

碳复合材料中树脂含量测定方法

哈尔滨玻璃钢研究所 王荣秋

一、提要

碳复合材料中树脂含量的测定,对了解该材料的性能有着重要意义;同时树脂含量也是控制制品质量不可缺少的因素之一。

碳复合材料中树脂含量测定方法有很多,如化学腐蚀法、热解重量分析法、空气灼烧法、计算法以及X射线法等。

本文主要阐述碳复合材料中树脂含量测定的各种方法并加以比较,推荐其中较好的方法。

二、试验方法简介

1. 化学腐蚀法

(1) 氯化锌消化法

氯化锌溶液加热到210~220℃,在搅拌下消化碳复合材料样品(以下简称样品)需四小时完成,不加搅拌则需三十小时。消化后的样品逐次进行稀释、抽滤、冲洗、干燥和称重。样品的重量损失即表示为树脂含量。

(2) 加热浓硫酸消化法

样品尺寸为1.27×1.27×0.25厘米,重量约为0.75克。在空气中称量,精确到0.0001克。

将样品放入装有100毫升97%硫酸的250毫升烧杯中(也可放入三口烧瓶中,在各口上分别装上温度计、滴液漏斗、吸滤泵),放在电热板上加热,并以温度计指示出连续搅拌下的混合物温度。当加热至220℃时,沿着杯内壁滴加30%过氧化氢溶液,使混合物澄清。也有资料介绍将硫酸加热到冒烟为止再滴加30%过氧化氢溶液。消化后的混合物冷却到室温,再进行稀释、抽滤、冲洗、干燥和称重。目前抽滤所采用的过滤器各不相同,但实验结果证明过滤器对树脂含量测试影响是严重的,所以选择适宜的过滤器是很重要的。

计算公式

$$\text{纤维含量(重量)} = (W/w) \times 100\%$$

$$\text{纤维含量(体积)} = [(W/F)/(w/C)]$$

×100%

式中 W——样品中的纤维重量;

w——样品初始重量;

F——纤维密度;

C——样品密度。

(3) 硝酸消化法

70%浓硝酸100毫升装入配有冷凝器的300毫升烧瓶内,在水浴上加热至75℃(或94℃)消化5小时(有的资料介绍是8小时)。消化后的样品经稀释、抽滤、冲洗、干燥后称重。此法准确性较高,但试验中有大量NO₂烟雾放出,污染环境,影响人体健康。

2. 热解重量分析法

(1) 将包在铝箔中已称重的样品,浸在400℃的铅液中5分钟,取出后再放入酸中消化。这样可缩短消化时间。

(2) 氮气环境中热解

将样品放入4×6×12英寸的不锈钢容器中,在茂福炉内加热到450~593℃,氮气以4~6英尺³/小时速度通入不锈钢容器内,热解后的样品放入浓硫酸中,室温下消化,滴加过氧化氢,并加热混合物到160℃完成消化

(3) 氩气环境中热解

将1.5克复合材料样品放入已恒重的坩埚内,在Burrell炉内1000±20℃下的氩气环境中,热解30分钟后冷却、称重,得到样品重量损失。并用树脂浇注体重复上述过程,以便与复合材料中的树脂做比较,进行校正。对每种树脂系统,这个步骤仅需做一次。用重量方法测定的树脂含量为:

$$\text{树脂含量(重量)} = \frac{W_c}{W_r} \times 100\%$$

式中 W_c——复合材料样品的重量损失率

$$= \frac{\text{样品热解前重} - \text{热解后重}}{\text{样品热解前重}} \times 100\%$$

W_r ——树脂样品的重量损失率

$$= \frac{\text{样品热解前重} - \text{热解后重}}{\text{样品热解前重}} \times 100\%$$

此法精确度为1%。

3. 空气灼烧法

将10克样品放在415℃茂福炉中灼烧8小时，然后测重量损失。要严格控制此温度，因为碳在422℃时要迅速氧化。在415℃延长灼烧时间也是不适当的，因为超过10小时碳能发生极限氧化。试验表明在415℃下灼烧24小时，碳纤维损失量为2%，灼烧8小时碳纤维损失量为0.5%。此方法的优点是设备简单、成本低、准确性高。但它有一定的局限性，只适用于HM型碳纤维（高弹型纤维），而对A型及HT型碳纤维（高强型）不适用。因为这类纤维氧化所产生的重量损失太大。有人认为HT型纤维灼烧采用390℃合适。而我们对国产的高强型碳纤维进行400℃和350℃灼烧试验，结果这两种温度下纤维损失量都很大（83%左右），因此这种纤维复合材料目前还不能采用此法测定树脂含量。

灼烧法计算公式：

纤维所占重量份数

$$= \frac{W_2 \cdot W_3 \cdot W_5 - W_1 \cdot W_3 \cdot W_6}{W_1 \cdot W_4 \cdot W_5 - W_1 \cdot W_3 \cdot W_6}$$

式中 W_1 ——样品重量；

W_2 ——样品灼烧后的残渣重量；

W_3 ——纤维样品重量；

W_4 ——纤维经灼烧后的残渣重量；

W_5 ——树脂浇注体样品重量；

W_6 ——树脂经灼烧后的残渣重量，如果树脂被烧尽，则 $W_6 = 0$ ，故

$$\text{纤维所占重量份数} = \frac{W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_4}$$

4. 计算法求纤维含量

(1) 直接称量法

如果在做样品时，事先称量好所用纤维的重量 W_f ，然后再称量制成样品的重量 W_c ，于

是即可计算出纤维的重量含量。

$$\text{纤维重量含量} = \frac{W_f}{W_c} 100\%$$

(2) 丝束计数法

如所用的丝束数为 N ，丝束单位长度的重量为 W_L 、纤维密度为 ρ_f 、样品宽度为 b 、厚度为 t ，则纤维体积含量计算公式为：

$$\text{纤维体积含量} = \frac{N \cdot W_L}{\rho_f \cdot t \cdot b} \times 100\%$$

(3) 比重计算法

已知纤维密度 ρ_f 、树脂密度 ρ_r ，并测得样品密度 ρ_c 时，可利用公式计算出样品的纤维体积含量和树脂含量（不考虑孔隙存在）。

$$\text{纤维体积含量} = \frac{\rho_c - \rho_r}{\rho_f - \rho_r} 100\%$$

$$\text{树脂重量含量} = \frac{\rho_r (\rho_f - \rho_c)}{\rho_c (\rho_f - \rho_r)} 100\%$$

(树脂重量含量 X_n 由公式

$$\rho_c = \frac{\rho_r \rho_f}{\rho_r (1 - X_n) + X_n \rho_f} \text{ 导出})$$

(4) 显微镜测量法

用放大200倍和1000倍显微镜拍照。在放大1000倍的照片中任意选取15根纤维，测量其直径并取平均值做纤维平均直径。然后把放大200倍的显微照片划分为若干厘米²，计算每厘米²内的纤维根数，便可得出给定面积内的纤维根数。已知纤维平均直径，即可算出纤维的总截面积，之后再算出纤维体积含量。

纤维体积含量

$$= \frac{\text{给定面积中纤维的总截面积}}{\text{给定面积}} \times 100\%$$

计算法求纤维体积含量或树脂含量，方法简单，但计算中忽略了孔隙存在，所以有一定误差。

5. X射线法

国外有的资料介绍可用X射线测定石墨环氧复合材料中之纤维含量，但目前应用还不够

广泛。

三、结论

1. 化学腐蚀法中以热浓硫酸-过氧化氢消化法应用较广泛,是一种较准确的方法。我们的工作实践也证明了这一点。但热浓硫酸-过氧化氢溶液对衣物、皮肤有腐蚀性,需十分小心。

2. 热解法采用热解后的样品放入酸中消化,能大大缩短消化时间,精确度也较高。但它需要一定设备。

3. 空气灼烧法虽然简单、成本低,但局限

性太大。目前我们尚不能采用。不过可在适当的炉中通过惰性气体,如氩气,将样品在其中分解,样品重量损失即为树脂含量。此法比化学腐蚀法简单,但需较复杂设备。

4. 计算法简单、快速。但它忽略孔隙存在,误差大些。

5. 非破坏性检验法(如X射线法等)应用尚不够广泛。

以上介绍的几种方法各有其优、缺点,可根据实际条件和要求进行选用。我们推荐第一种方法。

(上接第13页)

一级除尘器——单筒旋风除尘器,是一有锥形底部的垂直圆筒。在圆筒的上方接有进气管,按切线方向联接。筒的顶部有盖,排气管一端伸入圆筒形壳内,另一端穿过顶盖,由圆筒上部排气,圆锥形底部有一段排尘管,插入集尘水槽中,在高压离心通风机负压的作用下,含尘气体以12~20米/秒的速度由进气管进入除尘器,首先通过两圈螺旋槽,将高速含尘气流引导为旋转气流,在离心力的作用下,具有一定质量和速度的粗粉尘颗粒(包括条状、块状切屑)撞击四壁后失去速度,沿着四壁下落到集尘管内,最后落入集尘水槽中。通过这一段除尘器可将95%以上的条、块切屑及50~80%的粗颗粒粉尘除去。

二级除尘器——水膜除尘器,它也是一个圆筒形设备,其下端呈圆锥形,圆锥形底部也有一段排尘管,插入集尘水槽中。经过旋风除尘器处理过的含尘气体中仍含有20~50%细粉尘颗粒和极少量的条、块状切屑,再经过二级除尘。水膜除尘器的进气口,呈切线方向安装在圆筒的下部,含尘气流在高压离心通风机产生的负压的作用下,以12~20米/秒的速度由旋风除尘器的排气管通过水膜除尘器的进气口进入。由于进气口与管壁相切,因此,进入除尘器的气体立即变成旋转运动。水从圆筒上部的环状水管经4~6个喷口切向喷入内壁,形

成水膜。由进气口进入除尘器的含尘气体,在进行旋转运动的同时,沿着螺旋线上升,经除尘器上部排气口排出。当含尘气流旋转上升时,在离心力的作用下,粉尘颗粒甩向器壁,碰到水膜上被水沾湿,沿着四壁流向锥形底部,经排尘管排到集尘水槽内。经过水膜除尘器净化后,气流中仅含5%左右的微细粉尘了。

整个通风除尘系统的动力——高压离心通风机及其相应的电机安装在二级除尘器的后面。

经过两级除尘净化的气流,进入高压离心通风机,其排气口接到沉降池通过沉降池进行第三级除尘。在这里,气流速度降低到1米/秒左右,气流中剩余的较大粉尘颗粒靠自重沉降在沉降池水池里,含微量粉尘的气体,经过高于建筑物的烟囱排入大气中。

集尘槽中的废渣和沉降池中的废渣都需要定期清理。集尘槽的上部设有溢流口,溢流水由水道流入沉降池,再次沉降。

整套系统集中安装在一间房里以便管理,地面有明沟,直通沉降池,便于清理粉尘时冲洗。

这一套通风除尘系统投入使用以来,其除尘效果是较为理想的。这样一套设备一般可解决4~5台机床的除尘问题,收尘效果较好。经测定整个车间粉尘含量下降到0.68~0.88毫克/米³,远比国家标准2毫克/米³低。