

995063

高等学校试用教材

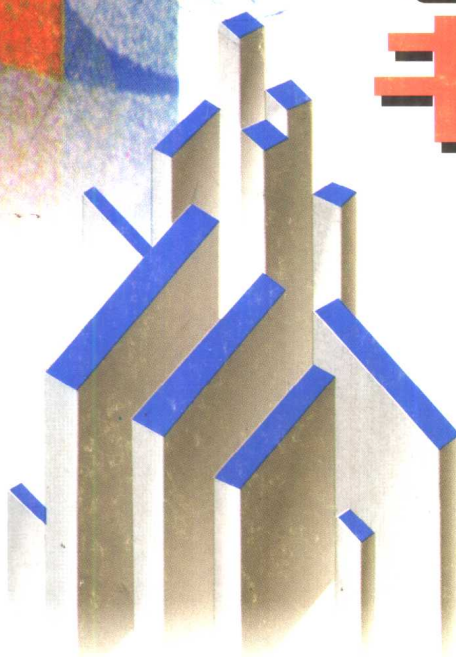
复合材料实验指导书



B330.2
766

1国恩 主编

武汉工业大学出版社



J195063

高等学校试用教材

复合材料实验指导书

欧阳国恩 主编

武汉工业大学出版社

· 武 汉 ·

图书在版编目(CIP)数据

复合材料实验指导书/欧阳国恩主编. —武汉:武汉工业大学出版社,1997.12
ISBN 7-5629-1313-7

I. 复… II. 欧… III. 复合材料-教材 IV. TB33

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞狮路122号 邮编430070)

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

各地新华书店经销

* *

开本:787×1092 1/16 印张:7.25 字数:178千字

1997年12月第1版 1997年12月第1次印刷

印数:1—2000册

定价:9.50元

(如有印装质量问题,请与承印厂联系调换)

前 言

本教材是根据国家建材局人事教育司关于加强学生实验训练的意见,经全国复合材料专业教学指导委员会和高等学校复合材料专业教学研讨会多次讨论,为《复合材料试验技术》配套的一本统编教材。

多年来,复合材料实验课的实验安排常使教师颇费心思。每个复合材料实验既独立又相互牵连着。例如,复合材料的物理常数——导热系数的测定试验,为了充分体现复合材料的特性,就不能由教师事先准备一块平板试样,而应由学生在工艺试验中自己做试样,避免将试验开成传热学试验。因此,我们经过十几年的实践后向各大学实验课教师建议,复合材料实验课以工艺方法为主线,将原材料检测、工艺试验、性能测定或产品检验串起来,分成若干个组。学生也分成若干组,每个组可以选择几组试验,轮换进行。为了满足部分学生想多学一些实用技术,增加选做实验是一条切实可行的途径。

由于各校复合材料专业实验室仪器设备和培养方向侧重点的差异,因而所编的 27 个大实验不可能在有限的实验学时数(大约 40 学时)内都做一遍,但还是按专业组讨论通过的编写提纲编写这本实验指导书,并简单将它们分成 9 组实验,学生可选做其中的 4~5 组。这是一个粗略的分组和学时数估计,不是硬性规定,仅供参考,各校教师一定要根据各校的特点合理安排实验内容,使学生经过实验课既掌握必要的技能,又使课堂所学知识得以复习和加深,不致于做一些重复性事情而拖延实验课时间。

一组:实验 1 中的织物性能、实验 2 中的不饱和聚酯树脂性能、实验 7 手糊成型工艺、实验 21 燃烧性能; 共 10 学时

二组:实验 2 中的环氧树脂性能、实验 3 环氧树脂热固化制度制定、实验 4 树脂浇注体制作和巴氏硬度、实验 16 马丁耐热和热变形温度(选其一); 共 8 学时

三组:实验 1 中的单丝或丝束、实验 12 的 NOL 环、实验 8 纤维缠绕及产品爆破; 共 12 学时

四组:实验 13 和实验 14 单向纤维复合材料基本力学性能; 共 10 学时

五组:实验 11 预浸料质量、实验 10 层压工艺、实验 15 复合材料力学性能; 共 10~12 学时

六组:实验 2 中的酚醛树脂、实验 9 模压工艺、实验 17 电阻系数、实验 18 介电系数和介电损耗角正切、实验 19 导热系数、实验 20 平均比热容; 共 10~12 学时

七组:实验 5 表面处理和表面张力、实验 6 接触角、实验 26 特殊实用性能和实验 27 特殊构件的翻模技术; 共 10 学时

八组:实验 24 环氧树脂改性、实验 22 加速老化和实验 23 耐腐蚀(两个选一); 以 10 学时算

九组:实验 25 蜂窝夹芯结构平板及性能。 共 12 学时

以上分组仅供参考,希望各校实验课教师大胆改革,勇于实践,经过 2~3 年的教学实践,专业组可以组织一次实验课经验交流和研讨会,从而进一步提高实验课的教学质量。

编 者

1997.10

74-4160

目 录

第一部分 复合材料试验的意义及要求	1
一、复合材料试验的意义	1
二、学生实验守则	2
三、复合材料实验室安全守则	2
四、纤维增强塑料性能试验方法总则(GB1446—83)	2
第二部分 原材料性能测试	5
实验 1 单丝、丝束(复丝)及织物主要性能测试	5
实验 2 环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂基本性能测试	8
实验 3 环氧树脂热固化制度的制定方法试验	11
实验 4 树脂浇注体制作及其巴科尔硬度测试	15
第三部分 界面表征方法试验	18
实验 5 表面处理和表面张力测定	18
实验 6 纤维与稀树脂溶液的接触角测定	21
第四部分 复合材料工艺方法试验	24
实验 7 手糊成型工艺试验	24
实验 8 纤维缠绕工艺试验(参照 GB6058—85)	26
实验 9 模压工艺试验	31
实验 10 层压工艺试验	33
实验 11 预浸料质量检验方法	36
实验 12 NOL 环制作及性能测定	40
第五部分 单向纤维复合材料基本力学性能测定	46
实验 13 单向纤维复合材料试验样品制作(参照 GB4550—84)	46
实验 14 单向纤维复合材料基本力学性能测定	52
第六部分 复合材料常规性能测定	56
实验 15 复合材料力学性能测试	56
实验 16 复合材料树脂基体浇注体马丁耐热和热变形温度测定	65
实验 17 复合材料电阻系数测定(参照 GB1410—78)	68
实验 18 复合材料介电系数和介电损耗角正切测定(参照 GB1409—78)	70
实验 19 复合材料导热系数测定(参照 GB3139—82)	73
实验 20 复合材料平均比热容测定(参照 GB3140—82)	76
实验 21 复合材料耐燃烧性能测定	79
实验 22 复合材料加速老化试验	84
实验 23 复合材料耐腐蚀性试验(参照 GB3857—87)	86
第七部分 选做实验部分	90
实验 24 环氧树脂改性试验	90
实验 25 蜂窝夹芯结构平板的制作及其性能测定	92
实验 26 复合材料特殊实用性能试验	100

实验 27 特殊构件的翻模技术训练	102
附录 我国已发布的有关复合材料标准的目录	103

第一部分 复合材料试验的意义及要求

一、复合材料试验的意义

1. 复合材料实验课的重要性

复合材料以其优良的性能让世人瞩目,并在近二十多年已取得了惊人的成就,在很多高、新技术上得到应用。任何事物都有两面性,从设计和应用角度看,复合材料仍还有如下几个问题极需重视:

(1)由于复合材料的原材料、组成、制造方法等的多样性,很难得到稳定的性能,表现为材料性能分散性较大;

(2)影响复合材料性能的因素很多,有关性能的设计资料难以或几乎不可能十分完备;

(3)复合材料各向异性使产品的设计思想、计算方法、设计准则和检验方法都存在很大的困难。

因此,发展和建立复合材料试验技术体系,使原材料选择、性能设计、结构设计、工艺设计、试验检测五部分成为一个完整的总体显得尤其重要。从培养复合材料专门人才角度考虑,没有经过实验课训练的学生不能算合格的、全面发展的人才。

2. 试验方法标准化的必要性

试验是检验选材、设计和工艺效果的手段。为了保证原材料质量和成型过程中的质量控制,使每一次检验的结果可靠并具信息资料交流的可信性,以及同一性能试验数据的可比性,有必要对试验方法建立统一的规范,包括试验方法总则——每一个具体试验都要遵循的规定和具体一种试验方法的操作准备、试验步骤、结果计算等应统一遵守的规定。在实验课训练中要提高认识,严格按照国家试验标准进行试验,为将来在工作研究和生产实践中坚持试验标准化奠定一定的基础。

实际上,国家标准是一种法规,复合材料试验的依据就是有关复合材料试验方法的国家标准,因此,在试验中不仅要严格按照相应的国家标准进行,而且在试验结果中要注明该试验方法的国家标准号。

3. 影响试验结果因素的多样性

科学的实验课训练除了强调试验方法的国家标准化外,还应正确认识和处理影响试验结果的各种因素:

(1)我国地域广阔,东西、南北跨越几千里,气候、风沙、温湿度等相差很大,势必对试样制作和试验结果带来难于估计的影响。因此,在重要的试验中,例如仲裁试验,往往注明试验当天的气候、温度和相对湿度,以便参考。

(2)试验方法和仪器设备状态不一定尽善尽美,标准也是有限的人员制订的,难免有不合理、不科学的地方,因此,试验中认真观察,深入分析,不盲目,也不轻率,总结和积累数据。

(3)系统误差和过失误差是可以避免或减少的,问题在于试验者技能熟练程度和对试验的态度。试验中想的办法越周密,态度越认真,其试验结果中系统误差和过失误差的概率就越小。因此,在试验中注意培养自己严格、严密的作风,认真负责,细心操作,动手、动脑十分必要。

(4)测试数据处理要科学和合理,对于某些偏低或偏高数据取舍不能随便,除确属粗心过失造成的以外,一般都须仔细观察和分析。任何测试数据都是通过一系列劳动才获得的,尊重客观事实是所有试验的第一准则。反常数据和反常现象有两种可能:一是测试系统(含试验者和试样)出了毛病;一是事物本来面目的反映,内中有过去未被人注意和研究的新现象或新规律。如果属后者,而试验者随便就舍弃了,就会使一个新问题失之交臂。

4. 材料试验与产品试验的差异性

材料试验不能代替产品试验。一方面是材料试验的试样与产品在形状、尺寸、环境和边缘效应等不相同;另一方面虽然原材料可能完全相同,但材料试样和产品的成型条件也不完全相同。因此,复合材料制品应做必要的产品试验。产品试验在很多情况下无国家标准可循规,就需要试验者自己建立产品的企业标准以及建立合理的、能充分反映产品使用性能的试验方法。

5. 安全为了试验,试验必须安全

为了保证试验顺利地进行,较好地完成教学大纲任务,在实验课中要遵守学生实验守则和安全守则。

二、学生实验守则

1. 实验室是培养学生理论联系实际、分析解决问题能力、养成科学作风的重要场所,爱护实验室是科学道德的一部分;

2. 学生进入实验室就应自觉遵守实验室的各种规章制度,不在实验室内抽烟、打闹;

3. 实验前认真阅读实验课教材和实验指导书,做到有准备,不预习者不应开始做实验;

4. 在规定时间内进行指定内容的试验,禁止利用计算机玩电子游戏;

5. 在教师指导下严格按仪器操作规程进行实验,如实记录实验数据;

6. 实验中注意人身安全,一旦化学反应和仪器出现异常情况要及时向指导教师报告;

7. 实验完毕,应将各种仪器开关旋回初始位置,认真填写仪器使用登记表,打扫室内卫生,教师检查实验及其他,合格者方可离去;

8. 实验中注意节约,不准将化学药品私自带出室外;

9. 在实验时学生必须听从指导教师安排,违反规定不听劝阻者,教师酌情批评,直至停止其实验。

三、复合材料实验室安全守则

1. 在复合材料实验室进行防火、防人身事故的教育是正常工作不可缺少的部分;

2. 实验室中易燃、易爆化学物质应远离明火及高温场地存放;

3. 复合材料实验中的化学药品多数具有毒性,注意正确使用,尤其不要将过氧化物与促进剂简单混合,平常适当间隔放置;

4. 压力容器爆破实验应在安全防爆室内进行;

5. 防止将短纤维弄入眼内,造成不必要的眼伤;

6. 有条件的实验室应有专用工作服,进出实验室要换外衣,以免将短纤维带回家中造成家人搔痒;

7. 认真操作万能试验机和油压机等机械设备,小心搬拆模具,防止机械碰伤。

四、纤维增强塑料性能试验方法总则(GB1446—83)

本标准适用于纤维增强塑料的力学和物理性能的测定。

1. 试样制备

(1)机械加工法

①试样的取位区,应距板材边缘(已切除工艺毛边)20mm~30mm。若取位区有气泡、分层、树脂淤积、皱褶、翘曲、错误铺层等缺陷,则应避免;

②若对取位区有特殊要求或需从产品中取样时,则按有关技术要求确定,并在试验报告中注明;

③纤维增强塑料一般为各向异性材料,故应按各向异性材料的两个主方向或预先规定的方向(例如板的纵向和横向)切割试样,且应严格地保证纤维方向和铺层方向与试验要求相符;

④纤维增强塑料试样应采用硬质合金刀具或砂轮片等加工。加工时要防止试样产生分层、刻痕和局部挤压等机械损伤;

⑤加工试样时,可采用水冷却(禁止用油)。但加工后,应在适宜的条件下对试样及时进行干燥处理;

⑥对试样的成型表面尽量不要加工。当需要加工时,一般应单面加工,并在试验报告中注明。

(2)模塑法

模塑成型的试样按产品标准或技术规范的规定进行制备。在试验报告中注明制备试样的工艺条件及成型时受压的方向。

2. 试样外观检查和数量

(1)试验前,试样需经外观检查,如有缺陷和不符合尺寸制备要求者,应予作废;

(2)对所测材料的性能每组试样应多于5个,保证同批有5个有效试样。

3. 试验标准环境条件和试样状态调节

(1)试验标准环境条件

温度:23±2℃;

相对湿度:45%~55%。

(2)试样状态调节

①试验前,试样在试验标准环境条件下至少放置24h;

②若不具备试验标准环境条件,试验前,试样可在干燥器内至少放置24h;

③特殊状态调节条件按需要而定。

4. 试样测量精度

(1)试样尺寸小于和等于10mm时,精确到0.02mm;大于10mm的,精确到0.05mm;

(2)试样其他量的测量精度应按有关试验方法中的规定执行。

5. 试验设备

(1)力学性能用试验设备应符合以下要求:

①试验机载荷相对误差不得超过±1%;

②机械式和油压式试验机使用吨位的选择应使试样施加载荷落在满载的10%~90%范围内(尽量落在满载的一边),且不得小于试验机最大吨位的4%;

③电子拉力试验机和伺服液压式试验机使用吨位的选择应参照该机的说明书;

④测量变形的仪器仪表其相对误差均不得超过±1%。

(2)物理性能用试验设备应符合有关标准的规定。

(3)试验设备定期经国家计量部门进行检定。

6. 试验结果

(1) 每个试样的性能值: $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。必要时, 应说明每个试样的破坏情况。

(2) 算术平均值 $\bar{x}$ 计算到三位有效数字。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (0-1)$$

式中: x_i ——每个试样的性能值;

n ——试样数。

(3) 标准差 S (或 σ) 计算到两位有效数字。

$$S \text{ (或 } \sigma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (0-2)$$

式中符号同公式(0-1)。

(4) 离散系数 C_v 计算到两位有效数字。

$$C_v = \frac{S}{\bar{x}} \text{ (或 } \frac{\sigma}{\bar{x}}) \quad (0-3)$$

式中符号同公式(0-1)和(0-2)。

7. 试验报告

试验报告的内容包括以下各项全部或部分:

(1) 试验项目名称;

(2) 试样来源及制备情况, 材料品种及规格;

(3) 试样编号、形状、尺寸、外观质量及数量;

(4) 试验温度、相对湿度及试样状态调节;

(5) 试验设备及仪器仪表的型号、量程及使用情况等;

(6) 试验结果 给出每个试样的性能值(必要时, 给出每个试样的破坏情况)、算术平均值、标准差及离散系数。若有要求, 可按《试验结果的统计分析——平均值的估算——置信区间》(ISO2602—80)给出一定置信度的平均值置信区间;

(7) 试验人员、日期及其他。

第二部分 原材料性能测试

实验1 单丝、丝束(复丝)及织物主要性能测试

实验1-1 单丝强度和弹性模量测定

一、实验目的

掌握单丝强度和弹性模量的试验方法。

二、实验原理

单丝试样与材料力学实验的试样比较,其试样尺寸微小,因此,其测试设备也微小,但拉伸过程极为相似,计算拉伸强度和弹性模量的方法也相似。

三、实验仪器与设备

单丝强力仪、带微米刻度的显微镜或杠杆千分表、秒表、尖镊子。

四、实验步骤

1. 了解单丝强力仪的工作原理和操作方法。它的主要技术参数有7项:负荷量程范围:0~0.98N;最小伸长读数0.01mm;下夹持器下降速度为2mm/min~60mm/min,有级变速11档;最大行程100mm;最小负荷感量 10^{-4} N;走纸速度误差 $\leq 1\%$;工业电源:220V,50Hz。单丝强力仪实际上是一台小型电子万能试验机,负荷数和伸长量均数字显示,外形由主机台、控制器和记录仪三部分组成。

2. 准备和校验:将主机台、控制器和记录仪三部分用19芯和5芯连线连接,通电预热30min。检查“上升”和“下降”开关,看下夹持器运动是否正常。用100g砝码调满,然后去砝码调零,再用50g砝码校核负荷显示数。如有误差可反复调零和调满,同时调好记录仪纵向零位和满格位。

3. 选择拉伸速度2mm/min。

4. 用秒表校核记录仪的走纸速度。

5. 按图1-1所示选择单根碳纤维或玻璃纤维于纸框中位粘好。试样至少10个,并编号。

6. 依编号将纸框在主机上夹头夹好,慢慢上升下夹持器,使之正好夹住纸框下端。小心剪断纸框两边。记录上下夹持器距离 L_0 。

7. 放下记录笔和走纸阀,同时开启“下降”进行拉伸。一般要求在20s之内将纤维拉断。数码管自动显示最大负荷数和断裂伸长值。记录仪记录负荷-伸长曲线。

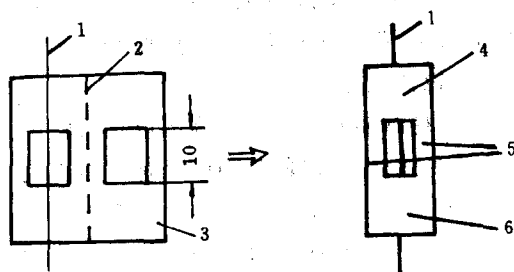


图 1-1 单丝试样制作纸框图

1—单丝;2—折迭痕;3—纸框;4—上夹头夹处;
5—剪断处;6—下夹头夹处

8. 取下被拉断的单丝,放在显微镜物台上测量单丝的直径 d ,或用杠杆千分表测 d 值。

9. 按如下公式计算单丝拉伸强度和模量:

$$\text{拉伸强度: } \sigma_{\text{拉}} = \frac{4D}{\pi d^2} \quad (1-1)$$

$$\text{拉伸模量: } E = \frac{\text{应力}}{\text{应变}} = \frac{\frac{4P'}{\pi d^2}}{\Delta L/L_0} = \frac{4P' L_0}{\pi d^2 \Delta L} \quad (1-2)$$

式中: P ——断裂负荷, N;

P' ——记录直线段上某一点的负荷, N;

d ——纤维单丝直径, mm;

L_0 ——起始受拉单丝长度, mm;

ΔL ——对应于 P' 那一点单丝伸长的长度, mm。

10. 依编号拉伸,将所有有效试验的 $\sigma_{\text{拉}}$ 和 E 分别计算其算术平均值 $\bar{x}$ 、标准差 S 和离散系数 C_v 。

实验 1-2 丝束(复丝)表观强度和表观模量测定(参照 GB3362—82)

一、实验目的

掌握丝束表观强度和表观模量测定法。

二、实验原理

丝束(复丝)和单丝不一样,它是一个多元体,如果直接加载拉伸,则纤维断裂参差不齐,所以国际规定将丝浸上树脂,让其粘结为一个整体。然而这个整体由纤维和树脂掺杂组成,不是一个均匀体,于是就将此种情况下测试的丝束强度和模量用“表观”二字限定。

三、实验仪器和材料

万能试验机、牛皮纸和环氧树脂及固化剂。

四、实验步骤

1. 选定已知支数和股数的玻璃纤维或碳纤维,使之浸渍常温固化的环氧树脂和固化剂的混合物(如 E-51 100g、丙酮 20g、二乙烯三胺 10g)。然后将已浸树脂的丝束剪成长度为 360mm 左右的丝束,共 10 根,并排在脱模纸上,并保证有 250mm 长的平直段,两头用夹子夹住拴一小重物使丝束展直,并在两头粘上牛皮纸加强(如图 1-2),放置 8h 固化定形。

2. 了解万能试验机的使用方法(参看实验 15),选择 0~500N 的量程和 2mm/min 的拉伸速度。

3. 将试样的牛皮纸加强部位在试验机上下夹头夹住。取规定的标距(标距多长视仪器配置的应变片卡而定),精确到 0.5mm。用应变片卡或位移计和记录仪记录拉伸时的伸长量。

4. 进行拉伸试验,记录每个样品的断裂载荷 P_b 和负荷变形曲线。断裂在夹头处的样品作废。有效试样数不能低于 5 根。

5. 取一定长度为 L 的丝束一段,称其质量为 m ,则该纤维束的线密度 $t = m/L$ (g/mm 或

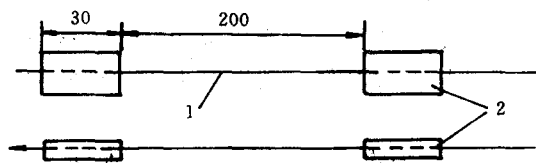


图 1-2 纤维束拉伸试验试样

1—纤维束, 2—纸片

g/m)。

6. 按下式分别计算丝束的表观强度 σ_t 、表观模量 E_a 和股强度 f ：

$$\sigma_t = \frac{P_b}{A} = \frac{P_b \rho}{t} \quad (1-3)$$

$$E_a = \frac{\Delta P}{A} \cdot \frac{L_0}{\Delta L} \quad (1-4)$$

$$f = \frac{P_b}{\text{丝束股数}} = \frac{P_b}{n} \quad (1-5)$$

式中： P_b ——断裂载荷，N；

ρ ——纤维密度(玻璃纤维 2.55g/cm³，碳纤维 1.87g/cm³)；

A ——丝束的横截面积， $A = \frac{t}{\rho}$ ，mm²；

ΔP ——变形曲线直线段上某一载荷值，N；

ΔL ——对应 ΔP 的标距 L_0 的变形量，mm；

L_0 ——测试规定的标距，mm；

n ——丝束中所含纱的股数。

7. 求 σ_t 和 E_a 的算术平均值、标准差和离散系数。

8. 学生可以测定一组不浸胶丝束的强度数据，观察断裂模式的不同。

实验 1-3 织物厚度、单位面积质量测定

(参照 GB7689 · 1—87 和 GB6007—85)

一、实验目的

掌握测定玻璃布或其他纤维织物厚度和单位面积质量的方法。

二、实验原理

由于部分经、纬纱松紧不匀或原纱支数不稳定而造成织物厚度、单位面积质量波动，国际规定在一定条件下测定这两个物理量，并将此物理量作为玻璃布技术指标中的主要项目。

三、实验仪器及设备

织物测厚仪、分析天平。

四、实验步骤

1. 取玻璃布或织物一卷，在平整桌面上展开，自然铺平，不要拉的过紧或过松。

2. 在距织物边沿不少于 50mm 处，用测量圆柱(直径 16mm)夹住织物面，施加 98kPa 压力，同时读取织物厚度值，精确到 0.02mm；同一卷织物上间隔 10mm 以上测量 10~20 个厚度值。

3. 在自然铺平的织物上，在距边沿不少于 50mm 处用 100mm×100mm 硬质正方形模板和锐利小刀切取织物，然后在分析天平上称量该尺寸为 100mm×100mm 织物的质量，计算其单位面积的质量数(g/m²)；同一卷织物上间隔 100mm 以上取样不少于 5 个。

4. 亦可在同一规格织物不同卷中进行统计，求出平均厚度、单位面积质量，以及它们各自的标准差和离散系数。

五、实验报告

实验报告一般应包括如下几项内容：

1. 实验日期、气温、气候；
2. 试验材料和试样外观；
3. 试验内容；
4. 使用仪器、量程及精度；
5. 试验操作技术要点；
6. 原始数据记录；
7. 数据处理及试验结果；
8. 试验结果分析及讨论(含心得体会和建议)。

凡学生实验报告均按此内容书写,以后各实验指导书中就不再赘述。

实验 1 思考题

1. 单丝强度试验中,测量单丝直径在拉伸试验前或试验后有什么差别?
2. 分析丝束表观强度与单丝强度之间的差别,并用试验数据予以例证。
3. 丝束浸胶和不浸胶在拉伸试验中有什么不同现象? 数据分散性如何?
4. 工业生产预浸布时,常在宽度方向左、中、右切取三块 100mm×100mm 的试样称量,简单判断预浸布的含胶量及左、中、右的含胶量分布情况,这样做是否可行?
5. 已知 T300 3K 的碳纤维线密度为 0.198g/m,欲制做碳纤维含量为 50g/m² 的单向布,3K 碳纤维复丝应多少毫米宽紧密排列?

实验 2 环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂基本性能测试

环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂是聚合基复合材料常用的三种热固性树脂,学会对它们的主要使用性能分别进行检验的方法和操作要点很有必要。

实验 2-1 环氧树脂的环氧值测定(参照 GB4612—84)

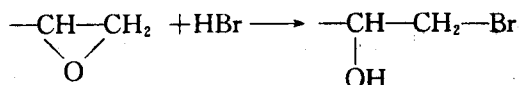
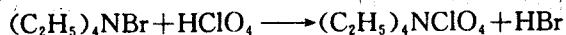
一、实验目的

掌握分析环氧树脂环氧值的方法。

二、实验原理

环氧值 E 定义为 100g 环氧树脂中环氧基团物质的量(摩尔数)。

基于 0.1mol 高氯酸标准滴定液与溴化四乙铵作用所生成的初生态溴化氢同环氧基的反应。使用结晶紫作指示剂,或对于深色产物使用电位滴定法测定终点。其化学反应方程为:



一旦高氯酸过量则 HBr 就过量。由空白实验与试样所耗高氯酸的差值计算样品的环氧值。该方法的缺点是不适用于含氮元素的环氧树脂。

三、实验仪器和设备

分析天平、滴定管等及必要的分析纯化学试剂。

四、实验步骤

1. 取 100ml 冰乙酸与 0.1g 结晶紫溶解后作为滴定指示剂。
2. 取 8.5ml 70% 高氯酸水溶液加入 1000ml 的容量瓶中, 再加入 300ml 冰乙酸, 摇匀后再加 20ml 乙酸酐, 最后以冰乙酸冲稀到刻度。

3. 标定高氯酸溶液。称 m 克邻苯二甲酸氢钾(分子质量 204.22), 用冰乙酸溶解, 再用 V 毫升高氯酸溶液滴定至显绿色终点, 高氯酸浓度(单位: mol/L)为:

$$N = \frac{1000m}{V \times 204.22} \quad (2-1)$$

4. 取 100g 溴化四乙铵溶于 400ml 冰乙酸中, 加几滴结晶紫指示剂于其中。
5. 称取环氧树脂 0.5g 左右(精确至 0.2mg)放入烧瓶中, 加入 10ml 三氯甲烷溶解, 加入 20ml 冰乙酸, 再用移液管移 10ml 溴化四乙铵溶液, 立即用已标定了的高氯酸溶液滴定, 由紫色变为稳定绿色为滴定终点。记下所耗毫升数 V_1 和温度 t 。
6. 同时并行取 10ml 三氯甲烷、20ml 冰乙酸以及用移液管移 10ml 溴化四乙铵溶液放入烧瓶中, 立即用高氯酸滴定, 同样由紫色变成稳定绿色为滴定终点。记录所耗毫升数 V_0 (空白试验)。

7. 环氧值按下式计算:

$$E = \frac{(V_1 - V_0)N}{10m} \quad (2-2)$$

式中: m ——环氧树脂质量, g;

N ——高氯酸标准溶液浓度, mol/L;

V_1, V_0 ——试样和空白试验所耗高氯酸体积, ml。

8. 注意所用环氧树脂应不含氮元素。

实验 2-2 不饱和聚酯树脂酸值测定(参照 GB2895—82)

一、实验目的

掌握不饱和聚酯树脂酸值测定方法。

二、实验原理

酸值定义为中和 1g 不饱和聚酯树脂试样所需要 KOH 的毫克数。它是不饱和聚酯树脂的一个重要参数, 表征树脂中游离羧基的含量或合成不饱和聚酯树脂时聚合反应进行的程度。

三、实验仪器及设备

分析天平、滴定管及分析纯化学试剂。

四、实验步骤

1. 取 1g 酚酞与 99g 乙醇混合配成滴定终点指示剂。
2. 取甲苯和乙醇以体积比 1:1 配成混合溶剂。
3. 称取 5.6g KOH 试剂溶于约 1000ml 蒸馏水中, 然后称取 0.1g(精确到 0.2mg)左右的邻苯二甲酸氢钾标定准确的 KOH 溶液的浓度(mol/L), 以酚酞溶液作指示剂, 粉红色 15s 不退为终点。
4. 取适量(1g~2g)不饱和聚酯树脂于 250ml 锥形瓶中, 分别用 20ml 移液管取混合溶剂注入树脂试样瓶中和空白锥形瓶中, 摇动使树脂完全溶解。
5. 分别各取数滴酚酞指示剂, 并用 KOH 溶液分别滴定, 以 15s 粉红色不退为终点, 分别

记录所耗 KOH 溶液的毫升数 V 和 V_0 。

6. 按下式计算酸值:

$$\text{酸值} = \frac{56.1 \times (V - V_0)N}{m} \quad (2-3)$$

式中: m ——树脂试样的质量, g;

V ——试样所耗 KOH 毫升数;

V_0 ——空白试验所耗 KOH 毫升数;

N ——KOH 标准溶液的浓度, mol/L;

56.1——KOH 的分子质量。

该测定酸值的方法在合成不饱和聚酯和饱和聚酯时可以作为监控反应程度的一种方法。在掺入苯乙烯交联剂后的不饱和聚酯树脂产品的酸值测定时也适用。

实验 2-3 酚醛树脂凝胶时间、挥发分、树脂含量和固体含量测定 (参阅 HG5—1338—80)

一、实验目的

掌握对酚醛树脂几个重要技术参数的测定方法, 证实酚醛树脂由 B 阶向 C 阶段过渡时放出小分子的事实。

二、实验原理

酚醛树脂由于苯酚上羟甲基($-\text{CH}_2\text{OH}$)的作用, 它的固化与环氧树脂和不饱和聚酯树脂不同, 在加热固化过程中两个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 作用将会脱下一个 H_2O 和甲醛(CH_2O), 甲醛又会马上与树脂中苯环上的活性点反应生成一个新的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。这个过程的快慢和放出水分子的本质, 将需要用试验证实, 从而帮助学生理解树脂含量和固体含量的不同含义。

三、实验仪器和设备

分析天平、可调电炉、聚速板、秒表、称量瓶或坩埚等。

四、实验步骤

1. 将聚速板置于可调电炉上加热, 插入一支温度计, 调至 $150 \pm 1^\circ\text{C}$ 且恒定, 迅速取 A 阶酚醛树脂的乙醇溶液 $1\text{g} \sim 1.5\text{g}$ 放入聚速板中央的凹坑处, 同时用秒表记时并开始用玻璃棒摊平和不断搅动, 树脂逐渐变成粘稠起丝, 直至起丝挑起即断时为终点, 停止秒表, 记录此时间, 即为该树脂样品的 150°C 条件下的凝胶时间, 以秒数表示。重复操作三次, 同一树脂每次相差不应大于 5s , 取其平均值。

2. 取一已恒重的称量瓶或坩埚, 称量为 m_1 , 取 1g 左右的 A 阶酚醛树脂溶液于称量瓶中, 称量总重为 m_2 , 然后将它放入 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中处理 60min , 取出放入干燥器中冷却至室温, 称量 m_3 , 则树脂含量 R_c 是指挥发溶剂后测出的溶液中树脂的百分比, 即:

$$R_c = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2-4)$$

3. 将称量为 m_3 的试样再放入 $160 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中处理 60min , 取出在干燥器中冷却至室温后称量为 m_4 , 则固体含量 S_c 是指 A 阶树脂进入 C 阶后树脂的百分比, 即:

$$S_c = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2-5)$$

挥发分 V_c 就是指 B 阶树脂进入 C 阶段树脂过程中放出的水和其他可挥发的成分所占 B 阶树脂的百分比,即:

$$V_c = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \times 100\% \quad (2-6)$$

高温固化绝对脱水量($m_3 - m_4$)和溶剂量($m_2 - m_3$)与树脂溶液总量($m_2 - m_1$)之比称为总挥发量 F_c :

$$F_c = \frac{m_2 - m_4}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2-7)$$

由此, V_c 与 F_c 的区别是显而易见的。

实验 2 思考题

1. 对上述两个环氧值的定义进行分析,并试述你自己的较为准确的环氧值定义。
2. 在国标中规定标定高氯酸溶液浓度时的温度应与试验时滴定时的温度相同,如有差别就要予以校正,按误差理论分析,用肉眼判断滴定管的毫升数时的精度是 0.1ml,那么上述两温度相差几度以上就一定要校正(高氯酸的体积膨胀系数是 $1.23 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)?
3. 酚醛树脂凝胶时间测定中取树脂溶液的量多量少是否影响测量准确性?为什么?
4. 酚醛树脂与环氧树脂在固化过程中的差别可以了解为什么模压酚醛树脂模塑料(预浸料)时要中途放气 1~3 次的原因,也能了解不同著作中所指树脂挥发分的物理意义。

实验 3 环氧树脂热固化制度的制定方法试验

一、实验目的

进一步了解树脂高温热固化的机理,掌握对环氧树脂配方进行固化时制定升温固化制度的方法。学会使用差热分析仪和示差扫描量热仪,并掌握试验结果分析的基本方法。

二、实验内容

1. 选定一个较高温度才能固化的环氧树脂配方;
2. 用差热分析仪(DTA)或示差扫描量热仪(DSC)对选定的树脂配方进行热分析,得到热分析曲线;
3. 根据热分析曲线进行分析判断,提出该树脂配方比较合理的热固化制度。

三、实验原理

欲比较每一种环氧树脂配方的优劣,一定要使它的试样达到一定的固化度,否则就无法进行比较。如何检测它的固化度和怎样采用较合理的固化制度使树脂真正达到指定固化度一直是复合材料研究中的两个主要问题。第一个问题在实验 11 的第 6 项中训练,第二个问题就是本次实验中的主要训练内容。

环氧树脂在固化时不论是亲核试剂还是亲电子试剂作固化剂其交联反应都发生放热现象,因此采用热分析仪将试样与惰性参比物在加热升温条件进行比较,就可以得到两者之间的差别,从该差别中可以分析出试样树脂在加热条件下交联反应的进程和反应动力学信息,由此制定出该树脂配方热交联固化时加热升温的基本程序。这个加热升温程序常被称为树脂的热固化制度。不同固化制度下的树脂固化度不同。

DTA 和 DSC 曲线相似而又有本质差别,但都能指示三个重要的温度,即开始发生明显交