

Изучение влияния наполнителя на процессы спекания керамополимерных композитов на основе поливинилиденфторида-2М

И.И. ЖУРАВЛЕВА*, Е.Ю. ТАРАСОВА**, С.И. КУЗНЕЦОВ**, А.Ф. НАБИУЛЛИН***, В.С. ОСИПЧИК***

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева

** Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН,

*** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
vosip@muctr.ru

Изучено влияние содержания наполнителя - пьезокерамики ЦТС-19М на процесс спекания в электропечи керамополимерного композита на основе модифицированного поливинилиденфторида марки 2М. Содержание наполнителя изменяли в пределах 50 - 66 % мас. Приведены сравнительные оценки качества спекания по ряду показателей для композитов состава 1:1 и 1:2. Показано, что необходимым требованиям отвечает состав 1:2 с содержанием наполнителя 66 % мас..

Ключевые слова: поливинилиденфторид, керамика ЦТС-19М, пьезоактивность, спекание, плотность, пористость, золь- и гель-фракции, характеристическая вязкость.

The influence of the filler content on the sintering process in the furnace of modified polyvinylidene fluoride of grade 2M was studied. As a filler, the piezoceramics of the system ZTS-19M were used. The content of the filler was varied between 50 and 66% by weight. Comparative estimates of the sintering quality for a number of parameters for composites of composition 1:1 and 1:2 are given. Based on the results of physical and chemical research methods, it is established that all the necessary requirements correspond to the composition 1:2, when the filler concentration is 66% by weight.

Keywords: polyvinylidene fluoride, ceramics ЦТС-19М, piezoactivity, sintering, density, porosity, sol and gel fractions, characteristic viscosity.

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) в последние годы стало основной линией развития технологии переработки пластмасс и резервом для получения новых материалов с улучшенными свойствами [1]. Большой интерес представляют полимерные композиты, обладающие пьезосвойствами, для получения которых в качестве наполнителя обычно используют пьезокерамику системы титанат бария, цирконат-титанат свинца, ниобат свинца, ниобат натрия-калия. Материалы с такими свойствами применяются для

изготовления плоских видеоэкранов и сейсмоприемников, медицинской аппаратуры, эхолотов, пьезокерамических элементов для деэмульсации нефти и др. [2-4].

Данная работа посвящена изучению влияния концентрации наполнителя на процесс спекания керамополимерных композитов (КПК) на основе ПВДФ-2М. Выбор состава композиции не случаен, так ПВДФ-2М известен как материал, обладающий хорошими пьезоэлектрическими показателями. В качестве наполнителя использовали керамику системы ЦТС-19М с высокими пьезоэлектрическими параметрами. Получение таких КПК позволит не только усилить пьезосвойства самого полимера, но и улучшить его электроизоляционные свойства.

На основании выводов предыдущих исследований были приготовлены две партии образцов из КПК при соотношении ПВДФ-2М / ЦТС-19М 1:1 и 1:2 с содержанием наполнителя 50% и 66,6% мас., соответственно, и одна партия – из чистого полимера, для сравнения. Для получения композиций использовали промышленную фракцию ПВДФ-2М с размерами частиц 15–50 мкм и более тонкую, по сравнению с предыдущими работами, фракцию ЦТС-19М с размерами частиц 1,0–30 мкм.

Перед спеканием после гомогенизации смеси проводили предварительное уплотнение композита в форме путем прессования на ручном гидравлическом прессе под давлением 5 МПа при 25°C, так как наличие воздушных прослоек в свободно насыпном слое композиции затрудняет прохождение теплового потока и препятствует качественному спеканию материала. В результате было получено 160 образцов белого цвета из чистого ПВДФ и 280 образцов из КПК светло-бежевого цвета размером 20х30х0,7 мм³.

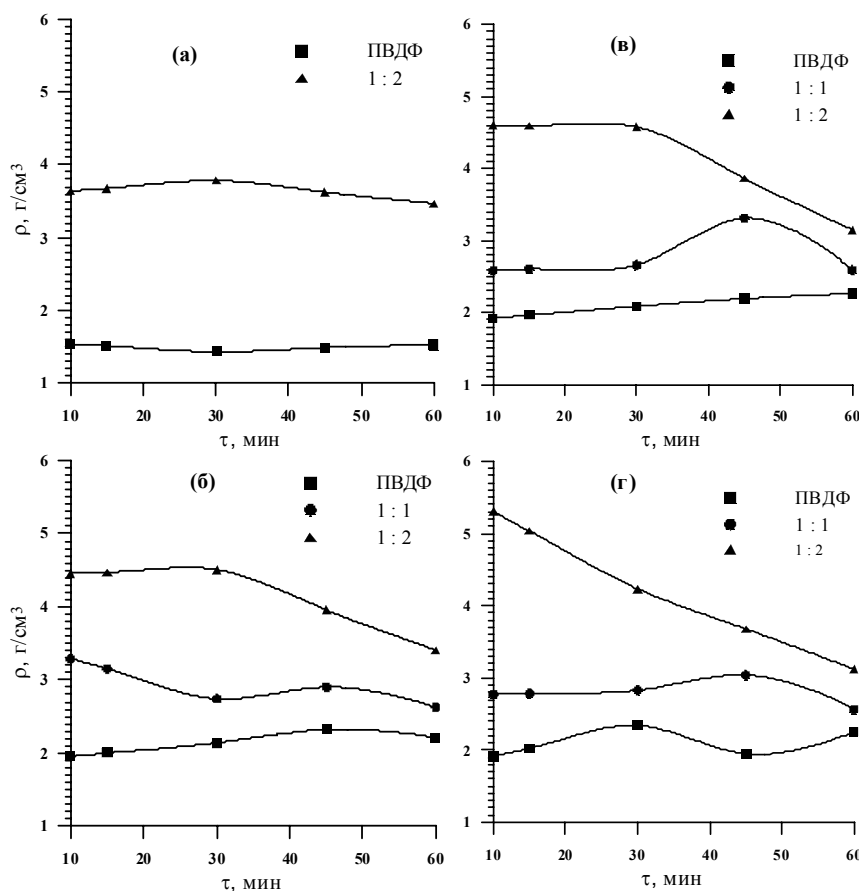


Рис. 1. Плотность образцов, спекенных при 170°C (а), 180°C (б), 190°C (в) и 200°C (г), в зависимости от времени выдержки в печи.

Процесс спекания проводили в электрической печи марки SNOL 6,7/1300 (Литва) при температурах 170°C, 180°C, 190°C и 200°C и времени выдержки в печи (τ , мин) 15, 30, 45 и 60 минут. Скорость нагрева составляла 10°C/мин.

Первоначально о качестве спекания судили визуально по наличию следов коксования на поверхности спеченных образцов, а также по сохранности их формы и размеров. О влиянии содержания наполнителя на качество спекания получаемых материалов судили на основании анализа зависимости плотности спеченных образцов от времени выдержки в печи. Плотность композитов определяли методом гидростатического взвешивания [5].

При температуре спекания 170°C плотность спеченных образцов состава 1:2 и чистого ПВДФ-2М изменялась незначительно в зависимости от времени выдержки в печи (рис. 1а), что свидетельствует об отсутствии каких-либо нежелательных процессов.

Поскольку керамика, заполняя пространство в полимерной матрице, снижает долю свободного объема, это приводит к понижению кинетической подвижности различных сегментов цепи полимера за счет их адсорбционного взаимодей-

ствия или образования химических связей с поверхностью керамики [6]. В результате уменьшается деформируемость образцов при спекании и явно выраженной контракции не наблюдается. Визуально все образцы были гладкими, без заметных дефектов, но достаточно хрупкими.

Сопоставляя зависимости, полученные при 180°C (рис. 1б), можно видеть, что для образцов из чистого ПВДФ плотность незначительно возрастает, тогда как для КПК составов 1:1 и 1:2 – снижается, причем при содержании керамики 66 % мас. более существенно. При этом плотность изменяется непропорционально количеству введенного наполнителя: она возрастает в 2,5 раза по сравнению с исходным ПВДФ при 30 мин и в ~1,5 раза – при других временах спекания. По-видимому, в этом случае изменение плотности зависит не только от кинетической, но и структурной активности наполнителя.

С увеличением продолжительности спекания все образцы, независимо от состава, становятся при данной температуре более деформированными и жесткими, а образцы из исходного ПВДФ – все более прозрачными и эластичными. При этом на поверхности образцов из КПК появляются многочисленные вздутия, особенно при 45 мин выдержки в печи, которые несколько сглаживаются к 60 мин.

При температуре 190°C (рис. 1в) для образцов состава 1:1 зависимость плотности от времени носит слабовыраженный S-образный характер, достигая максимального значения к 45 мин спекания. Для образцов состава 1:2 плотность остается неизменной до 30 мин спекания, после чего резко снижается. Плотность чистого ПВДФ-2М на протяжении всего процесса незначительно возрастает; характер зависимости близок к линейному.

По визуальном наблюдении уже при 15 мин спекания все образцы из КПК, независимо от состава, становятся более гибкими и менее деформированными, чем при 180°C, хотя на поверхности уже начинают появляться отдельные вздутия. С увеличением продолжительности спекания количество дефектов снижается, особенно у КПК состава 1:2.

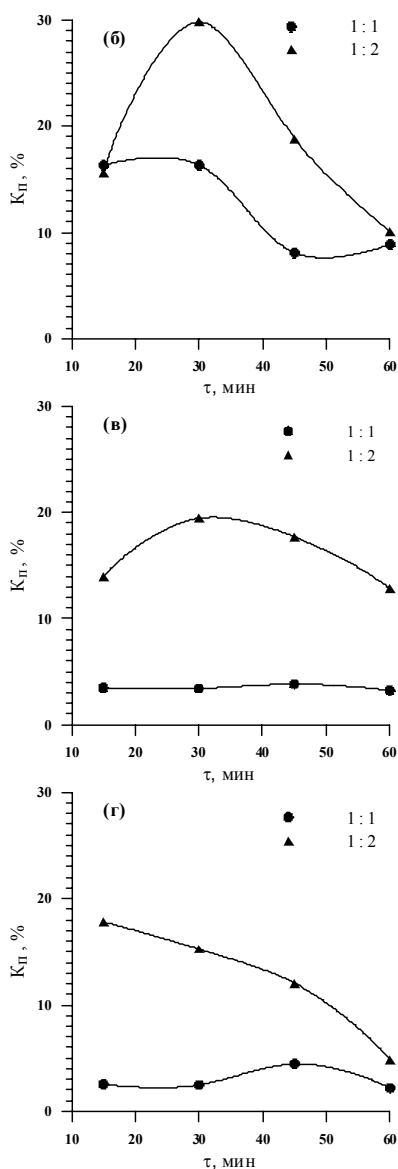


Рис. 2. Открытая пористость образцов КПК, спеченных при 180°C (б), 190°C (в) и 200°C (г), в зависимости от времени выдержки в печи.

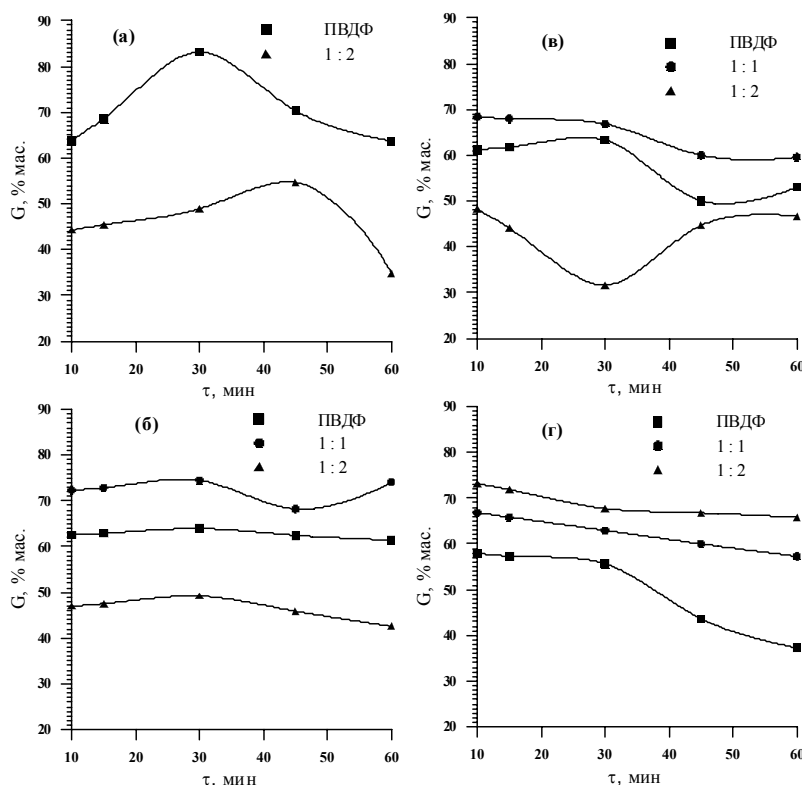


Рис. 3. Содержание гель-фракции в образцах из КПК и ПВДФ-2М, спеченных при 170°C (а), 180°C (б), 190°C (в) и 200°C (г), в зависимости от времени выдержки в печи.

Таким образом, с повышением температуры спекания от 170 до 190°C ускоряются релаксационные переходы в системе, в результате чего происходит заметное ослабление деформационных процессов в образцах уже при 30 мин выдержки в печи.

У образцов из исходного ПВДФ небольшие вздутия в объеме материала начинают появляться только после 30 мин спекания; при этом образцы сохраняют прозрачность и эластичность.

При 200°C (рис. 1г) вид зависимостей для исходного ПВДФ и КПК состава 1 : 1 существенно не отличается: кривые носят S-образный характер с максимумом при 30 и 45 мин выдержки в печи, соответственно. Плотность образцов состава 1:2 монотонно снижается с увеличением продолжительности процесса.

Визуально образцы из исходного ПВДФ, сохраняя эластичность, темнеют и становятся менее прозрачными, а образцы из КПК уже при 15 мин спекания сильно деформируются, становятся жесткими и с большим числом дефектов. По-видимому, при данном режиме начинают преобладать процессы термоокислительной деструкции.

Как и следовало ожидать, увеличение содержания мелкодисперсного наполнителя до 50 и 66,6% мас. при формировании композита способствует переходу полимера в менее равновесное состояние по сравнению с исходным, в чем и проявляется термодинамическая активность наполнителя [6].

На практике при первичной оценке качества спекания лучшим принято считать тот технологический режим, при котором наблюдается наибольшее увеличение плотности композиционного материала и уменьшение его пористости. Определение открытой пористости композита ($K_{\text{п}}$, %) проводили по известной методике методом жидкостенасыщения [7].

Сопоставляя полученные результаты для образцов состава 1:1 и 1:2 (рис. 2), установили, что при повышении температуры спекания от 180°C до 200°C, согласованное изменение плотности и пористости наиболее четко проявляется только при 180°C и 190°C. Данный факт можно объяснить увеличением закрытой пористости в результате размягчения полимера и действия сил поверхностного натяжения, что отмечалось и в более ранних наших исследованиях.

Для оценки вероятности процессов структурирования были определены структурные параметры сетки и содержание остаточного ("живого") полимера в спеченных образцах методом экстракции на аппарате Сокслета, о чем судили по содержанию в них золь- (S, % мас.) и гель-фракции (G, % мас.). Экстракцию проводили в течение 6–16 ч для образцов из КПК и 25–30 ч для образцов из исходного ПВДФ-2М [8–10].

На основании результатов, полученных для исходного ПВДФ (рис. 3), установлено, что процессы структурирования наиболее активно проявляются в течение первых 30 мин при всех режимах спекания без исключения. Причем, наибольшая вероятность образования поперечных связей отмечена уже при 170°C, когда максимальное содержание гель-фракции составляет 83% мас. При повышении температуры до 180–200°C при данной продолжительности процесса оно закономерно снижается до 64–40% мас., так как на процессы структурирования, по-видимому, начинают накладываться процессы внутримолекулярного дегидрофторирования или термоокислительной деструкции, особенно при $T > 190^\circ\text{C}$.

Сопоставляя полученные зависимости для КПК обоих составов, можно отчетливо видеть, что с увеличением содержания наполнителя до 50–66% мас. процессы структурирования протекают менее активно, так как роль экранирующего фактора становится определяющей при одних и тех же условиях

спекания, что хорошо согласуется с данными по плотности и визуальным наблюдениям образцов. Так, если у состава 1:1 максимальное содержание гель-фракции при 190°C и 30 мин выдержки в печи составляет ~66,8% мас., что сопоставимо с исходным ПВДФ-2М и практически не изменяется до конца процесса, то у состава 1:2 она снижается уже до ~31% мас. Следовательно, по отношению к исходному ПВДФ-2М вероятность этих процессов снизилась за счет введения наполнителя на 20% и 37%, соответственно.

Данный факт можно объяснить тем, что поскольку структура исходного ПВДФ состоит из кристаллических ламелей, перемешанных с областями аморфной фазы, то при введении небольшого количества наполнителя он в первую очередь будет заполнять более рыхлые участки системы. В результате основная тепловая нагрузка при спекании будет приходиться на упорядоченные ламеллярные области и преимущественно в них вызывать нежелательные процессы структурирования. В случае же исходного ПВДФ доля тепла, поглощенного аморфными участками, должна быть существенно выше, чем упорядоченными, что согласуется с их значениями теплоемкостей, поэтому структурирование будет происходить в первую очередь в аморфной фазе, содержание которой составляет ~35% от общего объема кристаллизующегося полимера и лишь частично - в кристаллической [6].

О вероятности процессов термоокислительной деструкции (ТОД), протекающих в полимерном материале при тепловом воздействии свидетельствуют данные по изменению величины средневязкостной молекулярной массы золь-фракции полимера, выделенного после экстракции.

О вероятности процессов термоокислительной деструкции (ТОД), протекающих в полимерном материале при тепловом воздействии свидетельствуют данные по изменению величины средневязкостной молекулярной массы золь-фракции полимера, выделенного после экстракции. В связи с тем, что молекулярно-массовые характеристики фторсодержащих полимеров определить достаточно трудно из-за их плохой растворимости, а также из-за отсутствия справочных данных по значению констант K и α в уравнении Марка-Хаувинка-Куна, об изменении молекулярной массы этого ряда полимеров обычно судят по изменению величины характеристической вязкости растворов полимера [11].

Вискозиметрические исследования проводили по стандартной методике и при тех же условиях, как в предыдущих исследованиях [12–16].

Анализируя зависимости вида $[\eta] = f(\tau)$ для исходного ПВДФ, можно видеть, что в процессе спекания условно выделяются два этапа – до и после 30 мин выдержки в печи (рис. 4). О скорости процессов ТОД судили по тангенсу угла наклона кинетических кривых. Установлено, что на I этапе характеристическая вязкость достаточно резко снижается при всех режимах спекания в ряду: $[\eta]_{170} < [\eta]_{180} < [\eta]_{200} < [\eta]_{190}$. При этом минимальному значению вязкости соответствует максимальное содержание гель-фракции.

Отмечено, что для КПК состава 1:1 с увеличением температуры достаточно резкое снижение молекулярной массы наблюдается в первые 30 мин спекания (рис.4) при всех режимах, без исключения. Однако при одном и том же времени выдержки в печи ($\tau = 30$ мин) падение молекулярной массы происходит в меньшей степени, чем в случае исходного ПВДФ. При этом характеристическая вязкость растворов золь-фракций при одних и тех же условиях составляет:

- при 180°C для ПВДФ-2М – 0,65 дл/г; для КПК – 0,81 дл/г;
- при 190°C для ПВДФ-2М – 0,69 дл/г; для КПК – 0,87 дл/г;
- при 200°C для ПВДФ-2М – 0,7 дл/г; для КПК – 0,8 дл/г.

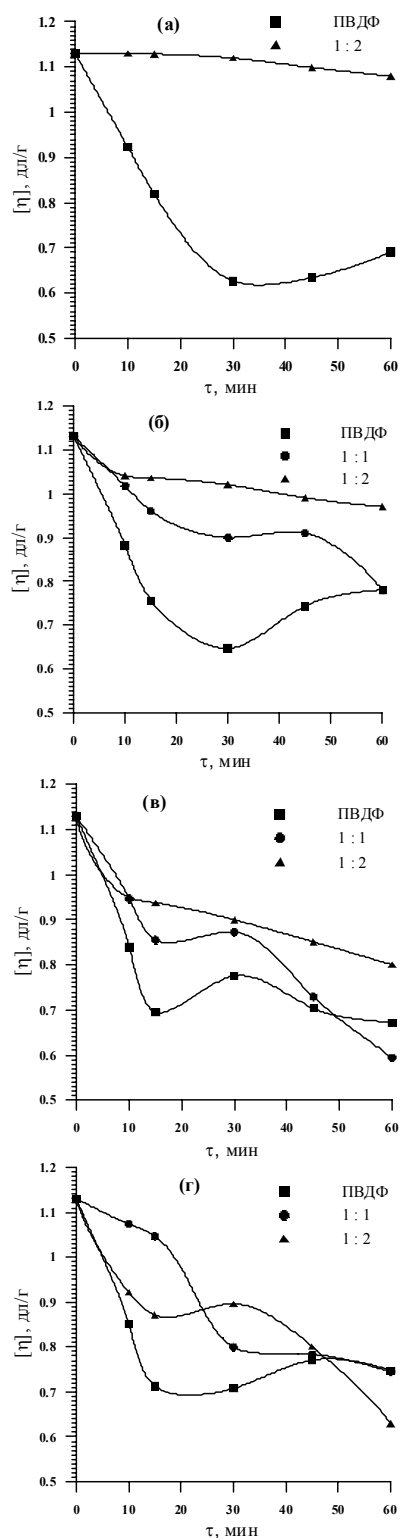


Рис. 4. Значение характеристической вязкости растворов ПВДФ-2М, выделенного после экстракции из образцов, спеченных при 170°C (а), 180°C (б), 190° (в) и 200°C (г), в зависимости от времени выдержки в печи.

На II этапе (30–60 мин) при 180 и 190°C вначале наблюдается стабилизация молекулярной массы, после чего она резко снижается до 0,46–0,74 дЛ/г из-за преобладания процессов ТОД. По-видимому, при выборе оптимальной продолжительности процесса спекания в этом случае необходимо ограничиться временем 30 мин, когда потери молекулярной массы наименьшие.

Анализ полученных зависимостей для состава 1:2 показал, что в начале процесса спекания (0–15 мин) наблюдается, как и в случае состава 1:1, снижение характеристической вязкости при всех режимах, но в меньшей степени, чем для состава 1:1. На II этапе (15–30 мин) она существенно не изменяется; однако, при 170°C этот период является более продолжительным (до 45 мин). С увеличением продолжительности спекания до 60 мин, когда начинают преобладать процессы ТОД, характеристическая вязкость закономерно уменьшается в ряду: $[\eta]_{200} < [\eta]_{190} < [\eta]_{180} < [\eta]_{170}$, но при этом остается выше по значению, чем для состава 1:1 при одних и тех же условиях.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно отметить, что увеличение содержания наполнителя до 66% благоприятно отражается на качестве процессов спекания, так как при этом увеличивается плотность образцов, уменьшается вероятность процессов структурирования и термоокислительной деструкции, что позволяет снизить продолжительность процесса спекания.

Литература

1. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. СПб.: Профессия, 2008. 560с.
2. Zeeshan Ahmad, Ashutosh Prasad, K. Prasad A comparative approach to predicting effective dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PVDF composites // Physica. B, 2009. V. 404. P. 3637-3644.
3. M. Carvalho Araujo, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration // Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. V. 387 P. 6-15.
4. Bozena Hilczer, Jan Kulek, Ewa Markiewicz, Marija Kosec, Barbara Mali Dielectric relaxation in ferroelectric PZT-PVDF Nanocomposites // Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. V. 305 P. 167-173.
5. ГОСТ 891-78. Пластмассы. Определение плотности. София. 1978. С. 4-6.
6. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. С. 161-163.
7. ГОСТ 26450.1 - 85. Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением. София, 1985. С. 5 - 11
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. С. 193.
9. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир. 1970. С. 389-404.
10. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. М.: Мир. 1993. С. 73.
11. Мадорская Л.Я., Паверман Н.Г. Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик модифицированного поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1989. Т. 31. № 4. С. 799-802.
12. Лосев И.П. Практикум по химии высокомолекулярных соединений.: учебное пособие. М.: Госхимиздат. 1962. 246 с.
13. Торонцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. Ленинградское отделение. 1972. С. 156-164.
14. Практикум по высокомолекулярным соединениям. / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия. 1985. С. 98-107.
15. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. С.392-395; 431-433.
16. Берлин А.А. Об определении характеристической вязкости растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1966. Т.8. № 8. С. 1336-1341.