

Sledování vytvrzovacích charakteristik skloslídových kompozitů

Ing. Josef Pihera, Ing. Radek Polanský, Ing. Pavel Prosr, Ing. Pavel Trnka

Oddělení elektrotechnologie, Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická,
Západočeská univerzita v Plzni

Abstrakt

V článku jsou nastíněny vytvrzovací pochody skloslídových kompozitů při izotermickém způsobu vytvrzování a kontinuální sledování ztrátového činitele v závislosti na teplotě a čase vytvrzování. Článek se věnuje studiu vytvrzovacího procesu dvou kompozitních materiálů: Relanex 45.011 a Relanex 45.031

Úvod

Během procesu vytvrzování tříšložkových kompozitů s epoxidovým pojivem dochází k výstavbě prostorové sítě polymeru, což můžeme sledovat právě na kontinuálně se měnící velikosti ztrátového činitele $\text{tg } \delta$. Charakter chování dielektrika je ovlivněn zejména polarizačními mechanismy během vytvrzování. Polarizace a jejich vliv na vytvrzované dielektrikum je možné sledovat parametrem $\text{tg } \delta$, resp. sledovat a popisovat pomocí komplexní permitivity.

Teorie

Komplexní permitivita se skládá z reálné složky ϵ' (představující relativní permitivitu) a ztrátového čísla ϵ'' které je přímo úměrné ztrátám v dielektriku a odpovídá ztrátové energii způsobené pohybem dipólů vlivem působení vnějšího elektrického pole.

Ztrátové číslo ϵ'' se skládá ze dvou částí zahrnujících iontovou vodivost dielektrika a vliv dipólové relaxační polarizace.

$$\epsilon'' = \epsilon''_{ion} + \epsilon''_{dipol} \quad (1)$$

kde ϵ''_{ion} je příspěvek iontové vodivosti,

ϵ''_{dipol} je příspěvek dipólové relaxační polarizace,

Přesnější modelování komplexní permitivity pro polymerní dielektrika vychází z modifikace Havriliak-Negami teorie. Existuje Lane-Seferis rovnice pro popis časových izofrekvenčních dielektrických vlastností, jejichž distribuce relaxačního času se mění s časem vytvrzování polymeru. V této teorii se nezávisle proměnnou stává relaxační čas τ . Rovnici pak můžeme vyjádřit

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^\alpha\right]^\beta} \quad (2)$$

kde ϵ_0 a ϵ_∞ reprezentují hodnoty ϵ' v počátečním a konečném čase vytvrzování.

Výraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ můžeme označit jako relaxační pevnost $\Delta\epsilon$ [6].

Rozdělením rovnice (2) na reálnou a imaginární část dostaneme

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon \cdot \cos \beta \cdot \zeta}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (3)$$

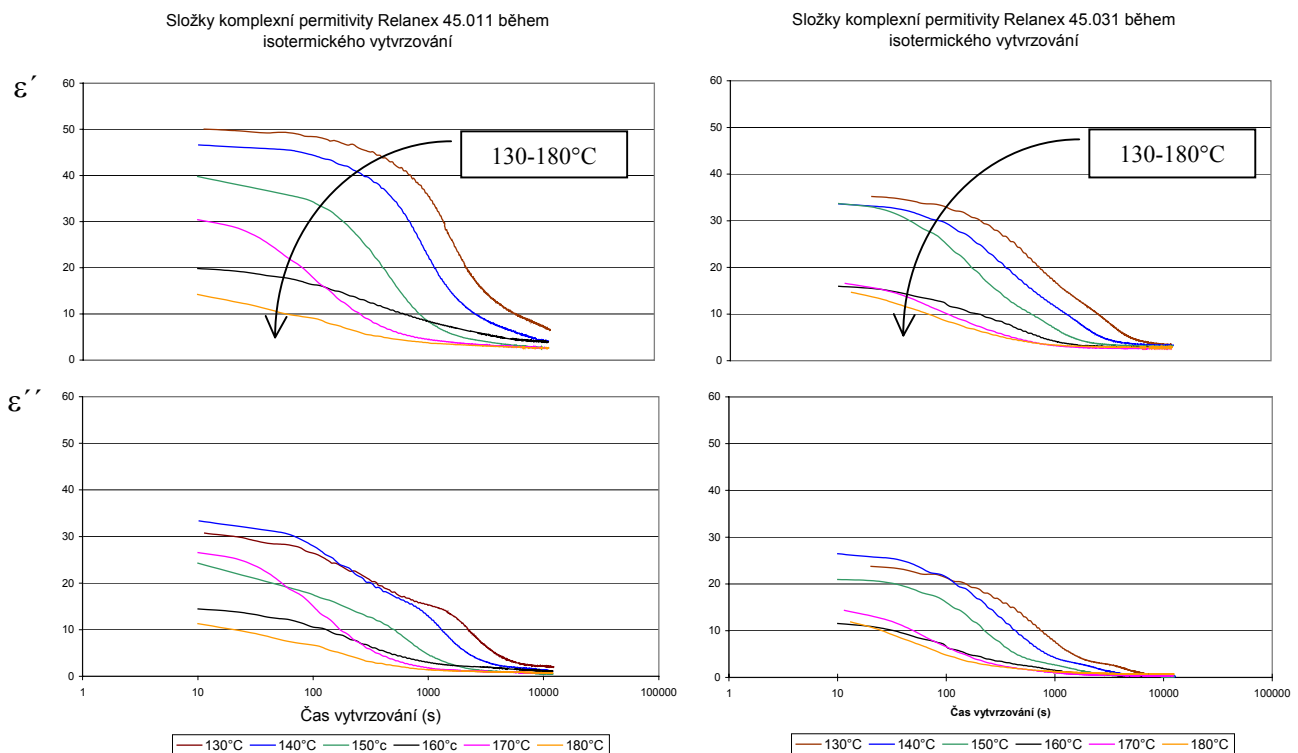
$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \sin \beta \cdot \zeta}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} \zeta = \frac{(\omega\tau)^\alpha \cdot \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]} \quad (5)$$

Relaxační pevnost $\Delta\varepsilon$ určuje podíl orientovaných dipólů. Exponent α popisuje šířku relaxačního spektra, které se zvyšuje tak, jak se α snižuje od 1 k 0. Exponent β popisuje asymetrii (šikmost) relaxace, která se zvyšuje se snižováním β od 1 k 0.

Výsledky

Na začátku vytvrzovací reakce, při malém stupni vytvrzení kompozitů (rostoucí řetězce epoxidů a jejich síť jsou malé, stejně jako viskozita pryskyřice) je příspěvek iontové vodivosti k celkovým ztrátám dominantní a hodnota relativní permitivity dosahuje poměrně vysokých hodnot (obr. 1). S postupujícím vytvrzováním (epoxidová síť narůstá) přispívá k celkovým ztrátám více vliv dipólových polarizací a hodnota relativní permitivity prudce klesá. Ztrátové číslo ε'' klesá v průběhu vytvrzování až do hodnoty lokálního minima, po kterém následuje pík ε'' . Tento pík je způsoben v důsledku dipólové polarizace permanentních elektrických dipólů, které charakterizuje dipólový relaxační čas τ . Tento pík se pohybuje v souvislosti s teplotou vytvrzování. Čím vyšší teplota vytvrzování, tím dříve nastává pík ε'' resp. $\operatorname{tg} \delta$ (obr. 1, obr. 2)



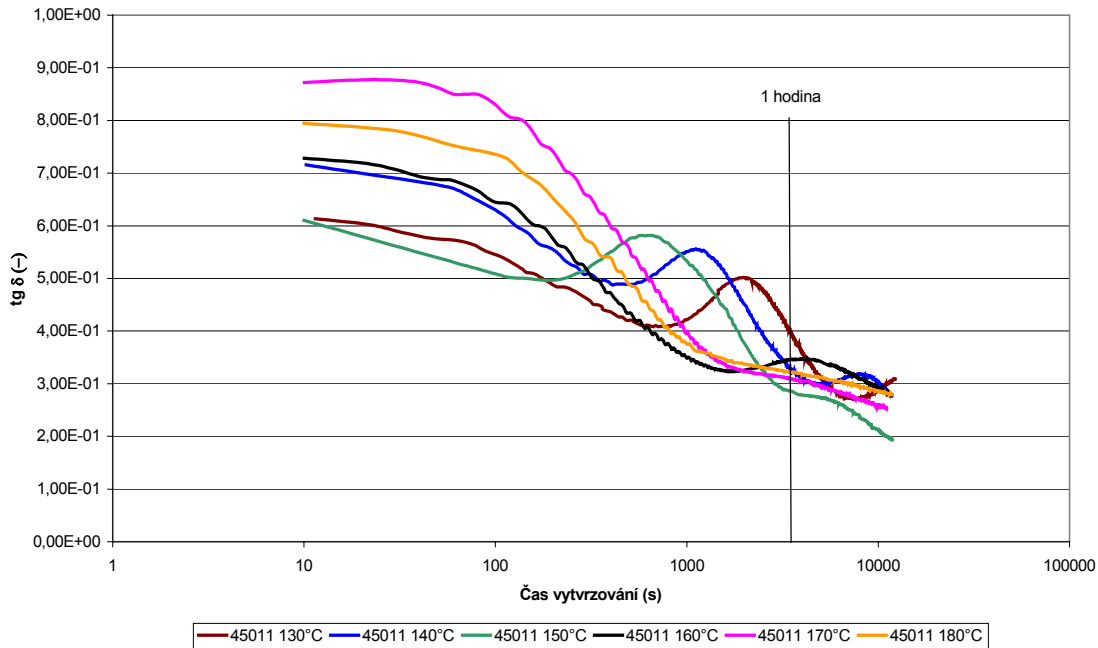
Obr. 1. Složky komplexní permitivity v průběhu vytvrzování

Na obr. 2 jsou znázorněny vytvrzovací charakteristiky ztrátového činitele v závislosti na čase a teplotě vytvrzování. Na většině křivek je patrné lokální minimum a maximum odpovídající dipólové polarizaci epoxidových pryskyřic. Vrchol lokálních extrémů se pohybuje v závislosti na teplotě vytvrzování podél časové osy.

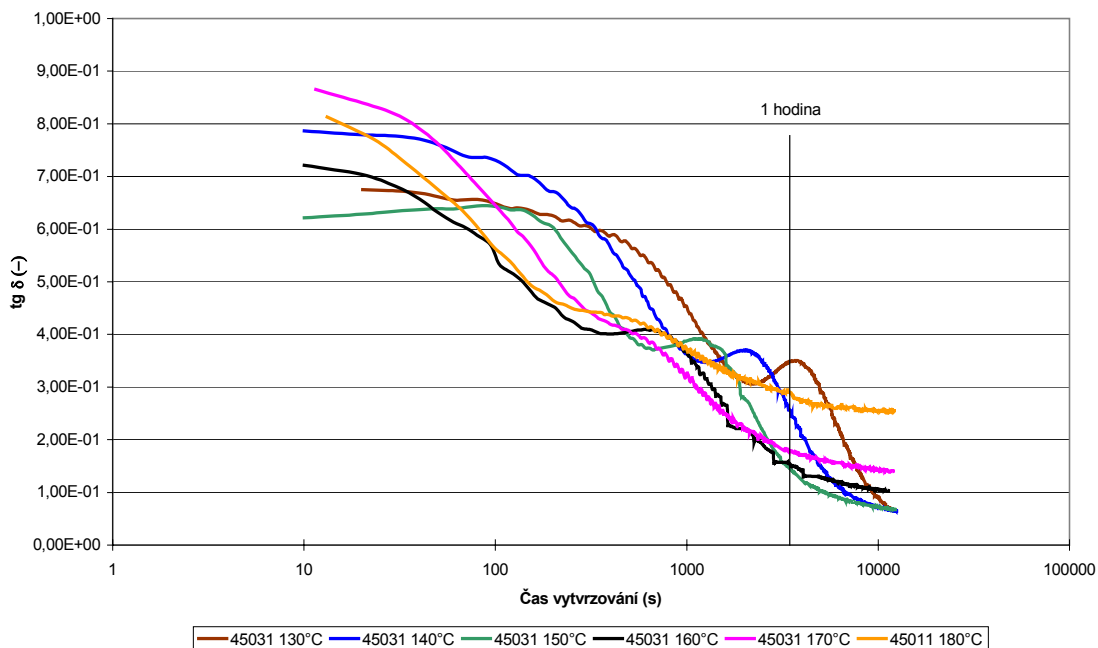
Budeme-li se zabývat srovnáním konečných hodnot $\text{tg } \delta$ pro jednotlivé materiály, dojdeme k závěru, že inovovaný materiál Relanex 45.031 dosahuje menších hodnot ztrátového činitele než Relanex 45.011.

Z průběhů lze ovšem vysledovat, že pro vytvrzovací teploty 170°C a 180°C nedochází k poklesu $\text{tg } \delta$ na minimální hodnotu, jak je tomu u nižších vytvrzovacích teplot.

Vytvrzovací charakteristiky Relanex 45.011



Vytvrzovací charakteristiky Relanex 45.031



Obr. 2. Vytvrzovací charakteristiky Relanex

Závěr

K hodnocení dielektrických materiálových vlastností velmi dobře posloužila metoda On-line sledování vytvrzovacích charakteristik během izotermického vytvrzování při různých teplotách. Provedený experiment umožnil prostudovat vliv vytvrzovací teploty na výstavbu polymerní sítě a její vliv na celkové dielektrické vlastnosti kompozitu.

Průběhy experimentálně dosažených vytvrzovacích charakteristik $\text{tg } \delta$ jsou v technické praxi aplikovatelné zejména jako identifikátory vlastností materiálů při hledání vhodného izolačního systému elektrického stroje.

Literatura

- [1] Elena, G, D. Time domain spectroscopy of electrical insulation, In: DISEE 2004, pp. 95- 98, ISBN 80-227-2110-7
- [2] Montserrat, S. Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin, Polymer (2003), pp. 101-114
- [3] Tabellout, M. Real-time dielectric studies of network formation in thermally activated epoxy-amine and isocyanate-triol systems, Polymer Vol. 36 No. 24, 1995, pp. 4547-4552
- [4] Liederman, K., Loidl, A. The analysis of dielectric relaxation phenomena with the inverse Fourier transformation, Journal of Non-Crystalline Solids 155 (1993), pp. 26-36, North-Holland
- [5] Mentlík, V. Studium polarizačních jevů v nehomogéním dielektriku, Závěrečná zpráva úkolu 71434 Fondu rozvoje vysokých škol 1997
- [6] Eloundou, J, P. Dipolar Relaxations in Epoxy-amine System, European Polymer Journal 38 (2002), pp. 431-438
- [7] Zilvar, V., Meissner, B.: Fyzika polymerů, SNTL, 1987
- [8] Hongkyeong, K. Dielectric changes During the Curing of Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) with Diamine, Bulletin Korean Chem. Soc. 1999, Vol. 20, No. 11, pp.1329-1334
- [9] Pihera, J. Nové materiály pro elektrotechniku, Disertační práce, ZČU Plzeň 2005

Příspěvek vznikl v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 - Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.