

УДК 004.94 + 621.762:621.373.826:621.78

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2011 Д.О. Захарова¹, И.И. Журавлева¹, Е.Ю. Тарасова², С.И. Кузнецов²

¹Самарский государственный университет

²Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Поступила в редакцию 10.03.2011

Исследованы процессы формирования керамополимерных композитов на основе модифицированного поливинилиденфторида (ПВДФ-2М) в качестве связующего и ЦТС керамики в качестве наполнителя при обработке порошковых композиций излучением CO_2 -лазером. Определены технологические режимы лазерного синтеза керамопластов, изучены процессы лазерной деструкции полимера ПВДФ-2М.

Ключевые слова: композит, лазерный синтез, поливинилиденфторид, деструкция

1. ВВЕДЕНИЕ

Пьезокомпозиты используются в тех случаях, когда традиционные пьезоэлектрики не обеспечивают необходимых эксплуатационных характеристик акустоэлектронных устройств.

Преимущество композиционных материалов заключается в возможности оптимизации механических и электрофизических свойств выбором исходных компонентов и расположением фаз [1].

Перспективными материалами для акустоэлектроники являются керамополимерные композиты (КПК), имеющие существенно меньшую, чем у пьезокерамики, плотность и высокие пьезоэлектрические характеристики за счет синергетических эффектов взаимодействия пьезокерамики и пьезополимера [2]. Однако традиционными методами – экструзией или горячим прессованием – изготовить композит требуемой структуры не всегда возможно. В качестве альтернативы традиционным методам предлагается метод селективного лазерного спекания [3].

Цель настоящей работы – изучение возможности синтеза КПК на основе пьезополимера ПВДФ-2М излучением CO_2 -лазера и исследование влияния лазерного нагрева на структуру и процессы деструкции полимера.

Захарова Дарья Олеговна, студентка.

E-mail: dasha1404@mail.ru.

Журавлёва Ирина Ивановна, кандидат химических наук, доцент. Тел. (8846) 334-54-59.

Тарасова Екатерина Юрьевна, научный сотрудник.

E-mail: kat@fian.smr.ru.

Кузнецов Сергей Иванович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: kuznetsov@fian.smr.ru

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходным материалом для синтеза КПК служили смеси порошков фторсодержащего полимера ПВДФ-2М и керамики марки ЦТС-19М в соотношении 1:1 по массе.

Перед лазерным спеканием керамополимерную порошковую смесь прессовали на ручном гидравлическом прессе при давлении 50 кгс/см² в пластинки размером 30 × 60 × 0,4 мм.

Лазерная обработка проводилась на лазерно-технологическом комплексе LSL, включающем CO_2 -лазер (длина волны $\lambda = 10,6$ мкм) и систему сканирования лазерного пучка, управляемую от компьютера. Для определения технологических режимов спекания варьировали мощность лазерного излучения (ЛИ) в диапазоне 8 – 21 Вт, скорость сканирования – от 3,3 до 133,3 мм/с при постоянном диаметре пятна ЛИ для каждого значения мощности. Для описания технологического процесса лазерной обработки материалов использовали составные характеристики – плотность мощности ЛИ (q , Вт/мм²) и время воздействия ЛИ (τ , сек).

Измерялись плотность и пористость композита – характеристики, от которых зависит акустическое согласование пьезоэлемента со средой. Влияние ЛИ на структурообразование и деструкцию полимера определяли по параметрам сетки шитого полимера и характеристической вязкости раствора ПВДФ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичный анализ показал, что при обработке ЛИ образцы практически не подвергались

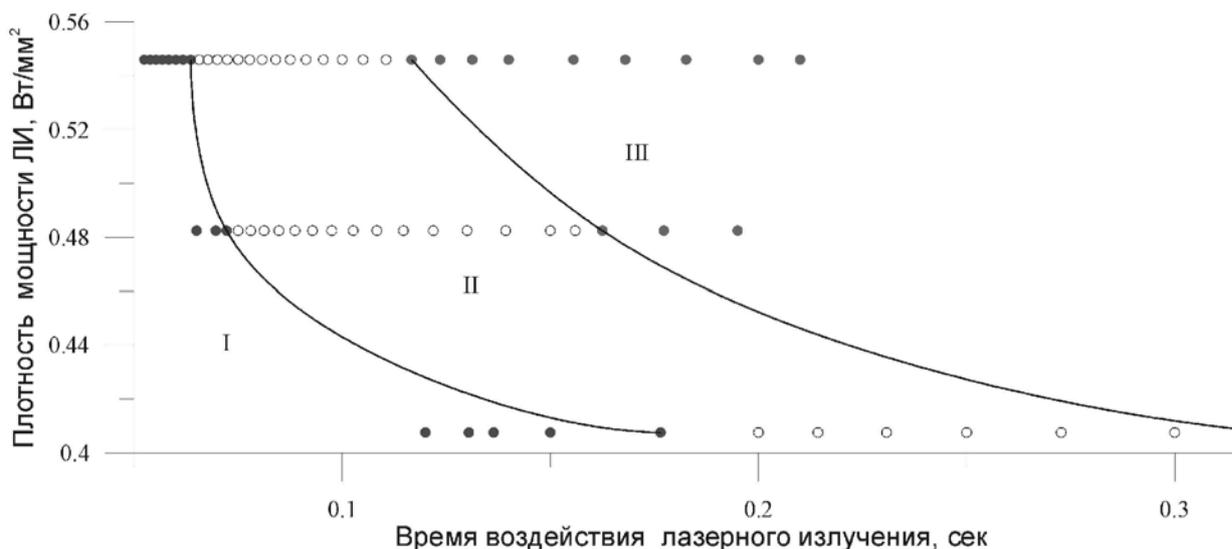


Рис. 1. Область технологических режимов спекания КПК на CO_2 -лазере: I – область, где образцы не спекаются; II – область спекания; III – область деструкции полимера

контракции; были достаточно гибкими, поверхность – гладкой и однородной по цвету. Остатки не спеченного материала легко удалялись с поверхности. При высоких значениях мощности образцы подвергались деструкции, при низких – практически не спекались. «Коридор» возможного спекания образцов показан на рис. 1.

В области III на всех спеченных образцах появлялись дорожки со следами обугливания полимера. В области I спеченный материал не удавалось отделить от не спеченного слоя. В области II деструкция визуально не наблюдалась; образцы сохраняли свой цвет, были достаточно прочные и гибкие. Поскольку область II просматривается достаточно четко, были определены координаты возможного «коридора» спекания: $0,55 < q < 0,41$ при $0,06 < \tau < 0,11$ сек.

Для дальнейшего изучения влияния ЛИ на структуру полимера для каждого значения мощности ЛИ в области II были выбраны пять значений скорости сканирования.

Важнейшим показателем качества спекания является плотность композиционного материала. Лучшими принято считать те условия обработки, при которых наблюдается наибольшее увеличение плотности, хотя в конкретных акустических приложениях может требоваться и определенное (не обязательно максимально возможное) значение плотности.

Как показали результаты исследований (рис. 2а), зависимость плотности от времени воздействия ЛИ неоднозначна. Видно, что наибольшая плотность наблюдается при мощности 16 Вт ($q = 48 \text{ Вт/мм}^2$, $\tau = 0,16$ сек); при 8 Вт и 21 Вт

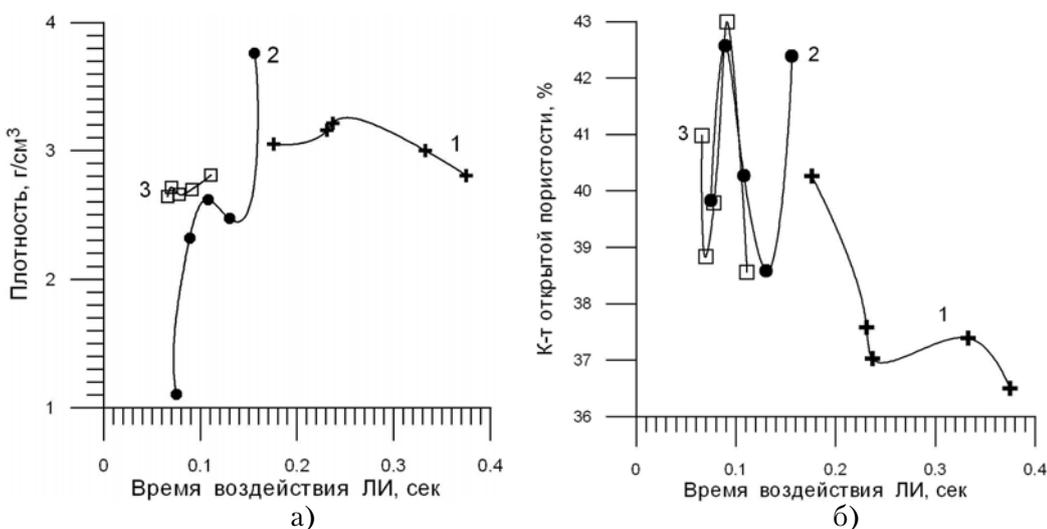


Рис. 2. Изменение плотности (а) и пористости (б) образцов в зависимости от времени воздействия ЛИ при мощностях 8 Вт (1), 16 Вт (2), 21 Вт (3)

плотность спеченных образцов несколько ниже и сравнима между собой (в пределах ошибки).

Сопоставляя изменение пористости образцов при различных режимах обработки (рис. 2б) с изменением плотности этих же образцов, можно видеть, что в целом между ними наблюдается корреляция. Так, наименьшая пористость наблюдается при $P=8$ Вт и соответствует сравнительно высокой плотности образцов. Однако изменение этих характеристик не всегда происходит согласованно: наибольшая пористость, как и самая высокая плотность, достигается при обработке ЛИ мощностью 16 Вт и 21 Вт. Возможно, при данных значениях мощности с увеличением плотности теплового потока возрастает вероятность побочных процессов.

Известно, что при термической деструкции фторсодержащих полимеров могут происходить процессы внутримолекулярного дегидрофторирования, приводящие к образованию в полимерной цепи сопряженных двойных связей [4]. В дальнейшем это вызывает структурирование с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых соединений. Для оценки степени структурирования полимерного материала были определены структурные параметры сетки и содержание остаточного («живого») полимера в спеченных образцах методом экстракции на аппаратах Сокслета. Степень структурирования оценивали по величине гель-фракции (рис. 3).

Установлено, что при $P=8$ Вт максимум содержания гель-фракции достигается в течение $9,7 \cdot 10^{-2}$ с, при 16 Вт – через $5,5 \cdot 10^{-2}$ с, а при 21 Вт – через $3,3 \cdot 10^{-2}$ с. Следовательно, скорость структурирования с увеличением мощности ЛИ возрастает, как и максимальное содержание гель-фракции, которое смещается в область меньшей продолжительности процесса, отличаясь в каждом случае на 3 – 5 %.

Дальнейшее увеличение времени воздействия при 8 Вт и 16 Вт приводит к резкому сни-

жению содержания гель-фракции. По-видимому, на процессы структурирования начинают накладываться процессы деструкции, что подтверждается данными вискозиметрии (рис. 4). Режимы обработки мощностью 21 Вт при $\tau > 0,11$ находятся в области III «коридора» спекания, где процессы фотохимической и термоокислительной деструкции являются преобладающими. Поэтому данная область не представляет практического интереса.

О процессах деструкции, протекающих в полимерном материале при лазерном воздействии, свидетельствуют результаты измерения средневязкостной молекулярной массы остаточного полимера [5]. Вискозиметрические исследования проводили при температуре $25 \pm 0,1$ °С. В качестве растворителя был выбран ДМФА, обладающий наилучшей растворяющей способностью по отношению к ПВДФ-2М.

Как видно из рис. 4, при $P=8$ Вт диапазон изменений молекулярной массы в 4 раза меньше, чем при $P=16$ Вт. Минимальная молекулярная масса (и максимальная термоокислительная деструкция) соответствует $P=16$ Вт при $\tau = 0,075$ сек. Поскольку степень структурирования при данном режиме также достаточно высока, он очевидно не подходит для синтеза КПК. При $P=21$ Вт достигается самое высокое значение характеристической вязкости при наименьшем времени воздействия ($\tau = 0,066$ сек), когда вероятность всех побочных процессов минимальна. Однако этот режим также нельзя считать благоприятным, так как пористость и степень сшитости спеченных образцов в этом случае наибольшие.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения керамополимерных композитов на основе ПВДФ-2М

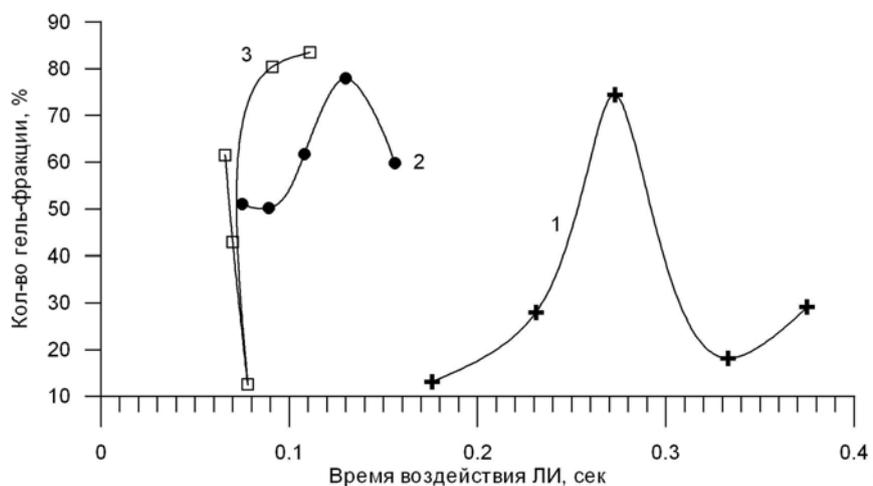


Рис. 3. Изменение гель-фракции образцов в зависимости от времени воздействия ЛИ при мощностях 8 Вт (1), 16 Вт (2), 21 Вт (3)

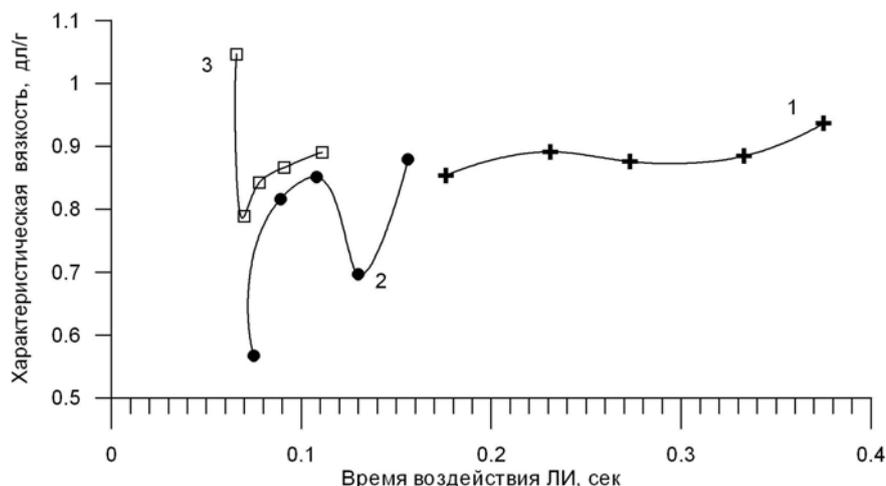


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости образцов в зависимости от времени воздействия ЛИ при мощности 8 Вт (1), 16 Вт (2), 21 Вт (3)

методом лазерной обработки спрессованной порошковой композиции, определен «коридор» технологических режимов, при которых спекание не сопровождается явной деструкцией полимера.

Определены зависимости плотности и пористости спеченных композитов от режима лазерного воздействия.

Исследованы процессы структурирования и термоокислительной деструкции полимера под действием лазерного излучения. Установлено, что скорость структурирования возрастает с увеличением мощности ЛИ. Наиболее стабильно процессы спекания протекают при мощности ЛИ $P = 8$ Вт.

Таким образом, в использованном диапазоне режимов мощность ЛИ $P = 8$ Вт является предпочтительной для изготовления КПК.

Для окончательного определения оптимального режима синтеза КПК необходимо провес-

ти механические испытания и определить электрофизические характеристики материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tressler J.F., Alkoy S., Dogan A., Newnham R.E.* Functional composites for sensors, actuators and transducers // Composites: Part A, 1999., V.30., P.477-482.
2. *Трифонов И.А., Нестеренко П.С.* Статическая пьезочувствительность композиции, содержащей крупнозернистый сегнетокерамический наполнитель // Пластмассы. 1988. № 6. С. 34–41.
3. *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). С. 409-415.
4. *Паниши Ю.А., Малкевич С.Г.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
5. *Мадорская Л.Я., Паверман Н.Г.* Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик модифицированного поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1989. Т. 31. № 4. С. 799-802.

LASER SINTERING OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITE BASED ON MODIFIED POLYVINYLIDENE FLUORIDE

© 2011 D.O. Zakharova¹, I.I. Zhuravleva¹, E.Yu. Tarasova², S.I. Kuznetsov²

¹Samara State University

²P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Samara Branch

The formation of ceramic – polymer composite based on polyvinylidene fluoride and PZT ceramic, processed by CO₂-laser radiation, was investigated. The technological features of laser sintering of composite were founded. Processes of laser destruction of the polyvinylidene fluoride were studied.

Key words: composite, laser sintering, polyvinylidene fluoride, destruction

Darya Zakharova, Student. E-mail: dasha1404@mail.ru
Zhuravleva Irina Ivanovna, Candidate of Chemistry, Associate Professor. Tel. (8846) 334-54-59.
Tarasova Ekaterina Yurievna, Research Fellow.
 E-mail: kat@fian.smr.ru.
Kuznetsov Sergey Ivanovich, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Fellow. E-mail: kuznetsov@fian.smr.ru.