Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

АМИТОВ ЕРНАР ТАНИРБЕРГЕНУЛЫ

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Лебедев С.М.

Томск – 2018

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КПМ – композиционные полимерные материалы

ТПК – теплопроводящие полимерные композиции

ЭПК – электропроводящие полимерные композиции

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

УНТ – углеродные нанотрубки

ОУНТ – однородные углеродные нанотрубки

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ТУ – технический углерод

УВ – углеродные волокна

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности

ССП – статический сополимер пропилена с этилена

ПЛА – полилактид

АБС – акрилнитрилбутадиенстирол

ПС – полистирол

ПП – полипропилен

ПА – полиамид

ПОМ – полиоксиметилен

ССП – статический сополимер пропилена с этилена

ПТР – показатель текучести расплава

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СДЛ – светодиодные лампы

АТ – аддитивные технологии

FDM – fused deposition modeling

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
1. МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (Литературный обзор) 9
1.1. Электропроводящие композиционные материалы 10
1.2. Теплопроводящие композиционные полимерные материалы 22
1.3. Биоразлагаемые композиционные материалы 30
1.4. Постановка цели и задач исследования 40
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 42
2.1. Методика изготовления композиционных полимерных материалов 42
2.2. Метод диэлектрической спектроскопии 44
2.3. Методика измерения теплофизических свойств КПМ 47
2.4. Методика исследования параметров фазовых переходов полимерных диэлектриков 50
2.5. Методика исследования распределения температурного поля на поверхности КПМ 51
2.6. Методика определения физико-механических характеристик КПМ. Метод испытания на растяжение 51
2.7. Методика определения показателя текучести расплава 54
2.8. Методика исследования структуры поверхности образцов КПМ. Сканирующая электронная микроскопия 56
2.9. Применение полимерных композиционных материалов в трехмерной печати. Метод послойного наложения (FDM) 57
3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КПМ 58
3.1. Разработка и исследование электропроводящих КПМ 58
3.1.1. Диэлектрическая спектроскопия образцов ЭПК 64
3.1.2. Реологические свойства ЭПК 67
3.1.3. Электрические свойства ЭПК 69

3.1.4. Физико-механические свойства ЭПК 71
3.2. Разработка и исследование теплопроводящих КПМ 76
3.2.1. Теплопроводящие композиции и исследование их основных свойств 78
3.2.2. Практическое применение разработанных ТПК 84
4. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КПМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ..... 90
4.1. Разработка и исследование электропроводящих биоразлагаемых полимерных композиций 92
4.2. Разработка и исследование теплопроводящих биоразлагаемых полимерных композиций 96
4.3. Исследование реологических свойств ЭПК и ТПК..... 101
4.4. Применение композиций на основе ПЛА для 3Д-печати..... 102
4.5. Исследование физико-механических свойств композиций на основе ПЛА для 3Д-печати 103
4.6. Влияние порошков тяжелых металлов на реологические свойства ПЛА 113
4.7. Технология изготовления КПМ..... 119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... 124
ПРИЛОЖЕНИЕ 139

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование новых композиционных полимерных материалов (КПМ) с заданными свойствами приобретает все большую актуальность в связи с многофункциональностью их применения в электротехнике, электронной промышленности, медицине, аддитивных технологиях и в качестве упаковочных материалов. Из-за ограниченной номенклатуры полимерных материалов, выпускаемых предприятиями химической промышленности, новые КПМ получают за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения различных органических и неорганических наполнителей с заданными свойствами, нехарактерными для полимерной основы. Причем, истощение запасов углеводородного сырья и других природных ресурсов (в частности, металлов) заставляет по-новому взглянуть на проблему разработки таких КПМ.

Глобальной проблемой, стоящей перед человечеством, является также загрязнение окружающей среды отходами синтетических полимеров, поскольку срок разложения углеводородных полимеров составляет от 500 до 1000 лет. Поэтому разработка новых КПМ на основе биоразлагаемых полимерных материалов, получаемых из возобновляемых источников, позволит приблизиться к решению проблемы защиты окружающей среды.

В этой связи разработка новых КПМ и исследование их основных электрофизических, теплофизических, реологических и физико-механических свойств является **актуальной задачей** не только с научной, но и практической точек зрения. Такие исследования позволят получить новые знания о физических процессах, происходящих в композиционных диэлектриках, и оптимизировать технологические режимы их изготовления и переработки.

Цель работы и задачи исследования Целью данной работы являлись создание новых композиционных полимерных материалов с заданными свойствами и разработка технологии их изготовления.

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели были сформулированы и решены следующие **задачи:**

1. Разработка и изготовление новых композиционных полимерных материалов с заданными электрическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

2. Исследование электрофизических, теплофизических, реологических и морфологических свойств разработанных КПМ.

3. Разработка, изготовление и испытание прототипов изделий, изготовленных из КПМ с заданными свойствами.

4. Разработка и изготовление новых КПМ для трехмерной печати на основе полилактида.

5. Разработка технологических режимов изготовления лабораторных партий КПМ для трехмерной печати.

6. Изготовление лабораторных партий КПМ для трехмерной печати.

7. Изготовление прототипов изделий способом трехмерной печати и исследование их физико-механических свойств.

Перечисленные выше задачи решались при выполнении исследований, проводившихся по плану научно-исследовательских работ Инженерной школы новых производственных технологий (ранее Институт физики высоких технологий) «Национального исследовательского Томского политехнического университета» (ИШНПТ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск), в рамках хозяйственных договоров и гранта РФФИ.

Методы исследования. Для достижения поставленной цели и решения задач исследования в работе использованы следующие экспериментальные методы: оптической и электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, ИК-спектроскопии, тепловизионной термометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и проведены исследования теплофизических, физико-механических, электрических и реологических свойств КПМ.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением стандартных современных методов

исследования, оценкой доверительных вероятностей и погрешностей измерений с помощью методов математической статистики.

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту

1. Предложен комплексный подход при разработке электропроводящих композиций, заключающийся в добавлении небольшого количества (0,1-0,5 вес.%) углеродных нанотрубок в композиции полимерная матрица/технический углерод (электропроводящая сажа). Предложенный подход позволяет уменьшить содержание основного наполнителя на 5-15 вес.%, что приводит к улучшению технологичности новых композиций при их переработке литьем под давлением или экструзией. Предложенный комплексный подход может быть одним из реальных путей применения УНТ в крупномасштабном производстве новых электропроводящих композиций для электротехнической промышленности.

2. Экспериментально показано, что добавление 0,1-3,0 вес.% углеродных нанотрубок или технического углерода в двойные композиции полимер/графит позволяет на 20-40% увеличить теплопроводность полимерных композиций как на основе полиэтилена, так и на основе полилактида.

3. Установлено, что наполнение полилактида порошками вольфрама или свинца в количестве до 5 вес.% приводит к снижению энергии, необходимой для приготовления смесей, в 4,7 и 10 раз соответственно по сравнению с исходным полилактидом. Порошки тяжелых металлов W и Pb в этом случае действуют на ПЛА-матрицу как инициаторы деструкции, приводя к резкому уменьшению энергии смешения, вязкости расплава и повышению ПТР композиций.

Практическая значимость работы

1. Разработаны и исследованы новые полимерные электропроводящие и теплопроводящие композиции на основе полиэтилена и полилактида.

2. Разработаны технологии изготовления электропроводящих и теплопроводящих композиций.

3. Разработан ряд новых полимерных композиций на основе полилактида, наполненного органическими и неорганическими наполнителями,

для трехмерной печати.

4. Изготовлены опытные партии полимерных композиций.

5. Изготовлены и исследованы прототипы изделий из новых полимерных композиций.

6. Исследовано влияние порошков тяжелых металлов на реологические свойства композиций на основе полилактида. Даны практические рекомендации по применению порошков металлов при изготовлении композиций на основе полилактида.

Личный вклад автора. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в международной научно-образовательной лаборатории «Композиционные материалы и покрытия» и научно-образовательного центра «Технологии космического материаловедения» ИШНПТ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск при непосредственном личном участии автора. Автор внёс определяющий вклад в выбор методов исследований, проведение основной части измерений, анализ и интерпретацию полученных данных.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 7 конференциях и симпозиумах.

Публикации Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 19 печатных работах: 8 статей в зарубежных журналах, в том числе 3 статьи в журналах с импакт-фактором больше 1, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 7 докладах на конференциях.

Структура и объём работы Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 154 наименование. Работа изложена на 140 страницах, включая 77 рисунок и 9 таблиц.

1. МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Бурное развитие техники требует создания материалов с универсиальными свойствами. Связано это с тем, что существующие материалы уже не отвечают возрастающим требованиям, а появление на рынке принципиально новых полимерных материалов происходит крайне редко. Требуются материалы с высокими значениями прочности, твердости, коррозионной стойкости, электро- и теплопроводности, которые могут перерабатываться традиционными способами. В настоящее время модифицирование полимерных материалов путем наполнения их различными наполнителями является одним из основных способов создания новых композиционных полимерных материалов (КПМ) с заданными свойствами. Целенаправленное управление этими свойствами осуществляется за счет изменения состава, набора компонентов и условий их смешения [1, 2].

Электроизоляционные полимеры с высоким удельным объемным сопротивлением обладают хорошими теплоизолирующими свойствами и неспособны проводить тепло. Однако на их основе можно изготовить проводящие композиции путем введения микро-, субмикро- и наноразмерных наполнителей, таких как металлические порошки, оксиды и нитриды металлов, технический углерод, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и т.д. Комбинирование вышеперечисленных типов наполнителей с полимерной основой и изготовление из таких композиций однослойных или многослойных изделий приводит к снижению массы конструкций до 50 % по сравнению с массой аналогов, изготовленных из металлических материалов. При этом такие композиционные материалы обладают необходимым уровнем механической прочности, повышенной жесткости и длительным сроком службы [3, 4].

Композиционные материалы на основе полимеров, обладающие нехарактерными для высокомолекулярных соединений свойствами, такими как электропроводность, теплопроводность и повышенная механическая прочность,

находят широкое применение в различных отраслях промышленности [5]. При этом полимерная матрица для КПМ выбирается исходя из условий эксплуатации изделий, так как от нее зависят свойства композиций: прочность, тепло- и влагостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, возможность переработки традиционными способами и т.д. [6].

1.1. Электропроводящие композиционные материалы

Абсолютное большинство полимеров являются диэлектрическими материалами с удельным объемным сопротивлением ρ_v от 10^{11} до 10^{17} Ом·м. Однако на их основе можно изготовить электропроводящие композиции за счет введения различных наполнителей, например, графита, технического углерода (ТУ), графитовых волокон или металлов. При использовании в качестве наполнителей углеродосодержащих материалов были получены КПМ с удельным сопротивлением 10^{-3} Ом·м, а при использовании металлических наполнителей до 10^{-6} Ом·м [7]. Механизм проводимости электропроводящих полимерных материалов зависит от «контактной проводимости», когда носители заряда сосредоточены на частицах наполнителя и перенос заряда возможен лишь при непосредственном контакте частиц, и от того, каким образом частицы наполнителя ориентированы друг относительно друга в композиции, а также от энергии когезионного взаимодействия между полимерной и проводящей фазами. Другим случаем проводимости является перенос заряда через диэлектрические прослойки, когда носители заряда перемещаются в каждой из фаз и через границу между фазами. На практике наблюдаются оба типа проводимости [8, 9].

Основной трудностью при получении проводящих композиций на основе полимеров является неравномерность распределения проводящих наполнителей по объему полимерной матрицы. Расположение наполнителей в полимерной матрице и характер проводимости определяются, прежде всего, долей частиц, участвующих в прохождении тока, контактного сопротивления между фазами, и числа контактов в проводящей цепочке. Число контактов уменьшается с ростом

размера частиц, что приводит к увеличению ρ_v, несмотря на то, что теоретические расчеты показывают, что ρ_v не зависит от размера частиц. Расположение частиц наполнителя в виде цепочек, ориентированных параллельно направлению электрического тока, является самым эффективным, поскольку большая часть частиц участвует в прохождении тока через КПМ. Существует некоторое пороговое значение содержания проводящих частиц в полимерной матрице, называемое порогом перколяции, при котором начинается резкое увеличение значения проводимости, с образованием объемной проводящей сетки, состоящей из множества цепочек контактирующих между собой частиц наполнителя [10, 11].

Для получения материала с удельным объемным электрическим сопротивлением 10^{-1} Ом·см в полиметилметакрилат, например, необходимо ввести от 60 до 90 % порошка никеля со средним размером частиц 10 мкм, а с удельным объемным электрическим сопротивлением 10^{-6} Ом·см – до 75 % порошка серебра [12] и т.д. Очевидно, что при высоких степенях наполнения значительно изменяются физико-механические свойства материала. Поверхностная химическая обработка металлических порошков, увеличивающая сродство наполнителя к полимерной матрице, позволяет уменьшить критическую степень наполнения. При этом происходит более равномерное распределение наполнителя в объеме образца, и образуется бесконечный электропроводящий кластер при более низких степенях наполнения. Так, при обработке порошка меди щелочью с последующей прививкой ангидрида дикарбоновой кислоты, ρ_v материала на основе ненасыщенного полиэфира уже при наполнении 10 вес.% снижается до 10^6 Ом·см, в то время как такое же наполнение необработанным медным порошком практически не оказывает влияния на этот показатель. Авторы [13] уделяют основное внимание форме частиц наполнителя. То есть, значительная протяженность электропроводящих участков, обусловленная геометрией частиц, повышает вероятность создания надежных контактов и способствует образованию электропроводящего кластера при сравнительно небольших степенях наполнения. Для снижения критической степени наполнения

используются наполнители с частицами удлиненной или плоской формы.

Широкое применение нашли КПМ, наполненные углеродными нанотрубками (УНТ). Необычные электрические свойства нанотрубок позволяют увеличить электропроводность КПМ на несколько порядков при добавлении 0,01 вес.% УНТ [13-15]. Кроме того, применение УНТ в уже существующих электропроводящих полимерных композициях (ЭПК), наполненных техническим углеродом (ТУ), позволяет снизить критический уровень ТУ в ЭПК при соблюдении необходимого уровня проводимости композиций (двойные и тройные композиции). Применение УНТ в качестве наполнителя для теплоотводящих элементов конструкций позволяет значительно повысить коэффициенты тепло- и температуропроводности разрабатываемых композиций [16, 17].

По своей природе УНТ в несколько раз прочнее стали, и это приводит к улучшению механических свойств композиционных материалов с добавлением УНТ. В связи с тем, что уровень содержания УНТ в полимерной матрице низкий, они не оказывают существенного влияния на удельный вес композиций.

Свойства композиций полимер/УНТ существенно изменяются в зависимости от множества факторов, включающих тип УНТ (ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки или МУНТ – многостенные углеродные нано-трубки), чистоту, дефектность, размерность (длина и диаметр), содержание УНТ в композите, дисперсное состояние и равномерность распределения их в полимерной матрице [18]. Все вышеперечисленные достоинства позволяют нанотрубкам быть одним из основных наполнителей при создании электропроводящих композиционных материалов.

Использование УНТ для придания полимерам антистатических и электропроводящих свойств рассмотрено в работе [19]. УНТ серии «Таунит» (марки: Таунит, Таунит-М, Таунит М-Д), представляют собой квазиодномерные, наномасштабные нитевидные образования полукристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом) (рисунок 1.1).

В качестве полимерной матрицы использовался полиэфирсульфон Ultrason 6020 фирмы “Basf” в виде пленок толщиной 20-40 мкм. Объемное сопротивление этого диэлектрика составляет более $1{,}0 \cdot 10^{16}$ Ом·м. Пленки полиэфирсульфона с УНТ получены из обработанной на ультразвуковой установке ИЛ-100 суспензии УНТ в 20%-ном растворе полиэфирсульфона в диметилацетамиде. При добавлении 5 вес.% УНТ марки Таунид-МД величина сопротивления снижается до 10^5 Ом·м. У немодифицированного полиэфирсульфона сопротивление более $1{,}0 \cdot 10^{14}$ Ом·м.

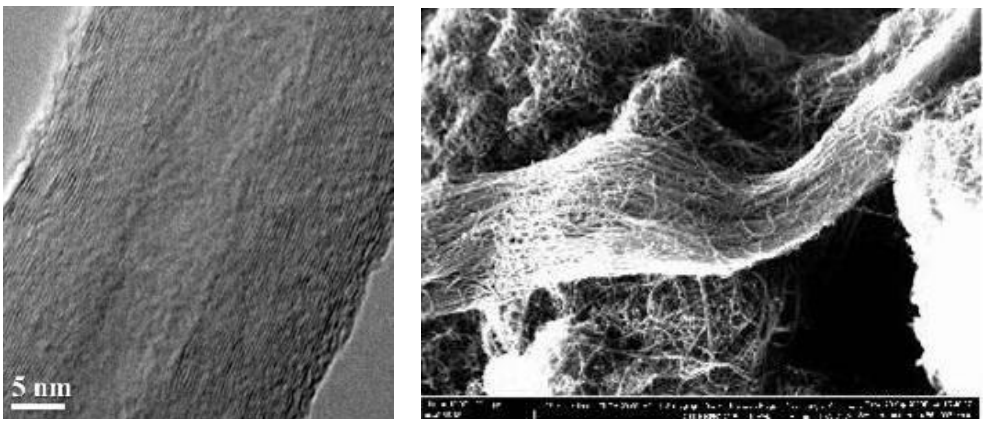


Рисунок 1.1 – СЭМ изображения нанотрубок марки Таунид-МД

Увеличение электропроводности КПМ на основе полипропилена (ПП) с различным содержанием МУНТ и включением инертного наполнителя – карбоната кальция впервые исследованы в работе [20].

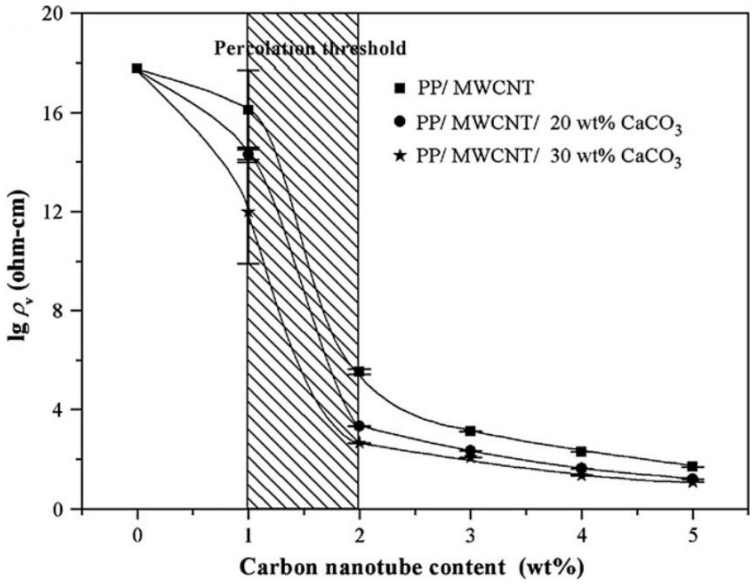


Рисунок 1.2 – Влияние $CaCO_3$ на электропроводность ПП/МУНТ композитов

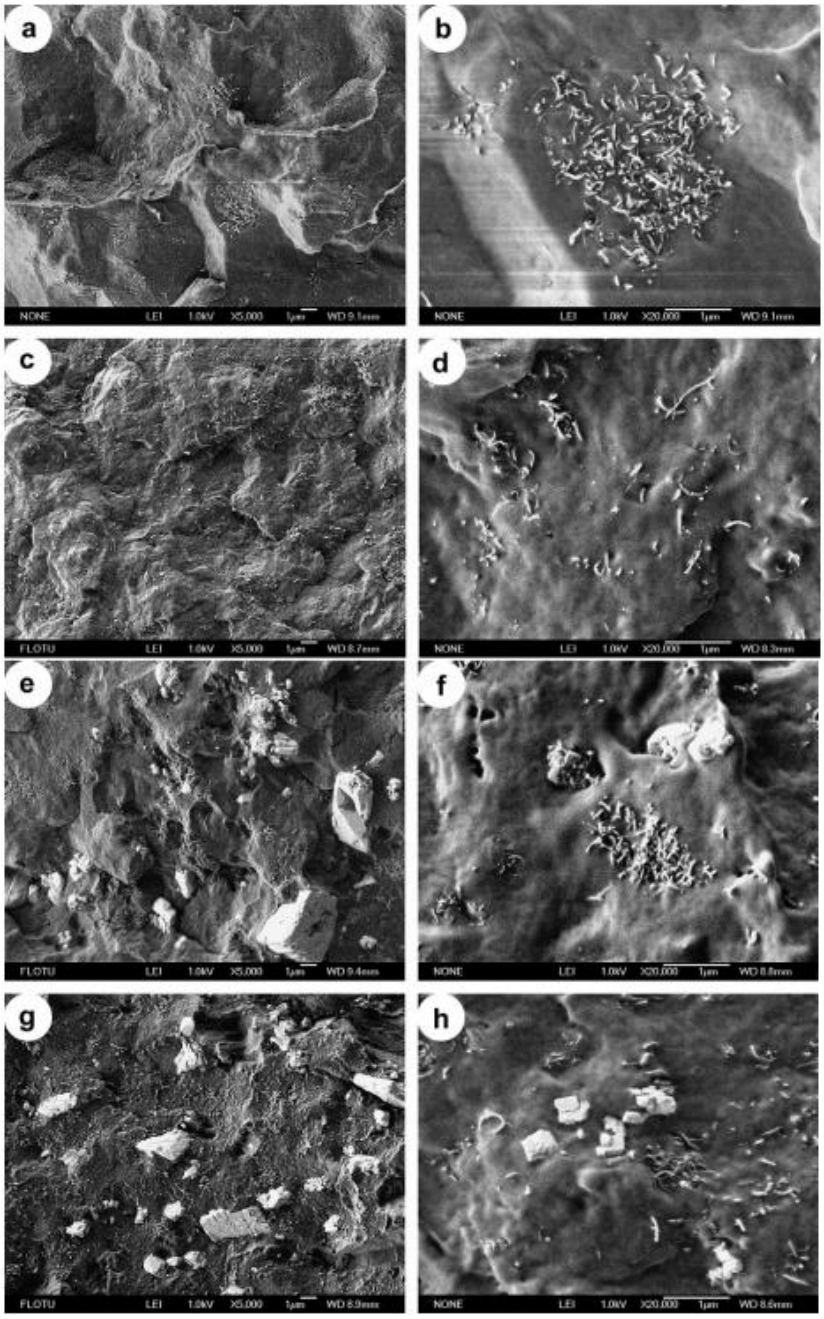


Рисунок 1.3 – СЭМ фотографии, показывающие дисперсионное состояние МУНТ: композиты ПП/5 вес.% МУНТ, полученные на самодельным оборудовании (a, b) и с помощью реометра (c,d); композиты ПП/5 вес.% МУНТ/20 вес.% $CaCO_3$, полученные на самодельном оборудовании (e, f) и в реометре (g, h)

Образцы материалов для испытаний изготавливались смешиванием в расплаве способом горячего прессования. Полученные экспериментальные данные для композиций ПП/МУНТ без $CaCO_3$ показывают появление перколяционного порога от 1-2 вес.% МУНТ (при ~1 вес.% – 10^{16} Ом·см, а при 2

вес.% – 10^6 Ом·см). Добавление 20 вес.% $CaCO_3$ в ту же композицию приводит к снижению электрического сопротивления во всем диапазоне загрузки МУНТ, а именно, при 2 вес.% МУНТ величина сопротивления снижается еще на два порядка по сравнению с композицией без $CaCO_3$ (рисунок 1.2). Карбонат кальция заполняет определенное пространство, где отсутствуют углеродные нанотрубки, следовательно, МУНТ с большей вероятностью соединяются друг с другом, обеспечивая прохождение носителей заряда через данный материал.

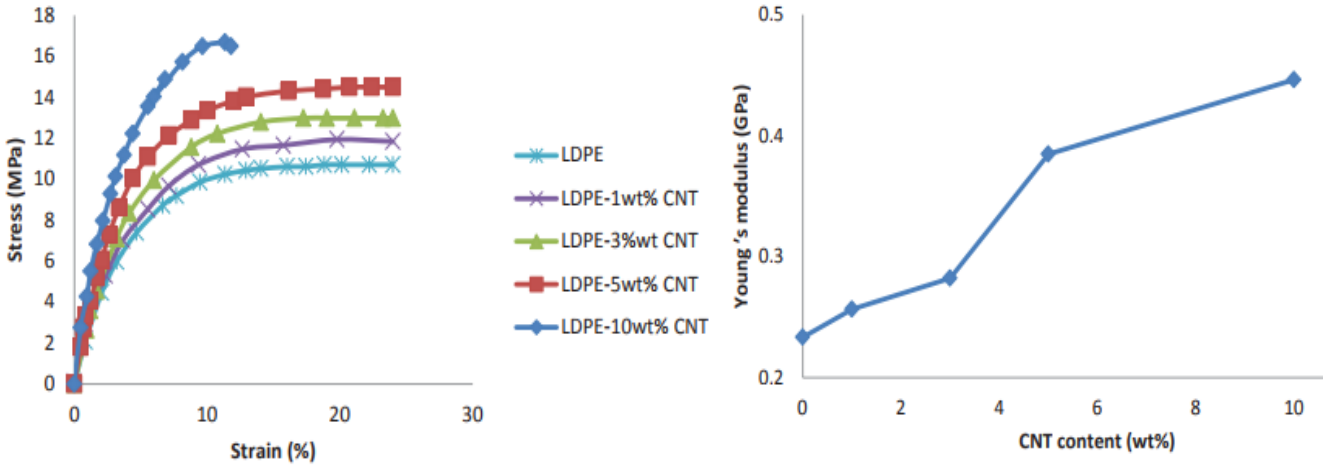
Также отмечено, что на дисперсное состояние углеродных нанотрубок в полимерной матрице влияет тип оборудования для смешивания компонентов смеси. Из полученных СЭМ снимков для композиций ПП/МУНТ, приготовленных на самодельном оборудовании для смешения (рисунок 1.3, a, b), и на ротационном реометре (рисунок 1.3, c, d) видно, что дисперсия МУНТ в ПП на самодельном смесителе значительно хуже, так как наблюдаются отдельные крупные агломераты МУНТ с размером до 3 мкм (рисунок 1.3, b). С добавлением инертного наполнителя $CaCO_3$, дисперсное состояние МУНТ не изменяется при обоих методах смешения (рисунок 1.3, (e-h)).

Физико-механические и электрические свойства КПМ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) исследованы в [21]. Было обнаружено, что при добавлении 10 вес.% УНТ в ПЭНП модуль Юнга и предел прочности при растяжении композиций увеличиваются на 96% и 60% соответственно (рисунок 1.4, a, b). При этом наблюдается уменьшение значения удлинения при 10 вес.% УНТ по сравнению с другими композициями и с чистым ПЭНП.

Для улучшения механических свойств композитов необходима высокая степень перераспределения нагрузки между матрицей и нанотрубками, и, по мнению авторов данной работы, если межфазная адгезия между нанотрубками и связующим полимером слаба, нанотрубки ведут себя как дырки или наноструктурные дефекты, создавая локальные напряжения, что приводит к потере преимущественных свойств УНТ. В случае плохой дисперсии, КПМ

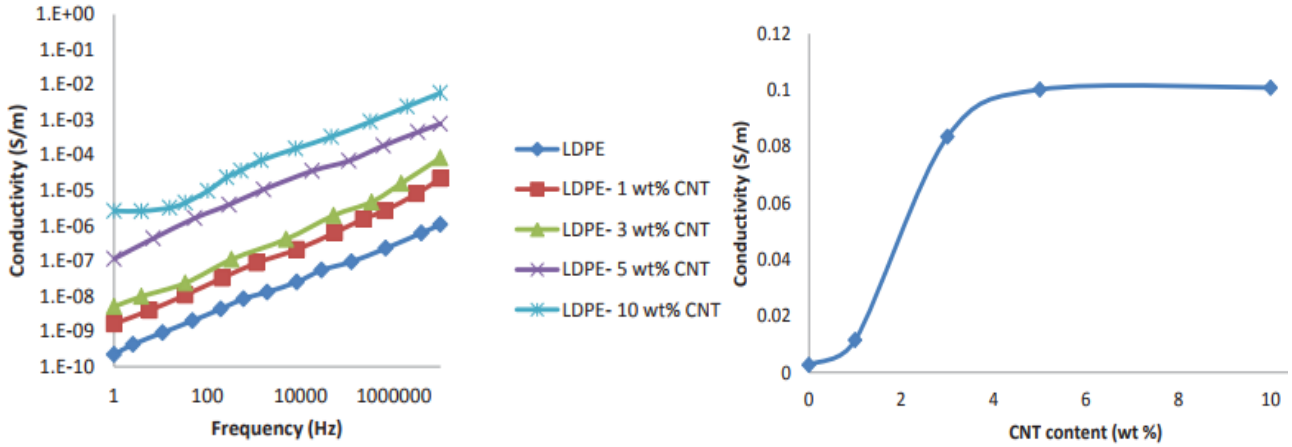
начинают разрушаться не с разрушения самих нанотрубок, а их агломератов, что приводит к значительному снижению прочности.

По мнению авторов [21], с увеличением содержания наполнителя пучки УНТ соединяются друг с другом, образуя сеть из наполнителей по всей композиции, что приводит к повышению электропроводности композитов на несколько порядков величины (рисунок 1.5, a, b). Переход от изолированных пучков УНТ к разветвленной сети проводящего наполнителя был назван перколяционным переходом.



а) б)

Рисунок 1.4 – Кривые напряжение-деформация (а) и модуль Юнга (б) для композиций с различным содержанием УНТ в ПЭВП



а) б)

Рисунок 1.5 – Частотная зависимость электропроводности ПЭНП и композиций ПЭНП/УНТ (а) и электропроводность как функция содержания УНТ (б)

В аналогичной работе [22] по исследованию физико-механических и реологических свойств ПЭНП/МУНТ сообщается об увеличении модуля Юнга на 89% и предела прочности на растяжение на 56% при 10 вес.% МУНТ. Резкий рост модуля Юнга наблюдался при наполнении от 3 до 5% МУНТ. Авторы связывают это с формированием непрерывной сетки МУНТ по всей матрице ПЭВП. Также говорится о применении способа смешивания в расплаве, как о способе минимизирующем агрегирование нанотрубок за счет сдвиговых деформаций во время перемешивания.

В [23] проведен анализ существующих электропроводящих полимерных композиций, применяемых для изготовления резисторов. Установлено, что наиболее перспективными материалами для этих целей являются полимерные композиции, обеспечивающие эффект саморегулирования температуры. Оптимальные электрофизические и физико-механические характеристики и структура для материалов с эффектом саморегулирования обеспечиваются за счет применения бинарного электропроводящего наполнителя (мелкодисперсный кокс + высокодисперсный графит). Определено значение пороговой концентрации бинарного наполнителя: 15 об.% кокса + 0,5 об.% графита. Предложено использовать полимерную матрицу – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), на основе которого разработана электропроводящая композиция с эффектом саморегулирования, работающая в области температур от –80 до 100°С. Автор предложил методику исследования электрофизических характеристик электропроводящих полимеров, основанную на замене температурных исследований удельного электрического сопротивления на механическое воздействие (растяжение и всестороннее сжатие образцов). Установлено, что изменение температурно-временных режимов переработки (резкое изменение скорости охлаждения) и термоциклирование оказывают заметное влияние на стабильность параметров композиций: закаливание ведет к уменьшению разброса удельного электрического сопротивления в 1,5–3 раза, а термоциклирование – к

снижению разброса удельного электрического сопротивления за первые 2 цикла на 10-15 %.

Модификация электропроводящих композиций на основе полистирола (ПС) марки ПСМ с бутилкаучуком (БК) изучалась в [24]. Смешение производилось в экструдере при 170-190°С в течение 3-5 минут, или при 190-220°С в течение 1-2 минут. При введении в ПС 0,5-1,0 мас.ч. БК его электропроводность повышается. Показано, что электропроводность ПС улучшается при модификации его при температуре около 220°С, что объясняется химическим взаимодействием ПС с БК. С учетом деструкции ПС, модификация его БК проводилась при 190°С в течение 3 мин. Высокотемпературная модификация ПС бутилкаучуком снижает его сопротивление на несколько порядков, с 10^{17} до 10^{11} Ом·м. Композиции ПС/БК, наполненные смесью кокса и ТУ, ПСМ+1БК+10кокс+25ТУ обладают высокой проводимостью, около $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ Ом·м, и они были рекомендованы для изготовления изделий электротехнического назначения.

Исследование электрофизических свойств углеродосодержащих композиций на основе полиолефинов находят свое продолжение в работе [25], где в качестве материала матрицы был выбран порошкообразный СВМПЭ, высокомолекулярный полиэтилен (ВМПЭ) и фторопласт марки Ф-2М. Наполнителем служил мелкодисперсный литейный кокс марки KJI-1. Содержание кокса варьировалось от 20 до 40 об.%. В качестве методов переработки композиций использовался метод горячего прессования по традиционной схеме нагрева сухой смеси в пресс-форме под давлением с последующим охлаждением на воздухе. Экструзия полимерных композиций осуществлялась на пластикаторе “Брабендер” PL2200-3. Полученная путем горячего прессования композиция на основе СВМПЭ имела удельное сопротивление около $10^{-2} \div 10^{2}$ Ом·м. Причем, с повышением содержания наполнителя удельное сопротивление композиций ρ_v и его разброс снижаются. Композиция на основе Ф-2М, полученная путем горячего прессования, имеет заданную проводимость при содержании наполнителя около 35 об.%. Экструзия обеспечивает высокую проводимость только на ВМПЭ и при

40 об.% наполнителя, что связано, по-видимому, с разрушением токопроводящей сетки, образующейся при горячем прессовании. При меньших или больших содержаниях наполнителя сопротивление либо больше 10^2 Ом, либо композиция становится хрупкой. Углеродосодержащие композиции на основе СВМПЭ и Ф-2М, полученные путем горячего прессования, и на основе ВМПЭ, перерабатываемого методом экструзии, могут быть использованы для изготовления резистивных нагревателей.

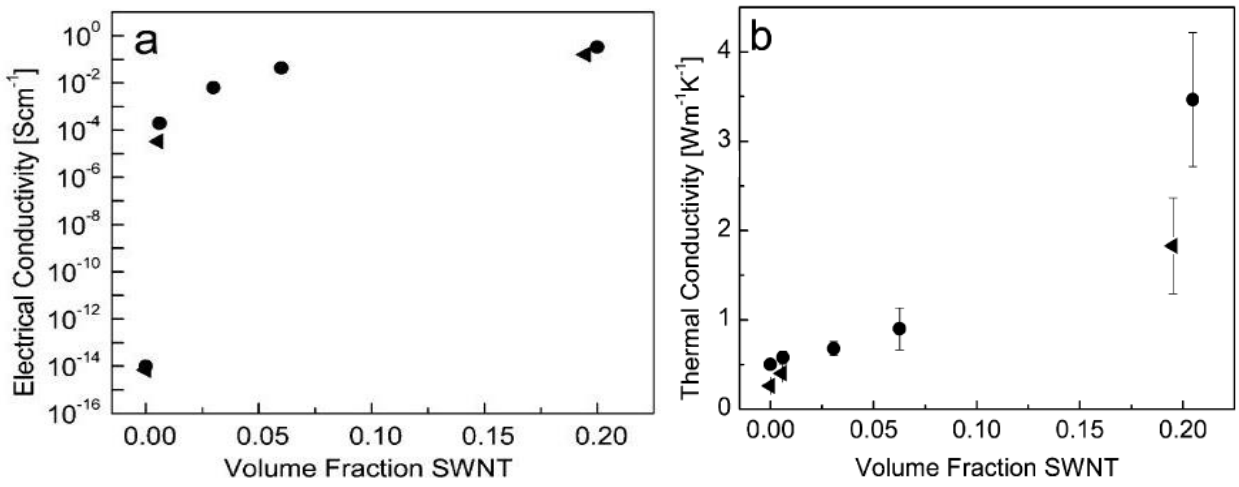
Исследования электрофизических свойств композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) с наполнителем из наночастиц меди проведены в [26]. Установлено, что электропроводность ПВХ-композитов нелинейно зависит от содержания ультрадисперсного металлического наполнителя. В качестве исходного полимера для проведения исследований был выбран ПВХ марки С-65 с молекулярной массой ММ=$1{,}4\cdot10^5$ и $T_Д$ = 354К. Наночастицы меди вводили в ПВХ-матрицу с помощью электровзрыва проводника. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в ПВХ варьировалось в диапазоне 0-0,1 об.%. По мере увеличения содержания ультрадисперсного порошка меди в ПВХ имеет место нелинейный рост электропроводности КПМ. При содержании Cu более 0,06 об.% концентрационная зависимость электропроводности композиции достигает порога перколяции.

Технология получения и определение оптимального состава токопроводящих композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070, и углеродных наполнителей (омедненный графит, углеродные нанотрубки и графитизированная сажа) было предложено в работе [27]. Углеродные наполнители снижают удельное электрическое сопротивление композиции на десять порядков (ρ_v = $2{,}86\cdot10^{13}$ Ом·м для ПЭВД) в таком ряду: УНТ → омедненный графит → графитизироанная сажа, при увеличении наполнения от 5 до 30 вес.%. По мнению авторов, проводимость КПМ связана с пере-носом заряда как в области токопроводящего компонента, так и через изолирующие прослойки диэлектрика. При увеличении концентрации

наполнителя уменьшаются размеры межфазных слоев, что приводит к уменьшению удельного сопротивления. С уменьшением ρ_v композиции увеличивается и коэффициент теплопроводности. Так, при содержании 25 вес.% УНТ и омедненного графита 5 вес.%, композиция имеет значение λ = 0,791 Вт/(м·К) (на 95% больше чем для ПЭВД). Показатель текучести расплава для всех композиций изменяется от 5,1 г/10мин и выше, что позволяет преррабатывать композиции методом экструзии. Авторами разработана технологическая схема на базе экструзионного оборудования, состоящия из двух стадий: получение концентрата наполнителя для лучшего качества смешения и распределения наполнителей в полимерной матрице, введение в расплав ПЭВД концентрата наполнителя, и получение стренг.

Основной целью в [28] была разработка способа изготовления высокопроводящих композиционных систем, содержащих электропроводящие полимеры (полипирол и полианилин), на пористых полиэтиленовых (ПЭ) пленках, сравнение химической структуры электропроводящих полимеров, полученных по различным технологиям, и изучение электрических и механических свойств композитов. В качестве методов исследования были использованы методы спектроскопии в УФ, ИК и видимой областях – для изучения микроструктуры, и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии – для изучения элементного состава. Морфология поверхности композиций исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Механические характеристики образцов изучались с помощью кривых напряжение-деформация. Электропроводность измерялась по двух- и четырехзажимным схемам. Было показано, что на основе электропроводящих полимеров могут быть получены композиции, сочетающие высокую электропроводность (до 100 См·см) с высокими механическими свойствами. Эти композиции перспективны для использования в качестве эффективных поглотителей электромагнитного излучения в ИК-диапазоне и хемосенсоров для органических растворителей.

В [29] авторы изучали три фактора, влияющих на электропроводность и теплопроводность композиций на основе ПЭ, наполненного углеродными нанотрубками. Это – кристалличность матрицы (полиэтилен), кристаллическое выравнивание в матрице, и распределение ОУНТ. В качестве матричного материала были использованы ПЭНП (35000 г/моль) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, 50000 г/моль), со степенью кристалличности 33% и 78%, соответственно. ОУНТ для нанокомпозитов были синтезированы методом лазерной абляции. Для композиций ПЭНП/ОУНТ и ПЭВП/ОУНТ электропроводность имеет типичный перколяционный характер, начиная с 0,003 об.% ОУНТ. При 0,006 об.% ОУНТ значение проводимости для обеих композиций составляет 10^{-4} См·см, указывая на то, что частицы нанонаполнителя образуют электропроводящую сетку (рисунок 1.6, а).



а) б)

Рисунок 1.6 – Электропроводность (а) и теплопроводность(б) для композиций ОУНТ/ПЭНП(▲) и ОУНТ/ПЭВП(●) с различным содержанием ОУНТ

В свою очередь, теплопроводность при наполнении до 0,06 об.% ОУНТ практически одинакова для обоих типов полимеров. При высоких содержаниях наполнителя 0,2 об.%, коэффициент теплопроводности для ОУНТ/ПЭНП возрастает до 1,8 Вт/(м·К), а для ОУНТ/ПЭВП до 3,5 Вт/(м·К). Поведение теплопроводности в изотропных образцах заметно отличается от электропроводности.

Отсутствие значительного увеличения теплопроводности при низкой степени наполнения авторы объясняют большим межфазным тепловым сопротивлением между полимерной матрицей и ОУНТ. Также это связано с тем, что матричный материал ПЭВП обладает высокой собственной теплопроводностью (0,5 Вт/(м·К) для ПЭВП и 0,26 Вт/(м·К) для ПЭНП) что обусловлено более высокой кристалличностью ПЭВП (рисунок 1.6, б).

1.2. Теплопроводящие композиционные полимерные материалы

Проблема отвода тепла, выделяющегося при работе полупроводниковых приборов и устройств (например, микросхем, компонентов компьютерной техники и светодиодных источников света) в последние годы становится доминирующей [30, 31]. Выделяющееся тепло необходимо отводить в окружающее пространство, в противном случае полупроводниковые приборы перегреваются, что резко снижает надежность их работы. Традиционно эта проблема решалась за счет применения материалов с высоким коэффициентом теплопроводности (в основном металлов, их сплавов, оксидов и нитридов). В последние годы альтернативой применения металлов и их сплавов в качестве теплоотводящих элементов стали теплопроводящие полимерные материалы (ТПМ). Однако основным препятствием при этом является низкая теплопроводность высокомолекулярных материалов. Для большинства полимерных материалов, выпускаемых химической промышленностью, коэффициент теплопроводности составляет (0,1–0,4) Вт/(м·К). То есть традиционные полимерные материалы являются теплоизолирующими материалами, неспособными проводить тепло.

Повышение коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерных материалов возможно за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения микро-, субмикро- или наноразмерных наполнителей с высокой теплопроводностью. В качестве таких

наполнителей в настоящее время используются порошки металлов (Ag, Al, Cu, Fe и др.), графит, нитриды и оксиды металлов [32, 33]. Применение ТПМ позволяет отказаться от использования металлов при изготовлении теплоотводящих элементов конструкций. Замена дорогостоящих металлов теплопроводящими полимерными композициями позволяет значительно снизить себестоимость полупроводниковых приборов и устройств, существенно уменьшить их вес и сократить импорт теплопроводящих полимерных материалов [34].

В зависимости от области применения ТПМ с высокой теплопроводностью должны обладать либо хорошими электроизоляционными свойствами, либо высокой электропроводностью. Например, электроизоляционные ТПМ применяются в качестве элементов теплопроводящих подложек и печатных плат, находящихся под напряжением, а электропроводящие ТПМ – в качестве элементов приборов и устройств, подлежащих заземлению в процессе эксплуатации [35]. Применение наполнителей в виде различных углеродосодержащих материалов (графит, технический углерод, углеродные нанотрубки) позволяет получить ТПМ с высокой тепло- и электропроводностью [36]. С другой стороны, наполнение полимерных матриц порошками нитридов, карбидов или оксидов металлов с высоким коэффициентом теплопроводности (AlN, SiC, ZnO и SiO_2) обеспечивает хорошие диэлектрические свойства ТПМ наряду с высокой теплопроводностью [37, 38].

Современные достижения в области полупроводниковой техники постепенно приводят к замене традиционных источников света, таких как лампы накаливания и люминесцентные лампы, на светодиодные источники. Светодиодные источники света имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными лампами, среди них – высокая энергоэффективность, надежность, компактность и экологическая безопасность. Однако к основным недостаткам таких источников света можно отнести высокую стоимость и сложность конструкции. Кроме того, для нормальной работы полупроводниковых световых приборов необходима высокоэффективная система охлаждения, так как только

часть подводимой к ним энергии преобразуется в световую энергию. Основная часть подводимой энергии преобразуется в тепловую энергию, и это выделяющееся тепло существенно снижает эффективность светодиодных источников света. Если выделяющееся при работе тепло не рассеивается в окружающую среду, температура светоизлучающих приборов резко возрастает, приводя к термической деградации светодиодов. Поэтому проблема отвода образующегося при работе приборов тепла очень важна для таких источников света.

Существуют два способа охлаждения светодиодных приборов: активный и пассивный. В первом случае отвод тепла обеспечивается с помощью различных систем охлаждения, таких как микроструйные системы охлаждения [39, 40], жидкостные системы [41], так называемые «тепловые трубы» [42-44] и т.п. Эти системы охлаждения достаточно дороги и используются для мощных светодиодных приборов. В последнем случае отвод тепла обеспечивается естественной конвекцией воздуха, теплопроводностью применяемых материалов и излучением. Этот способ охлаждения чаще всего используется для светодиодных источников света малой мощности. Основным элементом пассивной системы охлаждения является радиатор охлаждения, изготавливаемый обычно из металлов, таких как алюминий, медь или металлических сплавов, обладающих высокой теплопроводностью.

В [45] проведен анализ существующих теплопроводящих полимерных композиций. Утверждается, что теплорассеивающая пластмасса может стать достойным конкурентом алюминию. Пластмассы позволяют не только эффективно охлаждать светоизлучающий кристалл (LED-кристалл), но и существенно уменьшить габариты, вес и себестоимость светильников на их основе. Физика процесса теплорассеяния такова, что около 90% подводимой энергии, преобразуется в тепловую энергию (тепловое излучение, конвекция, теплопроводность) и передается на металлическую подложку LED-кристалла (фрагмент корпуса лампы) за счет теплопроводности. Лишь 5–10 % энергии

преобразуется в энергию излучения. Буквально, с точностью до наоборот, все происходит в обычных лампах накаливания: 5–10 % энергии преобразуется в тепло и отводится за счет теплопроводности, а 90 % преобразуется в световую энергию. Это говорит о том, что нужен новый подход при проектировании LED-светильников. Традиционно в качестве теплоотводящего материала от кристалла и последующего теплорассеяния в подавляющем большинстве случаев используются алюминиевые радиаторы. Авторы заявляют, что применение Al в LED-кристаллах избыточно, потому что конечным потребителем выделяемого ими тепла является окружающий воздух, а законы теплорассеяния таковы, что окружающий воздух просто не в состоянии рассеивать более (5–10) Вт тепловой энергии с единичной поверхности теплообменника. Для вновь разрабатываемых охлаждающих материалов (в т.ч. полимерных) это означает, что уже 20 кратное увеличение их теплопроводности по сравнению с обычными пластмассами (т.е. достижение ими теплопроводности в (5–10) Вт/(м·К)) должно обеспечить изготовленным из них радиаторам такую же теплорассеивающую способность, как и у радиаторов из алюминия (рисунок 1.7). Поэтому применение алюминиевых сплавов для изготовления радиаторов пассивных систем охлаждения технически избыточно и экономически нецелесообразно.

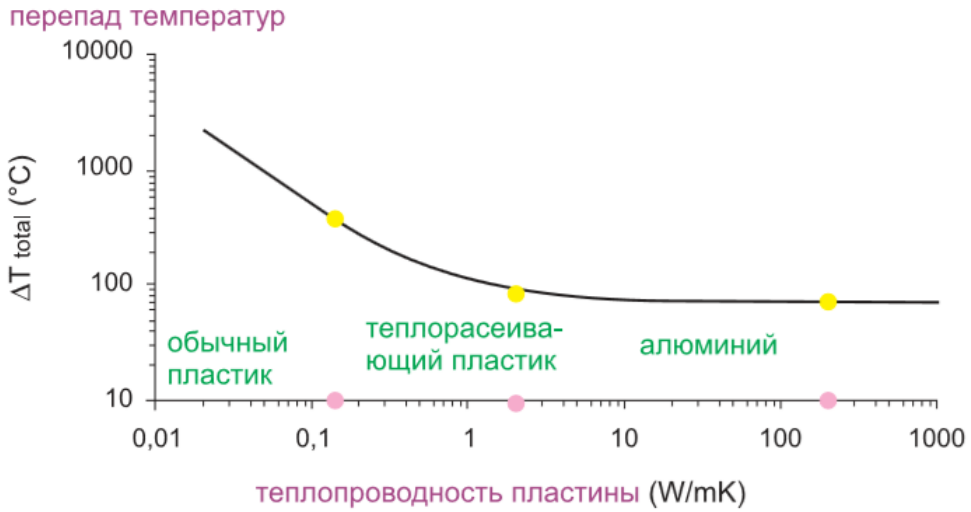


Рисунок 1.7 – Влияние теплопроводности материала пластины на неравномерность ее температурного поля при точечном нагреве

Применение таких дорогостоящих наполнителей как УНТ, или порошки металлов, является экономически нерентабельным при промышленном производстве ТПМ, кроме того, применение порошков металлов, таких как Ni и Cu, приводит к увеличению веса изделий. Поэтому современный подход к этой проблеме основан на применении недорогих наполнителей типа графита, оксидов и карбидов металлов и теплопроводящих керамик [46]. Одним из наиболее широко применяемых наполнителей в ТПМ является графит. Он является прекрасным материалом благодаря уникальным теплофизическим, электрическим и химическим свойствам [47, 48]. Основным преимуществом графита является низкая плотность и стоимость по сравнению с другими материалами, применяемыми для этих целей, кроме того, он является инертным наполнителем и прекрасно совмещается с большинством промышленно выпускаемых полимерных материалов [49].

В качестве полимерного связующего в [50] был выбран низковязкий ПП. В качестве наполнителей были выбраны МУНТ диаметром не более 30 нм и длиной до 5 мкм, высокомодульное углеродное волокно марки ВМН-4, гексагональный нитрид бора и нитрид алюминия. Образцы из исходных материалов были получены методом экструзионного перемешивания. Авторы сравнили эффективность применения нитрида бора и нитрида алюминия в качестве наполнителя в теплопроводящих полимерных композитах. Полученный результат показывает незначительное повышение эффективности при использовании нитрида алюминия. Однако, поскольку рыночная стоимость промышленного нитрида алюминия значительно выше стоимости гексагонального нитрида бора, использование последнего является более целесообразным. Показано, что коэффициент теплопроводности полимерных композитов, наполненных гексагональным нитридом бора, при увеличении степени наполнения от 25 до 40 вес.% возрастает более чем в два раза, в то время как дальнейшее увеличение степени наполнения до 70 вес.% увеличивает коэффициент теплопроводности менее чем на 10 %. Данные результаты,

вероятно, связаны с достижением порога перколяции при степени наполнения нитридом бора более 30 вес.% и формированием теплопроводящего кластера.

При анализе результатов исследования теплопроводности композитов на основе ПП и МУНТ в зависимости от степени наполнения, авторы [50] делают вывод о том, что с уменьшением диаметра трубок теплопроводность снижается и, вероятно, это обусловлено большей дефектностью «тонких» МУНТ по сравнению с «толстыми», и соответственно тонкие МУНТ обладают меньшей теплопроводностью. По мнению авторов, при ориентировании углеродных волокон в объемном полимерном композите вдоль направления теплового потока наблюдается почти двукратное увеличение коэффициента теплопроводности, объясняющееся анизотропией тепловых свойств углеродных волокон. Так, теплопроводность вдоль углеродных волокон составляет 150 Вт/(м·К), тогда как поперечный коэффициент теплопроводности всего (2–3) Вт/(м·К). Авторы показывают, что добавление 10 вес.% углеродных нанотрубок приводит к значительному увеличению теплопроводности до величины 10,4 Вт/(м·К).

Важным моментом при получении теплопроводящих композитов на основе углеродных волокон является ориентация волокна вдоль направления теплового потока в будущем объемном композиционном изделии. Это требование может быть достигнуто на стадии литья, путем обеспечения направления впрыскивания перемешанного компаунда из экструдера в литьевую машину. Ориентация анизотропных углеродных волокон в объемных образцах полимерных композитов совпадает с направлением потока расплавленного полимера.

В [51] сообщается о том, что для уменьшения тепловыделения нужно увеличивать число светодиодов. Это приводит к меньшему потреблению энергии каждым светодиодом, соответственно меньшим потерям и нагреву. В статье рассматривается семейство высококачественных материалов Carbal на основе графита и алюминия. Теплопроводность углеалюминиевого композита находится в диапазоне (350–425) Вт/(м·К). Коэффициент температуропроводности у композитного материала также выше, и составляет от 2,55 до 2,9 $см^2/с$ против 0,84

$см^2/с$ для алюминия и 1,1 $см^2/с$ для меди. По мнению авторов, большая скорость распространения температуры способствует скорейшему распространению тепла от точки нагрева к рассеивающему тепло радиатору. Этот параметр материала особенно важен для мощных светодиодов, поскольку практически всегда их использование связано с применением теплоотводящих материалов, предотвращающих локальный перегрев структуры светодиода, который снижает срок службы всего светильника.

В [52] рассматриваются преимущества корпусов, изготовленных с использованием новой керамики на основе нитрида алюминия. Проблему теплового регулирования очень ярких светодиодов можно легко понять, но трудно преодолеть. Для маломощных светодиодов широко применяется керамика на основе оксида алюминия (Al_2O_3). Теплопроводность этого материала составляет около 20 Вт/(м·К), тогда как у нитрида алюминия этот показатель – 170 Вт/(м·К). Однако стоимость AlN в восемь раз выше, чем у оксида алюминия, если рассматривать их применение в корпусе с медным покрытием из-за высокой стоимости. В настоящее время AlN применяется в материалах светодиодных корпусов только в случае отсутствия альтернативных вариантов. Однако появились материалы, характеристики которых обладают преимуществами AlN и Al_2O_3, что позволяет сократить стоимость изготовления светодиодов высокой мощности. В [52] создана новая композиция на основе нитрида алюминия, у которой соотношение цена/качество является компромиссом между показателями AlN и Al_2O_3. По мнению авторов статьи, основными преимуществами нового материала является намного меньшая стоимость изготовления порошка, а также теплопроводность, значение которой находится между показателями оксида и нитрида алюминия. Новому материалу дали название нитрид алюминия класса HB LED. Его теплопроводность составляет 100 Вт/(м·К). Механические, электрофизические характеристики нового материала очень близки к таковым для AlN. По мнению авторов, снижение стоимости материала достигнуто путем непосредственной нитридизации алюминия. Стоимость этого порошка на 60–70 %

меньше, чем стандартного порошка керамики на основе AlN.

В [53] описан теплопроводящий композиционный материал, изготовленный из смеси алмазных частиц и карбида кремния и кремния или сплава кремния. При этом карбид кремния образует взаимосвязанную скелетную структуру, окружающую каждую отдельную алмазную частицу. Кремний или сплав кремния заполняет промежутки скелета карбида кремния, причем преобразованный алмаз является единственным источником углерода в материале. Такой теплопроводящий материал имеет содержание алмазных частиц от 58 до 81 об.%, содержание карбида кремния от 3 до 39 об.% и содержание кремния до 41 об.%. Алмазные частицы состоят, по меньшей мере, из двух фракций с различным размером частиц, причем, по меньшей мере, 50 вес.% частиц в смеси алмазных частиц, из которых изготовлен теплопроводящий материал, имеют диаметр 80 мкм или более, в результате чего теплопроводящий материал имеет температуропроводность, по меньшей мере, 2,1 $см^2/с$ и теплопроводность – 400 Вт/(м·К).

Результаты измерения термических и механических свойств композитов на основе эпоксидной смолы с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) приводятся в [54]. Для равномерной дисперсии углеродных наполнителей в полимерной матрице смешение производилось с помощью ультразвука в течение 48 ч в органическом растворителе (дихлорэтан или N-N диметилформамид) до формирования стабильной суспензии. Эпоксидная смола растворялась в смеси углерод/растворитель. Затем смесь вакуумировалась, чтобы удалить пузырьки воздуха. После дегазации образцы нагревались до 130°С в течение 1 ч для того, чтобы полностью выпарить растворитель. Авторами было обнаружено повышение теплопроводности более чем на 125% при 1 вес.% ОУНТ. Добавление в эпоксидную смолу 1 вес.% углеродных волокон (УВ), выращенных из паровой фазы (vapor grown carbon fibers), дает меньший эффект (повышение всего на 45%). Для оценки механических свойств авторами было использовано измерение микротвердости по Виккерсу (VH). При 2 вес.% ОУНТ наблюдается монотонное

увеличение VH до 3,5 раз. По мнению авторов, увеличение тепло- и электрофизических свойств связано с появлением перколяционного эффекта и формированием проводящих сеток в полимерной матрице при малых количествах углеродных наполнителей (при 0,1-0,2 вес.% для образцов ОУНТ/эпоксидная смола и при 1-2 вес.% для УВ). Измеренные значения теплопроводности значительно ниже, чем для типичных теплопроводящих полимерных смесей с коэффициентом теплопроводности от 10 до 20 Вт/(м·К).

1.3. Биоразлагаемые композиционные материалы

В последние годы биоразлагаемые полимеры из возобновляемых источников привлекают большое внимание исследователей. Биоразлагаемые полимеры – это полимеры, подверженные деградации, инициированной повышенной влажностью и микробами. Для обеспечения биологического распада таких полимеров требуются определенные условия с точки зрения pH, влажности и насыщения кислородом. Возобновляемые источники полимер-ных материалов предлагают альтернативу для развития экономически и эколо-гически привлекательных технологий. Инновации в разработке материалов из биоразлагаемых полимеров, способность к полному биоразложению, сокращение запасов углеводородного сырья, сокращение объема отходов и компостируемость в природном цикле, защита климата за счет уменьшения количества выделяемого углекислого газа – вот некоторые причины того, почему такие материалы вызывают большой интерес исследователей и промышленности [55].

Одним из наиболее известных и достаточно широко применяемых биополимеров является полилактид (ПЛА), термопластичный полимер – полиэфир молочной кислоты. Молочная кислота получается в процессе молочнокислого брожения полисахаридов, содержащихся в растительном сырье. Традиционные полимерные материалы, получаемые, как правило, из углеводородного сырья, из-за истощающихся запасов нефти и газа становятся все более дорогостоящими [56]. Полилактиды, в отличие от большинства

используемых в настоящее время крупнотоннажных полимеров, легко разрушаются под действием окружающей среды. Температура переработки полилактидов в изделия, как и у многих синтетических полимеров, составляет 165-170°С [57].

Сочетание свойств биодеградации и биосовместимости дает возможность использовать ПЛА в качестве материала медицинского назначения [58, 59]. В настоящее время при хирургических операциях, направленных на лечение костных переломов, применяют титановые фиксирующие элементы. Основным недостатком таких фиксаторов является необходимость их удаления путем повторной операции после заживления кости. В связи с этим значительный интерес представляет замена титановых фиксаторов на фиксаторы из биодеградируемых полимеров, в частности полилактидов [60].

Широкое применение нашли материалы на основе ПЛА для создания материалов с эффектом памяти формы, которые могут деформироваться и временно фиксироваться в промежуточной форме, а затем восстановливаются в начально заданную форму под внешним воздействием [61]. Эффект памяти формы в полимерах не является внутренним свойством и индуцируется внешними стимулирующими воздействиями, такими как тепло, свет, электрическое и магнитное поле. В отличие от металлических сплавов с эффектом памяти формы, полимеры с эффектом памяти формы (ПЭПФ) обладают рядом приемуществ, таких как легкость, гибкость, простота обработки, низкая стоимость производства. Однако существуют и некоторые ключевые ограничения, включающие низкую скорость восстановления заданной формы, из-за низкого модуля упругости (0,1-10 МПа), плохой теплопроводности и инертности к электромагнитным воздействиям [62, 63].

Использование растворителей для равномерной дисперсии углеродных нанотрубок находит свое продолжение в работе [64]. ПЛА сначала растворяли в дихлорметане (ДХМ), а затем в разбавленный раствор были добавлены МУНТ при различных концентрациях (0,5; 1,5; 5 вес.%). ПЛА/МУНТ нанокомпозиты

получали смешиванием раствора ПЛА/ДХМ с МУНТ, используя магнитную технику перемешивания в течении более чем 24 часа. Затем с помощью метода горячего прессования авторы получали готовые пленки для дальнейшего исследования. В образцах не наблюдалось дефектов и пустот, что объясняется тем, что горячее прессование обеспечивает достаточно компактную структуру.

По мнению авторов, эффективные эксплуатационные свойства УНТ в полимерах напрямую связаны с их однородным распределением в матрице. Об этом свидетельствуют результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В ПЛА/МУНТ нанокомпозитах с 0,5 и 3 вес.% МУНТ после процесса диспергирования нанотрубки эффективно распределялись в виде проводящей сетки (рисунок 1.8).

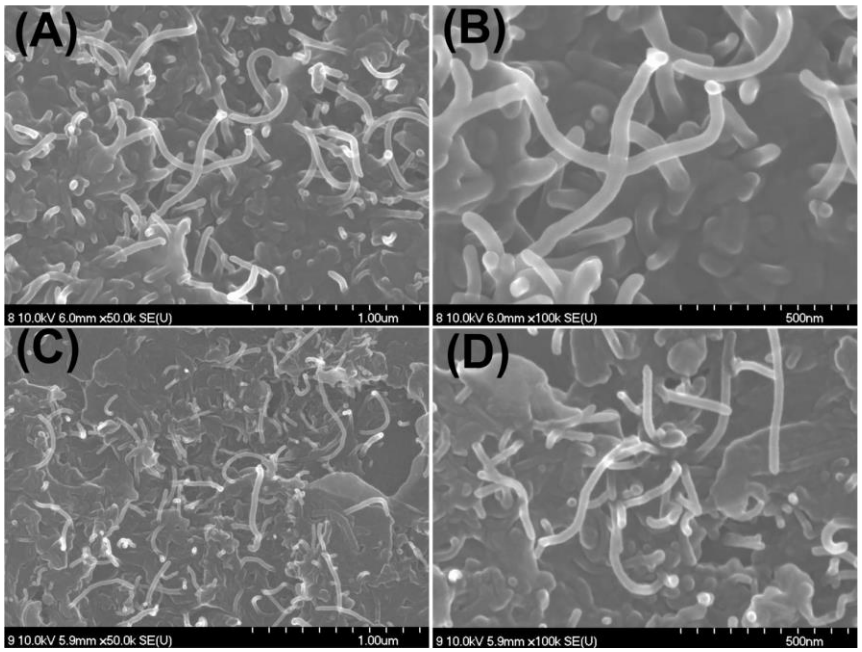


Рисунок 1.8 – СЭМ изображения, показывающие дисперсию УНТ в полимерной матрице при 0,5 вес.% (A, B) и 3 вес.% (C, D)

Результаты испытаний механических свойств ПЛА/МУНТ композиций при малом содержании нанотрубок показали некоторое улучшение по сравнению с чистым ПЛА. Было обнаружено, что модуль Юнга связан с энергией когезии матрица-наполнитель. Добавление МУНТ увеличивает модуль Юнга на 40% при содержании 0,5 вес.% МУНТ, и на 53,4% при содержании 1,5 вес.% МУНТ (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Физико-механические характеристики образцов ПЛА/МУНТ нанокомпозитов

МУНТ, вес.%	Прочность на разрыв, МПа	Модуль Юнга, ГПа
0% (ПЛА)	50,52±3,4	1,72±0,25
0,5%	65,75±6,1	2,38±0,47
1,5%	57,23±4	2,64±0,34

Действительно, распределение наполнителя является основным вопросом при производстве полимер/МУНТ нанокомпозитов. Хорошую дисперсию обеспечивает не только большая удельная площадь поверхности наполнителя, приводящая к повышению энергии когезии с полимерной матрицей, но и предотвращение агрегирования наполнителя, который выступает в качестве концентратора напряжений, которые вредны для механических свойств композитов. Равномерное распределение МУНТ в матрице ПЛА достигается с помощью формирования ковалентной связи между –ОН группами ПЛА и –COCl группами МУНТ, что подтверждено результатами ИК-спектроскопии [65].

В [66] авторы исследовали ПЛА нанокомпозиты, наполненные от 0 до 1,5 вес.% как необработанными МУНТ, так и подвергнутыми термо- и кислотной (азотная кислота) обработке МУНТ. Обнаружено, что увеличение содержания МУНТ (с 0,5 вес.%) приводит к росту значения предела прочности и модуля упругости при растяжении по сравнению с чистым ПЛА. Повышение механических свойств при очень низких содержаниях нанотрубок и их кислотной обработке возможно за счет разрушения кристаллической структуры ПЛА и его взаимодействия с поверхностью нанотрубок. По мнению авторов, МУНТ, диспергированные путем экструзии с последующим литьем под давлением, повышают механические и электрические свойства нанокомпозитов ПЛА. Температура тепловой деградации уменьшается в образцах с увеличением количества нанотрубок, как результат – повышенная теплопроводность нанокомпозитов, обусловленная наличием МУНТ. Снижение поверхностного удельного сопротивления с добавлением МУНТ делает ПЛА нанокомпозиты более проводящими. У ненаполненного ПЛА $\rho_s=1{,}13\cdot10^{15}$ Ом, а ПЛА с 1,5 вес.%

МУНТ имеет наименьшее значение ρ_s=1,14·10^2 Ом. Это свидетельствует о том, что добавление небольшого количества МУНТ в ПЛА приводит к резкому снижению поверхностного сопротивления, которое обнаружено также в других работах [67, 68]. Авторы показали, что МУНТ имеют большое количество π-связей (C=C связь), которые легко управляют электронами в нанокомпозитах.

Для равномерного диспергирования УНТ в ПЛА в работе [69] углеродные нанотрубки были предварительно очищены смесью 98% серной кислоты и 70% азотной кислоты в соотношении 3:1, чтобы удалить катализатор на основе переходного металла. Из результатов СЭМ для образцов композиции очищенных углеродных нанотрубок с ПЛА можно увидеть более равномерное распределение ПЛА в свободном объеме материала. Эти улучшения касаются механических и термических свойств. В частности, модуль упругости и твердость для композиции с очищенными УНТ значительно увеличиваются, а термогравиметрический анализ показал увеличение термической стабильности на 10°C для композиций с очищенными УНТ при прочих равных условиях. При добавлении 7 вес.% неочищенных УНТ, R_s для УНТ/ПЛА снизилось с 10^{16} до 2,3·10^7 Ом, соответственно для очищенных УНТ, R_s составило 6,19·10^5 Ом.

В [70] рассматривается два основных подхода для повышения коэффициента температуропроводности ПЛА композитов с использованием длинно-мерных углеродных волокон и амидных волокон. Эти подходы направлены на достижение высокой температуропроводности композитов и облегчение их переработки без дополнительных затрат. Первый основан на образовании сетчатой структуры углеродных волокон в ПЛА-матрице с помощью амидов жирных кислот в качестве связующих для формирования перколяционной сети с небольшим количеством волокон. Второй подход основан на зависимости температуропроводности композитов от размеров углеродных волокон, для реализации эффекта влияния границ раздела между длинными волокнами в перколяционной сети. Преимуществом полилактида при использовании в качестве матрицы является то, что материал имеет хорошую текучесть, по

сравнению с другими термопластичными полимерами. Полученные композиты являются экологически чистыми материалами, и как ожидается, могут быть использованы в различных областях промышленности. По мнению авторов, слабополярный амид имеет заметное влияние на улучшение температуропроводности композита углеродное волокно/ПЛА и способствует формированию сетчатой структуры волокна в ПЛА матрице. Второй подход, по увеличению коэффициента температуропроводности композитов состоит в том, чтобы использовать более длинные углеродные волокна для уменьшения рассеяния фононов на границе раздела фаз матрица/углеродное волокно.

В [71] описано наполнение ПЛА небольшим количеством АБС-пластика (акрилонитрилбутадиенстирол) для модификации физико-механических свойств ПЛА. Небольшое количество АБС в матрице ПЛА позволяет увеличить удлинение при растяжении и ударную вязкость композиции на основе ПЛА. Значение удлинения при растяжении образца ПЛА с 6,0 вес.% АБС увеличивается в 28 раз, а ударная вязкость улучшается на 100 % по сравнению с исходным ПЛА. С увеличением содержания АБС значение удлинения при растяжении смеси ПЛА/10 вес.% АБС достигает около 274,8%.

В [72] из смеси ПЛА/УНТ способом экструзии был получен электропроводящий мультифиламент с целью разработки новых датчиков влажности. Благодаря изменению электрической проводимости, этот гибкий датчик может обнаружить наличие влаги. В предыдущих работах этих авторов был определен перколяционный порог для мультифиламента (ПЛА с содержанием 4 вес.% УНТ), при минимальном диаметре нити 80 мкм была достигнута приемлемая электропроводность. Для получения нити с таким диаметром, условия процесса формования должны быть оптимизированы со скоростью вытяжки нити. Были изучены температура и скорость вытяжки, и их влияние на степень кристалличности и механические свойства. При низкой температуре ролика, вытягивающего проводящую нить (90°C), чем выше скорость вытяжки, тем выше кристалличность, модуль Юнга и предел прочности

при растяжении мультифиламента ПЛА. Это связано с более высокой ориентацией макромолекулярных цепей при вытяжке. При высокой температуре ролика (110°C), чем выше скорость вытяжки, тем ниже кристалличность, модуль Юнга и предел прочности при растяжении ПЛА волокон. По мнению авторов, низкая скорость и высокая температура приводят к термической обработке ПЛА при вытяжке, что способствует его кристаллизации. Для получения проводящих нитей необходимо добавление 4 вес.% углеродных нанотрубок в ПЛА матрицу.

В [73] были исследованы теплофизические свойства ПЛА/МУНТ композиции в зависимости от концентрации МУНТ. Результаты определения удельной теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности показывают двукратное влияние МУНТ на процесс переноса тепла ПЛА. При концентрациях до 0,75 вес.% нанотрубок, удельная теплоемкость композитов снижается на 26% по сравнению с полимерной матрицей. Большие концентрации приводят к большим значениям C_p до 1,487 Дж/°C·г при 5 вес.%, из-за эффекта агрегации нанотрубок. Было обнаружено увеличение коэффициента теплопроводности на 100 % при 3 об.% содержании ОУНТ. Нанотрубки образуют объемную структуру, обеспечивая проводящие сетки для переноса тепла. Сформировавшейся проводящей сетки вполне достаточно, чтобы нивелировать влияние теплового переходного сопротивления по сравнению с исходным полимером. Температура стеклования T_g увеличивается на 5,3°C для ПЛА композиций по сравнению с исходным ПЛА, и это может быть связано с образованием объемной сетки за счет наличия МУНТ. По мнению авторов, нанотрубки могут эффективно использоваться для повышения теплопроводности ПЛА.

На сегодняшний день трехмерная печать является одной из самых перспективных и актуальных технологий, позволяющих автоматизировать производство огромного спектра изделий. Создание объектов с помощью 3Д-принтеров является высокоточным процессом и исключает субъективное влияние человека [74, 75]. Изготовление точных конструкций для биомедицины,

применяемых в качестве скэффолдов (каркасов) для живых клеток и регенерации поврежденных тканей с помощью аддитивных технологий (АТ), в настоящее время является актуальной проблемой в области тканевой инженерии. АТ появились в качестве инновационного набора технологий для производства 3Д-продукции, и являются жизнеспособной и простой альтернативой при изготовлении таких конструкций с эффективным контролем их структуры. Однако, существуют многочисленные проблемы их применения на практике, в том числе высокие затраты на оборудование, ограничения по материалам и сложности изучения параметров самого процесса печати [76].

Возможность применения недорогого RepRap 3Д-принтера для изготовления скэффолдов из ПЛА для биомедицинских целей было изучено в работе [77]. Авторы акцентируют внимание на оптимизации технологических параметров RepRap машины (рисунок 1.9).

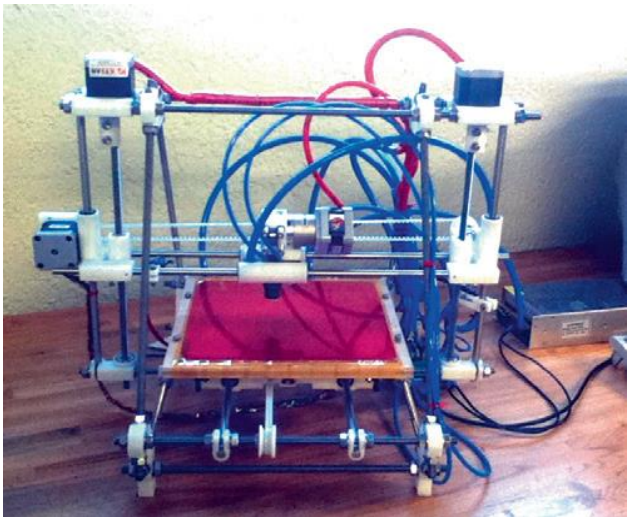


Рисунок 1.9 – RepRap Prusa 3Д-принтер

Были проанализированы пористость и механическая прочность изделий, изготовленных при разных условиях, а также оптимальные параметры процесса печати, для обеспечения наилучшей производительности. Нить ПЛА диаметром 1,75 мм с плотностью 1240 кг/м^3 использовали для изготовления прямоугольных скэффолдов. Были получены 27 прямоугольных ПЛА призм. Каждая призма была изготовлена путем модификации нескольких важных параметров, включающих

углы наложения, толщину слоя филамента при одном проходе, скорость печати и степень заполнения при печати. Исследовались три различные модели наложения слоев и углы наложения: 0/90º, 45/135º, и 0/45º/90º/135º (рисунок 1.10).



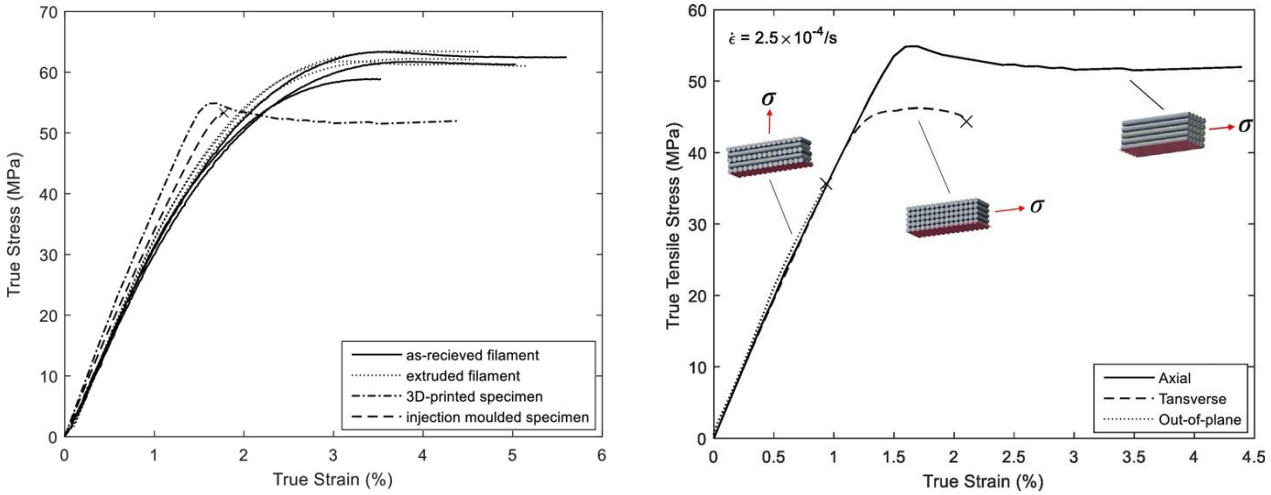
а) б) в)

Рисунок 1.10 – Скэффолды, изготовленные в RepRap 3D-машине:
а) - 0/45º /90º/135º; б) – 0/90º; в) – 45/135º

Полученные результаты показали, что машина RepRap, является универсальной, недорогой, гибкой и простой, которая способна эффективно изготавливать скэффолды из ПЛА материала.

В [78] исследованы механические свойства на растяжение 3Д-печатных образцов из ПЛА, полученных методом послойного наплавления (FDM), в зависимости от направления печати, а также проведено их сравнение с таковыми для образцов, полученных методом литья под давлением. Значения напряжения при растяжении печатных и прессованных образцов (рисунок 1.11, а) были ниже, чем для готового филамента (as received filament). Кривые деформации для печатных и прессованных образцов более крутые, и образцы менее эластичные по сравнению исходным филаментом. Авторы связывают эти различия с разнообразностью геометрических форм образцов (тонкие нити и двойные лопатки). Анизотропия 3Д-печатных образцов определялась путем сравнения на растяжение образцов с ориентацией печати в аксиальном *X*(0), поперечном *Y*(90º) и во внеплоскостном *Z* (чередование слоев 0 и 90º) направлениях (рисунок 1.11, б). Проведенные испытания показали, что образцы *Z* оказались самыми слабыми и наиболее хрупкими по сравнению с двумя остальными. Самое высокое значение

механической жесткости на растяжение показывает образцы *X,* что является важным аспектом при проектировании трехмерных печатных изделий.



а) б)

Рисунок 1.11 – Кривые напряжение–деформация для филамента и образцов (а) и для 3Д-образцов, напечатанных в *X*, *Y* и *Z* направлениях (б)

Для выявления асимметрии растяжения и сжатия печатных образцов проведены сравнения результатов образцов с направлением печати 0, 45º, 90º и прессованных образцов (рисунок 1.12). Во всех случаях 3Д-печатные материалы демонстрируют эластопластичный отклик при растяжении и сжатии; растягивающая реакция образцов 90° была относительно слабой, а образцы – более хрупкими, соответственно образцы 45° демонстрировали наивысшую прочность. Образцы, полученные инжекционным формованием, имеют аналогичное поведение, что и при 3Д-печати, однако их отклик на растяжение оказался более хрупким.

В аналогичной работе [79], проведенной ранее, говорится об улучшении свойств образцов в зависимости от схемы наложения филамента, параллельной направлению прилагаемой нагрузки при растяжении (0°). Остальные образцы имеют одинаковые модули (с учетом соответствующего значения стандартного отклонения), а образцы со схемой наложения 45°/45° были наихудшими. Приложенное напряжение при ориентации 0° выравнивается, уменьшая проблемы, связанные с адгезией между нитями в одном слое, интерфейсы между

соседними нитями параллельны приложенной силе, и не подвергаются растягивающим усилиям.

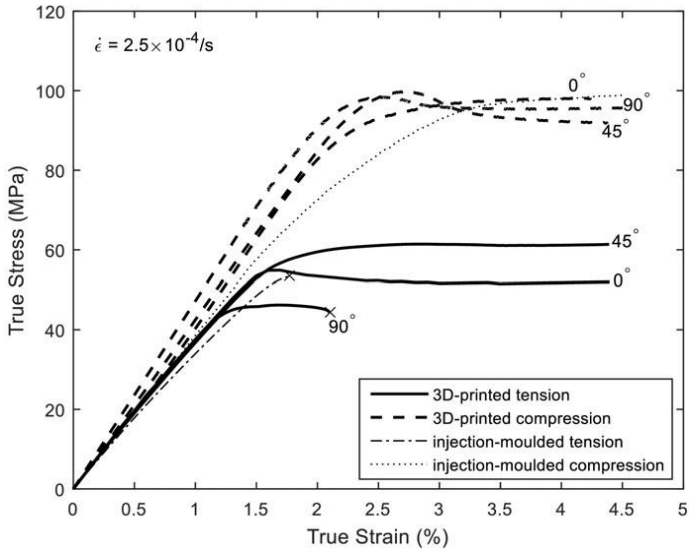


Рисунок 1.12 – Физико-механические испытания на растяжение и сжатие для всех образцов

Аналогичные исследования проводились авторами [80], где описано влияние наличия контурных слоев при наплавлении каждого слоя в 3D-печатных образцах на физико-механические свойства. При наблюдении за поверхностями дефектов было замечено, что соседние нити ПЛА во время печати склеивались и свойства оказались более близкими к таковым для однородного материала, полученного горячим прессованием. Это связано с комбинацией высокой температуры экструдера и расплавленной нити, что приводило к хорошей адгезии между нитями филамента и между соседними слоями.

1.4. Постановка цели и задач исследования

На основании проведенного анализа литературных данных можно сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.

Целью данной работы является разработка и исследование новых композиционных полимерных материалов, наполненных различными микро- и наноразмерными наполнителями, для получения композиций с заданными электрофизическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

Для достижения цели диссертационной работы необходимо решить следующие задачи.

1. Разработать и изготовить новые композиционные полимерные материалы с заданными электрическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

2. Исследовать электрофизические, теплофизические, реологические и морфологические свойства разработанных КПМ.

3. Разработать, изготовить и испытать прототипы изделий, изготовленных из КПМ с заданными свойствами.

4. Разработать и изготовить новые КПМ для трехмерной печати на основе полилактида.

5. Разработать технологические режимы изготовления лабораторных партий КПМ для трехмерной печати.

6. Изготовить лабораторные партии КПМ для трехмерной печати.

7. Изготовить прототипы изделий способом трехмерной печати и исследовать их физико-механические свойства.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Методика изготовления композиционных полимерных материалов

В качестве полимерной основы (матриц) для создания многофункциональных композиционных полимерных материалов с заданными свойствами были выбраны линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) марок LLDPE Hanwha 3305 и 7635 производства фирмы Hanwha (Корея), статистический сополимер пропилена с этиленом (ССПП) марки 23015-30B производства ООО «Томскнефтехим» и полилактид марки Ingeo 4043D (NatureWorks LLC). В качестве наполнителей, модифицирующих свойства полимерных матриц, были выбраны графит марки ГЭ-3 (ГОСТ 17022-81) со средним размером частиц 65 мкм, электропроводящий технический углерод, одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) (TUBALL™, OCSiAl, Россия) и порошки металлов (Cu, бронза, W, Zn, Fe и Pb).

Подготовка полимерных смесей производилась с помощью лабораторного смесителя фирмы Brabender (рисунок 2.1) с объемом смесительной камеры 55 см^3 и максимальным усилием на валу 200 Н·м.



Рисунок 2.1 – Лабораторный смеситель Brabender

На рисунке 2.2 представлена типичная диаграмма переработки полимерной композиции (в координатах температура переработки/усилие на валу привода/время переработки). Смеситель предварительно нагревался до

температуры 170°С. После этого в камеру смесителя помещалась расчетная навестка полимера и при скорости вращения ножей смесителя 30 об/мин время выдержки составляло от 1 до 4 мин до образования расплава полимерного материала (под действием температуры и за счет возникающих сдвиговых деформаций). Затем в бункер смесителя в расплав полимера постепенно вводился порошок наполнителя до необходимой концентрации. Нагрузка на валу смесителя не превышала 60 Н·м, при этом скорость вращения ножей смесителя составляла 90 об/мин. Общее время процесса смешения составляло 7-15 мин. Технологические параметры режима смешения выдерживались одинаковыми для всех партий изготовленных композиций, что обеспечило повторяемость и воспроизводимость результатов измерений.

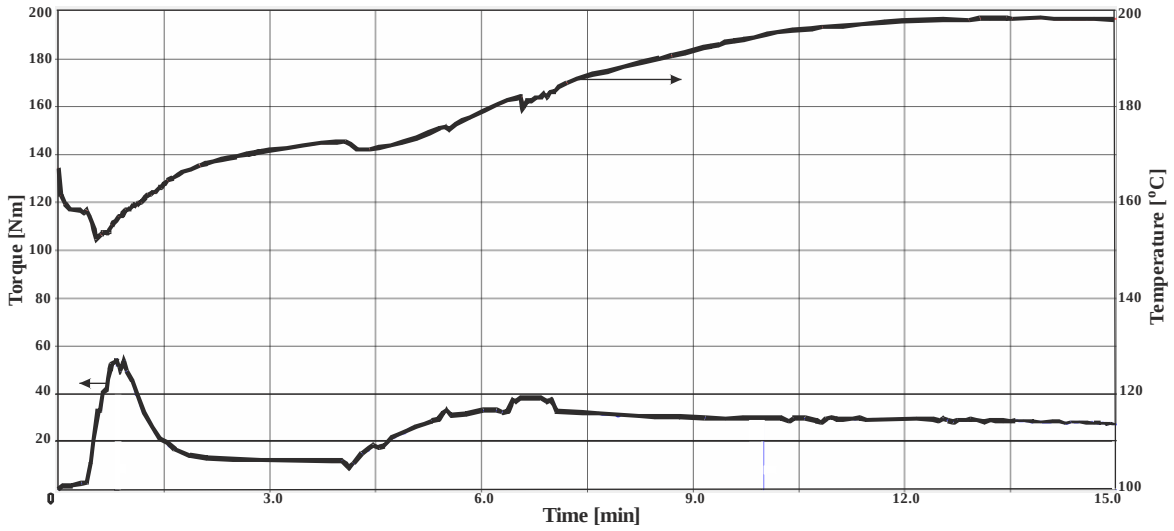


Рисунок 2.2 – Типичные зависимости нагрузки на валу смесителя и температуры переработки при подготовке композиций КПМ

После изготовления композиций они гранулировались с помощью пластометра CEAST Instron MF20 и гранулятора фирмы Brabender.

Образцы для испытаний изготавливались из гранулята методом горячего прессования из расплава с помощью специальных пресс-форм (рисунок 2.3). В пресс-формы засыпалась расчетная навеска материала. Пресс-формы с материалом помещались в вакуумную печь, предварительно нагретую до 180°С, после чего в печи создавался вакуум (10^{-3} мм рт. ст.).



Рисунок 2.3 – Общий вид пресс-форм

Вакуумирование производилось для удаления воздуха и исключения образования воздушных пор в образцах. После выдержки в печи в течение от 2,5 до 3 ч пресс-формы с полимером помещались в гидравлический пресс, где создавалось усилие до 250 кН (25 тс). Охлаждение пресс-форм под давлением производилось до комнатной температуры, после чего пресс-формы извлекались из пресса, и производилась их разборка. Образцы имели форму пластин с размерами 85×65×(0,8–6,0) мм.

2.2. Метод диэлектрической спектроскопии

Принцип метода диэлектрической спектроскопии заключается в следующем. На исследуемый диэлектрик подается испытательное переменное напряжение различной частоты. При этом с помощью амплитудно-частотного анализатора и Фурье-преобразователя измеряются амплитуда и фаза диэлектрического отклика исследуемого образца, по которым производится расчет полного импеданса $Z^*(\omega)$. Диагностические параметры, такие как комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon''(\omega)$ или комплексная емкость $C^*=\varepsilon^*(\omega)C_0$, рассчитываются из значений импеданса:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*(\omega)} \qquad (2.1)$$

где C_0 – геометрическая емкость исследуемого образца; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота внешнего электрического поля; ε' и ε'' – действительная и мнимая составляющие ε^*.

Измеренные параметры отклика $V^*(\omega)$, $I^*(\omega)$ и $\varphi(\omega)$ позволяют рассчитать основные электрофизические характеристики исследуемого диэлектрика в измеренном частотном диапазоне: полный импеданс, емкость, действительную и мнимую составляющие комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости на переменном напряжении, тангенс угла диэлектрических потерь. Для оценки состояния диэлектрика предпочтительнее измерять тангенс угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$, так как данный параметр не зависит от геометрии исследуемого образца.

Измерения ε' и $\mathrm{tg}\delta$ проводились на переменном напряжении 3 В с помощью измерительного комплекса фирмы Solartron Analytical (рисунок 2.4). Измерения проводились в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц. Во всем частотном диапазоне выполнялось от 5 до 20 измерений на декаду. При каждых экспериментальных условиях было испытано не менее 5 образцов. Экспериментальные результаты представлялись в виде частотных зависимостей ε' и $\mathrm{tg}\delta$, или в виде таблиц.

Относительная погрешность измерения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости составляла не более 2,5 % и рассчитывалась по следующей формуле:

$$\delta_\varepsilon = \sqrt{\delta_C^2 + \delta_\Delta^2 + \delta_S^2}\ , \% \qquad (2.2)$$

где δ_C – относительная погрешность измерения емкости, которая не превышает 1 %; δ_Δ – относительная погрешность измерения толщины образца микрометром с ценой деления 1 мкм, которая при минимальной толщине образцов $\Delta = 25$ мкм не превышала 2,2 %; δ_S – относительная погрешность определения площади измерительного электрода, которая при минимальном диаметре измерительного электрода 10 мм не превышала 0,5 %.

Максимальная относительная погрешность определения мнимой части

комплексной диэлектрической проницаемости, которая складывалась из относительной погрешности измерения ε′ и tgδ, составляла не более 2,7 % и рассчитывалась по формуле:

$$\delta_{\varepsilon''} = \sqrt{\delta_{\varepsilon'}^2 + \delta_{\mathrm{tg}\delta}^2}\ , \qquad (2.3)$$

где $\delta_{\mathrm{tg}\delta}$ = 1 % – относительная погрешность измерения величины tgδ.

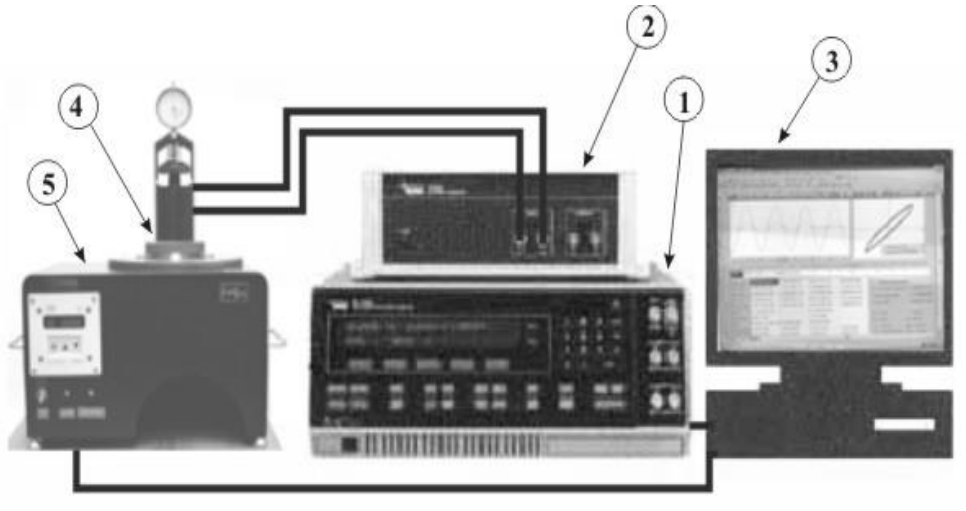


Рисунок 2.4 – Основные элементы экспериментальной установки:
1 – амплитудно-частотный анализатор Solartron 1260 со встроенным генератором;
2 – диэлектрический интерфейс Solartron 1296; 3 – компьютер;
4 и 5 – измерительная ячейка с образцом и термостат

Принцип действия данной установки заключается в следующем. Испытательное напряжение синусоидальной формы с частотой от 10^{-1} до $1 \cdot 10^6$ Гц формируется встроенным широкополосным генератором. Этот сигнал усиливается во внутреннем усилителе и подается на исследуемый образец. Величина испытательного напряжения может варьироваться от 30 мВ до 3 В. Сигнал (диэлектрический отклик) с образца поступает на вход амплитудно-частотного анализатора Фурье. После обработки с помощью встроенного пакета программ диэлектрического интерфейса данные поступают в персональный компьютер через GPIB-карту. Результаты экспериментальных измерений могут быть представлены на экране компьютера в режиме реального времени в виде частотных зависимостей таких параметров, как емкость *C*, tgδ, ε′, ε″, полный

импеданс или полная проводимость. Кроме того, имеется возможность построения зависимостей мнимой части полного импеданса от его действительной части $Z'' = f(Z')$.

2.3. Методика измерения теплофизических свойств КПМ

Для определения коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α композиционных материалов использовался анализатор THB-100 фирмы Linseis (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Общий вид анализатора THB-100

Определение коэффициентов λ и α основано на методе нестационарного горячего моста (transient hot bridge method), являющегося модификацией известного метода горячей проволоки (рисунок 2.6).

В отличие от метода горячей проволоки в данном методе в качестве источника тепла используются проводники в виде лент и мостовая схема измерения, не требующая настройки нуля. Напряжение в диагонали моста соответствует разности температур внутренних и внешних резистивных нагревателей датчика. Для определения λ и α измерительный датчик помещается между двумя частями измеряемого образца толщиной не менее 5 мм (рисунок 2.6).

Размер датчика, изготовленного из полиамидной пленки с ленточными нагревателями в виде напыленных полос никеля, составляет 82×42 мм (THB6N45)

или 42×22 мм (QSS6) (рисунок 2.5). Для материалов с коэффициентом теплопроводности менее 1 Вт/(м·К) применялся измерительный датчик типа THB6N45, позволяющий одновременно измерять коэффициенты теплопроводности и температуропроводности; для материалов с λ более 1 Вт/(м·К) – измерительный датчик QSS6, позволяющий определять только величину коэффициента теплопроводности (рисунок 2.7).

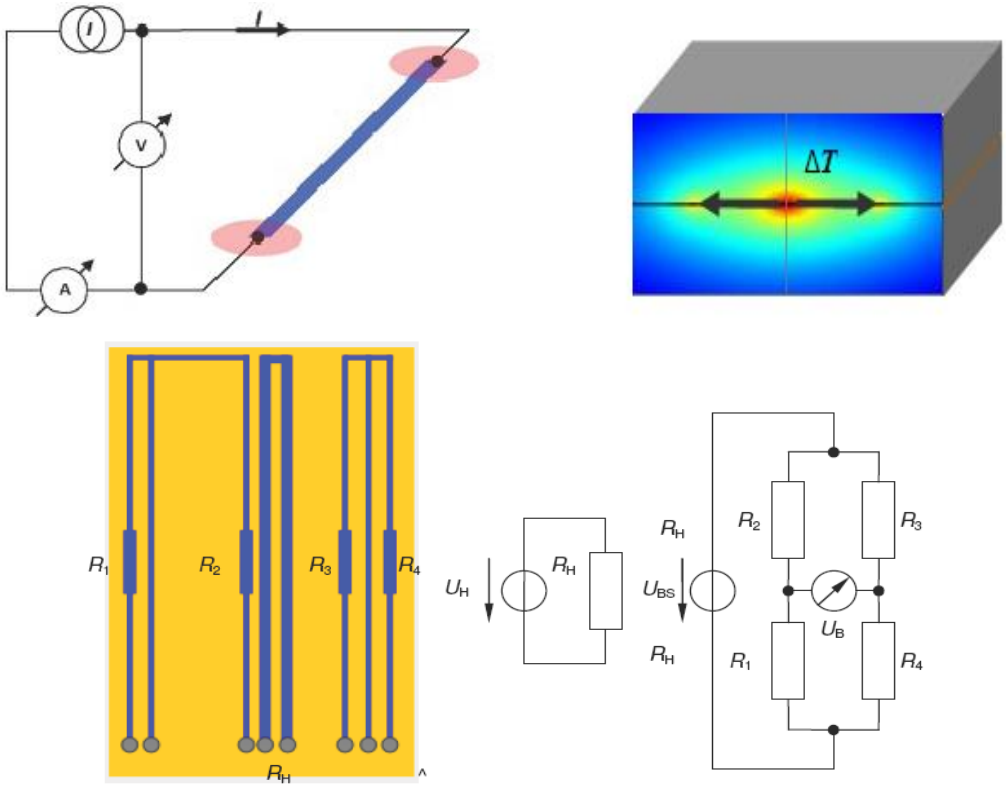


Рисунок 2.6 – Принцип измерения λ и α с помощью анализатора THB-100

Для измерения коэффициента теплопроводности применялись два одинаковых образца толщиной не менее 5 мм из одного и того же материала, между которыми помещался измерительный датчик, включающий ленточный нагреватель и датчики температуры, собранный по мостовой схеме. Разность потенциалов в диагонали моста соответствует возникающей разности температур.

Коэффициенты температуропроводности (α) исследуемых композиционных материалов были измерены с помощью анализатора XFA 500 (Linseis, Germany), принцип работы которого основан на методе вспышки [81]. Схема анализатора представлена на рисунке 2.8.



Рисунок 2.7 – Набор сменных датчиков для ТНВ-100

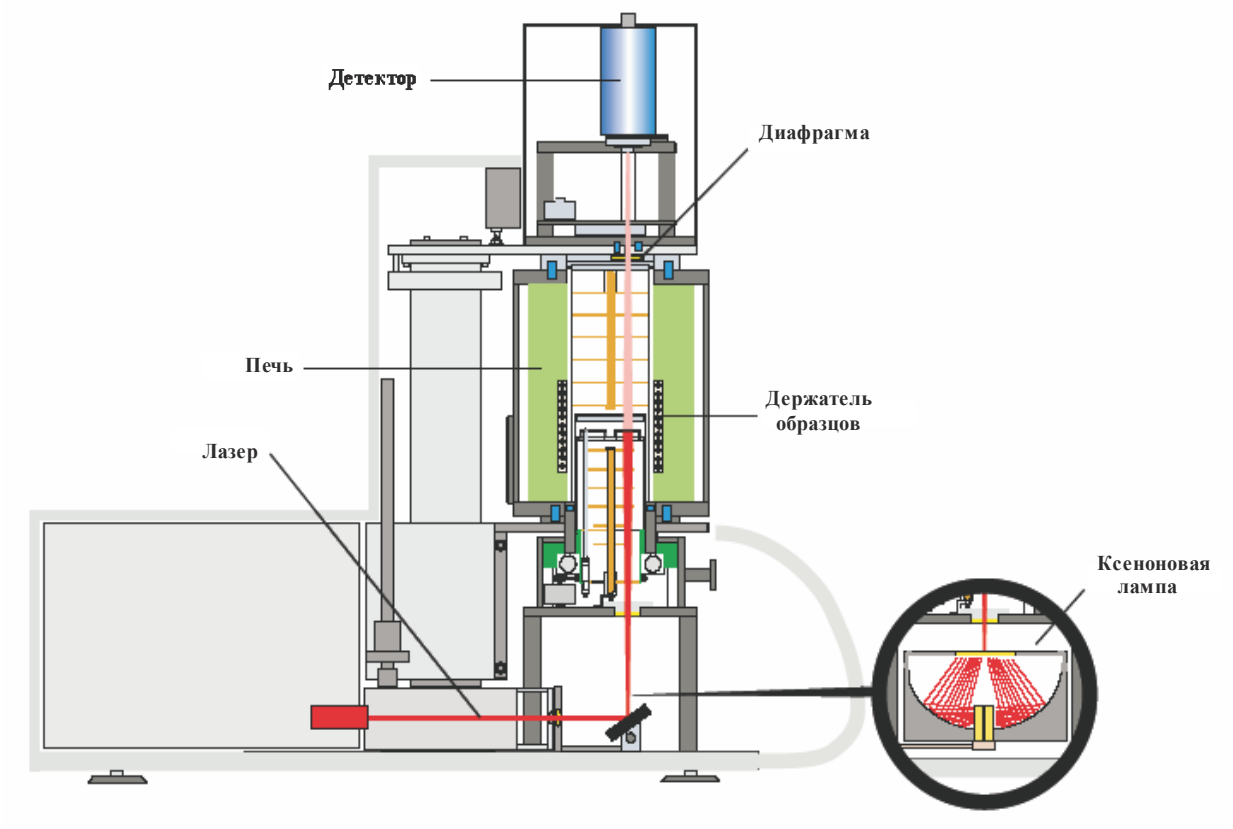


Рисунок 2.8 – Схема анализатора XFA 500 с ксеноновой лампой

При срабатывании ксеноновой лампы световой импульс попадает на нижнюю поверхность измеряемого образца, и его энергия преобразуется в тепловую энергию. Изменение температуры на верхней поверхности образца регистрируется с помощью полупроводникового детектора, охлаждаемого жидким азотом. Измерения проводятся в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ бар в диапазоне от комнатной температуры до 500°C. Расчет значения α производится автоматически с помощью встроенной компьютерной программы.

2.4. Методика исследования параметров фазовых переходов полимерных диэлектриков

Параметры фазовых переходов (температуры начала процессов плавления и разложения, температурный интервал и средние температуры плавления и разложения) для КПМ были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на совмещенном ДСК-ДТА-ТГА анализаторе Q600 фирмы “TA Instruments” (рисунок 2.9).

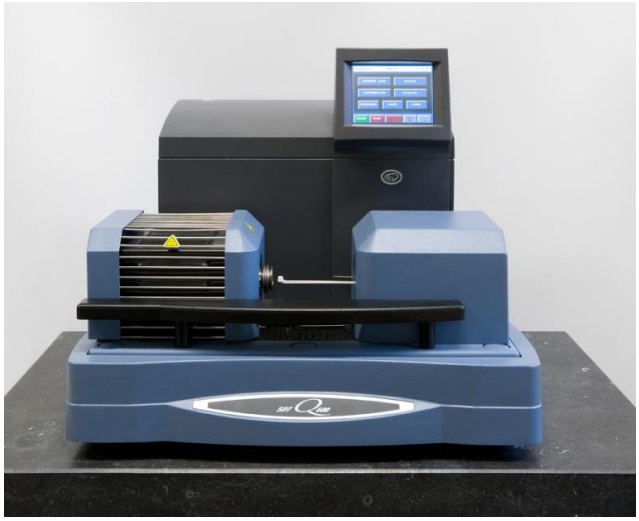


Рисунок 2.9 – Совмещенный ДСК-ДТА-ТГА анализатор Q600

Исследуемые образцы массой от 20 до 35 мг помещались в керамический тигель из Al_2O_3. Измерения теплового потока и массы образца проводились в атмосфере аргона (объемная скорость потока 50 мл/мин) в диапазоне температур от 25 до 500°C со скоростью нагрева от 3 до 10 град/мин.

Измерение температуры производилось с помощью платино-платино-родиевой термопары с погрешностью ± 1°C. Относительная погрешность измерения теплового потока и массы образца составляла 2 % и 1 % соответственно. Обработка пиков тепловых эффектов проводилась с помощью оригинального программного обеспечения, поставляемого в комплекте с анализатором Q600.

2.5. Методика исследования распределения температурного поля на поверхности КПМ

Изменение температуры на поверхности образцов КПМ контролировалось с помощью ИК-камеры (рисунок 2.10).

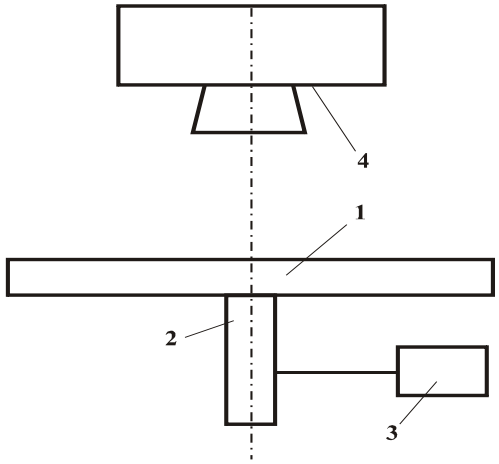


Рисунок 2.10 – Схема экспериментальной установки: 1 – образец, 2 – источник тепла, регулятор температуры (3), ИК-камера (4)

Измерения температуры на поверхности образцов были выполнены для композиций ЛПЭНП/графит с 30 об.% в течение 15–20 мин. Стержень из латуни диаметром 7,5 мм с нагревателем был использован в качестве источника тепла. Температура источника тепла во время эксперимента была равна 50,0 ± 2,5°C или 60,0 ± 2,5°C.

2.6. Методика определения физико-механических характеристик КПМ. Метод испытания на растяжение

Определение основных физико-механических свойств КПМ производилось в соответствии с ГОСТ 11262-80 (ИСО R527) с помощью универсальной разрывной машины Instron 3345 (рисунок 2.11). Для всех композиций были получены зависимости нагрузка-деформация, из которых были определены предел прочности при растяжении σ_p, относительное удлинение при растяжении Δl, модуль Юнга E_c и предел текучести при растяжении σ_y. Начальная длина

образцов составляла 40 мм, а скорость перемещения зажима машины составляла 50 мм/мин.

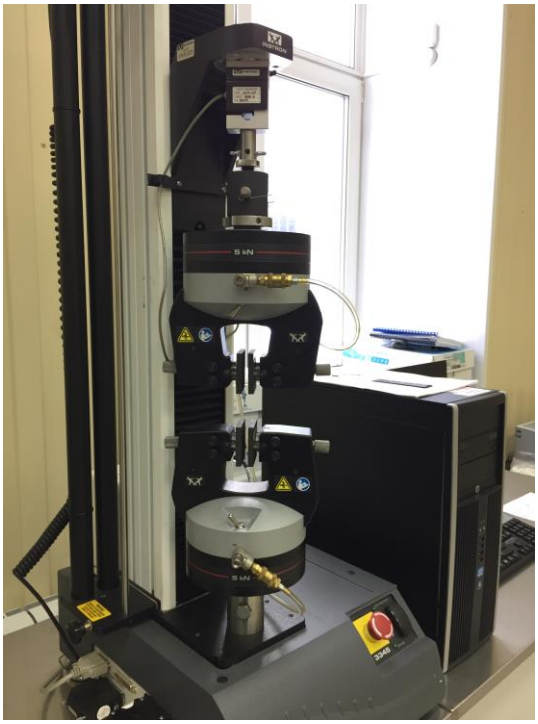


Рисунок 2.11 – Разрывная машина Instron 3345

В процессор разрывной машины вводились размеры исследуемых образцов для автоматического расчёта параметров с помощью встроенной программы. Испытуемый образец закрепляется на пневматических зажимах разрывной машины по меткам, определяющим положение кромок зажимов таким образом, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали между собой и с направлением движения подвижного зажима.

Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивался с постоянной скоростью и регистрировалась приложенная нагрузка и удлинение. Встроенная программа разрывной машины Instron 3345 для расчёта параметров позволяла получать так называемые кривые деформации, или зависимости напряжение-деформация (рисунок 2.12), из которых могут быть определены следующие параметры:

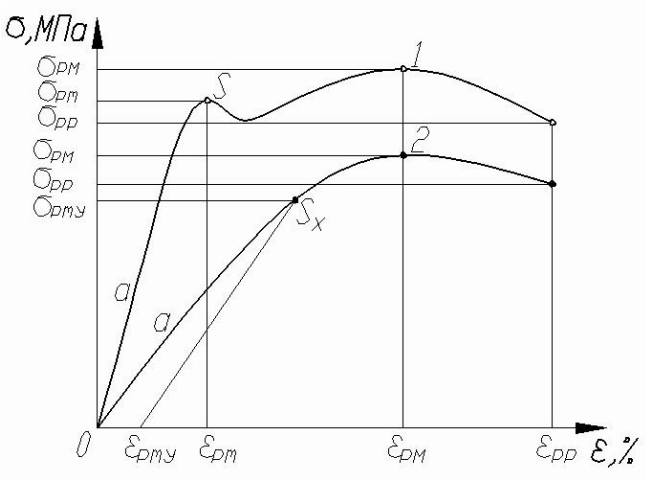


Рисунок 2.12 – Зависимости напряжение-деформация: 1 – для материала, имеющего предел текучести; 2 – для материала, не имеющего предела текучести. *a* – участки линейного изменения на начальном участке зависимостейнапряжение-деформация; *S* – предел текучести; S_x – условный предел текучести [по ГОСТ 11262-80]

где, $\sigma_{рм}$ – прочность при растяжении, МПа; $\sigma_{рр}$ – прочность при разрыве, МПа; $\sigma_{рт}$ – предел текучести при растяжении, МПа; $\sigma_{рту}$ – условный предел текучести, МПа; $\varepsilon_{рм}$ – относительное удлинение при максимальной нагрузке, %; $\varepsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, %; $\varepsilon_{рту}$ – относительное удлинение при пределе текучести, %.

Образцы, в форме двойных лопаток, для испытаний на растяжение (ГОСТ 11262-80) были изготовлены из пластин методом матричной вырубки (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Вырубная матрица с выталкивателем образца фирмы CEAST

Пластины прессуют в открытой пресс-форме типа ограничительной рамки (рисунок 2.3), согласно ГОСТ 12019-66.

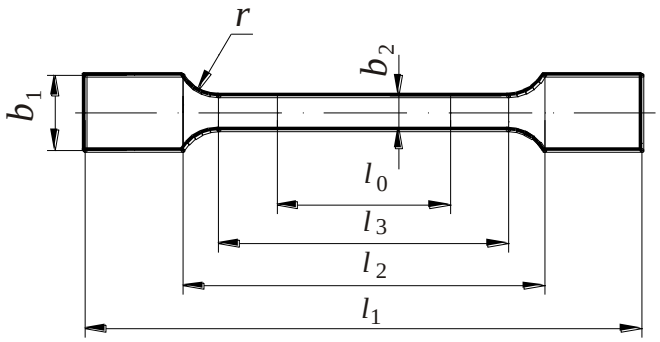


Рисунок 2.14 – Форма образца для испытаний на растяжение

Образцы подвергались механической обработке и имели гладкую, ровную поверхность без сколов, трещин, раковин, газовых включений и других видимых дефектов. Для каждой композиции было испытано по десять образцов. Форма и размеры образца приведены на рисунке 2.14 и в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Размеры образцов для испытаний на растяжение

l_1, мм	l_2, мм	l_3, мм	l_0, мм	r, мм	b_1, мм	b_2, мм
80	52±1	40±0,5	25±0,5	6±0,2	11±0,2	5±0,2

2.7. Методика определения показателя текучести расплава

Определение показателя текучести расплава (ПТР) полимерных материалов необходимо для оценки возможности переработки материалов с помощью традиционных способов переработки, таких как экструзия, или литье под давлением. Этот параметр характеризует реологические свойства полимерного материала. Показатель текучести расплава полимерного материала – это масса полимера в граммах, выдавливаемая через капилляр со стандартным диаметром 2,09 мм при определенной температуре и определенной нагрузке за 10 минут. Определение величины показателя текучести расплава производилось с помощью пластометра CEAST MF20 компании Instron (рисунок 2.15).

Условия, рекомендуемые для определения показателя текучести расплава, регламентируются соответствующими стандартами. ГОСТ 11645-73 рекомендует нагрузки 2,16 кг, 5 кг и 10 кг и температуры, кратные 10°С. Образцы представляют собой гранулы термопластичного материала, размером 2-5 мм. Для

гигроскопичных материалов требуется предварительная сушка перед тестированием в сушильном шкафу.



Рисунок 2.15 – Пластометр Instron CEAST MF20

Величина показателя текучести для полимерных материалов определяется при различных нагрузках и температурах. Поэтому надо иметь в виду, что абсолютные величины показателя текучести сравнимы лишь для одного и того же материала. Следует отметить, что вязкость расплавов полимеров существенно зависит от приложенной нагрузки. Так как показатель текучести того или иного полимерного материала измеряют лишь при одном значении нагрузки, то этот показатель характеризует только одну точку на всей кривой течения в области относительно низких напряжений сдвига.

Поэтому полимеры, несколько различающиеся по разветвленности макромолекул или по молекулярной массе, но с одинаковым показателем текучести расплава, могут вести себя по-разному в зависимости от условий переработки. Однако, несмотря на это, по показателю текучести расплава для многих полимеров устанавливают границы рекомендуемых технологических параметров процесса переработки.

2.8. Методика исследования структуры поверхности образцов КПМ. Сканирующая электронная микроскопия

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе (рисунок 2.16).



Рисунок 2.16 – Принципиальная схема СЭМ

СЭМ-изображения КПМ были получены с помощью микроскопа марки Leo Evo 50 (Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 20 кВ. Испускаемые катодом электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. В процессе сканирования сфокусированным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора. При построении изображения каждой точке образца приписывается яркость пропорциональная величине сигнала, измеренного в момент, когда пучок находился в этой точке.

Для получения изображения поверхности КПМ, образец материала раскалывался в среде жидкого азота. С помощью метода вакуумного напыления, торцевую поверхность образца покрывали серебром, для увеличения проводимости поверхности образца. Нанесение проводящих покрытий обеспечивает электрический контакт поверхности образца с подложкой и исключает накопление отрицательных зарядов, которые влияют на эффективное наблюдение образца в сканирующем электронном микроскопе.

2.9. Применение полимерных композиционных материалов в трехмерной печати. Метод послойного наложения (FDM)

Изготовление трехмерных объектов из разработанных электро- и теплопроводящих композиций осуществлялось с помощью 3Д-принтера Inspire S200 (TierTime Technology Co. Ltd., Китай) методом послойного наложения (fused deposition modeling – FDM) (рисунок 2.17).

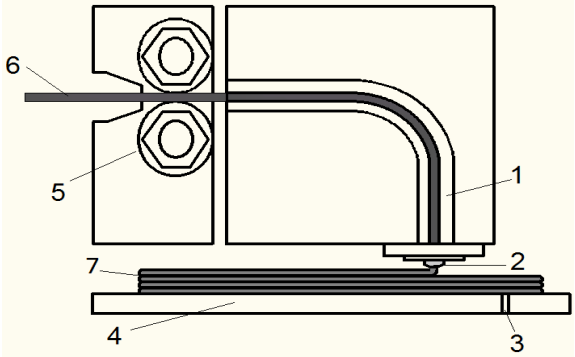


Рисунок 2.17 – Схема 3Д-печати методом послойного наплавления:
1 – нагреватель; 2 – сопло экструдера; 3 – термопара; 4 – нагреваемая платформа; 5 – прижимной ролик; 6 – филамент; 7 – 3Д-модель

Филамент из термопластичного материала, намотанный на катушку, подается в экструдер с нагреваемым соплом диаметром 0,4 мм с последующей экструзией в полужидком состоянии на нижнюю платформу, добавляя каждый новый слой за слоем, снизу вверх. Экструдер перемещается в Декартовой системе координат, построенной на прямоугольном трехмерном пространстве с осями X, Y и Z, под численным контролем программного управления.

3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КПМ

3.1. Разработка и исследование электропроводящих КПМ

Электропроводящие полимерные композиции (ЭПК) широко применяются в различных областях промышленности, таких как электротехника, высоковольтная техника, электромагнитное экранирование, антистатические покрытия и т.п. ЭПК состоят из полимерной матрицы, наполненной проводящими наполнителями, такими как технический углерод или электропроводящая сажа (ТУ), графит (Г), углеродные волокна (УВ), порошки металлов и керамик, углеродные нанотрубки (УНТ) и т.д. Такие ЭПК характеризуются критическим значением содержания наполнителей, при котором их проводимость резко возрастает (перколяционный порог) с ростом содержания наполнителя. Композиции, наполненные техническим углеродом, являются самыми распространенными электропроводящими материалами благодаря их стоимостным преимуществам по сравнению с другими ЭПК. Однако перколяционный порог для традиционных полимерных композиций с наполнителем из ТУ, применяемых в электротехнике, с проводимостью от 10^{-6} до 10^{1} См/м изменяется от 15 вес.% [16, 17] до 40 об.% [82, 83]. Высокое содержание ТУ приводит к резкому увеличению вязкости расплава композиций при их переработке методами экструзии или литья под давлением и существенно снижает как механические, так и реологические свойства ЭПК. Поэтому уменьшение содержания ТУ при заданном уровне проводимости (уменьшение порога перколяции) является очень актуальной задачей.

Для объяснения перколяционного механизма проводимости наполненных полимерных композиций в [84] было введено понятие «распределенная токопроводящая сетка», которая формируется в границах структурных образований полимерной матрицы, с размерами, существенно превышающими размеры частиц наполнителя. С макроскопической точки зрения распределение

частиц наполнителя является случайным. Для понижения перколяционного порога, объемная токопроводящая сетка в объеме ЭПК должна быть сформирована при существенно более низком содержании проводящего наполнителя.

Существует несколько способов формирования такой распределенной токопроводящей сетки, среди которых можно назвать способ использования частиц наполнителя с существенно отличающимися размерами [84, 85], применение смесей различных полимеров (включая смеси так называемых «несмешивающихся» полимеров) вместо одного типа полимера [86-89], применение двух типов наполнителей (так называемые тройные композиции) [6, 90, 91] и т.д. В первом случае распределенная проводящая сетка может формироваться на границах структурных формирований полимерной матрицы [6]. Этот способ является традиционным и широко применяется для изготовления ЭПК, например, композиций полимер/ТУ, или полимер/металл [6, 86-89, 92]. Однако, как упоминалось ранее, этот способ не позволяет понизить перколяционный порог и уменьшить содержание ТУ в композициях.

Перколяционный порог может быть снижен за счет применения в качестве матрицы смеси из двух различных полимеров в место одного [86-89, 93]. В этом случае частицы ТУ будут распределяться преимущественно в одной из фаз полимерной смеси (в фазе с меньшей вязкостью и плотностью) [94], либо будут сконцентрированы на границе раздела фаз полимерной смеси [95]. Однако, хорошо известно, что применение полимерной матрицы, состоящей из двух различных по свойствам полимеров, может приводить к ухудшению механических, электрических и реологических свойств ЭПК, особенно при изменении температуры, например, при испытании полимеров по методу тепловых циклов [96].

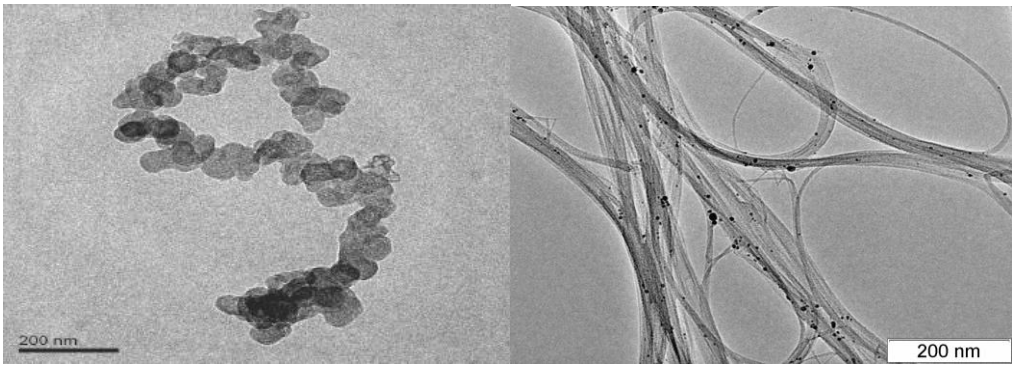
Порог перколяции может быть снижен также путем применения тройных композиций [20, 86-89, 91]. Однако этот способ усложняет процедуру изготовления таких ЭПК. Например, при использовании традиционного способа

экструзии, экструдер в этом случае должен быть оборудован дополнительным боковым питателем для второго типа наполнителя.

Наилучшими проводящими свойствами обладают композиции полимер/углеродные нанотрубки [91, 97, 98]. Основной областью применения одностенных или многостенных углеродных нанотрубок (ОУНТ, МУНТ) является микроэлектроника. Однако сообщения о применении УНТ для крупномасштабного производства электропроводящих полимерных композиций в других областях промышленности, таких как силовая электроника, электротехника, высоковольтная техника, кабельная промышленность и т.п., практически отсутствуют.

Во-первых, это обусловлено очень высокой стоимостью УНТ по сравнению с традиционно применяемыми электропроводящими наполнителями (технический углерод, или электропроводящая сажа, углеродные волокна или графит). В частности, в [99] показано, что стоимость УНТ составляет примерно 8,5 долларов США за 1 г. Во-вторых, плотность тока в приборах и устройствах микроэлектроники достаточно низкая. При этом такие значения тока могут быть достигнуты даже при незначительном малом содержании УНТ с ЭПК несмотря на точечный характер контактов между соседними УНТ. Хорошо известно, что изменение температуры может приводить к разрушению токопроводящей сетки УНТ [96, 100]. В свою очередь, это может приводить к уменьшению плотности тока и, как следствие, к увеличению результирующего сопротивления при повышении температуры. Разрушение контакта «частица-частица» в проводящей УНТ сетке может быть обусловлено различием коэффициентов термического расширения полимерной матрицы и УНТ. При низкой плотности тока в микроэлектронных приборах разрушение части точечных контактов «частица-частица» в ЭПК не приводит к катастрофическим последствиям. Это обусловлено тем, что разрушение части контактов в проводящей УНТ сетке в этом случае не приводит к перегреву соседних точечных контактов и тепловому пробою микроэлектронного прибора. Поэтому для формирования многочисленных

контактов «частица-частица» в распределенной проводящей сетке чаще всего в традиционных ЭПК применяется технический углерод (ТУ или электропроводящая сажа). Для создания плотной проводящей распределенной сетки содержание ТУ в таких ЭПК должно быть не менее 15 об.%. Наличие огромного числа точечных контактов между частицами ТУ в композициях полимер/ТУ приводит к квазиоднородному распределению плотности тока во всем объеме ЭПК и исключению проблемы перегрева точечных контактов внутри распределенной проводящей сетки. Однако, как упоминалось ранее, высокое содержание проводящего наполнителя в композициях полимер/ТУ приводит к резкому ухудшению механических и реологических свойств ЭПК. В данном разделе работы мы описываем новый подход для разработки и изготовления ЭПК, основанный на добавлении небольшого количества ОУНТ в композиции полимер/ТУ, что обеспечивает возможность уменьшения содержания ТУ, и практического использования ОУНТ в области электротехники для их промышленного применения.



а) б)

Рисунок 3.1 – Микрофотографии наполнителей: технический углерод (а); ОУНТ (б)

В качестве материала полимерной матрицы был выбран линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП Hanwha 7635, Korea) плотностью 0,924 г/см^3 и показателем текучести расплава 20 г/10 мин. В качестве наполнителей применялись электропроводящий технический углерод марки П267Э и ОУНТ (Tuball^{TM} производства OCSiAl, Новосибирск, Россия). Средний размер частиц ТУ составлял около 22 нм (рисунок 3.1, а). Основные свойства ТУ приведены в

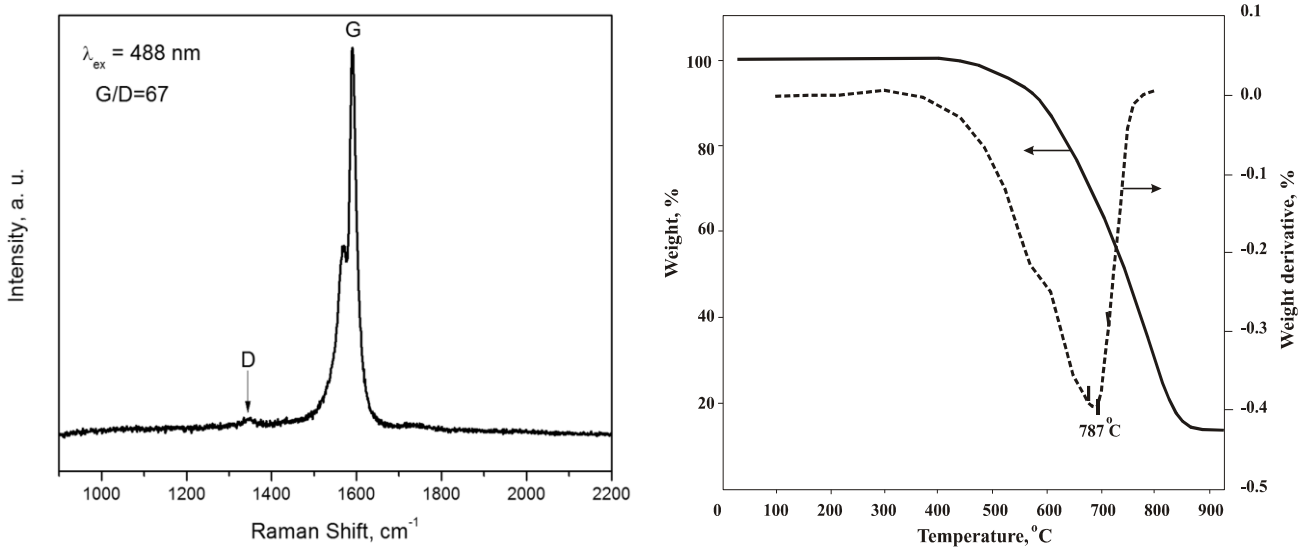
таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные свойства технического углерода марки П267Э

Средний диаметр частиц, нм	Площадь поверхности по адсорбции азота, $м^2/г$	Адсорбция ДБФ, $см^3/100$ г	Йодное число, $м^2/г$
22	243	160	240

Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для ОУНТ приведены на рисунке 3.1, б. Видно, что ОУНТ состоят из тонких пучков УНТ со средним диаметром от 20 до 50 мкм.

Для получения качественной оценки чистоты ОУНТ и количества дефектов в них применялся метод ИК-спектроскопии [101]. На рисунке 3.2, а показан ИК-спектр ОУНТ. Два пика при 1589 $см^{-1}$ и 1348 $см^{-1}$ обусловлены так называемыми G и D-полосами ОУНТ. G-полоса обусловлена колебаниями углеродных атомов с sp^2-связями атомов графита в двумерной гексагональной решетке графитового слоя. С другой стороны, D-полоса характеризует структурные дефекты в sp^2-связях слоя графита, которые характерны для дефектности ОУНТ и углеродистых примесей, таких как частицы аморфного углерода. Принимая во внимание соотношение амплитуд G и D-пиков, можно сказать о наличии углеродистых дефектов и примесей в ОУНТ. В нашем случае отношение амплитуд G и D-пиков составляет 67, что подтверждает высокое качество и чистоту ОУНТ.



а) б)

Рисунок 3.2 – ИК-спектр (а) и результаты ТГА-анализа (б) ОУНТ

Для исследования чистоты ОУНТ был проведен ТГА-анализ (рисунок 3.2, б). На ТГА-кривой виден только один характеристический переход при 78% потери веса, который свидетельствует о содержании примеси железа около 15 вес.%. Хорошо известно, что частицы каталитического железа окисляются до оксида железа при температуре выше 200°C. Однако увеличения массы образца не наблюдается, поскольку в этих условиях начинается выгорание аморфного углерода. Наконец, кривая ТГА показывает, что окисление ОУНТ начинается при температуре около 400°C с максимальной скоростью окисления при 787°C.

Содержание ТУ (ТУ, вес.%) в ЭПК изменялось от 0 до 30 вес.%, а содержание ОУНТ (ОУНТ, вес.%) изменялось от 0 до 3 вес.%. Наполнители применялись без дополнительной обработки.

Все ЭПК были приготовлены с помощью смесителя 50 EHT (Brabender, Germany), как показано в разделе 2. Наполнители постепенно вводились в расплав полимера до требуемой концентрации. Образцы для исследований представляли собой пластины 85×65×1 мм.

Измерения действительной составляющей проводимости на переменном напряжении $\gamma_a = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot \mathrm{tg}\delta$ (где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота; $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ε' – действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости; $\mathrm{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь) и фазового угла между напряжением и током φ были произведены на переменном напряжении 3 В в диапазоне частот от 10^{-1} Гц до 10^{6} Гц. Для всех образцов было проведено от пяти до десяти измерений на декаду частоты. Для каждой композиции измерялось не менее пяти образцов.

Показатель текучести расплава (ПТР) для исходного полимера и всех композиций был исследован с помощью пластометра Instron CEAST MF20 (см. раздел 2).

Физико-механические свойства образов при растяжении были исследованы с помощью универсальной разрывной машины Instron 3345. Длина рабочей части

образцов (между зажимами машины) составляла 40 мм, а скорость перемещения зажимов была выбрана 50 мм/мин. Для каждой исследованной композиции было измерено не менее 10 образцов.

Удельное объемное сопротивление измерялось с помощью моста постоянного тока при напряжении 3 В. Для каждой композиции было измерено не менее пяти образцов и за результат принималось среднее арифметическое значений.

3.1.1. Диэлектрическая спектроскопия образцов ЭПК

На рисунке 3.3 приведены частотные зависимости γ_a для композиций ЛПЭНП/ТУ.

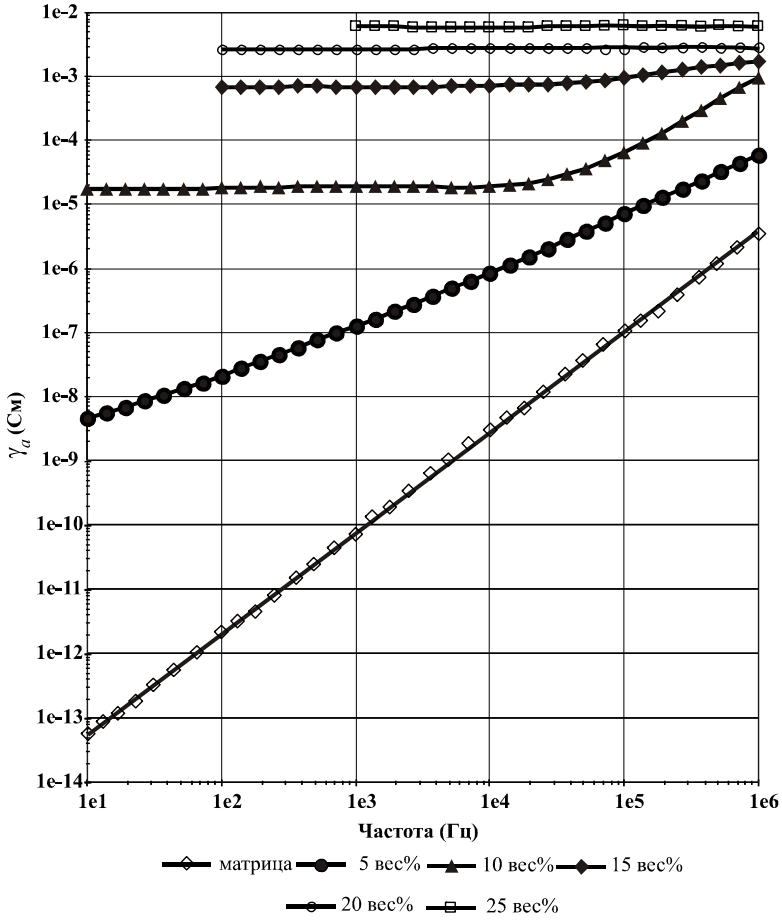


Рисунок 3.3 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ

Видно, что добавление 5 вес.% ТУ в полимерную матрицу приводит к

увеличению γ_a почти на пять порядков величины по сравнению с полимерной матрицей в области низких частот. Дальнейшее повышение содержания ТУ в композициях ведет к увеличению проводимости почти на одиннадцать порядков. В области высоких частот (более 10^5 Гц) это увеличение составляет более трех порядков. Кроме того, при содержании 10 вес.% ТУ в композициях наблюдается так называемая квазиустановившаяся проводимость постоянного тока (quasi-steady state DC conductivity) [102].

На рисунке 3.4 приведены частотные зависимости γ_a для композиций ЛПЭНП/ОУНТ. Характер зависимостей практически не отличается от предыдущего случая для композиций ЛПЭНП/ТУ, с той лишь разницей, что значение $\gamma_a \sim 10^{-6}$–10^{-5} См достигается уже при содержании ОУНТ в композициях более 0,5 вес.% УНТ. Кроме того, квазиустановившаяся проводимость постоянного тока для композиций ЛПЭНП/ОУНТ наблюдается при более высоких частотах.

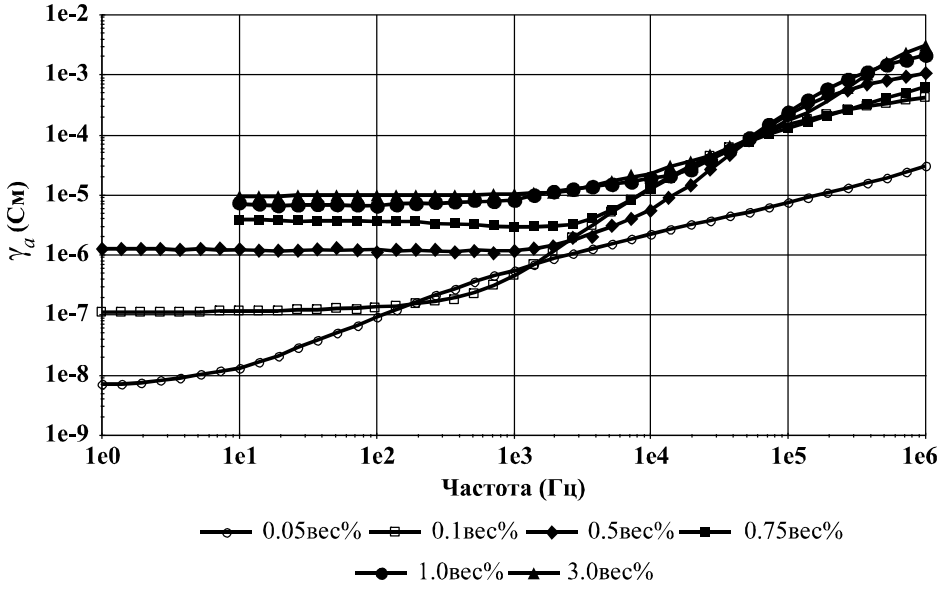


Рисунок 3.4 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ОУНТ

Для сравнения, на рисунке 3.5 представлены аналогичные зависимости для тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/ОУНТ при содержании 5 вес.% ТУ. Можно отметить, что добавление уже 0,01 вес.% УНТ в двойную композицию

ЛПЭНП/ТУ с 5 вес.% ТУ приводит к увеличению γ_a на семь порядков величины. Повышение содержания УНТ до 0,1 вес.% ведет к росту проводимости более чем на девять порядков. Нами было установлено, что дальнейшее увеличение содержания УНТ в двойной композиции ЛПЭНП/ТУ приводит к увеличению проводимости композиций более чем на десять порядков величины по сравнению с матрицей ЛПЭНП [103-105].

Видно также, что введение 0,3–0,5 вес.% УНТ в двойную композицию ЛПЭНП/ТУ при 5 вес.% ТУ приводит повышению проводимости до значений 10^{-5}–10^{-4} См, что практически сравнимо со значениями проводимости для композиции ЛПЭНП/ТУ при содержании ТУ 10 вес.% (рисунки 3.3-3.5). То есть небольшое количество УНТ позволяет существенно уменьшить содержание ТУ в композициях (на 5-10 вес.%) как за счет высокого отношения длины УНТ к их диаметру, так называемого форм-фактора, и формированию разветвленной проводящей комбинированной сетки из частиц ТУ и УНТ.

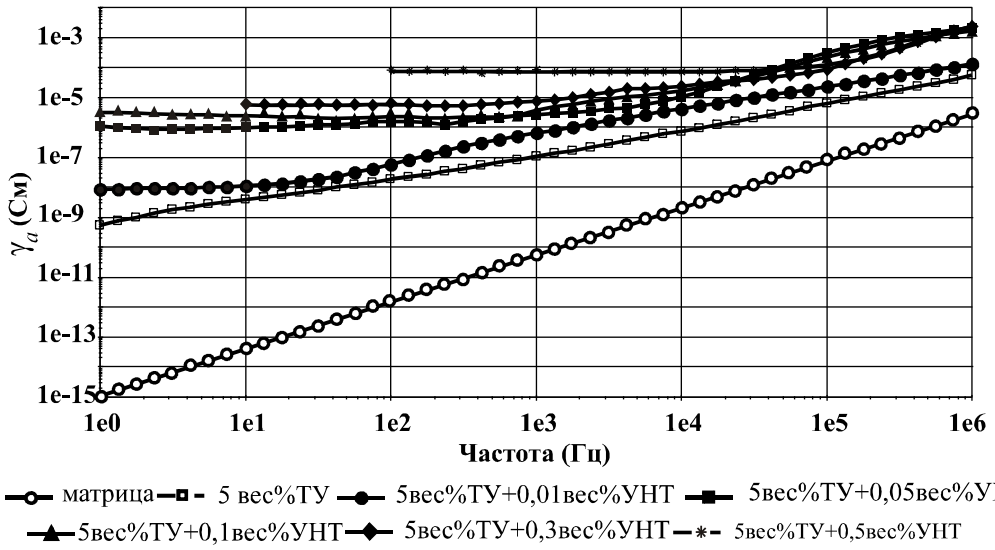


Рисунок 3.5 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ/ОУНТ при 5 вес.% ТУ

На рисунке 3.6 показаны частотные зависимости фазового угла φ для полимерной матрицы и тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с содержанием ТУ 5 вес.% при различном содержании УНТ. Видно, что величина φ для матрицы

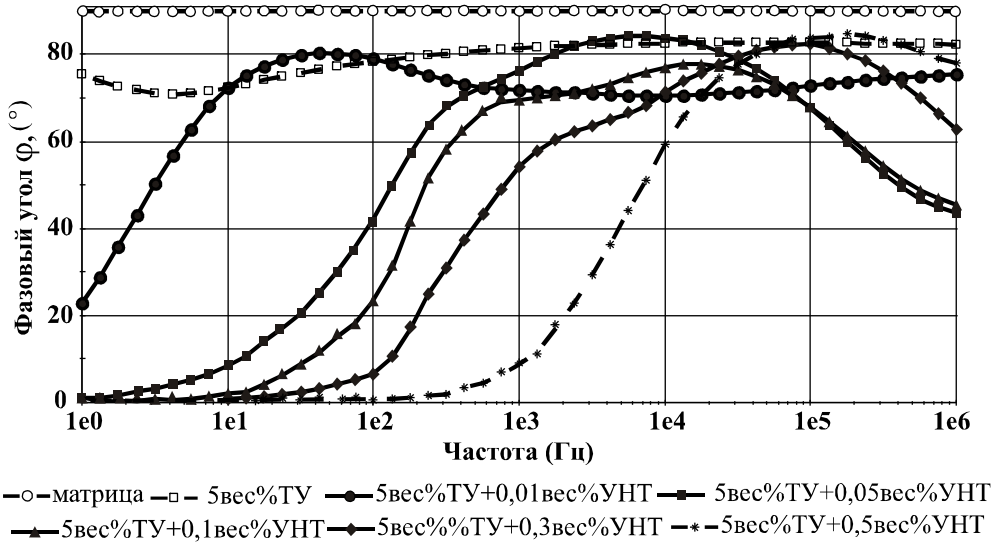


Рисунок 3.6 – Частотные зависимости фазового угла φ для полимерной матрицы и тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании ТУ 5 вес.% при различном содержании УНТ

ЛПЭНП близка к 90°, а значение tgδ близко к нулю (δ = 90° – φ ≈ 0°) во всем исследованном диапазоне частот, что характерно для неполярных диэлектриков. Значение φ для двойной композиции ЛПЭНП/ТУ при 5 вес.% ТУ изменяется от 70° до 82° (а угол δ от 20° до 8°). То есть, композиция ЛПЭНП/ТУ при 5 вес.% ТУ еще обладает квази-диэлектрическими свойствами во всем исследованном частотном диапазоне. Все тройные композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ являются электропроводящими материалами, особенно в области низких частот (менее 50 Гц), где угол φ стремится к 0°, тогда как угол δ стремится к 90°.

3.1.2. Реологические свойства ЭПК

Реологические свойства ЭПК очень важны с точки зрения технологичности их переработки с помощью методов экструзии или литья под давлением. В данном разделе приведены результаты исследования реологии как традиционных двойных (ЛПЭНП/ТУ), так и тройных (ЛПЭНП/ТУ/УНТ) композиций.

На рисунке 3.7 показаны реологические свойства ЛПЭНП/ТУ и ЛПЭНП/УНТ композиций. Видно, что ПТР композиции ЛПЭНП/УНТ при 0,5

вес.% УНТ практически соизмерим с таковым для композиции ЛПЭНП/ТУ при содержании ТУ 10 вес.%. То есть, добавление небольшого количества УНТ приводит к резкому снижению ПТР композиций.

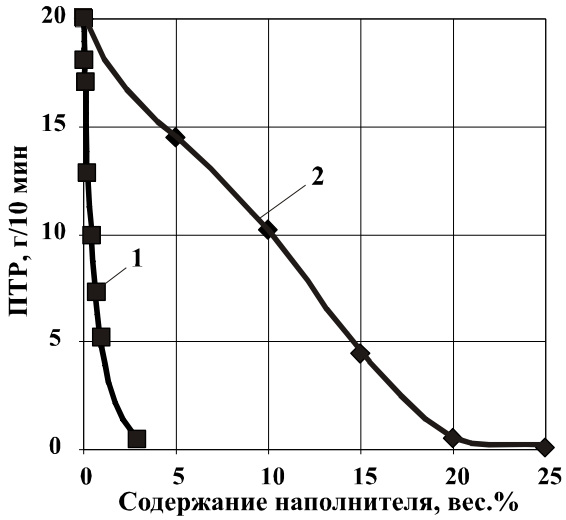


Рисунок 3.7 – Зависимости ПТР от содержания наполнителя для композиций: 1, ЛПЭНП/УНТ; 2, ЛПЭНП/ТУ

Зависимость величины ПТР для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 15 вес.% ТУ от содержания УНТ приведена на рисунке 3.8.

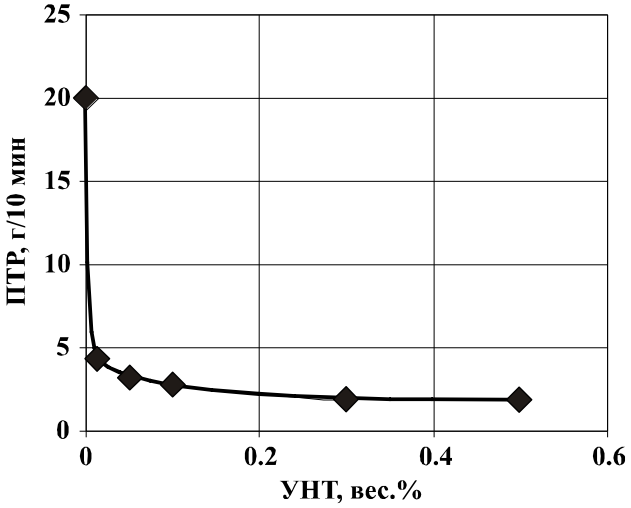


Рисунок 3.8 – Изменение величины ПТР для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 15 вес.% ТУ от содержания УНТ

Из рисунка 3.8 видно, что значения ПТР для композиций при 0,01-0,1 УНТ практически равны таковым для двойной композиции ЛПЭНП/ТУ при

содержании ТУ 15 вес.% (рисунок 3.7). Можно также отметить, что тройные композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании УНТ менее 0,5 вес.% имеют значения ПТР от 4,5 г/10 мин до 2,0 г/10 мин, что вполне достаточно для переработки литьем под давлением или экструзией.

3.1.3. Электрические свойства ЭПК

Для оценки эффективности применения ОУНТ в ЭПК на основе ЛПЭНП были проведены измерения удельного объемного сопротивления (ρ_v) разработанных композиций [103-105]. Двойные композиции на основе полиэтиленов с наполнителем из ТУ широко применяются для изготовления электропроводящих покрытий и экранов в электротехнических устройствах. Однако, хорошо известно, что композиции при содержании ТУ более 20 вес.%, широко применяемые в силовых кабелях, имеют очень низкое значение ПТР, что затрудняет их переработку методом экструзии. В этой связи уменьшение содержания ТУ в ЭПК при сохранении величины удельного сопротивления является очень актуальной задачей для электротехнической промышленности. В данном разделе приведены результаты сравнения электропроводности ЭПК как двойных (ЛПЭНП/ТУ), так и тройных (ЛПЭНП/ТУ/УНТ).

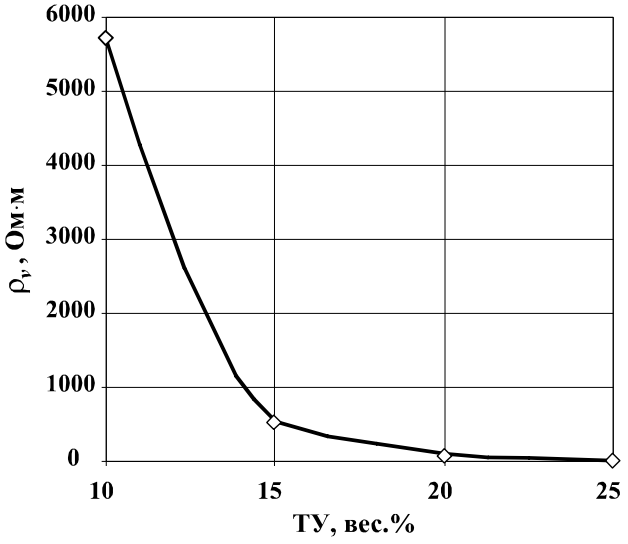


Рисунок 3.9 – Зависимость удельного объемного сопротивления композиций ЛПЭНП/ТУ от содержания ТУ

На рисунке 3.9 показана зависимость ρ_v композиций ЛПЭНП/ТУ. Видно, что при повышении содержания ТУ значение ρ_v резко уменьшается. Однако значения ПТР для композиций ЛПЭНП/ТУ при 20-30 вес.% ТУ менее чем 0,3 г/10 мин (рисунок 3.7).

Для сравнения на рисунках 3.10 и 3.11 приведены зависимости удельного сопротивления тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ.

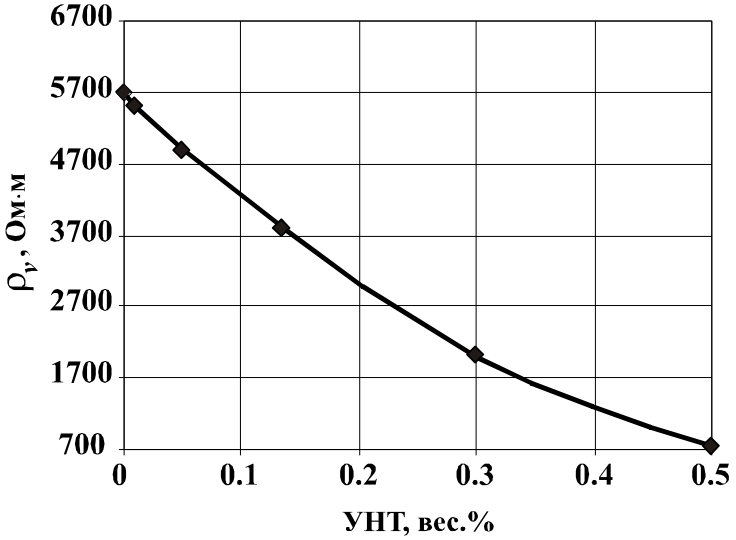


Рисунок 3.10 – Зависимость удельного объемного сопротивления композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 10 вес.% ТУ от содержания УНТ

Из рисунков видно, что значения ρ_v для этих композиций могут быть уменьшены с 5700 Ом·м до 750 Ом·м при содержании ТУ 10 вес.% и с 530 Ом·м до 60 Ом·м – при содержании ТУ 15 вес.% за счет добавления в двойные композиции ЛПЭНП/ТУ от 0,01 до 0,5 вес.% УНТ.

При сравнении рисунков 3.9 и 3.11 видно, что удельные сопротивления композиций ЛПЭНП/ТУ при содержании ТУ 20 вес.% и ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании 15 вес.% ТУ и 0,3 вес.% УНТ практически одинаковы и составляют 65 Ом·м. То есть, замена двойной композиции ЛПЭНП/ТУ при 20 вес.% ТУ тройной композицией ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ и 0,3 вес.% УНТ позволяет уменьшить содержание ТУ на 5 вес.%. Кроме того, значения ПТР для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании 15 вес.% ТУ изменяются от 4,5 до 2,0 г/10 мин

при изменении содержания УНТ от 0,01 до 0,5 вес.%.

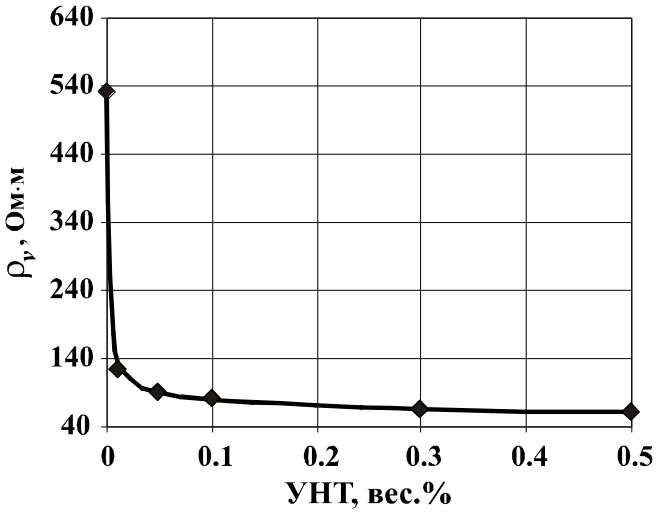


Рисунок 3.11 – Зависимость удельного объемного сопротивления композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 15 вес.% ТУ от содержания УНТ

Для сравнения, нормируемое значение ПТР электропроводящей композиции для изготовления экранов кабелей марок Томполен П2ЭС-12 с наполнителем из ТУ, изготовленной по ТУ 2243-010-36295287-2003 «Композиции полиэтилена высокого давления, электропроводящие», составляет 0,1-1,0 г/10 мин при величине удельного объемного сопротивления не более 10^4 Ом·м, а для композиции Томполен П2ЭС-22 с удельным объемным сопротивлением не более 10^3 Ом·м значение ПТР вообще не нормируется, за счет высокого содержания ТУ (более 35 вес.%). Таким образом, разработанные ЭПК ЛПЭНП/ТУ/УНТ, при содержании ТУ всего 15 вес.% и УНТ – от 0,1 до 0,5 вес.% при ρ_v = 60-65 Ом·м имеют значения ПТР от 4,5 г/10 мин до 2,0 г/10 мин и обладают улучшенными технологическими свойствами, что значительно облегчает их переработку методом экструзии по сравнению с упомянутыми выше аналогами П2ЭС-12 и П2ЭС-22.

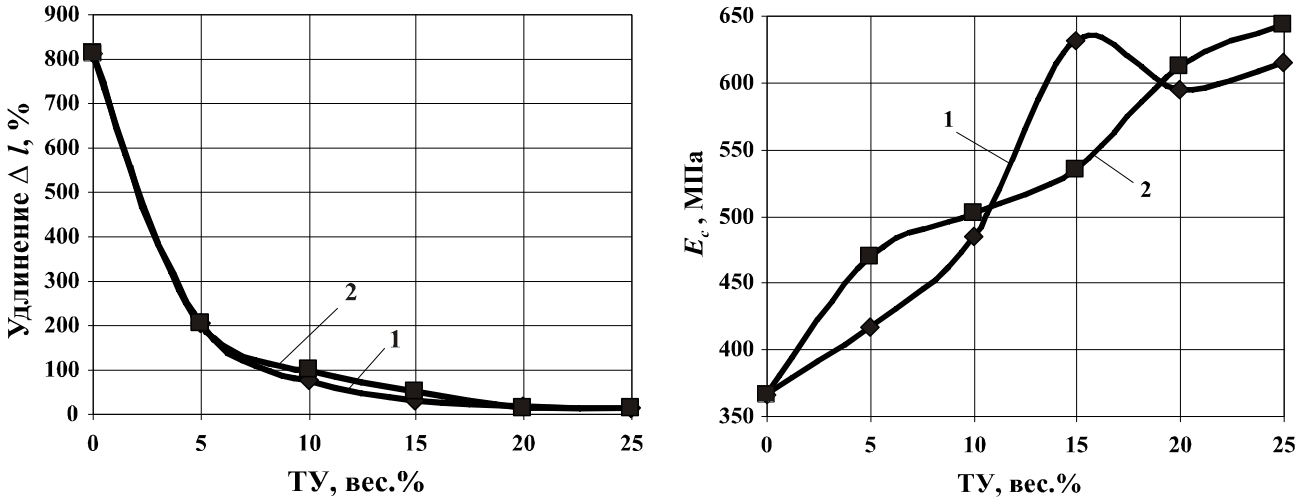
3.1.4. Физико-механические свойства ЭПК

Еще одной важнейшей проблемой при разработке ЭПК является ухудшение

физико-механических свойств высоконаполненных композиций. В данном разделе приведены результаты изучения физико-механических свойств двойных и тройных ЭПК.

Все основные физико-механические свойства ЭПК при испытаниях на растяжение, такие как удлинение Δl, модуль Юнга E_c, и предел текучести σ_y, были получены из традиционных кривых удлинение-деформация.

На рисунках 3.12 и 3.13 показаны результаты исследования удлинения при разрыве и модуля Юнга в зависимости от содержания наполнителей для двойных и тройных композиций на основе ЛПЭНП. Удлинение при разрыве уменьшается с ростом содержания наполнителя для всех исследованных композиций. Это указывает на то, что композиции становятся более хрупкими вследствие ограничения подвижности полимерных цепей друг относительно друга. Из рисунка 3.12 видно, что наблюдается нелинейное изменение Δl при увеличении содержания наполнителя.



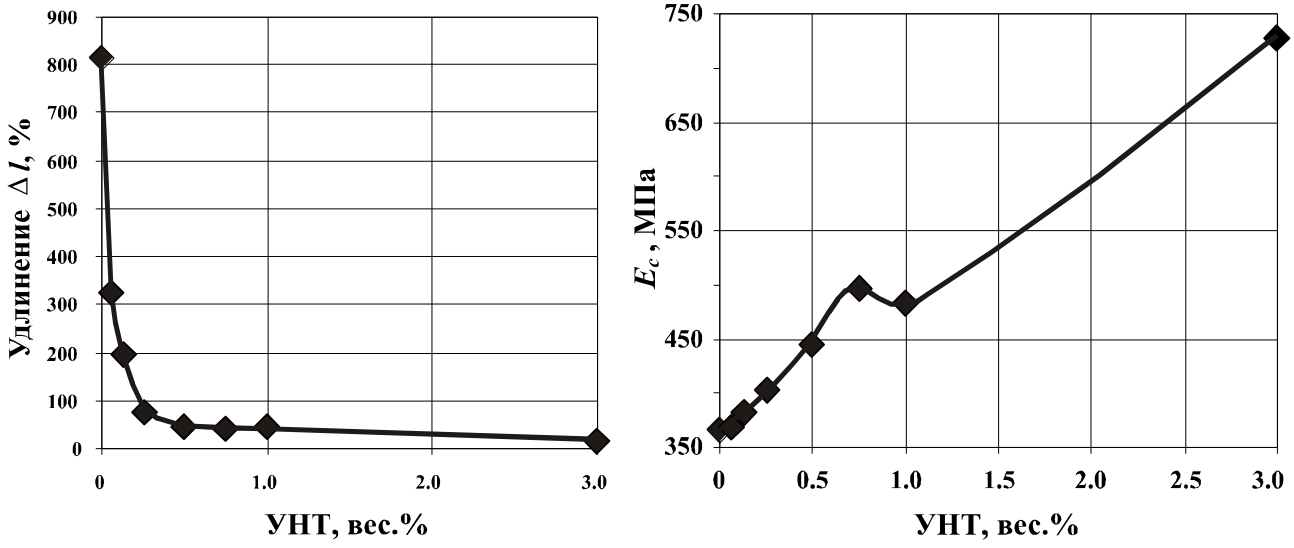
а) б)

Рисунок 3.12 – Изменение удлинения при разрыве (а) и модуля Юнга (b) от содержания ТУ: 1 – для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 0,1 вес.% УНТ; 2 – для композиций ЛПЭНП/ТУ

Необходимо отметить, что значение Δl для композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 0,1 вес.% УНТ примерно равно таковому для ЛПЭНП/ТУ при 5,0 вес.% ТУ

(Δ*l* = 193 % and 205 %, соответственно), тогда как Δ*l* для композиции ЛПЭНП/УНТ при 3,0 вес.% УНТ равно таковому для композиции ЛПЭНП/ТУ с 20 вес.% ТУ (Δ*l* = 12,7 % and 12,5 %, соответственно). То есть, небольшое количество УНТ существенно снижает удлинение при разрыве композиций, а значения Δ*l* соизмеримы с таковыми для композиций ЛПЭНП/ТУ при больших содержаниях ТУ.

С другой стороны, модуль Юнга значительно возрастает с 366 МПа для матрицы ЛПЭНП до 643 МПа, 630 МПа и 727 МПа для ЛПЭНП/ТУ, ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 0,1 вес.% УНТ, и ЛПЭНП/УНТ композиций соответственно.



а) б)

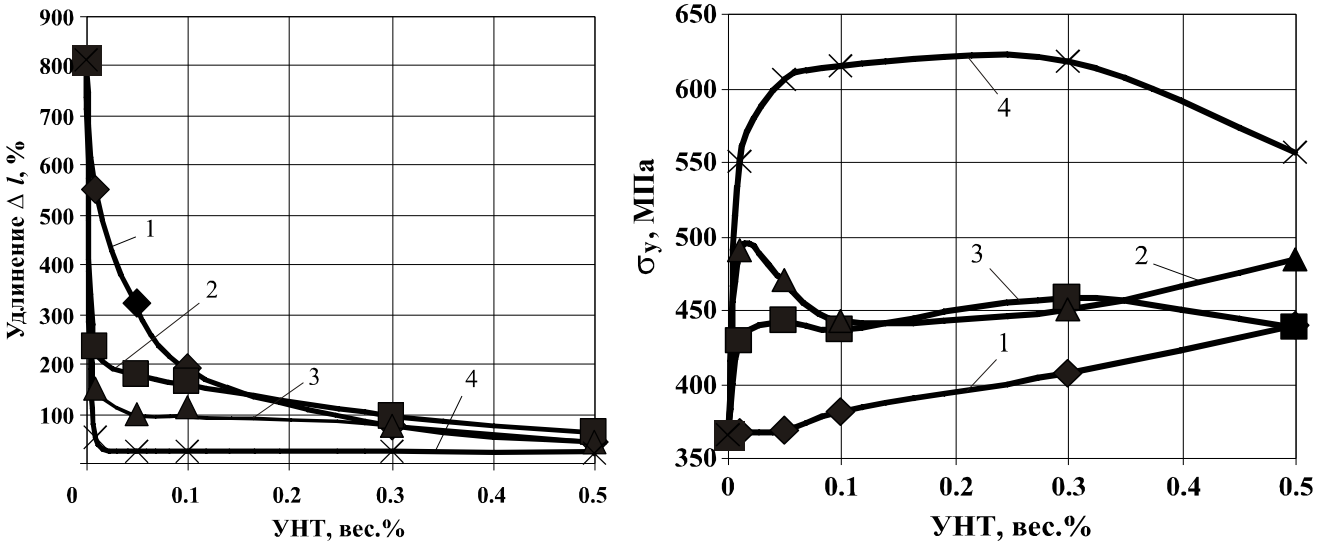
Рисунке 3.13 – Зависимости Δ*l* (а) и E_c (б) от содержания УНТ для композиций ЛПЭНП/УНТ

Для композиций ЛПЭНП/УНТ максимум модуля Юнга наблюдается при 0,75 вес.% УНТ. Для композиций ЛПЭНП/ТУ размытый максимум модуля Юнга наблюдается при 5-10 вес.% ТУ, в то время как для тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 0,1 вес.% УНТ резкий максимум E_c наблюдается при 15 вес.% ТУ. Это может быть обусловлено сложным взаимодействием между ТУ, УНТ и полимерной матрицей.

Аналогичное поведение модуля Юнга было отмечено в [106] для

композиций эпоксидная смола/МУНТ и в [107] для композиций ЛПЭНП/МУНТ. В [107] нелинейное изменение E_c объясняется двумя синергетическими эффектами: присутствием МУНТ и повышением степени кристалличности.

Зависимости Δl и σ_y для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ и содержанием УНТ в них показаны на рисунке 3.14.



а) б)

Рисунок 3.14 – Зависимости Δl (а) и σ_y (б) от содержания УНТ для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с различным содержанием ТУ:
1 – 0 вес.%; 2 – 5 вес.%; 3 – 10 вес.%; 4 – 15 вес.%

Хорошо видно, что относительное удлинение при разрыве резко уменьшается при увеличении содержания УНТ для всех композиций, с той лишь разницей, что Δl практически не зависит от содержания УНТ для композиций с 10 и 15 вес.% УНТ, то есть Δl для этих композиций зависит только от содержания ТУ. Из рисунка 3.14, б видно, что σ_y для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ очень сильно зависит от содержания УНТ. Изменения σ_y для этих композиций при небольшом содержании УНТ, по-видимому, связаны с эффектом упрочнения за счет присутствия УНТ. При высоком содержании УНТ эффект упрочнения композиций связан только с наличием ТУ. Аналогичное изменение σ_y было зафиксировано также в [107] для композиций ЛПЭНП/МУНТ.

Предложенный комплексный подход при разработке новых КПМ заключается в следующем. Для разработки КПМ с заданными свойствами (например, с высокой электропроводностью) необходимо провести комплексные исследования электрофизических, теплофизических, механических, реологических и морфологических свойств КПМ. Основное внимание при проведении данных исследований должно быть уделено получению концентрационных зависимостей перечисленных параметров как для основного наполнителя (в данном случае – технического углерода), так и дополнительного наполнителя (УНТ), с целью определения оптимальных диапазонов содержания наполнителей в полимерной матрице и состава композиций, исходя из заданного значения удельного объемного сопротивления и величины ПТР. Еще одним критерием при определении оптимального содержания обоих наполнителей и состава ЭПК является экономическая целесообразность добавления в двойную композицию полимер/ТУ избыточного количества дорогостоящих УНТ. Например, при добавлении в композицию ЛПЭНП/ТУ более 3-5 вес.% УНТ значение ρ_v не превышает 1,0-10,0 Ом·м, однако стоимость добавленных УНТ становится выше стоимости сэкономленного количества ТУ. К тому же, значение ПТР таких композиций становится менее 1 г/10 мин.

Предложенный подход позволяет существенно улучшить технологичность ЭПК при их переработке литьем под давлением или экструзией. Добавление небольшого количества УНТ в традиционные двойные композиции ЛПЭНП/ТУ позволяет значительно уменьшить содержание ТУ, необходимое для получения требуемого значения проводимости. Это обусловлено тем, что УНТ в этом случае играют роль своеобразных электропроводящих мостиков, соединяющих частицы ТУ в разветвленную объемную проводящую сеть. Более того, реологические свойства и технологичность предложенных тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ существенно повышаются по сравнению с традиционно применяемыми двойными композициями ЛПЭНП/ТУ за счет уменьшения на 5-10 вес.% содержания ТУ. Данный подход может быть применен не только при

разработке электропроводящих, но также и теплопроводящих КПМ. Кроме того, предложенный комплексный подход может быть одним из реальных путей применения УНТ в крупномасштабном производстве ЭПК для электротехнической промышленности.

3.2. Разработка и исследование теплопроводящих КПМ

В данном разделе приведены результаты исследования в области разработки новых полимерных теплопроводящих композиций (ТПК) и изучения их основных свойств. Как уже отмечалось в разделе 1, коэффициент теплопроводности большинства полимерных материалов составляет (0,1–0,4) Вт/(м·К). Теплопроводность полимеров может быть повышена путем модификации их микро-, субмикро- и наноразмерными наполнителями с высокой теплопроводностью. Для этой цели традиционно применяются графит, технический углерод, углеродные волокна и металлы.

На первый взгляд применение УНТ для повышения теплопроводности полимерных ТПК кажется весьма перспективным. Действительно, теоретическое значение коэффициента теплопроводности для изолированных одиночных УНТ составляет от 3000 до 6000 Вт/(м·К). Однако экспериментальные измерения для полимерных ТПК показали лишь незначительный рост коэффициента теплопроводности по сравнению с полимерной матрицей [54].

Результаты наших предварительных исследований показали, что добавление даже 1,0-3,0 вес.% УНТ в ЛПЭНП или ПЛА приводит к увеличению коэффициента теплопроводности всего в 1,5-2,0 раза по сравнению с матрицей.

Применение графита в качестве теплопроводящего наполнителя обусловлено тем, что он обладает очень высокой теплопроводностью и широко применяется в промышленности для производства теплопроводящих изделий и композиций. Его основными преимуществами по сравнению с другими теплопроводящими материалами являются низкая стоимость и относительно небольшой удельный вес. Кроме того, графит является инертным материалом,

поэтому он совместим практически со всеми полимерными материалами.

Металлические наполнители обладают очень высокой теплопроводностью, например, для алюминия, меди и серебра коэффициент теплопроводности составляет 200-300, 370-480 и 400-450 Вт/(м·К) соответственно. Другим типом наполнителей являются оксиды и нитриды металлов, такие как ZnO, AlN, BN, Al_2O_3 для которых коэффициент теплопроводности составляет 55, 180-220, 30-600 и 20-30 Вт/(м·К) соответственно [46, 108-110]. Однако наполнители из металлических порошков, оксидов и нитридов металлов и керамик обладают двумя основными недостатками. Первый из них – высокий удельный вес, второй – высокая стоимость. Эти недостатки все чаше ограничивают их применение при разработке крупнотоннажного производства легких и дешевых ТПК.

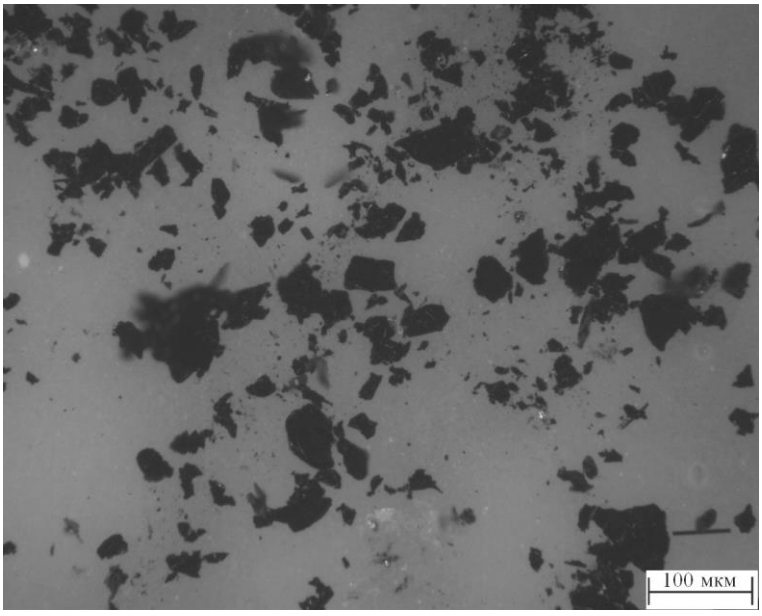
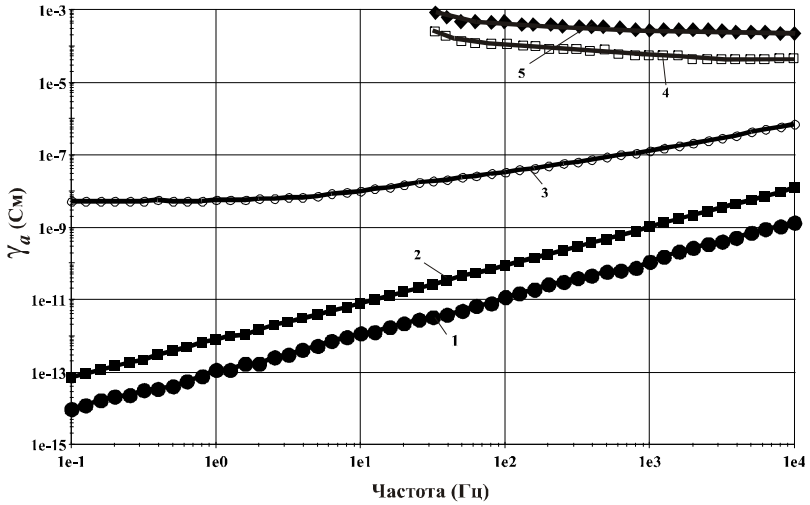


Рисунок 3.15 – СЭМ микрофотография частиц натурального графита

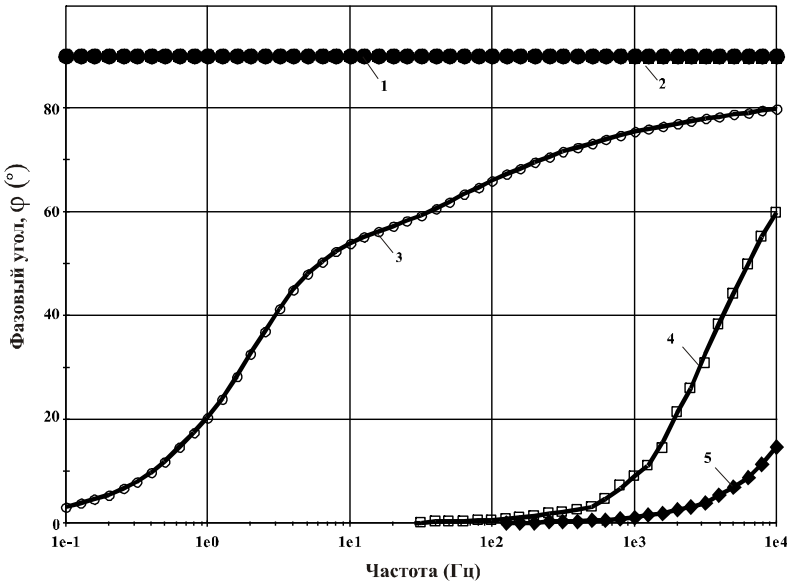
Поэтому в данном разделе работы в качестве наполнителя с высокой теплопроводностью применялся порошок натурального графита (Г) марки ГЭ-3 (ГОСТ 17022-81) со средним размером частиц 65 мкм (рисунок 3.15). Содержание наполнителя (*C*, об.%) в ТПК варьировалось от 5 до 30 об.%. ЛПЭНП марки 3305 (Hanwha, Корея) применялся в качестве полимерной матрицы для изготовления ТПК.

3.2.1. Теплопроводящие композиции и исследование их основных свойств

На рисунке 3.16 показаны частотные зависимости действительной составляющей проводимости на переменном токе γ_a и фазового угла между напряжением и током φ для всех исследованных ТПК.



а)



б)

Рисунок 3.16 – Частотные зависимости γ_a (а) и φ (б) для композиций ЛПЭНП/Г при различном содержании графита: 1 – 5 об.%; 2 – 10 об.%; 3 – 15 об.%; 4 – 20 об.%; 5 – 30 об.%

Видно, что для всех ТПК в диапазоне частот от 0,1 до 10^4 Гц значение γ_a увеличивается на 5–10 порядков величины при увеличении содержания графита от 5 до 30 об.%. Измерение γ_a для композиций с содержанием графита более 20 об.% в диапазоне частот от 0,1 до 30 Гц становится невозможным за счет резкого увеличения значения проводимости. Это хорошо видно на рисунке 3.16, а. Для ТПК с содержанием наполнителя менее 10 об.% значение угла φ стремится к 90° (угол $\delta = 90° - \varphi << 1°$) и практически не зависит от частоты. То есть, эти ТПК являются диэлектрическими материалами во всем исследованном диапазоне частот. ТПК при $C > 15$ об.% в области частот более 1 Гц становятся практически полупроводящими материалами. При $C > 20$ об.% ТПК обладают электропроводящими свойствами во всем исследованном диапазоне частот (рисунок 3.16, б).

Для оценки влияния содержания наполнителя на теплофизические свойства ТПК, были измерены коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерной матрицы ЛПЭНП и ТПК. Результаты измерений для ЛПЭНП представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Теплофизические свойства полимерной матрицы

Материал	λ, Вт/м·К	$\alpha \cdot 10^7$, м^2/с
ЛПЭНП	0,36	1,85

На рисунке 3.17 показаны полулогарифмические зависимости коэффициентов λ и α от содержания наполнителя для всех исследованных ТПК при комнатной температуре. Хорошо видно, что для композиции ЛПЭНП/Г с 30 об.% графита значения λ и α увеличиваются более чем в 17 и 5 раз соответственно по сравнению с полимерной матрицей. Видно также, что зависимости $\lambda = f(C)$ и $\alpha = f(C)$ являются нелинейными и при $C \geq 10$ об.% наблюдается резкое увеличение значений λ и α. Это связано, по нашему мнению, с перколяционным эффектом [10, 11, 111] и формированием прямых контактов

между частицами наполнителя, что ведет к образованию трехмерной сетки из частиц графита [82, 92].

Перколяционный эффект можно определить как фазовый переход, когда происходит резкое увеличение тока через материал при определенном содержании наполнителя. При этом переходе наблюдается резкий рост электрической или тепловой проводимости. Содержание наполнителя, при котором этот переход происходит, обычно называют перколяционным порогом. Трехмерная сетка из частиц наполнителя может формироваться в частично кристаллических материалах, таких как ЛПЭНП, в одной из фаз, или на границе аморфной и кристаллической фаз [94, 95].

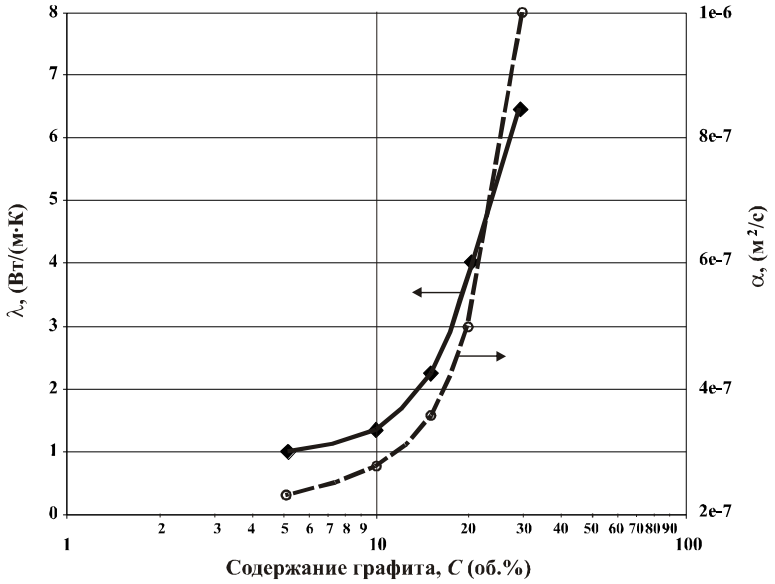


Рисунок 3.17 – Зависимости коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α от содержания графита для композиций ЛПЭНП/Г

На рисунке 3.18 приведена СЭМ микрофотография поверхности скола образца композиции ЛПЭНП/Г с 30 об.% графита. Видно, что частицы графита достаточно однородно распределены в полимерной матрице. Было установлено, что при увеличении содержания графита в композициях все большее число частиц непосредственно контактируют друг с другом, формируя непрерывную объемную сетку, при этом не обнаружено существенной анизотропии электрических и теплофизических свойств в отличие от аналогичных композиций,

наполненных углеродными волокнами или щипаным графитом [112-114]. Это обусловлено стохастической формой частиц натурального графита и отсутствием так называемого эффекта форм-фактора (большого соотношения размеров, например, длины волокон к их диаметру, или длины пластин к их толщине) [47, 114].

Коэффициент теплопроводности композиций ЛПЭНП/Г может быть еще больше увеличен при добавлении небольшого количества ТУ со средним размером частиц ~ 22 нм. Было установлено, что добавление 3 об.% ТУ в композицию ЛПЭНП/Г с C = 30 об.% приводит к увеличению значения λ на 20 % по сравнению с двойной композицией ЛПЭНП/Г при прочих равных условиях.

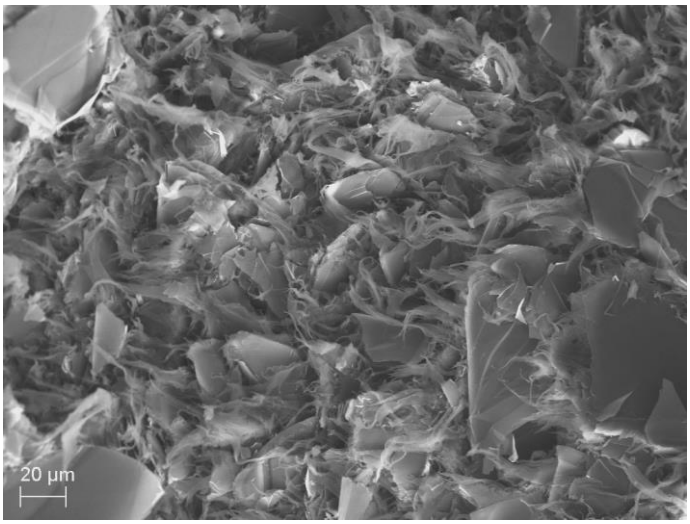


Рисунок 3.18 – СЭМ микрофотография поверхности скола образца ЛПЭНП/Г с 30 об.% графита

Это может быть связано с формированием более плотной объемной проводящей сетки за счет разницы в размерах частиц графита и ТУ [2, 6, 91].

Для оценки возможности рассеивания тепла разработанными ТПК были проведены исследования теплопередачи тепла на поверхности образцов с помощью ИК-камеры (см. раздел 2). Типичные термограммы для образцов, изготовленных из ТПК с 30 об.% графита показаны на рисунке 3.19. Видно, что максимальная температура на поверхности образцов не превышает 40°C через 900

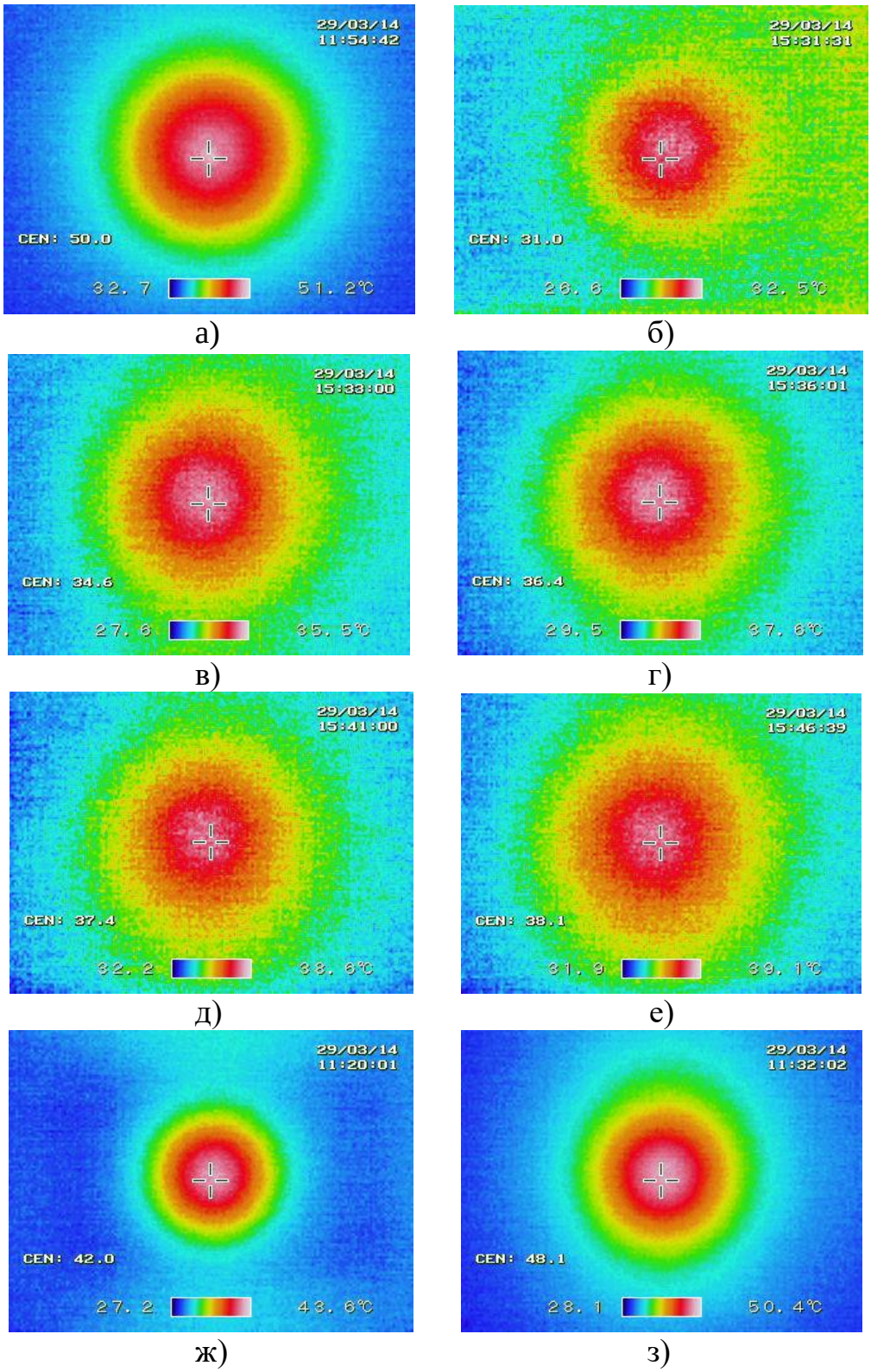


Рисунок 3.19 – Термограммы источника тепла (а), поверхности образца ТПК (б-е) и образца ЛПЭНП (ж, з) при различных временах: б – 30 с; в – 120 с; г – 300 с; д – 600 с; е – 900 с; ж – 180 с; з – 900 с

с после включения источника тепла за счет высокого значения λ, теплопередачи

от центра на периферию образца и конвективного рассеивания тепла с поверхности образца. Температура на краю образца ТПК изменяется от 26,6°С (30 с, рисунок 3.19, б) примерно до 32°С (900 с, рисунок 3.19, е). В отличие от образца ТПК, максимальная температура в центре образца из ЛПЭНП практически равна температуре источника тепла после 900 с (рисунок 3.19, з). Температура на краю образца ЛПЭНП увеличивается от комнатной до 28,1°С через 900 с (рисунок 3.19, з).

Для сравнения, на рисунке 3.20 показаны временные зависимости температуры на поверхности для образцов ТПК и ЛПЭНП. Видно, что разница между максимальными температурами на поверхности через 900 с после включения источника тепла для образца ТПК и ЛПЭНП составляет более 11°С.

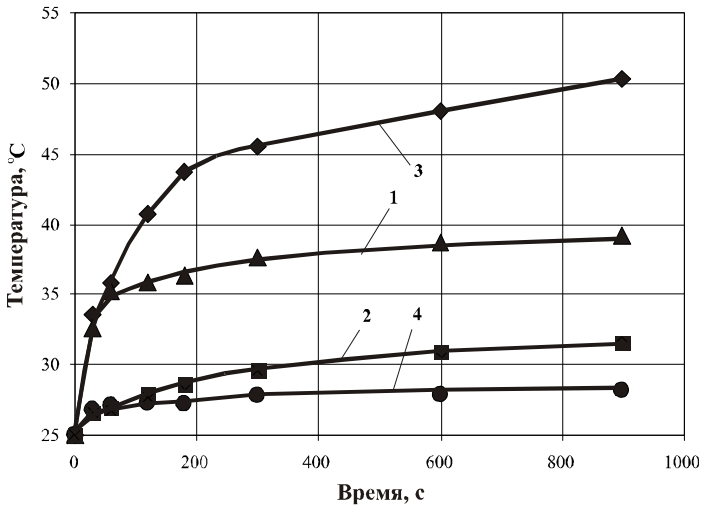


Рисунок 3.20 – Временные зависимости температуры на поверхности для образцов: 1 и 2 для ТПК с 30 об.% графита; 3 и 4 для ЛПЭНП; 1 и 3 – максимальная температура; 2 и 4 – температура на краю образца

Более того, как максимальная температура, так и температура на краю образца, изготовленного из ТПК с 30 об.% графита, со временем стремятся к насыщению, а квазистационарный тепловой режим устанавливается примерно через 900 с после включения источника тепла. При этом разница между максимальной температурой в центре и температурой на краю образцов из ЛПЭНП и ТПК составляет 22,3°С и 7,2°С, соответственно. Это обусловлено

низкой скоростью передачи тепла за счет низкого значения λ для образца из ЛПЭНП по сравнению с образцом из ТПК.

Изменения температуры на поверхности образцов обусловлены только теплопроводностью материалов, теплопереносом и конвективным рассеянием тепла, так как других фазовых переходов в данном диапазоне температур не наблюдается как для полимерной матрицы ЛПЭНП, так и для ТПК. Это наглядно подтверждается результатами ДСК/ТГА-анализа. Типичная ДСК кривая для ЛПЭНП представлена на рисунке 3.21.

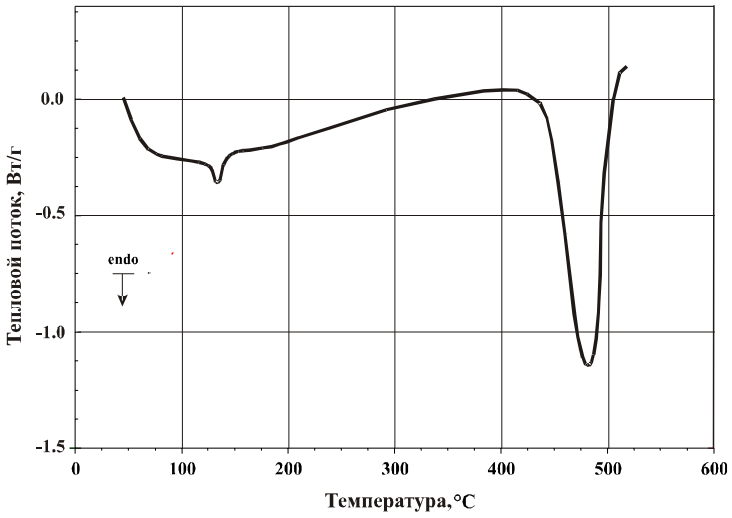


Рисунок 3.21 – Типичная ДСК-термограмма для ЛПЭНП

На ДСК-кривой отчетливо наблюдаются два эндотермических максимума во всем исследованном диапазоне температур. Первый из них, при температуре 125-130°C, связан с процессом плавления полимерной матрицы ЛПЭНП, второй при 485-490°C – с процессом разложения композиции.

3.2.2. Практическое применение разработанных ТПК

Разработанные ТПК на основе ЛПЭНП могут быть применены для изготовления недорогих теплоотводящих изделий для электротехнических и электронных приборов и устройств благодаря высоким значениям теплопроводности и температуропроводности.

Для оценки эффективности применения разработанных ТПК для изготовления деталей и изделий для рассеяния тепла в электротехнических приборах и устройствах была поставлена задача разработки, изготовления и проведения сравнительных испытаний таких изделий. В частности, были изготовлены охлаждающие элементы (радиаторы охлаждения) для светодиодных ламп (СДЛ), показанные на рисунке 3.22.

После изготовления ТПК с содержанием графита 20 и 30 об.% и расчета формы прототипа радиатора охлаждения с помощью полностью электрического термопластавтомата фирмы Battenfeld EcoPower 55 (Австрия) были изготовлены три партии радиаторов охлаждения для СДЛ мощностью 8 Вт. Третья партия радиаторов была изготовлена из ТПК на основе наполненного полиамида (ПА), ранее применявшегося для этой цели.



а) б)

Рисунок 3.22 – Радиаторы охлаждения (а) и светодиодные лампы (б)

Основные свойства ТПК, примененных для изготовления радиаторов охлаждения, приведены в таблице 3.3. Для сравнения в таблице 3.3 показаны также свойства алюминиевого сплава, из которого ранее изготавливались радиаторы охлаждения. Видно, что коэффициенты теплопроводности алюминиевого сплава и применяемых ТПК отличаются более чем в 40 раз. Однако удельный вес ТПК примерно в 2 раза ниже, по сравнению с алюминиевым сплавом.

Таблица 3.3 – Основные свойства ТПК, применяемых для изготовления радиаторов СДЛ

Материал	λ, Вт/(м·К)	α, $м^2/с$	Удельный вес, $кг/м^3$	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
Алюминиевый сплав	200	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	2700	900
Наполненный ПА, № 1	5,7	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	1350	1760
Наполненный ЛПЭНП, № 2	5,0	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	1190	8400
Наполненный ЛПЭНП, № 3	7,9	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	1290	5567

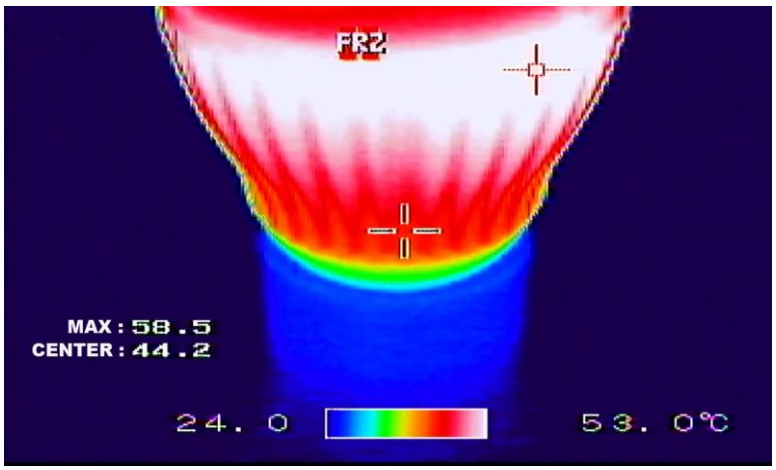
После изготовления радиаторов были изготовлены три партии СДЛ по 20 штук в каждой. Все три партии СДЛ были изготовлены на ООО «Свет 21 века. Томский завод светотехники», г. Томск.

Исследование распределения температуры на поверхности СДЛ с радиаторами охлаждения, изготовленными из перечисленных выше ТПК, проводилось с помощью портативного тепловизора Thermo Shot NEC F30W с основными параметрами: спектральный диапазон – 8-13 мкм, мгновенное поле зрения – 3,1 мрад, фокусное расстояние от 0,1 м до бесконечности, минимально различаемая разность температур – 0,1°С, и температурное разрешение ± 2,0°С при температуре 30°С.

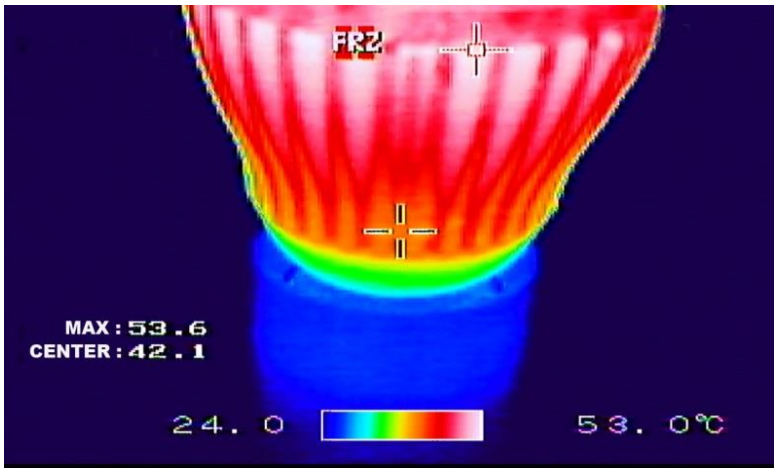
По одной лампе из каждой группы были помещены в специальную установку на некотором расстоянии друг от друга. Для исключения взаимного теплового влияния ламп друг на друга они были разделены теплоизоляционными перегородками. Контроль распределения температуры на поверхности СДЛ проводился после одновременного включения всех трех ламп.

Экспериментальные результаты измерения теплового поля на поверхности СДЛ приведены на рисунке 3.23. Необходимо отметить, что температура цоколя СДЛ с радиатором, изготовленным из ТПК № 3, на 7-10°С выше по сравнению с таковой для ламп с радиаторами, изготовленными из ТПМ № 1 и 2, за счет более

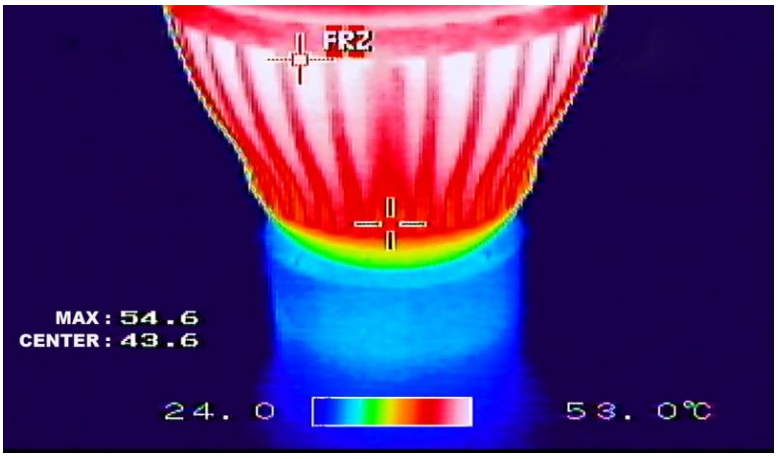
высокого коэффициента теплопроводности ТПМ № 3 и лучшего теплопереноса от более нагретой части радиатора к его периферии.



а)



б)



в)

Рисунок 3.23 – ИК-термограммы поверхности СДЛ с радиаторами, изготовленными из различных ТПК: а) ТПК № 1; б) ТПК № 2; в) ТПК № 3

Исследование распределения температуры на поверхности СДЛ с радиаторами охлаждения, изготовленными из перечисленных выше ТПК, проводилось с помощью портативного тепловизора Thermo Shot NEC F30W с основными параметрами: спектральный диапазон – 8-13 мкм, мгновенное поле зрения – 3,1 мрад, фокусное расстояние от 0,1 м до бесконечности, минимально различаемая разность температур – 0,1°С, и температурное разрешение ± 2,0°С при температуре 30°С.

По одной лампе из каждой группы были помещены в специальную установку на некотором расстоянии друг от друга. Для исключения взаимного теплового влияния ламп друг на друга они были разделены теплоизоляционными перегородками. Контроль распределения температуры на поверхности СДЛ проводился после одновременного включения всех трех ламп.

Экспериментальные результаты измерения теплового поля на поверхности СДЛ приведены на рисунке 3.23. Необходимо отметить, что температура цоколя СДЛ с радиатором, изготовленным из ТПК № 3, на 7-10°С выше по сравнению с таковой для ламп с радиаторами, изготовленными из ТПМ № 1 и 2, за счет более высокого коэффициента теплопроводности ТПМ № 3 и лучшего теплопереноса от более нагретой части радиатора к его периферии.

Основным критерием при оценке эффективности теплопереноса радиаторов охлаждения являлась разность между максимальной T_{max} (на верхнем торце радиатора охлаждения, в месте крепления печатной платы с девятью светодиодами) и минимальной T_c (на нижнем торце радиатора) температурами:

$$\Delta T = T_{max} - T_c \qquad (3.1)$$

Максимальное значение ΔТ наблюдается для радиатора из ТПК № 1 (ΔТ = 14,3°С), а минимальное – для лампы с радиатором из ТПК № 3 (ΔТ = 11,0°С). Минимальная разность температур на поверхности радиатора охлаждения ΔT обусловлена как максимальным значением λ, так и повышенным теплопереносом радиатора, изготовленного из ТПК № 3.

Результаты экспериментальных измерений распределения температур на поверхности СДЛ с полимерными радиаторами охлаждения показали, что наиболее пригодным материалом из исследованных для изготовления радиаторов является ТПК № 3, так как этот материал обеспечивает более равномерное распределение температуры и минимальную разность температур между наиболее нагретой и периферийной областями радиатора по сравнению с ТПК № 1 и 2.

4. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КПМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

За последние 80 лет традиционные полимеры на основе углеводородов стали самыми распространенными материалами, применяемыми практически во всех областях современной жизни. Это обусловлено, в первую очередь, их низкой стоимостью, надежностью, высокой стойкостью к различным внешним воздействиям, и огромным многообразием свойств. Однако прекрасная стойкость углеводородных полимеров к деградации стала настоящей проблемой для таких областей промышленности, как упаковочная промышленность, биомедицина, производство предметов ежедневного спроса и т.д. [115].

Традиционные синтетические полимеры деградируют со временем, однако низкая скорость этого процесса стала большой проблемой для окружающей среды. Загрязнение окружающей среды полимерными отходами настоятельно требует разработки «дружественных» по отношению к окружающей среде биоразлагаемых полимеров и композиций на их основе.

Среди биоразлагаемых полимеров полилактид (ПЛА) находит самое широкое применение в перечисленных выше областях. ПЛА - частично кристаллический биоразлагаемый полимер с высокими механическими свойствами, получаемый из восстанавливаемых источников, таких как кукуруза, тростник, растительное сырье и т.п. Время деградации ПЛА в естественных условиях окружающей среды составляет от 6 месяцев до двух лет, в отличие от 500-1000 лет для традиционных синтетических полимеров, таких как полиэтилен [116].

ПЛА широко применяется в биомедицине в качестве биоразлагаемых имплантов и каркасов (или так называемых, скэффолдов) для регенеративной медицины [117-119]. Несмотря на то, что ПЛА обладает уникальными свойствами, он является изоляционным биополимером. Часто это обстоятельство не позволяет применять его в таких областях, как электроника, электротехника,

упаковка, устройства с эффектом памяти и т.д., где требуется высокое значение проводимости или теплопроводности [62, 120-124]. Добавление в исходный ПЛА различных микро-, и нанонаполнителей позволяет значительно модифицировать его теплофизические, электрические и механические свойства.

Как упомянуто ранее, одной из важнейших областей применения биоразлагаемых полимеров и композиций на их основе с заданными свойствами является биомедицина [125]. Для описания новой области биомедицины Лангер с сотрудниками в 1993 году ввел понятие «тканевая инженерия» (“tissue engineering”): «… Тканевая инженерия является новой междисциплинарной областью, которая объединяет принципы инженерии и биологии для разработки функциональных объектов, которые сохраняют, поддерживают и улучшают функции тканей …» [119]. Главной целью биосовместимых и биоразлагаемых скэффолдов является начало процесса регенерации ткани и прикрепления живых клеток к ним для роста костной ткани. Биосовместимые скэффолды должны обладать высокой механической прочностью, сравнимой с прочностью регенерируемой костной ткани. С другой стороны, они должны быть высокопористыми и деградирующими материалами. Дальнейшее развитие тканевой инженерии тесно связано с аддитивными технологиями, в частности, с технологией 3Д-печати, которая позволяет изготавливать биосовместимые и биоразлагаемые скэффолды с заданными свойствами [69, 125-130]. При этом предстоит решить многочисленные проблемы, связанные с высокой стоимостью 3Д-принтеров, разработкой технологии изготовления прототипов и изделий и отсутствием пригодных для 3Д-печати биоматериалов с заданными свойствами.

Поэтому главной задачей для новых технологий является разработка композиций на основе ПЛА с требуемыми электрическими, тепловыми и реологическими свойствами, пригодными для их переработки экструзией или литьем под давлением. Следует отметить, что в настоящее время коммерческие продукты на основе ПЛА с заданными электрическими и тепловыми свойствами практически отсутствуют на рынке.

Эта часть исследований направлена на разработку электро- и теплопроводящих биоразлагаемых полимерных композиций и исследование их основных свойств.

4.1. Разработка и исследование электропроводящих биоразлагаемых полимерных композиций

Электрическое стимулирование поврежденной костной ткани, основанное на возникновении электрического потенциала в механически нагруженной кости, было предложено в конце 1950-х [131, 132]. Однако неметаллические проводящие материалы либо отсутствовали, либо они обладали очень низкой электрической проводимостью. Метод электрической стимуляции заключается в следующем. Постоянное напряжение прикладывается к поврежденной кости через металлические электроды. После начала заживления кости, металлические электроды удаляются путем проведения повторной хирургической операции. Эта процедура связана с дополнительным риском инфекции или повреждения новой костной ткани. Применение электрической стимуляции роста костной ткани позволяет значительно сократить время регенерации поврежденной костной ткани. А если учесть, что скэффолды (импланты, позволяющие зафиксировать поврежденную кость вместо применяющихся в настоящее время титановых спиц или пластин) изготовлены из биоразлагаемых со временем КПМ, отпадает необходимость проведения дополнительной операции по их удалению.

Новый этап в развитии метода электрической стимуляции костных тканей для тканевой инженерии наступил с появлением в 1991 году информации об уникальных свойствах углеродных нанотрубок [133], о которых впервые сообщили в своей статье Радушкевич и Лукьянович [134]. Практическое применение УНТ в качестве наполнителя в полимерных материалах позволяет исключить использование применения традиционных электропроводящих наполнителей таких, как ТУ или металлические порошки, и существенно уменьшить удельный вес новых КПМ за счет огромного значения проводимости

УНТ и их малого содержания в таких КПМ.

В этой части работы в качестве полимерной матрицы использовался коммерческий биоразлагаемый полилактид (ПЛА, Ingeo 4043D, NatureWorks LLC, USA). Перед компаундированием гранулы ПЛА были высушены в течение 4 часов при 65°C. В качестве электропроводящего наполнителя использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ, Tuball^{TM}, OCSiAl LLC, Новосибирск, Россия). УНТ использовались без дополнительной обработки. Содержание УНТ ($C_{УНТ}$) в полимерных композициях изменялось от 0 до 3 вес.%.

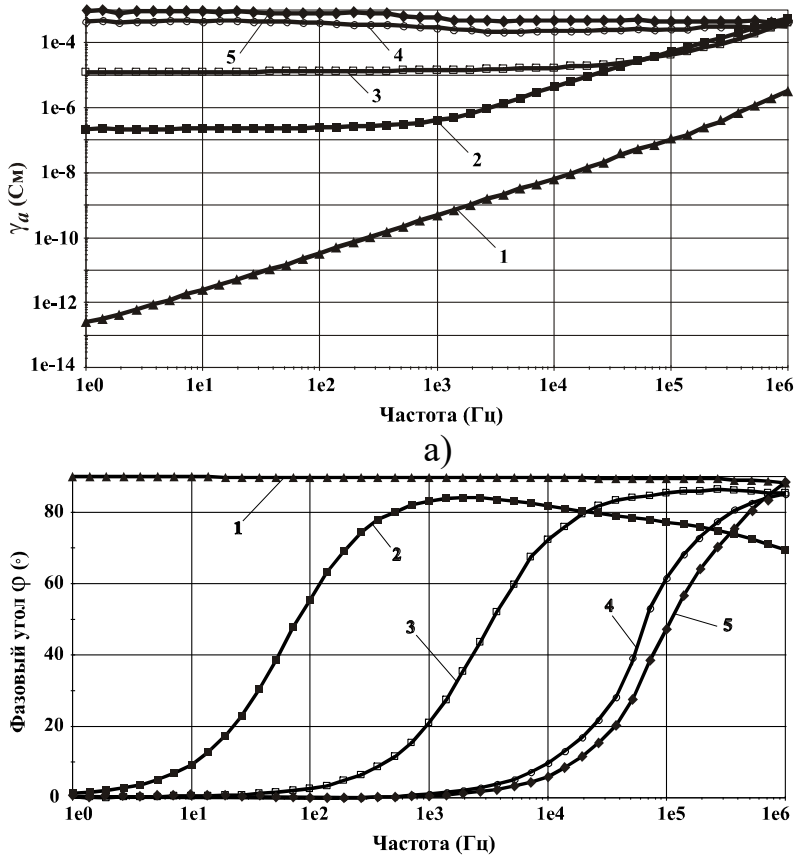


Рисунок 4.1 – Частотные зависимости γ_a (а) и φ (б) для ПЛА (1) и ПЛА/УНТ композиций (2-5) с различным содержанием УНТ: 2 – 0,1 вес.%; 3 – 1,0 вес%; 4 – 2,0 вес.%; 5 – 3,0 вес.%

Результаты диэлектрической спектроскопии в частотном ходе для ПЛА/УНТ композиций представлены на рисунке 4.1. Видно, что добавка 0,1 вес.% УНТ в полимерную матрицу приводит к повышению действительной составляющей проводимости γ_a в диапазоне низких частот примерно на шесть

порядков величины по сравнению с таковой для полимерной матрицы (рисунок 4.1, а). Дальнейшее увеличение содержания УНТ в ПЛА/УНТ композициях приводит к росту γ_a на девять порядков по сравнению с таковой для ПЛА матрицы.

Рисунок 4.1, б показывает частотные зависимости φ для ПЛА матрицы и ПЛА/УНТ композиций с различным содержанием УНТ. Очевидно, что значение φ для ПЛА матрицы близко к 90°, а, следовательно, угла δ к 0° (δ = 90° – φ ≈ 0°) во всем исследованном диапазоне частот. Значение φ для ПЛА/УНТ композиций изменяется от 86° до ~0° (угол δ от 4° до ~ 90°). То есть, все ПЛА/УНТ композиции являются электропроводящими материалами, особенно в области низких частот, где угол φ стремится к 0° (угол δ → 90°). Последнее утверждение хорошо коррелирует с результатами измерений удельного объемного сопротивления (ρ_v) для ПЛА/УНТ композиций (рисунок 4.2).

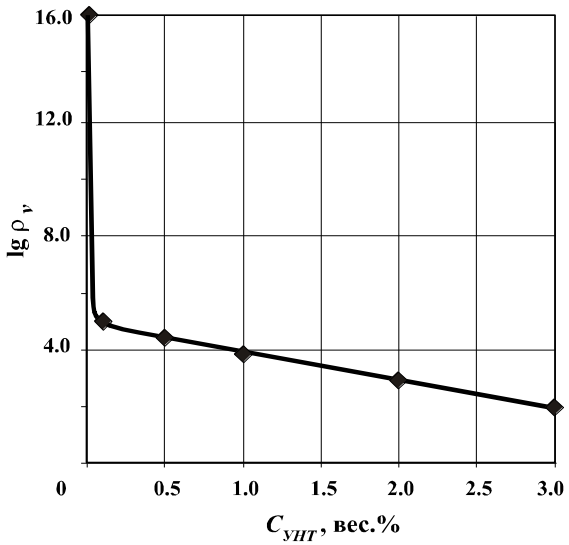
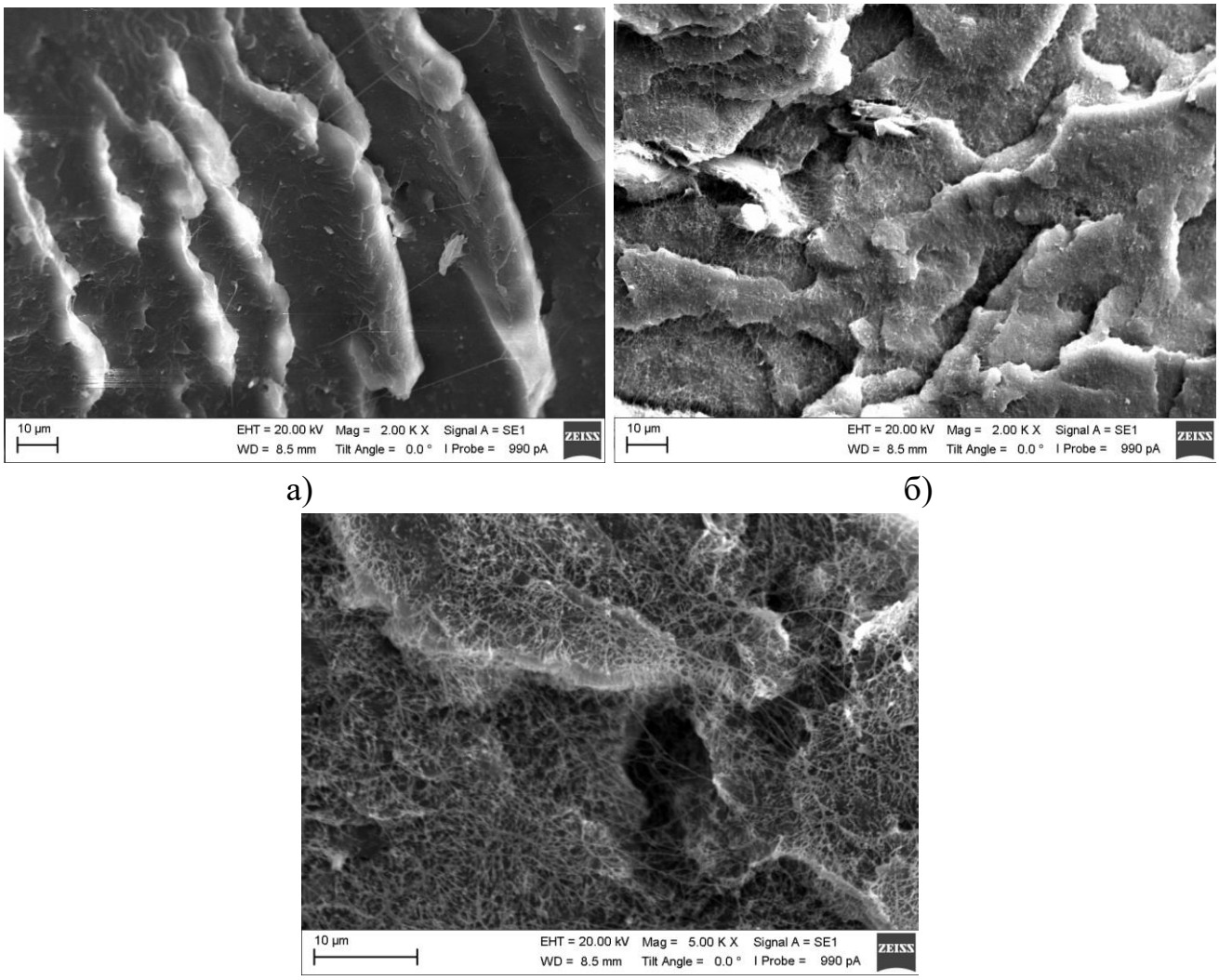


Рисунок 4.2 – Зависимость $\lg\rho_v = f(C_{УНТ})$ для композиции ПЛА/УНТ

Зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v от содержания УНТ для ПЛА/УНТ композиций имеет типично перколяционный характер. Обнаружено, что зависимость $\rho_v = f(C_{УНТ})$ в полулогарифмическом масштабе состоит из двух прямолинейных отрезков с различным углом наклона. Изменение угла наклона в этих зависимостях является прямым доказательством

существования различных механизмов проводимости до и после точки перегиба. Координата точки перегиба, соответствующая $C_{УНТ} \leq 0{,}1$ wt%, может рассматриваться также как так называемый порог перколяции.



а) б)

в)

Рисунок 4.3 – СЭМ микрофотографии для композиций ПЛА/УНТ:
а) 0,1 вес.% УНТ; б) 1,0 вес.% УНТ; в) 3,0 вес.% УНТ

Формирование объемной сетки УНТ в ПЛА матрице хорошо демонстрируется результатами СЭМ (рисунок 4.3). Видно, что УНТ достаточно однородно распределены в ПЛА матрице и никакого агломерирования при $C_{CNT} = 0{,}1$ вес.% не наблюдается. Отдельные УНТ контактируют друг с другом, что предпочтительно для формирования сети УНТ при $C_{CNT} \geq 0{,}1$ вес.%. Другими словами, контакт соседних УНТ может обеспечивать многочисленные пути для

электрического тока через объемную сетку УНТ, приводя к резкому увеличению электрической проводимости.

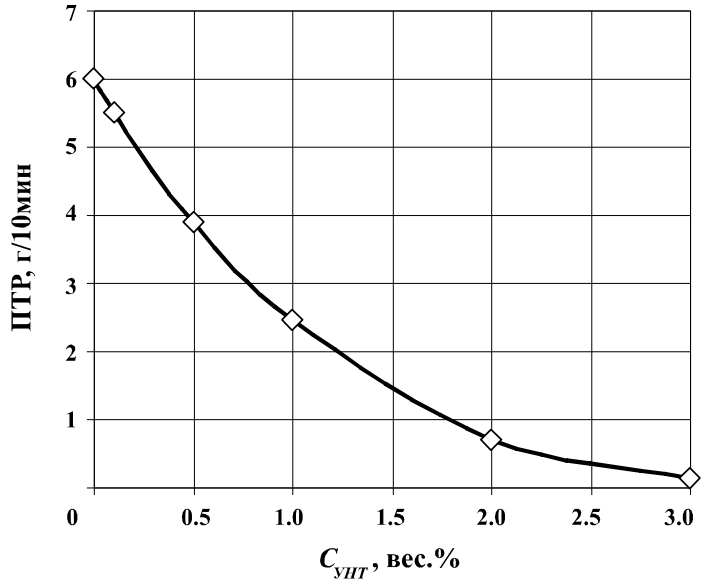


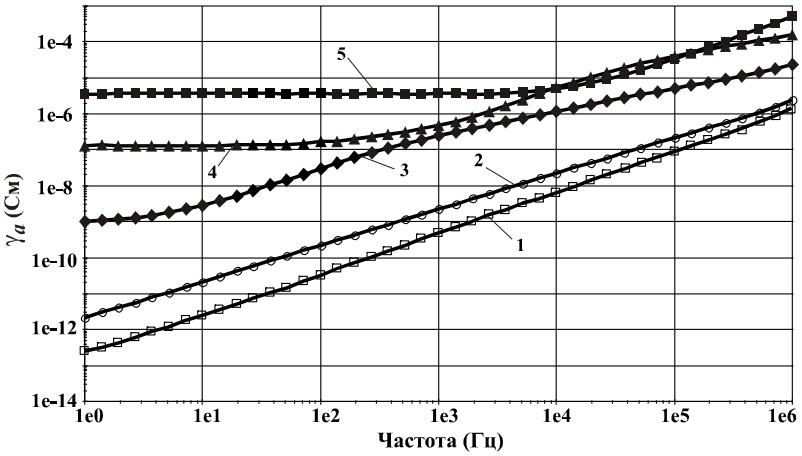
Рисунок 4.4 – ПТР для ПЛА/УНТ композиций в зависимости от содержания УНТ

На рисунке 4.4 показана зависимость ПТР как функция от содержания УНТ в композициях ПЛА/УНТ. Хорошо видно, что ПТР существенно уменьшается при увеличении содержания УНТ в композициях.

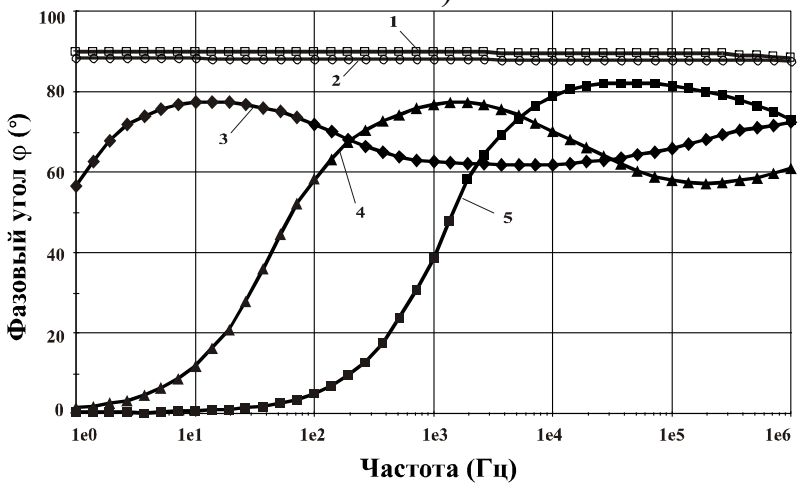
Так, для композиции ПЛА/УНТ при содержании УНТ 3,0 вес.% значение ПТР снижается примерно в пятьдесят раз по сравнению с исходным ПЛА, что указывает на то, что композиции становятся более жесткими из-за присутствия объемной распределенной сетки УНТ, которая препятствует движению полимерных цепей.

4.2. Разработка и исследование теплопроводящих биоразлагаемых полимерных композиций

Как и в предыдущем разделе в качестве полимерной матрицы для разработки теплопроводящих композиций (ТПК) применялся ПЛА, а в качестве наполнителей – порошок натурального графита (Г) со средним размером частиц 65 мкм (ГЭ-3, ГОСТ 17022-81) и УНТ. Содержание графита ($C_Г$) в ТПК изменялось от 0 до 30 вес.%.



а)



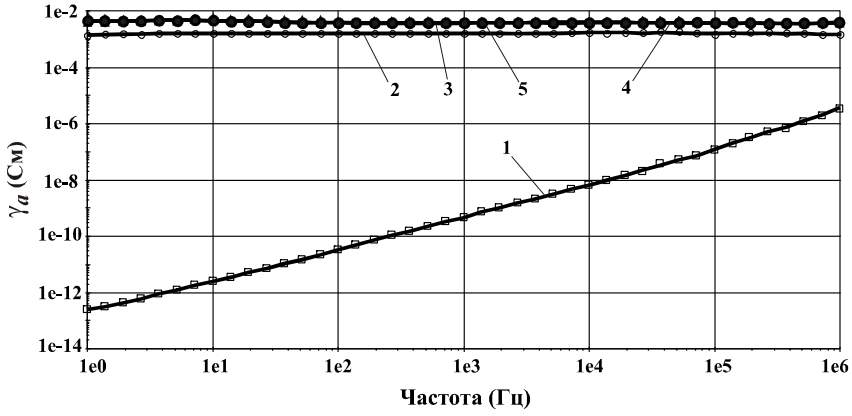
б)

Рисунок 4.5 – Частотные зависимости γ_a (а) и φ (б) для ПЛА (1) и ПЛА/Г композиций (2-5) при различном содержании графита: 2 – 5 вес.%; 3 – 10 вес.%; 4 – 20 вес.%; 5 – 30 вес.%

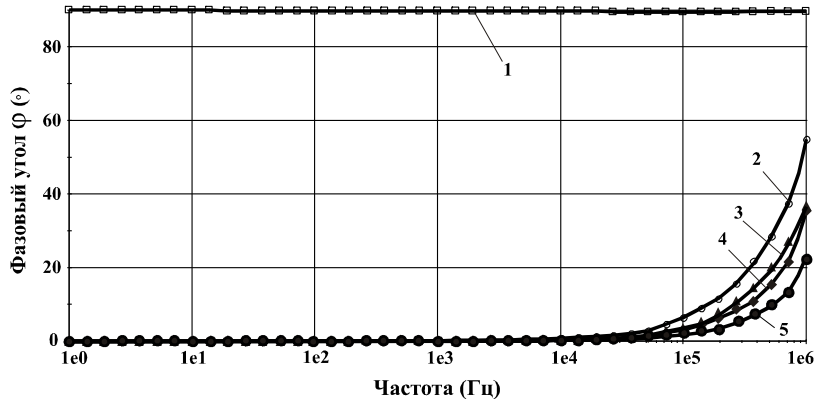
Как и для электропроводящих ПЛА/УНТ композиций были проведены исследования разработанных ТПК методом диэлектрической спектроскопии, основные результаты которых представлены на рисунке 4.5. Видно, что характер изменения частотных зависимостей γ_a для этих ТПК аналогичен таковому для ЭПК ПЛА/УНТ, с той лишь только разницей, что значения γ_a в области низких частот увеличиваются примерно на семь порядков величины по сравнению с исходным ПЛА. Очевидно, что все ТПК с содержанием графита более 5 вес.% являются также электропроводящими материалами.

Для сравнения на рисунке 4.6 показаны аналогичные зависимости для композиций ПЛА/Г/УНТ с добавлением 1,0 вес.% УНТ. Обнаружено, что добавка

1,0 вес.% УНТ в композиции ПЛА/Г приводит к увеличению значений γ_a на 3-9 порядков величины по сравнению с композициями ПЛА/Г. Все тройные ПЛА/Г/УНТ композиции становятся электропроводящими во всем исследованном диапазоне частот.



а)



б)

Рисунок 4.6 – Частотные зависимости γ_a (а) и φ (б) для ПЛА (1) и ПЛА/Г/УНТ композиций (2-5) с добавлением 1,0 вес.% УНТ при различном содержании графита: 2 – 5 вес.%; 3 – 10 вес.%; 4 – 20 вес.%; 5 – 30 вес.%

Экспериментальные результаты измерений коэффициента теплопроводности λ для разработанных ТПК приведены на рисунке 4.7. Установлено, что значения λ для ТПК увеличиваются более чем в 14 раз, от 0,193 Вт/(м·К) для исходного ПЛА до 2,73 Вт/(м·К) для композиции ПЛА/Г с 30 вес.% графита. Теплопроводность ТПК с добавлением 1,0 вес.% УНТ увеличивается примерно на 40% (до 3,8 Вт/(м·К)) по сравнению с двойными ПЛА/Г композициями.

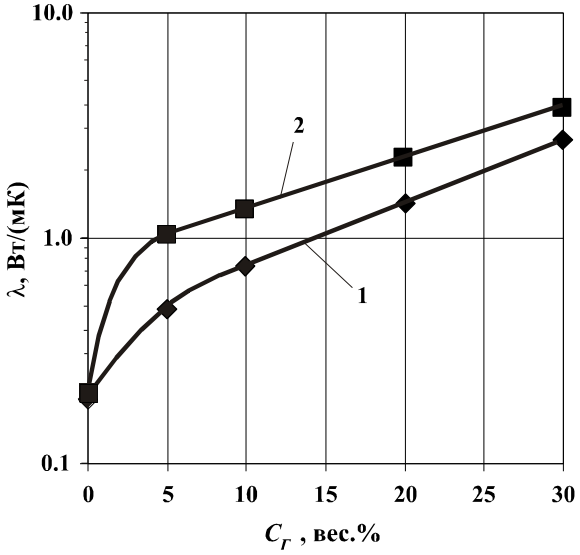
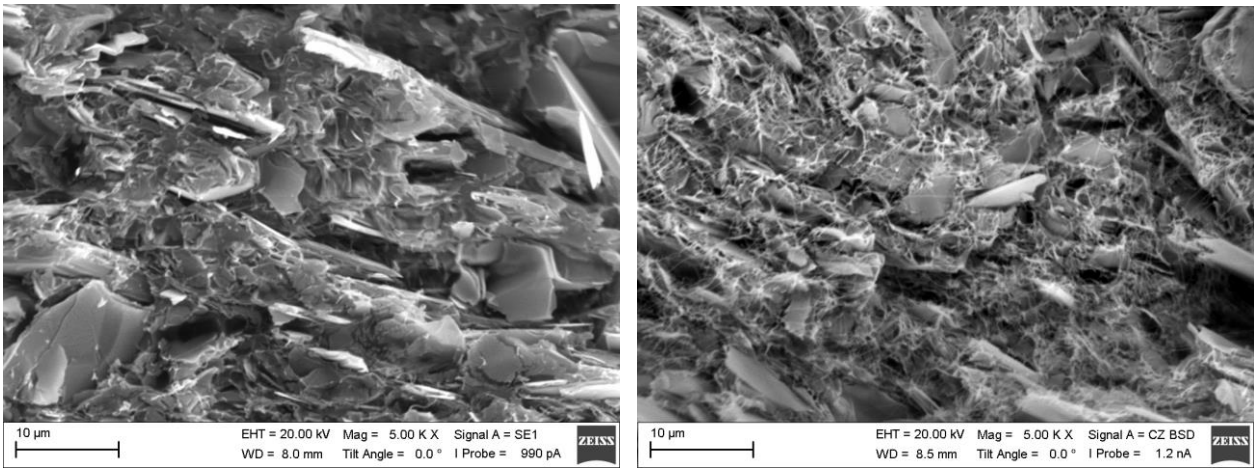


Рисунок 4.7 – Зависимость λ от содержания графита: 1 – без УНТ; 2 – с 1,0 вес.% УНТ



а) б)

Рисунок 4.8 – СЭМ микрофотографии композиций ПЛА/Г (а) и ПЛА/Г/УНТ (б)

Последний экспериментальный факт хорошо объясняется результатами электронной микроскопии (рисунок 4.8).

Из рисунка 4.8 видно, что частицы графита случайным образом распределены в полимерной матрице и формируют распределенную теплопроводящую сетку. При увеличении содержания наполнителя частицы графита контактируют друг с другом, формируя непрерывные теплопроводящие мостики в полимерной матрице. Добавление УНТ в композиции ПЛА/Г приводит к формированию дополнительных мостиков из УНТ, которые контактируют с

поверхностью частиц графита. Это означает, что одномерная УНТ сеть и трехмерная сетка из частиц графита дают одновременный вклад в формирование дополнительной гибридной структурной сетки внутри композиций. Чем больше площадь контактов между ПЛА матрицей и трехмерной гибридной сеткой, тем больше формируется путей для транспорта фононов и уменьшения межфазного теплового сопротивления, известного как межфазное сопротивление Капицы [34, 135-144]. Электрический ток в таких композициях переносится носителями заряда через проводящую сетку, тогда как тепло переносится через композиционный материал фононами, и теплопроводность существенно уменьшается за счет рассеяния фононов на границах раздела матрица-наполнитель [140-142]. Так в [143, 144] показано, что основная разница между тепловыми и электрическими явлениями заключается в соотношении проводимостей. Для УНТ с экстремально высокой теплопроводностью это соотношение k_f/k_m составляет около 10^4 (где k_f и k_m – электрическая или тепловая проводимости УНТ и полимерной матрицы), тогда как для электрически проводящих композиций это соотношение проводимостей может составлять 10^{12}-10^{16}. При таких высоких соотношениях k_f/k_m единственным путем для электрического тока является проводящая перколяционная сетка из УНТ. Для теплового потока в композициях полимер/УНТ преимущественные пути для потоков тепловой энергии всегда включают полимерную матрицу. Как следствие, электрический ток обусловлен многочисленными цепочками из УНТ, в то время как теплопроводность определяется полимерной матрицей и межфазными границами наполнитель-матрица. Поэтому основная проблема ТПК заключается в высоком межфазном тепловом сопротивлении.

Необходимо отметить, что электропроводность ПЛА/Г композиций изменяется на семь порядков величины при увеличении степени наполнения, тогда как теплопроводность при этом увеличивается только на порядок величины. Это подтверждает приведенное выше объяснение разницы в электрическом и тепловом сопротивлении таких композиций.

4.3. Исследование реологических свойств ЭПК и ТПК

Показатель текучести расплава (ПТР) является очень важным параметром для электропроводящих и теплопроводящих композиций на основе ПЛА, поскольку эти композиции должны перерабатываться традиционными способами литья под давлением или экструзии. Теплопроводящие наполнители, такие как порошки металлов или графит существенно повышают коэффициент теплопроводности полимерных композиций, однако высокое содержание наполнителей также приводит к резкому ухудшению их реологических свойств, и затрудняет их переработку литьем под давлением или экструзией.

В предыдущей главе был сформулирован новый комплексный подход для разработки ЭПК [105], который позволил нам уменьшить содержание ТУ в таких ЭПК за счет добавления в двойные композиции ЛПЭНП/ТУ небольшого количества УНТ. Аналогичный подход был применен и при разработке ТПК на основе ПЛА с целью уменьшения содержания в них графита.

На рисунках 4.4 и 4.9 показаны зависимости ПТР от содержания наполнителя для композиций ПЛА/УНТ (рисунок 4.4), ПЛА/Г и ПЛА/Г/УНТ (рисунок 4.9).

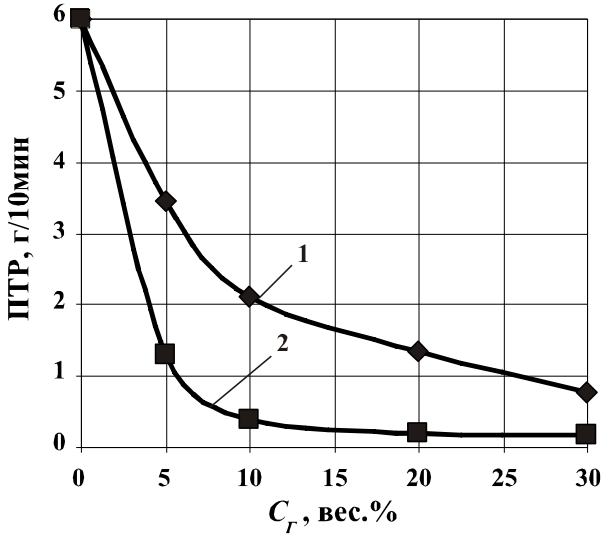


Рисунок 4.9 – Зависимость ПТР для двойных и тройных композиций на основе ПЛА от содержания графита: 1 – без УНТ; 2 – с 1.0 вес.% УНТ

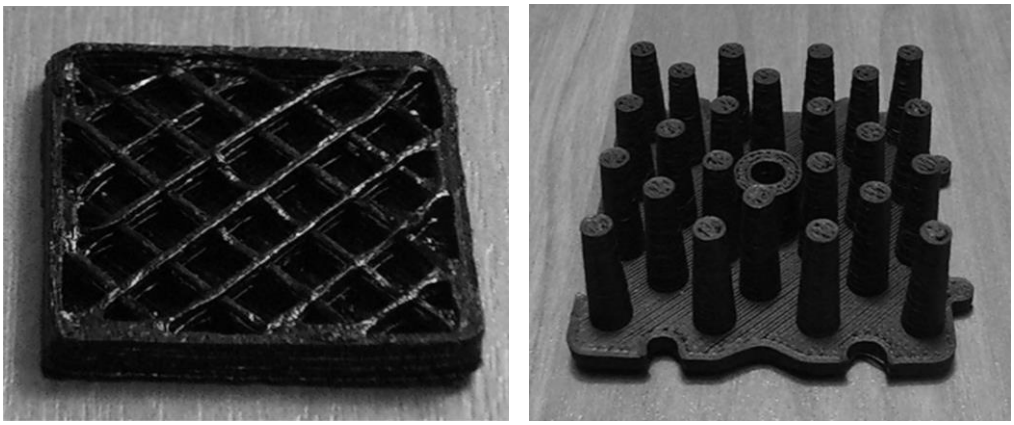
Из рисунков 4.4 и 4.9 видно, что для тройных ПЛА/Г/УНТ композиций с 5,0 вес.% графита и 1,0 вес.% УНТ значения ПТР практически не отличаются от таковых для двойных композиций ПЛА/Г при содержании графита 20-25 вес.%. В то же время, коэффициенты теплопроводности для тройных ПЛА/Г/УНТ композиций при 5 вес.% графита + 1,0 вес.% УНТ и двойных композиций ПЛА/Г при 15 вес.% графита практически одинаковы (рисунок 4.7). То есть, добавка небольшого количества УНТ в двойные композиции ПЛА/Г позволяет уменьшить содержание графита в ТПК на 10-15 вес.%, что позволяет значительно повысить их технологичность при переработке при сохранении величины коэффициента теплопроводности.

4.4. Применение композиций на основе ПЛА для 3Д-печати

Разработанные ЭПК и ТПК на основе ПЛА были применены для изготовления прототипов и готовых изделий методом 3Д-печати. Для этого из них были изготовлены филаменты диаметром 1,75 мм с помощью двухшнекового экструдера KETSE 20/40 EC (Brabender, Germany). При подаче филамента в экструдер 3Д-принтера, он разогревался до температуры выше температуры плавления и через сопло экструдера накладывался на нижнюю платформу принтера. Последовательное наложение слоев филамента друг на друга позволяло получать сложные конструкции (рисунок 4.10).

На рисунках показаны прототипы 3Д-скэффолда и радиатора охлаждения для компьютерной техники с размерами 28×28×4 мм и 46×46×18 мм соответственно. Композиция ПЛА/Г/УНТ с 30 вес.% графита и 1,0 вес.% УНТ была также применена для изготовления радиаторов охлаждения для светодиодных ламп, аналогичных показанным ранее на рисунке 3.22. Удельное объемное сопротивление композиции ПЛА/УНТ с 1,0 вес.% УНТ для 3Д-скэффолда составляло $8 \cdot 10^3$ Ом·м, что вполне достаточно для применения такого материала для электростимулированного роста костной ткани. Коэффициент

теплопроводности тройной композиции ПЛА/Г/УНТ с 30 вес.% графита и 1,0 вес.% УНТ для радиаторов охлаждения составлял 3,8 Вт/(м·К).



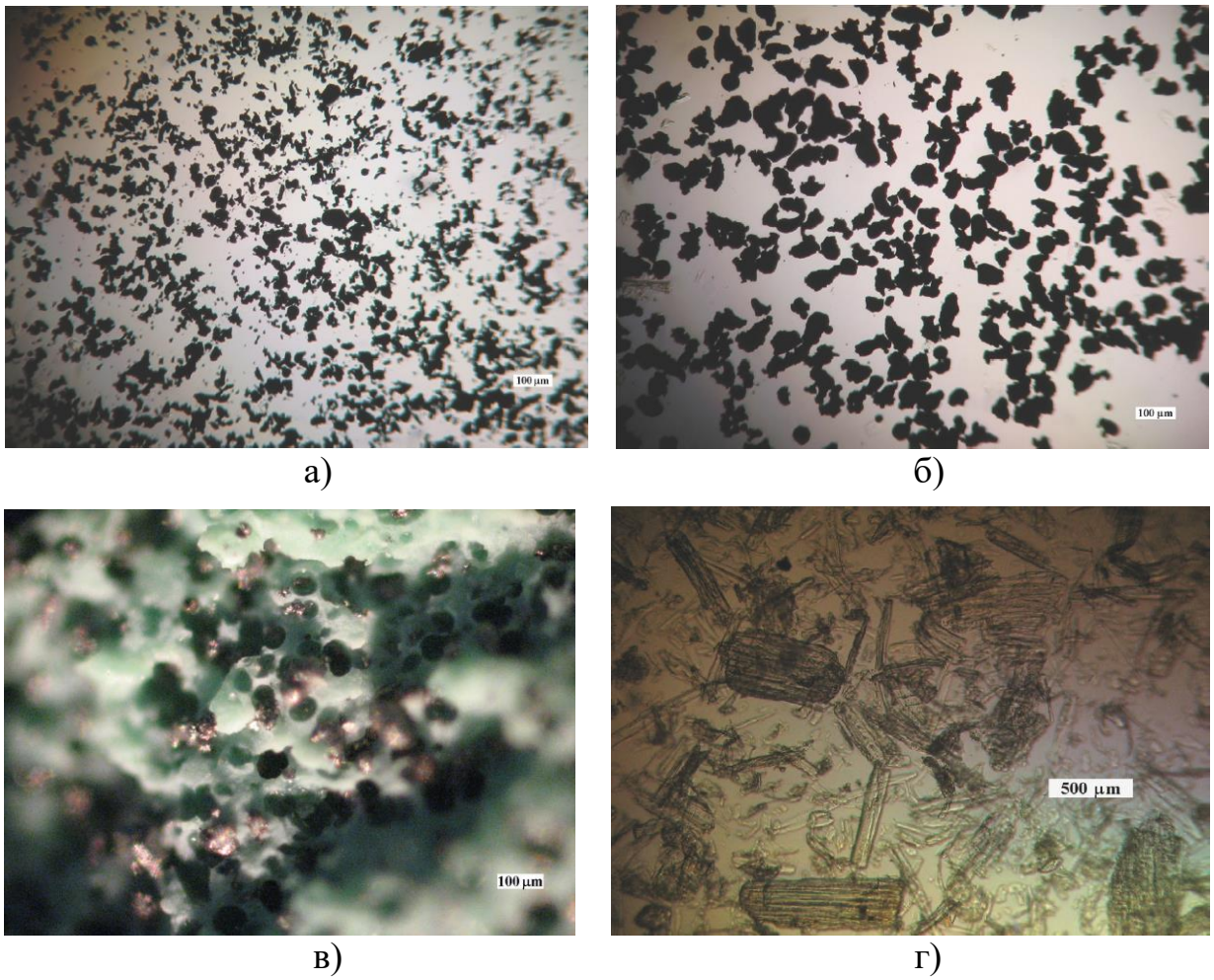
а) б)

Рисунок 4.10 – Прототипы 3Д-скэффолда (а) и радиатора охлаждения (б), изготовленные методом 3Д-печати

4.5. Исследование физико-механических свойств композиций на основе ПЛА для 3Д-печати

ПЛА обладает максимальной прочностью при растяжении среди термопластов, пригодных для переработки методом 3Д-печати. Многие авторы отмечали, что физико-механические параметры образцов, изготовленных из ПЛА методом 3Д-печати, сильно зависят от схемы изготовления, в частности, от углов наложения слоев филамента, таких как 0º/90º, +45º/–45º, и 0º/+45º/90º/–45º [77, 78, 145, 146]. Они предположили, что изменения физико-механических свойств в зависимости от угла наложения слоев филамента могут быть обусловлены остаточными механическими напряжениями за счет объемной усадки композиций при охлаждении, слабой адгезией между соседними слоями филамента, или высокой пористостью образцов. Часто возникает необходимость разработки и изготовления прототипов и изделий методом 3Д-печати из композиций, свойства которых отличаются от свойств исходного ПЛА. Однако отсутствие на рынке композиций на основе ПЛА, пригодных для 3Д-печати, ограничивает

возможности технологии 3Д-печати. Широко востребованы на рынке композиции на основе ПЛА с высокой проводимостью или теплопроводностью, с потребительскими свойствами или цветовой гаммой, отличающимися от исходного ПЛА. Для этих целей применяются различные органические и неорганические наполнители, такие как углеродосодержащие материалы, порошки металлов, древесная мука, волокна целлюлозы и т.п. Краткий обзор литературы показал, что публикации, посвященные изучению физико-механических свойств таких наполненных композиций для технологии 3Д-печати, практически отсутствуют.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.11 – Микрофотографии наполнителей: а) порошок бронзы; б) порошок меди; в) порошок карбонильного железа; г) древесная мука

Поэтому основной целью данной части работы была оценка основных физико-механических свойств таких КПМ на основе ПЛА и влияние на них

технологии 3Д-печати в сравнении с традиционным способом переработки термопластов способом горячего прессования.

В качестве наполнителей в ПЛА применялись металлические порошки бронзы, меди, нержавеющей стали, карбонильного железа, древесная мука и ОУНТ (рисунок 4.11, рисунок 3.1, б). Все типы наполнителей применялись без дополнительной обработки. Содержание наполнителей в композициях варьировалось от 0 до 30 вес.%.

Образцы для испытаний были приготовлены двумя методами: методом горячего прессования и 3Д-печати. Образцы изготавливались методом 3Д-печати путем последовательного наложения слоев филамента при комбинации углов наложения 0°/90° и +45°/–45°, где 0° – аксиальное направление, а 90° – поперечное направление (рисунок 4.12).

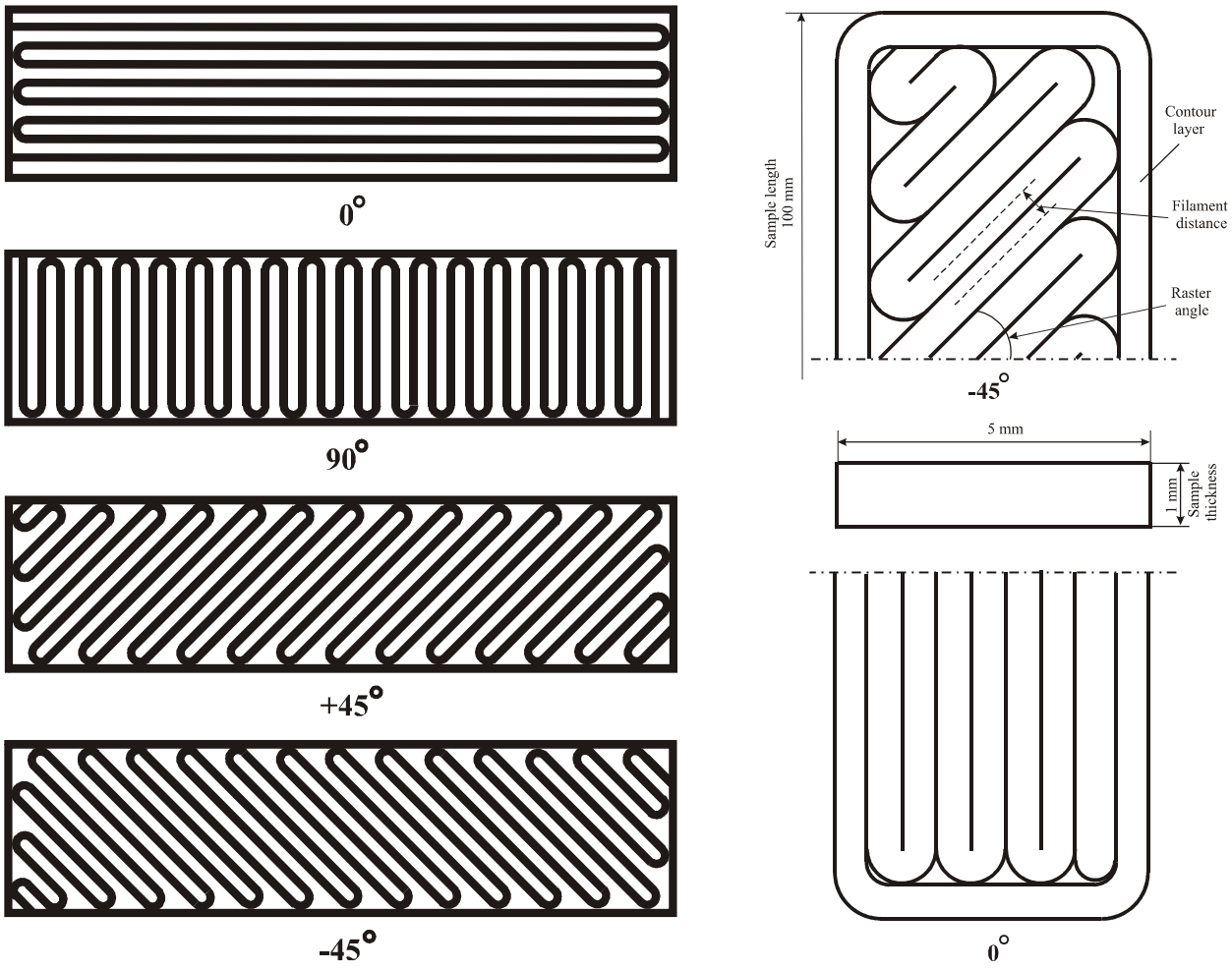
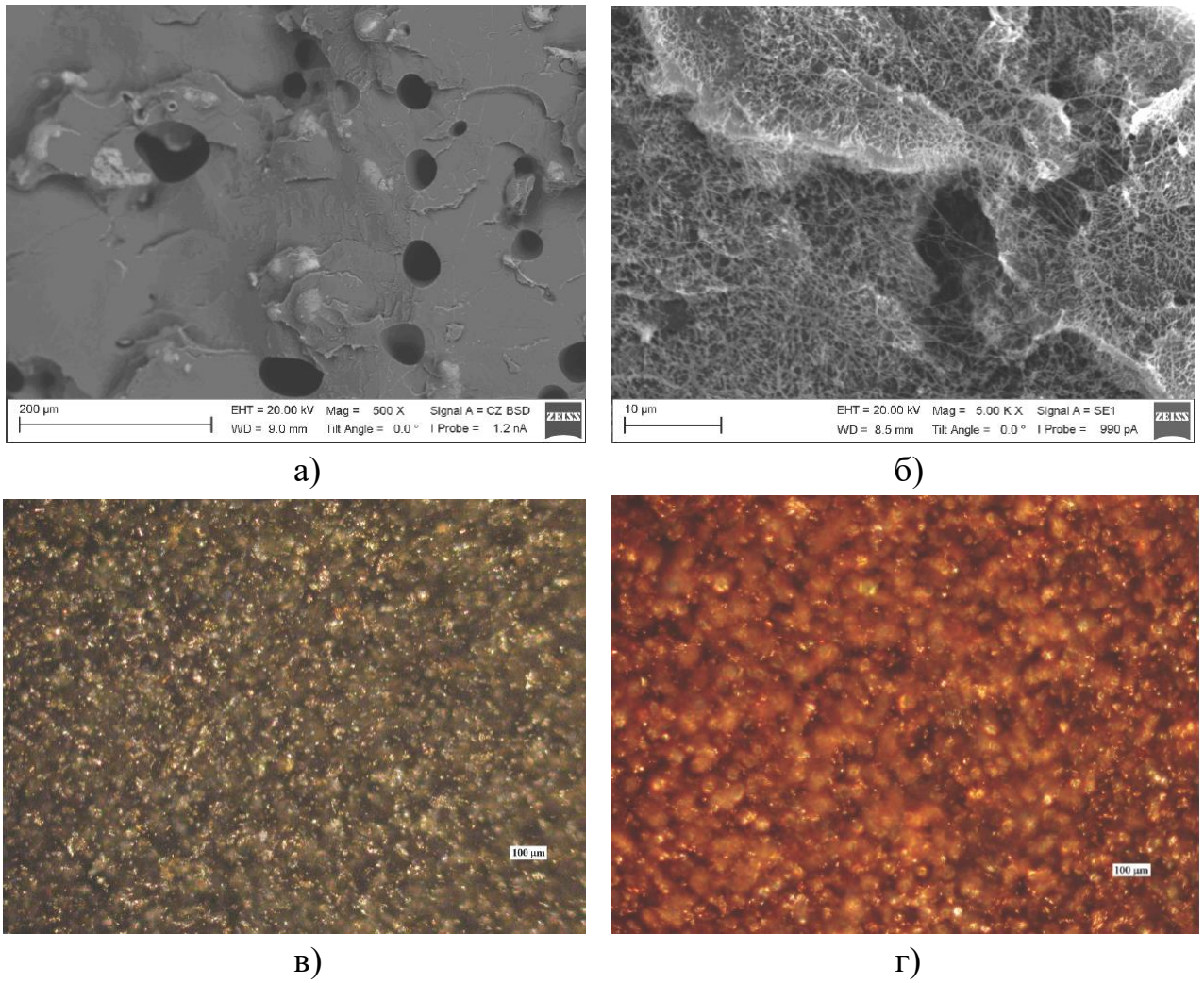


Рисунок 4.12 – Схемы наложения слоев филамента

Процесс печати образцов начинался с формирования внешнего контурного слоя, который определял конечные размеры образцов. Следующая стадия печати включала укладку филамента внутри контурного слоя в соответствии с одной из схем рисунка 4.12 (0° или +45°). После формирования второго контурного слоя производилась укладка второго внутреннего слоя под углами 90° или –45°. Все последующие слои филамента накладывались друг на друга в соответствии с выбранной схемой заполнения.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.13 – Микрофотографии поверхности образцов:
а) ПЛА+10 вес.% бронза; б) ПЛА+0,5 вес.% УНТ; в) ПЛА+30 вес.% бронза;
г) ПЛА+30 вес.% Cu

Образцы для испытаний на растяжение представляли собой пластины с размерами 100×5×1 мм. По крайней мере, десять измерений проводились для

каждой композиции. Образцы, разрушившиеся вне рабочей зоны, не учитывались и заменялись на новые.

Контурный слой необходим для задания выбранных размеров образцов, так как без него расплавленный материал филамента начинал деформироваться за счет усадки при охлаждении, приводя к неконтролируемому изменению конечных размеров образцов. Более того, механические свойства образцов, изготовленных без контурного слоя, заметно ухудшались за счет плохой адгезии слоев филамента на внешних границах образцов.

Морфология поверхности композиций исследовалась с помощью оптической и электронной микроскопии. На рисунке 4.13 показаны микрофотографии поверхностей композиций. Видно, что наполнители достаточно однородно распределены в объеме полимерной матрицы и никаких агломератов или агрегатов частиц наполнителя не наблюдается.

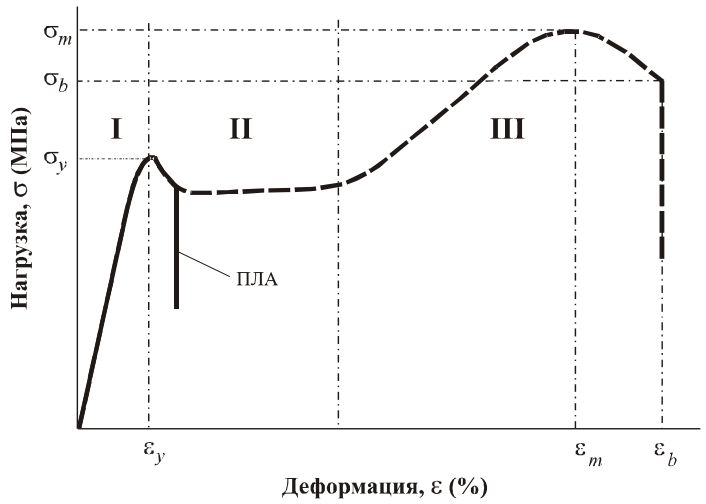


Рисунок 4.14 – Типичная кривая нагрузка-деформация для термопластов

На рисунке 4.14 представлены типичные кривые нагрузка-деформация для термопластичных полимеров. Как правило, эта кривая состоит из трех характерных областей. В первой области (область I) удлинение пропорционально приложенной нагрузке σ (закон Гука) до знач ения предела упругости (σ_y, ε_y). После достижения предела упругости наблюдается образование так называемой шейки, после чего удлинение растет практически при неизменном значении

приложенной нагрузки (область II). Это связано с эффектом ориентационной вытяжки или ориентационным упрочнением материала. В третьей области (область III) дальнейшее нагружение образца приводит к его разрушению.

Для композиций на основе ПЛА этот процесс немного отличается от описанного выше для пластичных полимеров (рисунок 4.15).

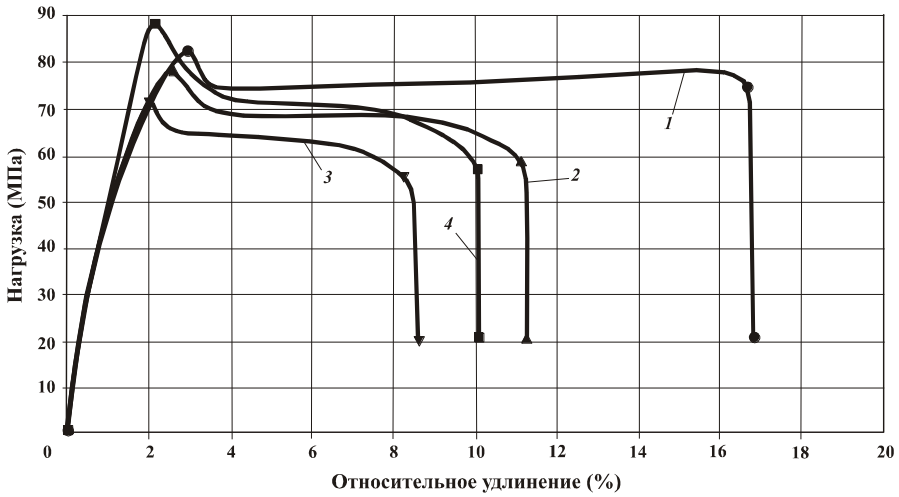


Рисунок 4.15 – Кривая нагрузка-деформация для образцов, изготовленных методом горячего прессования: 1 – исходный ПЛА; 2 – ПЛА+30 вес.% бронза; 3 – ПЛА+10 вес.% древесная мука; 4 – ПЛА+0,5 вес.% УНТ

В непосредственной близости от значения предела упругости практически без образования шейки происходит хрупкое разрушение образца без существенной ориентационной вытяжки, и это отличие тем значительнее, чем выше степень наполнения. Скорость перемещения зажимов при испытаниях составляла 10 мм/мин, а значения модуля Юнга (E), предела упругости (σ_y) и удлинения при разрыве (ε_b) определялись непосредственно их кривых нагрузка-деформация с помощью встроенной программы универсальной разрывной машины.

Результаты испытаний на разрыв образцов исходного ПЛА и композиций на его основе приведены в таблице 4.1. Как ожидалось, физико-механические свойства композиций на основе ПЛА очень чувствительны к степени наполнения. Из таблицы видно, что добавление наполнителей в ПЛА-матрицу приводит к

увеличению модуля Юнга и уменьшению ε_b и σ_y. Удлинение при разрыве практически не изменяется для композиции ПЛА/бронза по сравнению с исходным ПЛА при содержании бронзы 10 вес.%. Дальнейшее увеличение содержания бронзы приводит к уменьшению ε_b и σ_y на 33,5 и 7 %, соответственно, для композиции при 30 вес.% бронзы по сравнению с ПЛА. С другой стороны, модуль Юнга растет и достигает 1885 МПа при 30 вес.% бронзы, что составляет 71,4 %, по сравнению с ПЛА. Уменьшение ε_b и σ_y для композиций может быть связано с тем, что частицы наполнителя действуют как центры концентрации напряжений, и с плохой адгезией между фазами. Увеличение значений *E* для композиций по сравнению с ПЛА может быть вызвано ухудшением подвижности полимерных цепей и деформируемости за счет присутствия частиц наполнителя. Из таблицы 4.1 видно, что модуль Юнга всех для композиций увеличивается примерно на 70-83 % по сравнению с ПЛА, независимо от типа наполнителя, и остается практически неизменным с учетом значений стандартных отклонений за исключением композиции ПЛА+10 вес.% бронзы. Минимальные значения *E* для этой композиции, по-видимому, обусловлены тем фактом, что содержание наполнителя в этом случае ниже так называемого «механического порога перколяции».

То есть, жесткая распределенная сеть наполнителя или его непрерывные кластеры еще не могут сформироваться при столь низком содержании наполнителя. Небольшое увеличение модуля Юнга для композиций ПЛА/УНТ и ПЛА/древесная мука по сравнению с другими композициями обусловлено высоким размерным эффектом для этих типов наполнителей (отношение длины частиц наполнителя к их поперечным размерам).

Средние значения и стандартные отклонения физико-механических параметров для образцов, изготовленных методом 3Д-печати показаны в таблице 4.2. При сравнении результатов таблице 4.1 и 4.2 видно, что образцы, изготовленные методом горячего прессования, обладают значительно более

Таблица 4.1 – Экспериментальные результаты испытаний на разрыв для образцов, изготовленных методом горячего прессования

Механические свойства	Материал						
	ПЛА	ПЛА+10% бронза	ПЛА+20% бронза	ПЛА+30% бронза	ПЛА+30% Cu	ПЛА+10% древесная мука	ПЛА+0,5% УНТ
ε_b, %	16,7±0,34	16,8±0,4	12,1±0,3	11,1±0,27	13,5±0,3	8,4±0,2	10,0±0,2
σ_y, МПа	83,24±3,7	72,6±4,0	74,6±4,5	77,4±3,5	76,6±4,2	71,0±3,6	87,0±2,6
E, МПа	1100±149	1615±130	1922±170	1885±175	1865±205	1963±200	2012±150

Таблица 4.2 – Экспериментальные результаты испытаний на разрыв для образцов, изготовленных методом 3Д-печати

Механические свойства	Материал						
	ПЛА	ПЛА+10% бронза	ПЛА+20% бронза	ПЛА+30% бронза	ПЛА+30% Cu	ПЛА+10% древесная мука	ПЛА+0,5% УНТ
ε_b, %	7,7±0,4/ 10,4±1,0*	7,5±0,8/ 8,0±0,6*	6,3±0,9/ 7,1±0,9*	6,3±0,3/ 6,7±0,4*	9,3±0,1/ 9,3±0,2*	6,1±0,1/ 5,9±0,1*	9,0±0,3/ 8,9±0,4*
σ_y, МПа	62,4±7,0/ 71,9±1,2*	55,2±5,3/ 62,6±2,9*	56,5±5,4/ 55,7±3,9*	50,0±3,4/ 56,9±2,3*	64,1±4,2/ 61,0±3,4*	53,7±3,6/ 52,1±5,2*	80,0±3,5/ 79,3±3,7*
E, МПа	1744±149/ 1483±263*	1765±116/ 1729±108*	1791±158/ 1576±199*	1691±191/ 1969±187*	1769±203/ 1765±116*	1955±196/ 1873±138*	1990±170/ 1870±192*

* – (для схемы наложения 0°/90°)/(для схемы наложения +45°/–45°)

высокими значениями ε_b и σ_y по сравнению с образцами, изготовленными методом 3Д-печати, тогда как модуль Юнга для образцов исходного ПЛА, изготовленных методом 3Д-печати, с углами наложения филамента 0°/90° и 45°/45° составляют 1744 и 1483 МПа, что на 58,5 и 34,8 % выше, чем для образцов ПЛА, изготовленных методом горячего прессования. Для всех композиций на основе ПЛА модуль Юнга для обеих групп образцов практически не изменяется с учетом значений стандартных отклонений. При одинаковых условиях испытаний значения ε_b и σ_y для образцов, изготовленных методом 3Д-печати уменьшаются примерно на 15-60 % в зависимости от схемы наложения филамента и типа наполнителя по сравнению с образцами, изготовленными методом горячего прессования. Как отмечено ранее, это можно объяснить влиянием таких факторов как высокая пористость, плохая адгезия между слоями филамента и формированием газовых полостей (плохое компактирование слоев), несмотря на 100 % степень заполнения при печати.

Из таблицы 4.2 видно, что соответствующие значения E, ε_b и σ_y, полученные для двух схем наложения слоев филамента, практически не отличаются с учетом значений стандартных отклонений. Это может быть связано с тем, все образцы, изготовленные методом 3Д-печати, имеют контурные слои, которые влияют на перечисленные физико-механические параметры. Поэтому слои с углом наложения филамента 0°/90º и +45º/-45º зависят от этого фактора, и часть нагрузки, приложенной к образцам, перераспределяется на эти контурные слои. Аналогичное влияние контурного слоя на физико-механические свойства было обнаружено в [78, 79] для ненаполненных образцов ПЛА и ПП.

Некоторые примеры модельных структур и изделий, изготовленных методом 3Д-печати из композиций на основе ПЛА, демонстрирующих возможности изготовления изделий сложной формы, показаны на рисунке 4.16.

При разработке режимов 3Д-печати, для каждой композиции были отработаны оптимальные режимы переработки, такие как температура головки и нижнего основания камеры, скорость печати, режим охлаждения, степень заполнения

толщина слоев, допустимые отклонения диаметра применяемого филамента и т.д.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.16 – Примеры изделий, изготовленных из композиций на основе ПЛА. Тонкостенные пустотелые изделия: а) ПЛА+30% нержавеющая сталь; б) ПЛА+30% Cu. Толстостенные структуры: в) ПЛА+10% древесная мука; г) ПЛА и ПЛА+30% ТУ

Как уже отмечалось ранее, для печати образцов и изделий из композиций на основе ПЛА применялся 3Д-принтер Inspire S200. Диаметр сопла головки принтера составлял 400 мкм. Температура головки принтера и нижнего основания составляли 220°C и 60°C, соответственно. Скорость печати была выбрана 55 мм/мин, степень заполнения 100 %, а расстояние между соседними слоями филамента составляло 640 мкм. Толщина слоев, от которой зависят конечные размеры изделий, была выбрана равной 250 мкм, что соответствует 62,5 % диаметра сопла головки принтера.

Проведенные сравнительные испытания основных физико-механических свойств образцов показали, что несмотря на некоторое ухудшение физико-механических свойств образцов, изготовленных методом 3Д-печати по сравнению с аналогичными образцами, изготовленными с помощью традиционных способов переработки, разработанные композиции на основе ПЛА могут применяться для изготовления не только готовых толстостенных изделий и образцов, но также и тонкостенных пустотелых структур с необходимым качеством, без деформаций и дефектов. Кроме того, экспериментально показано, что разработанные композиции с заданными свойствами могут перерабатываться методами экструзии и литья под давлением.

4.6. Влияние порошков тяжелых металлов на реологические свойства ПЛА

В качестве наполнителей в этой части работы использовались порошки W, Cu и Pb со средним размером частиц 40, 40 и 7 мкм, соответственно. При разработке композиций ПЛА с порошками металлов и исследовании их свойств был обнаружен интересный экспериментальный факт: при измерении удельной энергии смешения *E* (кНм/кг), измеряемой автоматически с помощью встроенной программы смесителя, было зафиксировано существенное снижение вязкости расплава композиций ПЛА/вольфрам (ПЛА/W) и ПЛА/свинец (ПЛА/Pb) по сравнению с исходным ПЛА [147, 148].

На рисунке 4.17 показаны зависимости $E = E_m/E_c$ от содержания наполнителей в композициях, где E_m – энергия смешения для ПЛА-матрицы, а E_c – энергия смешения для композиций. Видно, что удельная энергия, затрачиваемая на приготовление композиций, для композиций ПЛА/W и ПЛА/Pb при увеличении содержания наполнителей до 5 вес.% уменьшается в 4,7 и 10 раз соответственно, по сравнению с исходным ПЛА. Для сравнения были проведены исследования композиций ПЛА/Cu и ПЭВП/W. Видно, что для композиций ПЛА/Cu удельная энергия смешения уменьшается всего на 20 %, а для композиций ПЭВП/W изменение удельной энергии при увеличении содержания наполнителя не наблюдается.

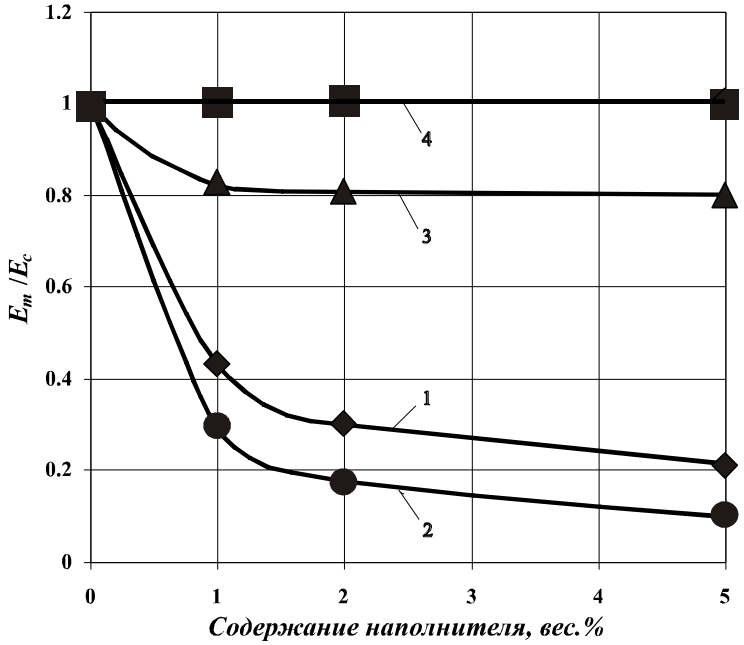


Рисунок 4.17 – Зависимости энергии смешения от содержания наполнителей в композициях: 1 – ПЛА/W; 2 – ПЛА/Pb; 3 – ПЛА/Cu; 4 – ПЭВП/W

То есть, порошки тяжелых металлов W и Pb в этом случае действуют на ПЛА-матрицу как инициаторы деструкции, приводя к резкому уменьшению энергии смешения и вязкости расплава композиций.

Для проверки этого предположения были проведены исследования реологии композиций ПЛА/W с целью определения показателя текучести расплава (ПТР). ПТР для ПЛА марки Ingeo 4043D при 210°C и нагрузке 2,16 кг составил 6,0

г/10мин, что соответствует стандарту на материал. Испытания композиций ПЛА/W при содержании вольфрама 1,0 и 5,0 вес.% при данной температуре показали, что измерение ПТР провести невозможно из-за очень низкой вязкости расплава и мгновенного вытекания его из цилиндра пластометра через сопло.

Для сравнительных испытаний в сопоставимых условиях были проведены измерения ПТР при температуре 150°С и нагрузке 2,16 кг, результаты которых показаны на рисунке 4.18. При измерении ПТР для исходного ПЛА оказался равен нулю, а показатель текучести расплава для композиций ПЛА/W при содержании вольфрама 1,0 и 5,0 вес.% составил 14,8 и 20,0 г/10мин.

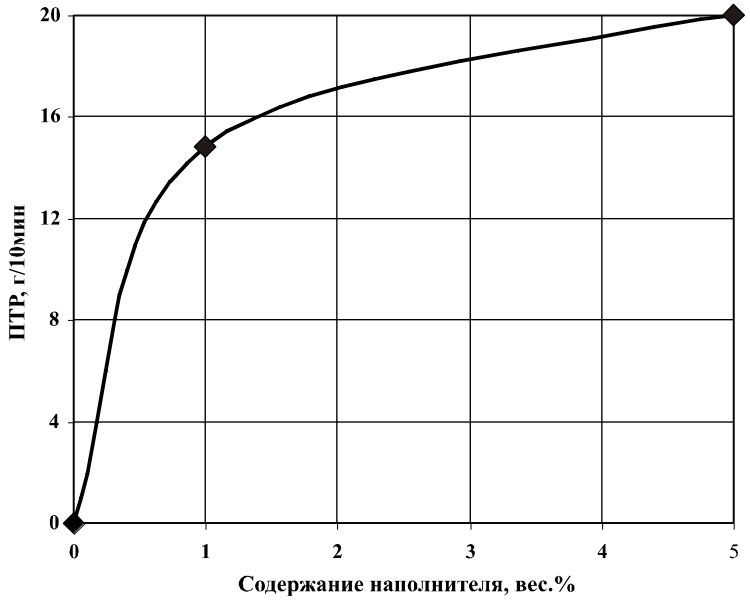


Рисунок 4.18 – Зависимость ПТР от содержания наполнителя, измеренная при 150°С

На рисунке 4.19 и 4.20 показаны результаты ДСК-ТГА анализа для ПЛА и композиции ПЛА/5,0 вес.% W. Видно, что на термограммах четко выделяются два эндотермических пика, первый из которых, в области 135–180°С, связан с процессом плавления, а второй, в области 250–420°С – с процессом разложения. Наличие первого пика свидетельствует о том, что разработанные композиции являются частично-кристаллическими материалами. Аналогичные термограммы были получены и для композиций ПЛА/Pb.

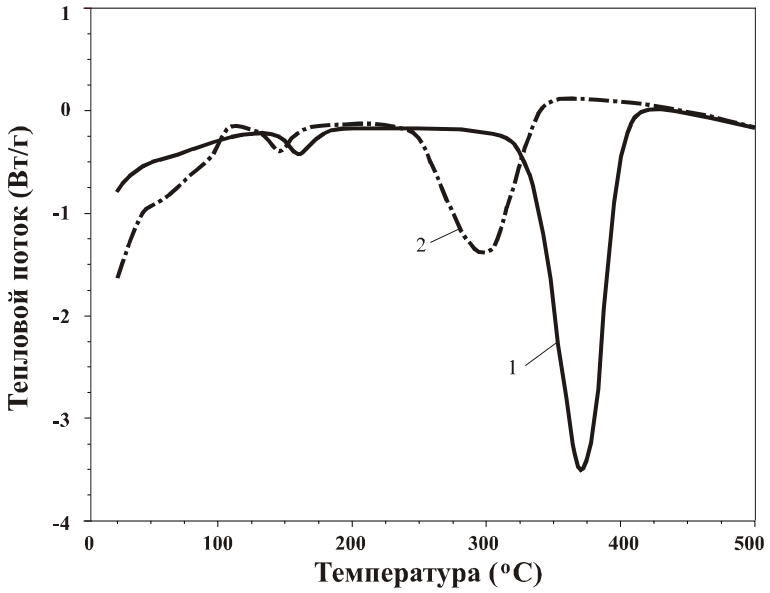


Рисунок 4.19 – Термограммы для ПЛА (1) и композиции ПЛА+5,0 вес.% W (2)

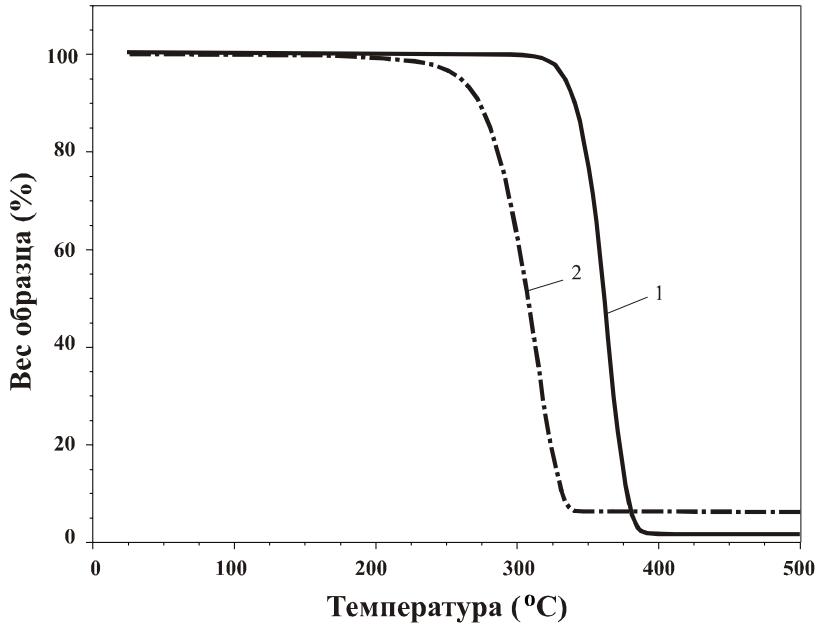


Рисунок 4.20 – Результаты ТГА-анализа для ПЛА (1) и композиции ПЛА+5,0 вес.% W (2)

Численные результаты ДСК-анализа приведены в таблице 4.3, где приняты следующие обозначения: $T_{нпл}$ – температура начала процесса плавления; $T_{пл}$ – температура плавления; $T_{нр}$ – температура начала процесса разложения; и $T_р$ – температура разложения композиций. Хорошо видно, что добавление порошка вольфрама в ПЛА приводит к уменьшению $T_{нпл}$ более чем на 8°C, а $T_{пл}$ – почти на

5°C по сравнению с ПЛА. Для композиций с наполнителем из порошка свинца эти изменения составляют 3,3 и 1,4°C соответственно.

Таблица 4.3 – Результаты ДСК-анализа

Материал	$T_{нпл.}$, °C	$T_{пл}$, °C	$T_{нр}$, °C	$T_{р}$, °C
ПЛА	146,2	159,2	338,1	371,0
ПЛА+5 вес.% W	137,9	154,6	264,5	317,7
ПЛА+5 вес.% Pb	142,9	157,8	275,3	311,5

Для фазового перехода в области разложения снижение $T_{нр}$ составляет около 70°C, а $T_{р}$ – более 50°C. При этом можно констатировать, что уменьшение температур фазовых переходов хорошо подтверждает предположение о влиянии порошков W и Pb на процесс деструкции композиций на основе ПЛА.

Инфракрасная спектроскопия широко применяется для анализа структуры и свойств полимеров [149, 150], в том числе, частично-кристаллического и аморфного полилактида [58, 151]. Волновые числа, характерные для различных связей, приведены в таблице 4.4, и они хорошо соответствуют зарегистрированным для ПЛА другими авторами [58, 152, 153].

Таблица 4.4 – Виды связей и волновые числа

Вид связи и тип колебаний	Волновое число, $см^{-1}$
–CH	2994, 2948
–C=O	1756
$–CH_3$ асимметричные ножничные	1451
–CH деформационные (симметричные и асимметричные)	1381, 1364
–C–O–	1184, 1130, 1088
–OH	1046
–C–C–	754, 868

На рисунке 4.21 показаны типичные ИК-спектры для ПЛА и ПЛА/W композиций. В ИК-спектрах можно выделить пять групп, которые соответствуют следующим видам связей и типам колебаний: –CH; –C=O; –CH деформационные; –C–O–; и –C–C–.

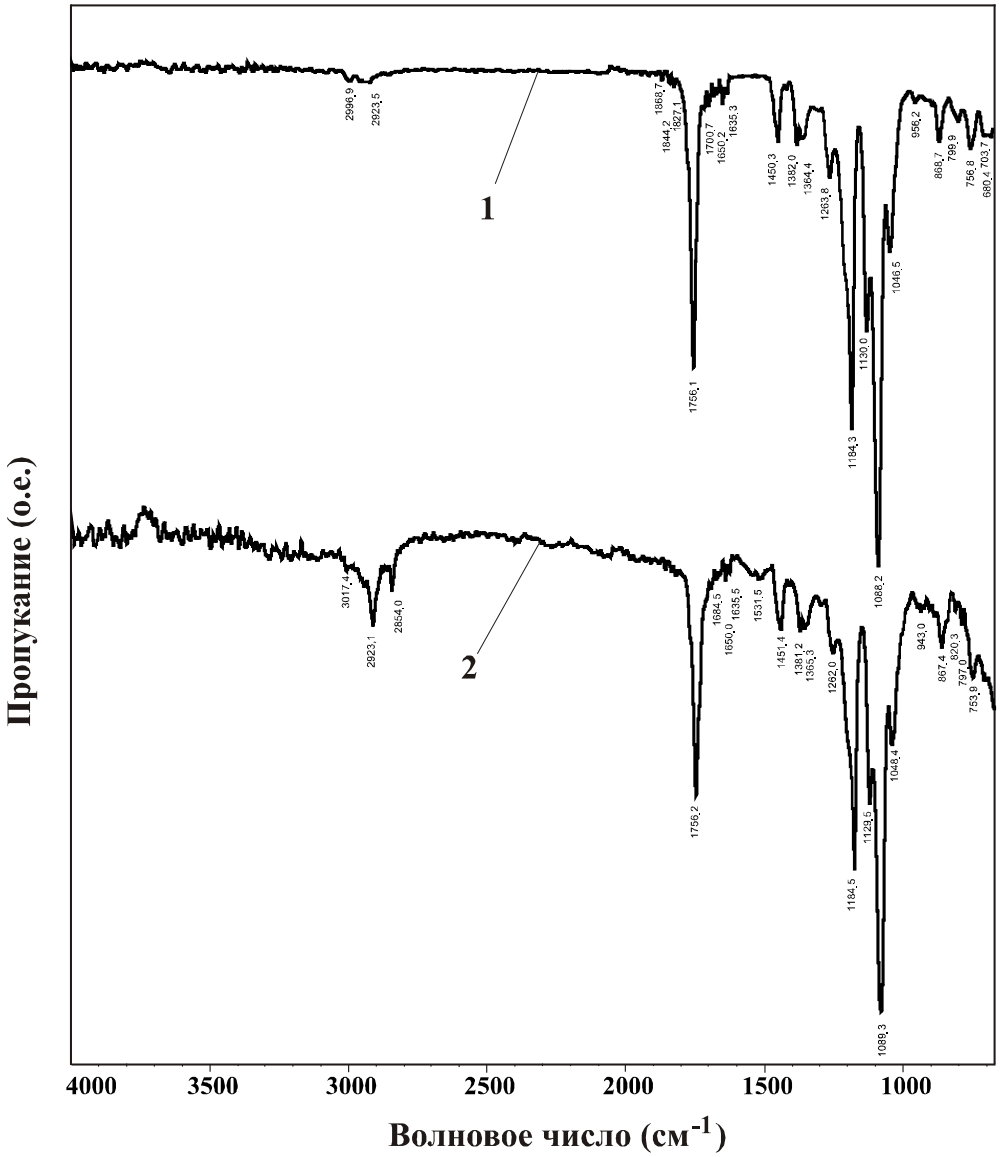


Рисунок 4.21 – ИК-спектры для ПЛА (1) и ПЛА+5,0 вес.% W (2)

Из рисунка 4.21 видно, что ИК-спектры в исследованном диапазоне для ПЛА и композиции ПЛА+5 вес.% W практически не отличаются друг от друга, с той лишь разницей, что интенсивность полос при 2994 и 2948 $см^{-1}$ увеличивается более чем в пять раз по сравнению с ПЛА. Полосы в диапазоне волновых чисел 956–754 $см^{-1}$ обычно связываются с наличием кристаллической фазы [150, 151], что также подтверждено результатами ДСК-анализа.

Обнаруженный эффект снижения вязкости и температур плавления и разложения композиций на основе ПЛА при наполнении порошками металлов W и Pb можно объяснить термодеструкцией или механохимической деструкцией

материала матрицы. Оба вида деструкции сопровождаются уменьшением молекулярной массы полимера. Тогда снижение энергии смешения при наполнении должно наблюдаться и для других типов наполнителей, так как изготовление композиций производилось при одинаковых экспериментальных условиях (температура и скорость вращения ножей смесителя). Однако для композиций ПЛА/Cu эффект уменьшения вязкости расплава при наполнении минимален (рисунок 4.17).

По-видимому, обнаруженный эффект обусловлен физико-химической природой самого ПЛА и влиянием ионов тяжелых металлов на устойчивость кислородных связей основной или боковых цепей ПЛА, что может приводить к изменению молекулярной массы полимерной матрицы, о чем косвенно свидетельствуют результаты уменьшения температур плавления и разложения композиций (рисунки 4.19 и 4.20). Этот процесс может протекать по типу известной реакции гидрирования двойных связей C=C, C=O полимеров в присутствии катализаторов [154]. В нашем случае роль катализаторов могут играть активные ионы W и Pb.

Обнаруженное влияние тяжелых металлов на реологию ПЛА очень важно с точки зрения возможности разработки и изготовления новых композиционных материалов на его основе и будет более детально изучено в дальнейшей работе.

4.7. Технология изготовления КПМ

Изготовление лабораторных партий КПМ производилось с помощью двухшнекового лабораторного экструдера KETSE 20/40D EC (Brabender, Германия), общий вид которого показан на рисунке 4.22. Лабораторный экструдер включает в себя приводную станцию, собственно экструдер, основной и боковой питатель (для полимера-матрицы и наполнителей), ванну охлаждения и гранулятор.

Экструдер имеет шесть зон нагрева для задания температурного профиля при изготовлении наполненных полимерных композиций. Для композиций на

основе ЛПЭНП температурный режим по зонам 160/170/180/185/190/190°С задавался исходя из условия оптимальной нагрузки на валу приводного инверторного двигателя, для композиций на основе ПЛА задавался другой температурный режим 160/180/190/195/195/190°С. Задание температурного профиля и скорости вращения шнеков может осуществляться вручную с помощью сенсорной панели экструдера, или с помощью компьютерной программы.



Рисунок 4.22 – Общий вид лабораторного экструдера

Схема экструдера с шестью зонами нагрева приведена на рисунке 4.23, а внешний вид экструдера с открытым цилиндром на риснунке 4.24. Боковой питатель для подачи порошков наполнителей в цилиндр экструдера устанавливался между первой и второй зонами нагрева. Между четвертой и пятой зонами установлен датчик давления расплава материала в цилиндре экструдера. Все шесть зон нагрева снабжены индивидуальными датчиками температуры.

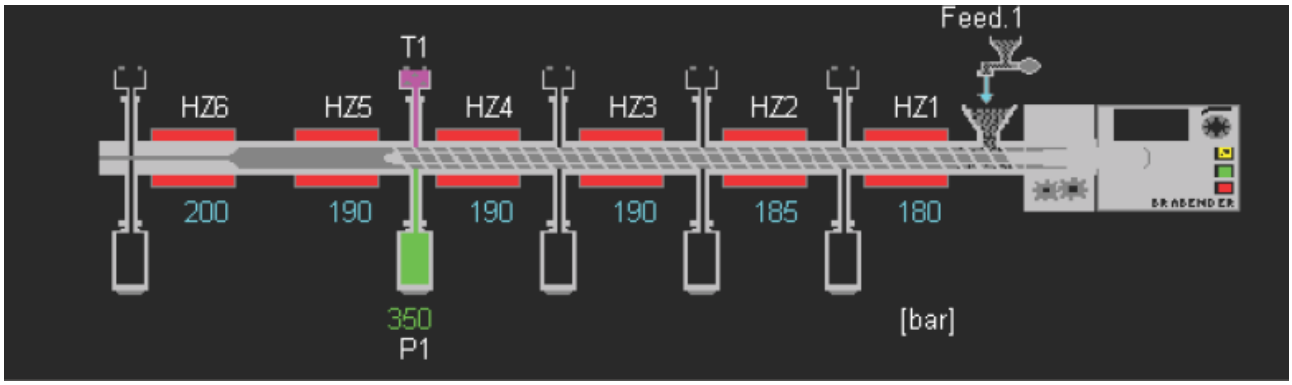


Рисунок 4.23 – Зоны нагрева двухшнекового экструдера

Диаметр двух шнеков составлял 19 мм, а отношение длины шнеков к их диаметру составляло *l*/D = 40. Максимальная скорость вращения шнеков составляла 600 об/мин, а максимальная температура 400°С. Для высоконаполненных КПМ скорость вращения шнеков варьировалась от 20 до 100 об/мин в зависимости от величины усилия на валу привода.

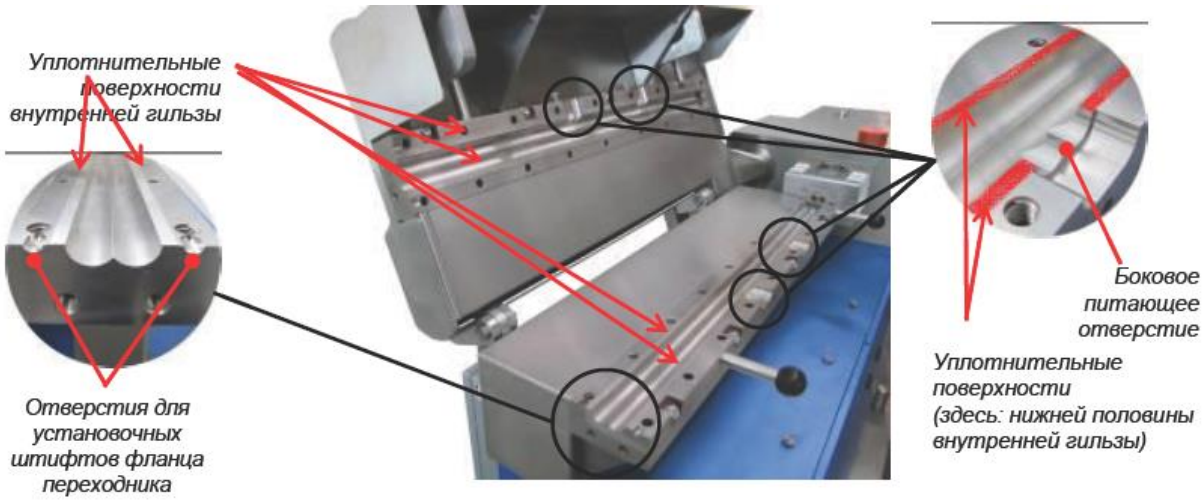


Рисунок 4.24 – Внешний вид экструдера с открытым цилиндром

Скорости вращения шнеков основного и бокового питателей регулировались от 0 до 100 об/мин и выбирались исходя из типа наполнителя и его содержания в композиции. Оба шнека вращаются в одном направлении. Максимальное усилие на валу привода составляло 2×40 Н/м. Диаметр фильеры экструзионной головки составлял 3,0 мм. После охлаждения в охладительной ванне стренга изготовленного КПМ гранулировалась с помощью гранулятора.

Для изготовления филамента диаметром 1,75 мм для 3Д-принтера из разработанных КПМ применялся одношнековый экструдер с прецизионной системой контроля отклонения диаметра в пределах ± 3 %. Одношнековый экструдер снабжен четырьмя зонами нагрева и температурный профиль для композиций на основе ПЛА задавался как 160/190/195/190°С. В этом случае филамент после ванны охлаждения принимался на приемник, снабженный приемным барабаном (рисунок 4.25).



Рисунок 4.25 – Приемный барабан с филаментом ПЛА/бронза

За последние 5 лет в общей сложности было изготовлено более 1000 кг наполненных композиций с такими наполнителями, как медь, бронза, древесная мука, карбонильное железо, нержавеющая сталь, графит, ТУ, гексагональный нитрид бора и УНТ, что свидетельствует о возможности крупнотоннажного производства разработанных композиций (см. Приложение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально доказано, что добавление небольшого количества углеродных нанотрубок (не более 1,0 вес.%) в полимерные электропроводящие композиции, наполненные техническим углеродом, позволяет получить тройные электропроводящие композиции, содержание основного наполнителя в которых может быть уменьшено на 5-15 вес.% по сравнению с двойными полимерными композициями, при одинаковых значениях удельного объемного сопротивления. Предложенный подход позволяет существенно повысить физико-механические и реологические свойства и технологичность разработанных композиций.

2. Установлено, что теплопроводность двойных полимерных композиций полимер/графит может быть увеличена на 20-40% за счет добавления в них 1-3 вес.% углеродных нанотрубок или технического углерода.

3. Экспериментально установлено, что добавление порошков металлов, таких как вольфрам или свинец приводит к резкому уменьшению вязкости и снижению реологических свойств композиций на основе полилактида.

4. Разработаны и исследованы новые композиционные полимерные материалы с заданными электрическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

5. Изготовлены и исследованы прототипы изделий, изготовленных из полимерных композиций с заданными свойствами.

6. Разработаны технологические режимы изготовления лабораторных партий композиций для трехмерной печати на основе полилактида.

7. Методом трехмерной печати изготовлены прототипы изделий и исследованы их физико-механические свойства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шульга, А.В. Композиты, ч. 1. Основы материаловедения композиционных материалов / А.В. Шульга – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – 96 с.

2. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии / М.Л. Кербер – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

3. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочное пособие / под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевского. Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Наука, 1981. – 736 с.

4. Крикоров, В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы / В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 172 с.

5. Крок, П. Современные композиционные материалы / Под ред. П. Крока, Л. Броумана. Пер. с англ. под ред. А.А. Ильюшина и Б.Е. Победри. – М.: Мир, 1978. – 568 с.

6. Miriyala, S.M. Segregated network of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: Influence of clay on the electrical and mechanical behavior / S.M. Miriyala, Y.S Kim, L. Liu, J.C.Grunlan // Marcomolecular Chemistry Physics – 2008. – V. 209. – P. 2399–2409.

7. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль – М.: Химия, 1984. – 240 с.

8. Саввинова, М.Е. Влияние механической деформации на электрические свойства композиции / М.Е. Саввинова, Н.А. Коваленко // Пластические массы – 2012. – № 3. – С. 10–12.

9. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров : под редакцией Б.И. Сажина. – Л.: Химия, 1977. – 250 с.

10. Харитонов, Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой / Е.В Харитонов – М.: Радио и связь, 1983. – 130 с.

11. Stauffer, D. Introduction to percolation theory, 2nd Ed / D. Stauffer, A. Aharony // – London: Taylor and Francis, 1992. – 91 p.

12. Дувакина, Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам / Н.И. Дувакина, Н.И. Ткачева // Пластические массы – 1989. –№ 11. – С. 46–48.

13. Ramasubramaniam, R. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications / R. Ramasubramaniam, J. Chen, H.Y. Liu // Applied Physics Letters – 2003. – Vol. 83, № 14. – P. 2928–2930.

14. Szentes, A. Electrical resistivity and thermal properties of compatibilized multi-walled carbon nanotube/polypropylene composites / A. Szentes [et al.] // Express Polymer Letters – 2012. – V. 6, № 6. – P. 494–502.

15. Sumfleth, J. Comparison of rheological and electrical percolation phenomena in carbon black and carbon nanotube filled epoxy polymers / J. Sumfleth, S.T. Buschhorn, K. Schulte // Journal of Materials Science and Technology – 2011. – V. 46, № 3. – P. 659–669.

16. Zou, J.-F. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold / J.-F. Zou [et al.] // Journal of Polymer Science : B: Polymer Physics – 2002. – V. 40. – P. 954–963.

17. Xi, Y. Electrical properties of segregated ultrahigh molecular weight polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites / Y. Xi, A. Yamanaka, Y. Bin, M. Matsuo // Journal of Applied Polymer Science – 2007. – V. 105. – P. 2868–2876.

18. Moniruzzaman, M. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes / M. Moniruzzaman, K.I. Winey // Macromolecules – 2006. – V. 39, № 16. – P. 5194–5205.

19. Леус, З.Г. Исследование электропроводности полиэфирсульфона, модифицированного углеродными трубками / З.Г. Леус [и др.] // Пластические массы – 2012. – № 7. – С. 47–49.

20. Bao, H.-D. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites / H.-D. Bao, Z.-X. Guo, J. Yu // Polymer – 2008. – V. 49, № 17. – P. 3826–3831.

21. Sabet, M. Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes / M. Sabet, H. Soleimani // 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. Madrid, – 2014. – P. 1–9.

22. Xiao, K.Q. Mechanical and reological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites / K.Q. Xiao, L.C. Zhang, I. Zarudi // Composites Science and Technology – 2007. – V. 67. – P. 177–182.

23. Сыроватская, И. К. Саморегулируемый полимерный материал / И. К. Сыроватская // Тез. науч. практ. конф. молодых ученых. Якутск: Изд-во ЯГУ, – 1996. – С. 3539.

24. Билалов, Я.М. Электропроводящие материалы на основе модифицированного полистирола / Я.М. Билалов, А.А. Рагимова, С.М. Ибрагимова // Пластические массы – 2007. – № 1. – С. 18–20.

25. Саввинова, М.Е. Исследование электрофизических свойств углеродосодержащих композиций на основе полиолефинов / М.Е. Саввинова, Н.А. Коваленко // Пластические массы – 2007. – № 7. – С. 4–5.

26. Лящук, Т.Г. Электропроводность композитов на основе поливинилхлорида и наночастиц меди / Т.Г. Лящук // Пластические массы – 2011. – № 4. – С. 8–12.

27. Курыптя, Я.А. Токопроводящие полиолефиновые композиции полученные экструзионным методом / Я.А. Курыптя [и др.] // Пластические массы – 2013. – № 8. – С. 53–57.

28. Смирнов, М.А. Электроактивные композиты на основе полистирола, полианилина и пористых пленок полиэтилена: дис…. канд. хим. наук: 02.00.06 / М. А. Смирнов. – СПб. – 2007.

29. Haggenmueller, R. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity / R. Haggenmueller [et al.] // Macromolecules –2007. – № 40. – P. 2417–2421.

30. Yoo, Y. Thermal conductive carbon filled polymer composites / Y. Yoo [et

al.] // Proc. 18th Intern. Conf. Comp. Mat. Korea, August 21-26. – 2011. – P. 3–20.

31. Криваткин, А. Теплорассеивающие пластмассы – вызов алюминию / А. Криваткин, Ю. Сауненко // Полупроводниковая светотехника – 2010. – № 1. – С. 54–56.

32. Yung, K.C. Effect of AlN content on the performance of brominated epoxy resin for printed circuit board substrate / K.C. Yung [et al.] // Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 2007. – V. 43, № 13. – P. 1662–1674.

33. Khumalo, V.M. Polyethylene/synthetic boehmite alumina nanocomposites: Structure, thermal and rheological properties / V.M. Khumalo, J. Karger-Kocsis, R. Thomann // Express Polymer Letter – 2010. – V. 4, № 5. – P. 264–274.

34. Han, Z. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review / Z. Han, A. Fina // Progress in Polymer Science – 2011. – V. 36, № 7. – P. 914–944.

35. Коснырев, В. Теплопроводные материалы компании Bergquist / В. Коснырев // Силовая электроника – 2008. – № 2. – С. 118–122.

36. Piao, M. Preparation and characterization of expanded graphite polymer composite films for thermoelectric applications / M. Piao [et al.] // Physica Status Solidi (b) – 2013. – V. 250, № 12. – P. 2529–2534.

37. Lebedev, S.M. Novel polymeric composites with nonlinear current-voltage characteristic / S.M. Lebedev, O.S. Gefle, A.E. Strizhkov // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation – 2013. – V. 20, № 1. – P. 289–295.

38. Wang, X. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties / X. Wang [et al.] // Nanoscale Research Letters – 2012. – V. 7. – P. 662–669.

39. Luo, X. A microjet array cooling system for thermal management of high-brightness LEDs / X. Luo, S. Liu // IEEE Transactions Advanced Packaging – 2007. – V. 30, № 3. – P. 475–484.

40. Luo, X. Experimental and numerical investigation of a microjet-based cooling system for high power LEDs / X. Luo [et al.] // Heat Transfer Engineering –

2008. – V. 29, № 9. – P. 774–781.

41. Deng, Y. A liquid metal cooling system for the thermal management of high power LEDs / Y. Deng, J. Liu // International Communications Heat and Mass Transfer – 2010. – V. 37. – P. 788–791.

42. Kim, L. Thermal analysis of LED array system with heat pipe / L. Kim [et al.] // Thermochimica Acta – 2007. – Vol. 455. – P. 21–25.

43. Lu, X.-Y. Thermal analysis of high power LED package with heat pipe heat sink / X.-Y. Lu, T.-C. Hua, Y.-P. Wang // Microelectronics – 2011. – V. 42. – P. 1257–1262.

44. Tang, Y. A high power LED device with chips directly mounted on heat pipes / Y. Tang [et al.] // Applied Thermal Engineering – 2014. – V. 66. – P. 632–639.

45. Криваткин, А. Применение теплорассеивающих пластмасс для охлаждения LED – кристаллов / А. Криваткин, Ю. Сакуненко // Современная светотехника – 2010. – № 4. – С. 50–54.

46. Fu, Y.-X. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives / Y.-X. Fu [et al.] // Applied Thermal Engineering – 2014. – V. 66. – P. 493–498.

47. Debelak, B. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties / B. Debelak, K. Lafdi // Carbon – 2007. – V. 45, № 9. – P. 1727–1734.

48. Lin, C. Graphite nanoplatelet pastes vs. carbon black pastes as thermal interface materials / C. Lin, D.D.L. Chung // Carbon – 2009. – V. 47. – P. 295–305.

49. Li, J. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets / J. Li, J. K. Kim // Composites Science and Technology – 2007. – V. 67, № 10. – P. 2114–2120.

50. Калошкин, С.Д. Исследование физико-механических и теплофизических свойств теплопроводящих композитов на основе полипропилена / С.Д. Калошкин [и др.] // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – С. 35-39

51. Джанк, Н. Новый подход к организации охлаждения мощных

светодиодов / Н. Джанк, Д. Новак, З. Янив // Современная светотехника – 2012. – № 5. – С.60–63.

52. Харрис, Дж. Недорогой теплоотвод на основе AlN для корпусов светодиодов высокой мощностью / Дж. Харрис // Современная светотехника – 2013. – № 5. – С.80–82.

53. Экстрем, Т. Теплопроводящий материал / Т. Экстрем, Ц. Чжэн, К. Клоуб, С.К. Гордеев, Л.В. Данчукова / Патент на изобретение №2270821. 27.06.2006.

54. Biercuk, M.J. Carbon nanotube composites for thermal management / M.J. Biercuk [et al.] // Applied Physics Letters – 2002. – V. 80. – P. 2767–2769.

55. Лонг, Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Ю. Лонг. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кузнецова. – СПБ.: Научные основы и технологии, 2014. – 464 с.

56. Jacobsen, S. Polylactide - Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen / S. Jacobsen // Wechselwirkungen, Jahrbuch – 2000. – S. 53–64.

57. Белов, Д.А. Термомеханические свойства полилактидов / Д.А. Белов [и др.] // Вестник БГУ – 2007. – № 3. – С. 40–46.

58. Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid) / D. Garlotta // Journal of Polymers and the Environment – 2001. – V. 9, № 2. – P. 63–84.

59. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // Macromolecular Bioscience – 2004. – V. 4. – P. 835–864.

60. Круль, Л.П. Структура и физико-химические свойства биодеградируемых материалов на основе полилактидов / Л.П. Круль, Д.А. Белов, Г.В. Бутовская // Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География – 2011. – № 3. – С. 5–11.

61. Dietsch, B. A review – features and benefits of shape memory polymers (SMPs) / B. Dietsch, T. Tong // Journal of advanced material – 2007. – V. 39, № 2. – P. 3–12.

62. Ratna, D. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review / D. Ratna, J. Karger-Kocsis // Journal of Materials Science – 2007. – V. 43, № 1. – P. 254–269.

63. Liu, Y.J. Review of electro-active shape-memory polymer composite / Y.J. Liu [et al.] // Composites Science Technology – 2009. –V. 69. – P. 2064–2068.

64. Abdal-Hay, A. Biodegradable poly (lactic acid)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites fabrication using casting and hot press techniques / A. Abdal-Hay [et al.] // International Journal, Innovative Research In Science, Engineering and Technology – 2013. – V. 2, № 12. – P. 7976–7981.

65. Jana, R.N. Effect of multiwalled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)diol / R.N. Jana, C. Im, H. Bhunia // Journal of Thermoplactic Composite Materials – 2009. – V. 22, №5. – P. 531–546.

66. Mina, M.F. Characterization of biodegradable nanocomposites with poly(lactic acid) and multi-walled carbon nanotubes / M.F. Mina [et al.] // International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, Nuclear, Materials Metallurgical Engineering – 2013, – V. 7, №1. – P. 66–71.

67. Haque, M.A. Multi-walled carbon nanotubes reinforced isotactic polypropylene nanocomposites: Enhancement of crystallization and mechanical, thermal and electrical properties / M.A. Haque [et al.] // Polymer Composites – 2012. – V. 33. – P. 1094–1104.

68. Kuana, C.-F. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites / C.-F. Kuana [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2008. – V. 69. – P. 1395–1398.

69. Chiu, W.-M. A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic polylactic acid composites / W.-M. Chiu [et al.] // Journal of Applied Polymer Science – 2008. – V. 108. – P. 3024–3030.

70. Nakamura, A. Enhancement of thermal diffusivity of poly(L-lactic acid) composites with a net-like structure of carbon fibers / A. Nakamura, M. Iji // Journal of Materials Science – 2009. –V. 44. – P.4572–4576.

71. Wu, N. Toughening of poly(L-lactide) modified by a small amount of acrylonitrile–butadiene–styrene core-shell copolymer / N. Wu, H. Zhang // Journal of Applied Polymer Science – 2015, DOI: 10.1002/APP.42554.

72. Devaux, E. PLA/Carbon nanotubes multifilament yarns for relative humidity textile sensor / E. Devaux [et al.] // Journal Engineered Fiber and Fabrics – 2011. – V. 6, № 3. – P. 13–24.

73. Lizundia, E. Nano- and microstructural effects on thermal properties of poly(L-lactide)/multi-wall carbon nanotube composites / E. Lizundia [et al.] // Polymer – 2012. – V. 53. – P. 2412–2421.

74. Кушнир, Н.В. 3D-принтеры: История и технологии трехмерной печати / Н.В. Кушнир [и др.] // Научные труды КубГТУ – 2015, – № 6. – С. 1–9.

75. Лысыч, М.Н. Области применения технологий 3D печати / М.Н. Лысыч, М.Л. Шабанов, В.В. Романов // Современные наукоемкие технологии – 2014. – № 12. – С. 165–169.

76. Bártolo, P. Biomedical production of implants by additive electrochemical and physical processes / P. Bártolo [et al.] // CIRP Annals – Manufacturing Technology – 2012. – № 61. – P. 635–655.

77. Ciurana, J. Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture / J. Ciurana, L. Serenóa, E. Vallès // Procedia CIRP – 2013. – V. 5. – P. 152–157.

78. Song, Y. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA / Y. Song [et al.] // Materials and Design – 2017. – V. 123. – P. 154–164.

79. Carneiro, O.S. Fused deposition modeling with polypropylene / O.S. Carneiro, A.F. Silvia, R. Gomes // Materials and Design – 2015. – V. 83. – P. 768–776.

80. Tymrak, B.M. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions / B.M. Tymrak, M. Kreiger, J.M. Pearce // Materials and Design – 2014. – V. 58. – P. 242–246.

81. Parker, W.J. A flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / W.J. Parker [et al.] // Applied Physics – 1961. –

V. 32. – P. 1679–1684.

82. Bouchet, J. Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept / J. Bouchet [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 2000. – V. 40. – P. 36–45.

83. Sandler, J. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties / J. Sandler [et al.] // Polymer – 1999. – V. 40. – P. 5967–5971.

84. Kusy, R.P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates / R.P. Kusy // Applied Physics – 1977. – V. 48. – P. 5301–5305.

85. Malliaris, A. Influence of particles size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders / A. Malliaris, D.T. Turner // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – P. 614–618.

86. Feng, J. Carbon black filled immiscible blends of poly(vinylidene fluoride) and high density polyethylene: Electrical properties and morphology / J. Feng, C.-M. Chan // Polym. Eng. Sci. – 1998. – V. 38. – P. 1649–1657.

87. Breuer, O. Electrical properties of structured HIPS/gamma-irradiated UHMWPE/CB blends / O. Breuer [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 2000. – V. 40. – P. 1015–1024.

88. Geuskens, G. The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / G. Geuskens [et al.] // European Polym. J. – 1987. – V. 23. – P. 993–995.

89. Gubbels, F. Design of electrical composites: determining the role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends / F. Gubbels [et al.] // Macromolecules – 1995. – V. 28. – P. 1559–1566.

90. Feller, J.F. Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite / J.F. Feller, S. Bruzaud, Y. Grohens // Materials Letters – 2004. – V. 58. – P. 739–745.

91. Liu, L. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites / L. Liu, J.C. Grunlan // Adv. Funct. Mater – 2007. – V. 17. – P. 2343–2348.

92. Moon, T.J. Physical properties and adhesion of the polymer/metal composites / T.J. Moon, J.H. Kim, C.H. Choi // Polymer – 1983. – V. 7. – P. 380–391.

93. Levon, K. Multiple percolation in conducting polymer blends / A. Margolina, A.Z. Patashinsky // Macromolecules – 1993. – V. 26. – P. 4061–4063.

94. Mallette, J.G. Carbon black filled PET/PMMA blends: Electrical and morphological studies / J.G. Mallette [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 2000. – V. 40. – P. 2273–2278.

95. Calberg, C. Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends / C. Calberg [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – V. 32, № 13. – P. 1517–1525.

96. Ferrara, M. Influence of the electrical field applied during thermal cycling on the conductivity of LLDPE/CNT composites / M. Ferrara [et al.] // Physica E. – 2007. – V. 37. – P. 66–71.

97. Jin, F.-L. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites / F.-L. Jin, S.-J. Park // Carbon Letters – 2011. – V. 12. – P. 57–69.

98. Zhang, Q. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique / Q. Zhang [et al.] // Carbon – 2006. – V. 44. – P. 778–785.

99. http://ocsial.com.

100. Mather, P.J. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials. Part II The relationship between the positive temperature coefficient and the volume resistivity / P.J. Mather, K.M. Thomas // J. Mat. Sci. – 1997. – V. 32. – P. 1711–1715.

101. López-Lorente, A.I. Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state / A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel // Analyst – 2013. – V. 139. – P. 290–298.

102. Jonscher, A.K. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // London: Chelsea Dielectric Press – 1996.

103. Лебедев, С.М. Электрофизические свойства теплопроводящих полимерных материалов / С.М. Лебедев [и др.] // Изв. ВУЗов. Физика – 2014. – Т. 57, № 10. – С. 112–115.

104. Lebedev, S.M. Electrophysical properties of thermally conductive polymer materials / S.M. Lebedev [et al.] // Rus. Phys. J. – 2015. – V. 57, №. 10. – P. 1423–1427.

105. Lebedev, S.M. Conductive carbon nanotube-reinforced polymer composites and their characterization / S.M. Lebedev [et al.] // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2016. – V. 23. – P. 1723–1731.

106. Vahedi, F. Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites / F. Vahedi [et al.] // New Carbon Mater – 2014. – V. 29. – P. 419–425.

107. Gorrasi, G. Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: Morphology and Physical Properties / G. Gorrasi [et al.] // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. – 2007. – V. 45. – P. 597–606.

108. Zeng, J.L. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material / J.L. Zeng [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 101. – P. 385–389.

109. Yorifuji, D. Enhanced thermal conductivity over percolation threshold in polyimide blend films containing ZnO nano-pyramidal particles: advantage of vertical double percolation structure / D. Yorifuji, S. Ando // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 4402–4407.

110. Zhou, W. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites / W. Zhou [et al.] // Mat. Res. Bull. – 2007. – V. 42. – P. 1863–1873.

111. Zhang, R. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite / R. Zhang [et al.] // Compos. Sci. Technol. – 2009. – V. 69. – P. 1499–1504.

112. Lebedev, S.M. Elastomeric materials with a non-linear current-voltage characteristic for high-voltage cables / S.M. Lebedev, L.I. Leschenko, O.S. Gefle //

Elect. Technol. – 1994. – V. 4. – P. 63–68.

113. Mitsuishi, K. Effect of filler properties on the modulus of oriented polypropylene filled with flake-like fillers / K. Mitsuishi, S. Kodama, H. Kawasaki // J. Macromol. Sci. B: Phys. – 1987. – V. 26. – P. 479–494.

114. Chow, T.S. The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers / T.S. Chow // J. Mater. Sci. – 1980. – V. 15. – P. 1873–1888.

115. Vert, M. Degradable polymers in a living environment: where do you end up? / M. Vert [et al.] // Polym. Int. – 2002. – V. 51. – P. 840–844.

116. Sinclair, R.G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic / R.G. Sinclair // J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem. – 1996. – V. 33. – P. 585–597.

117. Vainionpaa, S. Surgical applications of biodegradable polymers in human tissues / S. Vainionpaa, P. Rokkanen, P. Tormala // Prog. Polym. Sci. – 1989. – V. 14. – P. 679–716.

118. Jong, W.H.D. Tissue response to partially in vitro predegraded poly-L-lactide implants / W.H.D. Jong [et al.] // Biomaterials – 2005. – V. 26. – P. 1781–1791.

119. Langer, R. Tissue engineering / R. Langer, J.P. Vacanti // Science. – 1993. – V. 260. – P. 920–926.

120. Gupta, A.P. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: a critique / A.P. Gupta, V. Kumar // Europ. Polym. J. – 2007. – V. 43. – P. 4053–4074.

121. Gupta, B. Poly(lactic acid) fiber: An overview / B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn // Prog. Polym. Sci. – 2007. – V. 32. – P. 455–482.

122. Luckachan, G.E. Biodegradable polymers - A review on recent trends and emerging perspectives / G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai // J. Polym. Environ. – 2011. – V. 19. – P. 637–676.

123. Sullivan, E.M. Effect of compounding method and processing conditions on the electrical response of exfoliated graphite nanoplatelet/polylactic acid nanocomposite films / E.M. Sullivan [et al.] // J. Mater. Sci. – 2016. – V. 51. – P. 2980–

2990.

124. Hayashi, S. Room-temperature-functional shape memory polymers / S. Hayashi [et al.] // Plastics Engineering. – 1995. – V. 51. – P. 29–31.

125. Gonçalves, E.M. Three-dimensional printed PCL-hydroxyapatite scaffolds filled with CNTs for bone cell growth stimulation / E.M. Gonçalves [et al.] // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2016. – V. 104B. – P. 1210–1219.

126. Raquez, J.-M. Polylactide (PLA)-based nanocomposites / J.-M. Raquez // Prog. Polym. Sci. – 2013. – V. 38. – P. 1504–1542.

127. Ray, S.S. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in green the 21st century materials word / S.S. Ray, M. Bousmina // Prog. Mater. Sci. – 2005. – V. 50. – P. 962–1079.

128. Murariu, M. Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties / M. Murariu [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2015. – https://doi.org/10.1002/app.42480.

129. Murariu, M. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite / M. Murariu [et al.] // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – V. 95. – P. 889–900.

130. Nan, C.W. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites / C.W. Nan, Z. Lin // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 375. – P. 666–669.

131. Basset, C.A. Generation of electric potentials by bone in response to mechanical stress / C.A. Basset, R.O. Becker // Science – 1962. – V. 137. – P. 1063–1064.

132. Basset, C.A. Effect of electric current on bone in vivo / C.A. Basset, R.J. Pawluk, R.O. Becker // Nature – 1964. – V. 204. – P. 652–654.

133. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature – 1991. – Vol. 354. P. 56–58.

134. Радушкевич, Л. В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л. В.

Радушкевич, В. М. Лукьянович // ЖФХ – 1952. – Т. 26. – С. 88–95.

135. Kapitza, P.L. Collected papers of P.L. Kapitza: Ed. by D. ter Haar. – Oxford: Pergamon Press, 1965 – V. 2.

136. Every, A.G. The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites / A.G. Every [et al.] // Acta. Metall. Mater. – 1992. – V. 40. – P. 123–129.

137. Dunn, M.L. The effective thermal conductivity of composites with coated reinforcement and the application to imperfect interfaces / M.L. Dunn, M. Taya // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 1711–1722.

138. Torquato, S. Effect of interface on the properties of composite media / S. Torquato, M.D. Rintoul // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 4067–4070.

139. Nan, C.W. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance / C.W. Nan [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 10. – P. 6692–6699.

140. Chantrenne, P. Analytical model for the thermal conductivity of nanostructures / P. Chantrenne, J.-L. Barrat // Superlattices Microstruct. – 2004. – V. 35. – P. 173–186.

141. Nan, C.W. Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites / C.W. Nan [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 3549–3551.

142. Gojny, F.H. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites / F.H. Gojny [et al.] // Polymer – 2006. – V. 47. – P. 2036–2045.

143. Shenogin, S. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites / S. Shenogin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P. 8136–8144.

144. Shenogina, N. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites / N. Shenogina [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – 133106/1–3. https://doi.org/10.1063/1.2056591.

145. Matsuzaki, R. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites

by in-nozzle impregnation / R. Matsuzaki [et al.] // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – 23058, doi: 10.1038/srep23058.

146. Es-Said, O.S. Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples / O.S. Es-Said [et al.] // Mater. Manufact. Proc. – 2000. – V. 15. – P. 107–122.

147. Лебедев, С.М. Влияние порошков тяжелых металлов на реологические свойства полилактида / С.М. Лебедев [и др.] // Изв. ВУЗ'ов. Физика – 2017. – Т. 60, № 4. – С. 61–66.

148. Lebedev, S.M. Influence of heavy metal powders on rheological properties of poly(lactic acid) / S.M. Lebedev [et al.] // Russian Phys. J. – 2017. – V. 60, № 4 . – P. 624–630.

149. Збинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден – М.: Мир, 1966, – 355 с.

150. Kister, G. Vibrational analysis of poly(L-lactic acid) / G. Kister [et al.] // J. Raman Spectr. – 1995. – V. 26. – P. 307–311.

151. Kister, G. Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s / G. Kister, G. Cassanas, M. Vert // Polymer – 1998. – V. 39. – P. 267–273.

152. Oliveira, J.E. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study / J.E. Oliveira [et al.] // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2013. – V. 2013. – doi: 10.1155/2013/409572.

153. Agarwal, M. Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment / M. Agarwal, K.W. Koelling, J.J. Chalmers // Biotechnol. Prog. – 1998. – V. 14. – P. 517–526.

154. Макквиллин, Ф.Дж. Гомогенное гидрирование в органической химии / пер. с англ. Ф.Дж. Макквиллин – М.: Химия, 1980, – 160 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО “ХоумСтайл”
_____ Журавлев Д.В.
“____” _____ 2018 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Амитова Е.Т. “Разработка и исследование многофункциональных микро- и наноразмерных композиционных полимерных материалов с заданными свойствами”, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Результаты диссертационной работы Амитова Ернара Танирбергенулы были использованы в ООО “ХоумСтайл”, г. Томск при изготовлении филаментов для технологии 3Д-печати.

Установленные в работе закономерности, полученные соискателем, позволили разработать и изготовить опытные партии композиционных полимерных материалов на основе полилактида с наполнителями из порошков бронзы, меди и древесной муки.

Изготовленные композиционные материалы позволили существенно расширить номенклатуру изготавливаемых в ООО “ХоумСтайл” филаментов для 3Д-принтеров. За период с 2016 по 2018 гг. в ФГАОУ ВО НИ ТПУ было изготовлено более 1500 кг наполненных композиций по заказам ООО “ХоумСтайл”.

Изготовленные в ФГАОУ ВО НИ ТПУ наполненные полимерные композиции позволили обеспечить необходимое качество изготавливаемых в ООО “ХоумСтайл” филаментов для трехмерной печати.

Настоящий акт не является основанием для финансовых претензий.