

К. т. н. Б. А. ДЕМЬЯНЧУК

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
E-mail: p-e@tm.odessa.ua

Дата поступления в редакцию
04.08 2003 г.

Оппонент к. т. н. Э. Н. ГЛУШЕЧЕНКО
(НПП "Сатурн", г. Киев)

КОРРЕКЦИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ФЕРРИТОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ ПУТЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

Предлагается отверждение композитов в СВЧ-поле. Снижение порога перколяции улучшает их наполняемость без потери прочности.

Получение качественных полимерных покрытий с заданными радиофизическими свойствами, как правило, связано с проблемой длительности процесса их отверждения. Более того, степень полимеризации (объемная доля образованной полимерной сетки), обычно не превышающая 85%, оказывается недостаточной даже при многочасовом конвективном нагреве [1].

Из-за большой доли (в составе покрытия) реакционноспособных областей такое покрытие, как правило, недолговечно. Под воздействием влаги и кислорода воздуха в процессе эксплуатации оно коррозится и растрескивается.

Если же нагрев является объемным, например, с помощью энергии высокочастотного электромагнитного поля, результат существенно улучшается. Скорость отверждения возрастает в десятки раз, а доля реакционноспособных областей покрытия уменьшается в три раза и более.

Однако при отработке технологии изготовления покрытий либо формованных материалов с заданными электродинамическими свойствами (например, токопроводящих, экранирующих или радиозащитных), наполняемых электропроводящими порошкообразными смесями, прочность полимерной сетки существенно уменьшается, особенно при попытках значительного (50—70%-ного) увеличения концентрации наполнителя.

Способ достижения требуемого уровня удельной электропроводности саженарполненных полиэтиленов при одновременном уменьшении концентрации наполнителя путем электростатического воздействия на отверждаемую смесь предложен в [2].

Целью данной статьи является обсуждение физической сущности и технологических особенностей применения способа микроволнового воздействия на отверждаемую смесь ферромагнетика и связующего. Эффективность этого воздействия зависит от рационального сочетания трех параметров: напряженности поля, его частоты и температуры микроволнового нагрева композиции. Предлагаемые ниже приемы отыскания этого сочетания являются эффективной альтернативой методу проб и ошибок.

В ситуации, когда в качестве наполнителя необходимо применение высокодисперсных ферромагнитных материалов (например, сложных оксидов переходных металлов с полупроводниковой проводимостью) в смеси с термостойкими полимерами (например, кремнийорганическими, эпокси-диановыми или полиимидными связующими) более целесообразно воздействие на отверждаемую композиционную смесь электромагнитным полем сверхвысокой частоты. Объемный нагрев даже толстослойного покрытия на частоте этого диапазона за счет высоких диссипирующих свойств наполнителя приводит к более интенсивному контактированию токопроводящих частиц и, как следствие, к заметному уменьшению перколяционного порогового уровня концентрации наполнителя.

Микродиполи и магнитные домены частиц наполнителя, а также микродиполи полимерных звеньев, ориентирующиеся в направлении переменного поля и имеющие релаксационные свойства, диссипируют энергию электромагнитного поля, превращают ее в тепловую энергию внутреннего нагрева отверждаемой композиции и увеличивают степень полимеризации.

Здесь важно подчеркнуть принципиальную необходимость применения для рассматриваемых целей равномерного микроволнового нагрева, а именно, недопустимость локальных перегревов и недогревов в объеме материала смеси, которые присущи микроволновым резонансным камерам традиционной конструкции из-за "стоячих" волн в объеме их рабочей камеры [3, 4]. В качестве альтернативы здесь необходимо либо щадящее воздействие на отверждаемую смесь в традиционной камере, либо применение новых камер нерезонансного типа [5, 6].

Равномерный по объему одновременный микроволновой нагрев отверждаемой среды (композиции) ускоряет реакцию образования более качественной сетчатой полимерной структуры за счет уменьшения доли низкомолекулярных фракций. При этом за счет влияния поля заданной частоты достигается более высокая электропроводность и магнитопроводимость отверждаемой композиции при существенно меньшей концентрации наполнителя: изменение условий образования кластеров полимерной смеси приводит к снижению порога перколяции системы более чем в два раза (в зависимости от состава композиции) при одновременном сохранении ее механической прочности и обеспечении эксплуатационной долговечности.

Учитывая, что при этом существенную роль играют несколько параметров управляющего воздействия на систему, а именно, напряженность электромагнитного поля E , его частота f и температура нагрева смеси T , задача далее сводится к отысканию наилучшего сочетания этих частных показателей воздействия, направленного на уменьшение требуемого уровня концентрации дисперсного ферромагнитного наполнителя q .

Ориентиром для определения соответствующего уровня концентрации наполнителя, который является порогом перколяции смеси, может служить наибольшее значение скорости роста удельной электропроводности σ отвержденного материала композиции при изменении концентрации наполнителя и значений параметра конкретного воздействия на отверждаемую смесь. Естественно, механическая прочность полученной таким образом композиционной системы должна оставаться на уровне не ниже заданного, например, в виде степени отверждения композиции γ , обычно задаваемой $\gamma_0 \approx 0,95$.

Согласованный выбор компромиссного уровня концентрации наполнителя q^* при ограничении

$$\gamma[E(q^*), f(q^*), T(q^*)] \geq \gamma_0$$

базируется на применении принципа “гибкого приоритета” и включает несколько приемов.

Вначале экспериментально устанавливаются зависимости $\partial\sigma_E/\partial q$, $\partial\sigma_f/\partial q$, $\partial\sigma_T/\partial q$, из которых находятся значения параметров q_E , q_f , q_T в виде (см. рисунок, где σ_m — проводимость наполнителя)

$$q_E \Leftrightarrow \max \frac{\partial\sigma_E}{\partial q}; \quad q_f \Leftrightarrow \max \frac{\partial\sigma_f}{\partial q}; \quad q_T \Leftrightarrow \max \frac{\partial\sigma_T}{\partial q}.$$

Эти концентрации определяются при следующих условиях согласованного поиска частных порогов перколяции композиции:

$$q = q(E) \text{ при } f = \frac{f_{\min} + f_{\max}}{2}; \quad T = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{2}; \\ \Rightarrow q = q(E^*) = q_E;$$

$$q = q(f) \text{ при } E = E^*; \quad T = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{2}; \Rightarrow q = q(f^*) = q_f; \quad (1)$$

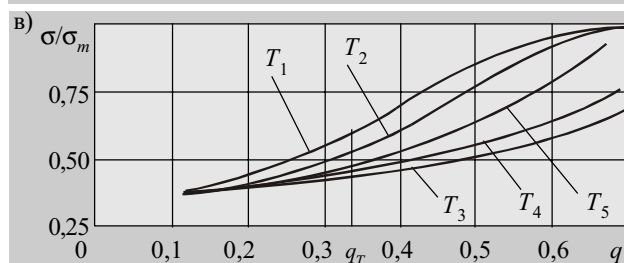
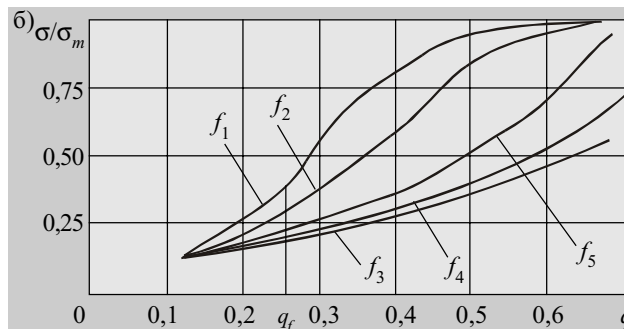
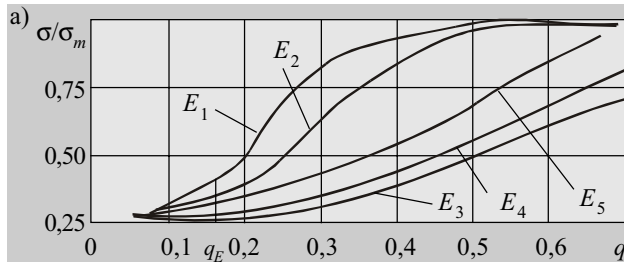
$$q = q(T) \text{ при } E = E^*; \quad f = f^*; \Rightarrow q = q(T^*) = q_T.$$

Далее составляется вектор приоритета $V = (V_1, V_2, V_3)$, компонентами которого являются бинарные соотношения весов важности λ_j , $j \in \{1, 2, 3\}$ частных концентраций (1), полученных при разных воздействиях (напряженности поля, частоты электромагнитных колебаний и температуры микроволнового нагрева). Эти отношения определяются степенью превосходства одного из рациональных значений уровня концентрации наполнителя над другими, полученными согласно (1).

Если в результате эксперимента установлено, что имеют место соотношения рациональных уровней концентрации в виде

$$q_E < q_f < q_T$$

то бинарные отношения весов важности λ_j (с учетом большей предпочтительности наименьшего уровня, в



Зависимости удельной электропроводности композиции от концентрации наполнителя при микроволновом воздействии в процессе отверждения:

а — при изменении напряженности поля; б — при изменении частоты; в — при изменении температуры нагрева

данном случае — q_E), т. е. проекции вектора приоритетов, равняются

$$V_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; \quad V_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_3}; \quad V_3 = \frac{\lambda_3}{\lambda_3} = 1; \quad \lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3. \quad (2)$$

Тогда компоненты вектора весовых коэффициентов $\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ для взвешенного учета значений уровней концентрации (1), связанные соотношениями

$$\begin{cases} 0 \leq \lambda_j \leq 1; & \forall j \in \{1, 2, 3\}; \\ \sum_{j=1}^3 \lambda_j = 1, \end{cases} \quad (3)$$

в процессе отыскания результирующего компромиссного уровня q^* являются функциями проекций вектора приоритета в следующем виде:

$$\lambda_j = \frac{\prod_{i=j}^3 V_i}{\sum_{j=1}^3 \prod_{i=j}^3 V_i}; \quad j = \overline{1, 3}. \quad (4)$$

В результате, согласно (2), получаем искомый согласованный (компромиссный) уровень концентрации

дисперсного ферромагнитного наполнителя, определяемый по формуле

$$q^* = q_T \lambda_1 + q_f \lambda_2 + q_E \lambda_3 = \frac{V_1 V_2 V_3 q_E + V_2 V_3 q_f + V_3 q_T}{V_1 V_2 V_3 + V_2 V_3 + V_3} \quad (5)$$

Обобщая результаты решения задачи согласованной коррекции электропроводности материала путем выбора предпочтительного уровня концентрации отбираемой полимерной композиции по трем параметрам управляющего воздействия, можно получить формулу, подобную (5), для случая коррекции свойств с помощью воздействия, характеризуемого производным числом n параметров воздействия.

Такая формула для компромиссного значения концентрации наполнителя имеет следующий вид:

$$q^* = \sum_{j=1}^n q_j \frac{\prod_{i=j}^n V_i}{\sum_{j=1}^n \prod_{i=j}^n V_i} \quad (6)$$

Таким образом, предложенная методика выбора рациональной концентрации наполнителя позволяет отдать наибольшее предпочтение уровню концентрации, минимальному из альтернативных. Методика также значительно сокращает время экспериментального отыскания приемлемого варианта за счет много-

кратного уменьшения размерности решаемой многокритериальной задачи.

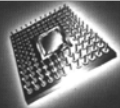
Предлагаемый способ увеличения электропроводности композитов оказывается эффективным не только при механическом смешении наполнителя со связующим, но и при применении полимеризационного, химически связанного, наполнения, предложенного акад. Н. С. Ениколоповым [7, с. 15].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Штурман А. А., Черкашина А. Н. Ускоренное отверждение эпоксидных компаундов в поле ТВЧ // Пластические массы. Синтез. Свойства. Переработка. Применение.— 1987.— № 6.— С. 30—32.
2. Будтов В. П., Василенок Ю. И., Войтылов В. В., Трусов А. А. Влияние электрических и магнитных полей на перколяционные характеристики саженасыщенных полиэтиленов // Физика твердого тела.— 1989.— Т. 31, вып. 8.— С. 262—264.
3. Княжевская Г. С., Фирсова М. Г., Килькеев Р. Ш. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов.— Л.: Машиностроение, 1989.
4. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах.— М.: Мир, 1991.
5. Пат. 2126606 России. Установка для СВЧ-обработки диэлектрических материалов / Б. А. Демьянчук, В. Ю. Полищук.— 20.02. 99.
6. Пат. 34517 Украины. Спосіб мікрохвильового нагріву / Б. О. Дем'янюк, Б. Л. Бахчеван.— 15.03. 01.
7. Барашков Н. Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение.— М.: Наука, 1984.

Весь мир электронных компонентов ▶▶▶▶▶▶

E·X·P·O
ELECTRONICA



экспоэлектроника

7-я МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ
ВЫСТАВКА ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

www.expoelectronica.ru

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ

18-21 мая
2004

РОССИЯ, МОСКВА
СК "ОЛИМПИЙСКИЙ"

Тел: +7(812)380-6007
380-6003, 380-6000

Факс: +7(812)380-6001
e-mail: electron@primexpo.ru