

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2006 Е.Ю. Тарасова¹, И.И. Журавлева², С.И. Кузнецов¹, А.Л. Петров¹

¹Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

²Самарский государственный университет

Исследованы процессы формирования керамополимерных композитов на основе модифицированного поливинилиденфторида (ПВДФ-2М) в качестве связующего и ЦТС керамики в качестве наполнителя при лазерной и традиционной печной обработке порошковых композиций. Определены технологические режимы синтеза керамопластов при лазерной обработке, изучены процессы лазерной деструкции полимера ПВДФ-2М. Показано, что использование лазерной обработки позволяет расширить диапазон соотношений полимер/керамика в композите по сравнению с традиционными методами переработки и синтезировать керамопласты со структурой полимерной матрицы, качественно отличной от получаемой по традиционной технологии.

Введение

Керамические и полимерные материалы, обладающие сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, широко используются в современной акустоэлектронике. В разных областях применения требуются сегнето- и пьезоэлементы с различными, зачастую взаимоисключающими механическими и электрофизическими характеристиками. По этой причине для конкретного приложения оптимизируется наиболее значащий набор параметров, часто в ущерб остальным. К примеру, в медицинской ультразвуковой технике крайне необходимо высокое акустическое согласование пьезоэлемента со средой, а в гидроакустике, кроме того, и хорошая чувствительность при высоком гидростатическом давлении на элемент.

Дальнейшее совершенствование электроакустических устройств во многом связано с поиском новых и улучшением характеристик существующих пьезоматериалов. Одним из наиболее активно развиваемых направлений в этой области являются создание пьезокомпозитов. Вариацией состава и расположения фаз в композите можно изменять характеристики пьезоматериала или создавать материал с улучшенными свойствами. Наиболее перспективными материалами считаются керамополимерные композиты (КПК), которые имеют более высокую плотность и, соответственно, лучшее акустическое согласование со средой, чем монолитная ке-

рамика, а при определенной структуре композита и более высокие пьезохарактеристики.

Изготовление композитных пьезоэлементов и необходимость оптимизации их параметров для конкретного приложения требуют поиска новых технологий, предоставляющих возможность управления структурой композита в процессе его изготовления. Перспективным методом синтеза пьезокомпозитов может быть метод термической обработки керамополимерных порошковых смесей или модификации структуры предварительно изготовленного элемента лазерным излучением, позволяющий изменением параметров лазерного воздействия создавать структуры с контролируемым градиентом свойств.

Возможность применения лазерной обработки для синтеза КПК состава ПВДФ + ЦТС впервые была показана в работе [1]. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей процессов синтеза КПК из модифицированного поливинилиденфторида в качестве связующего и ЦТС керамики в качестве наполнителя при лазерной и печной обработке и изучению процессов происходящей при этом деструкции полимера ПВДФ-2М.

Материалы и методика эксперимента

Исходным материалом для синтеза КПК служили смеси порошков фторсодержащего

полимера ПВДФ-2М и керамики марки ЦТС-19М в соотношении 1:2, 1:3, 1:5, 1:8 и 1:10 по массе.

Лазерная обработка проводилась в воздушной среде. Обрабатывались как свободно насыпанные смеси, так и предварительно спрессованные образцы. Прессование проводили на ручном гидравлическом прессе ПППр, давление прессования варьировалось от 1 до 15 МПа. Для обработки использовалось излучение непрерывного YAG:Nd-лазера ЛТН-103 (длина волны излучения $\lambda = 1,06$ мкм, максимальная мощность излучения $P = 150$ Вт). Лазерное излучение фокусировалось с помощью линзы из стекла К8 с фокусным расстоянием $f = 220$ мм. Мощность лазерного излучения варьировали в пределах 20...60 Вт, скорость сканирования – 0,6...9,1 мм/с, диаметр сфокусированного лазерного пучка на поверхности образца – 3,4...13 мм.

Синтез КПК по традиционной технологии термической обработки проводили в электрической печи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур 170...200 °С, время выдержки при постоянной температуре – 10...60 минут. Обрабатывались спрессованные образцы размерами 20×30×0,7 мм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Лазерная обработка керамополимерных порошковых композиций

Для свободно насыпанных порошковых систем исследованных составов не удалось подобрать технологические режимы лазерной обработки, обеспечивающие качественный синтез КПК. Обработанные слои имели низкую прочность, либо происходило обугливание полимера в процессе обработки. Основные причины плохого спекания свободно насыпанной смеси – большая пористость и малая площадь контактов между керамикой и полимером, высокая вязкость размягчённого полимера, отсутствие химического взаимодействия между матрицей и наполнителем. Однако это не исключает возможность качественного спекания свободно насыпанных порошков другого фракционного или

гранулометрического состава.

Установлено, что качество лазерного спекания зависит от давления предварительного прессования порошковой смеси. При давлении менее 3 МПа качественного спекания не происходит ни при одном из опробованных режимов. При увеличении давления качество спекания улучшается. Причём, чем больше давление прессования, тем выше качество спекания и шире диапазон возможных технологических режимов лазерного воздействия. Но с увеличением давления возрастает плотность спрессованного материала, которая ещё больше увеличивается при лазерной обработке. Так как для многих перспективных применений КПК важна именно малая плотность композита и наличие в нем пор, прессование всех исходных образцов для получения конечного КПК осуществлялось при давлении 5 МПа.

Результаты лазерной обработки слоев, спрессованных при давлении 5 МПа, показали, что синтез КПК возможен при содержании керамики в исходной смеси в соотношении не более 1:3. Причем, чем выше содержание наполнителя, тем тоньше спеченный слой и уже диапазон технологических режимов спекания. Синтез КПК по традиционной технологии осуществим для составов с содержанием ЦТС керамики в исходной смеси в соотношении, не превышающем 1:2. Таким образом, применение лазерной обработки позволяет расширить диапазон соотношений ПВДФ/ЦТС в исходной порошковой смеси при синтезе пьезокомпозитов по сравнению с традиционной обработкой.

На рис. показана область параметров лазерного воздействия, в которой происходит синтез керамополимерных композитов при соотношении ПВДФ/ЦТС, равном 1:2. Область характерных параметров обработки показана в координатах плотность мощности q – время воздействия τ . Точками А, В, С и D обозначены режимы синтеза КПК, характеристики которых представлены в табл.

Из рисунка видно, что для состава ПВДФ/ЦТС = 1:2 область качественного синтеза имеет вид явно выраженного коридора параметров. Для смеси состава 1:1 не удаётся

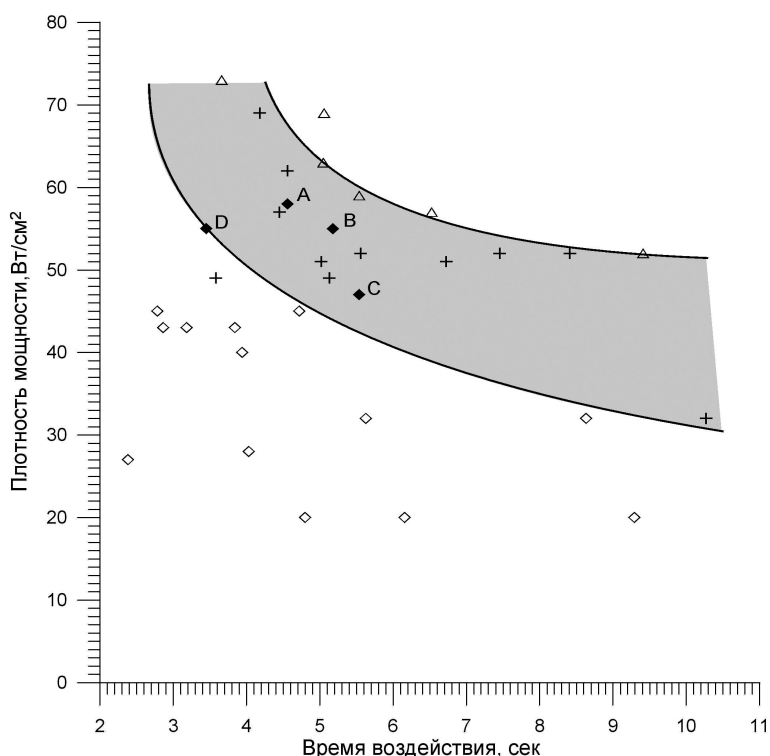


Рис. Режимы лазерного спекания порошковой смеси ПВДФ-2М + ЦТС состава 1:2:
 Δ — полимер горит, + — качественное спекание, \diamond — нет спекания.

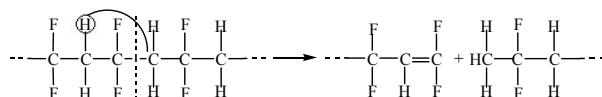
ся определить столь же чёткий коридор параметров лазерного воздействия, при которых происходит качественное спекание исходной смеси. Однако и в этом случае можно выделить область параметров, в которой происходит стабильно повторяющийся синтез керамополимера. Такое различие в процессах синтеза КПК составов 1:2 и 1:1 связано с более высоким содержанием полимера во второй смеси. Поскольку полимер имеет низкий коэффициент поглощения излучения с длиной волны 1,06 мкм, то чем выше его содержание, тем “объемнее” источник нагрева, меньше теплопроводность композита и больше влияние неоднородностей в структуре обрабатываемого материала на процессы спекания. Кроме того, на результат лазерной обработки могут влиять процессы термоокислительной деструкции полимера, которые также зависят от содержания полимера.

Лазерная деструкция модифицированного поливинилиденфторида

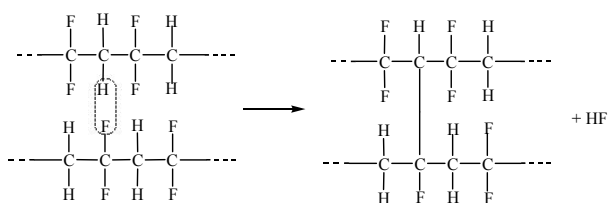
В процессе лазерной обработки полимер подвергается процессам деструкции, ко-

торые проявляются в неконтролируемом изменении молекулярной массы или состава полимера [2].

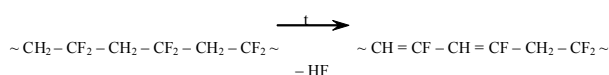
Деструкция под воздействием лазерного излучения (ЛИ) имеет ряд особенностей. В частности, многие физические и химические превращения полимеров в этом случае часто связаны с явлением абляции, приводящем к испарению целых фрагментов макромолекул (вплоть до олигомеров) или отрыву частиц полимера [3].



Кроме того, характер превращений в полимерах под действием ЛИ во многом зависит от химической структуры макромолекулы, которая и обуславливает заторможенность того или иного вида движения фрагментов цепи и макромолекулы в целом. Наиболее вероятен разрыв по так называемым слабым связям, например, углерод – гетероатом [3]. Некоторые исследователи считают, что высокоэнергетическое воздействие на полимерный материал приводит к образованию межмолекулярных сшивок [4].



При термоокислительной деструкции поливинилиденфторида образуется большое количество фтористого водорода. Это объясняется равномерным распределением атомов водорода и фтора вдоль цепи полимера. Отщепление фтористого водорода приводит к образованию сопряженных двойных связей в цепи и повышению термостабильности полимера [5].



У ПВДФ – 2М, модифицированного гексафторацетоном $(-\text{CF}_2 - \text{CH}_2)_n - (\text{O} - \text{C}(\text{CF}_3)_2)_m -$ [6], на начальной стадии дегидрофторирования предшествует деструкция основной полимерной цепи по $(-\text{C} - \text{O} -)$ связям звена модификатора. Последнее подтверждается тем, что по данным ЯМР содержание звеньев гексафторацетона в ПВДФ на начальной стадии деструкции снижается примерно на 40 % по сравнению с исходным [7, 8].

Для оценки вероятности процессов деструкции, протекающих в полимере под действием лазерного излучения, были оп-

ределены степень сшитости и содержание остаточного (“живого”) полимера в спеченных образцах методом экстракции. Метод основан на способности растворимой части полимера (золь-фракции), не связанной в полимерную сетку, вымываться органическим растворителем, и заключается в количественном выделении золь-фракции с помощью аппарата Сокслета [9]. По результатам анализа растворимости ПВДФ в качестве экстрагирующего агента был выбран ацетон. Степень сшитости полимера рассчитывали по полученному значению золь-фракции $S_{\text{золь}}$ по формуле:

$$j = \frac{1}{S_{\text{золь}} + \sqrt{S_{\text{золь}}}} \quad (1)$$

Для оценки изменения молекулярной массы в процессе деструкции определяли характеристическую вязкость ζ по стандартной методике [9, 10]. Результаты измерения количества золь-фракции, степени сшитости и характеристической вязкости представлены в табл.

Измерения показали, что для КПК состава 1:1 содержание золь-фракции несколько выше, чем для КПК состава 1:2, полученных в сходных условиях. Следовательно, увеличение содержания полимера в КПК способствует снижению вероятности процессов сшивки в полимерной матри-

Таблица. Характеристики образцов КПК, полученных методом лазерного спекания

№	Плотность мощности, Вт/см ²	Время воздействия τ , с	Количество золь-фракции $S_{\text{золь}}$, % масс.	Степень сшитости, $j \times 10^3$	Характерист. вязкость η , дл/г
Исходный ПВДФ-2М					
	–	–	100	0	1,13
Композиция ПВДФ-2М + ЦТС состава 1:1					
	60	5,8	84,1	10,7	0,47
Композиция ПВДФ-2М + ЦТС состава 1:2					
A	60	4,6	80,6	11,17	0,91
B	55	5,2	79,6	11,30	0,98
C	50	5,6	76,2	11,77	0,94
D	55	3,5	89,9	10,06	1,04

це. Но в то же время характеристическая вязкость полимера КПК состава 1:1 значительно ниже, чем для полимера КПК состава 1:2, что свидетельствует о более активном протекании процессов термоокислительной деструкции.

Исследования образцов, полученных по традиционной технологии печного спекания, показали, что в равновесных условиях и при длительных временах нагрева, выдержки и охлаждения процессы образования полимерной сетки выражены значительно сильнее, чем при лазерной обработке. Так, для различных режимов печной термообработки КПК состава 1:1 количество золь-фракции варьируется от 7 до 12 % масс. (оптимальный режим спекания – 190 °С, 15 мин), а для состава 1:2 – от 38 до 44 % масс. Таким образом, лазерная обработка позволяет получать образцы керамопласта со структурой полимера, качественно отличающейся от получаемой по традиционной технологии.

Детальное исследование зависимости структуры полимера и пьезоэлектрических свойств керамопластов, получаемых на его основе, от параметров лазерной обработки является предметом дальнейших исследований.

Выводы

Лазерная обработка спрессованных слоев позволяет расширить диапазон составов исходной порошковой смеси ПВДФ/ЦТС, пригодных для синтеза керамополимерных композитов и увеличить содержание ЦТС керамики в пьезокомпозите по сравнению с традиционным способом синтеза.

Процессы деструкции полимера при лазерном воздействии существенно зависят от соотношения полимер/керамика. С увеличением содержания полимера в КПК вероятность процессов трёхмерной сшивки снижается, при этом процессы термоокислительной деструкции протекают более активно.

Количество трехмерно сшитого полимера в материале, полученном методом

печного спекания, в 1,5 – 4 раза выше (в зависимости от исходного состава и режимов обработки), нежели в композите, полученном методом лазерного спекания. То есть применение метода лазерного спекания для синтеза керамополимерных композитов позволяет снизить вероятность нежелательных для полимерных пьезоматериалов процессов сшивки макромолекул, термоокислительной деструкции полимера и получить керамопласты со структурой полимерной матрицы, качественно отличающейся от получаемой по традиционной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В., Петров А.Л. Функционально-градиентные пьезокомпозиты на основе ЦТС-керамики, синтезируемые методом послойного селективного лазерного спекания // Вопросы материаловедения. 2002. № 1 (29).
2. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: Наука. 1990.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
4. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. Модификация полимеров и композитов под действием излучения CO₂-лазера // Механика композиционных материалов. 1992. №6.
5. Мадорский С.А. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир. 1967. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1989. Т.31. № 4.
6. Горохов А.В., Закржевский В.И. Применение пьезополимеров в электронной технике // Пластические массы. 1988. №6.
7. Мадорская Л.Я., Логинова Н.Н., Панишин Ю.А. Влияние природы сомомера на термоокислительную деструкцию модифицированного поливинилиденфторида // Журнал прикладной химии. 1979. Т. 52. №8.
8. Соколов Ю.И., Клименко И.Б., Грачев В.И. и др. Определение энергии активации процес-

- са разрушения и структурно-чувствительных коэффициентов некоторых фторсодержащих полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1978. Т.20. № 2.
9. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1990.
10. Мадорская Л.Я., Паверман Н.Г., Отрадина Г.А. и др. Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик модифицированного поливинилиденфторида // Пластические массы. 1988. №6.

LASER SINTERING OF POLYMER/CERAMIC COMPOSITES BASED ON POLY (VINYLIDENE FLUORIDE)

© 2006 E.Yu. Tarasova¹, I.I. Zhuravleva², S.I. Kuznetsov¹, A. L. Petrov¹

¹Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

²Samara State University

The main features of laser sintering of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) modified by hexafluoroacetone and PZT ceramic powdered systems with variable component proportions were determined. The processes of laser induced thermal-oxidative degradation of PVDF were investigated. There was shown that the use of laser sintering method essentially decreasing the probability of thermal-oxidative degradation of polymer in PVDF/PZT composite in comparing with furnace annealing.