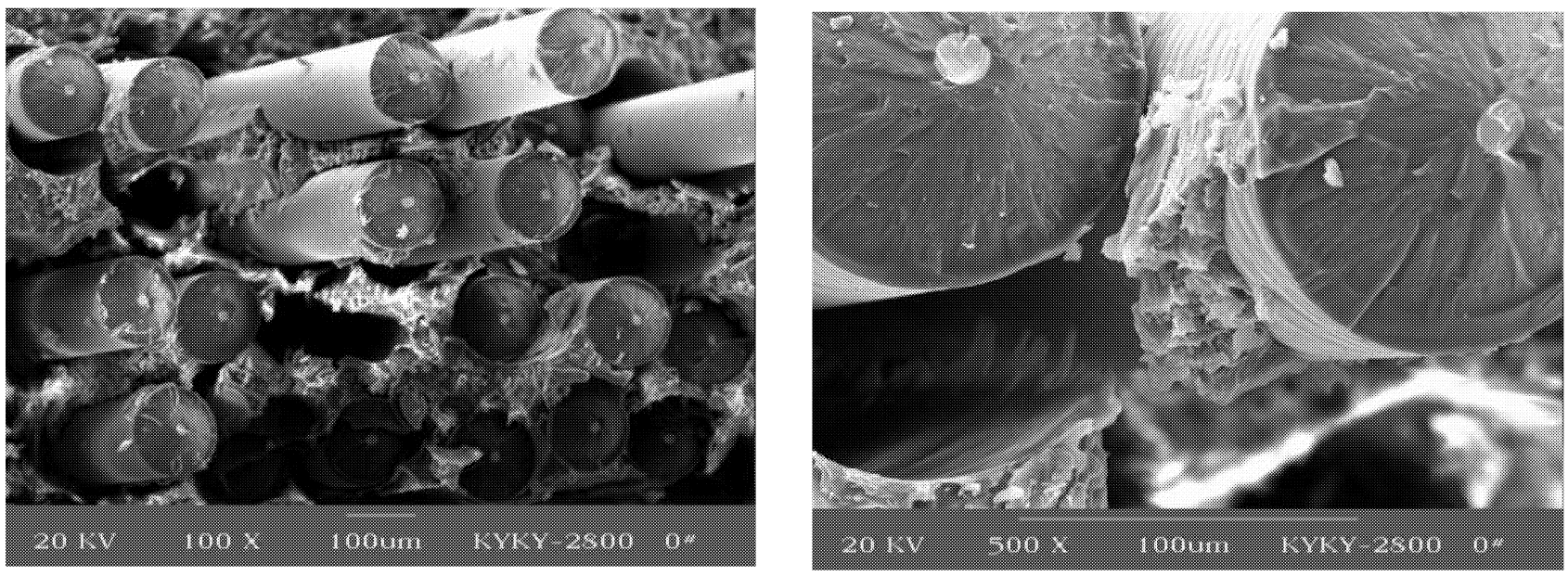
图3　基体中不含LNBR 和含10 %LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料宏观拉伸断口形貌

Fig .3　Fracture modes of the unidirectional B_f/epoxy composites without and with 10 % LNBR

图4 给出了硼纤维/ 环氧单向复合材料纵向拉伸断口的SEM 形貌, 其中图4(a) 中复合材料基体中不含LNBR, 图4(b) 中复合材料基体中含10 % LNBR。从图4 中可以看出, 硼纤维断口较平齐, 有放射状花纹, 为典型的脆性断裂。图4(a) 左图中可见少量的硼纤维拔出和拔出后形成的孔洞, 纤维拔出部分较短, 同时存在硼纤维与树脂基体齐断现象; 图4(a) 右图中可见硼纤维与环氧树脂间的界面裂纹, 拔出的硼纤维表面上残留少量树脂碎片。图4(b) 左图中可见大量的硼纤维拔出和纤维拔出后



(a) B_f / epoxy (V_f = 61.75%)



(b) B_f / epoxy with 10% LNBR (V_f = 62.36%)

图4 基体中不含LNBR 和含10%LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料拉伸断口的SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of the unidirectional B_f/ epoxy composites without and with 10% LNBR

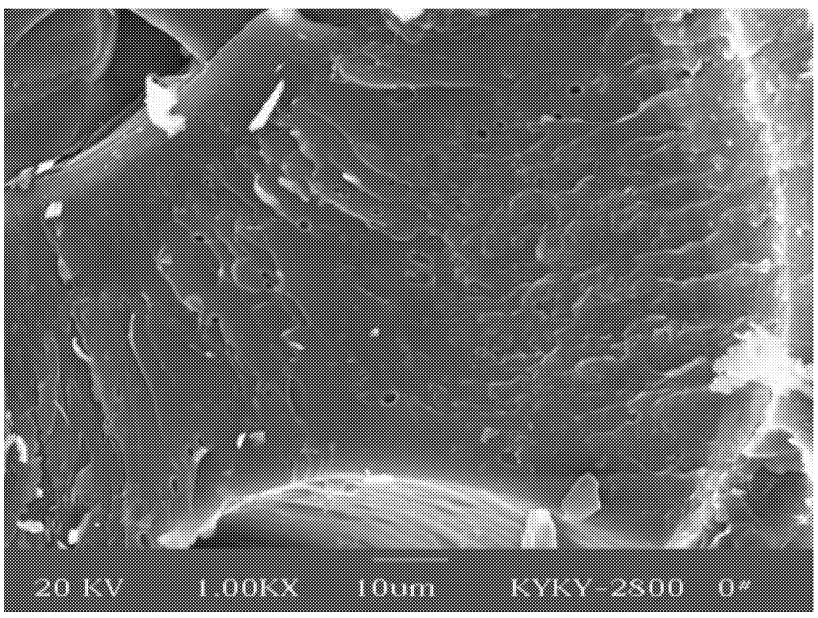
形成的孔洞, 纤维拔出部分较长, 少量硼纤维与环氧树脂齐断; 图4(b) 右图中可见到拔出的硼纤维表面残留大块树脂碎片。

图5 为硼纤维/ 环氧复合材料树脂基体的SEM 形貌, 图5(a) 中的环氧树脂断口呈现放射状花纹, 为典型的脆性断裂; 图5(b) 中断口存在LNBR 颗粒和孔洞。根据孔洞剪切屈服理论[14], 裂纹前端的三向应力场与颗粒相固化残余应力的叠加作用使得颗粒内部和颗粒/ 环氧界面破裂而产生孔洞, 如图5(c) 所示。这些孔洞一方面产生膨胀, 另一方面又由于颗粒赤道上的应力集中而诱发相邻颗粒间基体的局部剪切屈服。此外, 这种屈服过程还会导致裂纹尖端的钝化, 从而进一步减小应力集中并阻止裂纹扩展, 达到增韧的效果。当以LNBR 改性环氧树脂为硼纤维复合材料的基体时, 当拉伸载荷达到一定值时, 树脂基体产生屈服, 部分硼纤维断裂, 载荷在硼纤维间重新分配, 在复合材料的拉伸应力-应变曲线中表现为屈服拐点。加入的LNBR 作为二相粒子使材料在剪切变形时产生许多小裂纹, 吸收能量, 裂纹引起应力场相互干扰, 它们和纤维一起对这些小裂纹起阻断作用, 阻止其扩展汇聚成层间裂纹(如图4(b) 右图所示) , 从而提高了复合材料的强度。

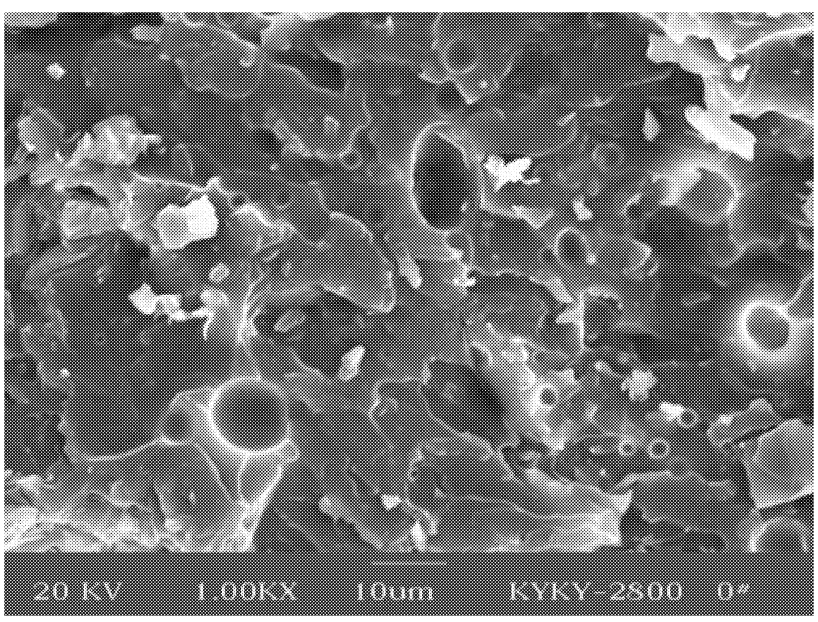
因此, 在外载荷作用下, 硼纤维/ 环氧单向复合材料内部的破坏过程主要包含三种不同的损伤模式: 纤维断裂、基体开裂和纤维与基体间界面脱黏。基体中含10% LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料纵向拉伸破坏模式为界面层的内聚破坏和脱黏破坏共存的混合破坏; 基体中不含LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料纵向拉伸破坏模式则以界面脱黏破坏为主。

3 结 论

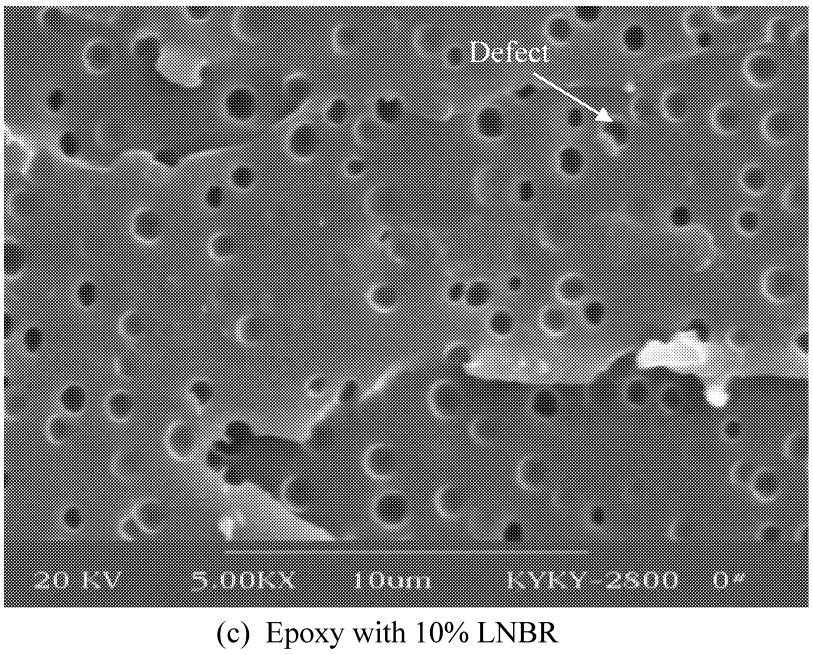
(1) 加入10% LNBR 使硼纤维/ 环氧单向复合



(a) Epoxy



(b) Epoxy with 10% LNBR



(c) Epoxy with 10% LNBR

图5　不含 LNBR 与含 10 % LNBR 的环氧树脂的 SEM 形貌

Fig .5　SEM morphologies of epoxy without and with 10 % LNBR

材料的拉伸试验出现较为明显的“屈服现象”，同时使复合材料的拉伸强度提高了18 .42 %，但其拉伸模量却下降了9 .45 %。

(2) 基体中含10 % LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料的断口有大量硼纤维拔出，断裂路径较曲折；基体中不含 LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料的断口较平齐，纤维拔出较少。

(3) 基体中含10 % LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料纵向拉伸破坏模式为界面层的内聚破坏和脱黏破坏共存的混合破坏；基体中不含 LNBR 的硼纤维/ 环氧单向复合材料纵向拉伸破坏模式则以界面脱黏破坏为主。

参考文献:

[1] 赵稼祥. 硼纤维及其复合材料[J]. 纤维复合材料, 2000, 4(3): 3-5.
Zhao Jiaxiang. Boron fiber and its composites [J]. Fiber Composites, 2000, 4(3): 3-5.

[2] 毕鸿章. 硼纤维及其应用[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(1): 32-34.
Bi Hongzhang. Boron fiber and its application [J]. Hi-Tech Fiber and Application. 2003, 28(1): 32-34.

[3] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 102.

[4] Jones R, Molent L. Application of constitutive modelling and advanced repair technology to F111C aircraft [J]. Composite Structures, 2004, 66(1): 145-157.

[5] Avdelidis N P, Ibarra-Castanedo C, Maldague X, et al. A thermographic comparison study for the assessment of composite patches [J]. Infrared Physics & Technology, 2004, 45(4): 291-299.

[6] Wang C H, Rose L R F, Callinan R, et al. Thermal stresses in a plate with a circular reinforcement [J]. International Journal of Solids and Structures, 2000, 37(33): 4577-4599.

[7] Chung Ki-Hyun, Yang Won-Ho. A study on the fatigue crack growth behavior of thick aluminum panels repaired with a composite patch [J]. Composite Structures, 2003, 60(1): 1-7.

[8] Wakha K, Samuel P, Darryll J P. Damage detection in composite patches using a stiffness/energy sensor, AIAA-2004-1986 [R]. Palm Springs, CA: AIAA, 2004.

[9] Denny J J. Characterization of disbond effects on fatigue crack growth behavior in aluminum plate with bonded composite patch [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1997, 57(5): 507-525.

[10] artholomeusz R A, Baker A A, Chester R J, et al. Bonded joints with through-thickness adhesive stresses-reinforcing the F/A-18 Y470.5 bulkhead [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(2): 173-180.

[11] athew D, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Bisphenol a dicyanate-novolac epoxy blend: Cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites [J]. Journal of Application Polymer Science, 1999, 74(11): 1675-1685.

[12] aazolz A, Salteresu H, Gerard J F. Toughening of epoxy networks using pre-formed core-shell particles of reactive rubber [J]. Polymer Bulletin, 1994, 33(1): 67-74.

[13] 郑安呐, 吴叙勤, 李世缙. 碳纤维表面处理及其复合材料界面优化的研究[J]. 华东理工大学学报, 1994, 20(4): 485-491.
Zheng Anna, Wu Xuqin, Li Shijin. Studies on the surface treatment of the carbon fiber and optimization of its composite interface [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1994, 20(4): 485-491.

[14] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 311-312.