

# 电子束固化复合材料固化过程温度分布模型

包建文 钟翔屿 李 晔 陈祥宝

(北京航空材料研究院,北京 100095)

**文 摘** 为了深入理解电子束固化复合材料固化成型过程中的传热行为,在电子束固化阳离子环氧树脂的固化反应动力学研究的基础上,结合传统传热原理,建立并验证了电子束固化复合材料固化过程中的热传递与温度分布模型。研究表明,建立的温度变化模型与复合材料实际辐射固化过程中的温度变化规律基本一致。

**关键词** 电子束固化,复合材料,模拟,传热

## Heat Transfer Model of Electron Beam Curing Composites During Manufacturing

Bao Jianwen Zhong Xiangyu Li Ye Chen Xiangbao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

**Abstract** In order to understand the heat transfer principle of electron beam curing composites during manufacturing, the temperature distributing model during electron beam curing was built according to the electron beam curing kinetics of epoxy matrix and traditional heat transfer principle, and the model was confirmed by experiment.

**Key words** Electron beam curing, Composite material, Simulation, Heat transfer

### 0 引言

树脂基复合材料的电子束固化<sup>[1]</sup>与复合材料的热固化成型工艺相比较具有许多独特的优点<sup>[2-5]</sup>,可以实现室温或者低温固化,利于制件的尺寸控制,并减小了固化复合材料的残余应力;固化速率快,成型周期短;适于制造大型复合材料制件;可选择区域固化;减小了对环境和人体的危害;固化工艺便于实现连续化操作;改善了材料的工艺操作性。

自20世纪90年代以来,除了对电子束固化复合材料的制造工艺和性能进行大量研究外,也对其成型与制造的诸多基础科学问题进行了研究。对辐射固化的动力学和反应机理的研究主要集中在研究自由基型辐射聚合反应,对阳离子型聚合反应的研究也大部分局限于紫外固化反应<sup>[6]</sup>。对电子束固化阳离子聚合反应的研究较少,有少数学者采用模型化合物(如苯酚缩水甘油醚单官能环氧树脂)和双酚A缩水甘油醚环氧树脂结合脉冲辐解等方法对电子束固化阳离子环氧树脂的固化反应机理及固化反应动力学进行了探索研究<sup>[7-9]</sup>。虽然经过多年的研究,但对于电子束固化复合材料的基础问题尚不完善,仍有大量的有关固化基本原理<sup>[3]</sup>、界面形成、成型工艺等方面

的问题需要研究。尤其是在固化过程中的热物理过程将影响辐射固化的速率、材料的内应力和复合材料的结构形变等。

本文在电子束固化环氧树脂的固化反应动力学研究的基础上,结合传统传热原理,建立并验证了电子束固化复合材料固化过程中的温度分布模型。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

EB99-2 电子束固化阳离子环氧树脂,EB99-2/T700 电子束固化预浸料,自制。

#### 1.2 固化度测定

采用 DSC 测定电子束固化树脂的固化度。设备:TA 公司,Q10,升温速率为 5℃/min,氮气流量为 50 mL/min。

#### 1.3 固化过程温度测量

将热电偶埋于复合材料中心层,连接自动温度采集系统,收集记录复合材料辐射过程中复合材料板材中心区域的温度变化。

### 2 结果与讨论

**2.1 固化过程复合材料内部的温度分布模型的建立**  
在复合材料的固化成型过程中,热量的走向包括

收稿日期:2012-08-28

作者简介:包建文,1969 年出生,博士,研究员,主要从事先进复合材料及其制造工艺研究。E-mail: baojianwen@ hotmail. com

四个方面;复合材料树脂基体固化放热、辐射能量转化为热能、复合材料向环境散热和复合材料自身吸收热量而温度提高。这些能量的传递密切关系到复合材料的温度分布,从而影响复合材料的固化行为和复合材料的最终性能。

电子加速产生的高能电子撞击树脂基体中的活性官能团,引发树脂基体发生聚合反应,并将高能电子的能量转换成热能沉积在被辐射的物质中。在辐射过程中,由于电子在材料中的散射等因素的影响,在材料的中间层的吸收剂量往往大于材料的上下表面层的吸收剂量( $D$ ),但在模拟计算中,这种不同部位的材料吸收剂量的差别往往忽略不计<sup>[10]</sup>。材料吸收能量的速率即为剂量率  $D_r = 1 \text{ Gy/s} = 1 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ 。设复合材料质量为  $M$ ,则该部分的热能生成速率  $H_{R1}$  为:

$$H_{R1} = MD_r \quad (1)$$

在复合材料固化过程中,固化反应将产生大量的化学反应热,并导致反应体系(即复合材料)升温。对于电子束固化阳离子环氧树脂体系,其固化反应表现动力学遵循一级反应动力学规律<sup>[11]</sup>,即:

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$$

设单位质量的环氧树脂基体的固化反应热为  $\Delta H$ ,则单位质量的树脂基体固化反应所导致的放热速率为:

$$\frac{dH'_1}{dt} = \Delta H \frac{d\alpha}{dt}$$

对于特定的材料体系,复合材料的固化反应放热速率的实际值与复合材料的树脂质量分数( $W_r$ )有关,即:

$$\frac{dH_1}{dt} = W_r \cdot \frac{dH'_1}{dt} = W_r \cdot \Delta H \frac{d\alpha}{dt}$$

因此,质量为  $M$  的复合材料的固化反应放热速率方程为:

$$H_{R2} = \Delta H \cdot M \cdot W_r \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

在验证实验中,环境温度  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 0.004 \text{ m}$ ,  $\rho = 1600 \text{ kg/m}^3$ , 剂量率  $D_r = 60 \text{ Gy/s}$ ,  $\Delta H = 474 \text{ kJ/kg}$ , 复合材料树脂质量分数  $W_r = 30\%$ ,  $\alpha_r = 10 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$ ,  $C_c = 1 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ , 则得到该条件下的温度分布模型:

$$1000 \frac{dT}{dt} - 378.25e^{-0.003157t} + 3.125T - 138.125 = 0$$

上式积分求解得到该条件下的温度分布方程:

$$T = 11793.34e^{-t/320} - 11812.5e^{-0.003157t} + 44.16 \quad (8)$$

复合材料固化成型过程中,复合材料吸收辐射转化的热能和固化反应热,使材料温度不断变化。设  $C_c$  为复合材料的比热容,材料温度  $T$ ,起始温度  $T_0$ ,则导致复合材料温度变化所带来的吸热速率为:

$$H_{R3} = M \cdot C_c \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

在复合材料固化成型过程中,材料体系与环境之间存在温度差,这必然会导致复合材料体系和环境之间存在热交换(复合材料体系向环境散热)。假设复合材料为厚度为  $t$  的薄型层板,密度为  $\rho$ ,空气的传热系数  $\alpha_r$ ,材料为双面传热,则复合材料的散热面积为:

$$s = 2 \frac{M}{t \cdot \rho}$$

$$H_{R4} = \alpha_r \cdot s \cdot (T - T_0) = 2\alpha_r \cdot \frac{M}{t \cdot \rho} \cdot (T - T_0) \quad (4)$$

根据能量守恒原理,辐射放热(式1)与固化反应热(式2)之和等于温升吸热(式3)和环境散热(式4)之和:

$$H_{R1} + H_{R2} = H_{R3} + H_{R4}$$

$$M \cdot D_r + \Delta H \cdot M \cdot W_r \cdot \frac{d\alpha}{dt} = M \cdot C_c \frac{dT}{dt} + 2\alpha_r \cdot \frac{M}{t \cdot \rho} \cdot (T - T_0)$$

$$D_r + \Delta H \cdot W_r \cdot \frac{d\alpha}{dt} = C_c \frac{dT}{dt} + 2 \frac{\alpha_r}{t \cdot \rho} \cdot (T - T_0) \quad (5)$$

## 2.2 热传递模型建立

针对 EB99-2 环氧树脂基体,采用 DSC 分析测试了其固化度与辐射剂量之间的关系(表1)。经模拟优化,它们的固化度与辐射剂量(dose)的关系方程如下:

$$\alpha = 0.8535 - \frac{16.47}{1 + \exp[(\text{dose} + 51.24)/17.43]} \quad (6)$$

假设辐射剂量率为  $60 \text{ Gy/s}$ ,将以上方程转换成固化度与时间的关系,并将固化度对时间微分,得到其固化反应动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.00266 \cdot \exp(-t/316.8) - 0.000008 \quad (7)$$

将式(7)代入式(5),则:

$$D_r + \Delta H \cdot W_r \cdot [0.00266 \cdot \exp(-t/316.8) - 0.000008] = C_c \frac{dT}{dt} + 2 \frac{\alpha_r}{t \cdot \rho} \cdot (T - T_0)$$

因此,温度分布模型方程式(8)转换为复合材料的温度分布模拟曲线如图1所示。将热电偶分布在 EB99-2/T700 预浸料叠层中,并在其电子束固化过程中对其温度进行在线实时测量记录,得到其温度分布曲线,图1为模型计算温度分布与实测温度分布比较。对比研究表明,建立的温度变化模型与复合材料实际辐射固化过程中的温度变化规律基本一致。但模型曲线与验证实验实测曲线之间存在一定的偏差,

固化成型反应的前期,复合材料体系的绝大部分固化反应主要发生在前期,固化反应放热控制了该阶段的传热特性,因此固化反应动力学模型的准确性决定了该阶段的模拟准确性。而在大部分固化反应完成后的成型工艺后期,模拟偏差主要是由于模型建立时的边界条件所造成的。例如,在模型建立时,假设复合材料板材在厚度方向的温度是均一的,但事实上通常复合材料中心层的温度高于上下表面的温度,而验证实验测量的却正是复合材料中心层的温度,因此此阶段的测量温度高于模拟温度。

表 1 不同电子束辐射剂量的 EB99-2 环氧树脂的固化度

Tab. 1 Curing degree of EB99-2 epoxy matrix with radiation dose

辐射剂量/kGy	固化度/%
0	0
10	41.792
20	59.068
30	68.094
40	71.489
50	78.971
70	86.111
90	82.771
110	85.396
130	86.818
150	88.02

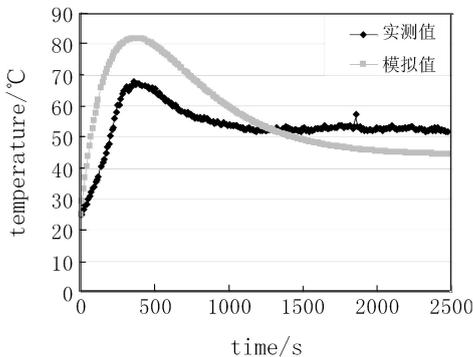


图 1 模拟模型温度分布与实测温度分布比较

Fig. 1 Comparison between simulated temperature and experimental temperature during electron beam curing of composites

### 3 结语

建立的温度变化模型与电子束固化阳离子环氧树脂基复合材料实际辐射固化过程中的温度变化规律基本一致。但是,模型与实测温度曲线之间存在差

异,这种差异主要由两方面的原因造成:一是模型由纯树脂基体的固化反应动力学推导而来,而树脂基体与碳纤维复合后,树脂固化反应规律可能有所变化;二是模拟所采用的边界条件与实际情况有所差异。

### 参考文献

[1] Frances Abrams, Tia Benson Tolle. An analysis of e-beam potential in space composites manufacturing[C]// 42<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1997:548

[2] Vastava R B. E-beam processing of composites structures[C]// 42<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1997: 526

[3] Goodman D L, Byrne C A, Giuseppe R. Palmese. advanced electron beam curing systems and recent composite armored vehicles results[C]// 42<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1997:515

[4] Walton T C, Crivello J V. recent advances in electron-beam rapidly cured composite polymer[C]// 42<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1997:537

[5] Saunders C B. Recent developments in the electron beam curing of fiber-reinforced composites[C]// 37<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 1992:944

[6] Decker C, et al. Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers[J]. Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, 1990, 28: 3429

[7] Dabestani R, Ivanov L N. Cure kinetics of cationic polymerization of phenyl glycidyl ether (PEG) and tactix123 using cd-1012 as photoinitiator[C]// 46<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 2001:2075

[8] Reza Dabestani, Ivanov L N, Sands J M. Application of time-resolved pulse radiolysis technique in the investigation of the mechanism of epoxy resins cationic polymerization[C]// 47<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 2002:51

[9] Matteo Mascioni, James Sands, Giuseppe R. Palmese. Real time in-situ spectroscopic characterization of radiation induced cationic polymerization of glycidyl ethers[C]//47<sup>th</sup> International SAMPE Symposium, California: Society for the Advanced Materials and Process Engineering, 2002:93

[10] 益小苏,等,先进复合材料技术研究与发展[M].北京:国防工业出版社,2005:175

[11] 包建文,李晔,钟翔峙,等. 环氧树脂电子束固化反应动力学研究[J]. 航空材料学报,2006(3):339

(编辑 任涛)