

3. Raju B.S. [et al]. Determining the influence of layer thickness for rapid prototyping with stereolithography (SLA) process // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2010. – Vol. 2(7). – P. 3199–3205.

4. 3D Printing / C. Schmidleithner, D.M. Kalaskar ed. by D. Cvetković London: IntechOpen, 2018. 196 p.

5. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 27–32.

6. Munhoz A.L.J., Filho R.M. Infrared Laser Stereolithography // In: P. Bártolo (eds) Stereolithography. Springer, Boston, MA, 2011. 23 p.

УДК 678.073

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
А.В. Сиразетдинов, асп. (КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ В СОСТАВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Полимерные композиты с повышенной теплопроводностью широко используются в различных отраслях промышленности, в системах возобновляемой энергетики, в электронных системах, для скрытой прокладки силовых кабелей. Во всех этих устройствах выделяется большое количество тепла, которое необходимо отводить с целью продления их ресурса. Очевидно, что существует необходимость в усиленном отводе тепла в таких системах.

Полимеры обладают низкой теплопроводностью, около 0,1–0,5 Вт/м·К, и являются теплоизоляторами [1], что ограничивает их использование в приложениях, требующих повышенного теплоотвода. Как один из приемов повышения теплопроводности используют введение наполнителей различного типа с высокой теплопроводностью. Низко и средне наполненные полимеры имеют теплопроводность 0,3–2 Вт/м·К, что является низким значением для эффективного рассеивания тепла, необходимого для многих технических применений. Высоконаполненные композиты могут обладать теплопроводностью до 32 Вт/м·К, и, следовательно, могут быть эффективными, с практической

точки зрения, теплопроводящими материалами. [2, 3].

Однако введение дисперсных наполнителей в таких количествах может приводить к значительному изменению технологических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов.

Среди наиболее распространенных наполнителей, влияющих на теплопроводящие свойства полимерных материалов можно выделить металлические порошки – алюминия, серебра, меди, никеля, наполнители на основе углерода – графит, углеродные волокна и углеродные нанотрубки, керамические наполнители, оксиды алюминия, карбид кремния (SiC) и гексагональный нитрид бора (BN) [4, 5].

С учетом механизма теплопередачи в системе источник тепла-полимерная матрица-наполнитель-окружающая среда эффективная теплопередача может достигаться в гибридных матрицах, состоящих из микро- и наноразмерных частиц.

Введение наноразмерных наполнителей позволяет изменять локальные физические взаимодействия полимерных цепей, их деформируемость, упорядоченность структуры, что повышает степень кристалличности полимерной матрицы и приводит к значительному улучшению свойств композиционных материалов.

В работе представляло интерес оценить влияние наполнителей, влияющих на теплопроводность полимерной матрицы, на физико-механические свойства композиций и определить концентрационный диапазон их введения.

Были исследованы композиции на основе порошкообразного полиэтилена марки LLDPE M3204RUP и микро- и наноразмерных порошков диоксида кремния марок Т-50, Т-80, Т-110, которые вводились в полимер в количестве до 20 мас. %, гексагонального BN с массовой долей BN не менее 98,0%, прошедшего через сито, со стороны ячейки в свету 100 мкм по ДСТУ ISO 3310-1, не менее 90%, SiC марки 63С F2000 с размером частиц 0,9–1,5 мкм, алюминиевой пудры марки ПАП-2 с размером частиц 20–30 мкм, а также оксида цинка с размером частиц 21–23 нм.

В работе нам хотелось изучить возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении. Предполагая возможные технологические сложности, связанные со значительным увеличением вязкости и абразивным износом оборудования, было принято решение применить технологию прессования для получения экспериментальных образцов.

Однако данный способ имеет сложности с гомогенизацией получаемых композиций и требует, чтобы смеси были подготовлены до стадии прессования соответствующим образом. Получение смеси

проводилось по авторской методике.

Таким образом были приготовлены композиции с содержанием наполнителей от 5 до 60 мас. %.

Введение диоксида кремния привело к увеличению прочности при разрыве с 10,15 до 15,35 МПа, снижению деформации при разрыве с 240 до 7% при 20 процентном наполнении, повышению модуля упругости с 427 до 634 МПа, при этом показатель текучести расплава (ПТР) даже при наполнении 20 мас. % оставался на уровне 1,8 г/10 мин, что позволяет перерабатывать этот материал методами литья под давлением и экструзией по стандартной технологической схеме.

Степень кристалличности исследованных композиций возросла с 53,5 до 57,5% при 20%-ном наполнении, что свидетельствует о некотором упорядочении структуры полимерной матрицы и должно способствовать улучшению теплопроводящих свойств композиции.

Было изучено влияние нитрида бора и карбида кремния на физико-механические и технологические характеристики полиэтиленовых композиций. В ходе исследований были получены следующие результаты. Введение нитрида бора приводит к закономерному изменению деформационно-прочностных свойств. Так при введении 5 мас. % нитрида бора происходит упрочнение композиции, прочность при разрыве возрастает на 38%, в то время, как предел текучести практически не изменяется.

Одновременно увеличивается модуль упругости на 36%, однако при этом происходит резкое уменьшение деформационных характеристик, относительное удлинение снижается с 506,7 до 17,7%.

При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит потеря эластичности композиции, относительное удлинение снижается до 2,9%, но при этом значительно возрастает модуль упругости.

При введении 60 мас. % нитрида бора измерить деформационно-прочностные свойства не представлялось возможным, поскольку наполнитель недостаточно смачивался полимерной матрицей и образец получался рыхлым.

Введение карбида кремния не так резко влияет на эластические свойства композиции. Введение 5% карбида кремния уменьшает относительное удлинение лишь до 121,4%. При этом происходит уменьшение прочности при разрыве, в то время как у нитрида бора наблюдалось увеличение этого показателя на 38%. Модуль упругости практически сохраняет свои значения при 5%-ном введении карбида кремния, в то время как при введении нитрида бора происходит значительное увеличение этого показателя.

Таким образом, нитрид бора и карбид кремния оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

Карбид кремния хорошо распределяется в полимерной матрице и способствует ее кристаллизации, о чем свидетельствует сохранение значительной прочности при растяжении, увеличение предела текучести. Нагрузка при этом равномерно распределяется в объеме изделия и не создаёт напряжённого состояния в полимере.

Введение всех типов наполнителей приводило к снижению показателя текучести расплава, однако даже при максимальных концентрациях наполнителя, ПТР оставался достаточным для переработки этих композиций стандартными методами.

Композиции, полученные на основе полиэтилена и алюминиевой пудры, обладают улучшенными прочностными свойствами при содержании наполнителя до 20 мас. % по сравнению с чистым полимером.

При этом деформационные характеристики показывают устойчивое снижение своих показателей при увеличении количества наполнителя в композиции. Для композиций, полученных путем добавления наночастиц оксида цинка в полиэтилен, наблюдается повышение деформационных свойств при содержании наполнителя в количестве до 15 мас. % и увеличение прочностных характеристик при концентрациях наполнителя до 50 мас. %.

Усадка композиций с алюминиевой пудрой при наполнении до 10–15 мас. % увеличивается, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя – уменьшается. Усадка композиций с оксидом цинка практически при любых концентрациях имеет повышенное значение, по сравнению с усадкой чистого полиэтилена.

При содержании алюминиевой пудры в количестве 15 мас. % и более значительно увеличивается вязкость композиции, что затрудняет ее переработку, а также композиционный материал становится хрупким, что неприемлемо для производства и эксплуатации изделий из него.

Для композиций, наполненных оксидом цинка, наблюдается незначительное влияние содержания наполнителя на вязкость расплава, что позволяет без затруднений перерабатывать композиции, наполненные нано-частицами оксида цинка, даже при концентрациях наполнителя до 50 мас. %.

Таким образом введение наноразмерного диоксида кремния в качестве наполнителя в термопластичную матрицу привело к повышению прочностных характеристик, закономерному снижению отно-

сительного удлинения при разрыве и снижению ПТР, однако данный показатель остался в диапазоне, достаточном для переработки этих материалов в изделия по стандартным технологическим схемам. Размер наночастиц не оказывал заметного влияния на свойства композиций, но оптимальными характеристиками обладала композиция, содержащая диоксид кремния марки Т80.

Повышение степени кристалличности композиции позволяет прогнозировать в последующем улучшение ее теплопроводящих свойств.

BN и SiC оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

BN в смеси наполнителей снижал значения предела текучести и прочности при растяжении, а также значительно уменьшал деформационные свойства, в частности снижал относительное удлинение при разрыве, однако позволял значительно повысить прочность при разрыве и модуль упругости композиций, в которых в качестве наполнителя использовался SiC.

Введение алюминиевой пудры и оксида цинка целесообразно в количествах до 20 и 15 мас. % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xuyen, N. T.; Ra, E. J.; Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; An, K. H.; Lee, Y. H. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers // *J. Phys. Chem. B.* –2007. – Vol. 111. – P. 11350–11353.

2. Lin, Z.; Mcnamara, A.; Liu, Y.; Moon, K.; Wong, C.-P. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation // *Compos. Sci. Technol.* –2014. – Vol. 90. – P. 123–128.

3. Wang, X.; Wu, P. Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* –2017. – Vol. 9. – P. 19934–19944.

4. Han, Z.; Fina, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites // *A review. Prog. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 36. – P. 914–944.

5. Mapleback, B. J.; Brack, N.; Thomson, L.; Spencer, M.J.S.; Osborne, D. A.; Doshi, S.; Thostenson, E. T.; Rider, A. N. Development of Stable Boron Nitride Nanotube and Hexagonal Boron Nitride Dispersions for Electrochemical Deposition // *Langmuir.* – 2020, – Vol. 36. – P. 3425–3438.