

## МЕТОД КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

**И.С. Касатонов**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор А.А. Чуриков*

**Ключевые слова и фразы:** диэлектрические характеристики; контроль процесса отверждения; корреляция; полимерные композиционные материалы; степень отверждения.

**Аннотация:** Рассмотрена задача контроля процесса отверждения полимерных композиционных материалов на основе диэлектрических измерений и определения степени отверждения в реальном времени с использованием рассчитанных корреляционных зависимостей. Предложен метод получения корреляционной зависимости степени отверждения от диэлектрической проницаемости композита.

Особое место среди перспективных конструкционных материалов в настоящее время принадлежит полимерным композиционным материалам (ПКМ) на основе терморезактивных связующих. Сочетание уникальных свойств полимерных композитов – малая плотность, высокая прочность, химическая стойкость, хорошие теплоизоляционные свойства – обеспечивают их широкое применение в различных отраслях современного производства. При этом постоянно увеличивается номенклатура изделий из ПКМ и расширяется область их применения. С этой целью разрабатываются новые рецептуры или модернизируются известные для применения в других областях [1, 2].

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 терморезактивного материала (препрега) могут изменяться во время хранения, что приводит к несоответствию рассчитанного режима отверждения и является источником брака и нерационального расходования производственных ресурсов.

---

Касатонов Илья Сергеевич – заместитель директора ТамбовЦНИТ, e-mail: iliya@admin.tstu.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов.

В связи с этим возникает необходимость контроля технологического режима отверждения в реальном времени, для чего необходимо в первую очередь выбрать параметр, который, с одной стороны, характеризовал бы процессы превращения, происходящие в материале при отверждении, и коррелировал со степенью отверждения, а с другой, – достаточно легко измерялся в ходе технологического процесса. Наиболее перспективными в этом отношении являются диэлектрические характеристики – диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Для их измерения при одностороннем доступе к объекту, который имеет место в производственных условиях, удобно использовать планарный емкостной преобразователь и серийно выпускаемые приборы. В настоящее время известны методы определения диэлектрических характеристик [3], однако, остается открытым вопрос корреляции между степенью отверждения ПКМ и его диэлектрической проницаемостью. Для исследования такой корреляции можно провести ряд экспериментов, в ходе которых измерять температуру на поверхности образца материала и его диэлектрические характеристики. Результаты таких исследований представлены на рис. 1.

Нагрев начинается с комнатных или цеховых значений температуры  $T_0$  по объему образца или изделия соответственно. При повышении температуры на поверхности образца в интервале времени от 0 до  $t_1$  (I зона) происходит размягчение, уменьшение вязкости и частичное растекание связующего, вследствие чего улучшается контакт образца материала с емкостным планарным преобразователем и повышается диэлектрическая проницаемость связующего. График  $\beta$  показывает зависимость степени отверждения, график  $\varepsilon$  – диэлектрической проницаемости, а график  $\operatorname{tg}\delta$  – тангенса угла диэлектрических потерь от времени  $t$ .

В зоне I до момента времени  $t_1$  исследуемый материал имеет начальную или практически нулевую степень отверждения  $\beta$ , то есть фактически является исходным препрегом. Диэлектрическую проницаемость отверж-

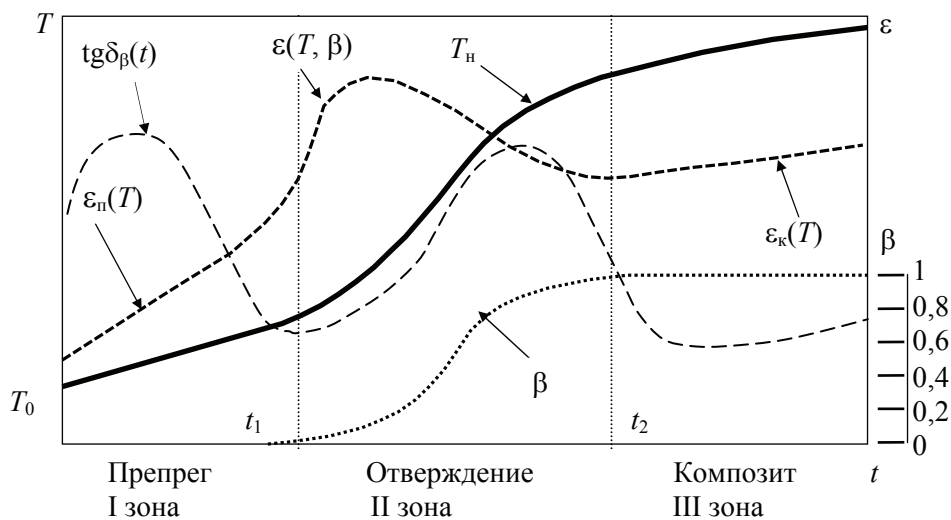


Рис. 1. Зависимости степени отверждения  $\beta$  и диэлектрических характеристик  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta_\beta$  при отверждении материала по монотонному режиму

дающегося материала на этом участке также можно считать диэлектрической проницаемостью исходного препрега  $\varepsilon_n$ , а ее увеличение – следствием улучшения контакта и температурной зависимостью диэлектрической проницаемости препрега, пренебрегая зависимостью  $\varepsilon$  от размягчения и уменьшения вязкости связующего.

При ступенчатом режиме в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  температура на поверхности образца  $T_n$  поддерживается постоянной, а степень отверждения  $\beta$  увеличивается, то есть протекает реакция отверждения. Следовательно, изменение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  в этот период связано со структурными изменениями материала, происходящими во время реакции.

Для исследования зависимости  $\varepsilon(T)$  применяется монотонный нагрев образца исследуемого материала с измерением температуры и диэлектрической проницаемости (см. рис. 1). В зоне I нагрева (до момента  $t_1$ ) образец является неотвержденным препрегом (степень отверждения  $\beta = 0$ ), и характер повышения температуры на поверхности образца определяется практически только его теплофизическими свойствами. При времени нагрева, большем времени  $t_1$  (зона II), начинается отверждение связующего (степень отверждения  $\beta > 0$ ), сопровождающееся выделением тепла, вследствие чего температура  $T_n$  на поверхности образца повышается более интенсивно, чем при нагреве неотвержденного препрега. На этом этапе нагрева – от момента  $t_1$  до момента времени  $t_2$  – происходит превращение неотвержденного препрега в композит, сопровождающееся структурными изменениями материала, следствием чего является другая, нежели в зоне I, характер изменения  $\varepsilon$ . Изменение  $\text{tg}\delta$  также вызвано как изменением температуры, так и структурными превращениями в материале, однако, корреляция данного параметра со степенью отверждения затруднена вследствие его высокой зашумленности. Тем не менее на основании физического смысла фактора потерь  $\text{tg}\delta$  можно использовать для определения момента начала реакции отверждения, поскольку его величина в это время достигает минимального значения, как и показано на рис. 1.

Таким образом, можно сделать вывод, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  исследуемого материала в процессе отверждения зависит как от его структурных изменений, так и от температуры. Поскольку о наличии и величине структурных изменений материала при отверждении можно судить по величине степени отверждения  $\beta$ , то представляется возможным установить зависимость  $\varepsilon$  от  $\beta$ , которая в соответствии с ориентацией слоев препрега в электрическом поле может быть описана следующими выражениями:

$$\tilde{\beta}(\varepsilon(T)) = \frac{\varepsilon_n(T) - \varepsilon_\beta(T)}{\varepsilon_n(T) - \varepsilon_k(T)}; \quad (1)$$

$$\tilde{\beta}(\varepsilon(T)) = \frac{\varepsilon_k(T)\varepsilon_n(T)}{\varepsilon_\beta(T)(\varepsilon_n(T) - \varepsilon_k(T))} - \frac{\varepsilon_k(T)}{\varepsilon_n(T) - \varepsilon_k(T)}; \quad (2)$$

$$\tilde{\beta}(\varepsilon(T)) = \frac{\varepsilon_{\beta}(T)k(\varepsilon_{\pi}(T) - \varepsilon_{\kappa}(T))^2 + \varepsilon_{\kappa}(T)\varepsilon_{\pi}(T)(\varepsilon_{\pi}(T) - \varepsilon_{\kappa}(T))}{2\varepsilon_{\beta}(T)k(\varepsilon_{\pi}(T) - \varepsilon_{\kappa}(T))^2} + \left\{ \left[ \frac{\varepsilon_{\kappa}(T)\varepsilon_{\pi}(T)}{2\varepsilon_{\beta}(T)k(\varepsilon_{\pi}(T) - \varepsilon_{\kappa}(T))} - \frac{1}{2} \right]^2 + \frac{\varepsilon_{\kappa}(T)\varepsilon_{\pi}(T)}{\varepsilon_{\beta}(T)k(\varepsilon_{\pi}(T) - \varepsilon_{\kappa}(T))} \right\}^{\frac{1}{2}}; \quad (3)$$

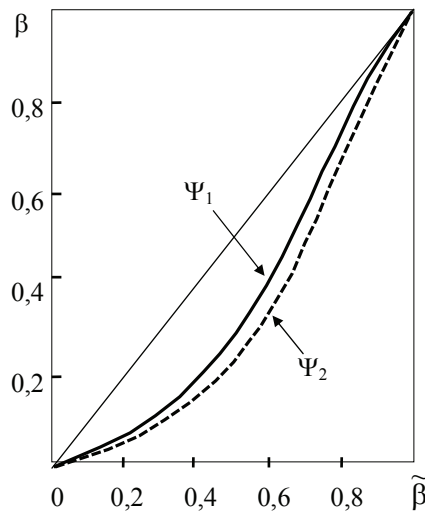
$$\tilde{\beta}(\varepsilon(T)) = \frac{\ln \varepsilon_{\pi}(T) - \ln \varepsilon_{\beta}(T)}{\ln \varepsilon_{\pi}(T) - \ln \varepsilon_{\kappa}(T)}, \quad (4)$$

где функция  $\tilde{\beta}(\varepsilon)$  является безразмерной относительной диэлектрической проницаемостью, принимающей значения в пределах изменения степени отверждения  $0 \dots 1$ , то есть диэлектрической степенью отверждения;  $\varepsilon_{\kappa}$  – диэлектрическая проницаемость готового ПКМ.

В силу отсутствия прямой зависимости химической или calorиметрической степени отверждения  $\beta$  от диэлектрической степени отверждения  $\tilde{\beta}$ , расчетные формулы (1) – (4) должны иметь некоторую корреляционную зависимость  $\psi$ , определяемую экспериментально в виде таблицы или уравнения регрессии, в которую диэлектрическая степень отверждения  $\tilde{\beta}$  входит как аргумент

$$\beta(\varepsilon) = \psi(\tilde{\beta}(\varepsilon)). \quad (5)$$

В ходе исследований на большом количестве различных ПКМ было установлено, что наиболее подходящими для промышленного применения являются зависимости (2) и (4). Приведенные зависимости позволяют определять степень отверждения ПКМ непосредственно в ходе технологического процесса путем измерения диэлектрической проницаемости отвер-



**Рис. 2.** Экспериментальные функции  $\psi$  взаимосвязи  $\beta$  и  $\tilde{\beta}$  для стеклопластика СТ-69Н:

(для  $\Psi_1$  параметр  $\tilde{\beta}$  определяется по (2), для  $\Psi_2$  параметр  $\tilde{\beta}$  определяется по (4))

ждающегося материала  $\varepsilon_{\beta}$ . Диэлектрическая проницаемость препрега  $\varepsilon_{\Pi}$  и отвержденного материала  $\varepsilon_{\kappa}$  определяются на стадии лабораторных исследований.

Вид функций  $\psi$  для разновидностей стеклопластика представлен на рис. 2.

Для измерения калориметрической степени отверждения одновременно с измерением диэлектрических характеристик в лабораторных условиях была использована методика, описанная в статье [4].

Использование полученных корреляционных зависимостей позволяет контролировать изменение степени отверждения ПКМ в ходе технологического процесса, и, следовательно, данный метод может быть использован в автоматизированных системах контроля или управления.

#### *Список литературы*

1. Corley, T.J. Real Time Process Monitoring For Cure of Composites Using Dielectrometry / T.J. Corley // 40th International SAMPE Symposium. May 8–11. – 1995. – Vol. 40. – P. 645–653.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер [и др.] ; под ред. А.А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.

3. Yenilmez, B. A Grid of Dielectric Sensors to Monitor Mold Filling and Resin Cure in Resin Transfer Molding / B. Yenilmez, E.M. Sozer // Composites. Part A : Applied Science and Manufacturing. - 2009. - Vol. 40, Issue 4. - P. 476–489.

4. Experimental Research of Thermophysical and Kinetic Properties of Composites During Cure / S.V. Mischenko [and others] // Proceedings of the 4th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (EXHFT 4). – Brussels, 1997. – Vol. 1. – P. 559–563.

---

### **Method for Controlling the Process of Curing Polymer Composites by Dielectric Characteristics**

**I.S. Kasatonov**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** control of the curing process; correlation; degree of cure; dielectric properties; polymer composites.

**Abstract:** The paper considers the problem of controlling the curing process of polymeric composite materials based on dielectric measurements and determining the degree of cure in real time using the calculated correlations. A method for obtaining the correlation function of the degree of curing of the dielectric constant of the composite has been proposed.

---

© И.С. Касатонов, 2012

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**