

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2109082

热固性树脂固化过程热膨胀与收缩系数测量装置*

梁群¹,冯喜平¹,张坤¹,李建²,侯晓¹

(1. 西北工业大学航天学院 西安 710072; 2. 西安航天复合材料研究所 西安 710025)

摘要:由于热固性树脂固化过程中固化度、热膨胀和固化收缩之间强耦合,常规仪器无法测量热膨胀系数和固化收缩率。为解决这一问题,基于PVT- α 法开发了热膨胀系数与固化收缩率测量装置。通过热流传感器和热电偶确定反应热和固化温度,积分反应热确定固化度;通过位移传感器确定体积变化。将体积变化与固化度变化相结合,解耦热膨胀和固化收缩体积,实现热膨胀系数与固化收缩率的测量。为验证装置可行性,测量了硅橡胶材料的热膨胀系数,误差为4.93%。对热固性树脂(环氧树脂E-51)进行了固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量,热膨胀系数随固化度 α 呈线性变化: $CTE_{cross}(\alpha) = 8.265 \times 10^{-4}(1-\alpha) + 7.566 \times 10^{-4}\alpha$ (1/°C),固化收缩率为1.87%。本文开发的装置可以为热固性树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量提供手段。

关键词: PVT- α ; 热膨胀系数; 固化收缩率; 固化; 热固性树脂

中图分类号: TB94 TH873 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 460.4030

Measuring device for thermal expansion coefficient and shrinkage rate during cure process of thermosetting resin

Liang Qun¹, Feng Xiping¹, Zhang Kun¹, Li Jian², Hou Xiao¹

(1. School of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Xi'an Aerospace Composite Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: It is difficult for conventional instrument to measure the thermal expansion coefficient and shrinkage rate of thermosetting resin because of the strong coupling among cure degree, thermal expansion and chemical shrinkage volume during cure process. To solve this problem, a measuring device is designed with reference to the PVT- α method. The reaction heat and cure temperature are obtained through the heat flow sensor and thermocouple of the device. Then, the cure degree of thermosetting resin sample can be determined by the integral of reaction heat. The volume change of thermosetting resin sample is determined by the displacement sensor. Combining the volume change with the evolution of cure degree, the thermal expansion and cure shrinkage volume during cure process are decoupled to obtain the thermal expansion coefficient and the shrinkage rate at the same time. By using this device, the thermal expansion coefficient of silicone rubber material is measured. Compared with the standard value, the error is 4.93%, which verifies the feasibility of the device. The thermal expansion coefficient of thermosetting resin (epoxy resin E-51) during cure is measured, which decreases with the cure degree linearly, with the expression: $CTE_{cross}(\alpha) = 8.265 \times 10^{-4}(1-\alpha) + 7.566 \times 10^{-4}\alpha$ (1/°C), and the shrinkage rate is determined at the same time, with the value of 1.87%. The developed device in this article provides a method for measuring the thermal expansion coefficient and shrinkage rate of thermosetting resin during cure.

Keywords: PVT- α ; thermal expansion coefficient; shrinkage rate; cure; thermosetting resin

0 引言

热固性树脂基复合材料以其优越的热力性能而被广

泛地应用于航空航天和汽车等领域^[1-3]。在复合材料固化成型过程中,增强纤维的物性参数一般不发生变化,而热固性树脂发生化学反应由液态经历凝胶态转变成成为具有三维网状结构的橡胶态或玻璃态,在此过程中树脂的

密度、热导系数^[4-6]、比热^[7-9]及热膨胀系数^[10-13]等热力学性能参数均随固化度发生变化,这种变化越来越受到研究者关注^[14-15]。

热膨胀系数和固化收缩率是决定复合材料固化过程形变和残余应力的重要参数^[16-20],确定这两个参数是极为重要的。然而,在固化过程中,一方面,热固性树脂在热作用下发生固化反应导致体积收缩,另一方面,受热(包括外界加热和固化反应热)又导致热膨胀。正是这种热作用导致热膨胀与固化收缩体积强耦合,使得固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量成为难题。

为确定热固性树脂的固化收缩率,学者们一般通过测量等温固化过程中与树脂试样体积相关联的参数,以避免热膨胀作用的影响,来确定固化收缩体积,从而确定固化收缩率。关于固化收缩率的测量,目前已经形成了各种方法,主要包括重力法^[21-23]、毛细管法^[24-25]、浮力法^[26]、激光法^[27]和超声波法^[28]等。然而,需要注意的是,这些方法无法反映过程中树脂试样的固化度,导致固化收缩体积无法与固化度相关联,可能引起固化收缩率误差。

对于热膨胀系数的测量,均需在变温环境中进行,所以固化过程中固化收缩与热膨胀之间的耦合不可避免,如何解耦成为解决热膨胀系数测量难题的关键。

常规的热膨胀系数测量方式按测量原理可分为3类:电测量法、光测量法和位移测量法^[29-30]。这些方法通过测量由试验样品体积变化引起的电信号和光信号确定样品长度或体积的变化,如光学杠杆式膨胀计,或者直接测量样品长度或体积变化,如顶杆法。通过获得的不同温度下样品长度或体积的变化量,确定热膨胀系数。

这些常规的热膨胀系数测量方法皆不适用于热固性树脂固化过程的热膨胀系数测量。其原因主要为:1)常规的热膨胀方法如顶杆法,要求测试材料为固体材料,而树脂固化初期为粘流态;2)树脂固化过程中同时存在热膨胀和固化收缩,这些测量方法无法分离热膨胀体积和固化收缩体积;3)树脂的热膨胀系数随树脂的状态发生改变,其与树脂的固化程度相关,这些测量方法无法确定测试过程中树脂的固化度;4)复合材料实际的固化过程常伴随一定的压力,其对树脂的热膨胀系数和固化收缩率有一定的影响^[31-32]。

针对热膨胀系数和固化收缩率测量难题,国外Delaunay团队提出了PVT- α 法测量树脂/复合材料固化过程的热膨胀系数和固化收缩率^[10-12,33-36],研制的装置主要由支撑结构、实验条件部件、测试工装、测试元件4个部分组成。

其中,实验条件部件包含:3个加热器,给工装中活塞、腔体以及测试样品加热,加热温度采用PID进行调控;2个循环压缩空气冷却系统,起到测试中保护装置和

测试后快速冷却装置的作用;电动压力机,起到施加压力的作用,通过压机控制,实时调整活塞位置,给测试试样提供所需的压力。测试工装包含可运动活塞、空腔的绝热壁、盛装树脂试样的硅胶囊模具、测试试样和模具顶出装置(液压传动系统)。测试元件包含:热流传感器、温度传感器、位移传感器和压力传感器。

试验时,试样模具被放置在一个电动压力机的两个压板之间。加热器和电动压机分别提供加热、加压作用,使试样固化。通过测量试样在实验过程的热流密度、温度和厚度变化,确定试样的固化度和体积变化。结合试样的体积变化与固化反应,解耦固化过程的热膨胀体积和固化收缩体积,从而实现热膨胀系数和固化收缩率的测量。该装置缺点是试样模具顶出机构复杂,传统圆筒状的热流传感器使得热流测量需要较大空间,且测量平面不能弯曲。

针对目前国内不能测量热固性树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率的问题,本文基于PVT- α 法,在Delaunay团队设计装置的基础上,提出改进方案,包括采用简化的试样模具安装方法、应用基于人工智能控制的APID调节温度的加热板、应用方便安装的超薄热流传感器和超细小热电偶,开发热固性树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量装置,为热固性树脂固化过程的热膨胀系数和固化收缩率测量提供测量手段。

1 树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量原理

1.1 参数定义

热膨胀系数是量化材料随温度变化而产生的热胀冷缩的指标,单位体积的物体,温度升高1℃时,体积的相对变化量,称为体膨胀系数 β ,表述为^[37]:

$$\beta = \frac{\Delta V/V}{\Delta T} \quad (1)$$

其中, V 是物体的初始体积, T 为温度。

当热固性树脂在一定的温度条件下发生固化反应,树脂受热发生膨胀,将树脂的因受热作用导致的体积变化率 $\Delta V_{thermal}/V$ 与温度变化 ΔT 的比值定义为树脂的热膨胀系数 CTE :

$$CTE = \frac{\Delta V_{thermal}/V}{\Delta T} \quad (2)$$

热固性树脂在加热作用下发生交联反应,逐渐由粘流态经由凝胶态进而转变成具有三维网络结构的玻璃态或橡胶态,在此期间,自由体积逐渐减小,体积收缩。通常将这种由化学反应造成体积收缩称为固化收缩。固化收缩率 CS 被定义为表示为树脂化学收缩体积变化率 $\Delta V_{shrinkage}/V$ 与固化度差值 $\Delta\alpha$ 的比值如式(3)所示。

$$CS = \frac{\Delta V_{shrinkage}/V}{\Delta\alpha} \quad (3)$$

1.2 测量原理

在固化过程中,热固性树脂发生固化反应体积收缩的同时,又在热作用下发生热膨胀。典型的热固性树脂固化过程体积变化如图 1 所示,其中左纵轴表示温度,右一纵轴表示体积变化,右二纵轴表示固化度。体积变化曲线可分为 3 个阶段:

1) 纯树脂段 (AB): 还未发生化学反应,树脂随温度升高而膨胀。该阶段厚度曲线的斜率即是纯树脂的热膨胀系数 $CTE_{uncured}$ 。

$$CTE_{uncured} = \frac{\Delta V/V}{\Delta T} \quad (4)$$

2) 交联阶段 (BC): 在交联反应阶段,由于温度的连续上升,同时存在热膨胀和固化收缩,即此阶段的热膨胀体积与固化收缩体积相互耦合。

3) 完全固化阶段 (CD): 该阶段树脂完全固化。该阶段厚度曲线的斜率即是完全固化的橡胶态树脂的热膨胀系数 CTE_{cured} , 其中 $V_{\alpha=1}$ 为树脂恰好完全固化时的体积。

$$CTE_{cured} = \frac{\Delta V/V_{\alpha=1}}{\Delta T} \quad (5)$$

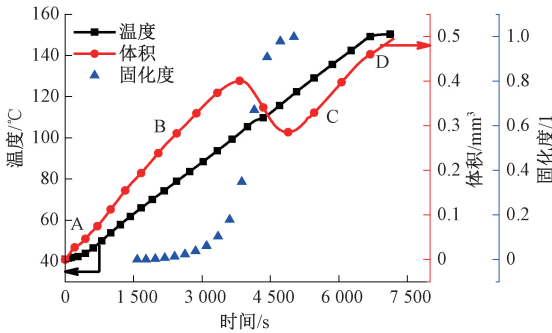


图 1 热固性树脂固化过程体积变化

Fig. 1 Volume change of thermosetting resin during cure process

为确定交联阶段的热膨胀体积,以分离热膨胀体积和固化收缩体积,提出了热膨胀系数混合定律,假定该阶段热膨胀系数 CTE_{cross} 随固化度呈线性变化^[10-12,33-36]:

$$CTE_{cross}(\alpha) = (1 - \alpha)CTE_{uncured} + \alpha CT E_{cured} \quad (6)$$

确定交联阶段的热膨胀系数后,该阶段的固化收缩率就可通过下式确定:

$$CS = \frac{(\Delta V - CTE_{cross}(\alpha)\Delta T)/V}{\Delta\alpha} \quad (7)$$

交联阶段的热膨胀系数和固化收缩率均与固化度相关,由于固化程度与树脂的反应放热量成正比,可通过测量树脂固化过程的放热量确定固化程度 α ^[38-40] 如式 (8) 所示。

$$\alpha = \frac{H_t}{H_u} = \frac{\int_0^t \phi dt}{H_u} \quad (8)$$

其中, H_t 为自固化反应开始至 t 时刻的放热量; H_u 为固化反应总放热量,单位为 J; ϕ 为树脂的放热功率,单位为 W/g。

2 树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量装置

2.1 装置简介

基于热固性树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量原理,对 Delaunay 团队的 PVT- α 测量装置 (图 2),进行了改进,开发的测量装置原理图如图 3(a) 所示。其主要由支撑结构、实验条件元件、测试工装和测量元件 4 大部分构成。

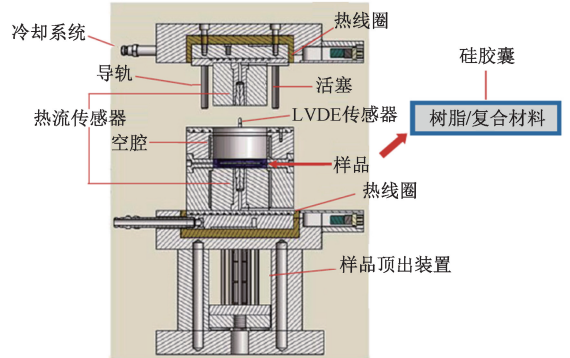


图 2 文献[35]PVT- α 装置

Fig. 2 PVT- α device of reference [35]

图 2 中,实验条件元件包含:两个加热板,给工装中活塞、腔体以及测试样品加热,加热板的温度调节采用基于人工智能控制的 APID 调节模式,温度控制精度高达 0.1%;水冷系统,以保证热流传感器正常工作和保证实验后系统快速冷却;步进电机 (范围:0~100 kN),起到施加和调控压力的作用,通过实时调整活塞位置,给测试试样提供所需的压力。

测试工装包含可运动活塞、空腔的绝热壁、盛装树脂试样的硅胶囊模具、测试试样。其中,空腔的绝热壁是不可压缩的弹性体腔,施加于弹性体表面的压力不会改变空腔的直径,因此位移传感器测量的厚度直接与试样的体积及其变化有关。试样模具选用薄圆柱型硅橡胶胶囊模具 (直径 100 mm,厚度约为 12 mm,如图 4(b) 所示) 用于盛放树脂试样,其整体是可形变但几乎不可压缩的,既能盛放在室温下为粘流态的树脂样品,又能保证压力的传递。

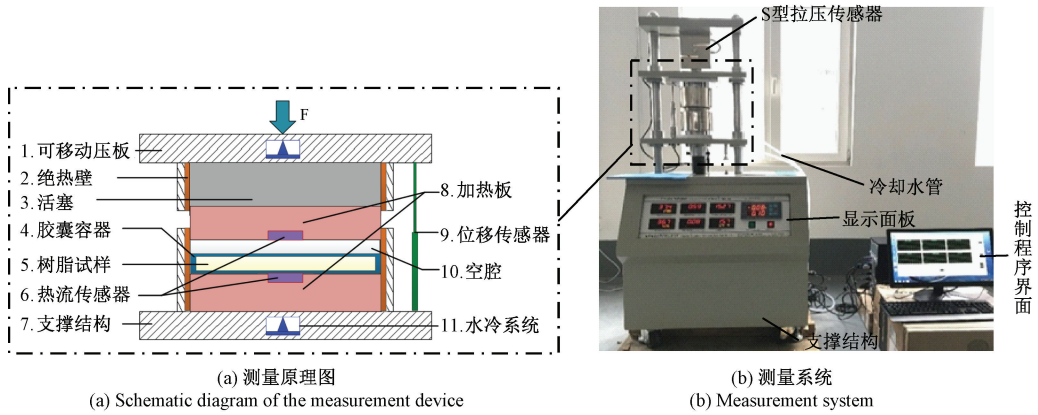


图3 固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量原理与测量系统

Fig. 3 Measurement principle and system of thermal expansion coefficient and cure shrinkage rate during cure

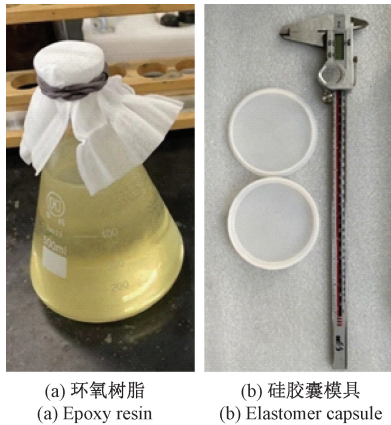


图4 实验材料与模具

Fig. 4 Experimental materials and mould

测试元件包含:超薄热流传感器(型号:HF34-CHS-30,尺寸为40 mm×40 mm×0.26 mm,精度为3%),实现测试过程中任一时刻通过树脂试样上下表面热流的测量。传感器厚度小、精度高,允许一定的弯曲,安装和使用便利,可靠性高;超细小K型热电偶(测温范围-20℃~200℃,厚度为0.02 mm),实现测试过程中任意时刻树脂试样中心温度测量;位移传感器为机械式位移传感器(测量范围0~50.00 mm,精度0.01 mm),实现测试中树脂试样厚度测量,通过试样的厚度变化确定树脂固化过程体积变化;高精度S型拉压传感器,用于测量加载于试样的力,实现试样所受到的压力测量。

假设树脂试样的温度梯度非常小,则热流密度可以表示为^[35]:

$$\varphi = m \bar{c}_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + m \Delta H \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial t} \quad (9)$$

其中, m 为上下两个热流计间的树脂的质量; \bar{c}_p 为树脂比热容,假设实验过程中比热容基本不变; \bar{T} 为树脂平

均温度; $\bar{\alpha}$ 为树脂的平均固化度,热流密度 φ 由装置的两个热流计确定,单位为 W/m^2 ; ΔH 为上下两个热流计间的树脂在整个实验过程中的放热量,单位为 J/m^2 。

实验测量过程中,盛装树脂试样的硅胶囊模具受热发生热膨胀 Δd_{mold} ,必须去除其对树脂试样固化过程厚度的影响。去除模具热膨胀影响后,纯树脂阶段树脂热膨胀为:

$$CTE_{\text{uncured}} = \frac{(\Delta V - \Delta V_{\text{mold}})/V}{\Delta T} = \frac{(\Delta d - \Delta d_{\text{mold}})/d_i}{\Delta T} \quad (10)$$

同理,完全固化阶段的热膨胀系数和交联阶段固化收缩率分别变为:

$$CTE_{\text{cured}} = \frac{(\Delta d - \Delta d_{\text{mold}})/d_{\alpha=1}}{\Delta T} \quad (11)$$

$$CS = \frac{(\Delta d - CTE_{\text{cross}}(\alpha)d_i\Delta T - \Delta d_{\text{mold}})/d_i}{\Delta \alpha} \quad (12)$$

其中, d_i 为树脂试样初始厚度, $d_{\alpha=1}$ 为树脂恰好完全固化时树脂试样厚度。

测量装置、控制计算机与数据采集系统、水冷箱四者组成了测量系统,数据采集系统、计算机与装置间通过RS232端口进行连接,用于实时采集测试过程中的热流、温度、厚度和压力数据,数据采集系统采样频率为1 Hz,测量数据将实时显示在装置显示面板和计算机控制程序界面上,如图3(b)所示。

与Delaunay团队的PVT- α 测量装置相比,本文开发装置优点主要体现在:1)采用简化的试样模具安装方法,避免了复杂的液压传动系统控制的试样顶出装置,降低了测量装置的制造难度和成本;2)应用基于人工智能控制的APID调节温度的加热板;3)应用方便安装的超薄热流传感器和超细小热电偶。

2.2 验证实验

为验证装置的可行性,同时确定模具的热膨胀系数。将一个厚度为 4.95 mm 的硅橡胶圆片置于测量装置中,测量硅橡胶试样在热作用下的厚度变化。测试过程中,加热板的温度以 1℃/min 的速率从室温升至 100℃。

硅橡胶圆片的相对厚度曲线如图 5 所示,随着温度的升高,厚度呈线性逐渐增大,其热膨胀系数为:

$$CTE_{mold} = 8.9091 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$$

硅橡胶的实际热膨胀系数为 $8.49 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$, 则该仪器的测量误差为 4.93%, 表明了装置的可行性。

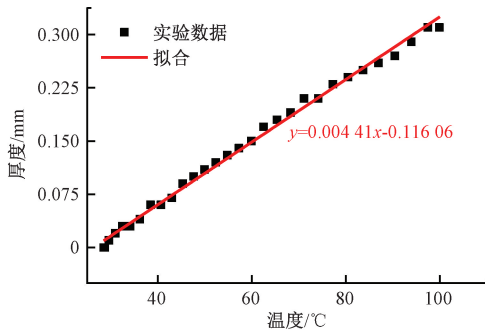


图 5 硅橡胶厚度响应曲线

Fig. 5 Relative thickness versus temperature of silicone rubber

3 热固性树脂固化过程热膨胀系数与固化收缩率测量实验

3.1 实验材料

实验材料为环氧树脂体系,如图 4(a)所示,密度为 1.36 g/ml,南通星辰合成材料有限公司生产,型号为 WSR618(E-51)。其配比为:环氧树脂:甲基四氢苯酐:DMP-30=100:80:0.5。盛装树脂样品的硅胶囊模具如图 4(b)所示。

3.2 测量步骤

1) 将测量装置、计算机、水冷装置依次接通电源,并确认以下各事项:RS232 接口通信传输正常;活塞能够正常给模具施加压力;加热板能够正常升温与降温;装置仪表上温度、热流、压力、位移示数正常;水冷装置水泵正常工作,水管内正常通水且水温恒定。

2) 树脂样品称量和装填。将按比例混合好的树脂试样,在室温条件下,搅拌均匀,然后倒入模具中,并放在电子秤上进行称重。考虑到模具合盖后放入实验装置腔内可能会有 2 g 左右的溢出现象,倒入树脂质量为 68 g 最佳。

3) 启动装置。将装填好的树脂试样放入测量装置的空腔中,如图 6 所示。启动压机,压机带动活塞给树脂样品施加 1 MPa 的压力。压力恒定后,开启加热开关,设置温度工艺。环氧树脂 E-51 的温度工艺为:以 1℃/min 将

温度从室温升至 150℃,150℃恒温 30 min。

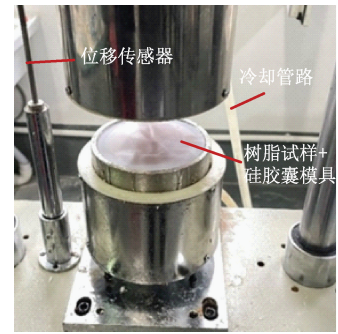


图 6 树脂试样的放置

Fig. 6 Placement of resin samples

4) 数据采集。加热速率稳定后,开始数据采集。在整个测试过程中,压力、温度、热流和厚度将实时显示在仪器面板上,且通过数据采集系统记录并存储于计算机中。树脂固化完成,停止数据采集并保存相关实验数据,测试结束。

5) 固化完成后,关闭加热功能、启动压机卸压,将固化后的树脂样品连同树脂模具一并取出,固化后的树脂样品如图 7 所示,树脂由粘流液体转变成固体。

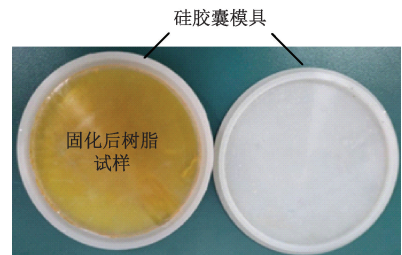


图 7 固化后的树脂试样

Fig. 7 Cured resin sample

4 结果与分析

实验测量的温度 T 和热流密度 ϕ 的响应曲线,以及根据式(8)的积分法确定树脂的固化度 α 变化如图 8 所示。可以观察到,环氧树脂 E-51 大约在 65℃ 开始发生反应,105℃ 出现放热峰,120℃ 树脂完全固化。固化反应存在“诱导期”,固化度-时间曲线呈现“S”形,表明环氧树脂 E-51 的固化反应模型为自催化模型。

整个实验过程的树脂样品相对厚度(已去除硅胶囊模具热膨胀和仪器热损失的影响)曲线如图 9 所示,根据固化度曲线,将树脂试样的厚度曲线可以分为纯树脂(AB)、交联(BC)和完全固化(CD)3个阶段。

交联阶段(BC),树脂一方面因受热发生热膨胀,另一方面因固化反应产生收缩。在固化反应前期,固化反应速率较慢,固化收缩体积较小,该时期树脂的热膨胀体

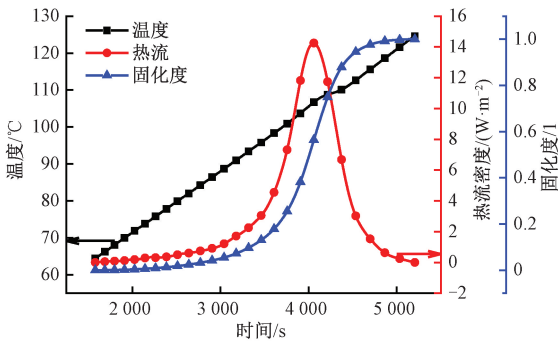


图8 温度、热流密度和固化度响应曲线

Fig. 8 Recorded temperature, heat flow and cure degree versus time

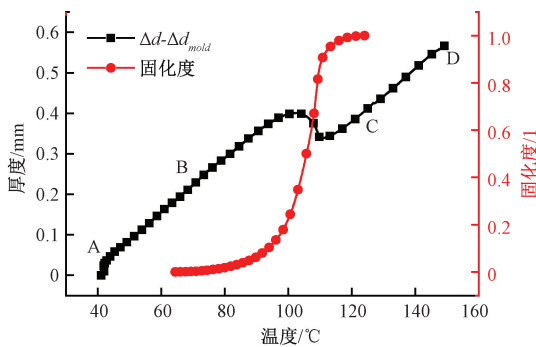


图9 树脂试样相对厚度响应曲线

Fig. 9 Relative thickness versus temperature of sample

积大于固化收缩体积,所以树脂试样的厚度增大。在反应中后期,固化反应速率较快,树脂快速收缩,固化收缩效应大于热膨胀效应,故树脂试样的厚度减小。在反应末期,固化速率变得很小,所以树脂试样的厚度又增大。

树脂试样的初始厚度 $d_i = 8.3 \text{ mm}$, 根据式(10), 确定纯树脂阶段环氧树脂的热膨胀系数为 $8.2651 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$ 。完全固化时的厚度 $d_{\alpha=1} = 8.70819 \text{ mm}$, 根据式(11), 确定完全固化阶段树脂的热膨胀系数 $7.5664 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$ 。假设树脂交联阶段的热膨胀系数随固化度呈线性变化:

$$CTE_{cross}(\alpha) = 8.2651 \times 10^{-4} (1 - \alpha) + 7.5664 \times 10^{-4} \alpha \quad (13)$$

Fox 和 Flory^[41] 的等自由体积理论认为, 宏观体积可分为分子本身占有体积和分子未占有的“自由体积”。自由体积是分子赖以移动和构象重排的场所, 决定着材料的热膨胀系数^[42]。

树脂固化过程中, 随着反应的进行, 交联密度增大, 由低分子转变成具有三维网络结构的聚合物, 分子间的结合力增大, 自由体积减小, 分子振幅减小, 从而热膨胀系数减小。所以环氧树脂 E-51 的热膨胀系数随固化度

的增加而减小。

一旦确定了交联阶段的热膨胀系数, 就可以确定树脂的热膨胀厚度 ($d_i CTE_{cross}(\alpha) \Delta T$)。通过将树脂的相对厚度变化 ($\Delta d - \Delta d_{mold}$) 减去热膨胀厚度 ($d_i CTE_{cross}(\alpha) \Delta T$), 获得固化收缩厚度 ($d_i CS \Delta \alpha$), 如图 10 所示。根据式(12), 确定固化压力为 1 MPa 时, 环氧树脂 E-51 的平均固化收缩率 CS 为 1.78%, 线性拟合相关系数 $R^2 = 0.97$ 。

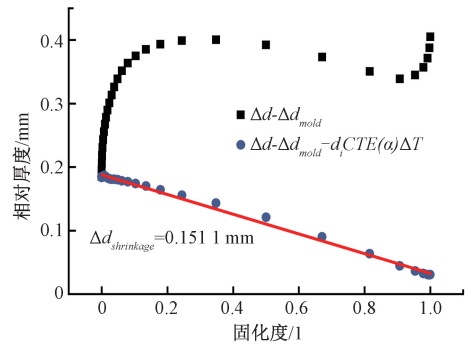


图10 树脂试样交联阶段厚度曲线

Fig. 10 Thickness versus cure degree of sample during cross-linking process

5 结 论

针对热固性树脂固化过程中热膨胀体积与固化收缩体积相互耦合, 导致的热膨胀系数和固化收缩率无法测量的问题, 基于 PVT- α 法, 在 Delaunay 团队设计装置的基础上, 提出改进方案, 开发了热固性树脂固化过程热膨胀系数和固化收缩率测量装置。结论如下:

1) 提出了装置改进方案, 包括采用简化的试样模具安装方法、应用基于人工智能控制的 APID 调节温度的加热板、应用方便安装的超薄热流传感器和超细小热电偶。

2) 为验证装置的有效性, 采用自行研制的测量装置测量了硅橡胶的热膨胀系数, 测量误差为 4.93%。

3) 将树脂试样的厚度曲线分为纯树脂、交联和完全固化 3 个阶段, 通过假设交联阶段的热膨胀系数呈线性变化, 确定交联阶段的热膨胀体积, 实现了交联阶段热膨胀与固化收缩体积的解耦。

4) 选用环氧树脂 E-51 进行了测试, 1 MPa 固化压力下, 固化收缩率为 1.87%, 热膨胀系数随固化度 α 的增大呈线性减小。

参考文献

[1] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46-53.

CHEN X B. Development of advanced polymer

- composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2000, 20(1):46-53.
- [2] KIM S S, MURAYAMA H, KAGEYAMA K, et al. Study on the curing process for carbon/epoxy composites to reduce thermal residual stress[J]. *Composites Part A*, 2012, 43(8):1197-1202.
- [3] NAM S Y, LEE D Y, CHOI I, et al. Smart cure cycle for reducing the thermal residual stress of a co-cured E-glass/carbon/epoxy composite structure for a vanadium redox flow battery [J]. *Composite Structures*, 2015, 120: 107-116.
- [4] STRUZZIERO G, REMY B, SKORDOS A A. Measurement of thermal conductivity of epoxy resins during cure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136:47015-47024.
- [5] GARNIER B, SOMMIER A. Thermal property measurements during curing of thermoset resins using steady periodic conditions [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2002, 21(13):1193-1203.
- [6] SANTOS W N D. Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26: 556-566.
- [7] MCHUGH J, FIDEU P, HERRMANN A, et al. Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29:759-765.
- [8] 元振毅,王永军,张跃,等. 基于材料性能时变特性的复合材料固化过程多场耦合数值模拟[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(1): 167-175.
- YUAN ZH Y, WANG Y J, ZHANG Y, et al. Multi-field coupled numerical simulation for curing process of composites with time-dependent properties of materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 167-175.
- [9] CHERN B C, MOON T J, HOWELL J R, et al. New experimental data for enthalpy of reaction and temperature and degree of cure dependent specific heat and thermal conductivity of the hercules 3501-6 epoxy system [J]. *Journal of Composite Materials*, 2002, 36(17): 2061-2072.
- [10] BOYARD N, VAYER M, SINTUREL C, et al. Modeling PVTX diagrams: Application to various blends based on unsaturated polyester-influence of thermoplastic additive, fillers, and reinforcements [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 2976-2988.
- [11] NAWAB Y, BOYARD N, SOBOTKA V, et al. A device to measure the shrinkage and heat transfers during the curing cycle of thermoset composites [C]. *Trans Tech Publications*, Trans Tech Publications, 2011:19-28.
- [12] NAWAB Y, TARDIF X, BOYARD N, et al. Determination and modelling of the cure shrinkage of epoxy vinyl ester resin and associated composites by considering thermal gradients [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 73: 81-87.
- [13] 刘福祿,张钰民,孟凡勇,等. 基于端面镀膜和基底增敏的级联法布里-珀罗光纤温度传感器[J]. *仪器仪表学报*, 2020, 41(11): 105-111.
- LIU F L, ZHANG Y M, MENG F Y, et al. Fiber temperature sensor based on the cascaded Fabry-Perot with end face coating and substrate sensitization [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2020, 41(11): 105-111.
- [14] LIU Z, ZHENG X, GAO L, et al. Comparative study on the effect of cure parameters on residual deformation for thermoset composite laminates [J]. *Journal of Composite Materials*, 2021, 55(19): 2591-2604.
- [15] 邱雪琼,陈琳. 碳纤维增强复合材料层压板的热膨胀系数测量及理论计算方法[J]. *复合材料科学与工程*, 2021, 7:28-32.
- QIU X Q, CHEN L. Test and theoretical method for coefficients of thermal expansion of carbon fiber reinforced composite laminate [J]. *Composites Science and Engineering*, 2021, 7:28-32.
- [16] STRUZZIERO G, NARDI D, SINKE J, et al. Cure-induced residual stresses for warpage reduction in thermoset laminates [J]. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(22): 3055-3065.
- [17] 郝瑞,周吴,彭倍. 存在初始位移的 MEMS 振动台的振动特性分析 [J]. *仪器仪表学报*, 2021, 42(11): 71-78.
- HAO R, ZHOU W, PENG B. Analysis of vibration characteristics of MEMS vibration table with initial displacement [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2021, 42(11): 71-78.
- [18] CHUN L, POTTER K, WISNOM M R. In-situ

- measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method[J]. *Composites Science & Technology*, 2004, 64(1):55-64.
- [19] PARLEVLLET P P, BERSEE H, BEUKERS A. Shrinkage determination of a reactive polymer with volumetric dilatometry [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(4):433-439.
- [20] 梁群, 冯喜平. 复合材料壳体固化成型过程残余应力和形变分析[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(5):628-634.
- LIANG Q, FENG X P. Residual stress and structural distortion analysis for the curing process of SRM composite case[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(5):628-634.
- [21] KHOUN L, HUBERT P. Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods [J]. *Polymer Composites*, 2010, 31(9):1603-1610.
- [22] SNOW A W, ARMISTEAD J P. A simple dilatometer for thermoset cure shrinkage and thermal expansion measurements[J]. *Applied Polymer Science*, 1994, 52:402-411.
- [23] 王金涛, 刘子勇, 佟林, 等. 近单晶硅密度液体压缩系数精密测量方法[J]. *仪器仪表学报*, 2014, 35(2):475-480.
- WANG J T, LIU Z Y, TONG L, et al. Precision measurement method of compression coefficient for density standard liquid close to single crystal silicon[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2014, 35(2):475-480.
- [24] YATES B, MCCALLA B A. The thermal expansion of carbon fibre-reinforced plastics-Part 5: The influence of matrix curing characteristics [J]. *Journal of Materials Science*, 1979, 14:1207-1217.
- [25] YAN J H, CHIOU M L. Volume shrinkage characteristics in the cure of low-shrink unsaturated polyester resins[J]. *Polymer*, 1996, 37(3):401-412.
- [26] THOMAS C L, BUR A J. In-situ monitoring of product shrinkage during injection molding using an optical sensor[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1999, 39(9):1619-1627.
- [27] HOLST M, SCHANZLIN K, WENZEN M M H, et al. Time-resolved method for the measurement of volume changes during polymerization [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, 43:2314-2325.
- [28] HOA S V, OUELLETTE P, NGO T D. Determination of shrinkage and modulus development of thermosetting resins [J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(7):783-803.
- [29] 黄永华, 吴哲, 李晓慈, 等. 热膨胀系数简易测量装置研制及若干材料测量[J]. *化工学报*, 2016, 67(S2):38-45.
- HUANG Y H, WU ZH, LI X C, et al. Development of simple thermal expansion coefficient measurement apparatus and its application to several materials [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(S2):38-45.
- [30] 焦浩然, 施斌, 魏广庆, 等. 基于 BOFDA 的感测光纤温度系数影响因素研究 [J]. *电子测量与仪器学报*, 2018, 32(1):73-80.
- JIAO H R, SHI B, WEI G Q, et al. Study on influence factors of temperature coefficient of sensing optical fiber based on BOFDA[J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2018, 32(1):73-80.
- [31] RAMOS J A, PAGANI N, RICCARDI C C, et al. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems[J]. *Polymer*, 2005, 46:3323-3328.
- [32] DZIENIA A, KOPERWAS K, TARNACKA M, et al. Direct insight into the kinetics of the high-pressure step-growth polymerization of DGEBA/aniline model system[J]. *Polymer*, 2019, 172:322-329.
- [33] NAWAB Y, BOYARD N, SOBOTKA V, et al. Measurement and modelling of chemical shrinkage of vinyl ester composites [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 504:1129-1134.
- [34] BOYARD N, MILLISCHER A, SOBOTKA V, et al. Behaviour of a moulded composite part: Modelling of dilatometric curve (constant pressure) or pressure (constant volume) with temperature and conversion degree gradients[J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(6):943-954.
- [35] NAWAB Y, CASARI P, BOYARD N, et al. Characterization of the cure shrinkage, reaction kinetics, bulk modulus and thermal conductivity of thermoset resin from a single experiment [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(6):2394-2403.

- [36] BOYARD N, VAYER M, SINTUREL C, et al. Analysis and modeling of PVTX diagram of an unsaturated polyester resin, thermoplastic additive, and mineral fillers blend [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88:1258-1267.
- [37] 刘海涛, 周辉, 胡大伟, 等. 含层理砂岩热膨胀系数的试验研究 [J]. *岩土力学*, 2017, 38 (10): 2841-2846.
LIU H T, ZHOU H, HU D W, et al. Experiment study of thermal expansion coefficient of sandstone with beddings [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2017, 38(10): 2841-2846.
- [38] HU J H, XIE H X, ZHU Z Z, et al. Reducing the melting point and curing temperature of aromatic cyano-based resins simultaneously through a Brønsted acid-base synergistic strategy [J]. *Polymer*, 2022, 246:124745.
- [39] VOTO G, SEQUEIRA L, SKORDOS A A. Formulation based predictive cure kinetics modelling of epoxy resins [J]. *Polymer*, 2021, 236:124304.
- [40] LIANG Q, HOU X, FENG X P, et al. Reaction model and cure kinetics of fiber-reinforced phenolic system [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2022, 38: 422081.
- [41] FOX T G, FLORY P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene I-influence of molecular weight [J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21:581-591.
- [42] 华幼卿, 金日光. 高分子物理(第四版) [M]. 北京: 化学工业出版社出版, 2013年.
HUA Y Q, JIN R G. *Polymer physics (fourth edition)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.

作者简介



梁群, 2014年于南京理工大学获得学士学位, 2017年于西北工业大学获得硕士学位, 现为西北工业大学博士生, 主要研究方向为固体火箭发动机复合材料固化成型。

E-mail: 1162253873@qq.com

Liang Qun received her B. Sc. degree from Nanjing University of Science & Technology in 2014 and received her M. Sc. degree from Northwestern Polytechnical University in 2017. She is currently a Ph. D. candidate at Northwestern Polytechnical University. Her main research interest includes cure process of composite materials for solid rocket motor.



李建, 分别在1993年和1999年于西北工业大学获得学士和硕士和学位。现为西安航天复合材料研究所高级工程师, 主要研究方向为固体火箭发动机功能复合材料成型工艺。

E-mail: kunni12@sina.com

Li Jian received his B. Sc. and M. Sc. degree both from Northwestern Polytechnical University in 1993 and 1999, respectively. He is currently a senior engineer at Xi'an Aerospace Composite Research Institute. His main research interest includes cure process of composite materials for solid rocket motor.



侯晓(通信作者), 分别在1984年、1987年和1990年于西北工业大学获得学士、硕士和博士学位。主要研究方向为固体火箭发动机技术。

E-mail: houxiao@nwpu.edu.cn

Hou Xiao (Corresponding author) received his B. Sc., M. Sc. and Ph. D. degrees all from Northwestern Polytechnical University in 1984, 1987, and 1990, respectively. His main research interest includes technology for solid rocket motor.