

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск - 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель: **Лебедев Сергей Михайлович**
доктор технических наук, вед. научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Овсянников Александр Георгиевич**
доктор технических наук, профессор.
АО «Электросетьсервис ЭНЕС»,
главный специалист

Михайлов Михаил Михайлович
доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ. Лаборатория
радиационного и космического материаловедения,
ТУСУР, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Сибирский физико-технический институт
им. акад. В.Д. Кузнецова ФГАОУ ВО Национального
исследовательского Томского государственного
университета, г. Томск

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.10 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова, д. 7, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2800/worklist>

Автореферат разослан «___» октября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.269.10, к.т.н.



А.В. Прохоров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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, полупроводниковых приборах и аддитивных технологиях. Абсолютное большинство полимеров являются электроизоляционными и теплоизолирующими материалами, неспособными проводить электрический ток и тепло. Повышение проводимости, коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерных материалов возможно за счет модификации свойств базовых полимеров путем введения микро-, субмикро- или наноразмерных наполнителей с высокой электро- или теплопроводностью. В качестве таких наполнителей в настоящее время используются порошки металлов (Ag, Al, Cu, Fe и др.), технический углерод (ТУ), графитовые волокна, нитриды и оксиды металлов. Однако для получения заданных значений удельного объемного сопротивления (ρ_v) и λ содержание наполнителей в КПМ должно составлять от 15 вес.% до 70 об.%, что приводит к резкому увеличению вязкости расплава композиций при их переработке, и существенно снижает как механические, так и реологические свойства КПМ.

Композиции, наполненные ТУ, применяемые в качестве материалов для снятия зарядов статического электричества, экранирующего слоя кабеля и полупроводящих изделий технического назначения, являются самыми распространенными электропроводящими полимерными материалами благодаря их стоимостным преимуществам по сравнению с другими КПМ. Однако высокое содержание ТУ приводит к резкому снижению показателя текучести расплава (ПТР), что затрудняет переработку таких материалов методом экструзии и литья под давлением.

Применение теплопроводящих полимерных материалов (ТПМ) позволяет отказаться от использования металлов при изготовлении теплоотводящих элементов конструкций. Замена дорогостоящих металлов теплопроводящими полимерными композициями позволяет значительно снизить себестоимость ТПМ и существенно уменьшить их вес. В этой связи, снижение содержания наполнителей, с целью повышения показателя текучести (ПТР) в электро- и теплопроводящих КПМ при заданном уровне проводимости и теплопроводности являются актуальной задачей.

Еще одной задачей, поставленной в диссертационной работе, является разработка новых КПМ на основе биоразлагаемых полимерных материалов, широко применяемых в аддитивных технологиях, в частности, в технологии 3Д-печати. Одним из наиболее известных и широко применяемых биополимеров является полилактид (ПЛА), термопластичный биоразлагаемый полимер – полиэфир молочной кислоты. В отечественной и зарубежной литературе содержится достаточно много работ посвященных разработке КПМ на основе ПЛА. Однако до сих пор на рынке отсутствуют электро- и теплопроводящие композиции, пригодные для переработки методом 3Д-печати. Разработка новых КПМ на основе биоразлагаемых полимерных материалов, получаемых из возобновляемых источников, позволит решить проблему загрязнения окружающей среды отходами синтетических полимеров.

Цель диссертационной работы и задачи исследования

В этой связи, целью данной работы являлась разработка новых композицион-

ных полимерных материалов с заданными свойствами и технологии их изготовления.

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

1. Разработка и исследование новых КПМ с заданными электрическими, теплофизическими, реологическими и физико-механическими свойствами на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) наполненного порошками ТУ, графита и одностенными углеродными нанотрубками (УНТ).

2. Изготовление КПМ на основе ЛПЭНП с заданными электрофизическими, теплофизическими и реологическими свойствами, перерабатываемых методами экструзии и литья под давлением.

3. Разработка, изготовление и испытание прототипов охлаждающего элемента светодиодных ламп, изготовленных из КПМ с высокой теплопроводностью.

4. Разработка технологических режимов изготовления лабораторных партий новых КПМ для трехмерной печати на основе ПЛА.

5. Изготовление прототипов изделий методом 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 «Национального исследовательского Томского политехнического университета» (ИШНПТ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск), в рамках хозяйственных договорных работ № 3-700/2015, 3-320/2016 и гранта РФФИ № 13-08-98068.

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.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Результаты комплексных исследований электрофизических, реологических, физико-механических и морфологических свойств новых полимерных композиций, на основе которых разработаны составы и рецептуры электропроводящих композиций, оптимизированные с точки зрения заданного уровня электропроводности и технологичности КПМ.

2. Комплексный подход при разработке составов и рецептур, который позволяет повысить коэффициент теплопроводности теплопроводящих полимерных композиций (ТПК) не менее чем в 14 раз по сравнению с полимерной матрицей.

3. Экспериментально установленные закономерности изменения реологических свойств ПЛА, наполненного порошками вольфрама или свинца, позволяю-

щие сформулировать требования по выбору и совместимости различных металлических наполнителей и полимерной матрицы на основе ПЛА.

Научная новизна результатов работы

1. Установлено, что добавление небольшого количества УНТ (0,1-1,0 вес.%) в двойные композиции ЛПЭНП/ТУ позволяет достичь заданного уровня проводимости при более низком содержании ТУ за счет более однородного распределения проводящих компонентов по объему электропроводящих полимерных композиций.

2. Разработаны и научно обоснованы составы и рецептуры новых ТПК с высокой теплопроводностью на основе ЛПЭНП и ПЛА. Добавление УНТ или ТУ в количестве 1-3 вес.% в двойные композиции ЛПЭНП/графит и ПЛА/графит позволяет на 20-40% увеличить коэффициент теплопроводности КППМ.

3. Впервые экспериментально установлено, что порошки вольфрама и свинца при смешении с ПЛА действуют как инициаторы деструкции полимерных цепей ПЛА, что приводит к существенному снижению вязкости расплава, энергии смешения и температуры плавления композиций.

Практическая значимость работы

Экспериментально обоснована целесообразность добавления УНТ в количестве 0,1-1,0 вес.% в двойные композиции ЛПЭНП/ТУ для получения заданного уровня проводимости электропроводящих композиций.

Разработаны новые рецептуры электропроводящих и теплопроводящих полимерных композиций на основе ЛПЭНП и ПЛА с заданными значениями ρ_v , λ и ПТР, пригодные для переработки методами экструзии и литья под давлением. Эффективность их применения подтверждается протоколами сравнительных испытаний.

Разработаны и изготовлены опытные партии композиций на основе полилактида с наполнителями из порошков бронзы, меди и древесной муки для трехмерной печати, что подтверждено актом об использовании результатов диссертационной работы.

Личный вклад автора

Диссертационная работа была выполнена при непосредственном личном участии автора. Автор внес определяющий вклад в выбор методов исследований, проведение основной части экспериментальных исследований, анализ и интерпретацию полученных данных.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: III Международная научно-техническая конференция Молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике ВТСНТ-2014» (г. Томск: ТПУ, 2014 г.); Всероссийская школа-семинар с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений» (г. Томск: ТПУ, 2014 г.); International Conference «Mechanical Engineering, Automation and Control Systems MEACS-2014» (г. Томск: ТПУ, 2014 г.); IV Международная научно-техническая конференция Молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике ВТСНТ-2015» (г. Томск: ТПУ, 2015 г.); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы и техноло-

гии новых поколений в современном материаловедении» (г. Томск: ТПУ, 2015 г.); XXI Всероссийская научно-техническая конференция «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность» (г. Томск: ТПУ, 2015 г.); XI International Scientific Conference for students and young scholars «SCIENCE AND EDUCATION - 2016» (г. Астана: ЕНУ, 2016 г.)

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 16 печатных работах: 5 статей в зарубежных журналах, в том числе 3 статьи в журналах с импакт-фактором больше 1; 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 докладов на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 154 наименования. Работа изложена на 140 страницах, включая 77 рисунков и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и выносимые на защиту положения, а также практическая значимость исследований.

В первом разделе приведен литературный обзор работ, посвященных исследованию микро- и наноразмерных КПМ с высокой электро- и теплопроводностью, сформулированы цели и задачи исследования. Проанализированы результаты применения УНТ для улучшения свойств КПМ и создания композиций электротехнического назначения. Выявлены проблемы переработки разработанных электропроводящих и теплопроводящих КПМ. Проанализированы результаты работ по созданию КПМ с заданными свойствами на основе биоразлагаемых полимеров, широко применяемых в аддитивных технологиях, в частности, в технологии 3Д-печати.

Во втором разделе описаны экспериментальные методы исследования, приведены основные характеристики используемых материалов, методика подготовки образцов для испытаний, оценены экспериментальные и статистические погрешности результатов измерений. В качестве полимерной основы (матриц) для создания многофункциональных КПМ с заданными свойствами были выбраны линейный полиэтилен низкой плотности марок LLDPE 3305 и 7635 производства фирмы Hanwha (Корея), статистический сополимер пропилена с этиленом (ССПП) марки 23015-30В производства ООО «Томскнефтехим» и полилактид марки Ingeo 4043D (Nature Works LLC). В качестве наполнителей, модифицирующих свойства полимерных матриц, были выбраны графит (Г) 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 с объемом смесительной камеры 55 см³ и максимальным усилием на валу 200 Н·м и двухшнекового лабораторного экструдера KETSE 20/40D EC (Brabender). Образцы для испытаний изготавливались из гранулята методом горячего прессования из расплава с помощью специальных пресс-форм. Образцы имели форму пластин с размерами 85×65×(0,8–6,0) мм. Для исследования частотных зависимостей активной составляющей проводимости

на переменном токе γ_a и фазового угла между напряжением и током φ применялся измерительный комплекс фирмы Solartron Analytical. 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 каждом экспериментальном условии было испытано не менее 5 образцов. Экспериментальные результаты представлялись в виде частотных зависимостей γ_a и φ , или в виде таблиц. Измерение проводимости на постоянном токе осуществлялось по двухзажимной схеме с помощью реохордного моста постоянного тока Р38. Измерения коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α композиционных материалов проводились с помощью анализаторов ТНВ-100 и XFA 500 фирмы Linseis. 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 на совмещенном ДСК-ДТА-ТГА анализаторе Q600 фирмы "TA Instruments". Определение основных физико-механических свойств КПМ производилось в соответствии с ГОСТ 11262-80 (ИСО R527) с помощью универсальной разрывной машины Instron 3345. 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 . Определение показателя текучести расплава 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. Определение величины ПТР производилось с помощью пластометра CEAST MF20 компании Instron. Морфология поверхности КПМ, размеры и форма частиц наполнителей исследовались с помощью методов оптической и электронной сканирующей микроскопии. Изготовление трехмерных объектов из разработанных электро- и теплопроводящих композиций осуществлялось с помощью 3Д-принтера Inspire S200 (TierTime Technology Co. Ltd.) методом послойного наложения. Распределение тепловых полей на поверхности образцов из теплопроводящих полимерных композиций и прототипов изделий осуществлялось методом тепловизионной термометрии с помощью портативного тепловизора.

В третьем разделе работы предложен новый подход для разработки и изготовления электропроводящих композиций (ЭК), основанный на добавлении небольшого количества УНТ в композиции полимер/ТУ, что обеспечивает возможность уменьшения содержания ТУ, и практического использования УНТ для их промышленного применения. В качестве материала полимерной матрицы был выбран линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП Hanwha 7635, Korea) плотностью $0,924 \text{ г/см}^3$ и показателем текучести расплава 20 г/10 мин. В качестве наполнителей применялись электропроводящий технический углерод марки П267Э и УНТ (TuballTM производства OCSiAl, Новосибирск, Россия). Средний размер частиц ТУ составлял около 22 нм, а средний диаметр УНТ – от 20 до 50 нм.

Измерения действительной составляющей проводимости на переменном напряжении $\gamma_a = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \text{tg} \delta$ (где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ϵ' – действительная составляющая комплексной диэлектри-

ческой проницаемости; $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь) и фазового угла между напряжением и током φ были произведены на переменном напряжении 3 В.

На рисунке 1 приведены зависимости γ_a для 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.

На рисунке 2 приведены зависимости γ_a для композиций ЛПЭНП/УНТ. 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 УНТ в композициях более 0,5 вес.% УНТ. Кроме того, квазиустановившаяся проводимость постоянного тока для композиций ЛПЭНП/УНТ наблюдается при более высоких частотах.

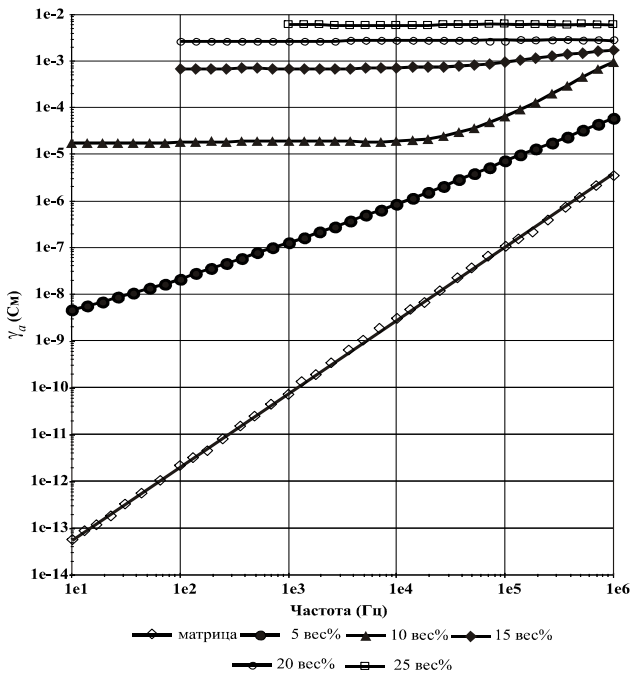


Рисунок 1 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ.

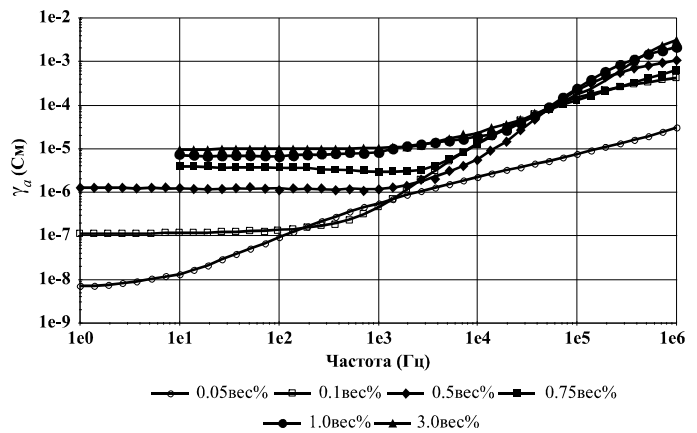


Рисунок 2 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/УНТ.

Для сравнения, на рисунке 3 представлены аналогичные зависимости для тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ 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. 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. 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.% (см. рисунки 1-3). То есть небольшое количество УНТ позволяет существенно уменьшить содержание ТУ в композициях (на 5-10 вес.%) за счет формирования разветвленной проводящей комбинированной сетки из частиц ТУ и УНТ.

На рисунке 4 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 ЛПЭНП близка к 90° , а значение $\text{tg}\delta$ близко к нулю ($\delta = 90^\circ - \varphi \approx 0^\circ$) во всем исследованном диапазоне частот, что характерно для неполярных диэлектриков.

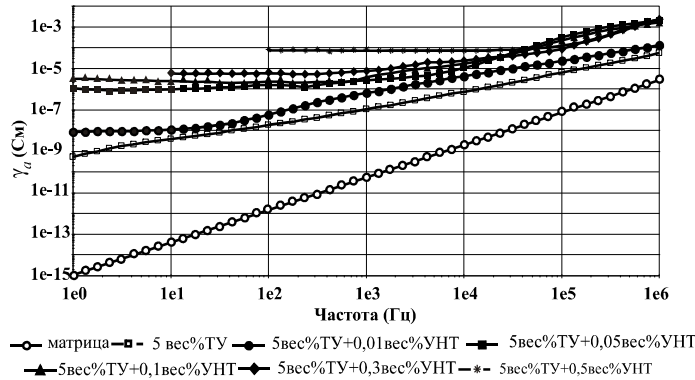


Рисунок 3 – Частотные зависимости γ_a для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 5 вес.% ТУ.

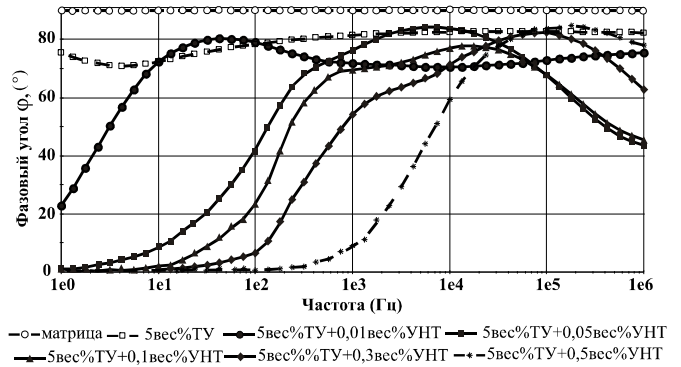


Рисунок 4 – Частотные зависимости фазового угла φ для полимерной матрицы и тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании ТУ 5 вес.% при различном содержании УНТ.

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 квазидиэлектрическими 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° .

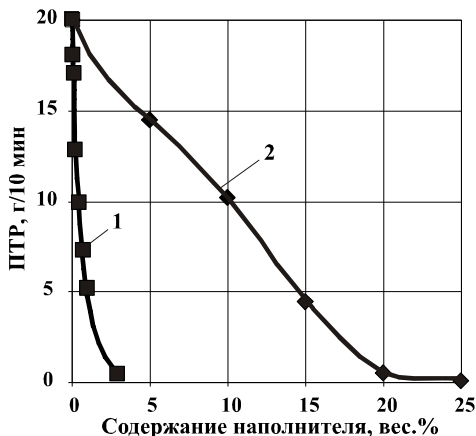


Рисунок 5 – Зависимости ПТР от содержания наполнителя для композиций: 1, ЛПЭНП/УНТ; 2, ЛПЭНП/ТУ.

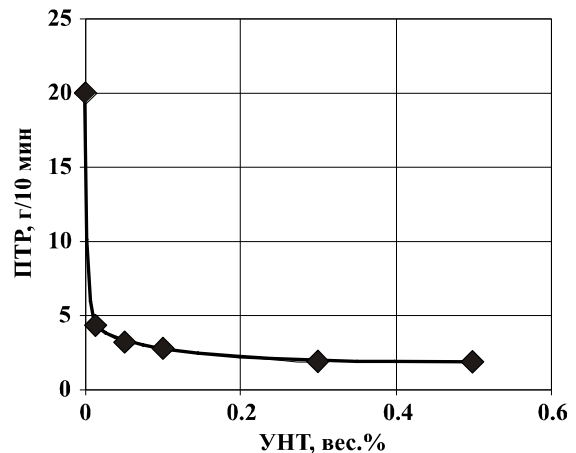


Рисунок 6 – Изменение величины ПТР для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 15 вес.% ТУ от содержания УНТ.

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

чески соизмерим с таковым для композиции ЛПЭНП/ТУ при содержании ТУ 10 вес.%. То есть, добавление небольшого количества УНТ приводит к резкому снижению ПТР композиций. Из рисунка 6 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.%. 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.

Для оценки эффективности применения УНТ в ЭПК на основе ЛПЭНП были проведены измерения удельного объемного сопротивления разработанных композиций. 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. На рисунке 7 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 (см. рисунок 5).

Для сравнения на рисунках 8 и 9 приведены зависимости удельного сопротивления тройных композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ. 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 7 и 9 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.

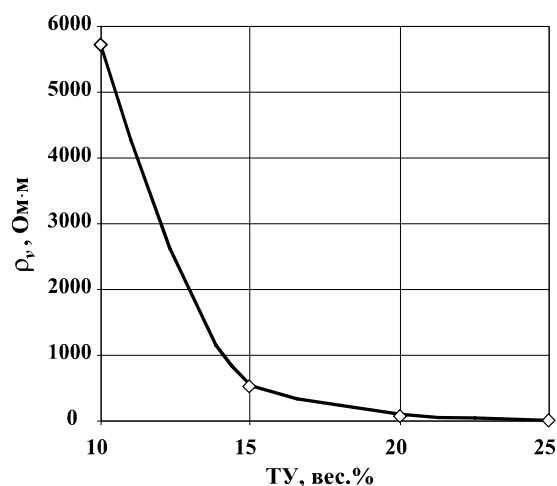


Рисунок 7 – Зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v композиций ЛПЭНП/ТУ от содержания ТУ.

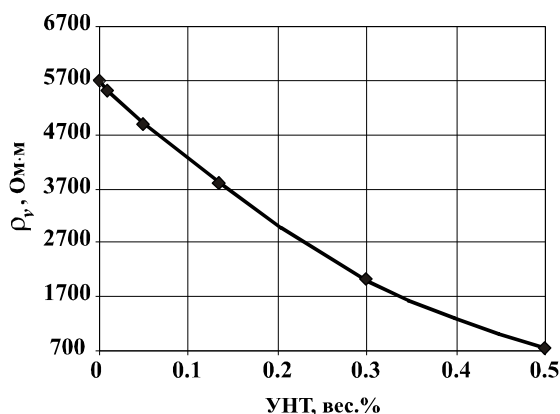


Рисунок 8 – Зависимость удельного объемного сопротивления композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 10 вес.% ТУ от содержания УНТ.

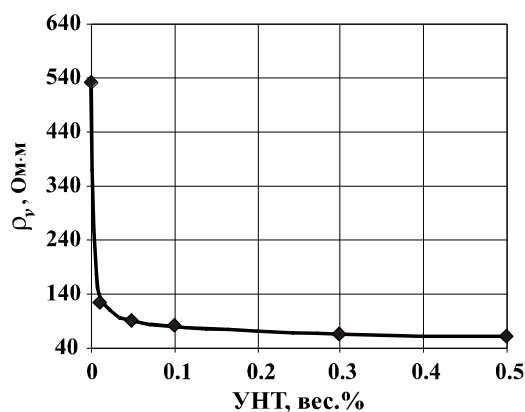


Рисунок 9 – Зависимость удельного объемного сопротивления композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 15 вес.% ТУ от содержания УНТ.

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.%.

Необходимо отметить, что 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. Таким образом, разработанные электропроводящие композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ, при содержании ТУ всего 15 вес.% и УНТ – от 0,1 до 0,5 вес.% при $\rho_v = 60-65$ 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.

Еще одной важнейшей проблемой при разработке ЭПК является ухудшение физико-механических свойств высоконаполненных композиций. Было установлено, что 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.

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 КПК. Кроме того, предложенный подход может быть одним из реальных путей применения УНТ в крупномасштабном производстве ЭПК для электротехнической промышленности.

В данном разделе приведены также результаты исследования в области разработки новых полимерных теплопроводящих композиций и изучения их основных свойств. 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 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. Поэтому в качестве наполнителя с высокой теплопроводностью применялся порошок натурального графита (Г) марки ГЭ-3 (ГОСТ 17022-81) со средним размером частиц 65 мкм. Содержание наполнителя (С, об.%) в ТПК варьировалось от 5 до 30 об.%.

Частотные зависимости γ_a и φ аналогичны таковым для ЭПК, с той лишь разницей, что 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.%.

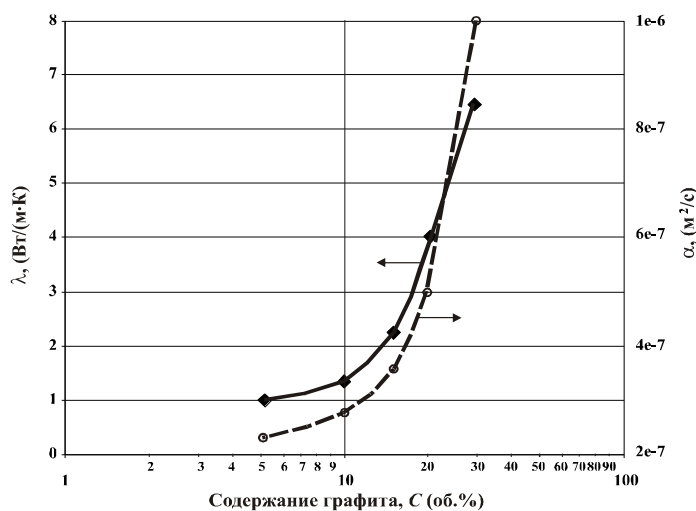


Рисунок 10 – Зависимости коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α от содержания графита для композиций ЛПЭНП/Г.

Для оценки влияния содержания наполнителя на теплофизические свойства ТПК, были измерены коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) полимерной матрицы ЛПЭНП и ТПК. Для полимерной матрицы ЛПЭНП значения λ и α составляли 0,36 Вт/(м·К) и $1,85 \cdot 10^{-7}$ м²/с соответственно. На рисунке 10 показаны полулогарифмические зависимости коэффициентов λ и α от содержания наполнителя для всех исследованных ТПК при комнатной температуре. 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 и формированием прямых контактов между частицами наполнителя, что ведет к образованию трехмерной сетки из частиц графита.

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. Это может быть связано с формированием более плотной объемной проводящей сетки за счет разницы в размерах частиц графита и ТУ.

Для оценки возможности рассеивания тепла разработанными ТПК были проведены исследования передачи тепла на поверхности образцов с помощью ИК-камеры. Типичные термограммы для образцов, изготовленных из ТПК с 30 об.% графита показаны на рисунке 11.

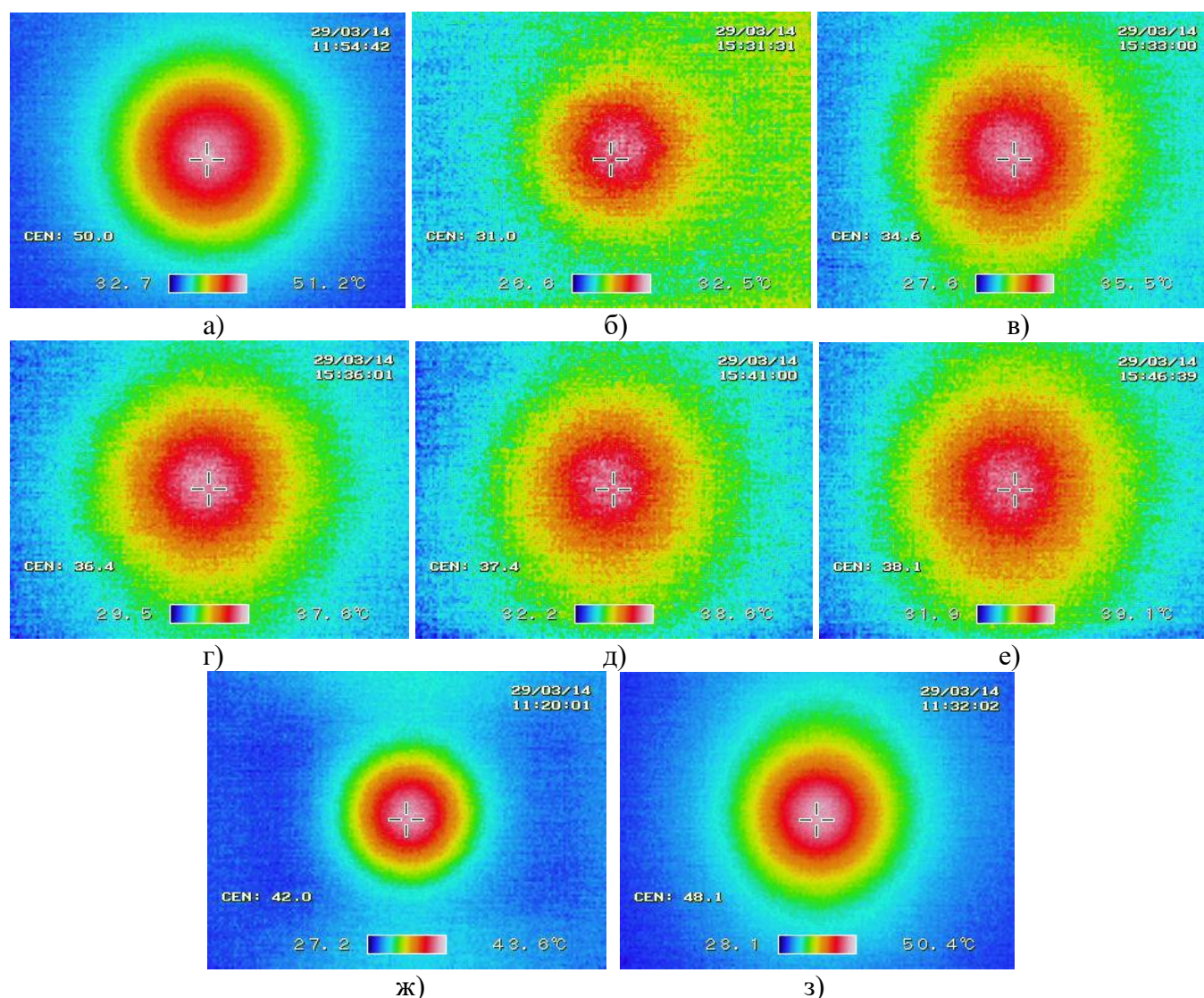


Рисунок 11 – Термограммы источника тепла (а), поверхности образца ТПК (б-е) и образца ЛПЭНП (ж, з) при различных временах: б – 30 с; в – 120 с; г – 300 с; д – 600 с; е – 900 с; ж – 180 с; з – 900 с.

Видно, что максимальная температура на поверхности образцов не превышает 40°C через 900 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 $26,6^{\circ}\text{C}$ (30 с, рисунок 11,б) примерно до 32°C (900 с, рисунок 11,е). В отличие от образца

ТПК, максимальная температура в центре образца из ЛПЭНП практически равна температуре источника тепла после 900 с (рисунок 11,з). Температура на краю образца ЛПЭНП увеличивается от комнатной до 28,1°С через 900 с (рисунок 11,з).

Разница между максимальными температурами на поверхности через 900 с после включения источника тепла для образца ТПК и ЛПЭНП составляет более 11°С. 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.

Для оценки эффективности применения разработанных ТПК были изготовлены охлаждающие элементы (радиаторы охлаждения) для светодиодных ламп (СДЛ), показанные на рисунке 12. После изготовления ТПК с содержанием графита 20 и 30 об.% и расчета формы прототипа радиатора охлаждения с помощью термопластавтомата были изготовлены три партии радиаторов охлаждения для СДЛ мощностью 8 Вт. Третья партия радиаторов была изготовлена из ТПК на основе наполненного полиамида (ПА), применявшегося ранее (ТПК № 1). Коэффициенты теплопроводности алюминиевого сплава, из которого ранее изготавливались радиаторы, и применяемых ТПК отличаются более чем в 40 раз. Однако удельный вес ТПК примерно в 2 раза ниже, по сравнению с алюминиевым сплавом.



а)



б)

Рисунок 12 – Радиаторы охлаждения (а) и светодиодные лампы (б).

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. По одной лампе из каждой группы были помещены в специальную установку на некотором расстоянии друг от друга. Контроль распределения температуры на поверхности СДЛ проводился после одновременного включения всех трех ламп. Экспериментальные результаты измерения теплового поля на поверхности СДЛ приведены на рисунке 13. Необходимо отметить, что температура цоколя СДЛ с радиатором, изготовленным

из ТПК № 3, на 7-10°C выше по сравнению с таковой для ламп с радиаторами, изготовленными из ТПК № 1 и 2, за счет более высокого коэффициента теплопроводности ТПК № 3 и лучшего теплопереноса от более нагретой части радиатора к его периферии.

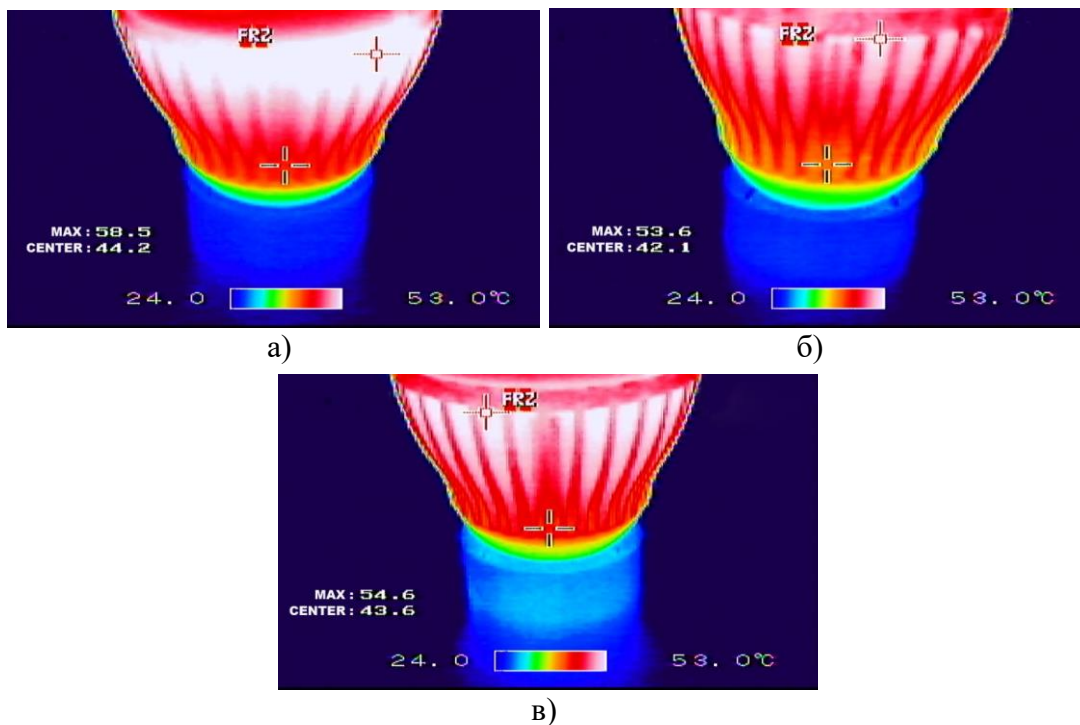


Рисунок 13 – ИК-термограммы поверхности СДЛ с радиаторами, изготовленными из различных ТПК: а) ТПК № 1; б) ТПК № 2; в) ТПК № 3.

Основным критерием при оценке эффективности теплопереноса радиаторов охлаждения являлась разность между максимальной T_{max} и минимальной T_c температурами: $\Delta T = T_{max} - T_c$. Максимальное значение ΔT наблюдается для радиатора из ТПК № 1 ($\Delta T = 14,3^\circ\text{C}$), а минимальное – для лампы с радиатором из ТПК № 3 ($\Delta T = 11,0^\circ\text{C}$). Минимальная разность температур на поверхности радиатора охлаждения ΔT обусловлена как максимальным значением λ , так и повышенным теплопереносом радиатора, изготовленного из ТПК № 3. 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.

В четвертом разделе представлены результаты разработки и исследования биоразлагаемых полимерных композиций для трехмерной печати. Среди биоразлагаемых полимеров полилактид находит самое широкое применение в перечисленных выше областях. Главной задачей данного раздела работы является разработка композиций на основе ПЛА с заданными электрическими, тепловыми и реологическими свойствами, пригодными для трехмерной печати, поскольку в настоящее время такие коммерческие продукты на основе ПЛА практически отсутствуют на рынке.

В качестве полимерной матрицы использовался коммерческий биоразлагаемый полилактид (ПЛА, Ingeo 4043D, NatureWorks LLC). В качестве электро- и теплопроводящих наполнителей использовались одностенные углеродные нанотрубки

и порошок натурального графита. Содержание УНТ в ЭПК изменялось от 0 до 3 вес.%, а содержание графита в ТПК – от 0 до 30 вес.%.

Результаты диэлектрической спектроскопии в частотном ходе для электропроводящих ПЛА/УНТ композиций аналогичны приведенным ранее для ЭПК и ТПК. С той разницей, 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. Дальнейшее увеличение содержания УНТ в ПЛА/УНТ композициях приводит к росту γ_a на девять порядков по сравнению с таковой для ПЛА матрицы.

Зависимость удельного объемного сопротивления от содержания УНТ для ПЛА/УНТ композиций имеет типично перколяционный характер (рисунок 14). 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.

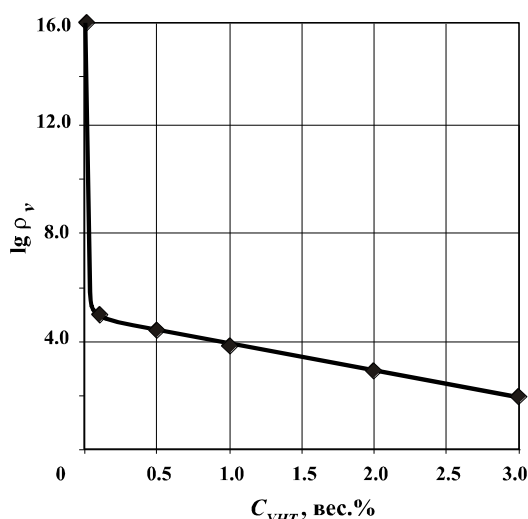


Рисунок 14 – Зависимость $\lg \rho_v = f(C_{УНТ})$ для композиции ПЛА/УНТ.

Формирование объемной сетки УНТ в ПЛА матрице хорошо демонстрируется результатами СЭМ (рисунок 15). Видно, что УНТ достаточно однородно распределены в ПЛА матрице и никакого агломерирования при $C_{УНТ} \geq 0,1$ вес.% не наблюдается. Отдельные УНТ контактируют друг с другом, что предпочтительно для формирования сети УНТ при $C_{УНТ} \geq 0,1$ вес.%. Другими словами, контакт соседних УНТ может обеспечивать многочисленные пути для электрического тока через объемную сетку УНТ, приводя к резкому увеличению электрической проводимости.

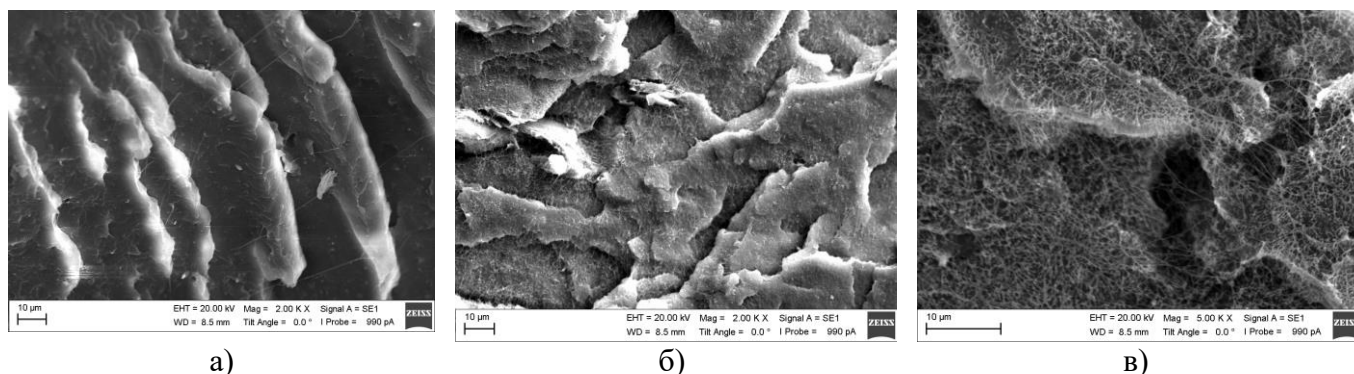


Рисунок 15 – СЭМ микрофотографии для композиций ПЛА/УНТ: а) 0,1 вес.% УНТ; б) 1,0 вес.% УНТ; в) 3,0 вес.% УНТ.

На рисунке 16 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 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.

Частотные зависимости γ_a и φ для теплопроводящих композиций (ТПК) ПЛА/графит на основе ПЛА аналогичны приведенным ранее, с той лишь разницей, что значения γ_a в области низких частот увеличиваются примерно на семь порядков величины по сравнению с исходным ПЛА. Для тройных композиций ПЛА/Г/УНТ с добавлением 1,0 вес.% УНТ приводит к увеличению значений γ_a на 3-9 порядков величины по сравнению с двойными композициями ПЛА/Г. Все тройные ПЛА/Г/УНТ композиции становятся электропроводящими во всем исследованном диапазоне частот.

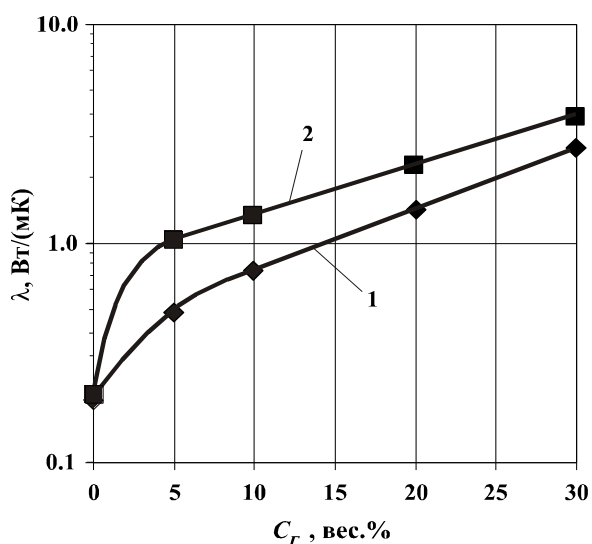


Рисунок 17 – Зависимость λ от содержания графита: 1 – без УНТ; 2 – с 1,0 вес.% УНТ.

мерной 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.

Электрический ток в таких композициях переносится носителями заряда через проводящую сетку, тогда как тепло переносится через композиционный материал

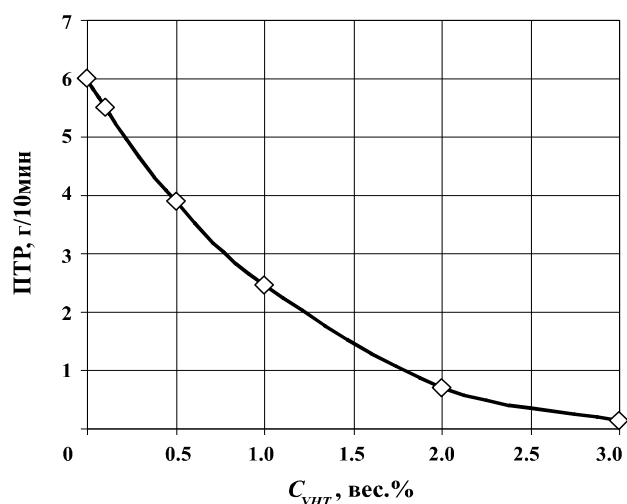


Рисунок 16 – ПТР для ПЛА/УНТ композиций в зависимости от содержания УНТ.

Результаты измерений коэффициента теплопроводности λ для разработанных ТПК приведены на рисунке 17. 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. Последний экспериментальный факт хорошо объясняется результатами электронной микроскопии. Было установлено, 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.

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. 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.

Реологические исследования разработанных ТПК на основе ПЛА показали, 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. То есть, добавка небольшого количества УНТ в двойные композиции ПЛА/Г позволяет уменьшить содержание графита в ТПК на 10-15 вес.%.

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 (рисунок 18).

Видно, что удельная энергия, затрачиваемая на приготовление 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. Установлено, 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. 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. Для сравнительных испытаний в сопоставимых условиях были проведены измерения ПТР при температуре 150°C и нагрузке 2,16 кг. 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.

Результаты ДСК-ТГА анализа композиций ПЛА/W и ПЛА/Pb показаны в табл. 2. Видно, что добавление порошка вольфрама в ПЛА приводит к уменьшению

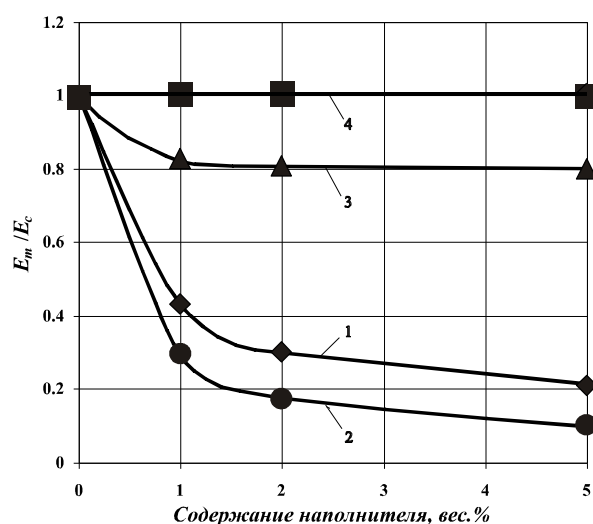


Рисунок 18 – Зависимости энергии смешения от содержания наполнителей в композициях: 1 – ПЛА/W; 2 – ПЛА/Pb; 3 – ПЛА/Cu; 4 – ПЭВП/W.

температуры начала плавления $T_{нпл}$ более чем на 8°C , а температуры плавления $T_{пл}$ – почти на 5°C по сравнению с ПЛА.

Таблица 2 – результаты ДСК-анализа

Материал	$T_{нпл}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{пл}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{нр}, ^{\circ}\text{C}$	$T_p, ^{\circ}\text{C}$
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 композиций с наполнителем из порошка свинца эти изменения составляют $3,3$ и $1,4^{\circ}\text{C}$ соответственно. Для фазового перехода в области разложения снижение температуры начала разложения $T_{нр}$ составляет около 70°C , а температуры разложения T_p – 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.

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 (см. рисунок 18). 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. Этот процесс может протекать по типу известной реакции гидрирования двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ полимеров в присутствии катализаторов. В нашем случае роль таких катализаторов могут играть 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 с наполнителями из порошков металлов.

Разработанные ЭПК и ТПК на основе ПЛА были применены для изготовления прототипов и готовых изделий методом 3Д-печати. На рисунке 19 показаны прототипы 3Д-скэффолда и радиатора охлаждения для компьютерной техники с размерами $28 \times 28 \times 4$ мм и $46 \times 46 \times 18$ 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 на рисунке 12. 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).

Некоторые примеры модельных структур и изделий, изготовленных методом 3Д-печати из композиций на основе ПЛА с различными типами наполнителей, демонстрирующих возможности изготовления изделий сложной формы, показаны на рисунке 20. 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.

В заключении сформулированы основные выводы в соответствии с поставленной целью диссертационной работы:

1. Экспериментально доказано, что добавление 0,3 вес.% УНТ в ЭПК на основе ЛПЭНП с 15 вес.% технического углерода, позволяет получить ЭПК с удельным объемным сопротивлением 65 Ом·м, что соизмеримо для ЛПЭНП/ТУ при содержании 20 вес.% ТУ. Кроме того, значения ПТР для композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ при содержании 15 вес.% ТУ изменяются от 4,5 до 2,0 г/10мин при изменении содержания УНТ от 0,01 до 0,5 вес.%. Предложенный подход позволяет существенно повысить физико-механические и реологические свойства, и технологичность разработанных композиций.

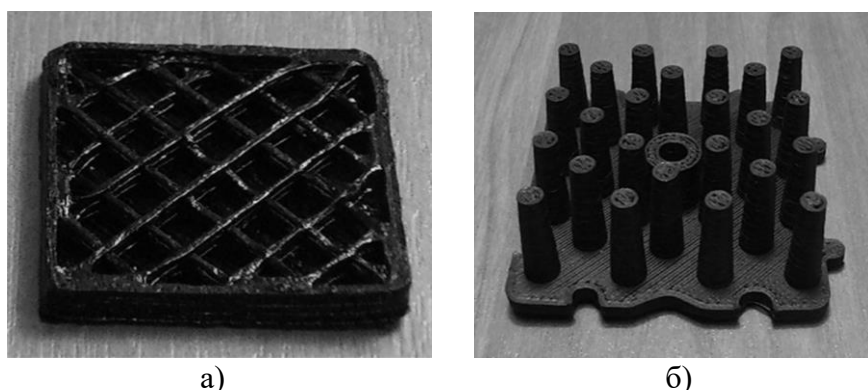


Рисунок 19 – Прототипы 3Д-скэффолда (а) и радиатора охлаждения (б), изготовленные методом 3Д-печати.

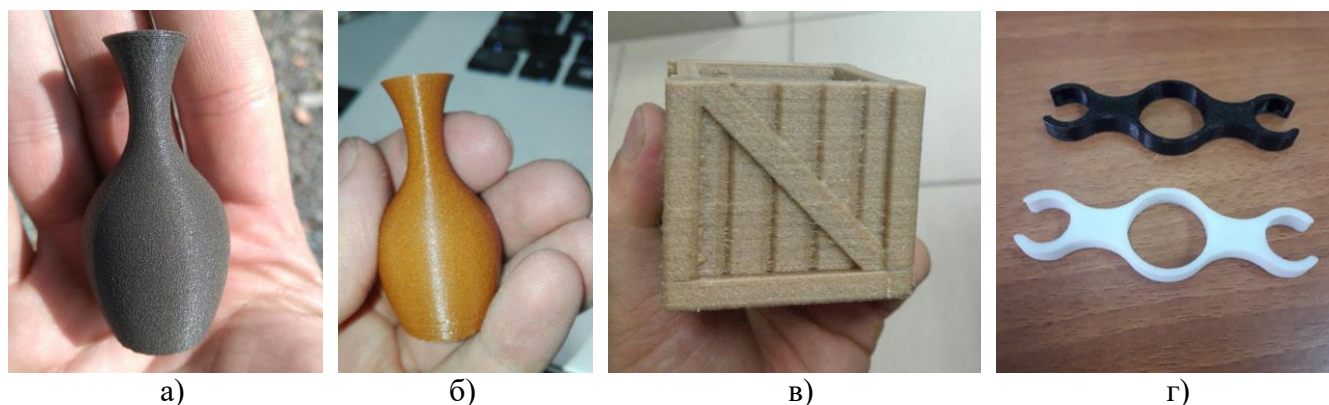


Рисунок 20 – Примеры изделий, изготовленных из композиций на основе ПЛА. Тонкостенные пустотелые изделия: а) ПЛА+30% нержавеющая сталь; б) ПЛА+30% Си. Толстостенные структуры: в) ПЛА+10% древесная мука; г) ПЛА и ПЛА+30% ТУ.

2. Теплопроводность двойных полимерных композиций ЛПЭНП/графит составила 6,4 Вт/(м·К). Сравнительные испытания показали более равномерное распределение температурного поля и минимальную разность температур охлаждающего

элемента СДЛ по сравнению с существующим аналогом на основе полиамида. Установлено, что λ может быть увеличена на 20-40% за счет добавления в них 1-3 вес.% углеродных нанотрубок или технического углерода.

3. Впервые установлено, что добавление порошков металлов, таких как вольфрам или свинец приводит к резкому уменьшению вязкости, повышению показателя текучести и снижению температуры плавления композиций на основе полилактида.

4. Изготовлены и исследованы прототипы изделий, изготовленных из полимерных композиций с заданными электрическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

5. Разработаны технологические режимы получения и изготовлены лабораторные партии композиций для трехмерной печати на основе полилактида с металлическими порошками меди, бронзы, карбонильной железа и древесной муки, что подтверждено актом об использовании результатов, представленном в приложении диссертации.

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Публикации в журналах с высоким импакт-фактором:

1. Amitov E.T. Conductive carbon nanotube-reinforced polymer composites and their characterization / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S., Ilin E.S., Bezrodny A.E., Predtechenskiy M.R. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – Vol. 23, No. 3. – 2016. – P. 1723–1731.

2. Amitov E.T. Poly(lactic acid)-based polymer composites with high electric and thermal conductivity and their characterization / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S., Berchuk D.Y., Zhuravlev D.V. // Polymer Testing. – Vol. 58. – 2017. – P. 241–248.

3. Amitov E.T. Mechanical properties of PLA-based composites for fused deposition modeling technology / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S., Zhuravlev D.V., Berchuk D.Y., Mikutskiy E.A. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – Vol. 97, No. 1–4. – 2018. – P. 511–518.

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Амитов Е.Т. Электрофизические свойства теплопроводящих полимерных материалов / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С., Днепровский С.Н. // Изв. Высших учебных заведений. Физика. – Т. 57, № 10. – 2014. – С. 112–115.

2. Амитов Е.Т. Теплофизические свойства полимерных материалов с высокой теплопроводностью / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С., Днепровский С.Н. // Изв. Высших учебных заведений. Физика. – Т. 58, № 2. – 2015. – С. 113–117.

3. Амитов Е.Т. Влияние порошков тяжелых металлов на реологические свойства полилактида / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С., Берчук Д.Ю., Журавлев Д.В. // Изв. Высших учебных заведений. Физика. – Т. 60, № 4. – 2017. – С. 61–66.

4. Амитов Е.Т. Теплофизические, реологические и морфологические свойства полимерного композиционного материала для аддитивных технологий на основе полиоксиметилена / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С., Журавлев Д.В.,

Берчук Д.Ю. // Изв. Высших учебных заведений. Физика. – Т. 61, № 6. – 2018. – С. 25–29.

Публикации в зарубежных журналах:

1. Amitov E.T. Thermally conductive polymeric materials and their usage in LED-devices / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S. // Appl. Mech. Mater. – Vol. 756. – 2015. – P. 159–163.

2. Amitov E.T. Electrical properties of carbon nanotube-reinforced polymer composites / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S., Predtechensky M.R., Bezrodny A.E. // Key Eng. Mater. – Vol. 685. – 2016. – P. 569–573.

Публикации в сборниках научных трудов конференций:

1. Амитов Е.Т. Разработка и исследование новых теплопроводящих полимерных материалов // В сб. тр. III Межд. научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск: Изд-во ТПУ, 26-28 март 2014. – С. 56–58.

2. Амитов Е.Т. Измерение электрических свойств теплопроводящих полимерных материалов // В сб.тр. Всероссийской школы-семинара с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений». – Томск, Изд-во ТПУ, 9-11 июня 2014. – С. 182–186.

3. Amitov E.T. Heat distribution by means of thermally conductive polymeric materials / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S. // Proc. Int. Conf. Mech. Eng. “Auto. Cont. Syst. 2014”. – 16-18 Oct., 2014.

4. Амитов Е.Т. Механические и реологические свойства новых электропроводящих полимерных материалов / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С. // В сб. тр. Межд. конф.: «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», Томск, 9-11 November.– 2015. – С. 24–28.

5. Амитов Е.Т. Новые электропроводящие полимерные материалы, модифицированные углеродными нанотрубками / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Гефле О.С. // В сб. тр. Межд. конф.: «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», Томск, 9-11 November.– 2015. – С. 244–247.

6. Амитов Е.Т. Электропроводящие полимерные композиции на основе биоразлагаемого полилактида / Амитов Е.Т., Лебедев С.М., Берчук Д.Ю., Журавлев Д.В. // В сб. тр. 21 Всерос. н-техн. конф. «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность», Томск, декабрь 2015, т. 1. – 2015. – С. 56–60.

7. Amitov E.T. Poly(lactic acid)-based polymer composites and their characterization / Amitov E.T., Lebedev S.M., Gefle O.S., Berchuk D.Y., Zhuravlev D.V. // Proc. 11 Int. Sci. Conf. “Science and education – 2016”, Astana, Kazakhstan. – 2016. – P. 357–362.