

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.012

玻纤增强尼龙 6 复合材料 RTM 工艺传热 – 反应过程的数值模拟

孙华,薛平,陈轲,贾明印
(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:采用 COMSOL 有限元软件,对玻璃纤维 (GF) 增强阴离子聚合尼龙 6 (APA6 / GF) 热塑性复合材料树脂传递模塑 (RTM) 成型中传热、反应过程进行了三维仿真模拟研究。建立了非线性瞬态传热和树脂反应动力学耦合模型,分析了模具温度和 GF 体积分数等工艺参数对复合板材内的温度场和反应转化率的影响。模拟结果表明,复合板材内部的温度分布与转化率均匀性较好;模具温度是影响温度变化和反应转化率变化的关键参数,当模具温度为 150℃ 时,反应转化率为 0.98,已满足复合材料制品的性能要求;GF 体积分数的变化会对复合板材内温度峰值和反应前期的转化速率有所影响,但对最终反应转化率影响不大。

关键词: 尼龙 6 ; 阴离子聚合反应 ; 传热 ; 工艺参数 ; 数值模拟

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0065-06

Numerical Simulation of Heat Transfer Coupled with Reaction of Glass Fiber Reinforced Nylon 6 Composites by RTM

Sun Hua, Xue Ping, Chen Ke, Jia Mingyin

(Mechanical and Electrical Engineering College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The three-dimensional simulation study on heat transfer and reaction process of glass fiber (GF) reinforced anionic polymerizing nylon 6 thermoplastic composites (APA6 / GF) by resin transfer molding (RTM) was carried out with the help of COMSOL finite element software. The governing equations of non-linear transient heat transfer and resin reaction kinetics were established. The effects of mould temperature and GF volume fraction on the temperature field and reaction conversion in the composite sheet were analyzed. The simulation results show that, the uniformity of temperature distribution and reaction conversion in the composite sheet are good. Mould temperature is the key parameter affecting changes on temperature and final conversion, and when the mould temperature is 150℃, the reaction conversion is 0.98, which meets the performance requirements of composite products. The change of GF volume fraction can affect the thermal peak and the conversion rate of the early stage of the reaction, however, it has little effect on the final conversion.

Keywords : nylon 6 ; anionic polymerization ; heat transfer ; process parameter ; numerical simulation

纤维增强热塑性复合材料比纤维增强热固性复合材料拥有更高韧性、更快速成型和可回收再加工的特点,并且各种新型成型方法也一直备受国内外关注,但是由于常用的热塑性树脂熔体的高黏度、流动性差以及对单根纤维内部浸渍效果差,通常不能直接采用传统的树脂传递模塑 (RTM) 工艺方法加工。反应成型则利用单体的低黏度性,在聚合反应前实现良好的纤维浸渍,在适当的活化剂和催化剂的作用下发生原位聚合反应,最终经完全反应得到

制品。

己内酰胺是制备尼龙 6 (PA6) 的单体,其液体黏度非常低,约为 0.1 Pa·s,可以充分浸渍玻璃纤维 (GF),满足 RTM 工艺对树脂黏度的要求 (树脂黏度要求低于 1 Pa·s)。采用己内酰胺单体阴离子开环聚合反应制备的阴离子聚合 PA6 (APA6) / GF 复合材料可以在拉挤成型、RTM 和真空袋成型等工艺方面得到应用^[1-3]。对于己内酰胺的阴离子聚合反应,国内外进行了很多实验研究。阴离子开环聚

通讯作者: 薛平,硕士,教授,主要研究方向为超高分子量聚乙烯单螺杆挤出成型技术与设备、热塑性复合材料成型技术与设备、环保型木塑复合材料挤出成型技术与设备、其它新材料的成型设备及技术等 E-mail : xueping@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-05-06

引用格式: 孙华,薛平,陈轲,等. 玻纤增强尼龙 6 复合材料 RTM 工艺传热 – 反应过程的数值模拟 [J]. 工程塑料应用,2019,47(7) : 65–70.

Sun Hua, Xue Ping, Chen Ke, et al. Numerical simulation of heat transfer coupled with reaction of glass fiber reinforced nylon 6 composites by RTM[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7) : 65–70.

合由于催化剂呈碱性而对湿度非常敏感。P. Bernart 等^[4]研究了水对己内酰胺非活性聚合的影响。此外,树脂反应聚合还与反应体系的性质和组成有关。也有学者研究了聚合条件(催化剂/活化剂类型、浓度和配比)、制备方法和温度对反应转化速率与转化率的影响^[5-6]。只有优化单体、活化剂和催化剂之间的配比,才能获得低单体残留率^[7]。

而在 RTM 工艺中,活性树脂在注射枪的作用下实现对模具内的 GF 完全渗透后,树脂又在模具的加热作用下发生阴离子聚合与 GF 复合形成复合板材。该过程本质上是一个在热传导系数比较低、各向异性材料内进行的且具有非线性内热源的化学反应过程,是 RTM 工艺的研究重点。其中内热源是己内酰胺单体反应聚合放出的热量。热传导和反应聚合是热塑性树脂 RTM 成型过程中发生的两个最基本的、强耦合的物理和化学过程。

荷兰和德国的一些学者对 APA6/GF 的成型过程进行了数值模拟研究。I. Baran 等^[8]研究了拉挤成型中的升温速率、成型温度对反应转化率的影响,并对模具进行了分段设温等。J. A. García-Manrique 等^[9]采用半经验公式对 APA6 反应注射成型过程进行了数值模拟,优化了排气口和浇口的位置,确定了在不形成空隙的情况下最短充模时间。J. J. E. Tuwen 等^[10]研究了 APA6/GF 复合材料 RTM 成型过程中不同厚度方向上的温度变化,但是没有直观地表达出反应转化率的变化趋势,而且忽略了 GF 体积分数对聚合过程的影响。

此外,反应动力学参数与阴离子聚合的催化剂/活化剂的配比和类型有很大的关系,笔者针对具体的某一配方体系进行研究,考虑了己内酰胺聚合反应中的物质变化与纤维含量对树脂密度、热传导系数及比热容的影响。研究了不同的模具温度和 GF 体积分数等工艺条件对树脂反应聚合的影响^[11]。对该过程建模进行了数值模拟,大大减少了实验工作量,为优化 RTM 成型工艺参数提供理论依据。

1 模型的建立

1.1 三维热传导模型

为了建立复合板材在 RTM 模具的热传导模型,需做如下假设:

(1) GF 增强体是均匀分布在模具中的;

(2) 双轴向布铺层角度是 0° 和 90°,铺层方向是 0°,90°,0°,90°,因此,将平行于纤维铺层方向认为是各向同性的;

(3) 在 RTM 模具中,树脂完全渗透进预制 GF 增强体中且处于饱和状态,因此,树脂流动引起的对流传热效应忽略不计;

(4) 在成型过程中,复合板材与模具内壁紧密接触,不考虑树脂收缩和变形的影响;

(5) 树脂聚合反应发生在树脂完全注入 RTM 模具后;

(6) 温度对 GF 的热物理性能的影响忽略不计。

在这些假设条件下,以平行于纤维铺层的面为 x-y 面,垂直于纤维铺层面的方向为 z 轴,则瞬态非等温热传导方程如下:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (1)$$

式中: ρ ——复合板材的密度;

C ——复合板材的比热容;

T ——复合板材在某一时刻 t 某一位置的温度,用绝对温度值表示;

$k_i (i=x, y, z)$ ——复合板材在三个正交方向上的导热系数;

Q ——内热源项,即己内酰胺阴离子聚合反应放出的热量,与反应转化速率有关。

忽略树脂在流动中的影响, Q 可以由下式表示:

$$Q = (1 - V_f) \rho_r H_r \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (2)$$

式中: V_f ——GF 体积分数, %;

ρ_r ——树脂的密度, kg/m^3 ;

H_r ——树脂聚合反应过程中放出的总热量, J/g ;

α ——树脂的反应转化率。

1.2 反应动力学模型

树脂的反应动力学模型主要分为唯象(宏观)模型和机理(微观)模型。唯象模型是根据实验测得的动力学参数进行拟合建立的半经验模型,更贴近实验现象,因此得到很多研究者的青睐^[12-13]。根据树脂体系的不同存在着不同类型的聚合反应动力学模型,可以是 n 阶模型、自催化模型或它们的组合形式^[14]。

己内酰胺的反应转化速率并不是恒定的,反应初始阶段反应速率较慢,随着反应的进行树脂的反应转化率会逐步提升,放出更多的热量从而加快反应速率,是一种自催化反应,直至反应即将结束时由于黏度的升高和单体的耗尽,聚合反应速率才会逐

渐下降。聚合反应速率对 RTM 工艺和最终制品性能有着重要影响。其中,己内酰胺聚合反应速率的半经验公式可由下列自催化模型表示^[15]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (b_1 + b_2 \alpha^{m_2}) \times (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

式(3)中, m_2 和 n 是反应动力学指数, b_1 , b_2 分别是非催化和自催化反应的表现速率常数(单位 s^{-1}), 可由阿伦尼乌斯公式进行描述:

$$b_i = A_i \times \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

那么己内酰胺阴离子聚合的反应动力学方程可以表示为:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \left[A_1 \times \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \alpha^{m_2} \right] \times (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

式中: A_1, A_2 ——指数前因子, s^{-1} ;

E_1, E_2 ——反应活化能, J/mol ;

R ——通用气体常数。

1.3 热物理性能参数的确定

为了准确地预测复合板材的传热-反应耦合行为, 必须了解复合板材的热物理性能。己内酰胺阴离子聚合反应过程中在复合板材内会同时存在三种组分: 树脂单体, GF 和聚合物。复合板材的密度、比热容和导热系数等物理参数均可根据混合定律来确定。大多数文献中计算复合板材的物理参数时仅根据纤维和树脂两相所占的体积分数进行简单复合计算^[16], 未考虑树脂聚合反应中的物质变化对这些参数的影响。实际上, 它们与反应转化率有着密切的联系。

按照体积分数分别对复合板材的有效密度、比热容进行计算:

$$\rho = V_r \rho_r + (1 - V_r) \times [(1 - \alpha) \rho_r + \alpha \rho_p] \quad (6)$$

$$C = V_r C_r + (1 - V_r) \times [(1 - \alpha) C_r + \alpha C_p] \quad (7)$$

式(6)和式(7)中, 下标 r, p, f 分别对应己内酰胺、PA6 和 GF。

复合板材导热率具有各向异性。当研究复合板材三维热传导问题时, 需要分别建立平行于和垂直于纤维铺层方向的导热系数 k_i 方程, 从而对复合板材的厚度和水平方向进行模拟。

对于平行于纤维铺层面的导热系数 k_{xy} , 由于假设其具有各向同性, 可以根据混合定律确定:

$$k_{xy} = V_r k_r + (1 - V_r) \times [(1 - \alpha) k_r + \alpha k_p] \quad (8)$$

对于垂直于纤维铺层面方向的导热系数 k_z , 使用 Springer 和 Tsai 公式^[17]。根据复合材料对剪切

载荷的响应与传热之间的类比, 从而估算出导热系数:

$$k_z = k_r \left\{ 1 - 2 \sqrt{\frac{V_f}{\pi}} + \frac{1}{B} \left[\pi - \frac{4}{\sqrt{1 - (B^2 V_f / \pi)}} \times \arctan \left(\frac{\sqrt{1 - (B^2 V_f / \pi)}}{1 + B \sqrt{V_f / \pi}} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

$$B = 2[(k_r / k_f) - 1] \quad (10)$$

各组分材料的热物理性能参数如表 1 所示。

表 1 复合板材各组分热物理性能^[18-19]

组分材料	密度 / ($kg \cdot m^{-3}$)	导热系数 / ($W \cdot (m \cdot K)^{-1}$)	比热容 / ($J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$)
己内酰胺 (液态)	950	0.14	2490
APA6	1080	0.258	2250
GF	2540	1.3	810

1.4 反应动力学参数的确定

反应动力学模型中所涉及的 A_1, A_2, E_1, E_2, n 和 m_2 等参数, 不同活化剂和催化剂配方下的反应动力学参数均有所差异。采用与 Teuwen 相同配比的活化剂与催化剂测试的参数, 如表 2 所示。其中, 催化剂己内酰胺钠 (C10) 物质的量分数为 1.2%, 活化剂双酰化内酰胺-1,6 己二胺 (C20) 物质的量分数为 0.6%。

表 2 阴离子聚合反应固化动力学参数

项目	参 数						
	A_1 / s^{-1}	$E_1 / (kJ \cdot mol^{-1})$	A_2 / s^{-1}	$E_2 / (kJ \cdot mol^{-1})$	m_2	n	$H_i / (J \cdot g^{-1})$
数值	5.5×10^5	68.6	5.5×10^5	59.4	1.55	1.21	150

2 有限元软件的设置

结合瞬态传热和反应动力学模型, 选用 COMSOL Multiphysics 5.2 软件对复合板材的温度场和反应转化率进行模拟分析。首先, 在软件的传热模块中建立与温度相关的瞬态传热模型。然后, 在偏微分方程 (PDE) 模块中建立一般形式方程描述反应动力学与转化率。引入初始条件和边界条件, 可以求解上述控制方程。

2.1 初始条件

初始状态 $t=0$ 时, 复合材料内部温度:

$$T = T_0 = 100^\circ C \quad (11)$$

树脂的反应转化率:

$$\alpha = 0 \quad (12)$$

初始 α 时间导数:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A_1 \times \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (13)$$

式中: T_0 ——注射温度。

2.2 边界条件

边界温度即为复合材料表面的温度, 由于假设成型时复合材料与金属模具内壁紧密接触且不考虑

树脂收缩变形的影响,所以将复合材料表面温度设为模具温度 T_m 。

2.3 软件设置

对尺寸大小为 $180\text{ mm} \times 180\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的板材进行网格划分、时间和步长设置。图1为构建的单元网格模型。

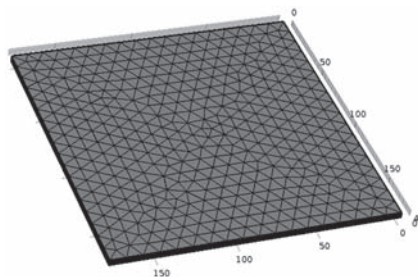


图1 复合板材单元网格模型

3 结果与讨论

3.1 复合板材内不同位置的温度分布和转化率

复合板材制品在实际生产过程中存在反应转化程度不均匀的现象,不同位置的树脂转化率不同,进而会影响复合材料的力学性能和表观形态。为分析复合板材不同位置的均匀性,选取复合板材中心点,沿 APA6 / GF 复合板材中心点厚度方向再分别取两点(距中心 0.8 mm 处、距中心 1.6 mm 处)。在注射温度为 100°C 、模具温度为 150°C 、GF 体积分数为 40% 的工艺条件下,研究复合板材截面不同位置处的温度场与单体转化率的变化,模拟结果如图2和图3所示。

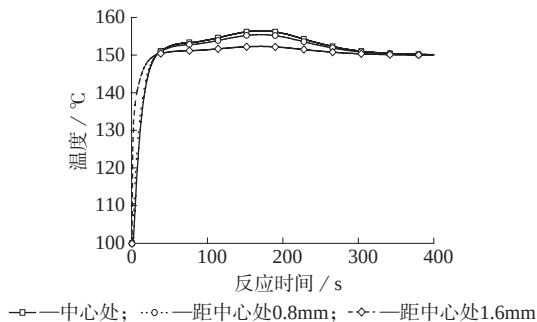


图2 复合板材不同厚度位置的温度变化曲线

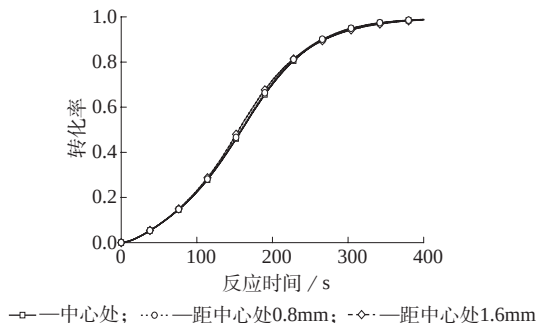


图3 复合板材不同厚度位置的单体转化率变化曲线

从图2和图3可以看出,在树脂反应成型的过程中复合板材外层(距中心 0.8 mm 与 1.6 mm 处)的温度变化过程提前于中心点处,但温度变化峰值较低,与中心点处的温度峰值差值为 4.4°C 、单体反应转化率差值仅为 0.02,这说明复合板材内部具有较好的均匀性。

这是由于外层的复合板材更贴近模具表面,在模具热传导作用下,其温度变化优先于复合板材中心处,同时由于板材的厚度小,因此中心点的温度和转化率变化稍滞后于外部。以上说明研究的复合板材的内部温度分布与反应转化均匀性较高,因此可用复合板材中心点反映复合板材内部的温度变化与反应转化率。

3.2 模具温度对复合板材内温度场和单体转化率的影响

模具温度是 RTM 成型过程中的重要工艺参数,对树脂反应速率和转化率有着决定性影响。采用控制变量法,设定其它工艺参数不变,仅改变模具温度。在注射温度设置为 100°C 、GF 体积分数为 40% 的情况下,模拟研究模具温度分别为 140°C 、 150°C 和 160°C 时复合板材内温度场和单体转化率的变化,结果如图4和图5所示。

由图4和图5可知,随着模具温度的升高,复合板材中心点的温度曲线逐渐前移,其峰值逐渐升高,并且与模具温度的差值由 4.7°C 逐步升至 9.7°C 。

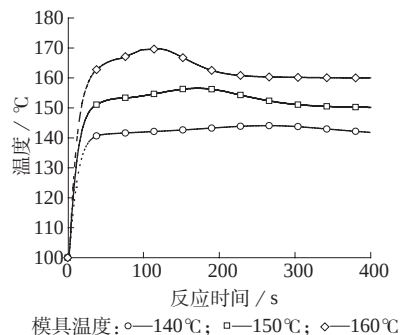


图4 不同模具温度下复合板材中心点温度的变化曲线

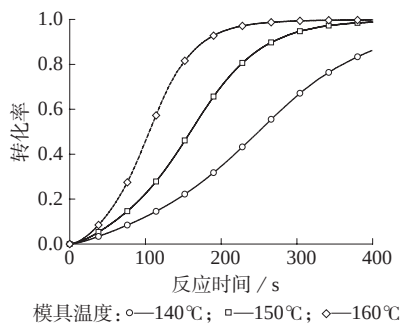


图5 不同模具温度下复合板材中心点单体转化率的变化曲线

此外,同一时刻下,单体转化率也随模具的升温而提高。当模具温度由 140℃ 升至 150℃ 时,反应转化率由 0.86 提高到 0.98,当模具温度继续升至 160℃ 时,反应转化率仅提高约 0.01。

树脂温度和反应转化率变化曲线符合阿伦尼乌斯公式。随着模具温度的提高,反应速率呈指数式增长并且产生大量反应热,因而在较高的模具温度下复合板材的峰值温度与模具温度的差值逐步提高。同时反应速率的提高也会导致反应转化曲线向前移动,最终反应转化率得到相应提高。当模具温度为 150℃ 时,反应转化率为 0.98,相较于模具温度为 140℃ 时提升了 0.12,已满足复合板材制品的性能要求。而模具温度升至 160℃ 时,转化率的提升已非常小。因此,设定模具温度为 150℃ 可以满足树脂反应对转化率的要求,同时避免了过高的模具温度造成能耗增加和带来制品冷却定型等问题。

3.3 GF 体积分数对复合板材内温度场和单体转化率的影响

GF 体积分数也会对成型过程中的温度场和反应转化率产生影响。为保持树脂的低黏度的状态,注射温度同样设置为 100℃,在模具温度为 150℃ 时,模拟研究 GF 体积分数分别为 30%、40%、50% 时复合板材内温度场和单体转化率的变化情况,结果如图 6 和图 7 所示。

由图 6 和图 7 可知,随着 GF 体积分数的降低,

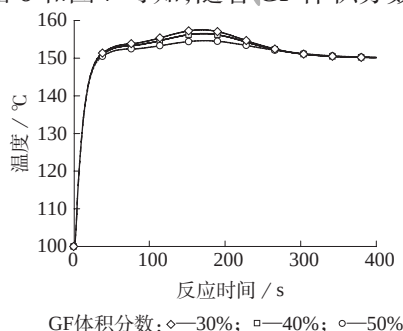


图 6 不同 GF 体积分数下复合板材中心点温度的变化曲线

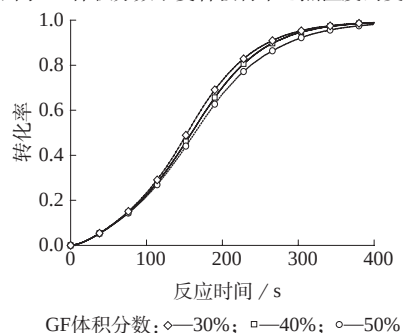


图 7 不同 GF 体积分数下复合板材中心点单体转化率的变化曲线

复合板材内温度峰值逐步增加,但是温度曲线没有出现如图 4 的明显前移的现象,并且产生温度峰值的时间都位于 173 s 附近。GF 体积分数的降低也会导致前期反应转化速率的增加,但是后期反应转化速率却降低,因此最终反应结束时的转化率几乎一致。

在温度升高至模具温度 150℃ 时,升温的热量由树脂聚合反应放热产生。根据内热源公式,随着 GF 体积分数的降低,己内酰胺反应放热量增加,从而导致复合板材内部温度峰值增加。温度的提高会促使反应速率呈指数性增长,反应转化率也会相应提高。而在后期,己内酰胺含量减少,反应放热量降低,从而复合板材内部温度和反应速率降低。

3.4 试制样品

依照模拟结果,设定工艺参数:模具温度为 150℃、注射温度为 100℃、预置体积分数为 36% 的 GF (铺置 8 层 450 g/m² 双向布,双向向呈 0° 和 90° 排列),在注入树脂约 7 min 后得到表面良好、反应转化率为 0.96 的 APA6/GF 复合板材样品,如图 8 所示,反应时间及最终转化率与模拟结果大致吻合。



图 8 试制样品

4 结论

建立了能够反应复合板材内部温度场和反应转化率变化情况的传热与反应动力学的耦合模型,通过 COMSOL 有限元软件,对复合板材内的温度分布、不同工艺参数下温度场和单体转化率进行了模拟仿真研究,从而得到以下结论:

(1) 当复合板材截面厚度较小时,其内部温度分布与反应转化均匀性较高,可以采用复合板材中心点处的温度场与反应转化率反映复合板材内部的变化情况;

(2) 增加模具温度可以显著提高板材内部温度峰值和最终的反应转化率,经过对比分析,模具温度设定为 150℃ 时,可以满足生产对反应转化率和制

品成型的要求;

(3) 随着 GF 体积分数的增加,复合板材内温度峰值逐步降低,但是温度曲线没有出现明显的前移现象,GF 体积分数的增加对最终反应转化率几乎无影响;

(4) 模拟优化后的工艺参数对 APA6 / GF 复合材料实际制备工艺具有很好的指导意义。

参考文献

- [1] 陈轲,薛平,孙华,等.树脂基复合材料拉挤成型研究进展[J].中国塑料,2019,33(1):116-123.
Chen Ke, Xue Ping, Sun Hua, et al. Progress in pultrusion of resin matrix composites[J]. China Plastics, 2019, 33(1):116-123.
- [2] Maazouz A, Lamnawar K, Dkier M. Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 107:235-247.
- [3] Chen K, Jia M, Sun H, et al. Thermoplastic reaction injection pultrusion for continuous glass fiber-reinforced polyamide-6 composites[J]. Materials, 2019.doi:10.3390 / ma12030463.
- [4] Bernat P, Hladká O, Fišmanová M, et al. Polymerization of lactams.98:Influence of water on the non-activated polymerization of ϵ -caprolactam[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(1):32-41.
- [5] Van Rijswijk K, Bersee H E N, Jager W F, et al. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites:Choice of activator and initiator[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(6):949-956.
- [6] 阚泽,刘正英,张凯,等.真空导入成型阴离子聚合尼龙6聚合体系及性能[J].高等学校化学学报,2012,33(8):1866-1871.
Kan Ze, Liu Zhengying, Zhang Kai, et al. Polymerization system and properties of anionic polyamide 6 by vacuum induction molding [J]. Chem J Chinese Universities, 2012, 33(8):1866-1871.
- [7] Zhang C L, Feng L F, Hu G H. Anionic polymerization of lactams:A comparative study on various methods of measuring the conversion of ϵ -caprolactam to polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3):1972-1981.
- [8] Baran I, Akkerman R, Hattel J H. Modelling the pultrusion process of an industrial L-shaped composite profile[J]. Composite Structures, 2014, 118:37-48.
- [9] García-Manrique J A, Hoto R, Gascón L, et al. A numerical simulation of woven / anionic polyamide 6 composite part manufacturing using structural reactive injection moulding process[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29(2):219-233.
- [10] Teuwen J J E, van Geenen A A, Bersee H E N. Novel reaction kinetic model for anionic polyamide-6[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(2):163-173.
- [11] 黎敏荣.连续玻纤增强热塑性聚酰胺6传递成型研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Li Minrong. Transfer molding of continuous glass fiber reinforced thermoplastic polyamide 6[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [12] 王晓霞,贾玉玺,程程,等.树脂传递模塑工艺的模内固化及复合材料脱模变形[J].高分子材料科学与工程,2010,26(9):151-154.
Wang Xiaoxia, Jia Yuxi, Cheng Cheng, et al. In-mold curing and demoulding deformation of composite materials by resin transfer moulding process[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(9):151-154.
- [13] 文友谊,李博,何屹,等.改性双马来酰亚胺树脂固化反应动力学研究[J].塑料工业,2018,46(12):22-26,32.
Wen Youyi, Li Bo, He Yi, et al. Kinetics of curing reaction of modified bismaleimide resin[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(12):22-26,32.
- [14] 王晓霞.热固性树脂基复合材料的固化变形数值模拟[D].济南:山东大学,2012.
Wang Xiaoxia. Numerical simulation of curing deformation of thermosetting resin matrix composites[D]. Jinan:Shandong University, 2012.
- [15] Teuwen J J E, van Geenen A A, Bersee H E N. Temperature evolution during processing of thick-walled anionic polyamide 6 composites:Experiment and simulation[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(7):722-729.
- [16] Behzad T, Sain M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7-8):1666-1673.
- [17] Springer G S, Tsai S W. Method for calculating heat conduction from spheres in rarefied gases[J]. The Physics of Fluids, 1965, 8(8):1561-1563.
- [18] Ellis B, Smith R. Polymers:A property database[M]. Boca Raton, FL, USA:CRC Press, 2008:264-265.
- [19] 方昆凡.工程材料手册:非金属材料卷[M].北京:北京出版社, 2000:514-515.
Fang Kunfan. Handbook of engineering materials:Volume of nonmetallic materials[M]. Beijing:Beijing Publishing House, 2000:514-515.