

测定Kevlar—49环氧复合材料 纤维含量方法的研究

仇玉书 李中华

摘要 本文介绍了测定Kevlar-49环氧复合材料纤维含量的一种改进的方法。通过试验研究,作者在美国New Mexico Sandia实验室所报导的方法基础上进行了改进。改进的方法在快速、经济、低毒和准确性等方面均较Sandia原方法优越。

一、引言

Kevlar-49纤维增强环氧树脂复合材料是一种具有许多优异性能的高聚物基复合材料,例如:高强度、低密度、好的化学稳定性和低成本等。因此在民用工业国防工业和尖端产品方面国外已经应用^[1],我国也开始了这种复合材料的研制和应用^[2],由于纤维含量是决定复合材料全部性能的重要参数,因此,准确测定纤维的含量便是复合材料的研究、工艺质量控制和评定的重要环节。本文介绍的测定方法是在美国Sandia实验室方法的基础上改进的一种简捷经济的新方法。

二、测定Kevlar-49环氧复合材料中纤维含量的现有方法

测定这种复合材料纤维含量现有许多方法,作者将其划为两类:物理方法和化学方法。

物理方法有直接称重法(也称为重量差法)^[3]、密度法^[4]、丝束计数法^{[4][9]}、显微观察算法^{[5][9]}等,它们均因测定过程中或有纤维损失、或测试步骤太多、繁琐费时、测试周期长等原因使结果误差偏大。此外,还有元素分析法^[6],需专用设备,因此应用也受到了限制。

化学方法^{[7][8]}是用化学试剂除去复合材料中的树脂基体,保留纤维,称取重量再计算出纤维含量。关键是除去基体相时纤维应不受损失。据作者了解国内有的单位用氢氧化钠(钾)^[9]或硝酸直接对Kevlar49环氧复合材料进行消化反应,国外也有用此法的^[9],结果部分纤维也被溶掉,使测试数值不准确,而且所用溶剂具有强腐蚀性,对

环境污染较严重。美国New Mexico Sandia 实验室研究的方法^[3]可以溶化已固化的环氧树脂又不破坏Kevlar-49纤维，是一种可考虑采用的方法。但是，Sandia方法步骤多、时间长、测量误差稍大。本文针对这些问题进行了改进。

三、Sandia方法

Sandia实验室测量Kevlar-49环氧复合材料纤维含量所采用的方法如下：

1. 测定步骤

取在383K下干燥1小时重量接近1克的试样，准确称重，然后，浸入50毫升加热的二甲亚砜(DMSO)中；在有盖的烧杯中，在 393 ± 10 K下保持到复合材料出现分层为止，此过程一般需3—7小时。如果将复合材料用手工分层成片状，则可缩短试样处理时间。随后，将此热溶液倒入预先称重的玻璃砂漏斗过滤，并将滤出物移入烧杯，又把50毫升预先加热至393K的DMSO加到烧杯中，在该温度下保持2至5小时，环氧树脂近乎完全降解；同样滤净溶液后，换浸入50毫升预加热的($393-403^{\circ}\text{C}$)DMSO/ HNO_3 溶液(1份 HNO_3 、加在9份DMSO中)，并在393K下保持半小时；之后，用玻璃砂漏斗滤掉溶液，将试样中分离出的纤维，先用30毫升冷的DMSO/ HNO_3 液洗涤，再每次用40毫升蒸馏水洗涤三次。将已洗净的纤维(中性)在 373°K 下干燥1小时。冷却后称重，与试样原重相比，得到复合材料的纤维(重量)含量。

以上是文献[3]上的介绍，本文作者对Sandia方法进行了理论分析和实验验证。

2. 对Sandia方法的理论分析^{[10][11][12]}

Sandia方法的理论依据是高聚物的溶解理论。高聚物在溶剂中溶解的难易取决于高聚物的溶度参数 δ_p 和溶剂的溶度参数 δ_L 。当它们的数值相近($|\delta_p - \delta_L| \leq 2$)时，高聚物才能被该溶剂所溶解。环氧树脂、DMSO和Kevlar-49的溶度参数分别为10.9、12.92和5.68*。因此，环氧树脂在DMSO中可溶($|\delta_{PE} - \delta_L| = 2.03 \approx 2$)，而Kevlar-49在DMSO中不溶($|\delta_{PK} - \delta_L| = 7.24 > 2$)。

3. 对Sandia方法的实验验证

作者按照Sandia方法规定的步骤，用自制试样进行测定，所用试样的纤维含量已知，它是通过直接称重法细心预设的。根据测定结果的误差来判断此种方法的可行性与存在的问题。结果，实测值与预设值的误差为 $\bar{x} = 4.1\%$ 。

通过实际测定与结果分析，对Sandia方法有下列看法：

- 1) 测定Kevlar-49环氧复合材料中纤维含量时，误差**在工程上允许的范围以内，因而是可取的。但是，误差嫌稍大；
- 2) 依靠目测观察溶液的颜色变化来判断树脂的溶解度，并据以确定加热时间，操作中难于准确控制，而且测定过程的时间波动范围太大，相差达7小时；
- 3) 步骤多而繁、费时费工(测一个数据往往需10小时以上)，而且DMSO的消耗量大。

* Kevlar-49的数值是作者计算的。

** 正误差产生的原因：粘在纤维上的树脂溶解不完全，在纤维上还残留有少量树脂，设其重量为 W_{PE} 。纤维在溶剂中减重为 W_{PK} ，当 $W_{PE} > W_{PK}$ 时，就会出现纤维含量增加的正误差。为了消除此种假象，可以通过搅动、升高温度或延长反应时间使树脂溶净。

四 改进研究

1. 环氧树脂溶解试验

用618环氧树脂作成浇铸件,取0.5克。参照Sandia方法进行溶解过程和溶解速度观察。在393K的DMSO溶剂中经2小时,溶剂颜色略有加深;6小时后树脂体积明显增大。倒掉溶液后换上DMSO/HNO₃溶剂,经过1.5小时残留的树脂全部溶解,所得溶液可以通过玻璃砂漏斗滤净而无块状残留物,说明用Sandia方法完全可以除净复合材料中的环氧树脂基体。

但是,当我们直接改用DMSO/HNO₃(1份HNO₃ 9份DMSO)溶剂,并将温度提高至413K时,经过不到1小时,树脂即可完全溶解而不必中途更换溶剂,也即是说,树脂的溶胀和溶解可以一次(步)完成。

2. 溶剂对Kevlar-49纤维的浸蚀(纤维失重)试验

取约0.1克纤维放在以下的溶剂中加热一定时间,纤维的失重率示于表1和表2中。

表1 Kevlar-49纤维在DMSO溶剂中的失重

试样 编号	温度 (K)	作用时间 (小时)	纤维原重 (mg)	纤维失重 (%)
1	393	10	104.0	0.77
2	393	10	103.0	0.77
3	393	4	84.4	0.40
4	393	4	97.6	0.40
5	393	2	101.8	0.25
6	393	2	92.7	0.22

表2 Kevlar-49纤维在DMSO/HNO₃(9/1)溶剂中的失重

试样 编号	温度 (K)	作用时间 (小时)	纤维原重 mg	纤维失重 (%)
1	393	1	83.6	0.78
2	408	1	103.8	1.12
3	423	1	109.5	6.50

上述试验结果表明,按Sandia方法,纤维在测定过程中的总失重率(393K)近似为(0.77+0.78)%,小于3%,对复合材料纤维含量测定结果的影响小于纤维含量乘以3%,说明Sandia方法所选用的溶剂是恰当的。

但是,由表2也可以看出,如果适当提高溶剂温度,虽然纤维失重率增大,在温度为408K左右,纤维失重率仍在工程应用中可接受的误差范围内。而且对复合材料来说,纤维的外边包有树脂,溶剂要先与树脂反应后才能触及到纤维,因此在复合材料中

表 3 改进实验的过程及结果

序号	试样重量	步骤	温度 (K)	时间 (小时)	标准试样纤维含量%			测试纤维含量%			X %			洗液	存在的问题	下一步改进的方向	
					1	2	8	1	2	8	1	2	8				
1	1g	分层 溶胀 溶解	393 393 393	2.5 3.5 1	40.2	41.3	42.5	38.8	43.6	40.0	+3.5	-5.6	+5.9	+1.3	30ml冷DMSO/ HNO ₃ 液, 再蒸馏水 洗至中性。	时间过长	提高温度, 适当减小 试样
2	0.8g	分层 溶胀 溶解	403 403 393	2.0 3.0 1.0	47.2	45.0	45.0	55.6	56.1	52.4	-17.8	-24.7	-16.4	-1.96	同上	时间仍长, 误差大	分层与溶胀二步合并 并适当提高温度, 进 一步减小试样
3	0.4g	溶胀 溶解	433 393	1.5 0.5	38.3	43.1	40.0	44.5	48.8	45.1	-16.2	-13.2	-12.8	-14.1	80℃, 30mlDMSO/ HNO ₃ 液, 再蒸馏水 洗。	误差大	继续减小试样
4	0.2g	溶胀 溶解	433 393	0.75 0.5	40.7	48.8	44.2	50.0	56.0	50.3	-22.9	-14.8	-13.8	-17.2	同上	误差加大, 部分树脂未溶	延长溶胀时间, 提高 溶解温度
5	0.2g	溶胀 溶解	433 413	2 0.5	42.7	44.2	44.2	44.4	46.7	47.8	-4.0	-5.7	-8.1	-5.9	同上	还有部分树脂未溶	提高溶解温度
6	0.2g	溶胀 溶解	433 423	2 0.5	46.7	46.9	46.9	33.8	34.2	32.5	+27.6	+27.1	+30.7	+28.5	同上	误差加大	降低溶解温度, 改变 洗涤条件
7	0.2g	溶胀 溶解	433 413	2 0.5	38.8	46.9	40.7	39.6	46.3	40.7	-2.1	+1.3	0	-0.3	30ml80℃DMSO/ HNO ₃ 液, 冷HNO ₃ 50 ml × 3再蒸馏水洗至中 性	误差减小, 但时间 还嫌长, 步骤亦嫌 多	合并步骤, 直接用 DMSO/HNO ₃ 消化
8	0.2g	消化	413	0.8	44.3	44.3	44.3	45.9	46.2	45.6	-3.6	-4.3	-2.9	-3.6	同上	误差嫌稍大	适当延长消化时间
9	0.2g	消化	413	1	44.2	44.2	41.4	44.0	44.3	41.5	+0.5	-0.2	-0.2	+0.03	同上	结果满意, 定为选定的条件	

纤维的失重率是远远低于直接放置在溶液中的纯纤维的。

3. 改进的途径和方法

上述试验表明, DMSO/HNO₃ 溶剂对环氧树脂的溶解起着关键的作用。如果直接采用这种溶剂, 适当提高作用温度和减小试样的重量, 则不仅可以节省时间, 亦可减少DMSO的用量。

经过多组参数的对比试验(见表3), 从中选定经改进的方法如下:

取0.2克复合材料试样准确称重, 浸入50毫升DMSO/HNO₃(比例: 1份HNO₃、9份DMSO)中, 在413K下加热1小时, 此时纤维因树脂被溶解而呈分散状态; 再用玻璃砂漏斗—抽滤瓶—玻璃水泵抽滤溶液; 对分离出的纤维, 先用30毫升333~353K的DMSO/HNO₃(比例同前)洗涤, 再用HNO₃水溶液(3:4)每次30毫升洗涤三次, 最后用蒸馏水冲洗至呈中性; 在373K时烘干1小时, 移入干燥器中冷却至室温; 称取纤维重量, 计算复合材料的纤维含量。

4. 用改进方法的测试结果

我们用改进的方法进行了两组试样的测试, 其中一组试样的纤维含量是已知的, 用以检验纤维含量值的测量误差, 结果见表4; 另一组试样用同一工艺制成, 其纤维含量是待测的, 用以检验测量数据的分布, 结果见表5。

表4 用改进的方法测定Kevlar-49/环氧618标准试样的纤维含量

测试结果 试样编号	项 目	纤维含量(%)		误 差 (%)
		预 设 值	测 试 值	
1		44.2	44.0	0.5
2		44.2	44.3	-0.2
3		41.4	41.5	-0.2

表5 用改进的方法测试Kevlar49/环氧618试样纤维含量的分散性

测试结果 试样编号	项 目	纤维含量(%)		误 差 (%)
		测 试 值	平 均 值	
1		45.9		0
2		46.2	45.9	-0.7
3		45.6		0.7

此外, 我们还扩展应用了此方法, 对混杂纤维复合材料(Kevlar-49纤维—玻璃纤维/环氧618层压板)中的每种纤维含量进行了测量。首先用本法从复合材料中分离出纤维, 称取两种纤维的合重, 再用烧灼法除去Kevlar-49纤维, 对残留的玻璃纤维称重, 所

得测试结果与试样工艺过程中的预设值一致。

五、说 明

1. 改进的方法所使用的 DMSO、HNO₃ 等, 在加热中有腐蚀性气体逸出, 虽然对环境的污染低于氢氧化钠(钾)或硝酸直接消化法, 但对人体仍有一定危害, 故操作仍应在通风橱中进行。

2. 本文仅研究了 618 环氧树脂基体的 Kevlar-49 纤维复合材料。对其它型号的环氧树脂基体或其它树脂基体, 读者不难应用本文的思路自行摸索合适的测定温度与时间。

六、结 论

在 Sandia 方法的基础上改进的方法, 在实用、快速、经济、低毒和准确性方面均比原方法优越。二者的比较见表 6。

表 6 Sandia 方法与改进的方法对照

数据 方法 对照项目	Sandia	改进的方法
步骤数	9	3
消化树脂的时间(小时)	5~12	1
DMSO 用量(毫升)	100	45
测试值误差	<5%	<1%

致 谢

唐羽章副教授详细审阅了本文, 多次提出修改意见, 李坚同志参加了大量的实验工作, 作者谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 航天部一院 703 所, 芳香族聚酰胺纤维的微观形态和超分子结构分析, 1981 年 P₁.
- [2] 许潮华, "Nomex" 在雷达天线上的应用, 第三届全国复合材料学术会议论文集, P628 1984.11.
- [3] Ronald E, Allred Nancy H, Hall. Poly. Eng, And Sci, Oct, Vol 19, 1979No13.
- [4] ASTM test method D792-66, Specific Gravity and Density of Plastics by Displacement.
- [5] 王荣秋, <玻璃钢> 1981 年第一期 P14-19.
- [6] R. Z. Naar, R.A.Panora, Jr, C. D.Cook, and B. M. Halprin, Jr., Fiber Sci.Tech. 11, 237 (1978).
- [7] ASTM test method D3171-73, Fiber Content of Reinforced Resin Composites.
- [8] ASTM test method D2584-72, Ignition loss of Cured Reinforced Resins.
- [9] 王荣秋, <玻璃钢> 85 年第 1 期 P47.
- [10] D. W. Vao Krevelen 著, 许元译, 聚合物性质, 科学出版社, P104-105, 1981 年.
- [11] 片山将道著, 朱树新译, 高分子概论, 科学出版社, P328, 1983 年.
- [12] 钱人元, 高聚物结构与性能, 科学出版社, P386-393, 1981.

A Method for Testing Fiber Content of Kevlar-49/Epoxy Composites

Qiu Yushu Li Zhonghua

Abstract

An improved method for testing Kevlar-49 fiber content of Kevlar-49/epoxy composites is introduced in this paper. We evaluated and improved the testing method reported by Sandia laboratory, New Mexico through experiment. The improved testing method has advantages, such as rapid testing, low cost, low toxicity and precision, over Sandia laboratory's method.