

研究与开发

人造板胶黏剂热压固化的介电监测技术开发

潘斌, 孙华林, 程放, 李小群, 石芷萍

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 应用介电损耗测量法, 开发对人造板胶黏剂热压固化过程进行现场监测的技术。阐述该技术的监测原理, 具体的应用方法以及装置组成。计算介电损耗所需的两个重要参数, 即介电损耗角正切值和介电常数, 分别通过数字电桥和同面叉指电极电容传感器进行测量。该方法的应用实例表明, 利用此项技术, 可有助于改进人造板胶黏剂的配方, 优化热压工艺。

关键词: 现场固化监测; 胶黏剂; 热压

中图分类号: TS653; TQ43 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2012)01-0020-04

In-situ Dielectric Observation of Adhesive Curing Behavior During the Wood-based Panel Hot-pressing Process

PAN Bin, SUN Hua-lin, CHENG Fang, LI Xiao-qun, SHI Zhi-ping

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: A dielectric method for monitoring adhesive curing behavior during the wood-based panel hot pressing process was developed by the authors. The principle of this technique was based on the change of dielectric loss during adhesive solidification. The dielectric loss factor was calculated by a dielectric constant which could be measured by embedded capacitor sensors and the dielectric loss angular tangent value. A field study verified that the in situ monitoring results could provide prompt feedback for optimizing adhesive formulation and the wood-based panel hot-pressing process.

Key words: in-situ curing monitoring; adhesive; hot-pressing

人造板热压过程是板坯与胶黏剂在外部压力与温度作用下, 发生一系列物理化学反应的过程。改进胶黏剂和热压工艺曲线, 是提高人造板产品质量与生产效率的主要技术措施。长期以来, 对胶黏剂固化历程的研究, 大都是借助差分扫描量热计、流变仪等实验室仪器^[1], 与实际热压环境相脱节, 导致研究结果不能直接应用于生产实际。

对热固性树脂基复合材料的在线介电研究表明, 复合材料的介电特性, 如介电损耗等参数, 在复合材料成型过程中对结构的变化相当敏感。在热固性树脂的固化过程中, 其离子电导率会随着自身分子结构的变化, 而发生显著变化。

借鉴复合材料在线介电分析方法, 现场监测人造板胶黏剂在真实热压环境下的固化过程, 研究胶黏剂固化历程的各种影响因素, 将有助于改进胶黏剂配方, 优化人造板热压工艺曲线。

收稿日期: 2011-10-31; 修改日期: 2011-12-09

基金项目: 引进国际先进林业科学技术项目(2008-4-72)。

作者简介: 潘斌(1969—), 男, 中国林科院木材工业研究所高级工程师。

1 介电监测原理

胶黏剂在外界交变电场作用下,主要有两种极化:由于电荷移动的极化和因永久偶极子取向的极化。胶黏剂在固化过程中发生的介电损耗,由永久偶极子取向极化产生的介电损耗,和由电荷移动极化产生的介电损耗两部分组成,如公式(1)所示^[2]。

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)\omega\tau_d}{1 + (\omega\tau_d)^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

式中: ϵ'' —介电损耗因子, σ —离子电导率, ω —交变电场的频率, ϵ_0 —真空介电常数。

在某些测定频率下,因永久偶极子取向极化产生的介电损耗,对整体介电损耗的贡献可忽略不计,胶黏剂的介电损耗因子 ϵ'' 与离子电导率 σ 的关系式可简化为:

$$\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (2)$$

由于胶黏剂在凝胶化前,离子电导率与热固树脂网络的基本过程参数有关,其时间常数即固化的速度^[3],因此,通过监测胶黏剂介电损耗因子 ϵ'' 的变化,即可以了解其固化历程。

由动态介电常数定义 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ 可知,对胶黏剂的固化监测,实际需要测量两个参数,即:介电常数 ϵ' 与介电损耗角正切 $\tan\delta$ 。

2 介电监测方法

由于动态介电常数与施加的交变电场频率密切相关,而胶黏剂现场固化监测,是采用开放电极形成的边缘电场来测量,因此,测量结果必然会受到外部的电磁干扰。

通过试验发现,当交变电场频率 <1 kHz 时,在 50 Hz 工频的倍频附近,测量结果很不稳定;当交变电场频率 >100 kHz 后,材料的介电特性会随着频率的增大而增大;在 1 k~100 kHz 频段,材料介电特性对频率变化的敏感性较弱。

依据频段选择的结果,本监测技术采用电桥法,在 1V 电压、10 kHz 频率下,进行胶黏剂固化现场介电监测。

2.1 数字电桥法测量介电损耗角正切与电容

电桥法可以直接测量得到被测材料的介电损耗角正切,以及测量电极间电容。传统电桥法是一种模拟测量技术,测量结果的精度与重复性较差,且设备体积庞大。

而数字电桥法的设备体积小巧,测量精度可达 0.1%。故本方法采用数字电桥法技术,其电路原理如图 1 所示。

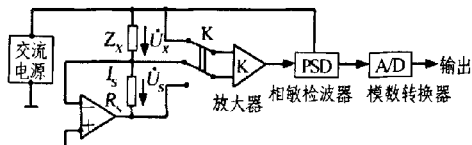


图 1 数字电桥电路示意图

Fig. 1 Electronic schematic for signal detection

图中: Z_x 为被测胶黏剂的阻抗, R 为一个标准电阻器。当开关 K 上下切换后,可分别测出两者的复数电压 U_x 与 U_s 。

$$Z_x = R \cdot \frac{U_x}{U_s} = \frac{U_x}{I_s} \quad (3)$$

由于(3)式是一个相量关系式,当后续电路使用相敏检波器,就可以分别测出 U_x 和 U_s 对应于某一参考相量的同相量分量和正交分量。将这组分量 A/D 转换为数字量,再经 CPU 进行复数运算后,即可得到组成胶黏剂阻抗 Z_x 的电阻值 R 与电抗值 X ,再计算出介电损耗角正切 $\tan\delta$ 和胶黏剂测量电极间的电容 C 。

2.2 同面叉指电极电容传感器测量介电常数

2.2.1 同面叉指电极电容传感器的特点

获取胶黏剂测量电极间的电容 C 后,可计算出胶黏剂的介电常数 ϵ' ,但是,计算的依据与测量电极的放置形式有关。

通常,介电常数采用平行电极电容法取得,但测量结果对被测材料微小的膨胀与压缩形变相当敏感^[4],尤其在现场监测中,当以上下热压板为平行极板时,由于在热压的过程中,受到热压工艺与板坯的粘弹性的共同影响,板坯厚度呈现不规则的变化,因此测量结果不太可靠。

采用同面叉指电极电容传感器后,由于其在热压过程中与被测板坯紧密接触,可克服平行电极电容传感器的缺陷。

同面叉指电极电容测量方法可视为由平行电极法演化而来。处于同一平面上的两个电极,相当于平行电极法中的一对电极,朝反向旋转 90° 后形成,原先夹在电极之间的被测材料,亦随之处于这对同面电极上方的一侧。

同面叉指电极电容传感器的一对电极,可分为驱动电极和感应电极,它们形成的同面电力线分布,不同于平行电极的平行分布,其边缘电场的场强分布,随距离电极的远近呈现不均匀性。但是,当边缘电场内的被测材料介电特性发生变化时,其电场强度也会发生改变。因此,根据测出的电极间电容,即可计算出被测材料的介电常数。

2.2.2 边缘电场中胶黏剂介电常数的计算

处于同面叉指电极形成的边缘电场中的胶黏剂,其介电常数的计算原理见图2所示。

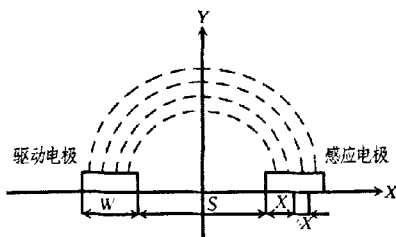


图2 边缘电场电容传感器电容计算原理(电极剖面图)

Fig. 2 Diagram for fringe field capacity sensors
(cross-section for electrodes)

假设同面叉指电极电容传感器由一对几何尺寸相同的矩形电极构成,电极长度为 L ,宽度为 W ,放置的间距为 S ,处于边缘电场中的胶黏剂介电常数为 ϵ' 。在一块电极的宽度方向,距离为 X 的地方,取一小块宽度为 ΔX 的电极作为微电极面,当假设边缘电场呈同心圆分布时,参照平行极板电容计算方法,可得电极电容与胶黏剂介电常数的关系式为:

$$\Delta C_x = \frac{2L\epsilon'}{\pi(2x+S)} \Delta x \quad (4)$$

在电极宽度范围内积分,即可得到单片电极的总电容 C_s :

$$C_s = \int_0^W \frac{2L\epsilon'}{\pi(2x+S)} dx = \frac{L}{\pi} \ln \frac{2W+S}{S} \epsilon' \\ = K\epsilon' \quad (5)$$

其中: K 为一个与传感器电极几何形状(W, L),以及与分布(S)有关的几何常量参数。

对于同面叉指电极电容传感器而言,每个叉指与其左右两个叉指分别构成一个电容器,因此,每对叉指电容的电极电容 C 是单片电极电容 C_s 的两倍,即:

$$C = \frac{2L}{\pi} \ln \frac{2W+S}{S} \epsilon' = 2K\epsilon' \quad (6)$$

3 介电监测装置的组成

如图3所示,人造板胶黏剂热压固化的介电监测装置由介电监测单元、温度监测单元以及监测计算机组成。其中:

介电监测单元包括:同面叉指电极电容传感器、高精度LCR数字电桥测量仪、四端对开尔文测试电缆及夹具以及连接PC的串行口线缆;

温度监测单元包括:TT-K-30 镍铬-镍硅K型热电偶线、热电偶测温仪以及连接PC的串行口线缆;

监测计算机,安装Labview数据处理与分析软件。

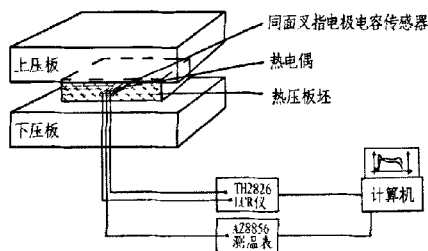


图3 现场固化介电监测系统的组成

Fig. 3 In-situ cure dielectric monitoring system

在胶黏剂固化现场监测的应用中,同面叉指电极电容传感器与热电偶,均预先埋放在板坯内部的同一位置;热压开始后,LCR数字电桥测量仪与热电偶测温仪,实时采集胶黏剂的介电损耗角正切、温度、以及电极间的电容数据,并传送到监测计算机中;监测计算机运行Labview数据处理与分析软件,记录、处理并显示出介电损耗与温度时间序列曲线图。由该曲线图,判读人造板热压过程中胶黏剂固化开始的时间和温度。

4 介电监测技术应用实例

在笔者所在研究所的中试基地,设计验证试验,进行胶黏剂固化过程的现场监测。试验时环境参数为:室温 15°C ,湿度45%,大气压力1 028 hPa。

4.1 试验材料

纤维原料:硬杂木纤维,并胶前烘干至绝干状态;

胶黏剂:购自北京太尔公司纤维板用酚醛树脂胶,固体含量44%;

板坯:密度 0.90 g/cm^3 ,幅面 $300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 。

4.2 试验方法

施胶工艺:采用滚筒喷胶方式,施胶量 10%,热压前板坯含水率约 11%;

热压工艺:热压温度为 180 ℃;先升压至 4 MPa,保压 100 s,再卸压至 2.5 MPa,保压 300 s,然后逐级卸压;

介电监测:采用同惠 TH2826 LCR 测量仪,测试频率 10 kHz,测试电压 1 V;介电传感器采用自行研制的耐高温高离子电导率同面叉指电极电容传感器;

温度监测:AZ8856 双通道测温仪;K 型热电偶温度传感器;

监测位置:热电偶与电容传感器均放置在板坯厚度方向的中间位置,即板坯的中心处。

4.3 试验结果

图 4 所示为热压过程中,板坯内部温度-时间曲线与胶黏剂介电损耗-时间曲线。

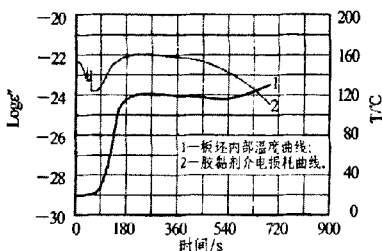


图 4 高密度纤维板中胶黏剂热压固化过程的监测结果

Fig. 4 A typical dielectric monitoring result during panel hot-pressing

由于热电偶放置在板坯的中部,因此升温需要一个过程。当温度<100 ℃时,板坯温度呈现加速上升态势;温度>100 ℃时,温升放缓,并在接近 120 ℃时

保持不变。到热压后期,板坯内部的物理化学反应趋于完成,受上下压板传热影响,板坯温度再次缓慢上升,直至热压结束热压板打开。

电容传感器亦放置在板坯中央位置,胶黏剂介电损耗的变化,反映了胶黏剂由预聚体液体,向三维热固性聚合物网络的转化过程中,在外交变电场作用下,其介电性质发生的变化。

在固化早期,胶黏剂介电损耗曲线先于温度曲线达到最高峰,这个时刻意味着胶黏剂开始固化,约为 115 ℃;之后是等温固化阶段;在固化反应后期,介电损耗曲线开始加速下降。

5 结论

以同面叉指电极电容传感器与数字 LCR 测量仪为主要部件,构成的人造板胶黏剂热压固化现场介电监测技术,能够在真实的人造板热压环境下,提供胶黏剂固化历程的可靠测量数据,实现对人造板热压过程中胶黏剂固化的准确监测,为改进现有人造板胶黏剂的配方,优化人造板热压工艺提供依据。

参考文献:

- [1] 顾继友,韦双颖,朱丽滨. 聚脲树脂固化剂体系的研究[J]. 中国胶粘剂,2004,13(2):4-8.
- [2] Stephen D Senturia, Norman F Sheppard. Dielectric analysis of thermoset cure. Epoxy Resins and Composites IV[J]. Advances in Polymer Science, 1986, 80:1-47.
- [3] 赵孔双. 介电谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [4] AV Mamishev, K Sundara-Rajan, Fumin Yang, et al. Interdigital sensors and transducers[J]. Proceedings of the IEEE, 2004, 92(5):808-845.

(责任编辑 向琴)

行业简讯

第 8 届木材保护学术研讨会在黄山举办

“第八届木材保护学术研讨会”于 2011 年 11 月,在黄山市召开。

本次会议主题为:高效环保型木竹材保护技术。参会代表 70 多人,收到论文 34 篇。特邀国际竹藤网络中心、中国林科院木材工业研究所、南京林业大学、北京林业大学和北京盛大华源科技有限公司的专家,分别做“竹材防护技术研究进展”、“三唑木材防腐剂的研究与开发”、“水载型有机木材防腐剂的研究与开

发”、“硼基木材防腐剂的研究与开发”和“我国木质材料阻燃标准化与产业发展现状”的主题报告;另 20 位专家学者和企业家,就木材防腐、木材阻燃、木材热处理和改性技术做了专题报告,展现了我国木材保护产、学、研欣欣向荣的发展态势。

第 9 届木材保护学术研讨会将由北京林业大学承办,于 2013 或 2014 年在北京召开。

马星霞