

固化工艺研究和固化过程在线监测 ——低价、简便、高效的实时热分析技术研究

Research on Curing Process and Online Monitoring of Curing Process
—— Research on Low-Cost, Simple and Efficient Real-Time Thermal Analysis Technology



摘要：差示扫描量热 (DSC) 和调制式扫描量热 (MDSC) 技术在复合材料固化工艺研究中应用十分广泛，但无法应用于固化过程的在线实时监测。为解决固化过程在线监测难题、提高固化工艺优化效率和实现仿真计算的准确考核，需要在差示扫描量热技术基础上开发低价、简便、高效和实时的新型热分析技术。本文介绍了近些年来在此领域内最具代表性的几篇研究报道，分析这些研究的特点和不足，并提出了后续工作的技术方案。

关键词：固化工艺、固化过程、固化度、差示扫描量热、DSC、调制式差示扫描量热、MDSC、MTDSC、比热容、热扩散系数、导热系数

1. 问题的提出

在复合材料研究过程中，需要对固化工艺进行研究和优化。而在复合材料生产过程中，为保证复合材料成品质量及生产的可重复性，理想方式是对复合材料固化过程进行实时在线监测，确保固化过程中各部分充分固化、累积残余应力和温度非均匀性引起的应变尽可能小、控制复合材料固化温度避免热降解以及降低完全固化的总时间。

为了实现固化工艺研究和优化以及固化过程的实时在线监测，需要针对材料固化过程中可监测的物理量，并结合固化过程中出现的物理化学反应特性，采用相应准确有效的测试技术。在固化工艺中，当前常用来判断固化是否完成的直接准则是最能表现固化反应的固化度，但在固化工艺研究和固化度监测方面面临着以下三方面的技术难题需要解决：

(1) 现有扫描量热技术测试样品小，测试结果与实际生产现场有差异

目前用于研究固化工艺最有效的手段是差示扫描量热 (DSC) 技术以及灵敏度和精度更高的调制式扫描量热 (MDSC) 技术，树脂供应商大多采用这两种技术提供树脂固化度信息。这两种技术的局限性是测试样品量很小，与实际固化过程中的产品尺寸和形状有巨大差异，扫描量热技术测试得到的固化工艺过程和参数很难在实际固化工艺中直接使用，还需要进行大量固化工艺优化研究工作。

(2) 现有扫描量热技术无法应用于在线实时监测

由于基于热动力学原理，并且可以与固化工艺具有完全相同的温度、压力和气氛变化过程，目前的各种扫描量热技术作为最成功的热分析技术，可以说是完美解决了微量样品层面的热分析问题，为固化工艺研究和优化、为固化工艺仿真计算研究提供了准确的基础数据。但目前热分析技术的最大局限性是无法推广应用到产品生产现场，无法采用扫描量热技术对固化过程进行在线实时监测，无法对固化工艺研究和仿真模拟结果进行快速的在线实时验证。

(3) 现有在线监测技术无法达到扫描量热技术的准确性，未达到实用水平

尽管扫描量热技术无法推广应用到生产现场，但为了满足复合材料研制和生产需要，近些年来开发了许多新技术来进行固化过程的实时在线监测^[1]。这些技术大多采用间接方法，而且种类繁多，主要分为光纤法、超声法、电学法和热学法。尽管这些方法都证明了其在监测固化过程中的有效性，但也存在局限性，还都无法替代扫描量热技术的有效性，每一种方法只能监测部分参数，在使用时需要根据具体条件进行选择评估，而且这些测试方法目前大多还都停留在实验室研究阶段，还未看出具有多大的市场使用前景。

2. 解决方案

综上所述，为了准确了解固化中的吸放热过程、实现固化工艺设计、快速准确寻找最佳固化工艺过程，并能对整个固化过程进行实时在线监测，就需要在扫描量热技术的基础上，开发新的测试技术并应用到实际固化工艺中，所开发的新技术方案主要包括以下几方面内容：

(1) 首先要解决大尺寸规则形状样品或材料的热分析测试问题，即在各种大尺寸的板状、柱状和球型模具/样品和构件上实现扫描量热测试功能，这相当于把 DSC 测试功能拓展到大尺寸规则模具/样品和构件上。

(2) 解决材料热物理性能测试问题，即在 DSC 比热容测试能力基础上，增加了在整个固化过程中的热扩散系数和导热系数的连续测量能力，在得到固化特性的

同时得到复合材料传热特性，这相当于把 MDSC 测试功能拓展到大尺寸规则模具/样品和构件上。

(3) 最终要解决单样品热分析测试技术问题，一方面要避免像 DSC 和 MDSC 那样需要同时进行参考样品测试，另一方面还要避免使用传统热物性测试中那样长时间稳态一维热流测试形式，而是需要仅采用温度传感器测量模具/样品和构件内外的温度和热流变化，并在与固化工艺相同的升温、恒温和降温的动态过程中，同时测量得到多个热物理性能参数，如热扩散系数、热焓、比热容和导热系数，最终得到固化度等相应的固化工艺参数。

3. 本文目的

上述解决方案是当前复合材料固化度监测及固化反应动力学研究的发展方向，对复合材料研制和生产有着重大意义，特别是热分析技术在固化工艺和固化过程中的应用研究方面，很多研究机构和学校都开展了研究工作，但并没有取得实质性进展，基本还停留在实验室探索阶段。本文将介绍近些年来在此领域内最具代表性的几篇研究报道，分析各种研究的特点和不足，为后续的技术攻关提供参考。

4. 温度调制型 DSC：MDSC 技术

经典的 DSC 技术可以测量微小样品比热容随温度的变化特性，由此常用于固化反应动力学的研究和分析，但无法测量样品的热扩散系数和导热系数，因此采用 DSC 技术无法对固化过程中的热传递进行研究，无法了解材料内部的温度分布，进而使得无法进行固化工艺的优化。另外，传统的 DSC 对于微量样品的微弱吸热和放热还是不能提供足够高的灵敏度和精度。

为此，结合传统的 Angstrom 技术，在 DSC 技术基础上开发了温度调制型 DSC (MDSC) 技术，即在以往 DSC 测试的温度变化曲线上叠加了温度调制波，由此大幅度提高了测量灵敏度和测量精度，同时还实现了热扩散系数的测量。

目前，MDSC 技术已经非常成熟，并有相应的商品化测试仪器，如图 4-1 所示。很多研究机构采用 MDSC 仪器对固化过程中的热传递进行研究，如侯进森等人对碳

纤维/环氧树脂预浸料固化过程中不同纤维方向上的导热系数进行了测量[2]。

尽管 MDSC 已经具有很高的测量精度和灵敏度,但这种技术复合材料固化工艺研究和在线监测中的应用十分有限,主要因为以下原因:

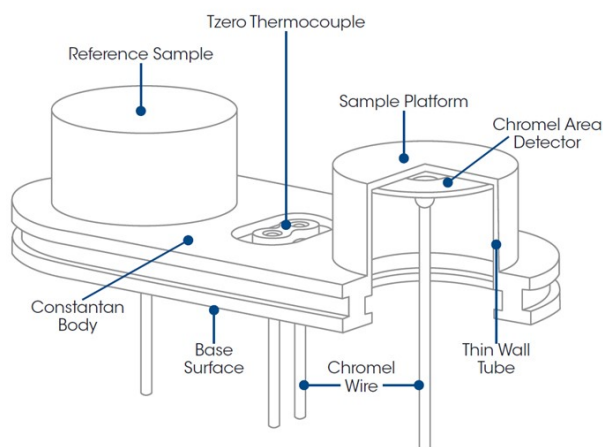


图 4-1 MDSC 测量原理和测试仪器

- (1) 样品量太小,很难保证样品对复合材料的代表性;
- (2) 测试模型假设被测样品始终处于温度均匀状态,这就造成 MDSC 测试模型无法放大应用到大尺寸样品和固化部件的热分析测试;
- (3) 与 DSC 一样,MDSC 同样需要结合参考材料同时进行测量,这也限制了这种技术的实际应用;
- (4) 为了保证 MDSC 技术中规定的边界条件,在被测样品周围需要配备复杂的配套装置,这在固化工艺现场根本无法实现。

5. 固化过程的其他热分析技术研究

到目前为止,固化过程中其他热分析技术的研究,主要侧重于对恒温固化过程中热物理性能变化过程的测量,重点是测量热扩散系数的变化规律,然后用不同阶段的热扩散系数来表征固化度 C , 即:

$$C = \frac{A - B}{D - B} \quad (1)$$

式中, B 、 A 和 D 分别是液态、随时间推移和完全固化状态下的热扩散系数值。

5.1. Friis-Pedersen 等人的研究工作（2006 年）

较早尝试将 DSC 热分析技术推广应用到复合材料固化过程在线监测的是德国的 Friis-Pedersen 等人[3]，他们模仿 MDSC 技术进行了初步的研究工作。在他们的研究中，模仿 MDSC 同样采用了 Angstrom 测量原理进行定点温度交变调制，模仿 MDSC 仪器结构搭建了一套经典的 Angstrom 法薄板热扩散系数测量装置，如图 5-1 所示，可以测量薄板材料（面积为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ ，厚度约为 3mm ）在不同恒定温度固化过程中热扩散系数的变化过程，并由此热扩散系数变化过程来表征复合材料固化度特性。

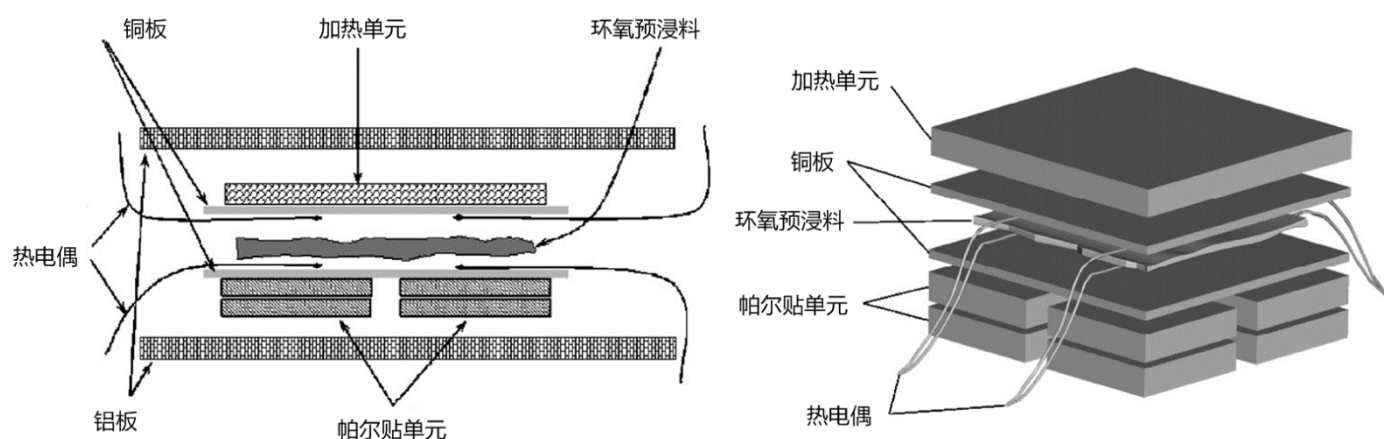


图 5-1 试验装置示意图

尽管采用了已知热扩散系数的硼硅酸盐玻璃对此测量装置进行了测量误差考核，并标称测量误差小于 3%，但从文献报道来看，整个装置简陋，重复性测量结果偏差很大。特别是对于低粘度未固化树脂以及厚度的变化情况测试会有很多问题。

Friis-Pedersen 等人还分别采用两种 DSC 仪器分别对微量样品的比热容进行了测量，并结合上述装置测量得到热扩散系数和密度计算得到了导热系数，通过对比证明了固化度与热扩散系数和导热系数的变化密切相关，采用热扩散系数来表征固化度甚至在灵敏度上更优于比热容。

尽管 Friis-Pedersen 等人的研究工作比较简易，测量误差也较大，但在采用热物性能参数来表征固化度方面进行了积极的探索，并获得了初步的结果，证明了采用热扩散系数来表征固化度是一种切实可行的技术途径，并具有显著特点。

5.2. Rudolph 等人的研究工作 (2016 年)

为了实现固化过程的在线监测，基于经典的 Angstrom 法薄板热扩散系数测试技术，德国的 Rudolph 等人搭建了一套更简易的试验装置来测量环氧树脂固化过程中的热扩散系数变化[4]，并基于上述固化度的定义来对固化过程进行表征。

装置的测量原理基于经典的 Angstrom 法，如图 5-2 所示，不同之处在于温度的调制不是传统的正弦波，而是采用了三角波，相应的热扩散系数测量公式则采用了参数估计算法获得。

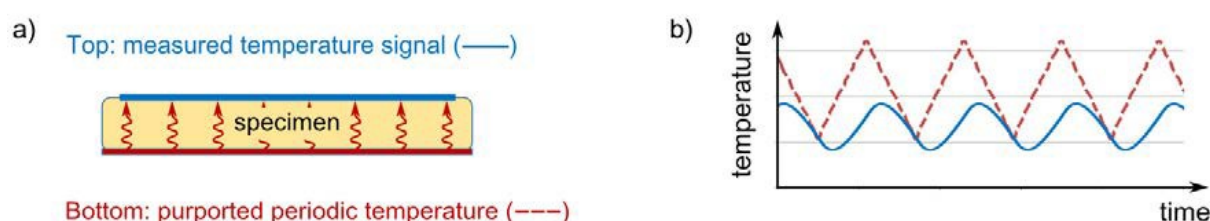


图 5-2 基本思想是假设一维热流，评估两个温度信号之间的差异。a) 样品描绘，b) 顶部和底部温度信号

为模拟在线固化过程，Rudolph 等人搭建的试验装置模仿了真空袋成型工艺，如图 5-3 所示，被测环氧树脂样品尺寸为直径 29mm、厚度不超过 3mm，样品装在外径为 30mm、高度为 4mm 的铝制料盒内。试验参数中设置了温度振荡周期长度为 4 分钟，振荡幅度被设置为 2K。

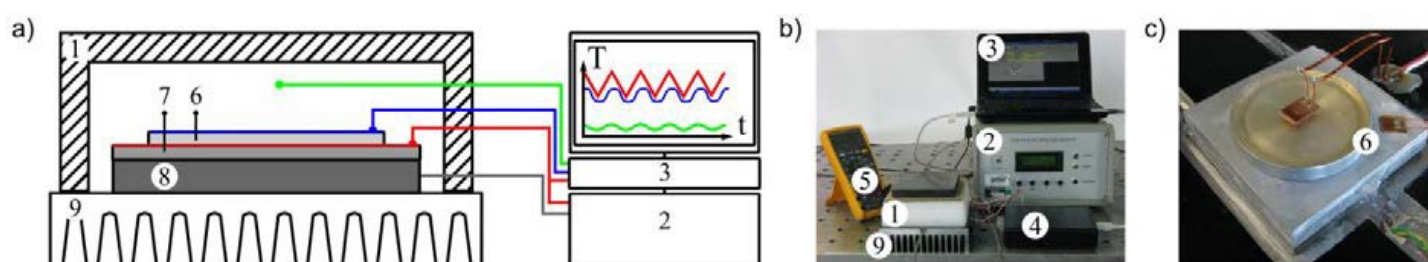


图 5-3 实验装置：1) 隔离试验箱；2) 温度控制器；3) 用于温度测量和控制的 PC 机；4) 测量放大器；5) 室温显示；6) 带有温度传感器的样品；7) 铝块；8) 珀尔帖元件；9) 散热器

采用这套试验装置，分别在不同温度下进行了固化过程中的热扩散系数测试，热扩散系数转换为固化度后的结果如图 5-4 所示。

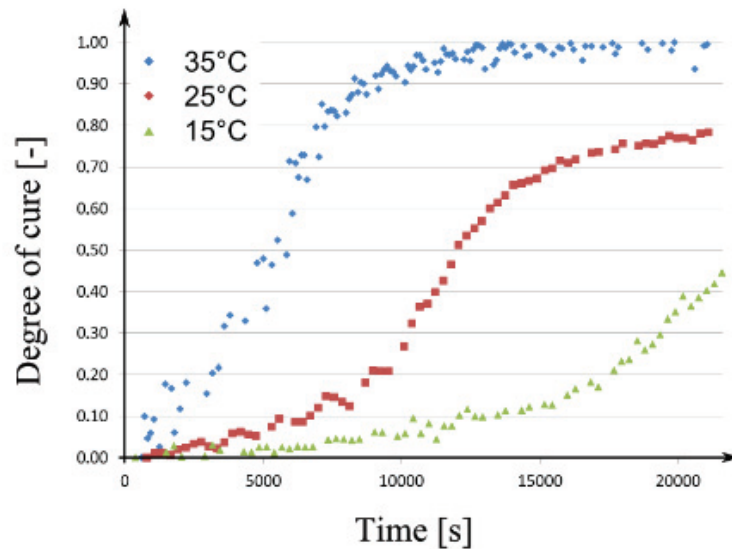


图 5-4 在不同温度下测量热扩散系数推断出环氧树脂的固化度

通过上述 Rudolph 等人的工作，至少可以看出以下几方面的优缺点：

(1) 再一次证明了热扩散系数作为固化度评价参数的有效性；

(2) 对于板材结构的复合材料固化过程，可以用很简易的装置就可以实现固化度的在线监测，特别是仅采用单面加热和厚度方向双点测温的方式，就可以在线实时对整个固化过程的固化度变化进行测试表征，这已经非常接近实用化水平。

(3) 出于测试方法需要，样品加热采用的是单面加热三角波温度调制方式，这种加热方式显然不符合常规固化工艺线性加热模式，增加了在线监测设备的复杂程度。同样，这种测试结构并不适合低粘度液体以及厚度变化的固化过程。

(4) Rudolph 等人的工作实际上为今后的实用化研究奠定了一个基础，这种单面加热方式完全可以拓展到常规固化工艺中的线性加热模式，即只需采用一个温度传感器测量板材中心位置在固化过程中的温度变化，就可以实现板材固化过程的在线实时监测。

沈阳航空航天大学的卢少微等人出于对巴基纸 (Buckypaper) 作为温度传感器在固化工艺在线监测中的应用研究^[5]，借鉴了上述 Rudolph 等人的工作，直接在真空袋固化工艺中研究固化度与巴基纸的电阻温度系数关系。尽管直接采用温度传感器在线监测固化过程的有效性十分有限，但他们对巴基纸的研究不失为给今后固化工艺中使用的温度传感器增加了一种可选性。

5.3. Struzziero 等人的研究工作 (2019 年)

上述研究工作基本都是基于板材固化工艺的在线热扩散系数测试测试方法，但这些水平结构的固化过程并不适合流动性较强的低粘度液体树脂的固化过程监测，而且监测过程中样品厚度会发生变化而带来测量误差。为了提高材料的适用性，Struzziero 等人采用了柱状结构的传热模型报道了在线固化监测的研究工作[6]。

Struzziero 等人研究的测试方法还是基于经典的 Angstrom 技术，在定点温度下交变调制加热温度来测量得到热扩散系数。设计的测量装置包括一个带冷却管的铜块，其中心有一个圆柱孔用于容纳直径为 7mm、壁厚为 1mm、高度 40mm 的空心铜管。该装置如图 5-5 所示。

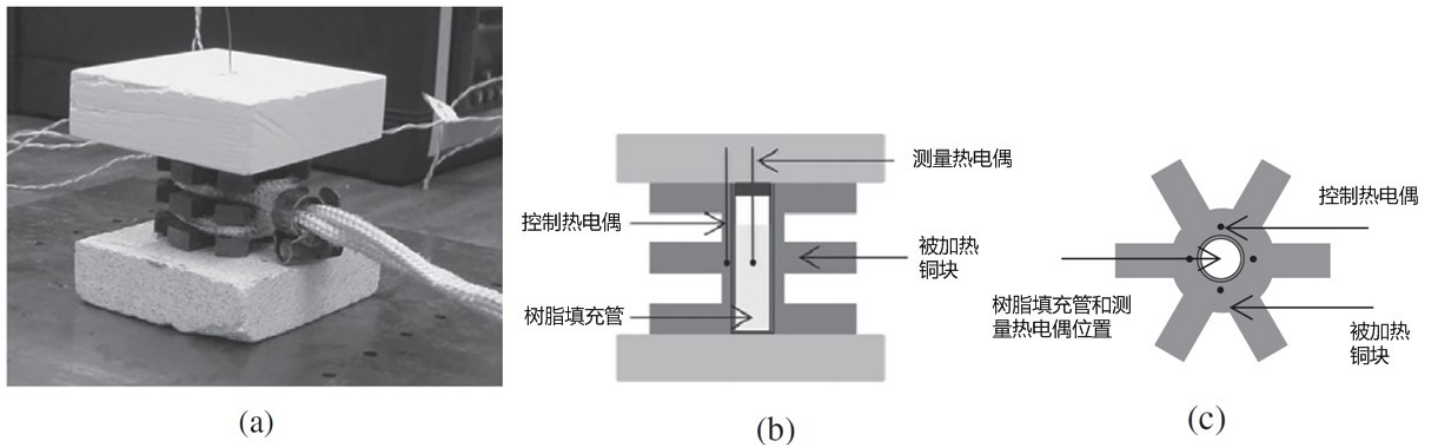


图 5-5 (a) 实验装置；(b) 截面图；(c) 俯视图

液体树脂倒入铜管，然后用软木塞封闭。软木塞在其中心有一个开口，以允许放置在中心的热电偶接触树脂。然后将铜管插入铜块的圆柱形孔中，两块隔热板放置在铜块的上下两侧，一根柔性电热丝缠绕在冷却管周围。铜块温度由温度控制器调节加热软线上的功率进行控制而产生周期性的变化。由于树脂的热惯性，在树脂区域中心测量的温度是相位滞后的周期性曲线，树脂和铜温度的周期性变化信号如图 5-6 所示，通过相位差的测量可以得到相应的热扩散系数。

每次测试前，树脂在铜管中的填充量为四分之三左右，用软木密封封闭，并放置在铜块中。随后，外径 0.5mm 的测量热电偶探针穿过软木塞密封件的中心开口，使热电偶敏感区位于树脂的几何中心位置。在测试过程中，铜块温度调制所采用的

幅度为 1°C 、一个调制周期为 4 分钟。

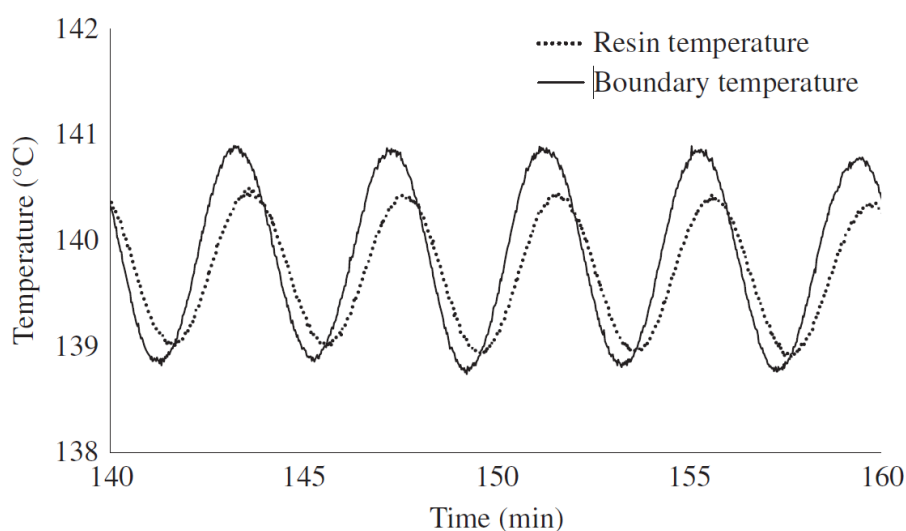


图 5-6 树脂区域边界和中心的温度变化

Struzziero 等人采用搭建的测量装置对三类材料进行了测试, 第一类是非固化材料甘油作为该方法的考核; 第二类包括一种脱气、预混合、单组分树脂, 专门设计用于树脂传递模塑工艺的环氧树脂 RTM6 和另一种为灌注应用设计的低反应性单组分液态环氧树脂 890RTM; 第三类是采用液体增韧环氧树脂的双组分系统, 用于缠绕和拉挤成型的 XU3508/XB3473。

Struzziero 等人用上述装置测量了上述材料不同温度下的热扩散系数, 并采用 MDSC 进行了比热容测量和固化表征, 同时还建立了相应的固化动力学模型, 由此来进行相应的对比和验证。

通过甘油的导热系数测量验证了与文献值相差约为 8%, 需要注意的是这个偏差是包含了测量装置热扩散系数测量误差和 MDSC 比热容测量误差的合成误差。

Struzziero 等人在此测量装置上开展了大量研究, 在此就不再详细介绍。总之, Struzziero 等人的工作再一次有效证明的热扩散系数表征固化过程的有效性, 同时还证明了测量液体热固性塑料固化过程中的热扩散系数方面是可靠的, 测量精度由树脂区域中心热电偶放置的精度控制, 要求位置精度为 0.5mm 以将测量误差限制在 3% 以下。固化环氧树脂的导热系数测试结果显示出对固化度的线性依赖增加和对温度的反向线性依赖, 所得结果可以根据声子输运解释为固化材料中的主要热载体。实

验装置测量结果可用于生成材料表征数据，这些数据是建立固化模拟所需的精确导热本构模型所必需的。

Struzziero 等人的工作最重要的是验证了固化过程中热扩散系数和导热系数变化的准确测量，热扩散系数和导热系数的获得可以更可靠地预测热梯度、放热现象和缺陷，如残余应力，有助于提高固化工艺预测的整体精度。另外，Struzziero 等人的圆柱体测试结构，从测试模型上已经完全接近于实际固化工艺，而且还可以进行各种形式的推广应用。

6. 分析

上述研究工作基本上都是模仿 MDSC 而采用了 Angstrom 技术，同时也证明了测量得到的热扩散系数和导热系数完全可以用于固化评价。由于加热方式的复杂性，使得这种 Angstrom 技术还是无法应用到实际复合材料固化工艺中的在线监测，还只能停留在样品级别的应用。为了真正在复合材料固化工艺中采用热分析技术实现在线监测，依阳公司通过前期的大量研究，做出如下分析：

(1) 基于 MDSC 发展历史做出的分析：在 DSC 测试过程中，由于样品量小，样品的吸热和放热量以及热流信号都十分微弱，而 Angstrom 温度交变测试是一种灵敏度和精度很高的技术，因此 MDSC 采用了 Angstrom 技术实现了灵敏度和精度的大幅度提高，并同时实现了热扩散系数测量，结合已经具有的比热容测试能力，MDSC 可用来测量导热系数。

(2) 从实际固化工艺做出的分析：在产品生产固化工艺中，产品尺寸普遍较大，吸热和放热量以及热流信号普遍都较大，从信噪比分析来看根本无需高灵敏度的 Angstrom 技术。另外，在实际固化工艺设备上也很难实现 Angstrom 技术要求的温度交变调制。

(3) 从热扩散系数测试技术做出的分析：尽管上述研究文献报道都是基于交变的 Angstrom 技术，但不采用这种交变技术，只通过加热变化过程也能准确测量出热扩散系数，而这种加热变化过程与固化工艺中的加热过程完全相同。这也就是说在现有固化工艺设备和固化加热过程中，通过工件中单点温度的测量，可以准确得

到整个固化过程中的热扩散系数变化。

(4) 从比热容测试技术做出的分析：DSC 和 MDSC 的强大之处在于可以对热流进行测量，从而量化得到吸热和放热变化过程，其技术关键是采用了参考材料的对比测试，这也是限制 DSC 技术推广应用于在线热分析的主要障碍。这个主要障碍目前也有解决途径，就是设法将参考材料等效到现场固化工艺加热装置上，从而可以具备 DSC 的所有测试能力。

7. 总结

通过上述研究文献综述和分析，针对固化工艺研究和固化过程在线监测，可以描绘出这样一个技术愿景：

(1) 因为都是基于升温和降温过程，可以将差示扫描量热 (DSC) 技术等效到固化工艺设备上，只通过简单增加相应的温度传感器等，就基本可以实现 MDSC 的大部分功能，至少能具备热焓、比热容、热扩散系数和导热系数的测试能力，实现高效的固化过程在线监测。

(2) 这是一种单点测温和基于一维传热的测试技术，可以应用在各种尺寸和形状的复合材料固化工艺中，造价极低使用便捷，单点植入式温度传感器对复合材料整体性能影响小。

(3) 随着分布光纤技术和巴基纸 (Buckypaper) 技术的发展，温度传感器可以采用分布式植入结构，将会更高效的进行固化工艺现场监测。

8. 参考文献

(1) 王奕首, 李煜坤, 吴迪, et al. 复合材料液体成型固化监测技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2017, 538(19):50-59.

(2) 侯进森, 叶金蕊, 王长春, et al. 碳纤维/环氧树脂预浸料固化过程中的热导率测定[J]. 复合材料学报, 2012(4):23-28.

(3) Friis-Pedersen H H, Pedersen J H, Haussler L, et al. Online measurement of

thermal diffusivity during cure of an epoxy composite[J]. Polymer testing, 2006, 25 (8) : 1059-1068.

(4) Rudolph M, Naumann C, Stockmann M. Degree of cure definition for an epoxy resin based on thermal diffusivity measurements[J]. Materials Today: Proceedings, 2016, 3 (4) : 1144-1149.

(5) Lu S, Zhao C, Zhang L, et al. Real time monitoring of the curing degree and the manufacturing process of fiber reinforced composites with a carbon nanotube buckypaper sensor[J]. RSC Advances, 2018, 8(39): 22078-22085.

(6) Struzziero G, Remy B, Skordos A A. Measurement of thermal conductivity of epoxy resins during cure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136 (5) : 47015.

