

# 水气吸附法评定树脂残碳密实度

刘运传 孟祥艳 周燕萍 王雪蓉 段剑

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**文 摘** 通过水气吸附法研究了树脂残碳的密实度,以 S-157 酚醛树脂、Q-913 酚醛树脂、硼酚醛环氧树脂体系等 6 种树脂为例进行说明,把 6 种固化树脂粉体在氮气气氛中热解成碳,把残碳移入控制温湿度的实验环境内放置,采用高精度的天平称量残碳不同时刻的质量变化,经过约 200 min 的残碳吸附过程分析,获得残碳吸附空气中的水气达到平衡后,树脂残碳在控制温湿度的环境条件下质量变化率与时间的关系,通过比较残碳的增重对其密实度进行评定。采用扫描电子显微镜对残碳表面进行观察验证。结果表明:水气吸附能力可反映树脂残碳的密实度,在规定温湿度环境内吸附平衡时,水气吸附量为残碳密实度的评定依据。

**关键词** 密实度,残碳,水气吸附法

## Compactness of Residual Char of Resins by Moisture Adsorption Method

Liu Yunchuan Meng Xiangyan Zhou Yanping Wang Xuerong Duan Jian

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031)

**Abstract** The compactness of resin was studied by the moisture adsorption method in the paper. The research process was explained by six kinds of resins, including S-157 phenol resin, Q-913 phenol resin and boron modified phenol resin etc. Six kinds of resins were decomposed to get different residual chars under the protection of nitrogen atmosphere. The residual chars were transferred and placed under a laboratory with the controlled humidity and temperature. The weight changes of several residual chars were weighed up by a balance with the precision of 0.001 milligram. The compactness of residual chars were compared by their increment after adsorption balance of moisture. The relation of the mass change with increment of six residual chars was gotten after a interval of 200 minute moisture adsorption. The microscope structure of residual char was observed by electron scanning microscope, and the compactness in microstructure is in accordance with the ability of moisture adsorption.

**Key words** Compactness, Residual char, Moisture adsorption method

### 0 引言

在热防护材料研究领域,炭化型烧蚀材料的应用十分广泛,可以用于固体火箭发动机的内绝热层、火箭的喷管、战略导弹及再入航天器的隔热等。炭化型材料主要由玻璃纤维、碳纤维、难熔炭化物及基体树脂组成,其中基体树脂为炭化型树脂,树脂残碳的产率、机械强度及密实度是决定隔热材料的抗热流冲刷性的主要因素<sup>[1-4]</sup>。树脂残碳的产率一般通过热重法、高温管式法测量获取;残碳机械强度可通过其冲击强度、硬度试验等方法进行判断;而评价残碳密实度的方法除采用扫描电子显微镜观察残碳表面结构图像外,缺少十分有效的方法,扫描电子显微镜观察残碳表面结构是一种微观方法,不能对整个残碳的密实度进行评定<sup>[5]</sup>。本文在研制热防护材料成碳率标准物质的过程中,观察到在相同成

碳条件下,不同树脂的残碳对水气的吸附能力不同,密实度好的残碳对水气的吸附能力小,反之,密实度差的残碳对水气的吸附能力大,参照国家标准早期制定了炭黑比表面的测定-氮吸附方法<sup>[6]</sup>,通过树脂残碳的水气吸附能力对树脂残碳的密实度进行比对分析。

### 1 试验

#### 1.1 树脂种类

6 种树脂都是弹箭武器装备隔热层与隔热结构常用的树脂,除了硼酚醛环氧树脂体系是按照硼酚醛树脂与 E-51 环氧树脂的复合固化体系外(硼酚醛树脂:环氧树脂=30:70,质量比),Q-913 树脂采用了 10% 的 6 次甲基四胺为固化剂,TY002 聚酰亚胺树脂、TY005-1 聚酰亚胺树脂、THC-400 酚醛树脂及 S-157 树脂均为热固性树脂。上述树脂按照各自的固化工艺完全固

收稿日期:2013-04-10;修回日期:2013-08-19

基金项目:国防基础科研项目 J092008A002

作者简介:刘运传,1974 年出生,高级工程师,主要从事计量科研方面的研究工作,E-mail:liuyuncuan@sina.com

化后,制备成为树脂粉体,取 300  $\mu\text{m}$  筛下份,采用颗粒状的树脂粉体是为了增加残碳的吸附能力。

## 1.2 试验方法

采用干燥的  $\Phi 5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚作为树脂热解的载体,样品量  $(10 \pm 0.5) \text{ mg}$ ,采用梅特勒-托利多公司的 M2P 型、精度  $0.001 \text{ mg}$  的电子天平准确称量样品与残碳的质量。

采用合肥科晶材料科技有限公司的 GSL1600X 型真空高温管式炉,在氮气保护下  $800^\circ\text{C}$  热解成碳。在树脂热解完毕后,样品在氮气保护下降温后,把残碳从炉管取出,放置在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度  $(55 \pm 5)\% \text{ R.H.}$  的环境中,通过 M2P 型天平称量获得残碳的质量,考察各树脂的残碳吸收水气后质量变化的情况。残碳吸附空气中的水气存在吸附与解析两个过程,当吸附速率与解析速率达到平衡后,残碳的质量将不再

变化,残碳质量变化量与残碳的密实度密切相关。记  $\Delta c$  为残碳的质量变化率; $m_{c,0}$  为未吸湿残碳的质量, $m_c$  为吸湿后残碳的质量,则:

$$\Delta c = \frac{\Delta m_c}{m_{c,0}} \times 100\% \quad (\Delta m_c = m_c - m_{c,0})$$

采用德国耐驰仪器公司的 STA449C 型综合热重分析仪对 6 种树脂的成碳率进行测定,氮气保护样品,加热速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。荷兰 FEI 公司的 QUAN-TA200 型电子扫描显微镜对残碳做微观表面分析,观察残碳表面微观状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 残碳质量变化率随时间的关系分析

6 种树脂的残碳经过约 200 min 后的质量变化率数据见表 1。

表 1 6 种树脂残碳随时间的质量变化率

Tab.1 Mass change fraction with time of six kinds of residual chars

序号	t/min	残碳的质量变化率 $\Delta c/\%$					
		硼酚醛环氧	TY005-1 聚酰亚胺	TY002 聚酰亚胺	S-157 酚醛	Q-913 酚醛	THC-400 酚醛
1	13	1.95	0.92	0.92	0.52	1.56	3.35
2	29	3.07	2.30	3.20	1.10	2.61	4.80
3	100	4.70	4.64	6.58	2.19	4.65	7.42
4	173	5.61	6.30	8.55	2.65	5.80	8.84
5	208	5.86	6.21	8.60	2.75	5.72	8.95
6	229	5.84	6.30	8.31	2.75	5.74	8.99

从表 1 看出,6 种树脂的残碳经过 175 min 后,残碳的质量基本不变,此时残碳处于吸附与解析平衡状态,残碳增量比较稳定。由于各树脂热解形成的残碳的密实度不同,表现出残碳的吸湿增重量不同。残碳吸湿性从小到大依次是:S-157 酚醛树脂、Q-913 酚醛树脂、硼酚醛环氧树脂体系、TY005-1 聚酰亚胺树

脂、TY002 聚酰亚胺树脂及 THC-400 硼酚醛树脂。从树脂残碳的吸湿大小看,同样环境条件下,S-157 树脂的残碳吸湿增量比其他树脂的残碳小得多,可以推断,S-157 树脂形成的残碳比其他树脂形成的残碳孔隙率要少得多,说明其残碳密实度较大。6 种树脂的电子扫描电镜结果见图 1。

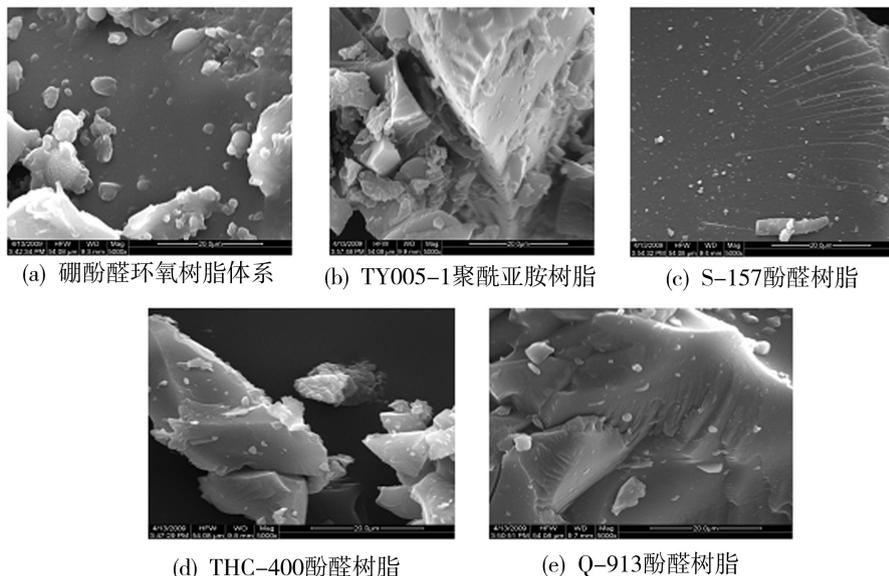


图 1 残碳扫描电镜照片 5 000 $\times$

Fig.1 SEM pictures of residual chars

可看出 S-157 酚醛树脂、Q-913 树脂残碳的表面十分规整,残碳表面致密性好;硼酚醛环氧树脂体系残碳的表面凹凸不平,存在一些细小的灰尘,并没有观察到气孔;聚酰亚胺树脂、THC-400 酚醛树脂的残碳表面出现大量气孔,残碳的致密性差。

## 2.2 6 种树脂残碳的吸湿模型研究

通过对表 1 中平衡过程的前五个数据拟合分析,发现 6 种树脂的残碳于空气中的吸湿过程符合颗粒

内扩散模型,这可能是研究对象是小于 300  $\mu\text{m}$  粉体状树脂的原因,粉体状的树脂热解后形成颗粒状的碳。受到样品量的限制,热解碳的堆积体积较小,与颗粒内扩散模型存在一定的差异,按照颗粒内扩散模型  $q=k \cdot t^{0.5}$ ,  $q$  为  $t$  时刻的吸附量; $t$  为吸附时间; $k$  为颗粒内扩散速率常数。拟合的 6 种树脂残碳的模型参数列于表 2。

表 2 6 种树脂残碳吸湿数学模型参数  $k$  拟合结果

Tab. 2 Fitting results of mathematical model parameter  $k$  of six kinds of residual chars

序号	参数	按照 $q=k \cdot t^{0.5}$ 模型参数 $k$ 值					
		硼酚醛环氧	TY005-1 聚酰亚胺	TY002 聚酰亚胺	S-157 酚醛	Q-913 酚醛	THC-400 酚醛
1	拟合值 $k$	0.44	0.45	0.62	0.20	0.43	0.68
2	标准差 $S_k$	0.02	0.019	0.032	0.007	0.015	0.039
3	相关系数 $R$	0.956	0.983	0.976	0.988	0.984	0.933

本文以残碳的质量变化率  $\Delta c$  为因变量,吸湿时间  $t$  为自变量,按照模型

$$\Delta c = k \cdot t^{\frac{1}{n}}$$

对 6 种树脂的残碳吸湿关系进行拟合,从拟合结果分析看,后者具有更好的相关性,参数  $k$ 、 $n$  拟合结果列于表 3。

表 3 6 种树脂残碳吸湿数学模型参数  $k$ 、 $n$  拟合结果

Tab. 3 Fitting results of mathematical model parameter  $k$  and  $n$  of six kinds of residual chars

序号	树脂名称	$n$		$k$		$R$
		拟合值	标准差	拟合值	标准差	
1	硼酚醛环氧树脂体系	2.74	0.19	0.85	0.10	0.995
2	TY005-1 聚酰亚胺树脂	1.74	0.21	0.31	0.11	0.990
3	TY002 聚酰亚胺树脂	1.72	0.29	0.41	0.20	0.982
4	S-157 酚醛树脂	1.98	0.26	0.19	0.06	0.988
5	Q-913 酚醛树脂	2.30	0.24	0.59	0.14	0.991
6	THC-400 酚醛树脂	2.93	0.20	1.49	0.16	0.995

无论采用上述哪种数学模型分析,S-157 酚醛树脂残碳远小于 THC-400 酚醛树脂残碳的  $k$  值,这表明水气在两种残碳颗粒内扩散速率存在差异,水气在残碳内的扩散速率大小取决于残碳的孔隙率或密实度,密实度高的残碳具有较少的孔隙率,造成对水气较少的吸收量。

## 2.3 6 种树脂的残碳率分析

在 800 $^{\circ}\text{C}$  时,6 种树脂的残碳率测定结果列于表 4,6 种树脂的残碳率量值由小至大依次为硼酚醛环氧树脂体系、TY005-1 聚酰亚胺树脂、TY002 聚酰亚胺树脂、S-157 酚醛树脂、Q-913 酚醛树脂及 THC-400 酚醛树脂。

表 4 6 种树脂 800 $^{\circ}\text{C}$  热重法残碳率测量结果

Tab. 4 Results of char yield of six kinds of resins determined by TGA at 800 $^{\circ}\text{C}$

						残碳率/%
硼酚醛环氧树脂体系	TY005-1 聚酰亚胺树脂	TY002 聚酰亚胺树脂	S-157 酚醛树脂	Q-913 酚醛树脂	THC-400 酚醛树脂	
31.4	40.3	49.9	58.7	67.0	68.0	

从表 4 看出,残碳率最高、最低的树脂分别是 THC-400 酚醛树脂与硼酚醛环氧树脂体系,但是残

碳吸湿率最小的树脂为 S-157 酚醛树脂,这说明树脂残碳的密实度与树脂的残碳率大小没有直接的关

系,主要取决于树脂自身的组成结构。

### 3 结论

通过研究 6 种树脂的残碳在温湿度恒定的环境中,质量变化率随时间的关系,分析得到不同树脂的残碳吸湿规律,树脂的残碳密实度差异,不同树脂的残碳对水气的吸湿能力不同。在规定温湿度环境内吸附平衡时,水气吸附量为残碳密实度的评定依据。

水气吸附法可从整体上对残碳的密实度进行判断,若需要把水气吸附法发展成为树脂残碳密实度的标准测量方法,建议对样品的形状、数量、温度、湿度及压力等因素系统的进行研究,本文结论仅为实际工作中提供一种不同树脂残碳密实度的比较参照方法。

#### 参考文献

[1] 钟瑶冰,魏伯荣,刘郁杨. 烧蚀材料高成碳树脂的进

展[J]. 化学与粘合,2011,33(1):47-50

[2] 张晓光,刘宇,王长辉. 双脉冲固体发动机喷管传热烧蚀特性[J]. 航天动力学报,2012,27(6):1391-1397

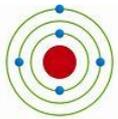
[3] Thakre P, Yang V. Chemical erosion of carbon-carbon/graphite nozzles in solid-propellant rocket motors [J]. Journal of Propulsion and Power, 2008, 24(4):822-833

[4] Li K Z, Shen X T, Li H J, et al. Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor [J]. Carbon, 2010, 49(4):1208-1215

[5] 尹健,张红波,熊翔. 碳纤维增强树脂复合材料微观结构与烧蚀性能[J]. 中南大学学报,2005,36(1):1-5

[6] 高汉武,葛雄章,梁德谦. GB10722—1989,碳黑比表面的测定——氮吸附法

(编辑 李洪泉)



FB→THC  
Taihangchina

## 陕西太航阻燃聚合物有限公司

### 1 F 系列多功能环氧固化剂

(1)与环氧的比例可调:根据相应的性能要求选用不同的比例。总的规律是 F 固化剂的比例大时,耐热性、耐烧蚀性、阻燃性能高;反之,韧性相对提高。

(2)耐热性:F 固化剂固化 E-51 对 45# 钢的粘接剪切强度如下:

室温,15 MPa;300℃,6~8 MPa;400℃/1 h 老化,7~11 MPa;500℃/1 h 老化,2~3 MPa。对照组 2.4—咪唑固化的 E-51,400℃/1 h 老化后试片自行开裂且胶层灰化。

(3)烧蚀性能:F 固化剂与 E-51 环氧等质量比的烧蚀性能如下:按 GJB323A—96 测试;线烧蚀率-0.3~-0.4 mm/s、质量烧蚀率 0.07 g/s。

(4)洁净阻燃性能:F 固化剂固化的环氧一般不燃或难燃、无烟或少烟、无剧毒气体放出、属洁净阻燃。

(5)电性能:击穿电压可达 94 kV/mm,  $\rho_v = 2 \times 10^{16} \Omega \cdot m$ 。

### 2 R 系列、RB 系列、RBB 系列多功能双向可调交互反应型环氧固化剂

(1)耐热性:固化 E-51 环氧 350℃ 可达 3~5 MPa。

(2)耐烧蚀性能:R 系列固化的环氧,线烧蚀大部分为负值,约-0.3 mm/s,质量烧蚀率<0.07 g/s。

(3)阻燃性:大部分不燃或难燃,离火数秒熄灭,烟少或无烟。

(4)韧性:R 系列固化的 E-51 环氧,粘接卫星点火元器件,可耐  $2 \times 10^5 g$  的过载冲击( $g$  为重力加速度)。

地址:西安市电子二路中段国晟大厦 4010 号

电话/传真:029-88758316

邮箱:shanxth@126.com

网址:www.taihangchina.com

### 更正

由于疏忽发表于本刊 2013 年第 3 期第 119 页陕西太航阻燃聚合物有限公司产品信息有误:

(1)烧蚀性能,线烧蚀率 **0.3~0.4 mm/s**,更正为线烧蚀率**-0.3~-0.4 mm/s**;

(2)耐烧蚀性能线,烧蚀大部分为负值,约 **0.3 mm/s**,更正为线烧蚀大部分为负值,约**-0.3 mm/s**