

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ

О.С. Дмитриев¹, С.В. Мищенко², В.Н. Кириллов³, А.О. Дмитриев¹

*Кафедры: «Физика» (1),
«Автоматизированные системы и приборы» (2), ТГТУ;
Всероссийский институт авиационных материалов, г. Москва (3)*

Ключевые слова и фразы: диэлектрическая проницаемость; емкостной преобразователь; степень отверждения; углепластики.

Аннотация: Рассматривается задача контроля процесса отверждения полимерных композиционных материалов, включая углепластики, на основе диэлектрических измерений и определения степени отверждения в реальном времени с использованием рассчитанных функций взаимосвязи. Предложен метод получения функций взаимосвязи диэлектрической проницаемости и степени отверждения полимерных композитов. Представлены результаты экспериментальных исследований и автоматизированная система научных исследований для их получения.

Введение

В настоящее время производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) имеет тенденцию к увеличению объема выпуска и расширению ассортимента. Возрастающая конкуренция на рынке ПКМ требует от производителей сочетания как можно более высокого качества при минимальной цене, что в значительной степени определяется оптимальностью режимов отверждения и зависит от свойств исходных материалов. Свойства исходного термореактивного материала могут изменяться во времени, существенно зависят от продолжительности и условий его хранения, формообразования и определяются составом и соотношением ингредиентов. Нестабильность и разброс свойств исходных материалов неизбежно приводит к несоответствию технологического режима этим свойствам, ухудшению качества готового изделия и снижению интенсивности процесса.

В связи с этим возникает необходимость контроля технологического режима отверждения в реальном времени [1].

Основной проблемой при решении этой задачи является отсутствие оперативных автоматизированных средств контроля процесса отверждения. Для решения этой проблемы возникает необходимость разработки специальных методов, измерительных устройств, автоматизированных систем и алгоритмов их взаимодействия [2].

Методика и экспериментальное оборудование

Для контроля процесса отверждения ПКМ необходимо, в первую очередь, выбрать параметр, который, с одной стороны, характеризовал бы процессы превращения, происходящие в материале при отверждении и коррелировал бы со степенью отверждения, а с другой – достаточно легко измерялся в ходе технологического процесса. Одним из таких параметров является диэлектрическая проницаемость, для измерения которой удобно использовать емкостной преобразователь. Однако до недавнего времени считалось, что диэлектрический метод невозможно применять для контроля процесса отверждения ПКМ наполненного углеродным волокном. Тем не менее, применение специальных мер при измерении и специальной конструкции емкостного преобразователя позволило использовать этот метод для контроля процесса отверждения углепластиков.

Для измерения диэлектрических характеристик материала изделий только при одностороннем доступе к нему использовался емкостной планарный преобразователь, т.е. конденсатор определенной конструкции, у которого электроды расположены в одной плоскости. При размещении планарного преобразователя учитывался принцип многократного использования. Поэтому нами предложен изолированный планарный преобразователь, встроенный в формообразующую оснастку, и нижний нагреватель измерительной ячейки автоматизированной системы научных исследований (АСНИ). Специальная конструкция и оптимизация геометрических размеров зазоров, а также размеров измерительных и охранных электродов позволили получить достаточную чувствительность преобразователя и использовать его для контроля процесса отверждения композитов, наполненных электропроводящим наполнителем, т.е. углепластиков.

Диэлектрическая проницаемость ε отверждающегося материала, определяемая по емкости первичного измерительного преобразователя (ПИП), имеет вид

$$\varepsilon_{\beta}(T, \beta) = \frac{C_{и}(T, \beta) - C_{п}}{C_0(T) - C_{п}},$$

где $C_{и}(T, \beta)$ – емкость ПИП, измеряемая при отверждении ПКМ; C_0 – емкость пустого ПИП; $C_{п}$ – паразитная емкость; $\varepsilon_{\beta}(T, \beta)$ – диэлектрическая проницаемость отверждающегося материала.

Другой важной проблемой при контроле процесса отверждения является корреляция между степенью отверждения ПКМ и его диэлектрическими характеристиками. Используя метод определения диэлектрических характеристик, проведены экспериментальные исследования, и выполнен анализ кинетических и диэлектрических характеристик ПКМ в процессе отверждения. В результате анализа установлена корреляция и изучена возможность построения функций взаимосвязи между степенью отверждения β и диэлектрической проницаемостью ε , а также предложено несколько вариантов математического описания процесса отверждения с помощью диэлектрических характеристик [2].

При использовании модели смеси промежуточного типа для описания зависимости диэлектрической проницаемости от степени отверждения и в предположении параллельной границы раздела слоев связующего и наполнителя ПКМ получена формула для расчета диэлектрической степени отверждения $\tilde{\beta}$, учитывающая как температурную зависимость ε , так и изменение коэффициента содержания связующего γ в ПКМ при его вытекании в процессе отверждения под давлением.

$$\tilde{\beta}(\varepsilon) = \frac{\ln \left[\frac{\gamma}{\gamma_{\text{н}}} \varepsilon_{\beta} (\varepsilon_{\text{но}}(T, \gamma_{\text{н}}) - \varepsilon_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{н}}) + \gamma_{\text{н}} \varepsilon_{\text{от.св}}(T)) + \frac{1-\gamma}{\varepsilon_{\beta}(1-\gamma_{\text{н}})} (\varepsilon_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{н}}) - \gamma_{\text{н}} \varepsilon_{\text{от.св}}(T)) \right]}{\ln \left[\frac{\gamma}{\gamma_{\text{н}}} (\varepsilon_{\text{но}}(T, \gamma_{\text{н}}) - \varepsilon_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{н}}) + \gamma_{\text{н}} \varepsilon_{\text{от.св}}(T)) + \frac{1-\gamma}{1-\gamma_{\text{н}}} (\varepsilon_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{н}}) - \gamma_{\text{н}} \varepsilon_{\text{от.св}}(T)) \right]},$$

$$\gamma \varepsilon_{\text{от.св}}(T) + \frac{1-\gamma}{1-\gamma_{\text{н}}} (\varepsilon_{\text{от}}(T, \gamma_{\text{н}}) - \gamma_{\text{н}} \varepsilon_{\text{от.св}}(T))$$

где γ – текущий коэффициент содержания связующего в препреге; $\gamma_{\text{н}}$ – содержание связующего при исследовании ψ ; ε_{β} – диэлектрическая проницаемость отверждающегося препрега; $\beta_{\text{от}}$ – диэлектрическая проницаемость отвержденного композита; $\varepsilon_{\text{но}}$ – диэлектрическая проницаемость неотвержденного препрега; $\varepsilon_{\text{от.св}}$ – диэлектрическая проницаемость отвержденного связующего.

Здесь функция $\tilde{\beta}(\varepsilon)$ является безразмерной относительной диэлектрической проницаемостью, приведенной в пределы изменения степени отверждения 0...1, т.е. диэлектрической степени отверждения.

В силу отсутствия прямой зависимости химической или калориметрической степени отверждения β от диэлектрической степени отверждения $\tilde{\beta}$, расчетные формулы имеют некоторую корреляционную зависимость ψ , определяемую экспериментально в виде таблицы, в которую диэлектрическая степень отверждения $\tilde{\beta}$ входит как аргумент

$$\beta(\varepsilon) = \psi(\tilde{\beta}(\varepsilon)).$$

Приведенная зависимость позволяет определять степень отверждения ПКМ непосредственно в ходе технологического процесса путем измерения диэлектрической проницаемости отверждающегося материала ε_{β} . Диэлектрическая проницаемость неотвержденного препрега $\varepsilon_{\text{но}}$ и отвержденного материала $\beta_{\text{от}}$, а также корреляционная зависимость ψ определяются на стадии предварительных лабораторных исследований с помощью АСНИ.

Автоматизированная система научных исследований разработана согласно теоретическим основам методов идентификации параметров математической модели процесса отверждения ПКМ и представляет собой информационно-измерительный иерархический вычислительный комплекс. Техническое обеспечение АСНИ процесса отверждения ПКМ включает в свой состав: измерительное устройство, блок предварительного усиления и автоматического регулирования режима нагрева, управляемый блок питания нагревателей, измеритель емкости, измерительный и приборный интерфейсы, персональный компьютер (ПК). ПК и интерфейсы составляют ядро АСНИ. Состав измерительного интерфейса определяется объемом и характером обрабатываемой информации и включает в себя следующие модули: АЦП, ЦАП, выходной регистр, мультиплексор, таймер и магистральный индикатор. Адиабатические условия в измерительной ячейке поддерживаются специальной локальной микропроцессорной системой автоматического регулирования, работающей под управлением ПК. Для измерения диэлектрических характеристик служит измеритель емкости, сопряженный с ПК с помощью стандартного приборного интерфейса.

Экспериментальные исследования

Для исследования корреляции диэлектрической и калориметрической степени отверждения и определения корреляционной зависимости ψ проведены ряд экспериментов.

Исследования проводили с помощью образцов размером 100×100 мм толщиной 2 мм, каждый из которых набирали из 8 пластин препрега на основе связующего ЭДТ-69 наполненного углетканью УТ900. Отверждение образцов проводили по ступенчатым и монотонным режимам. В ступенчатом режиме задавался темп нагрева верхней поверхности образца, температура изотермической выдержки и ее продолжительность. В монотонном режиме задавался тепловой поток на верхней поверхности образца. На нижней поверхности образца поддерживались адиабатические условия, т.е. можно считать, что это середина симметрично нагреваемого образца.

В ходе эксперимента измеряли температуру на поверхностях образца материала, емкость ПИП и тангенс диэлектрических потерь. Температура необходима для определения калориметрической степени отверждения β одновременно с измерением диэлектрических характеристик. По емкости ПИП рассчитывалась диэлектрическая проницаемость с учетом температурной зависимости смолы и подложки датчика. После отверждения образца по монотонному режиму нагревателя АСНИ отключаются, производится остывание образца и измерительной ячейки. Затем после полного остывания проводится повторный нагрев отвержденного образца с целью измерения его свойств в отвержденном состоянии. По данным этого эксперимента определяется температурная зависимость диэлектрической проницаемости отвержденного композита $\epsilon_{от}$, а также его теплофизические характеристики, необходимые для расчета степени отверждения по толщине изделия.

Полученные результаты вместе с экспериментальными данными приведены на рис. 1.

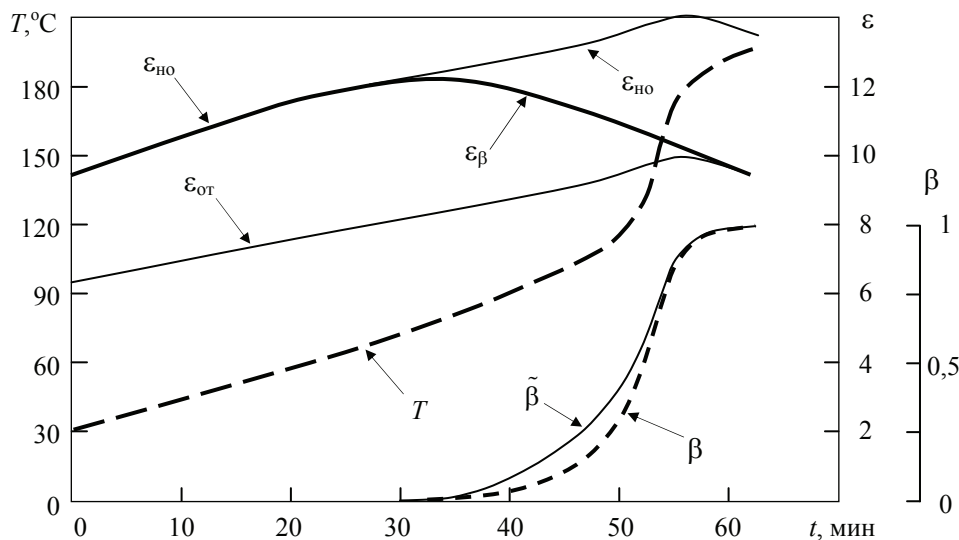


Рис. 1 Изменение диэлектрической проницаемости ϵ_{β} при отверждении углепластика в монотонном режиме при температуре T и рассчитанные на их основе диэлектрическая $\tilde{\beta}$ и калориметрическая β степень отверждения

Стремительный рост температуры на графике после 50 мин отверждения объясняется мощными тепловыделениями. Начало реакции соответствует 75...80 °С, интенсивная реакция – 130...140 °С. На графике диэлектрической проницаемости ϵ_β можно наблюдать наложение двух встречных процессов, температурная зависимость способствует увеличению $\epsilon_{\text{но}}$, а отверждение связующего уменьшает ϵ_β . Поэтому началу реакции (30 мин) соответствует падение β .

На основе экспериментальных исследований, проведенных с помощью АСНИ, выполнен анализ наилучшего описания корреляции, и рассчитана функция взаимосвязи ψ , представляющая собой таблицу соответствия диэлектрической $\tilde{\beta}$ и calorиметрической (по тепловыделениям) β степени отверждения. График расчета приведен на рис. 2.

Полученная зависимость внесена в базу данных системы и предназначена для контроля и управления процессом отверждения изделий из ПКМ по диэлектрическим характеристикам в реальном времени в процессе их промышленного производства.

Заключение

Экспериментально исследована корреляция диэлектрической и calorиметрической степени отверждения углепластиков, и предложен метод определения функций взаимосвязи между диэлектрической проницаемостью и степенью отверждения препрега, значение которой может использоваться для контроля и коррекции режима отверждения непосредственно в ходе процесса отверждения на основе получения оперативной информации о степени отверждения связующего в препреге в реальном времени.

Контроль процесса отверждения производится с помощью специального планарного емкостного преобразователя, находящегося в контакте с отверждаемым материалом.

Список литературы

1. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Дмитриев О.С., Касатонов И.С. Диэлектрический метод контроля процесса отверждения полимерных КМ // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – 21 век: Труды междунар. конф. – М., МГУ, 2001. – С. 299 – 302.

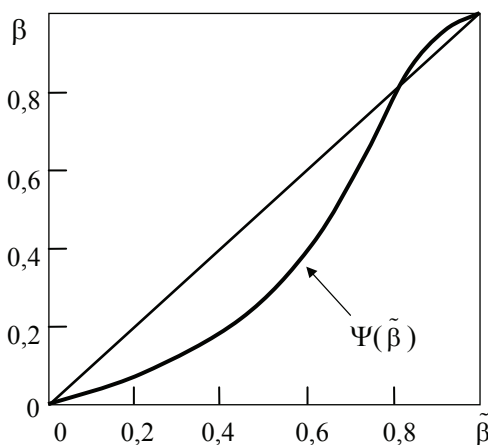


Рис. 2 Функция ψ взаимосвязи β и $\tilde{\beta}$ для углепластика

Examination of Correlation between Dielectric and Calorimetric Curing Degree for Carbon Plastics

O.S. Dmitriev¹, S.V. Mishchenko², V.N. Kirillov³, A.O. Dmitriev¹

*Department of Physics (1),
“Automated Systems and Devices” (2), TSTU;
All-Russian Institute of Aircraft Materials, Moscow (3).*

Key words and phrases: dielectric penetrability; capacitance converter; degree of curing; carbon plastics.

Abstract: The task of control for the process of curing of polymer composite materials, including carbon plastics is discussed on the basis of dielectric measurements and determining the curing degree in real time using the calculated functions of interdependence. The method of obtaining functions of interdependence of dielectric penetrability and the curing degree of polymer composites is proposed. The results of experimental research and automated system of scientific research is represented.

Untersuchung der Korrelation des dielektrischen und kalometrischen Grades der Verhärtung von Kohlenkunststoffen

Zusammenfassung: Es wird die Aufgabe der Kontrolle vom Prozess der Verhärtung der Polymerkompositionsstoffe auf Grund der dielektrischen Messungen und der Bestimmung des Verhärtungsgrades in der Realzeit mit der Benutzung von den gerechneten Wechselbeziehungsfunktionen betrachtet. Es ist die Methode des Erhaltens der Wechselbeziehungsfunktionen der elektrischen Durchlässigkeit und des Grades der Verhärtung von Polymerzusammensetzungen vorgeschlagen. Es sind die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen und das automatisierte System der wissenschaftlichen Untersuchungen angeführt.

Etude de la corrélation des degrés diélectrique et calorimétrique du durcissement des plastiques charbonnières

Résumé: Est envisagée la tâche du contrôle du processus du durcissement des matériaux composites y compris les plastiques charbonnières à la base des mesures diélectriques et de la définition du durcissement au temps réel avec l'utilisation des fonctions de l'interrelations calculées. Est proposée la méthode de l'obtention des fonctions de l'interrelation de la constante diélectrique et du degré du durcissement des composites polymères. Sont présentés les résultats des études expérimentales et le système automatisé des recherches scientifiques pour leur obtention.
