

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова праця

На правах рукопису

ПУШКАРЬОВ ДЕНИС ВІКТОРОВИЧ

УДК: 678.027.9:678.067.7:536.2

Дисертація

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З РЕГУЛЬОВАНОЮ
ТЕПЛОПРОВІДНІСТЮ

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Пушкарьов Д. В.

Науковий керівник **Савченко Богдан Михайлович**, доктор технічних наук,
професор.

АНОТАЦІЯ

Пушкарьов Д. В. Розробка технології адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання зі створення полімерних композитів з регульованою теплопровідністю для застосування в технологіях адитивного виробництва.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю в розробці низки нових композиційних матеріалів з регульованою теплопровідністю, що володіють цільовими механічними та функціональними характеристиками та є придатними для використання в адитивному виробництві.

Метою роботи є розробка технології адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю.

Відповідно до мети роботи було вирішено наступні завдання:

1. Проведено аналіз літературних джерел у галузі теплопровідних композиційних матеріалів
2. Визначено вплив типу та вмісту теплопровідних наповнювачів електропровідної та діелектричної природи на теплофізичні та механічні властивості PLA та ABS.
3. Визначено вплив параметрів адитивного виробництва на теплофізичні властивості одержаних полімерних композитів.
4. Встановлено шляхи застосування адитивного виробництва полімерних композиційних матеріалів з регульованою теплопровідністю.

Дослідні зразки отримували за двоетапною схемою компаундування та екструзії. Реологічні властивості композитів визначали за показником текучості розплаву за ISO 1133-2. Густина вимірювали гідростатичним методом згідно ISO 1183-1.

Теплопровідність оцінювали за методом ISO 22007-2, а теплоємність визначали за ISO 11357-4. Механічні характеристики при розриві фіксували згідно ISO 527-1/-2, а ударну в'язкість за Шарпі – методом ISO 179-2. Морфологію розподілу наповнювачів та міжшарових інтерфейсів аналізували за допомогою сканувального електронного мікроскопа TESCAN MIRA3 LMU у режимах SE та BSE.

Об'єктом дослідження є явище теплопровідності в полімерних композиційних матеріалах.

Предметом дослідження є технології адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю.

Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання зі створення полімерних композитів з регульованою теплопровідністю для застосування в технологіях адитивного виробництва.

Основні положення, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Виявлено синергетичний ефект при введенні різних типів наповнювачів. Поєднання 50 % міді, 20 % графіту та 10–20 % двоокису титану, ймовірно, формує тривимірну теплопровідну мережу, що підвищує теплопровідність композиту до 1,93 Вт/(м·К) – на 55 % вище, ніж у найефективніших мононаповнених систем, – що раніше не фіксувалося для PLA-матриць.
2. Доведено анізотропний характер теплопереносу, зумовлений орієнтацією шарів при адитивному виробництві полімерних композитів. Перехід від орієнтації 90° до 0° відносно напрямку теплового потоку збільшує теплопровідність з 1,03 до 1,25 Вт/(м·К) для композитів на основі PLA з алюмінієм, що ймовірно пов'язано з орієнтацією часток наповнювача вздовж напрямку екструзії струменя полімеру завдяки безперервності шарів, у той час як теплоємність і механічні характеристики залишаються незмінними у межах статистичної похибки.
3. Встановлено механізм впливу висоти шару на теплопровідність композитів. Зростання товщини шару з 0,1 до 0,6 мм зменшує кількість міжшарових

інтерфейсів, що підвищує теплопровідність на 21-34 % та знижує анізотропію на 19-28 % без помітної втрати геометричної точності виробів.

4. Встановлено, що застосування програмного заповнення під час виготовлення виробу дозволяє регулювати теплопровідність структури, а застосування хімічного спінювання у поєднанні з програмним заповненням забезпечує рівень теплопровідності, типовий для ізоляційних матеріалів. Показано, що при зниженні густини до $0,15 \text{ г/см}^3$ питома теплоємність зростає до $3,35 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ (збільшення на 64 %), тоді як теплопровідність зберігається нижче $0,07 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що вперше дозволяє прогнозувати теплофізичні параметри комірчастих структур за єдиним набором технологічних змінних.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

1. Запропоновано технологію хімічного спінення, придатну для традиційного FFF-друку, яка забезпечує формування закритопористих PLA-структур густиною до $0,25 \text{ г/см}^3$ і теплопровідністю $0,08 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Розроблена технологія дає змогу виготовляти легкі теплоізоляційні вставки для побутових приладів і будівельних сендвіч-панелей, скорочуючи масу деталей у середньому на 60 %.
2. Встановлено, що технологія FFF використовує мононитку і має принципове обмеження щодо максимального ступеня наповнення та максимального значення теплопровідності виробів. Запропоновано застосовувати FGF технологію з використанням гранули полімерного композиту, що суттєво розширює межі теплопровідності отриманих виробів з можливістю отримувати великогабаритні вироби. Розроблено та успішно апробовано технологію двоетапного адитивного виробництва великогабаритних виробів.
3. Встановлено, що застосування композитів з теплопровідними наповнювачами та раціональних параметрів адитивного виробництва дозволяють досягти однакового рівня теплопровідності у виробах, отриманих литтям під тиском та технологією адитивного виробництва.

4. Створено полімерні композити з регульованою теплопровідністю ($0,08 - 1,93 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), сумісні із типовими FFF-принтерами без конструктивних змін. Це дозволяє виробникам швидко переходити від ізоляційних виробів до тепловідвідних компонентів, варіюючи лише рецептуру наповнювачів і параметри друку, що мінімізує переналагодження обладнання і знижує питомі витрати порівняно з традиційним литтям під тиском.
5. Модернізовано лабораторне обладнання та вдосконалено методику вимірювання теплопровідності. Зокрема, адаптовано та автоматизовано комірку для вимірювання теплофізичних властивостей полімерних композитних матеріалів.

Частина напрацьованих підходів підтвердила свою ефективність в ході виробничих випробувань і вже впроваджена на підприємстві ТОВ «Лемки Роботікс».

Результати дисертаційного дослідження впроваджені в освітню діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, зокрема створене обладнання використовується при проведенні лабораторних занять з дисциплін «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення» при підготовці студентів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027. Науковий керівник Сова Н.В.. В ході роботи взято участь у виконанні госпдоговору №1187 від 30 листопада 2022 до 20.11.2023 ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР УКРЕЙН» «Науково-технологічне консультування та розробка інноваційних технологій отримання функціональних полімерних композитів для адитивного виробництва».

Апробація результатів дослідження. Результати роботи доповідались і пройшли всебічне обговорення на науково-практичних конференціях: X Ювілейній Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології», 23-24 листопада 2021р., Дніпро:

ДВНЗ УДХТУ; XII Міжнародній науково-практичній WEB-конференції «Композиційні матеріали», (квітень 2023 р., Львів); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (КЗЯТПС –2023), м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.

Ключові слова: адитивне виробництво, полімерні композити, теплопровідність, теплопровідні наповнювачі, полілактид, лиття, екструзія, графіт, нанокompозити, нанонаповнювачі, механічні властивості, електропровідність, міцність при розриві, теплофізичні властивості, електронні пристрої.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

1. Пушкар'єв Д.В., Слєпцов О.О., Сова Н.В., Савченко Б.М.. Адитивні технології створення теплопровідних полімерних композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, № 4 (290) (2025): С 48-56. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-290-4-48-56>
Особистий внесок: постановка і проведення експерименту щодо встановлення впливу типу та вмісту наповнювача на теплофізичні властивості полімерних композитів. Модифіковано комірку вимірювання теплопровідності.
2. Kovalchuk O.V., Kovalchuk T.M., Harbovskyi Yu.A., Svistilnik R. F., Pushkarov D. V., Volokh L.V., Lagoda O.A., Oleinykova I.V. Dynamics of temperature dependence of the dielectric properties of a nanocomposite material based on linear polyethylene in the vicinity of the percolation transition. *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics (SPQEO)*. 2023. № 1 (26). P. 041-048. DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo26.01.041>.
Особистий внесок: проведення аналізу літературних джерел та візуалізація результатів вимірювань.
3. Булгаков Є. С., Пушкар'єв Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В., Слєпцов О. О. Дослідження фізико-механічних властивостей нетканих матеріалів на основі полілактиду. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2. С. 96-105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>.
Особистий внесок: участь в проведенні експерименту з визначення відносного видовження та міцності при розриві матеріалів на основі полілактиду, опрацювання експериментальних даних.
4. Савчук Б. П., Пушкар'єв Д. В. Способи переробки полімерних відходів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 67-76. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-67-76>.

Особистий внесок: участь у проведенні експерименту щодо визначення впливу повторної термомеханічної переробки полімерів на їх механічні властивості, опрацювання експериментальних даних, формулювання висновків.

5. Булгаков Є. С., Савченко Б. М., Іскандаров Р. Ш., Свістільнік Р. Ф., Пушкарьов Д. В. Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нетканих фільтрувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 3 (14). С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>

Особистий внесок автора полягає у встановленні раціональних параметрів переробки полілактиду.

6. Іскандаров Р. Ш., Слєпцов О. О., Пушкарьов Д. В., Осауленко С. І. Високонаповнені композити в технологіях полімерного пакування. *Технології та інжиніринг*. 2022. С. 26-36. DOI: <http://dx.doi.org/10.30857/2786-5371.2022.3.3>

Особистий внесок автора: розробка технології компаундування високонаповнених полімерних композиційних матеріалів на лабораторному обладнанні, підготовка статті до друку.

7. Савченко Б. М., Слєпцов О. О., Пушкарьов Д. В., Василенко В. М. Вплив параметрів 3d друку на теплопровідність полімерних композитів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023) : матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 335.*

Особистий внесок автора полягає у встановленні впливу орієнтації шарів при адитивному виробництві на теплофізичні властивості полімерних композитів, підготовка доповіді.

8. Савченко Б. М., Пушкарьов Д. В. Застосування технології адитивного виробництва у створенні теплопровідних полімерних композитів. *Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної*

науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 37-41.

Особистий внесок: визначення перспектив використання технології адитивного виробництва для виготовлення теплопровідних полімерних композитів, підготовка доповіді.

9. Пушкарьов Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В. Створення біорозкладаних полімерних композитів на основі полібутиленадіпаттерефталату. *Хімія та сучасні технології* : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 23-24 листопада : у 6 т. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentskinaukovizahodu> (дата звернення: 07.06.2025).

Особистий внесок: дослідження можливості модифікації механічних властивостей полілактиду шляхом його компаундування з іншими полімерними матрицями, підготовка доповіді.

ABSTRACT

Pushkariov D. V. Development of additive manufacturing technology for polymer composites with adjustable thermal conductivity. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical Technology and Engineering. – Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical problem of creating polymer composites with adjustable thermal conductivity for use in additive manufacturing technologies.

The relevance of the work is due to the need to develop a number of new composite materials with adjustable thermal conductivity, which have the target mechanical and functional characteristics and are suitable for use in additive manufacturing.

The work aims to develop additive manufacturing technology for polymer composites with adjustable thermal conductivity.

Following the aim of the work, the following tasks were solved:

1. An analysis of literature sources in the field of thermally conductive composite materials was conducted
2. The influence of the type and content of thermally conductive fillers of conductive and dielectric nature on the thermophysical and mechanical properties of PLA and ABS was investigated.
3. The influence of additive manufacturing parameters on the thermophysical properties of the resulting polymer composites was investigated.
4. The ways of applying additive manufacturing of polymer composite materials with adjustable thermal conductivity were investigated.

The test specimens were obtained by a two-stage compounding and extrusion scheme. The rheological properties of the composites were determined as a melt flow index according to ISO 1133-2. The density was measured by the hydrostatic method according to ISO 1183-1. Thermal conductivity was estimated according to the ISO

22007-2 method, and the heat capacity was determined according to ISO 11357-4. Mechanical characteristics at break were recorded according to ISO 527-1/-2, and Charpy impact strength was determined according to the ISO 179-2 method. The morphology of the filler distribution and interlayer interfaces was analyzed using a TESCAN MIRA3 LMU scanning electron microscope in SE and BSE modes.

The object of the study is the phenomenon of thermal conductivity in polymer composite materials.

The subject of the study is the development of additive manufacturing technology for polymer composites with adjustable thermal conductivity.

The scientific results obtained during the research process collectively made it possible to solve an important scientific and applied problem of creating polymer composites with adjustable thermal conductivity for use in additive manufacturing technologies.

The main provisions that determine the scientific novelty of the dissertation are as follows:

1. A synergistic effect was found when introducing different types of fillers. The combination of 50% copper, 20% graphite and 10–20% titanium dioxide probably forms a three-dimensional heat-conducting network, which increases the thermal conductivity of the composite to 1.93 W/(m K) - 55% higher than the most efficient mono-filled systems - which has not been previously recorded for PLA matrices
2. The anisotropic nature of heat transfer, due to the orientation of the layers during the additive manufacturing of polymer composites, was proven. The transition from 90° to 0° orientation relative to the heat flow direction increases the thermal conductivity from 1.03 to 1.25 W/(m K) for PLA-aluminum composites, which is likely due to the orientation of the filler particles along the direction of polymer jet extrusion due to the continuity of the layers, while the heat capacity and mechanical characteristics remain unchanged within the statistical error.
3. The mechanism of the influence of the layer height on the thermal conductivity of composites is established. An increase in the layer thickness from 0.1 to 0.6

mm reduces the number of interlayer interfaces, which increases the thermal conductivity by 21-34% and reduces the anisotropy by 19-28% without a noticeable loss of geometric accuracy of the products.

4. It was found that the use of software filling during the manufacture of the product allows you to adjust the thermal conductivity of the structure, and the use of chemical foaming in combination with software filling provides a level of thermal conductivity typical of insulating materials. It is shown that when the density decreases to 0.15 g/cm^3 , the specific heat capacity increases to 3.35 J/(g K) (an increase of 64%), while the thermal conductivity remains below 0.07 W/(m K) , which for the first time allows you to predict the thermophysical parameters of cellular structures using a single set of technological variables.

Practical significance of the results

1. A chemical foaming technology suitable for traditional FFF printing is proposed, which provides the formation of closed-cell PLA structures with a density of up to 0.25 g/cm^3 and a thermal conductivity of $0.08 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. The developed technology makes it possible to produce lightweight thermal insulation inserts for household appliances and building sandwich panels, reducing the mass of parts by an average of 60%.
2. It is established that the FFF technology uses a monofilament and has a fundamental limitation regarding the maximum degree of filling and the maximum value of the thermal conductivity of products. It is proposed to apply FGF technology using polymer composite granules, which significantly expands the limits of thermal conductivity of the resulting products, with the ability to obtain large-sized products. A two-stage additive manufacturing technology for large-sized products has been developed and successfully tested.
3. It was established that the use of composites with thermally conductive fillers and rational parameters of additive manufacturing allows achieving the same level of thermal conductivity in products obtained by injection molding and additive manufacturing technology.

4. Polymer composites with adjustable thermal conductivity (0.08 - 1.93 W/(m K)) have been created, compatible with typical FFF printers without structural changes. This allows manufacturers to quickly switch from insulating products to heat-dissipating components, varying only the filler formulation and printing parameters, which minimizes equipment readjustment and reduces specific costs compared to traditional injection molding.
5. Laboratory equipment has been modernized, and the thermal conductivity measurement method used in the training of students of specialty 161 – “Chemical Technologies and Engineering” has been improved. In particular, a cell for measuring the thermophysical properties of polymer composite materials has been adapted and automated.

Part of the developed approaches has already been implemented in the research workshop of the Limited Liability Company "Lemky Robotics" and has confirmed its effectiveness during industrial tests.

The results of the dissertation research have been implemented in the educational activities of the Department of Chemical Technologies and Resource Saving of the KNUTD, in particular, the created equipment is used when conducting laboratory classes in the disciplines "Innovative Polymer Materials", "Functional Polymer Composites" and "Special Purpose Polymer Materials" in the training of students in the specialty 161 Chemical Technologies and Engineering.

Dissertation research was carried out within the framework of the initiative topic "Development of technology for obtaining special-purpose composite materials" State registration number: 0123U100731. 01.2023-06.2027. Scientific supervisor Sova N.V.. During the work, participation was taken in the implementation of economic contract No. 1187 from November 30, 2022 to 11/20/2023 LLC "COMPOUND POLYMER UKRAINE" "Scientific and technological consulting and development of innovative technologies for obtaining functional polymer composites for additive manufacturing."

The results were tested within the framework of scientific and practical conferences and seminars, namely: X Anniversary International Scientific and Practical Internet Conference of Higher Education Applicants and Young Scientists "Chemistry and

Modern Technologies", November 23-24. Dnipro: State Higher Educational Institution of the Ukrainian State Chemical Technical University. - 2021; XII International Scientific and Practical WEB Conference "Composite Materials", (April 2023, Lviv); XIII International Scientific and Practical Conference "Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems" (Chernihiv, May 25–26, 2023)

Keywords: additive manufacturing, polymer composites, thermal conductivity, thermally conductive fillers, polylactide, casting, extrusion, graphite, nanocomposites, nanofillers, mechanical properties, electrical conductivity, tensile strength, thermophysical properties, electronic devices.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	26
1.1. Теплопровідність полімерів	28
1.1.1. Регулювання орієнтації молекулярного ланцюга.	29
1.1.2. Вплив нековалентних зв'язків на теплопровідність полімерів	31
1.1.3. Роль теплопровідних наповнювачів у формуванні теплопровідності полімерних композитів.	32
1.2. Фактори що впливають на теплопровідність полімерних композитів .	34
1.3. Застосування теплопровідних полімерних матеріалів	41
1.4. Використання технології адитивного виробництва як сучасної альтернативи для виробництва теплопровідних полімерних композитних матеріалів	44
1.5. Вплив наповнювачів на теплопровідність композитних матеріалів та виробів.....	49
1.5.1. Довільно розподілений теплопровідний наповнювач у полімерній матриці.....	49
1.5.2. Сегрегована структура теплопровідного наповнювача в полімерній матриці.....	56
1.6. Вплив підвищення теплопровідності на механічні властивості композитів	60
Висновки до розділу 1	62
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	65
2.1. Вихідні матеріали.....	65

2.1.1. Полімерні матеріали	66
2.1.2. Наповнювачі	70
2.1.3. Модифікатори.....	81
2.2. Методи досліджень	84
2.2.1. Методика отримання дослідних зразків	85
2.2.2. Методика дослідження теплопровідних властивостей полімерних композитів	91
2.2.4. Методика визначення механічних властивостей при розриві	95
2.2.5. Методика вимірювання ударної в'язкості теплопровідних полімерних композитів	97
2.2.6. Методика визначення показнику текучості розплаву та густини теплопровідних полімерних композитів	99
2.2.7. Статистична обробка експериментальних даних	102
Висновки до розділу 2	103
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	105
3.1. Отримання та первинна оцінка властивостей теплопровідних полімерних композитів	106
3.1.1. Отримання композицій на основі PLA та ABS з електропровідними наповнювачами	107
3.1.2. Отримання композицій на основі PLA та ABS з діелектричними теплопровідними наповнювачами	113
3.1.3. Формування зразків методом лиття під тиском і первинний аналіз властивостей композицій.....	118
3.1.4. Оцінка придатності композицій до екструзії філаменту для адитивного виробництва.....	142

3.2. Модифікація теплопровідних полімерних композитів з метою покращення технологічних властивостей.....	153
3.2.1. Модифікація композицій на основі полілактиду за допомогою полікапролактону.....	154
3.2.2. Модифікація композицій на основі ABS блок-співполімером стирол-етилен-бутадієн-стиролу.....	162
3.3. Дослідження впливу параметрів адитивного виробництва на властивості теплопровідних полімерних композитів	170
Висновки до розділу 3	185
РОЗДІЛ 4. РЕГУЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ЇХ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ.....	187
4.1. Формування та властивості полімерних композитів з регульованою теплопровідністю з пінистою та комірчастою структурою та визначення їх властивостей	188
4.1.1. Вплив коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення на теплопровідні властивості полімерних композитних матеріалів	188
4.1.2. Дослідження властивостей спінених полімерних матеріалів, отриманих методом адитивного виробництва.....	197
4.2. Визначення впливу поєднання різних типів наповнювачів на властивості теплопровідних полімерних композитів	203
Висновки до розділу 4	214
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	216
5.1. Технологія двоетапного одержання теплопровідних полімерних композиційних матеріалів шляхом адитивного виробництва.....	217
5.2. Технологія виготовлення великогабаритних виробів з регульованою теплопровідністю шляхом адитивного виробництва.....	223

5.3. Використання теплопровідних композиційних матеріалів для виготовлення корпусів електронних пристроїв.....	227
5.4. Використання теплопровідних полімерних композиційних матеріалів для виготовлення теплообмінних елементів	230
Висновки до розділу 5	232
ВИСНОВКИ.....	234
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	236
ДОДАТОК А – Акт впровадження в освітньо-наукову діяльність.....	273
ДОДАТОК Б – Актр про впровадження наукових результатів на ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС».....	274
ДОДАТОК В – Результати SEM-мікроскопії зразків теплопровідних полімерних композитів	276
ДОДАТОК Г – Список опублікованих праць здобувача.....	279

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- AB – адитивний виріб, адитивне виробництво
- ЛПТ – лиття під тиском,
- ТПК – теплопровідний композит,
- PLA (ПЛА) – полімолочна кислота, PLA Luminy L175 (ТОВ «Телко Україна»)
- ABS (АБС) – акрилонітрил-бутадієн-стирол, ABS Terluran GP-22 (ТОВ «Резінекс Україна»)
- PCL (ПКЛ) – полікапролактон Unilong (ТОВ «Поліморф»)
- SEBS (СЕБС) – стирол-етилен-бутадієн-стирол, Farrprene EF65A (ТОВ «Бістерфельд Спеціалхеми Україна»)
- Fe – порошок карбонільного заліза, ВК-3 (ТОВ «Гранд Лада»)
- Cu – порошок мідний, ПМС-1 (ТОВ «Гранд Лада»)
- Al – порошок алюмінію, ПА-3 (ТОВ «Гранд Лада»)
- TiO₂ – порошок оксиду титану, Cellcom KR-721 (ТОВ «Бістерфельд Спеціалхеми Україна»)
- ZnO – порошок оксиду цинку, марка А (ТОВ «Укрстарлайн»)
- BaSO₄ – сульфат барію, барій сірчаноокислий (ТОВ «Хімсейл»)
- C-0 – графіт марки C-0 (ТОВ «Завалівський графіт»)
- АДК – Азодикарбонамід, Cellcom H (ТОВ «Бістерфельд Спеціалхеми Україна»)

ВСТУП

Сьогодні світовий ринок адитивного виробництва демонструє стабільне зростання, причому питома частка полімерних композитів із функціональними наповнювачами невідмінно збільшується. Збільшення теплових навантажень у мікроелектроніці, електромобілях та світлодіодних системах, а також підвищені вимоги до енергетичної ефективності будівельного сектора формують гостру потребу у виробках з точно керованою теплопровідністю. Однак базові полімери, такі як PLA та ABS, у своєму чистому вигляді мають теплопровідність близько 0,18–0,22 Вт/(м·К), що майже у 200 разів нижче, ніж у технічних металів.

У відповідь на ці виклики наукова спільнота зосередилась на концепції «матеріал за вимогою», де теплопровідність композиту може варіюватися у широкому діапазоні – від ізоляційного рівня ($< 0,1$ Вт/(м·К)) до ефективного тепловідведення ($> 1,5$ Вт/(м·К)) – лише шляхом підбору рецептури й параметрів друку без зміни апаратної частини принтера. Проте системні дослідження, що одночасно враховують реологію розплаву, міжшарну адгезію та топологію заповнення залишаються фрагментарними.

Актуальність роботи. Актуальність роботи обумовлена необхідністю в розробці низки нових композиційних матеріалів з регульованою теплопровідністю, що володіють цільовими механічними та функціональними характеристиками та є придатними для використання в адитивному виробництві.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер: 0123U100731.01.2023-06.2027. Науковий керівник Сова Н.В.. В ході роботи взято участь у виконанні госпдоговору №1187 від 30 листопада 2022 до 20.11.2023 ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР УКРЕЙН» «Науково-технологічне консультування та розробка інноваційних технологій отримання функціональних полімерних композитів для адитивного виробництва».

Метою роботи є розробка технології адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю.

Відповідно до мети роботи вирішувалися наступні **завдання**:

1. Аналіз літературних джерел у галузі теплопровідних композиційних матеріалів
2. Дослідження впливу типу та вмісту теплопровідних наповнювачів електропровідної та діелектричної природи на теплофізичні та механічні властивості PLA та ABS.
3. Дослідження впливу параметрів адитивного виробництва на теплофізичні властивості одержаних полімерних композитів.
4. Дослідження шляхів застосування адитивного виробництва полімерних композиційних матеріалів з регульованою теплопровідністю.

Об'єктом дослідження є явище теплопровідності в полімерних композиційних матеріалах.

Предметом дослідження є технологія адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю.

Методи дослідження. Дослідні зразки отримували за двоетапною схемою компаундування й екструзії. Реологічні властивості композитів визначали як показник текучості розплаву за ISO 1133-2. Густина вимірювали гідростатичним методом згідно ISO 1183-1. Теплопровідність оцінювали за методом ISO 22007-2, а теплоємність визначали за ISO 11357-4. Механічні характеристики при розриві фіксували згідно ISO 527-1/-2, а ударну в'язкість за Шарпі – методом ISO 179-2. Морфологію розподілу наповнювачів та міжшарових інтерфейсів аналізували за допомогою сканувального електронного мікроскопа TESCAN MIRA3 LMU у режимах SE та BSE.

Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання зі створення полімерних композитів з регульованою теплопровідністю для застосування в технологіях адитивного виробництва.

Основні положення, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Виявлено синергетичний ефект при введенні різних типів наповнювачів. Поєднання 50 % міді, 20 % графіту та 10–20 % двоокису титану, ймовірно, формує тривимірну теплопровідну мережу, що підвищує теплопровідність композиту до 1,93 Вт/(м·К) – на 55 % вище, ніж у найефективніших мононаповнених систем, – що раніше не фіксувалося для PLA-матриць.
2. Доведено анізотропний характер теплопереносу, зумовлений орієнтацією шарів при адитивному виробництві полімерних композитів. Перехід від орієнтації 90° до 0° відносно напрямку теплового потоку збільшує теплопровідність з 1,03 до 1,25 Вт/(м·К) для композитів на основі PLA з алюмінієм, що ймовірно пов'язано з орієнтацією часток наповнювача вздовж напрямку екструзії струменя полімеру завдяки безперервності шарів, у той час як теплоємність і механічні характеристики залишаються незмінними у межах статистичної похибки.
3. Встановлено механізм впливу висоти шару на теплопровідність композитів. Зростання товщини шару з 0,1 до 0,6 мм зменшує кількість міжшарових інтерфейсів, що підвищує теплопровідність на 21-34 % та знижує анізотропію на 19-28 % без помітної втрати геометричної точності виробів.
4. Встановлено, що застосування програмного заповнення під час виготовлення виробу дозволяє регулювати теплопровідність структури, а застосування хімічного спінювання у поєднанні з програмним заповненням забезпечує рівень теплопровідності, типовий для ізоляційних матеріалів. Показано, що при зниженні густини до 0,15 г/см³ питома теплоємність зростає до 3,35 Дж/(г·К) (збільшення на 64 %), тоді як теплопровідність зберігається нижче 0,07 Вт/(м·К), що вперше дозволяє прогнозувати теплофізичні параметри комірчастих структур за єдиним набором технологічних змінних.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

1. Запропоновано технологію хімічного спінення, придатну для традиційного FFF-друку, яка забезпечує формування закритопористих PLA-структур

густиною до $0,25 \text{ г/см}^3$ і теплопровідністю $0,08 \text{ Вт/(м·К)}$. Розроблена технологія дає змогу виготовляти легкі теплоізоляційні вставки для побутових приладів і будівельних сендвіч-панелей, скорочуючи масу деталей у середньому на 60 %.

2. Встановлено, що технологія FFF використовує мононитку і має принципове обмеження щодо максимального ступеня наповнення та максимального значення теплопровідності виробів. Запропоновано застосовувати FGF технологію з використанням гранули полімерного композиту, що суттєво розширює межі теплопровідності отриманих виробів з можливістю отримувати великогабаритні вироби. Розроблено та успішно апробовано технологію двоетапного адитивного виробництва великогабаритних виробів.
3. Встановлено, що застосування композитів з теплопровідними наповнювачами та раціональних параметрів адитивного виробництва дозволяють досягти однакового рівня теплопровідності у виробах, отриманих литтям під тиском та технологією адитивного виробництва.
4. Створено полімерні композити з регульованою теплопровідністю ($0,08 - 1,93 \text{ Вт/(м·К)}$), сумісні із типовими FFF-принтерами без конструктивних змін. Це дозволяє виробникам швидко переходити від ізоляційних виробів до тепловідвідних компонентів, варіюючи лише рецептуру наповнювачів і параметри друку, що мінімізує переналагодження обладнання і знижує питомі витрати порівняно з традиційним литтям під тиском.
5. Модернізовано лабораторне обладнання та вдосконалено методику вимірювання теплопровідності. Зокрема, адаптовано та автоматизовано комірку для вимірювання теплофізичних властивостей полімерних композитних матеріалів.

Частина напрацьованих підходів підтвердила свою ефективність в ході виробничих випробувань і вже впроваджена на підприємстві ТОВ «Лемки Роботікс».

Результати дисертаційного дослідження впроваджені в освітню діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, зокрема створене обладнання використовується при проведенні лабораторних занять з дисциплін «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення» при підготовці студентів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто здійснив ґрунтовний огляд науково-технічних джерел із тематики виробництва електропровідних композиційних матеріалів, власноруч змонтував і відрегулював експериментальне устаткування, розробив методику одержання зразків і виконав увесь комплекс лабораторних випробувань. Усі дані, наведені у дисертаційній роботі, отримані та опрацьовані автором безпосередньо під час виконання дослідної програми. Формулювання висновків та статистична обробка експериментальних даних були здійснені здобувачем та погоджені з науковим керівником. Формулювання дослідницьких гіпотез і постановка завдань здійснювалися у співпраці з науковим керівником, проте вирішальний внесок у проведення експериментів і трактування результатів належить здобувачеві.

Апробація матеріалів дисертації. Результати роботи доповідались і пройшли всебічне обговорення на науково-практичних конференціях: X Ювілейній Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології», 23-24 листопада 2021р., Дніпро: ДВНЗ УДХТУ; XII Міжнародній науково-практичній WEB-конференції «Композиційні матеріали», (квітень 2023 р., Львів); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (КЗЯТПС –2023), м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.

Публікації. Основні положення і результати дисертаційного дослідження відображено у 9 наукових роботах, з них 5 статей у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у періодичному виданні, що входить до науково-метричної бази даних Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 272 сторінку. Дисертація містить 53 таблиці, 31 рисунок, бібліографію, яка включає 261 посилання на праці вітчизняних і закордонних авторів та 4 додатки.

РОЗДІЛ 1 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сучасні інформаційні технології, особливо 5G комунікації [1-3], призвели до створення тонких, легких і компактних електронних пристроїв [4-10]. Така тенденція призвела до збільшення щільності та навантаження інтегральних схем [11, 12]. Якщо вироблене тепло не може бути ефективно розсіяне, стабільність роботи та термін служби такого обладнання значно скорочується [13, 14]. Тому існує нагальна потреба в ефективних термоінтерфейсних матеріалах для розсіювання тепла електронних пристроїв [15, 16].

Серед існуючих теплопровідних матеріалів полімерні матеріали грають важливу роль, оскільки мають хорошу хімічну стійкість [17-20], легку механічну обробку [21], хороші електроізоляційні властивості [22, 23], легку вагу та низьку вартість [24], та широко застосовуються у сучасних електронних пристроях та інших галузях [25-31]. Полімерні матеріали зазвичай мають щільно зв'язані молекулярні структури, що обмежує рух електронів, що, у свою чергу, знижує їх здатність проводити електричний струм. Замість цього передача тепла в полімерних матеріалах відбувається переважно через вібрацію атомів і молекул (фонони). Такий механізм передачі тепла є менш ефективним порівняно з металами або іншими матеріалами з вільно рухомими електронами, тому полімери часто вважаються хорошими тепловими ізоляторами. [32]. Така структура полімерів призводить до дуже низьких значень теплопровідності (ТП) $0,1\text{--}0,5\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [33]. ТП теплопровідних матеріалів, необхідних для інтегрованого електронного обладнання високої щільності, становить не менше $1\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Деякі термоінтерфейсні матеріали (ТИМ), які використовуються в електронних пакувальних системах, навіть мають потребу в ТП понад $10\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, тому чисті полімерні матеріали більше не підходять для потреб розробки в цій галузі [34, 35].

Фонони є сукупними модулями коливань зв'язаних атомних ґраток і є основними теплоносіями полімерних ізоляційних матеріалів [36]. Полімерні матеріали можна розділити на кристалічні та аморфні. Механізм теплопровідності

кристалічних полімерів передається фононами через теплову вібрацію добре організованих кристалічних структур [37]. Механізм теплопровідності аморфних полімерів базується на нерегулярних теплових коливаннях молекул або атомів навколо фіксованих положень, таким чином послідовна передача енергії сусіднім молекулам або атомам [38]. Оскільки аморфні полімери можна розглядати як кристали з надзвичайно дрібними структурами, механізм теплопровідності також можна проаналізувати за допомогою концепції фононів. Однак кристалічність більшості полімерних матеріалів не висока. Це призведе до гармонійних коливань молекул і решіток, які спричиняють розсіювання фононів, що в кінцевому підсумку призводить до низького ТП полімеру [39]. ТП власного полімеру можна певною мірою покращити в процесі синтезу або обробки полімеру шляхом застосування спеціальної технології для збільшення орієнтації полімерних ланцюгів або введення нових мікро структурних одиниць [40]. На жаль, дослідження полімерів зосереджено на регулюванні в мікро масштабі, тому важко значно покращити ТП. Таким чином, згідно з мікроскопічною теорією фізичної теплопровідності твердого тіла, введення теплопровідних наповнювачів у полімерні матриці для приготування теплопровідних композитів наразі є основним методом покращення ТП полімерів [41].

Наповнений теплопровідний композит отримують шляхом введення в полімер теплопровідного наповнювача [42, 43]. ТП таких композитів в основному пояснюється властивостями теплопровідного наповнювача [44]. Коли вміст наповнювача низький, наповнювач рівномірно розподіляється в полімерній матриці з утворенням двофазної системи, де частинки наповнювача розділені між собою. У цьому стані наповнювач повністю окутаний полімерною матрицею і не має достатньої кількості зв'язків між його частинками, тому ТП композиту низька [45]. Коли вміст наповнювача збільшується до порогу перколяції, частинки наповнювача починають контактувати одна з одною і утворюють макроскопічну мережу, яка може забезпечити канали для високошвидкісної передачі фононів [46]. У цьому випадку ТП композиту на полімерній основі значно підвищується.

Однак через відсутність тісної взаємодії між частинками наповнювача шлях передачі фононів не є гладким, що перешкоджає подальшому вдосконаленню ТП. Крім того, погана сумісність між теплопровідним наповнювачем і матрицею спричиняє агломерацію наповнювача, що погіршує теплопровідність композиту [47]. Крім того, подальше збільшення вмісту наповнювача також призведе до зниження інших властивостей композиту на основі полімерів, таких як механічні властивості та ізоляційні властивості тощо [48]. Останнім часом побудова тривимірної структури мережі наповнювача в полімерній матриці привернула широку увагу [49]. У порівнянні з випадково диспергованими системами наповнювачів, ця стратегія може ефективно побудувати тривимірну мережу теплопровідності, досягаючи вищих показників теплопровідності при низькому вмісті наповнювача [50, 51].

1.1. Теплопровідність полімерів

Більшість полімерів є системами з ускладненим молекулярним рухом та відсутністю вільних електронів [52]. Теплопровідність в основному залежить від фононів (коливання решітки) як основного носія теплової енергії. Відповідно до наступного рівняння Дебая (формула 1) ТП полімерного матеріалу в основному залежить від його кристалічності та напрямку орієнтації, тобто від ступеня розсіювання фононів [53].

$$K = \frac{C_p \cdot v \cdot l}{3}, (1)$$

Де K - теплопровідності полімеру; C_p - питома теплоємність одиниці об'єму фононів; v – середня швидкість проходження фононів; l – середня довжина вільного пробігу фононів [54].

Велика молекулярна маса та випадкові переплетення молекулярних ланцюгів призводять до низької кристалічності полімеру, що значно зменшує середню довжину вільного пробігу фононів[55]. Крім того, вібрації молекулярних ланцюгів можуть легко спричинити розсіювання фононів, що призводить до зменшення ТП полімеру. ТП найпоширеніших полімерів наведено в таблиці 1 [56].

Таблиця 1.1 – Теплопровідність найпоширеніших полімерів при кімнатній температурі

Полімер	Теплопровідність, Вт/(м·К)
Поліетилен низької щільності (LDPE)	0,29–0,34
Поліетилен високої щільності (HDPE)	0,44–0,53
Поліпропілен (PP)	0,11–0,14
Полістирол (PS)	0,04–0,14
Полівінілхлорид (PVC)	0,12–0,19
Полівініловий спирт (PVA)	0,20
Поліетилентерефталат (PET)	0,15–0,29
Полівініліденфторид (PVDF)	0,19–0,23
Політетрафторетилен (PTFE)	0,25–0,27
Поліімід (PI)	0,10–0,20
Епоксидна смола (EP)	0,17–0,21
Поліметилметакрилат (PMMA)	0,16–0,25
Поліуретан (PU)	0,25
Поліефіретеркетон (PEEK)	0,25
Поліоксиметилен (POM)	0,30–0,37
Натуральний каучук	0,13
Полідиметилсилоксан (PDMS)	0,25
Полібутилентерефталат (PBT)	0,25

Щоб покращити власну ТП полімеру, використовують наступні методи [57, 58]:

1.1.1. Регулювання орієнтації молекулярного ланцюга

У полімерах, в аморфному молекулярному ланцюзі відбувається значне розсіювання фононів, що погіршує теплопередачу[59]. Враховуючи чудову тепловіддачу кристалічної структури, підвищення кристалічності полімеру є ефективним методом підвищення внутрішньої ТП [60]. Напівкристалічні полімери включають кристалічні області, в яких молекулярні сегменти розташовані

регулярно, і аморфні області, в яких молекулярні сегменти переплутані безладно. Серед них кристалічна область відіграє роль, подібну до теплопровідного наповнювача, який може ефективно покращити локальну ефективність передачі фононів [61]. З метою подальшого збільшення власної ТП полімеру та зменшення інгібування фононної передачі безладно закрученими сегментами ланцюга можна використовувати відповідні методи для збільшення орієнтації молекулярних ланцюгів полімеру [62, 63].

Чжу та ін. [64] термічно розтягнутий поліетилен з надвисокою молекулярною масою зі швидкістю деформації $0,0129 \text{ с}^{-1}$ при $131,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшою обробкою повітряним гартуванням і виявив, що хоча кристалічність зразка була знижена, ТП збільшилась з 21 до $51 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

Використання таких методів, як фізичне розтягування, електроспінінг, наношаблони та використання сильних магнітних полів для реалізації впорядкованої орієнтації сегментів полімерного ланцюга в певному напрямку, може значно покращити власну ТП полімеру. Наприклад, Чой та ін. [65] розраховали за допомогою моделі лінійної решітки, що якщо 20 % молекулярного ланцюга полімеру знаходиться вздовж напрямку поляризації фононів, теоретичний ТП напрямку орієнтації при кімнатній температурі може досягати $465 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Крім того, вони також експериментально вивчили та повідомили про ТП $14 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при 300 K для поліетилену(ПЕ), коли коефіцієнт розтягування становив 25 разів. Ма та ін. [66] використовували технологію електроспінінгу для досягнення одночасного покращення кристалічності нановолокон ПЕ та орієнтованого ступеня молекулярних ланцюгів. Вони виявили, що ТП поліетиленових нановолокон значно зростає зі збільшенням електричного поля, особливо коли ТП досягає $9,3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при напрузі електропрядіння 45 кВ , що було набагато вище, ніж власне ТП типового об'ємного ПЕ $0,4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Zeng та ін. [67] також використовували технологію електропрядіння для виготовлення пористого волокна з епоксидної смоли з високою орієнтацією та високою ТП і виявили, що ступінь орієнтації збільшується зі зменшенням діаметра волокна.

Метод наношаблону використовує спрямоване проникнення розплаву полімеру на пористий шаблон для реалізації високоорієнтованого розташування молекулярних ланцюгів, так що осьова ТП полімерних волокон значно покращується [68]. Наприклад, Singh et al. [69] отримали нанополітіофенові волокна з ТП $4,4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ шляхом електрополімеризації політіофену всередині наноканалів шаблону з анодного оксиду алюмінію, що в 20 разів перевищує показник основного полімеру. Цао та ін. [70] досягли спрямованого росту волокон HDPE за допомогою методу інфільтрації пористого шаблону та виявили, що ТП нановолокон досяг $26,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, коли діаметр нановолокон становив 200 нм.

Крім того, такі методи, як застосування сили магнітного поля, керування мережевою структурою рідкого кристала [71, 72] і регулювання вільної поверхні поверхні підкладки [38] також можуть досягти високого ступеня орієнтації молекулярних ланцюгів полімеру, тим самим покращуючи внутрішню ТП полімеру.

1.1.2. Вплив нековалентних зв'язків на теплопровідність полімерів

Молекулярний каркас полімеру складається з ковалентних зв'язків і забезпечує ефективний канал для передачі фононів [33, 73]. Слабка взаємодія між декількома молекулярними сегментами в полімерах вважається однією з проблем, що обмежують покращення ТП. Посилення міжмолекулярної взаємодії може ефективно покращити власну ТП полімеру. Наприклад, відносно сильна електростатична сила утворюється між різними іонами у внутрішньому ланцюзі полі(вінілфосфонатної кальцієвої солі), і її ТП досягає $0,67 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, що вище, ніж у звичайних полімерів [74].

Не ковалентні зв'язки полімерів, такі як водневі зв'язки та сили Ван-дер-Ваальса, можуть збільшити значення ТП шляхом підвищення загальної кристалічності полімеру, обмеження торсійного руху молекулярного ланцюга та зменшення неупорядкованої структури [75, 76]. Міцність і кількість водневих зв'язків мають істотний вплив на значення ТП полімеру. Зокрема, водневі зв'язки можуть утворювати численні з'єднувальні структури між молекулярними

ланцюгами полімерів, що може ефективно зменшувати термічний опір поверхні розділу і таким чином мати значний вплив на значення ТП полімеру [77]. Лі та ін. [75] успішно підготували полімердисперсні рідкокристалічні (PDLC) плівки, що містять рідкокристалічний мономер (LCM) і полівініловий спирт (PVA) за допомогою методів лиття з розчину та гарячого пресування. Результати показують, що коли масова частка LCM сягнула 35 мас.%, відповідний ТП у площині плівки PDLC значно збільшився до 1,41 Вт/(м·К), що приблизно в 10,8 разів більше, ніж у чистого PVA. Високе значення ТП мембрани PDLC зумовлене в основному впорядкованим укладанням LCM, упорядкованим розташуванням ланцюгів PVA та взаємодіями водневих зв'язків, які разом утворюють мікровпорядковану структуру.

1.1.3. Роль теплопровідних наповнювачів у формуванні теплопровідності полімерних композитів

Молекулярна структура полімерів тісно пов'язана із заплутаністю та обертанням молекулярних ланцюгів, тому це ще один головний фактор, що впливає на внутрішню ТП [78]. Загалом, низька ТП чистих полімерних матеріалів зумовлений сильним розсіюванням фононів, викликаним спотворенням і заплутуванням сегментів полімерного ланцюга [79]. Більш висока молекулярна енергія зв'язку розтягування та зв'язок кутового вигину на сегменті ланцюга викликають більший опір, який необхідно подолати під час обертання, тому полімер має більшу внутрішню ТП [80, 81].

Сю та ін. [82] використовували окислювальне хімічне осадження з парової фази для отримання теплопровідної тонкої плівки з кон'югованого полі(3-гексилтіофену) на основі сильного ковалентного зв'язку C=C і нековалентних взаємодій π - π стекінгу, які утворюються між полімерними ланцюгами, ТП плівки при кімнатній температурі досяг 2,2 Вт/(м·К), що в 10 разів більше, ніж у звичайних полімерів. Shanker та ін. [83] використовували ту саму силу відштовхування іонного полімеру поліакрилової кислоти для локального розтягування структури полімерного ланцюга, таким чином покращуючи пропускну здатність фононів, і

остаточно отримана плівка поліакрилової кислоти досягла максимальної ТП 1,2 Вт/(м·К) при кімнатній температурі.

Порівняно з оптимізацією структури полімерного ланцюга на молекулярному або атомному рівні, ТП композитів на основі полімерів можна підвищити зручніше та ефективніше шляхом додавання наповнювачів з високою теплопровідністю [84]. В даний час широко використовувані теплопровідні наповнювачі можна розділити на металеві матеріали (такі як Cu, Ag, Ni, Al тощо) [85], рідкі металеві матеріали (такі як галій, індій, олово тощо) [86-89], вуглецеві матеріали (такі як вуглецеві нанотрубки (ВНТ), вуглецеві волокна, графен, сажа тощо) [90-95] та керамічні матеріали (такі як MgO, ZnO, Al₂O₃, карбід кремнію (SiC), нітрид алюмінію (AlN), діоксид кремнію, нітрид бору (BN) тощо) [96]. Властивості стандартних теплопровідних наповнювачів та їх ТП наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Теплопровідність звичайних наповнювачів при кімнатній температурі

Наповнювач	Теплопровідність, Вт/(м·К)
Мідь	398
Срібло	417
Алюміній	240
Магній	103
Нікель	92
Цинк	121
Кальцій	380
Оксид магнію	36
Оксид цинку	21
Оксид алюмінію	40
Оксид берилію	240
Оксид кальцію	15
Оксид нікелю	12
Оксид кремнію	1–1,5

Наповнювач	Теплопровідність, Вт/(м·К)
Нітрид алюмінію	150–220
Нітрид кремнію	180
Нітрид бору	250–300
Карбід кремнію	80–120
Вуглецеві нанотрубки	3100–3500
Графен	4800–5300

1.2. Фактори що впливають на теплопровідність полімерних композитів

Існує багато факторів, які впливають на ТП полімерних композитів з наповнювачем. На додаток до ТП самого наповнювача, він головним чином залежить від вмісту, стану комбінації, стану просторового розподілу наповнювача та ступеня зв'язку між наповнювачем і матрицею [97].

За звичайних умов ТП наповненого полімерного композиту зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. При не високому вмісті наповнювача, зазвичай менше 35 об.%, виходячи з існування «острівного ефекту» теплопровідних наповнювачів, ТП композиту має обмежене збільшення. При подальшому збільшенні частки наповнювача ТП значно зростає, що в основному пов'язано з утвореним ефективних ланцюжків контактів із частинок наповнювача, що перекривають один одного при високій частці наповнення. Проте дослідження показали, що занадто високий вміст наповнювача (більше 65 об.%) спричинить відносно високе міжфазне тертя та термічний опір між наповнювачем і матрицею, що призведе до поганої загальної обробки та низької ТП композиту [98].

Фаза матриці та фаза наповнювача є гетерогенними матеріалами в наповнених композитах на основі полімерів [99]. Термічний опір поверхні розділу є одним із основних факторів, що впливають на ТП композитів через різні гармоніки коливань фононів, що передаються між двома фазами [100]. Поверхнева модифікація наповнювача може покращити між фазну силу зв'язку між наповнювачем і матрицею, тим самим підвищуючи загальний ТП композиту [101]. Існує два

основних способи модифікації поверхні наповнювачів. Один полягає в прищепленні органічних полімерів на поверхню наповнювача за допомогою ковалентних або нековалентних зв'язків [102, 103]. Інший полягає в нанесенні неорганічних частинок або шарів на поверхню наповнювача спеціальним методом [104, 105].

Прищеплення органічних полімерів на поверхню наповнювача. Ахтар та ін. [106] функціоналізували сферичний S-MgO і довгастий гексагональний H-MgO з (3-амінопропіл)триетоксисиланом (APTES) для покращення їх межі зв'язків з матрицею епоксидної смоли, і виявили, що модифікований APTES шестикутний MgO (AH-MGO) показав кращу ТП, ніж AS-MGO). Хуан та ін. [107] успішно підготували ідеальні діелектричні та теплопровідні нанокомпозити з епоксидної смоли, використовуючи поліедральні олігосилоксанові (POSS) функціональні нанотрубки нітриду бору (BNNT) як наповнювачі. Порівняно з чистою епоксидною смолою, композит, що містить 30 мас.% POSS-модифікованого BNNT, продемонстрував нижчу діелектричну проникність і відмінний ТП. Пан та ін. [108] модифікували синтезовані нанопласти нітриду бору (BNNS) дубильною кислотою (TA) і виявили, що отриманий остаточний композит на основі епоксидної смоли з модифікованими BNNS продемонстрував кращу теплопровідність і захист від корозії, ніж контрольний зразок з немодифікованими BNNS. Бегум та ін. [109] успішно функціоналізував багат шарові вуглецеві нанотрубки (MWCNTs) з епоксидним ді-гліцидиловим ефіром бісфенолу-А (DGEBA) через лінкер гексаметилендіамін (HMD). Модифіковані MWCNT мають сильну міжфазну взаємодію з полімерними ланцюгами PVDF, що призводить до високотермічно стійких композитних матеріалів на основі PVDF. Tian et al. [110] запропонував простий та екологічно чистий процес кульового помелу та відпарювання за допомогою амінокислот для приготування високогідрофільного гліцину ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), функціоналізованого BNNS (BNNS-Gly), щоб значно покращити його здатність до диспергування та зменшити опір термічної поверхні між наповнювачем та матрицею.

Нанесення неорганічних частинок або шарів на поверхню наповнювача спеціальним методом. Chiu et al. [111] використовували керамічні покриття з полісилазану (PSZ) і оксикарбїду кремнію (SiOC), щоб забезпечити ефективний і універсальний метод модифікації поверхні теплопровідних неорганічних наповнювачів (AlN) для покращення міжфазної адгезії між AlN і силіконовою гумою. Ю та ін. [112] гальванічно обробленої міді швидкого термічного відпалу (RTA) на поверхні вуглецевого волокна (CF) і виявили, що отримані кінцеві композити епоксид/вуглецеве волокно, виготовлені з 12,0 об.% обробленої RTA міді, показали чудовий ТП як у паралельному напрямку - 47,2 Вт/(м·К), так і в перпендикулярному напрямку - 3,9 Вт/(м·К). Чжоу та ін. [113] використовували самопасивуючі металеві алюмінієві наночастинки та алюмінієві волокна для приготування (Al_F-Al)@Al₂O₃@SiO₂ наповнювачів зі структурою ядро-оболонка і отримали композит з ТП до 15,2 Вт/(м·К) шляхом вбудовування наповнювачів у поліімідну (PI) матрицю. Ян та ін. [114-117] успішно підготував серію PI композитів (BN-с-MWCNT/PI) з BN наночастинками модифікованими MWCNT як наповнювачами.

Як правило, ТП композитів на полімерній основі з одним наповнювачем прямо пропорційна ТП самого наповнювача та кількості наповнювача. Крім того, тип і геометрична морфологія наповнювача також мають важливий вплив на ТП композиту. Наприклад, Rivière et al. [118] досліджували вплив наносфер Ag (AgNP) і AgNws на ТП композитів на основі поліефіретеркетону (PEEK) і виявили, що PEEK/AgNws демонструє вищу ТП, ніж PEEK/AgNP при низькому вмісті Ag. Що стосується керамічних матеріалів, Zhang et al. [119] успішно підготували нанокompозит епоксид/BNNT, використовуючи нанотрубки амінопропілтриметоксисилану з функціональним нітридом бору (BNNT-APS) як наповнювач. Епоксидна смола/BNNT продемонструвала найкращий ТП, ніж інші композити на основі епоксидної смоли з іншими керамічними наповнювачами при тому самому вмісті наповнювача. Deng та ін. [120] отримали композити полівініліденфторид/розширений графіт (PVDF/EG) за допомогою стратегії простої попередньої обробки розширеного графіту в кульовому млині. Результати

показали, що коли вміст наповнювача становив 15 мас.%, ТП композиту PVDF/GNS досягав 1,29 Вт/(м·К). Яварі та ін. [121] використовували графенові нанопласти для покращення ТП матеріалів зі зміною фази (PCM). Порівняно з опублікованою літературою щодо інших нанонаповнювачів (таких як BHT та нанодропи Ag), отриманий ТП графенових нанокompозитів був значно збільшений при низькому вмісті наповнювача.

При наповненні полімеру одним наповнювачем ТП композитів поступово зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Однак надмірне співвідношення наповнювача різко збільшить в'язкість суміші та послабить механічну міцність композиту. Порівняно з системою наповнення з одним наповнювачем, використання двох або більше теплопровідних наповнювачів з різними морфологіями та розмірами часто може досягти кращих ефектів теплопровідності [122]. Як правило, методи наповнення змішаними наповнювачами включають змішування наповнювачів різного розміру, змішування наповнювачів різної форми та змішування різних типів наповнювачів [123].

Коли змішуються наповнювачі однакової форми з різними розмірами, щільність упаковки може бути ефективно збільшена, таким чином посилюючи фононну передачу в композитах. Наприклад, Choi et al. [124] підготували теплопровідні полімерні композити з використанням частинок мікросфер Al_2O_3 і AlN різного розміру. Було встановлено, що використання цих змішаних наповнювачів може ефективно підвищити ТП композиту.

Коли для змішування використовується один і той же тип наповнювача, наповнювачі різних форм і розмірів можуть мати хороший синергічний ефект, тим самим покращуючи ТП композиту. Наприклад, Fang et al. [125] розробив і підготував гнучкий полімерний композит, що складається з BNNS, піни нітриду бору (BNF) і полідиметилсилоксану (PDMS).

Крім того, використання різних типів наповнювачів з різною формою та розміром для змішування може значно покращити ТП та інші властивості композиту [127]. Наприклад, Yang et al. [126] успішно підготували композит BNNS@AgNW/PVA за допомогою серії операцій, включаючи електроформування,

розпилення та гаряче пресування. Виходячи з перекриття між одновимірним наповнювачем AgNW і двовимірним наповнювачем BNNS, коли загальний вміст наповнювача становить 33 %, ТП композиту в площині досягає $10,9 \text{ Вт (м} \cdot \text{К)}^{-1}$. В іншому випадку композити PVA/BNNS@AgNW демонструють хорошу електроізоляцію. Ю та ін. [128] використовували той самий метод, щоб використати синергетичний ефект частинок оксиду алюмінію та графенових нанолістів для ефективного підвищення теплопровідності композиту.

Багато теплопровідних наповнювачів мають анізотропну ТП через їх особливу просторову морфологію. Таким чином, теплопровідні композитні матеріали можна розділити на наступні три категорії відповідно до стану орієнтації теплопровідного наповнювача всередині полімеру [129]: наповнювачі в композиті розподілені випадковим чином; наповнювачі в композиті орієнтовані в одному напрямку; і композитні матеріали з тривимірною 3D мережею заповнення.

Довільний розподіл теплопровідних наповнювачів у полімерній матриці є найпростішим способом отримання теплопровідних композиційних матеріалів. Наприклад, композиційні матеріали можуть бути отримані шляхом змішування наповнювачів з рідкими або твердими полімерами, диспергованими в розчинниках шляхом спільного змішування розчину та змішування в розплаві. За останнє десятиліття дослідники провели численні дослідження цього підходу. Наприклад, Huang et al. [130] змішав AlN та епоксидну смолу для приготування композитів епоксид/AlN. Вивчаючи термічний опір розділу, вони виявили, що композити мають два типи розділу: наповнювач-матриця і наповнювач-наповнювач. Коли вміст наповнювача відносно низький, домінує інтерфейс наповнювач-матриця. Зі збільшенням вмісту наповнювача інтерфейс наповнювач-наповнювач стає все більш важливим. З подальшим збільшенням вмісту наповнювача з'являться дефекти, такі як порожнечі та пори. Ren та ін. [131] отримали високу теплопровідність і механічну міцність графенових листів (GSs)/поліамід 6 (PA6) композитних матеріалів за допомогою змішування розчину в поєднанні з технологією обробки змішування розплаву. Експериментальні результати показують, що ТП композиційного матеріалу з вмістом GS 20 мас.% досягає 3,55

Вт/(м·К) , що на 1167 % вище, ніж у чистого ПА6. Гуо та ін. [132] отримали композит PA6/BN шляхом змішування в розплаві гідроксильованих нанолістів нітриду бору (BNNS-OH) і поліаміду-6 (PA6). Коли кількість наповнювача становить 10 мас.%, ТП і модуль Юнга композиту PA6/BN на 163% і 118% вище, ніж у чистої смоли PA6, відповідно.

У багатьох областях застосування теплопровідні композитні матеріали повинні мати високу ТП у певному напрямку [133]. Висока ТП композиту в певному напрямку може бути реалізована шляхом орієнтації анізотропного наповнювача в конкретному процесі обробки, такому як лиття під тиском, вакуумна орієнтація, метод льодового шаблону, метод орієнтації в електромагнітному полі тощо [134]. Наприклад, Bai et al. [135] представив невелику кількість багатошарових ВНТ у полікарбонатні (PC)/BN композити для створення мережі теплопровідності за допомогою технології лиття під тиском із високим зсувом. Під напругою зсуву наповнювач був орієнтований вздовж напрямку ін'єкції, а орієнтація ТП композиту PC/BN/CNT досягла 2,05 Вт/(м·К), що на 832 % вище, ніж у чистого ПК. Сяо та ін. [136] запропонував геніальний підхід до виготовлення вертикально вирівняного каркасу SiC_w/BNNS за допомогою техніки самоскладання з допомогою вакууму. Синергічний ефект між гібридними наповнювачами забезпечує ефективні канали для фононів у вертикальному напрямку. При вмісті гібридних наповнювачів 21,9 об.% максимальна ТП досягає 4,22 Вт (м·К)⁻¹ , що на 1658 % вище, ніж у чистої епоксидної смоли. Ян та ін. [137] підготував нанокompозити PVA/BNNS з високим ТП у площині, використовуючи комбінацію методів спільного електроспінінгового розпилення та гарячого пресування. Коли вміст BNNS становить 40 мас.% і товщина становить 30 мкм, нанокompозитний матеріал демонструє ТП у площині до 19,99 Вт/м·К. Ву та ін. [138] підготували каркаси 3D-BN, використовуючи метод льодового шаблону, і вакуумно просочений мономер капролактону в каркас 3D-BN для приготування композиту полікапролактон/BN (PCL/BN). Орієнтація BN відіграє вирішальну роль у покращенні ТП композиційних матеріалів. Під впливом зовнішнього магнітного поля Юань та ін. [139] успішно підготував комплексні матеріали FeCo BNN з керованою орієнтацією, адсорбуючи позитивно заряджені

нанокуби FeCo та негативно заряджені BNN у PDMS. Результати показали, що максимальна орієнтація ТП композитної плівки, що містить 30 мас.% FeCo та 50 мас.% BNN, становила 2,25 Вт/(м·К), майже в 7 разів більше, ніж у композитної плівки, яка містить 50 мас.% BNN.

В останні роки побудова тривимірної наповнюваної теплопровідної мережі в полімерній матриці привернула велику увагу [140-142]. У порівнянні з традиційними неорганічними наповнювачами, випадково розподіленими в полімері, композити, отримані цим методом, можуть значно покращити ТП композитів лише з невеликою кількістю наповнювачів [143]. Крім того, матеріал 3D-структури має більшу питому поверхню, а його сітчаста структура пор допомагає реалізувати вільну передачу фононів у 3D-просторі [144].

Пан та ін. [145] успішно підготував композитні матеріали M-BN/C/EP, використовуючи спосіб сольового шаблону. Результати випробувань показали, що коли кількість доданого M-BN становила 23 мас.%, ТП композиційного матеріалу досягала 1,524 Вт/(м·К), що було на 702 % вище, ніж чистий EP. Пізніше дослідницька група успішно синтезувала композити BN/MWCNTs/C/EP з 3D мережами BN/MWCNTs/C, використовуючи пилок ріпаку як біологічний шаблон [146]. При вмісті BN 21,3 мас.% TC композиційного матеріалу досягає 1,84 Вт/(м·К), що на 868 % вище, ніж чистий EP.

Zeng та ін. [147] спочатку побудували мережу 3D-BNNS за допомогою методу льодового шаблону, а потім просочили її матрицею з епоксидної смоли, щоб отримати новий полімерний композит. Завдяки унікальній тривимірній структурі просторової сітки при відносно невеликому вмісті BNNS (9,29 об'ємних %) значення ТП композитного матеріалу на основі епоксидної смоли становить 2,85 Вт/(м·К).

Чжан та ін. [148] успішно побудував мережу взаємопроникнення на мембранах PI/BNNS шляхом спільного електропрядіння поліамідної кислоти (РАА)/прекурсорних волокон BNNS та волокон-попередників PVA/CNT у поєднанні з високотемпературною обробкою. Коли кількість доданих вуглецевих

нанотрубок становить лише 0,3 мас.%, TC PI/BNNS, що містить 30 мас.% BNNS, досягає 8,4 Вт/(м·К).

Тривимірна структура теплопровідної мережі забезпечує високошвидкісний і безперервний шлях передачі для передачі фононів і дозволяє матеріалу підтримувати високу циклічну стабільність. Наразі унікальні тривимірні теплові скелетні структури також можна отримати за допомогою самоскладання, технології спінювання [149], 3D-друку [150, 151] тощо.

1.3. Застосування теплопровідних полімерних матеріалів

В даний час, із зростаючим попитом на розсіювання тепла в сучасних електронних виробках, теплопровідні композити поступово відіграють все більшу роль у сучасній електронній промисловості в останні роки. Теплопровідні композити в основному поділяються на теплоізоляційні композити та теплопровідні композити, ці два види композитів мають власні сценарії застосування [152].

Через нерівномірні локальні дефекти на твердій поверхні лише невелика частина поверхонь утворює ефективне фактичне з'єднання, коли дві тверді речовини контактують одна з одною, а решта порожнеч на межі розділу заповнена повітрям. Однак повітря є теплоізолятором (ТП становить лише 0,024 Вт/(м·К)), тепло, що передається через повітря на межі розділу, незначне.

Ефективність теплопередачі можна значно підвищити, використовуючи матеріал теплового розділу як середовище для міжфазної теплопередачі між двома речовинами. Розміщення теплопровідного композиту на основі полімеру між чіпом, що генерує тепло, і інтегрованим радіатором (IHS) може створити ефективний канал теплопровідності між електронним компонентом і радіатором, тим самим значно зменшуючи контактний термічний опір і повністю використовуючи роль радіатора [153].

Матеріал підкладки є важливою частиною галузі електронної упаковки. Його функція полягає в тому, щоб переносити, фіксувати та підключати електронні компоненти, і в той же час виконує функції ізоляції, теплопровідності та захисту

компонентів. В останні роки, з появою вигнутих електронних виробів і високою інтеграцією електронних компонентів, гнучкі матеріали підкладки з високою ТП можуть ефективно допомагати електронним компонентам, встановленим на них, розсіювати тепло, зменшувати тиск розсіювання тепла матеріалів теплового інтерфейсу та радіаторів і покращувати загальну ефективність роботи електронної системи [154].

Ян та ін. [155] побудували взаємодіючий інтерфейс у поліуретанових провідних композитах шляхом введення щитоподібних вуглецевих волокон (CF) з горизонтально вирощеними нанодротоми оксиду цинку (ZnO NW). Завдяки щільному зв'язку CF з полімерною матрицею, NW ZnO значно покращують адгезію функціональних поверхонь і пригнічують ковзання зміщення провідних наповнювачів під зовнішніми навантаженнями, що призводить до чудової механічної міцності. Криві температура–час чітко демонструють, що отримана тонка плівка має характеристики швидкого нагрівання (~ 50 с), низького енергоспоживання ($12,3 \text{ мВт } ^\circ\text{C}^{-1}$) і контрольованого температурного діапазону ($24\text{--}72$ $^\circ\text{C}$ при $4\text{--}10$ В), що забезпечує перспективи її застосування в гнучких теплопровідних матеріалах підкладки.

У порівнянні зі звичайними лампами, світлодіоди мають переваги тривалого терміну служби та високої світлової ефективності. Однак 70% енергії в світлодіоді все одно перетворюється на тепло. При постійному робочому струмі з кожним підвищенням температури на 10°C світлова ефективність світлодіода зменшується на 5%, а термін служби – на 50%. Тому для передачі тепла, накопиченого світлодіодом, зовнішньому середовищу, необхідно використовувати якісний матеріал для терморегуляції.

Ян та ін. [156] вперше запропонував квантові точки/hBNs/силіконові кільцеві ребра (QDs-AF) як новий тип упаковки білого світлодіода (WLED) для встановлення швидких шляхів розсіювання тепла між QDs та радіатором. Завдяки моделюванню та фототермічному балансу hBN оптимальна структура QDs-AF мала 4 ребра товщиною 0,28 мм, а масова концентрація hBN становила 15 мас.%. Порівняно з QDs-WLED, максимальна робоча температура поверхні QDs-AF-

WLEDs була ефективно знижена на 20 °C при 1000 мА. Таким чином, застосування QDs-AF у WLED є новим і важливим методом для досягнення більш низької робочої температури та захисту QD від теплового гасіння в WLED.

З розвитком електронних комунікаційних технологій різні електронні компоненти продовжують випромінювати електромагнітні хвилі в робочих умовах, що серйозно загрожує здоров'ю людини та нормальній роботі приладів [7, 157]. Повідомлялося, що різні матеріали поглинають електромагнітні хвилі. В даний час розробка теплопровідних матеріалів, які можуть перетворювати поглинені або накопичені електромагнітні хвилі в теплову енергію та швидко її розсіювати, стала гарячою точкою досліджень [158-161]. Наприклад, Anand et al. [162] виготовили плівки MX@HCNT з водневим зв'язком між $Ti_3C_2T_x$ MXene (MX) і гідроксильованими вуглецевими нанотрубками (HCNT), а також зшивали провідним іоном Fe^{3+} і молекулами глутаральдегіду (GA) (MX@HCNT/ Fe^{3+} /GA). Отримані ущільнені плівки MX@HCNT/ Fe^{3+} /GA з 50 мас.% HCNT демонструють ефективність екранування від електромагнітних перешкод (EMI SE) 71,9 дБ і надвисоку теплопровідність у площині 106,8 Вт/(м·К), підготовлений матеріал поєднує в собі відмінні характеристики екранування від електромагнітних перешкод із ефективним відведенням тепла, що дозволяє ефективно використовувати його в гнучких пристроях.

Чжао та ін. [163] досліджували властивості мікрохвильового поглинання полі(вініліденфториду) (PVDF)/rGO/Cu@Ni композитних плівок, завдяки складній структурі, руйнівна інтерференція мала б місце в компоненті електричного поля та магнітному полі, щоб послабити мікрохвильову енергію.

Крім того, композити, отримані шляхом додавання порошків Al_2O_3 і BN з високою ТП в полімерну матрицю, також широко використовуються в різних пакувальних і сполучних матеріалах в аерокосмічній та інших військових галузях [164, 165].

Дослідження композиційних матеріалів на основі полімерів з високою ТП мають велике значення для розробки наступного покоління потужних та високоінтегрованих електронних пристроїв. Завдяки безперервним інноваціям

наноматеріалів і технологій обробки полімерів було надано багато можливостей для приготування високоефективних теплопровідних композитів.

1.4. Використання технології адитивного виробництва як сучасної альтернативи для виробництва теплопровідних полімерних композитних матеріалів

Пластмаси мають значний потенціал для використання в різних застосуваннях як теплопровідний матеріал, таких як матеріал для радіаторів, теплообмінників, деяких типів штампів або прес-форм. Пластмаси мають свої переваги, такі як менша вага та простіша обробка порівняно, наприклад, з металами. Адитивні технології виробництва дозволяють розкрити потенціал пластмас як теплопровідних матеріалів. Так одна з найпоширеніших технологій адитивного виробництва, FFF-друк може створювати розширені геометрії, які можуть бути недосяжними традиційними методами обробки термопластів, такими як лиття під тиском, видування тощо. Багато авторів намагалися підвищити ТП полімеру хаотичним розподілом теплопровідного наповнювача шляхом перемішування розплаву [166-172]. Ще в 1971 році Малліаріс і Тернер [173] висунули концепцію створення відокремленої провідної мережі для композиту нікель/HDPE (поліетилен високої щільності), де теплопровідний наповнювач був переважно розташований на межі розділу між частинками полімерної матриці замість випадкового розподілу по всій композитній системі. Можна використовувати металеві наповнювачі, де електрони головним чином сприяють теплопередачі, або вуглецеві або керамічні наповнювачі, де фонони головним чином сприяють теплопередачі [174]. Деякі полімери у формі нановолокон також є дуже теплопровідними [175].

Деякі автори зосереджуються на ТП без використання наповнювача, акцентуючи увагу на кристалічності та орієнтації молекул у полімерах [176, 177].

У всіх випадках доцільно контролювати механічні властивості композитного матеріалу або орієнтованих полімерів, оскільки при такому втручанні механічні властивості помітно змінюються [178, 179].

У деяких останніх статтях, що стосуються ТП полімерів або композитних матеріалів, 3D-друк також починає використовуватися частіше на додаток до традиційних методів обробки [180-185]. Детальний огляд значень ТП, включаючи параметри друку та цікаві спостереження, наведено в таблиці 1.3.

Однак друковані теплопровідні компоненти вимагають іншого підходу до процесу виготовлення та умов процесу. Наприклад, орієнтовані волокна не зберігаються після FFF-друку, тому що після повторного нагрівання нитки до температури, яка дозволяє молекулярним ланцюгам повернутися до свого розслабленого стану, молекулярна орієнтація не підтримується [192].

Можливості створення сегрегованої теплопровідної структури детально описані Pang et al. у їх дослідженні [193]. Жоден варіант не можна використовувати для FFF-друку. У надрукованих об'єктах анізотропія також може виникати більшою мірою [194], і можуть бути виявлено вищу ТП у напрямку друку.

Метод FFF заснований на адитивному осадженні термопластичного матеріалу, де термопластичний полімер екструдується в кінцеву форму. Ця технологія пропонує можливість використання широкого спектру термопластичних матеріалів, але вона також пропонує можливість проектувати нові композитні матеріали [195], які можна використовувати для створення теплопровідних ниток. Для FFF-друку (екструзії матеріалу) зазвичай використовуються нитки, виготовлені на екструзійній лінії. прокатка, кристалізація під високим тиском [179].

При виготовленні ниток молекулярна орієнтація відбувається під час екструзії, коли розплавлений полімер розтягується через природне напруження, яке прикладається до макромолекул [192].

Кристалічність напівкристалічних полімерів і молекулярна орієнтація полімеру вважаються важливими факторами, що впливають на ТП полімерних матеріалів [176]. Як правило, кристалічні матеріали мають вищу ТП, ніж аморфні матеріали, оскільки регулярність розташування решітки має важливий вплив на k_{ph} [174]. Випадкова конформація ланцюжків (включаючи різні недосконалості в реальних кристалах) викликає розсіювання фононів, тому в ідеальній кристалічній решітці довжина вільного пробігу була б нескінченною [196]. З точки зору

молекулярної орієнтації, паралельно напрямку орієнтації $k_{\parallel}$ значно збільшується зі збільшенням ступеня одновісного напруження або орієнтації розтягування, тоді як перпендикулярно напрямку орієнтації дещо зменшується [176]. Ці висновки детально узагальнив Чой [197]. Як описують автори в цьому дослідженні, більш значне збільшення ТК досягається для напівкристалічних полімерів, структура яких призводить до більш значних змін. У більш пізньому дослідженні [198] автори повідомляють про збільшення $k_{\parallel}$ для PEEK, але зміна не була настільки значною, оскільки $k_{\parallel}$ знаходився в діапазоні приблизно 0,19–0,65 Вт/(м·К), залежно від температури, кристалічності PEEK та молекулярної орієнтації. При звичайній обробці розплаву полімеру орієнтацію полімерного ланцюга можна збільшити, наприклад, екструзією, витягуванням, прокаткою та кристалізацією під високим тиском [179]. При виготовленні ниток молекулярна орієнтація відбувається під час екструзії, коли розплавлений полімер розтягується через природне напруження, яке прикладається до макромолекул [192]. Основні концепції молекулярної орієнтації під час екструзії, включаючи її вплив, пояснюються в [192]. Однак орієнтація макромолекул також може бути досягнута за допомогою FFF-друку, хоча дуже мало авторів зосереджено на цій темі (де нитка розтягується під час FFF-друку), і необхідні подальші дослідження.

Під час виробництва FFF-друкованих пластикових деталей полімерні ланцюги в більшості випадків не орієнтовані, тому що температурний діапазон, в якому орієнтація може бути ефективно здійснена, є відносно вузьким, і тому досягти молекулярної орієнтації відносно важко [199]. На відміну від початкової молекулярної орієнтації, наявної в нитці, ефекти зсуву в FFF-принтері можуть викликати певну молекулярну орієнтацію, яка повністю залежить від доступного часу та температури [200].

Таблиця 1.3 – Теплопровідні композитні матеріали

Матриця і наповнювач	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Параметри друку	Результати спостереження	Посилання
РЕЕК + 20 % вуглецевих волокон	—	—	Результати трохи гірші, ніж у литого РЕЕК через додаткову пористість та недоліки; вміст волокон понад 20 % призводить до надмірної в'язкості розплаву	[16]
Односпрямований FFF-друкований РЕЕК + 5 % безперервних вуглецевих волокон	—	—	—	[17]
TPU + 40 мас. % h-BN	$k_{\parallel} \sim 0,31$ – $0,34$; $k_{\perp} \sim 0,15$ – $0,22$;	візерунок: прямолінійний; щільність: 100 %;	Теплопровідність у 2,5 раза вища за зразки гарячого пресування;	[17]
ABS + 1,7 об'ємн. % вуглецевих волокон	$k_{\parallel} 0,2033$; $k_{\perp} 0,22171$	сопло 0,6 мм, шар 0,2 мм, температура сопла 230 °С, швидкість 40 мм/с	—	[18]
PA6/POE-g-МАН/PS + 50 мас. % графіту	$k_{\perp} \sim 0,75$ (плоский), $k_{\perp} 5,5$ (вертикальний)	температура сопла: 250 °С, платформи: 80 °С, швидкість: 600 мм/хв, шар: 0,1 мм	—	[19]
PLA/PHA + 26,10–40,19 % мідного порошку	0,4381	—	—	[20]
PLA/PHA + 32,38–38,06 % бронзового порошку	0,5460	—	—	[20]

Макромолекули можуть швидко релаксувати до випадкового стану, тому важко досягти молекулярної орієнтації за допомогою FFF-друку [199]. Таким чином, для успішної молекулярної орієнтації потрібен певний часовий інтервал [201]. Лише кілька досліджень зосереджені на молекулярній орієнтації в FFF -друку. Серед них Ghodbane et al. [199] спрямований на підвищення механічних властивостей полі(дезамінотирозил-тирозин додецилдодекандиоату), але можна припустити, що ця процедура також збільшить $k_{\parallel}$. Як стверджують автори, високий ступінь молекулярної орієнтації, порівнянний з витягнутими волокнами, може бути досягнутий у FFF-друку шляхом переміщення друкуючої головки на досить високих швидкостях. Verbeeten та ін. [200] також зосередили увагу на механічних властивостях полімеру. Автори виявили, що найвищий ступінь орієнтації для ABS, надрукованого зі швидкостями 5 мм/с, 20 мм/с і 35 мм/с, досягається на найвищій швидкості. Автори також оцінювали його за змінами розмірів після термічної обробки. Вони виявили, що орієнтація надрукованої частини трохи менш помітна, ніж орієнтація самої нитки. Вищу орієнтацію з вищою швидкістю друку (9 мм/с і 35 мм/с відповідно) також повідомили Verbeeten та ін. у дослідженні [202], коли оцінювали PLA. Слід зазначити, що використана поліграфія використані швидкості можна позначити як певні повні. Хоча Verbeeten та ін. [200] стверджували, що швидкість друку відповідає молекулярній орієнтації та подовженню полімерного ланцюга, автори також дійшли висновку, з іншого боку, що це не єдиний важливий параметр. Verbeeten та ін. [200] мали інші параметри друку, і температура поверхні принтера була встановлена на 100 °C, тоді як Ghodbane et al. [199] залишили платформу при кімнатній температурі без нагрівання. Висока температура підкладки має вирішальне значення для друку інженерних або високотехнологічних полімерів, які мають високу термостійкість, і, отже, можуть бути кращими для виробництва, де потрібен ТП. Крім того, Лю та ін. [182] Визначили, що ТП зразків з 20 мас.% h-BN дещо збільшився, коли швидкість друку збільшилася в кількох інтервалах від 10 до 200 мм/с. Автори стверджують, що це може бути викликано тим, що збільшення швидкості друку більше змінює ступінь орієнтації h-BN у ТПУ, але можна допустити, що тут також активізується молекулярна орієнтація. Потрібні

додаткові дослідження кристалічності та особливої молекулярної орієнтації, через вплив параметрів/умов друку на ТК для різних полімерів досі невідомий.

1.5. Вплив наповнювачів на теплопровідність композитних матеріалів та виробів

1.5.1 Довільно розподілений теплопровідний наповнювач у полімерній матриці

Це найпростіший спосіб ввести теплопровідний наповнювач у термопластичну матрицю під час екструзії. Деякі автори, такі як Zhang et al. [172], змішували окремі компоненти композиційного матеріалу на двовалковому млині для гомогенізації перед екструзією. Інші автори, такі як Чо та ін. [170] змішували наповнювач із полімером лише вручну перед екструзією, а потім суміш змішували в розплаві в двошнековому екструдері [203]. Теплопровідність можна підвищити додаванням нано- або мікронаповнювача. Лю та ін. узагальнено можливі шляхи підвищення ТП композиту за допомогою нанонаповнювачів у дослідженні [204]. Нанонаповнювачі будуть поводитися подібно до мікронаповнювачів щодо теплових властивостей, але можна помітити деякі відмінності.

Вплив розміру частинок. Що стосується впливу розмірів теплопровідних частинок, у кількох дослідженнях можна знайти суперечливі висновки, як підтверджено в дослідженні [204]. Санада та ін. [205] помітили, що нанонаповнювачі, як правило, призводять до більшої теплопровідності композитів порівняно з композитами на основі мікронаповнювачів. Додавання 3 об.% нанонаповнювачів до а система з мікронаповнювачами значно підвищила ТП. Додавання MWCNT (багатостінних вуглецевих нанотрубок) допомогло найбільше, оскільки воно збільшило ТП приблизно на 60 %. Наночастинки Al_2O_3 поведилися інакше, вони збільшували ТП лише приблизно на 30 %. Нурул та ін. [171] виявили помітне збільшення ТП навіть при дуже малих об'ємних частках при використанні різних нанонаповнювачів. Наприклад, лише 4 об.% CNT (вуглецевих нанотрубок) підвищили ТП чистого полімеру приблизно на 60 %. Інші нанонаповнювачі, такі як

SND (синтетичний алмаз), BN і мідний наповнювач, мають менший, але помітний ефект. Менша об'ємна частка цих нанонаповнювачів, а саме 1 об.%, 2 об.% і 3 об.%, також мала помітний ефект. К. Pashayi та ін. [206] виявили, що результати ТП епоксидного композитного матеріалу були кращими для наночастинок срібла (до десятків Вт/(м·К)), ніж для мікрочастинок срібла (десяті частки Вт/(м·К)), а їхні композити на основі наночастинок мали до 50 разів більшу теплопровідність, ніж композити на основі мікрочастинок. Однак Юнг та ін. [207] виявили, що для мікронаповнювачів в епоксидній матриці ТП зростає зі збільшенням розміру частинок. Автори отримали відносно невеликі значення ТП: при 30 об.% вони отримали приблизно 1,45 Вт/(м·К), використовуючи наповнювач із середнім розміром частинок 4 мкм, вони отримали приблизно 0,95 Вт/(м·К), використовуючи наповнювач із середнім розміром частинок 0,15 мкм, і приблизно 0,85 Вт/(м·К) при використанні наповнювачів із середнім розміром частинок 53 нм. Chung та ін. [208] також знайшли таку ж залежність для мікронаповнювачів BN: частинки із середнім розміром частинок 10,6 мкм покращили ТП епоксидної смоли приблизно до 7 Вт/(м·К), тоді як частинки із середнім розміром частинок 3,6 мкм лише приблизно до 2,5 Вт/(м·К). Однак є більш суперечливі висновки з різних досліджень на цю тему, а інші узагальнені в дослідженні [204]. Через ці суперечливі висновки автори в [204] запропонували пояснення, що структура утвореної провідної мережі є важливішою, ніж розмір частинок, і добре зосередитися на морфології даних композитів. ТП збільшується синергетично зі створеною ефективною тривимірною теплопровідною мережею. Крім того, автори в [204] пояснюють, що більші частинки демонструють високу власну ТП і низький міжфазний тепловий опір, тоді як менші частинки забезпечують хорошу та високу дисперсію та сильний ефект зв'язку між частинками та матрицею, що дозволяє легше формувати теплопровідну мережу.

Поєднання різних форм наповнювачів. Форма частинок є ключовою властивістю для формування теплопровідної мережі, і на ній доцільно зосередитися. Деякі форми забезпечують вищу ТП, а сферичні форми збільшують ТП менше (якщо це той самий матеріал лише з іншою морфологією) [204]. Автори

в [209-211] запропонували інформацію про синергетичний ефект у створенні ефективної тривимірної провідної мережі для полегшення теплопередачі. Як стверджують автори в [204], певні комбінації можуть підвищувати ТП. Це, наприклад, комбінація сферичних наповнювачів (0D для наночастинок) з трубчастими або дротяними частинками (1D для наночастинок) (рис. 1а), комбінація листових частинок (2D для наночастинок) зі сферичними частинками (0D для наночастинок) (рис. 1б), або комбінація листових частинок (2D для наночастинок) з трубчастими або дротяними частинками (1D для наночастинок) (рис. 2в), де ці частинки можуть утворювати тепловий місток для частинок у формі листа (2D для наночастинок).

Однак можливості можна комбінувати, наприклад, використовуючи різні частинки розподіли та різні форми частинок та утворюючи структуру, подібну до такої, що на рис. 1г [212]. Ці явища були підтверджені, наприклад, Yu et al. [212], який, об'єднавши графен (частинки у формі листа) з Al_2O_3 (сферичні частинки), збільшив ТП з $1,09 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ до $2,40 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, додавши лише 1% мас. графену (79% мас. Al_2O_3 і 1% мас. графену замість 80 мас.% Al_2O_3). Крім того, Sanada et al. [205] додали 3 об.% MWCNT (дротяні частинки) до 60 об.% Al_2O_3 (сферичні частинки) і покращили ТП приблизно на 60%, з $1,65 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ до $2,65 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Yu et al. [213] збільшили ТП за допомогою гібридного наповнювача, одностінних вуглецевих нанотрубок SWNCT (частинки у формі дроту) та GNP (нанопластинки графіту) (частинки у формі листа) у співвідношенні 3:1. Вони покращили ТС приблизно в 2,4 рази порівняно з композитом з SWNCT і в 1,28 рази порівняно з композитом з GNP. У всіх випадках автори використовували 10 мас.% наповнювача і стверджують, що більше 20 мас.% наповнювача може, однак, пригнічувати синергетичний ефект.

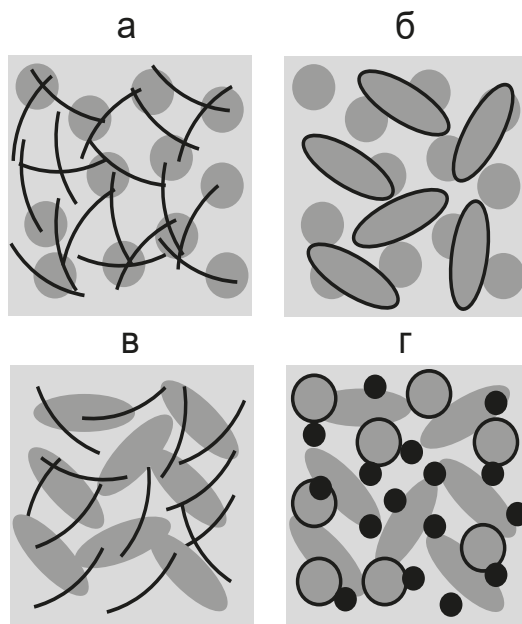


Рисунок 1.1 – Можливі комбінації теплопровідних наповнювачів у полімерній матриці: а) сферичних частинок (0D) з трубчастими або дротяними частинками (1D); б) листоподібних частинок (2D) зі сферичними частинками (0D); в) Рисоподібні частинки (2D) з трубчастими або дротяними частинками (1D); г) різні розподіли сферичних частинок (0D) з листоподібними частинками.

Вплив об'ємної частки частинок на теплопровідність. Ще в 1974 році Nielsen [214] опублікував максимально можливий вміст наповнювача Φ_m , який можна використовувати в полімерній матриці для різних форм наповнювачів. Наприклад, для сферичної форми Φ_m становить 0,60–0,7405, а для волокон і стрижнів Φ_m становить 0,52–0,907 залежно від типу упаковки. Як далі пояснює Нільсен [214], фактичний максимально можливий вміст наповнювача нижчий, ніж у теорії. Наприклад, згідно з Нільсеном [214], максимальне значення Φ_m для сфер з гексагональним упакуванням становить 0,7405, але більш високі значення можна отримати теоретично, як показано на рис.1.2а, а для сфер з простої кубічної упаковки, максимальне Φ_m становить 0,524, але більш високі значення також можна отримати теоретично, як показано на рис. 2 б. Однак для більшості наповнювачів необхідно експериментально визначати Φ_m [215].

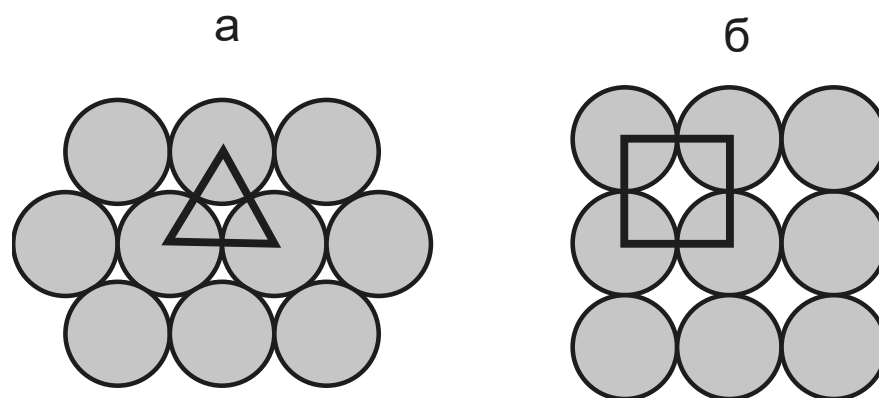


Рисунок 1.2 – Максимальний теоретичний вміст сферичного наповнювача:
а) гексагональна упаковка; б) квадратична упаковка [216].

Максимальний вміст наповнювача зростає зі збільшенням полідисперсності [217]. Менші частинки потрапляють у проміжки між більшими, але несферичні частинки не можуть заповнити проміжки настільки ефективно, і Φ_m має тенденцію бути нижчим [217]. Максимально можливе наповнення полімеру в бімодальних сумішах визначити складно, а ситуація ще ускладнюється, якщо використовується більше двох типів наповнювача з різним розподілом частинок [218]. Йозеф Янкар [219] описав залежність питомої поверхні від максимально можливого заповнення наповнювачем CaCO_3 в поліпропіленовій матриці. Дані показують експоненціальне зменшення максимального Φ_m зі збільшенням питомої поверхні. Однак обмеження щодо максимальної об'ємної частки наповнювача в нитці є також у самому виробництві добавки (тобто FFF -друк), яке підсумовано в [216], де автори стверджують, що для екструзії можна використовувати максимальну об'ємну частку наповнювача близько 45 %. Існує багато обмежень для подальшого збільшення об'ємної частки наповнювача, таких як підвищена в'язкість, що вимагає більш високого тиску обробки, що може навіть забити сопло. Текінальп та ін. [194] спостерігали несправність засмічення сопел під час друку лише з 40 мас.% вуглецевих волокон у ABS. Відповідно до [216], сопло може бути засмічене через фізичну закупорку, викликану накопиченим наповнювачем в області отвору сопла або через надмірний опір потоку, спричинений високою в'язкістю. Fallon та ін. [216] показують, що для монодисперсних мікрОВОЛОКОННИХ наповнювачів теоретично

максимально можливе наповнення залежить від діаметра сопла та діаметра мікрОВОЛОКОННИХ наповнювачів (виходячи з найбільш ефективної упаковки). Для сопла діаметром 0,4 мм максимально можливе наповнення зменшується приблизно на 10 об.%. Максимально можливе наповнення знаходиться в межах ~90–86 об.% для волокон діаметром ~2–10 мкм. Зі збільшенням діаметра волокна максимально можливе наповнення зменшується до ~80 об.% для волокон діаметром близько 40 мкм. Це обмеження не стосується сопел друку ВААМ (Big Area Additive Manufacturing), оскільки діаметр сопла більший, наприклад 10,16 мм. [220]. Для збільшення Φ_m автори [216] рекомендують збільшити розмір сопла або зменшити діаметр наповнювача. Крім того, висока в'язкість також зменшує контакт і адгезію між шарами під час процесу друку [216]. Крім того, Tekinalp et al. [194] стверджують, що вони отримали впорядковані волокна в напрямку друку (до 91,5 %) у полімерній матриці після FFF-друку, що могло мати сприятливий вплив на ТП у напрямку друку, оскільки деякі статті вказують на збільшення ТП із результуючою орієнтацією [180-182, 221, 222]. Метод, більш детально пояснений Беєм і Такером у дослідженні [223], можна використовувати для характеристики орієнтації волокнистих наповнювачів у армованих волокном полімерах. Орієнтація окремих волокон визначається за допомогою аналізу зображення еліптичних перетинів між циліндричними волокнами та полірованою секцією [223]. Оскільки цей метод відносно складний, орієнтацію можна оцінити шляхом вимірювання $k_{\parallel}$ і $k_{\perp}$. При високій орієнтації в напрямку друку $k_{\perp}$ зростає значно менше, що підтверджено Ji et al. [180]. Автори використовували вуглецеві волокна і оксид алюмінію в матриці силіконового каучуку. Вони отримали ТП приблизно в три рази вище в напрямку орієнтації, приблизно 7,5 Вт/(м·К), ніж у перпендикулярному напрямку - приблизно 2,5 Вт/(м·К) з 12 об.% вуглецевих волокон. Тому волокнисті наповнювачі можуть бути не настільки ефективними для збільшення $k_{\perp}$. Багато авторів впливали на ТП полімеру шляхом збільшення об'ємної частки частинок [168-172, 210, 224, 225]. Відомо, що ТП зростає зі збільшенням об'ємної частки теплопровідного наповнювача; наприклад, різні моделі для оцінки результуючого ТП у

композиційному матеріалі зазвичай розраховують об'ємну частку наповнювача [186].

Ян та ін. [168] використовували EG мікронаповнювачі, Shahil та ін. [60] використовували різні вуглецеві нанонаповнювачі, і в обох випадках ТП збільшувався з більшою об'ємною часткою теплопровідного наповнювача. Швидкість збільшення завжди залежить від використовуваного наповнювача. Таку ж залежність для різних нанонаповнювачів виявили, наприклад, Нурул та ін. [170], а для мікронаповнювачів Chung et al. [208], хоча в цих дослідженнях можна помітити деякі коливання. Вплив високої об'ємної частки наповнювача на високу ТП при використанні мікронаповнювачів підкреслюється Оліфіровим та ін. [226]. Як зазначено в цьому дослідженні, основна відмінність між системою з низьким, середнім і високим наповненням (понад 50% за об'ємом) полягає в механізмі теплопередачі. У системах із низьким або середнім наповненням наповнювачі мікронного розміру не створюють безперервних шляхів. Таким чином, тепловіддача в таких композиційних матеріалах здійснюється за рахунок полімерної матриці, а ТП нижче. У високонаповнених системах частинки наповнювача з'єднані між собою і створюють безперервну мережу. Тоді теплопередача визначається структурою мережі наповнювача.

Проблема формування композиційного матеріалу випадковим розподілом теплопровідного наповнювача в полімерній матриці полягає в тому, що для отримання ТП 1–5 Вт/(м·К) необхідна висока об'ємна частка наповнювача (більше 50 об.%) [227]. Це може бути важко досягти, якщо композит призначений для використання в якості нитки для FFF-друку [216]. Складність FFF -друку полягає в тому, що результуюча нитка повинна мати хороші параметри текучості/в'язкості в розплавленому стані, а кінцевий продукт повинен мати хороші механічні властивості. Крім того, екструзія відбувається вдвічі, під час формування нитки, а потім виробу, на відміну від звичайної обробки. Таким чином, об'ємна частка теплопровідного наповнювача певною мірою обмежена. За даними [189], зі збільшенням об'ємної частки наповнювача в матриці зростає в'язкість суміші, що є придатним для полімерів для екструзії, що підтверджено Kishore et al. [228]. Автор

у [189] також стверджує, що завжди існує певний діапазон напруги зсуву в даній композитній системі, в якому в'язкість не зростає так швидко, тому це область, яка ідеально підходить для переробки, в даному випадку екструзії. Однак зміна в'язкості при додаванні наповнювача до полімеру залежить від властивостей наповнювача. Як правило, зі збільшенням об'ємної частки збільшується в'язкість, але збільшення залежить від згаданих параметрів наповнювачів, тому максимальна об'ємна частка різна для кожного наповнювача. Вплив наповнювача на технологічність композиційного матеріалу екструзією також можна спостерігати за допомогою значень індексу текучості розплаву (MFI) [171], і велике зниження значень MFI може бути проблематичним. Однак максимальна об'ємна частка наповнювача буде різною для різних типів наповнювачів, що було підтверджено на основі MFI у дослідженні [171]. Нурул та ін. [171] досліджували вплив CNT, SND, BN та мідного наповнювача, введеного в ПП матрицю. Як і очікувалося, MFI знизився у всіх випадках. Для CNT, SND, BN вони спостерігали тенденцію, що чим більше наповнювачів вони додають до матриці, тим більше зменшується MFI.

1.5.2 Сегрегована структура теплопровідного наповнювача в полімерній матриці

Ще в 1971 році Малліаріс і Тернер запропонували концепцію створення сегрегованої провідної мережі для нікелю/HDPE [173]. Автори зосередилися головним чином на електропровідності, але цей підхід також працює для ТП і зазвичай використовується для цієї мети [168, 203, 224]. У роздільній структурі теплопровідні наповнювачі в основному розташовані на межі розділу між частинками полімерної матриці, а не випадково розподілені по всьому композиційному матеріалі, як при хаотично розподіленому теплопровідному наповнювачі в полімерній матриці [193]. Можливості створення сегрегованої провідної мережі в полімері узагальнено в [193]. Перший варіант полягає в пресуванні суміші полімерних гранул з теплопровідними наповнювачами за допомогою сухого або розчинного змішування з утворенням сегрегованої мережі. Щоб зберегти сегреговану структуру під час виробництва, полімери, що

використовуються в цих системах, повинні мати відносно високу в'язкість розплаву. Концентрація наповнювача не може досягати високих значень (до 10 мас. %). Другий варіант передбачає дисперсію теплопровідних наповнювачів у полімерному латексі, причому наповнювачі утримуються в інтерстиціальному просторі між частинками латексу під час сублімаційної сушки полімерної емульсії. Третім варіантом є селективний розподіл наповнювачів на межі розділу незмішуваних полімерних сумішей. Цей метод найчастіше використовується при промисловому виробництві композитів із сегрегованою структурою, в основному завдяки простоті змішування розплаву. Формування сегрегованої структури є хорошою технікою для виготовлення теплопровідних композитних матеріалів з високою ТП, але необхідно враховувати погіршення механічних властивостей [203].

Процес створення сегрегованої структури не може бути використаний для виготовлення нитки, оскільки для виготовлення сегрегованої структури слід використовувати гаряче пресування [193], а нитка для FFF-друку зазвичай виготовляється екструзією [229]. Щоб імітувати сегреговану структуру, можна використовувати коекструзію для формування філамента для FFF-друку з теплопровідним ядром із максимально можливою об'ємною часткою теплопровідного наповнювача та з оболонкою з більшою об'ємною часткою полімеру. Імітація може бути корисною, оскільки, створюючи сегреговану структуру, можна отримати ТП у кілька разів вище. Це було доведено, наприклад, Yang et al. [168], який отримав значення 9,7 Вт/(м·К) для EG з MPW (муніципальні пластикові відходи, що складаються з 80 % лінійного поліетилену низької щільності та 20 % поліаміду) шляхом створення роздільної теплопровідної структури з 32 об'ємними % EG. При використанні лінійного поліетилену низької щільності та такої ж об'ємної частки EG з хаотично розподіленими частинками в полімерній матриці значення ТП становили лише 4,5 Вт/(м·К). Фенг та ін. [230] підготували композиційний матеріал ПП з графітом. Автори отримали значення ТП 5,4 Вт/(м·К), використовуючи 21,2 об.% графіту при виготовленні композитного матеріалу з розділеною теплопровідною структурою. Коли вони виготовили поліпропілен з довільно розподіленими частинками в полімерній матриці, вони

отримали лише 1,6 Вт/(м·К). Peng et al. [231, 232] і Ai et al. [233] у кількох дослідженнях розглядали співекструзію нитки для FFF -друку. Як повідомляють автори в [231], ядро та оболонка розплавляються при підвищених температурах у двох окремих шнекових екструдерах, і два потоки розплаву об'єднуються для формування структури ядро-оболонка в спеціально розробленій співекструзійній матриці. У дослідженні [231] було створено нитку із серцевиною з PC/ABS та оболонкою з LDPE (поліетилену низької щільності) або HDPE, яка покращувала механічні властивості та зберігала надруковану форму, тобто точність розмірів при друку, так що матеріал не дав такої усадки. Подібним дослідженням зі схожою метою, але з іншими полімерами є, наприклад, дослідження [232]. У цьому дослідженні автори виготовили нитку із серцевиною з ПК та оболонкою із сополімеру іономеру етилену метакрилової кислоти (Surlyn 9910), частково нейтралізованого цинком для посилення межі розділу між друкованими шарами, а також із покращеною точністю розмірів і механічними властивостями.

Обмеження, згадані раніше, щодо максимального заповнення традиційно виготовленої нитки, також мають відношення до створення теплопровідної серцевини нитки, сформованої шляхом співекструзії. Якщо під час друку виникають проблеми, серцевина нитки може бути сформована з меншою об'ємною часткою теплопровідного наповнювача. Однак, наприклад, як показує дослідження [231], також важко друкувати з поліолефінів за нормальних умов; проте нитку, сформовану шляхом співекструзії з серцевиною з ПК/АБС, можна друкувати легше. Подібний механізм може працювати для нитки з теплопровідним ядром і полімерною оболонкою. Оскільки ТП сильно залежатиме від орієнтації надрукованого шару, а також від напрямку частини, розміщеної на платформі, а результуючі теплові властивості будуть анізотропними (переважатимуть або $k_{\parallel}$, або $k_{\perp}$), оболонка може містити певну об'ємну частку різних частинок, наприклад, у формі трубок, дротів, листів або пластинок. Вони діятимуть як міст для теплопровідності між ядрами, і тому анізотропні властивості, ймовірно, зменшаться. Однак у отриманому друкованому об'єкті, з принципу FFF-друку, буде

переважати ТП у напрямку пошарової орієнтації, тобто відповідно до того, як будуть виконані налаштування перед FFF-друком (Рисунок 1.3).

Рішенням для більш простих об'єктів може бути обертання друкованих об'єктів у просторі друку, і об'єкт буде надруковано на основі напрямку, в якому ТП має переважати. Наприклад, перехід від плоского FFF-друку до FFF-друку на підставці [184]. Як видно на Рис. 1.4, напрямок ТП можна просто змінити обертанням моделі.

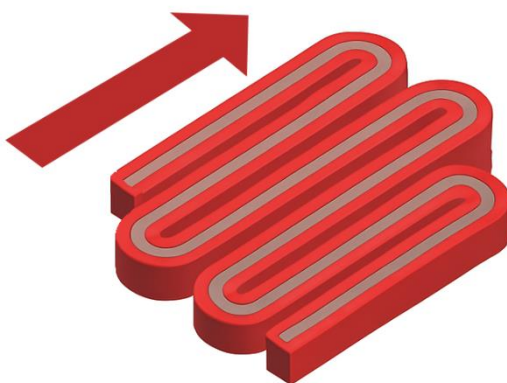


Рисунок 1.3 – Анізотропія теплопровідності у напрямку орієнтації друку нитки; теоретичний вигляд поперечного перерізу нитки під час друку – оболонка нитки позначена червоним кольором, теплопровідна серцевина – сірим.

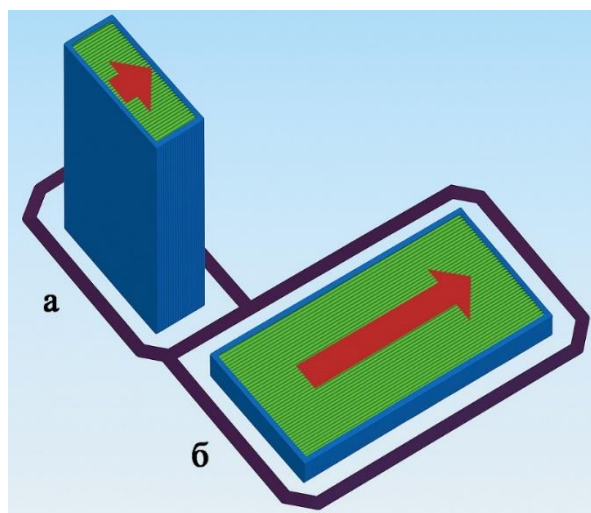


Рисунок 1.4 – Анізотропія теплопровідності деталі в залежності від розташування у просторі під час FFF-друку, де: а) вертикальне розташування

моделі на платформі для друку; б) горизонтальне розташування на платформі для друку.

1.6 Вплив підвищення теплопровідності на механічні властивості композитів

Оскільки механічні властивості змінюються під час перерахованих модифікацій, незалежно від того, покращуються вони чи погіршуються, необхідно розуміти зміни. Завдяки орієнтації полімерних ланцюгів можна значно покращити механічні властивості [199]. Для напівкристалічних полімерів це наголошено Біггом [179]. Однак Bigg [179] також стверджує, що, наприклад, високоорієнтований POM має кращі механічні властивості, ніж високоорієнтований PP, але не має таких же механічних властивостей, як високоорієнтований HDPE. Тому важливо мати на увазі, що механічні властивості можна покращити по-різному для різних полімерів. Однак Verbeteen et al. [200] показують, що більш висока орієнтація при вищій швидкості друку не означає кращих механічних властивостей. У їх дослідженні друковані деталі, надруковані зі швидкістю 20 мм/с, мали трохи кращі механічні властивості, такі як модуль (від 2168 ± 47 до 2208 ± 5 МПа) або межа текучості при розтягуванні (від $33,04 \pm 0,47$ до $49,71 \pm 2,86$ МПа), ніж при друку зі швидкістю 35 мм/с (модуль від 2018 ± 12 до 2109 ± 44 МПа та межа текучості при розтягуванні від $31,24 \pm 0,37$ до $47,44 \pm 0,90$ МПа), де досягнуто кращої орієнтації. Однак слід зазначити, що при FFF 3D-друці на механічні властивості впливають обрані параметри друку [234–236]. Крім того, механічні властивості деталей, виготовлених за допомогою FFF-друку, дуже анізотропні через слабке місце на межі розділу окремих шарів [231]. Для наповнених систем, коли теплопровідний наповнювач розподіляється випадковим чином у полімерній матриці, зміни механічних властивостей уже не такі рівномірні. Гао та ін. [178] стверджують, що механічні властивості наповненого полімеру залежать головним чином від трьох факторів. Це міцність і модуль наповнювача, міцність і хімічна стійкість полімерної матриці, а також ефективність адгезії між матрицею і наповнювачем. Однак Нурул та ін. [171] також підкреслюють розмір частинок.

Вони помітили найменше збільшення модуля Юнга, коли використовували найбільші частинки (але все одно приблизно в три рази). Чжан та ін. [172] виявили, що щодо Al_2O_3 , який використовується як наповнювач, межа текучості зросла приблизно з 20 до 23 МПа зі збільшенням об'ємної частки наповнювача лише з найменшими використаними частинками, а саме 0,1 мкм. В інших випадках з більшими частинками відбулося значне зниження межі текучості. Однак важлива також об'ємна частка наповнювача в полімерній матриці. При більш високому наповненні можуть виникнути сильні взаємодії між частинками, і механічні властивості, такі як міцність на розтяг, можуть знизитися [171].

Деякі результати, знайдені в роботах, навіть суперечливі через залежність механічних властивостей композитів від різних факторів. Наприклад, Altaу та ін. [237] виявили, що міцність на розрив сформованих теплопровідних композитних матеріалів зменшилася приблизно з 70 МПа до менше ніж 60 МПа при використанні 50 мас.% BN і SG (синтетичного графіту), але найбільше при використанні AlN до 40 МПа. На думку авторів, це може бути викликано поганою дисперсністю частинок, що призводить до поганої адгезії між матрицею та наповнювачем, що знижує загальну міцність композитного матеріалу. Однак Чо та ін. [170] виявили, що міцність на розрив збільшується майже лінійно зі збільшенням об'ємної частки вуглецевих волокон довжиною 6 мм і діаметром 7 мкм (5–30 об.%) у полікетонній (ROKETONE™) матриці приблизно від 80 МПа до 150 МПа. Що стосується відокремленої структури, то механічні властивості значно погіршуються, оскільки мережева структура погіршує взаємодію між частинками полімеру [238]. Наприклад, Gu et al. [239] виготовили теплопровідний композиційний матеріал із ППС з BN з розділеною структурою. Значення ТП для композитів, що містять 60 мас.% наповнювача, суттєво зросло, але міцність на згин композиту була нижчою за 40 МПа, тоді як вихідна PPS матриця мала межу міцності вище 88 МПа. Так, автори в [203] рекомендують покращити адгезію між сітчастою структурою та полімерною матрицею при виготовленні роздільної структури. Загалом виготовлення роздільної структури знижує механічні властивості композитного матеріалу [203]. Ян та ін. [168] порівнювали криві деформації композитів після

додавання ЕГ до термопластичної матриці. Автори виявили, що отриманий ними композиційний матеріал MPW з 16,5 об.% EG з утвореною роздільною структурою показав межу текучості 17,5 МПа та подовження при розриві 16,8 %. Порівняно з чистим MPW це збільшення межі текучості на 18,3 %, але зменшення подовження при розриві на 59,8 %. Подібним чином Wu et al. [240] повідомили у своїй роботі про погіршення міцності на розрив теплопровідного композитного матеріалу LDPE/EG. З цієї причини доцільно враховувати всі фактори, що впливають на механічні властивості. Peng та ін. [231, 232] та Ai et al. [233] перевірили міцність на розрив і міцність надрукованих 3D-об'єктів із співекструдованої нитки. Загалом, чим більше Surlyn 9910 використовувався як оболонка (ядро PC), тим більше погіршувалися міцність на розтяг, межа текучості та модуль, тоді як ударна в'язкість покращилася з більшою об'ємною часткою Surlyn порівняно з чистим PC [232]. Ті самі висновки зроблені в дослідженні [231], де LDPE або HDPE як оболонка в серцевині PC/ABS зменшили межу текучості та модуль пружності, одночасно підвищивши міцність порівняно з чистим PC/ABS. Однак слід зазначити, що їх нитки не містили наповнювача, а лише різні полімери. Отримана теплопровідна нитка поведилася б подібно до композитних матеріалів із роздільною структурою, сформованою звичайними засобами. Велика об'ємна частка наповнювача в ядрі буде перешкоджати взаємодії полімерів.

Висновки до розділу 1

Проведено багато наукових досліджень теплопровідних властивостей полімерних композитів, однак існує ще багато проблем і викликів для задоволення потреб різних напрямків застосування.

Просте збільшення вмісту теплопровідного наповнювача може певною мірою покращити ТП композитів, але призведе до серйозного погіршення механічних і технологічних властивостей. Таким чином, як покращити ТП композитів, не впливаючи на їхні механічні та інші властивості, є серйозною проблемою.

Найважливішим фактором підвищення ТП композитів є формування теплопровідних каналів. Таким чином, суть удосконалення ТП композитів полягає

в максимальному формуванні в системі орієнтованої або унікальної теплової мережевої структури.

В даний час існує багато методів для перевірки теплопровідності, і залежно від того, чи температурне поле є постійним чи ні, його можна розділити на дві категорії: стаціонарний метод (метод із захищеною гарячою пластиною, метод вимірювача теплового потоку тощо) і перехідний метод (метод перехідного плоского джерела, метод лазерного спалаху). Проте теплопровідність композитів не враховує вплив форми, вмісту, розміру та властивостей поверхні наповнювача на ТП композитів, тому існують певні обмеження та похибки.

Метою більшості дослідників для модифікації поверхні наповнювача є зменшення теплового опору на поверхні розділу між наповнювачем і полімерною матрицею, але вони ігнорують термічний контактний опір між наповнювачем і наповнювачем при високому вмісті наповнювача. Більше того, більшість досліджень просто вказують на те, що модифікація поверхні наповнювача може зменшити термічний опір поверхні розділу, але не має конкретних розрахунків і моделювання. Тому дуже важливо ефективно модифікувати поверхню наповнювача, зменшити термічний опір поверхні розділу наповнювач/матриця та наповнювач/наповнювач, а також пояснити механізм цього явища за допомогою теоретичних розрахунків.

Одним із варіантів вирішення посталих проблем може стати використання адитивних технологій виробництва теплопровідних полімерних матеріалів. FFF-друк дозволяє створювати складні геометрії без використання прес-форм, що значно спрощує прототипування й виробництво малими партіями. Багато дослідників намагались підвищити ТП полімерів шляхом введення наповнювачів або зміною молекулярної структури.

Теплопровідні композити для FFF-друку є перспективним напрямом, який потребує подальших досліджень. Використання наповнювачів, зміна структури полімеру та співекструзія – це ключові стратегії для підвищення ТП. Кожен із підходів має свої переваги й обмеження, тому їхнє комбінування може забезпечити

найкращі результати для створення ефективних матеріалів з високою теплопровідністю та належною технологічністю.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

До складу дослідження було включено широкий спектр полімерних матриць, функціональних наповнювачів, технологічного устаткування та фізико-хімічних методів аналізу, що забезпечили комплексне дослідження як вихідних властивостей матеріалів, так і їх змін у процесі переробки та експлуатації.

2.1. Вихідні матеріали

Вибір кожного компоненту зумовлений потребою у досягненні поєднання механічної міцності, регульованої теплопровідності, стабільності у процесі адитивного виробництва, а також, у ряді випадків, екологічної безпечності та біорозкладності. Основною метою стало формування полімерних композицій, здатних задовольнити вимоги до виробів для електроніки, енергетики, транспорту та біомедичних застосувань.

У якості полімерних матриць були обрані чотири принципово різні матеріали. Біорозкладний полілактид Luminy L175 від Total Corbion PLA, полікапролактон (PCL) виробництва Unilong, акрилонітрил-бутадієн-стирольний термопласт Terluran GP-22 від INEOS Styrolution та еластомер SEBS Farrprene® IF65A виробництва FARR POLYCHEM.

Композитні наповнювачі були підібрані з урахуванням їх теплопровідності, морфології, електропровідності та можливості взаємодії з полімерною фазою. Серед них – порошки міді, алюмінію, карбонільного заліза, графіту, оксиду титану, оксиду цинку, сульфату барію і органічний пороутворювач азодикарбонамід. Їх комбінація дозволила дослідити як ізольовані, так і синергетичні ефекти теплопровідності у гібридних системах, включно з ефектами перколяції, орієнтації частинок та структурної сегрегації.

Таким чином, набір вихідних матеріалів забезпечує широке варіювання теплопровідності, жорсткості, в'язкості та термічної стабільності, що дозволяє сформувати адаптивну платформу для створення матеріалів з регульованими властивостями.

2.1.1. Полімерні матеріали

Вибір полілактиду Luminy L175 у якості полімерної матриці для створення теплопровідних композитів зумовлений сукупністю його унікальних фізико-хімічних, теплофізичних та екологічних властивостей, що роблять цей матеріал особливо перспективним для адитивного виробництва функціональних виробів з регульованими характеристиками (Табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Типові властивості Luminy L175 [241]

Параметр	Метод випробування	Значення
Фізичні властивості		
Густина	-	1,24 г/см ³
Індекс текучості розплаву 210°C/2,16 кг	ISO 1133-A	8 г/10 хв
Індекс текучості розплаву 190°C/2,16 кг	ISO 1133-A	3 г/10 хв
Залишковий мономер	Власна методика	≤ 0,3 %
Вміст води	Карл-Фішер	≤ 400 ppm
Стереохімічна чистота (L-ізомер)	Власна методика	≥ 99 %
Температура плавлення	DSC	175 °C
Температура склування	DSC	60 °C
Температура теплодеформації (аморфний стан)	ISO 75-1	60 °C
Температура теплодеформації (кристалічний стан)	ISO 75-1	105 °C
Механічні властивості		
Модуль пружності при розтягу	ISO 527-1	3500 МПа
Міцність при розтягу	ISO 527-1	50 МПа
Подовження при розриві	ISO 527-1	≤ 5 %
Ударна в'язкість (за Шарпі, надріз) при 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 кДж/м ²
Інші властивості		
Біовуглецевий вміст	ASTM D6866 / EN16785-1	100 %
Компостованість	EN 13432, TÜV OK Compost	до товщини 2,3 мм
Рекомендоване попереднє сушіння	-	4–6 год при 100 °C

По-перше, Luminy L175 є біорозкладним термопластичним полієфіром на основі молочної кислоти, що відповідає сучасним тенденціям заміщення нафтохімічних полімерів екологічно безпечними матеріалами. Його 100 % біовуглецевий склад (сертифікований за ASTM D6866 та EN16785-1) і здатність до повної компостованості згідно EN-13432 (до товщини 2,3 мм) забезпечують відповідність вимогам циркулярної економіки та зеленої хімії, що особливо актуально для розробки перспективних матеріалів у сфері сталого виробництва.

По-друге, з огляду на технологічні вимоги до полімерів у FFF-друці, Luminy L175 демонструє оптимальне поєднання високої в'язкості, температурної стабільності та здатності до кристалізації. Він є PLA-гомополімером з підвищеною термостійкістю: температура плавлення становить 175 °C, а температура теплодеформації у кристалічному стані досягає 105 °C (HDT B, 0,45 МПа), що істотно перевищує аналогічні показники для стандартних PLA-матеріалів. Це дозволяє виготовляти деталі, стійкі до експлуатаційних навантажень при підвищених температурах, зокрема у виробках, що потребують структурної жорсткості та геометричної стабільності.

По-третє, матеріал має високий модуль пружності (3500 МПа) та межу міцності на розтяг (50 МПа), що забезпечує базову механічну міцність отриманих виробів. Крім того, матеріал доступний у вигляді гранул з низьким вмістом залишкової вологи (≤ 400 ppm), що сприяє стабільності процесів екструзії та 3D-друку.

Загалом, використання Luminy L175 як базової полімерної матриці забезпечило дослідження можливостей створення біосумісних, термостійких та технологічно стабільних полімерних композитів, придатних для FFF-друку, з можливістю регулювання теплофізичних властивостей шляхом варіювання типу і концентрації функціональних наповнювачів.

Вибір акрилонітрил-бутадієн-стирольного термопласту Terluran GP-22 як полімерної матриці для створення теплопровідних композитів у межах цієї дисертаційної роботи зумовлений низкою критично важливих для адитивного виробництва властивостей, які поєднують у собі технологічну універсальність,

механічну стабільність та адаптивність до модифікації функціональними наповнювачами (Табл. 2.2). Terluran GP-22, виробництва компанії INEOS Styrolution, є промисловим стандартом у класі ABS-полімерів загального призначення і демонструє високу відтворюваність властивостей у широкому діапазоні умов переробки.

Таблиця 2.2 – Типові властивості Terluran GP-22 [242]

Параметр	Метод випробування	Одиниці вимірювання	Значення
Густина	ISO 1183	кг/м ³	1040
Водопоглинання (насичення при 23 °C)	ISO 62	%	1,00
Показник текучості розплаву (MVR) при 220 °C, 10 кг	ISO 1133	см ³ /10 хв	19
Температура плавлення	ISO 294	°C	220 – 260
Модуль пружності при розтягу	ISO 527	МПа	2300
Міцність при розтягу (границя текучості)	ISO 527	МПа	45
Видовження при розриві	ISO 527	%	10
Міцність при згині	ISO 178	МПа	65
Твердість (кульове вдавнення)	ISO 2039-1	МПа	97
Ударна в'язкість, Шарпі без надрізу (23 °C)	ISO 179	кДж/м ²	180
Ударна в'язкість, Шарпі без надрізу (–30 °C)	ISO 179	кДж/м ²	100
Температура теплодеформації (HDT A, 1.8 МПа)	ISO 75	°C	94
Теплопровідність	DIN 52612-1	Вт/(м·К)	0,17
Об'ємний опір	IEC 60093	Ом·м	1×10 ¹³
Поверхневий опір	IEC 60093	Ом	1×10 ¹³
Діелектрична проникність (100 Гц)	IEC 60250	–	2,9
Діелектрична проникність (1 МГц)	IEC 60250	–	2,8

Насамперед, Terluran GP-22 є аморфним термопластом, що забезпечує високу ізотропність властивостей у готових виробах, що особливо важливо для 3D-друку, де неоднорідність властивостей по напрямках шарів може суттєво знижувати конструкційну надійність. Завдяки рівномірній структурі матеріалу, одержані композити демонструють стабільність розмірів та геометрії, що має вирішальне значення при створенні функціональних елементів електроніки, корпусів пристроїв та теплоізоляційних оболонок.

Terluran® GP-22 характеризується високою ударною в'язкістю – до 180 кДж/м² без надрізу та до 19 кДж/м² із надрізом (за методикою Charpy), що забезпечує механічну стійкість виробів навіть у разі введення значної кількості твердих наповнювачів. У порівнянні з PLA, який є крихким при розтягуванні (подовження до розриву $\leq 5\%$), ABS дозволяє реалізовувати композити зі збереженням деформаційної здатності та ударостійкості. Це є особливо важливим для застосувань, де можливі механічні удари або деформації під час експлуатації або монтажу.

З технологічної точки зору, GP-22 має низький рівень усадки та високу термостабільність при переробці. Температура теплодеформації HDT (ISO 75 B) сягає до 99 °C, що дозволяє використовувати матеріал у термонавантажених середовищах. Індекс текучості розплаву становить 18 см³/10 хв (220 °C, 10 кг), що є оптимальним для процесів лиття під тиском та екструзії філаменту, а також забезпечує однорідну подачу в процесі FFF-друку.

Ще однією вагомою перевагою Terluran GP-22 є електроізоляційні властивості: об'ємний питомий опір перевищує 10¹³ Ом·м, що робить його ефективною матрицею для композитів, які мають комбіновані функції теплозахисту та електроізоляції. Цей фактор був принциповим у виборі полімеру для дослідження гібридних систем із регульованою теплопровідністю без втрати діелектричних характеристик.

Загалом, застосування Terluran GP-22 в рамках даної роботи дозволило реалізувати низку експериментальних моделей композитів з прогнозованими теплофізичними й механічними характеристиками, а також забезпечити надійність

технологічного процесу при переході від лабораторного масштабу до умов потенційного промислового виробництва. Його обрання обґрунтовано високою універсальністю, сумісністю з широким спектром наповнювачів, відмінною оброблюваністю та стабільністю властивостей у готових виробах.

2.1.2. Наповнювачі

Вибір порошку карбонільного заліза марки ВК-3 як функціонального наповнювача для створення теплопровідних полімерних композитів у межах цього дослідження зумовлений рядом ключових властивостей, які роблять його надзвичайно перспективним для реалізації матеріалів з регульованою теплопровідністю, потенційною електропровідністю та заданими магнітними характеристиками. ВК-3 є промисловим стандартом серед сферичних порошків ультратонкого заліза, одержаних шляхом термічного розкладу карбонільного заліза ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), і характеризується високим ступенем чистоти, вузьким розподілом частинок та стабільною морфологією.

По-перше, розмір частинок ВК-3 знаходиться в діапазоні 3–4 мкм, що забезпечує добру диспергованість у полімерній матриці, включно з PLA, ABS та PCL. Сферична форма частинок сприяє зниженню міжфазного тертя під час переробки композицій, полегшує екструзію та FFF-друк, а також забезпечує мінімальний вплив на в'язкість розплаву. Завдяки цьому досягається висока однорідність структури композиту без агрегації або седиментації частинок, що є критично важливим для забезпечення стабільної теплопровідності у всьому об'ємі виробу.

По-друге, теплопровідність карбонільного заліза становить $\sim 80 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, що є вищим за показники таких традиційних діелектричних наповнювачів, як TiO_2 ($8,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) або Al_2O_3 ($30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), та лише дещо нижчим, ніж у міді (близько $390 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$). Така помірно висока теплопровідність у поєднанні з високою питомою площею поверхні дозволяє ефективно формувати перколяційні теплопровідні шляхи навіть при відносно низькому вмісті наповнювача (10–30 мас.%), що сприяє

підвищенню теплопровідності композиту без істотного зниження механічної міцності полімерної матриці.

По-третє, карбонільне залізо є магнітним матеріалом, що відкриває перспективи для створення функціональних виробів з додатковими магнітними або електромагнітними властивостями, зокрема в галузі електроніки, сенсорики або радіоекранування. При цьому електропровідність заліза забезпечує можливість формування частково електропровідних каналів у полімері при відповідному наповненні, що дозволяє створювати композити з одночасною теплопровідністю та контрольованою електричною провідністю.

Таблиця 2.3 – Типові властивості ВК-3 [243]

Показник	Значення
Хімічний склад, мас. %	
Вміст заліза (Fe)	$\geq 99,5$
Вміст вуглецю (C)	0,02 – 0,1
Вміст азоту (N)	$\leq 0,01$
Вміст кисню (O)	$\leq 0,3$
Вміст кремнезему (SiO ₂)	–
Гранулометричні характеристики (розподіл частинок за розмірами)	
d ₁₀ (10% частинок мають розмір $\leq d_{10}$)	3–4 мкм
d ₅₀ (середній розмір частинок)	6–8 мкм
d ₉₀ (90% частинок мають розмір $\leq d_{90}$)	13–25 мкм
Насипна щільність	3,1 – 3,7 г/см ³

Ще одним аргументом на користь вибору ВК-3 є його хімічна інертність щодо більшості полімерних матриць, зокрема до PLA та ABS, за умов переробки до 260 °C. Завдяки високій чистоті заліза ($>99,5\%$) та низькому вмісту оксидів, матеріал не каталізує деградацію полімерів під час термообробки, що підтверджено стабільністю реологічних властивостей при екструзії та FFF-друці.

Також важливо, що ВК-3 є комерційно доступним в Україні (постачальник ТОВ «Гранд Лада») у вигляді дрібнодисперсного порошку, що знижує бар'єри для подальшого масштабування виробництва розроблених матеріалів.

Отже, використання порошку карбонільного заліза ВК-3 як наповнювача дозволило реалізувати концепцію композиту з високою теплопровідністю, доброю

диспергованістю, стабільними реологічними характеристиками й потенційною функціоналізацією за рахунок магнітних або електропровідних властивостей, що є принципово важливим для створення технологічно придатних матеріалів нового покоління.

Вибір порошку міді марки ПМС-1 [244] (постачальник ТОВ «Гранд Лада») як функціонального теплопровідного наповнювача для створення полімерних композитів обґрунтований його винятковими фізико-хімічними властивостями, що дозволяють ефективно реалізувати цільові теплофізичні характеристики матеріалу при збереженні прийнятних технологічних параметрів у процесі адитивного виробництва. Порошок ПМС-1 є широко визнаним стандартом у галузі термопровідних металевих наповнювачів завдяки своїй високій теплопровідності, сфероморфній частинковій структурі та стабільному гранулометричному складу.

Насамперед, ключовою перевагою порошку міді ПМС-1 є надзвичайно висока теплопровідність – понад 390 Вт/(м·К), що перевищує аналогічні показники більшості неорганічних оксидів, сульфатів та навіть карбонільного заліза. Це дозволяє навіть при помірному вмісті наповнювача (40–70 мас.%) досягати суттєвого зростання теплопровідності полімерного композиту. У ході проведених досліджень було встановлено, що додавання порошку ПМС-1 до полілактидної матриці дозволяє підвищити її теплопровідність від 0,37 до 0,57 Вт/(м·К), а до ABS – з 0,65 до 1,45 Вт/(м·К) при 25 °С, що становить зростання на 54–123% порівняно з ненаповненим полімером. Таке покращення є критично важливим для виробів, де необхідне ефективне тепловідведення – зокрема, у корпусах електронних пристроїв, радіаторних елементах або буферних компонентах охолоджувальних систем.

Крім того, мідь є хімічно інертною щодо більшості термопластичних полімерів, включно з PLA та ABS, за умов температури переробки до 250 °С. Висока термостабільність і відсутність каталізу деструкції полімеру дозволяє зберігати реологічні та механічні властивості матриці навіть при значному вмісті наповнювача.

Окремо варто підкреслити морфологічні переваги порошку ПМС-1, зокрема його сферичну або псевдосферичну форму частинок з типовим середнім розміром до 100 мкм. Така геометрія забезпечує високу сипкість, ефективне пакування в полімерній матриці та зниження коефіцієнта міжчасткових контактів, що зменшує вірогідність локального перенагріву та полегшує переробку композиту як методом лиття під тиском, так і FFF-друку. Висока насипна щільність та питомий теплоперенос також створюють умови для утворення стабільної перколяційної теплопровідної сітки при збереженні структурної цілісності композиту.

Отже, використання порошку міді ПМС-1 у складі полімерних композитів дозволило досягти цільових показників теплопровідності, забезпечити сумісність з полімерними матрицями, зберегти технологічність процесу переробки та закласти підґрунтя для розробки функціональних матеріалів нового покоління з адаптивними теплофізичними властивостями.

Вибір порошку первинного алюмінію марки ПА-3 як функціонального компонента у складі теплопровідних полімерних композитів у межах цього дослідження зумовлений комплексом параметрів, що оптимально поєднують високі теплофізичні характеристики та технологічну сумісність із полімерною матрицею. ПА-3 – це регламентований за порошок сфероморфного або лускоподібного алюмінію з контрольованою гранулометрією, який широко використовується в хімічній, лакофарбовій, вибухотехнічній та композиційній промисловості (Табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Типові властивості ПА-3 [245]

Показник	Значення
Активний алюміній, не менше	98,0
Домішки, не більше:	
Залізо (Fe)	0,35
Кремній (Si)	0,4
Мідь (Cu)	0,02
Волога	0,2
Розмір частинок (залишок на ситі №025), %	не більше 10
Розмір частинок (прохід через сито №014), %	не більше 30
Насипна щільність	не менше 0,96 г/см ³

Насамперед, алюміній є одним з найбільш ефективних теплопровідних металів: його питома теплопровідність становить $\sim 235 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що майже у 30 разів перевищує аналогічний показник для більшості термопластичних полімерів ($\text{PLA} \approx 0,17 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $\text{ABS} \approx 0,2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$). Таким чином, додавання порошку ПА-3 навіть у відносно невисоких концентраціях (10–30 мас.%) дозволяє суттєво підвищити теплопровідність композиту та забезпечити рівномірний розподіл тепла у виробі, що є критично важливим для корпусних елементів з функцією тепловідведення, теплозахисту або регулювання температурних градієнтів.

По-друге, хімічний склад порошку ПА-3 характеризується високим вмістом активного алюмінію – не менше 98%, а також дуже низькою часткою домішок: заліза ($\leq 0,35 \%$), кремнію ($\leq 0,4 \%$), міді ($\leq 0,02 \%$) та води ($\leq 0,2 \%$) відповідно до паспорту якості. Це гарантує відсутність хімічної деструкції полімерної матриці при температурі переробки до 250°C , що особливо важливо при роботі з PLA та ABS. Низький рівень води додатково знижує ризик утворення пор та міжфазних дефектів у структурі композиту.

Гранулометричні характеристики ПА-3 оптимізовані для диспергування у полімерній фазі: не більше 10% залишку на ситі №025 (відповідає фракціям до 30–40 мкм) та не більше 30% проходу через сито №014, що свідчить про вузький розподіл частинок розміром 20–30 мкм. Такий розмір дозволяє ефективно вбудовувати частинки алюмінію в полімерну матрицю, формуючи стабільну перколяційну сітку та водночас мінімізуючи вплив на реологічні властивості розплаву. При цьому насипна щільність порошку становить не менше $0,96 \text{ г/см}^3$, що спрощує дозування та гомогенізацію в процесі компаундування.

Вибір порошку оксиду титану марки Cellcom KR-721 як діелектричного функціонального наповнювача для створення теплопровідних полімерних композитів у межах цього дослідження базується на його здатності забезпечувати підвищену теплопровідність без значного впливу на електропровідність або оброблюваність полімерної матриці. Cellcom KR-721 належить до нанодисперсних модифікованих форм діоксиду титану (TiO_2), які характеризуються стабільним

розміром частинок, високою термічною стабільністю та інертністю щодо більшості термопластичних полімерів (Табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Типові властивості Cellcom KR-721 [246]

Показник	Значення
Хімічна формула	TiO ₂
Модифікація кристалічної фази	Анатаз / рутил
Середній розмір частинок	~0,5 мкм
Діапазон розмірів частинок	0,2 – 1,0 мкм
Питома поверхня (ВЕТ)	10 – 20 м ² /г
Насипна щільність	0,8 – 1,0 г/см ³
Теплопровідність	~8,5 Вт/(м·К)
Електропровідність	<10 ⁻¹⁴ См/см (електроізоляційна)
Діелектрична проникність (ε)	30 – 100 (залежно від частоти та фази)
Термостабільність	до 600 – 800 °С
Колір	Білий / світло-сірий
Стабільність у полімерних матрицях	Висока
Морфологія	Переважно ізотропна, сфероподібна

Насамперед, діоксид титану є ефективним діелектричним наповнювачем, що поєднує відносно високу теплопровідність (~8,5 Вт/(м·К)) з дуже низькою електропровідністю (об'ємний опір >10¹⁴ Ом·см), що дозволяє використовувати його в електроізоляційних матеріалах, радіотехнічних корпусах, функціональних конструкціях для електроніки й тепловідведення без ризику утворення струмопровідних шляхів у структурі матеріалу. Це дає змогу створювати теплопровідні, але електроізоляційні композити, чого не можна досягти при використанні металевих наповнювачів, таких як мідь або графіт.

Окрім діелектричних характеристик, марка KR-721 характеризується надзвичайно дрібним середнім розміром частинок – близько 0,5 мкм, що істотно нижче за розміри традиційних технічних TiO₂ (3–5 мкм). Така нанодисперсна морфологія дозволяє забезпечити високу питому поверхню частинок, що сприяє кращому теплопереносу на мікрорівні, а також знижує ризик утворення локальних концентрацій наповнювача, які могли б призвести до дефектів у структурі при FFF-друці або литті під тиском.

Cellcom KR-721 також має високу хімічну стабільність та інертність до PLA, ABS, PCL і SEBS, що дозволяє вводити його у концентраціях до 20–30 мас.% без виклику гідролітичної або термічної деструкції полімерної матриці. Його висока термічна стабільність (до 600–800 °C) унеможливорює розкладання або агрегацію в процесах переробки, що підтверджено рівномірною морфологією отриманих композитів за даними SEM-аналізу.

Крім того, TiO₂ KR-721, на відміну від природного анатазу або рутилу, спеціально оброблений для покращення змочуваності в полімерних системах і характеризується покращеною сумісністю з полярними й неполярними матрицями. Це забезпечує підвищену адгезію частинок до полімерної фази та знижує ризик дезінтеграції композиції під механічним або термічним навантаженням.

Вибір оксиду цинку марки А як функціонального діелектричного наповнювача для створення полімерних композитів з регульованою теплопровідністю обґрунтований його багатофункціональною дією на теплофізичні, структурні та електроізоляційні характеристики композиту. ZnO є не лише термічно стабільною неорганічною сполукою з високою теплопровідністю серед діелектриків, але й доступною, технологічно зручною та хімічно інертною сировиною, яка добре поєднується з більшістю термопластичних полімерів, зокрема PLA та ABS.

Насамперед, теплопровідність ZnO становить 30–60 Вт/(м·К) (залежно від форми, чистоти та ступеня агрегації), що істотно перевищує аналогічні показники традиційних полімерних матриць. Це дає змогу формувати ефективні теплопровідні шляхи в полімері при збереженні електроізоляційних властивостей, що є принципово важливим для виробів у галузі електроніки, енергетики та теплоізоляції. Застосування ZnO дозволяє підвищити теплопровідність композиту до 0,5–0,8 Вт/(м·К) при введенні 20–30 мас.% наповнювача, що підтверджено експериментальними результатами, наведеними у 4 розділі дисертаційної роботи.

По-друге, ZnO є хімічно інертним і термостабільним матеріалом, який не викликає деградації PLA або ABS при температурах переробки до 250 °C, зберігаючи однорідність структури виробу. Його здатність до рівномірного диспергування у полімерній матриці за умови попереднього сушіння забезпечує

мінімізацію ризику утворення пор, агломератів або міжфазного напруження. Це дозволяє отримувати композити з високим ступенем монолітності, що важливо для контролю теплофізичних характеристик.

Оксид цинку марки А, відповідно до технічних специфікацій, є тонкодисперсним порошком білого кольору з розміром частинок у межах 0,5–1 мкм, що забезпечує високу питому поверхню й активну участь у процесах теплопереносу [247]. Завдяки малій фракції та добрій змочуваності полімером, частинки ZnO рівномірно розподіляються у матриці, знижуючи тепловий опір між фазами та сприяючи ефективному формуванню перколяційних сіток без порушення механічної цілісності матеріалу.

Також варто підкреслити, що ZnO має дуже високий електричний опір (об'ємний $>10^{14}$ Ом·см), що забезпечує збереження діелектричних властивостей навіть за значного ступеня наповнення. Це дозволяє створювати композити, які можуть одночасно виконувати функцію тепловідведення та електроізоляції, що є критично важливим для корпусів мікроелектроніки, термостійких панелей і розподільчих елементів у сенсорних системах.

Підстави для вибору графіту марки С-0 у дослідженні теплопровідних полімерних композитів ґрунтуються на його здатності забезпечувати високу теплопровідність у поєднанні з легкістю переробки, доступністю, стабільністю властивостей та відсутністю електричної провідності у певному діапазоні наповнення (Табл. 2.6). Графіт С-0 є тонкодисперсним вуглецевим наповнювачем, який широко використовується в промисловості, зокрема у виробництві лаків, покриттів, електротехнічних матеріалів та мастильних композицій. У полімерних композитах він виступає як структуроутворювач і теплоносій, що дозволяє покращити теплопровідність без істотного зниження механічних властивостей.

Головною перевагою графіту С-0 є його високий вміст вуглецю (не менше 99 %), що забезпечує ефективне формування перколяційних теплопровідних сіток. Завдяки пластинчастій морфології частинок він здатен утворювати плоскі канали теплопереносу при низькому рівні об'ємного наповнення.

Таблиця 2.6 – Типові властивості графіту С-0 [248]

Показник	Значення
Вміст вуглецю	не менше 99 %
Вміст золи	не більше 1 %
Вологість	не більше 0,5 %
Середній розмір частинок (d_{90})	≤ 8 мкм
Частка частинок $\leq 4,2$ мкм (d_{50})	близько 50 %
Частка частинок $\leq 1,5$ мкм (d_{10})	близько 10 %
Морфологія частинок	пластинчаста
Колір	сірий / темно-сірий
Сумісність із PLA / ABS / PCL	повна
Теплопровідність (висушеного графіту)	$\sim 120\text{--}180$ Вт/(м·К)
Електропровідність (за низького вмісту)	низька / підконтрольна

Крім того, дисперсний склад С-0 адаптований до потреб переробки в полімерних системах: 90 % частинок мають розмір ≤ 8 мкм, із чого 50 % – $\leq 4,2$ мкм, і 10 % – $\leq 1,5$ мкм. Така фракція забезпечує добру диспергованість у полімерній матриці без істотного впливу на в'язкість розплаву.

Ще однією вагомою причиною є наднизький вміст золи (≤ 1 %) та вологи ($\leq 0,5$ %), що гарантує стабільність структури композиту, відсутність газовиділення під час переробки, а також зменшує ризик міжфазної деградації полімерної матриці. Такі показники особливо важливі при роботі з PLA, який є чутливим до гідролітичної деструкції в умовах термічного навантаження.

Підстави для вибору сульфату барію (BaSO_4) як функціонального наповнювача в дослідженні теплопровідних полімерних композитів ґрунтуються на його здатності підвищувати теплопровідність та щільність композицій, забезпечуючи при цьому високу електроізоляцію, хімічну інертність і термічну стабільність. BaSO_4 відомий як ефективний наповнювач у технічних пластиках, фарбах, лаках, медичних і електротехнічних матеріалах. У контексті полімерної інженерії він цікавий через поєднання високої густини ($4,3\text{--}4,5$ г/см³), низької теплопровідності самої матриці та діелектричних властивостей (Табл. 2.7).

Першочерговим аргументом для вибору сульфату барію є його висока хімічна стабільність і інертність щодо термопластичних полімерів, зокрема PLA, ABS, PCL.

Це дозволяє додавати його в кількості до 30 мас.% без ризику деструкції матриці або небажаної реакції у процесі екструзії чи адитивного формування. Завдяки великій щільності наповнювача можливе суттєве підвищення щільності композиту, що важливо для створення екранувальних або масозбалансованих структур, наприклад, у приладобудуванні, медичній техніці, акустичних або рентгенозахисних матеріалах.

Таблиця 2.7 – Типові властивості сульфату барію (постачальник ТД «Хімфармінвест») [249]

Показник	Значення
Вміст BaSO ₄	98,77 %
Леткі речовини (105 °C)	0,0032 %
Речовини, розчинні у воді	0,12 %
Абсорбція олії	17,1
pH водної суспензії	7
Вміст Fe	0,0037 %
Білизна	96,5 %
Частка, що проходить через сито 45 мкм	99,9 %
Морфологія	тонкодисперсна, нерівномірна
Електропровідність	дуже низька (діелектрик)

Крім того, BaSO₄ має дуже низьку електропровідність (питомий об'ємний опір $>10^{14}$ Ом·см), що забезпечує його ефективність як діелектричного наповнювача. Його теплопровідність становить близько 1,2–1,5 Вт/(м·К), тобто він забезпечує підвищення теплопровідності композиту порівняно з чистою полімерною матрицею, особливо у випадках, коли необхідно уникати електропровідних або магніточутливих добавок.

Окрему увагу варто звернути на морфологію частинок, які у випадку використаної марки мали розмір менше 45 мкм (просів через сито 45 μ m – 99,9 %), що забезпечує добру диспергованість у полімері, рівномірність наповнення й однорідність структури композиту. Висока білизна матеріалу (96,5 %) також свідчить про його чистоту та придатність до світлостійких і кольорово-нейтральних полімерних сумішей.

Низький рівень летких речовин (0,0032 %), розчинних речовин у воді (0,12 %) та вмісту Fe (0,0037 %) свідчать про високу ступінь очищення, що виключає ризики каталізу деструкції полімерної матриці або кольорових артефактів.

Підстави для вибору азодикарбонаміду марки Cellcom H як хімічного пороутворювача в складі теплопровідних полімерних композитів обумовлені його здатністю створювати спінені структури з керованою щільністю та теплофізичними властивостями, що є ключовими для розробки матеріалів із зниженою теплопровідністю та високими теплоізоляційними характеристиками.

Cellcom H є термостабільною формою азодикарбонаміду (ADC), яка активується при температурі 148–153 °C, що повністю сумісно з процесами термопластичної переробки PLA, ABS і PCL у процесах друку та лиття (Табл. 2.8). Такий температурний діапазон дозволяє ініціювати розкладання пороутворювача без ризику перегріву або деструкції матриці, що особливо важливо для адитивного виробництва, де параметри екструзії є критичними.

Таблиця 2.8 – Типові властивості Cellcom H [250]

Показник	Значення
Хімічна назва	Азодикарбонамід (ADC)
Хімічна формула	$C_2H_4O_2N_4$
Температура активації (розкладу)	148–153 °C
Гранулометричний склад	5,5 – 8,5 мкм
Питома газоутворювальна здатність	200–220 мл/г (при 200 °C)
Колір	Жовтуватий
Розчинність у воді	Нерозчинний
Питома густина	~1,65 г/см ³
pH водної суспензії	нейтральний (6,5–7,5)
Сумісність з PLA / ABS / PCL	Повна
Тип утворених пор	Закриті або мікроотворені
Вміст домішок	Низький (<0,1 %)
Пилоутворення	Низьке

Основним ефектом введення Cellcom H є формування спінистих мікроструктур у полімері, що призводить до зменшення густини композиції. Такі характеристики роблять можливим створення високоефективних теплоізоляційних деталей шляхом

прямого адитивного виробництва зі спіненого композиту без потреби у додаткових механічних або хімічних обробках.

Використання Cellcom H забезпечує мікропористість, яка не погіршує геометричну точність або структурну цілісність надрукованого виробу. Це робить можливим використання АДК у стандартних FFF-принтерах без модифікацій конструкції, що є вагомим кроком до впровадження таких матеріалів у серійне виробництво.

Крім того, пороутворювач Cellcom H має вузький гранулометричний розподіл (5,5–8,5 мкм), що забезпечує його рівномірне розподілення в полімері та запобігає утворенню локальних зон перегріву або дефектів спінення. Низька вартість, комерційна доступність на українському ринку та хороша сумісність з термопластичними матрицями роблять цей матеріал технологічно та економічно доцільним для практичного впровадження.

2.1.3. Модифікатори

Використання полікапролактону (PCL) у дослідженні було обумовлено прагненням до вдосконалення механічних, реологічних та технологічних властивостей біорозкладних полімерних композитів, зокрема на основі полілактиду (PLA), які демонструють обмежену ударну в'язкість і схильність до крихкого руйнування. Полікапролактон, як біорозкладний поліестер з низькою температурою плавлення та високою гнучкістю, був використаний у роботі як модифікатор, пластифікатор і співполімерний компонент, що дозволяє значно покращити переробку PLA та отримати функціональні матеріали з більш збалансованими експлуатаційними властивостями.

Перш за все, PCL є гнучким напівкристалічним поліестером з температурою плавлення близько 60 °C, що забезпечує ефективне зниження в'язкості розплаву PLA при екструзії або адитивному виробництві (Табл. 2.9). Завдяки цьому спостерігалось поліпшення стабільності формування нитки, зменшення ризику розшарування шарів та покращення міжшаревої адгезії у FFF-друці.

Друге, що зумовило доцільність його використання – це висока еластичність PCL (подовження до розриву >1000 %), що дозволяє значно підвищити ударну в'язкість композитів. Крім того, PCL є біосумісним і біорозкладним полімером, широко використовуваним у медичній промисловості, що дозволяє розглядати розроблені композити, як кандидати для екологічно безпечного застосування, включно з біомедичними імплантатами, тимчасовими конструкціями або біорозкладними упаковками, які потребують контрольованих теплофізичних властивостей.

Таблиця 2.9 – Типові властивості PCL Unilong [251]

Показник	Значення
Хімічна назва	Полікапролактон (Polycaprolactone)
Хімічна формула повторюваної ланки	$-(C_6H_{10}O_2)-$
Молекулярна маса (типова)	80 000 – 90 000 г/моль
Густина	~1,14 г/см ³
Температура плавлення	~58–62 °C
Температура склування	~–60 °C
Модуль пружності при розтягу	~300–400 МПа
Міцність при розтягу	~20–30 МПа
Подовження при розриві	>1000 %
Індекс текучості розплаву (160 °C, 2,16 кг)	~3–5 г/10 хв
Час біодеградації	6–18 місяців (залежно від умов)
Розчинність	Хлороформ, ацетон, тетрагідрофуран

З практичної точки зору, використання PCL забезпечило також поліпшення реологічної сумісності між матрицею PLA та наповнювачами, зокрема при введенні нанорозмірних частинок (графіту, оксидів, металів), оскільки полікапролактон сприяє рівномірнішому змочуванню наповнювачів і зменшенню міжфазного напруження.

У межах дисертаційного дослідження термоеластомер Fartprene EF65A був обґрунтовано використаний як модифікатор жорстких полімерних матриць, зокрема акрилонітрил-бутадієн-стирольного термопласту (ABS), з метою покращення еластичності, ударної в'язкості та здатності до деформацій без

руйнування. Farrprene EF65A є стирол-етилен-бутадієн-стирольним блокспівполімером (SEBS) із середньою жорсткістю (Shore A $\approx$ 65), який широко застосовується в композиційних пластиках для підвищення їх удароміцності та пластичності (Табл. 2.10).

Ключова причина його вибору полягає в структурній здатності SEBS-полімерів формувати гнучку дисперсну фазу в аморфній або кристалічній термопластичній матриці, що діє як енергопоглинаючий компонент. Завдяки цьому Farrprene EF65A дозволяє зменшити крихкість базової матриці та суттєво знижує локальну концентрацію напружень при механічних навантаженнях. Така властивість є критично важливою у випадку введення твердих функціональних наповнювачів (металів, оксидів, графіту), які знижують ударостійкість композиції.

Таблиця 2.10 – Типові властивості Farrprene EF65A [252]

Показник	Значення
Хімічна структура	Стирол-етилен-бутадієн-стирол (SEBS)
Зовнішній вигляд	Гранули, прозоро-білі
Твердість за Шором А	65 $\pm$ 3
Модуль пружності при розтягу (100% деформація)	$\sim$ 2,5–3,0 МПа
Міцність при розтягу	6–10 МПа
Подовження при розриві	>1000 %
Густина	$\sim$ 0,89–0,91 г/см ³
Температура плавлення / м'якості	$\sim$ 220–240 °С (термостабільність)
Температура склування	< –50 °С
Індекс текучості (230 °С, 5 кг)	$\sim$ 3–5 г/10 хв
Термостійкість у процесі екструзії / лиття	до 250 °С
УФ-стійкість та стійкість до старіння	Помірна (може потребувати стабілізаторів)
Хімічна стійкість	Добра до кислот, лугів, мила

Крім того, Farrprene EF65A демонструє добру термічну стабільність у діапазоні 180–250 °С, що забезпечує його сумісність із більшістю термопластичних матриць без ризику деструкції в процесах екструзії, лиття під тиском або адитивному виробництві. Його високий ступінь сумісності з неполярними і

слабкополярними полімерними системами дозволяє формувати термодинамічно стабільні композиції без необхідності використання додаткових співполімерних агентів або пластифікаторів.

Farrprene EF65A також вибрано з урахуванням високого показнику видовження при розриві ($>1000\%$) та еластичності, що дозволяє ефективно поглинати деформаційні зусилля в жорстких матрицях та знижувати ймовірність крихкого руйнування готових виробів. Саме ці властивості важливі для виготовлення корпусних елементів, які зазнають імпульсних або ударних навантажень, або для застосування в зонах механічного контакту.

Також вагомою підставою для вибору Farrprene EF65A стала його технологічна доступність і стандартизована якість, що дозволяє розглядати цей матеріал як перспективний для масштабованих виробництв. Він постачається в гранульованій формі, легко вводиться до композиційного складу за допомогою стандартного обладнання для компаундування, не вимагає попередньої модифікації або функціоналізації, і є комерційно доступним у країнах ЄС та Україні.

Таким чином, Farrprene EF65A у цьому дослідженні виконував роль ударостійкого модифікатора, який забезпечує поліпшення механічної гнучкості, адаптацію жорстких композитів до навантажень, а також сприяє технологічній стабільності процесів переробки, що є ключовим для адитивного виробництва інженерно-функціональних виробів.

2.2. Методи досліджень

У межах проведеного дослідження, спрямованого на розробку та аналіз спеціалізованих полімерних композицій з покращеними теплофізичними, механічними та функціональними властивостями, критично важливим етапом стало обґрунтоване застосування комплексу методів дослідження, які забезпечують повноцінну кількісну та якісну оцінку структури, властивостей і технологічної придатності одержаних зразків. У цьому підрозділі систематизовано підходи, що були використані для вивчення фізико-хімічних, теплофізичних, реологічних,

електричних, морфологічних та експлуатаційних характеристик як вихідних матеріалів, так і створених композицій.

Методологія дослідження була сформована з урахуванням необхідності міждисциплінарного аналізу – від мікроструктурного рівня (оцінка дисперсності наповнювачів, морфології пор, міжфазної адгезії), до макrorівня (теплопровідність, механічна міцність, показники перероблюваності та стабільності). Зважаючи на переважно композитну природу отриманих матеріалів, особлива увага приділялася методам, що дозволяють виявити міжфазні взаємодії, ефекти перколяції та вплив морфологічних параметрів на кінцеві властивості.

Враховуючи практичну спрямованість роботи, перевагу було надано методам, що мають високу чутливість до змін у структурі та можуть бути реалізовані у промислових умовах або масштабованих лабораторіях. До таких методів належать стандартні механічні випробування згідно з ISO, вимірювання теплопровідності та питомої теплоємності, оптична та електронна мікроскопія, випробування на ударну в'язкість та визначення показника текучості розплаву.

2.2.1. Методика отримання дослідних зразків

Методика компаундування полімерних композицій на двошнековому екструдері застосовувалася в межах дослідження для одержання однорідних сумішей полімерної матриці з функціональними наповнювачами з метою забезпечення рівномірного розподілу фаз, зменшення міжфазного напруження та стабілізації теплофізичних властивостей у готовому матеріалі.

Процес проводився на горизонтальному двошнековому екструдері із співобертovими шнеками діаметром 2×22 мм, обладнаному основним електроприводом потужністю 5 кВт, що забезпечує достатню швидкість зсуву для ефективного перемішування композицій з високим вмістом неорганічних компонентів (Рис. 2.1).

Перед подачею в зону живлення всі компоненти композицій попередньо сушили у лабораторній сушильній шафі (позиція 1 на схемі) відповідно до рекомендацій виробників:

- PLA – при 100 °C протягом 4–6 годин,
- ABS – при 80 °C протягом 2–4 годин,
- PCL – при 60 °C не менше 3 годин,
- неорганічні наповнювачі (Cu, Fe, TiO₂, ZnO, BaSO₄, графіт тощо) – при 80–100 °C протягом не менше 4 годин.

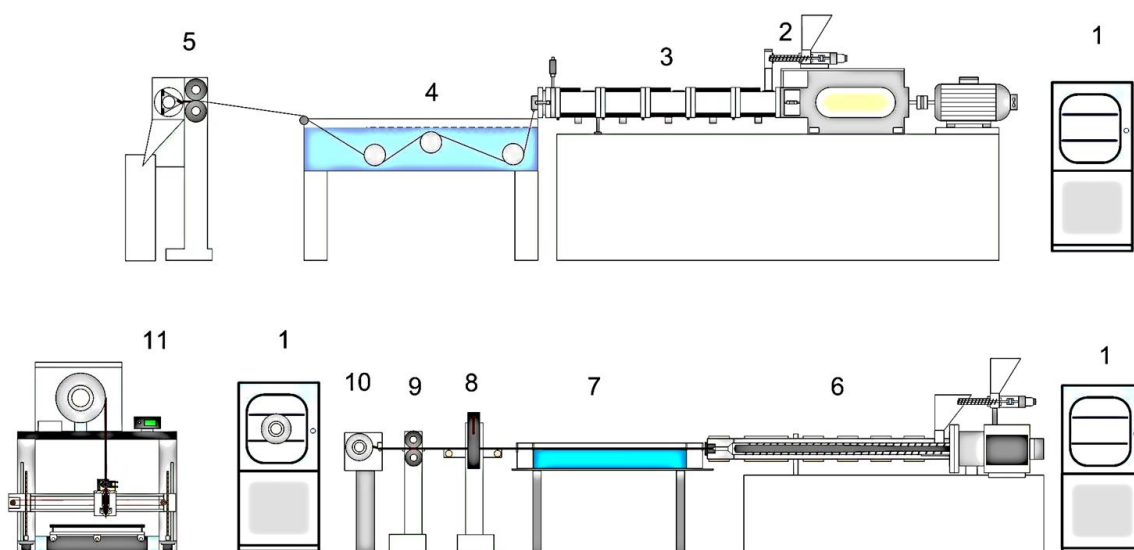


Рисунок 2.1 – схема отримання дослідних зразків шляхом адитивного виробництва. Де: 1. сушувальна шафа, 2. дозатор, 3. двохшнековий екструдер, 4. ванна для охолодження, 5. гранулятор; 6. одношнековий екструдер, 7. ванна для охолодження нитки, 8. лазерний вимірювач діаметру, 9. тягучі вальці, 10. намотчик для мононитки, 11. FFF принтер

Дозування компонентів здійснювалось через завантажувальний бункер (позиція 2), з використанням гравіметричного подавача. У двошнековому блоці (позиція 3) відбувалося інтенсивне перемішування з високим рівнем зсуву, що сприяло рівномірному диспергуванню частинок наповнювача, зменшенню агрегації та утворенню однорідної композиційної структури. Результати електронної мікроскопії наведено у додатках до роботи.

Температурний профіль по зонах екструзії встановлювався відповідно до складу суміші. Для композицій на основі PLA він становив 170–180–185–190–185 °C, для ABS – 190–200–210–215–210 °C. Частота обертання шнеків задавалася

в діапазоні 80–140 об/хв з урахуванням в'язкості композиції, кількості наповнювача та чутливості полімеру до термоокиснювальної деструкції.

Після змішування розплав транспортувався до вихідної зони та витискався через фільтер. Контроль стабільності компаундування здійснювався візуально та за допомогою вимірювання тиску на виході. Одержані компаунди охолоджувалися, гранулювалися і використовувалися як напівфабрикати для подальшої переробки в зразки для випробувань.

Таким чином, застосована методика компаундування забезпечила:

- ефективну гомогенізацію полімерної матриці з наповнювачами різної природи;
- стабільність структури розплаву при температурній дії;
- можливість варіювання рецептури у широкому діапазоні концентрацій без втрати перероблюваності.

Процес екструзії філаменту для подальшого адитивного виробництва здійснювався на лабораторному одношнековому екструдері з діаметром шнека 25 мм, оснащеному електроприводом потужністю 3 кВт і чотирма незалежно контрольованими зонами нагріву. Перед початком екструзії всі гранульовані композиції, отримані шляхом попереднього компаундування, підлягали сушінню в сушильній шафі при температурі 80–100 °С протягом 4–6 годин з метою усунення вологи та запобігання утворенню газових дефектів у філаменті. Сухий матеріал завантажувався у бункер завантаження, звідки самопливом подавався у зону живлення екструдера. Розплавлення полімеру відбувалося поступово вздовж довжини шнека за допомогою чотирьох нагрівальних зон, для яких індивідуально підбирали температурний профіль залежно від типу полімерної матриці: для PLA – у діапазоні 160–180 °С, для ABS – 200–220 °С, для PCL – 80–110 °С. Частота обертання шнека встановлювалася в межах 30–70 об/хв для забезпечення стабільного тиску розплаву й рівномірної подачі матеріалу до фільтера. Формування філаменту здійснювалося шляхом продавлювання розплаву через циліндричну металеву фільтеру з каліброваним отвором діаметром 2,5 мм. Одразу після виходу з фільтера філамент транспортувався у ванну водяного охолодження з

контрольованою температурою 15–20 °С, де стабілізувалася його геометрія та відбувалося первинне затвердіння. Після охолодження нитка направлялася через систему калібрування та стабілізації діаметра, що включала лазерний датчик і вальцовий механізм тяги. Система вальців регулювала швидкість протягування філаменту таким чином, щоб забезпечити сталість діаметра з допуском $\pm 0,05$ мм по всій довжині. За умови стабільного тиску, температури й швидкості протягу філамент намотувався на котушки за допомогою автоматичної намотки з механізмом зворотно-поступального переміщення, що забезпечувало щільне і рівномірне укладання витків. Отримані філаменти охолоджувалися та маркувалися відповідно до складу, після чого використовувалися для подальших етапів дослідження, включно з тестуванням та адитивним формуванням зразків. Умови екструзії фіксувалися для кожної композиції окремо з метою забезпечення відтворюваності результатів та можливості порівняльного аналізу.

Адитивне виробництво дослідних зразків у межах цього дослідження здійснювалося методом модифікованого FFF-друку, який передбачає пошарове формування твердого об'єкта з попередньо виготовленого полімерного філаменту шляхом його екструзії у розплавленому стані через сопло екструдера. Для виготовлення зразків використовувався лабораторний FFF-принтер з відкритою камерою, підігрівом платформи до 60–100 °С та нагрівальним блоком сопла з максимальною температурою до 260 °С (Рис. 2.2). Усі зразки виготовлялись із композитних філаментів на основі PLA, ABS, PCL та їх модифікованих варіантів із заданою кількістю функціональних наповнювачів.

Перед друком філамент повторно сушився протягом 4–6 годин при температурі 45–60 °С у сушильній шафі з метою видалення залишкової вологи та запобігання утворенню мікропор у виробах. Після завантаження філаменту у подаючий механізм принтера здійснювалося калібрування висоти сопла, вирівнювання платформи та перевірка рівномірності подачі розплаву. Друк здійснювався за попередньо згенерованими G-кодами, створеними в програмному середовищі Ultimaker Cura із врахуванням геометрії зразка, типу полімеру та параметрів структури заповнення.

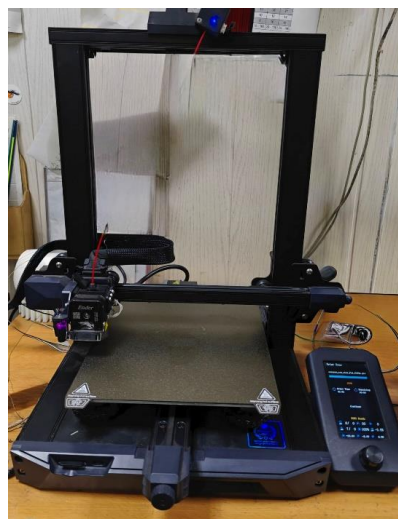


Рисунок 2.2 – Пристрій адитивного виробництва FFF Crality Ender 3S1

Типові параметри друку варіювались залежно від матриці та наповнювача. Для PLA-композицій температура сопла становила 200–215 °С, для ABS – 230–250 °С, для PCL – 100–130 °С. Швидкість друку коливалася в межах 30–50 мм/с, висота шару – 0,2 мм, ширина екструзії – 0,4 мм. Заповнення зразків змінювалось відповідно до завдань експерименту: від 20 % (для теплоізоляційних матеріалів) до 100 % (для визначення механічних властивостей). У деяких серіях також змінювалась орієнтація шарів (поздовжня, поперечна, діагональна) та тип внутрішньої структури (лінії, соти, гіроїд), що дозволяло дослідити вплив геометрії друку на теплофізичні та механічні характеристики.

Після завершення процесу друку зразки залишалися на платформі до повного охолодження з метою уникнення деформацій, після чого вилучалися та витримувалися у стандартних лабораторних умовах протягом не менше 24 годин для стабілізації розмірів і структурної релаксації. Отримані зразки мали чітку геометрію, відповідну вимогам до подальшого випробування, і використовувалися для вимірювання теплопровідності, теплоємності, механічних характеристик, електричного опору та морфологічного аналізу. Весь процес адитивного формування виконувався в режимі багаторазової повторюваності з метою забезпечення достовірності отриманих експериментальних результатів.

Отримання контрольних зразків методом лиття під тиском здійснювалося на лабораторній поршневій литтєвій машині з вертикально орієнтованою камерою

нагріву, ручним приводом поршня та електронним блоком регулювання температури (Рис. 2.3). Основною метою цього етапу було формування стандартних зразків з термопластичних композиційних матеріалів для подальшого порівняння їхніх властивостей з аналогами, виготовленими методами адитивного виробництва, за умови повної ідентичності складу та режимів попередньої підготовки.

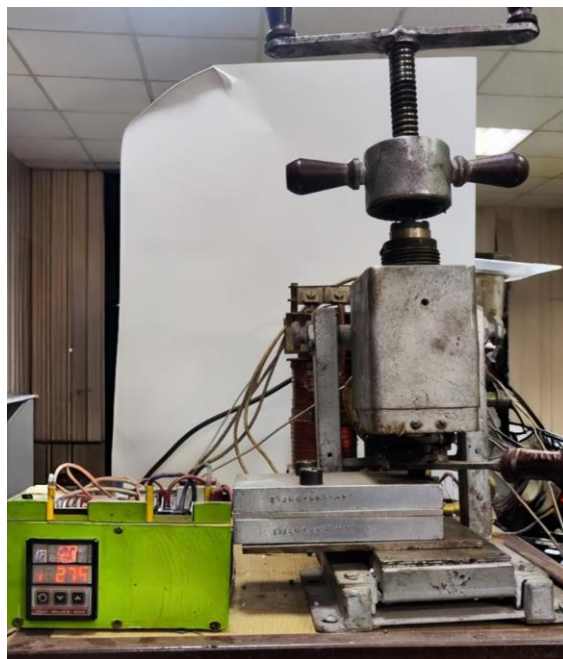


Рисунок 2.3 – Лабораторна поршнева литтєва машина

Процес починався з підготовки гранул композиції: матеріал попередньо сушився у сушильній шафі при температурі 80–100 °C протягом щонайменше 4 годин залежно від типу полімерної матриці. Після цього сухий матеріал вручну завантажувався у циліндричну камеру прес-форми, яка є одночасно нагрівальним елементом. Температура нагріву встановлювалася відповідно до типу полімеру: для PLA – 180–190 °C, для ABS – 210–230 °C, для PCL – 100–120 °C. Контроль температури здійснювався за допомогою цифрового терморегулятора, що дозволяв стабілізувати температурний режим протягом усього циклу лиття.

Після досягнення заданої температури композиція витримувалась у розплавленому стані 2–4 хвилини для повного плавлення і дегазації. Далі здійснювався ручний тиск на поршень, внаслідок чого розплавлений матеріал витискався у ливникову систему металевої прес-форми. Конфігурація форми

дозволяла отримувати зразки стандартної геометрії (переважно пластини розміром $80 \times 10 \times 2$ мм або циліндричні зразки) для подальшого механічного та теплофізичного випробування.

Після заповнення форми розплав залишався під тиском до його охолодження до температури $\sim 80\text{--}100$ °С. Охолодження здійснювалося природним шляхом або з використанням повітряного обдуву. Після охолодження форма розмикалася, і зразок вручну вилачувався з гнізда. Поверхня зразків після формування була гладкою, без тріщин і деформацій, що свідчило про рівномірність розплаву та відсутність пор чи включень.

Отримані шляхом лиття зразки використовувалися як контрольні – для порівняння зразків, надрукованих адитивним методом за ідентичної рецептури, з метою аналізу впливу внутрішньої структури, ступеня заповнення та геометрії друку на теплофізичні й механічні властивості матеріалу. Таким чином, метод лиття під тиском слугував еталонною технологією формування, що дозволила усунути структурну анізотропію та забезпечити порівняльну достовірність результатів.

2.2.2. Методика дослідження теплопровідних властивостей полімерних композитів

Для визначення одного з ключових параметрів теплофізичної ефективності дослідних композиційних матеріалів – питомої теплоємності – у межах цього дослідження використовувався стаціонарний лабораторний прилад ИТ-С-400 (Рис. 2.4), який функціонує на основі диференціально-статичного методу калориметрії. Зазначений метод передбачає контрольоване нагрівання зразка в умовах ізольованої системи з фіксацією часу наростання температури, після чого на основі порівняння з еталонною речовиною розраховується питома теплоємність досліджуваного матеріалу.

Перед початком вимірювань зразки попередньо підготовлювалися до циліндричної або дископодібної форми з масою $2,0\text{--}3,5$ г, що забезпечувало щільне прилягання до нагрівального блоку приладу. Поверхня зразків очищалась від пилу та надлишків наповнювача для мінімізації контактного теплового опору. Прилад

ИТ-С-400 забезпечує автоматизований контроль температури в діапазоні від кімнатної до 200 °С, а також дозволяє здійснювати вимірювання у квазістаціонарному режимі з точністю до $\pm 5\%$.



Рисунок 2.4 – Вимірювач теплоємності ИТ-С-400

Процедура вимірювання здійснювалась у три етапи. На першому етапі проводилося калібрування системи за допомогою стандартного зразка з відомою питомою теплоємністю (мідь), що дозволяло визначити умовні теплові характеристики приладу та фактори тепловтрат. На другому етапі зразок досліджуваного композиту розміщувався у вимірювальну камеру приладу, і здійснювалося його нагрівання з фіксованим тепловим потоком. Зміна температури зразка реєструвалась у функції часу, що дозволяло розрахувати фактичну теплоємність шляхом порівняння з еталонною кривою. Третій етап включав обробку даних, корекцію на масу зразка та побудову температурної залежності питомої теплоємності в обраному температурному інтервалі (як правило, 25–75 °С), який відповідає реальним умовам експлуатації більшості технічних полімерів.

Особливу увагу під час експериментів приділяли стабільності температурного режиму та відтворюваності результатів. Для кожної композиції вимірювання повторювали не менше трьох разів, після чого обчислювали середнє значення питомої теплоємності з відхиленням не більше $\pm 0,02$ Дж/(г·К). Отримані значення слугували основою для подальшого обчислення ефективності теплозахисту,

порівняння щільних і спінених зразків, а також для інтегрального аналізу разом з показниками теплопровідності та густини, що дозволяло розрахувати коефіцієнти термічного дифузійного.

Таким чином, використання приладу ИТ-С-400 забезпечило достовірне, статистично відтворюване визначення теплоємності дослідних композитів, що дозволило провести повноцінний аналіз їх теплофізичних властивостей та обґрунтувати доцільність їх застосування в умовах підвищених теплових навантажень.

З метою визначення ефективної теплопровідності полімерних композицій, що мають внутрішню комірчасту (пористу) або частково спінену структуру, у межах дослідження була використана спеціально модифікована експериментальна установка, створена на базі промислового вимірювача теплофізичних характеристик текстильних матеріалів. Розроблена вимірювальна комірка дозволяє проводити дослідження теплопровідності як монолітних, так і структурованих зразків товщиною до 10 мм і площею перерізу до 100 см² (Рис. 2.5). В основі конструкції лежить принцип вимірювання температурного градієнта в напрямку теплового потоку між двома ізотермічними металевими плитами за умов встановлення стаціонарного теплового режиму в досліджуваному матеріалі.



Рисунок 2.5 – Модернізований вимірювач теплопровідності зразків з монолітною та порожнистою структурою

Конструктивно пристрій складається з масивного латунного ядра, всередині якого встановлені електронагрівальний елемент і мідь-константова термопара. Нагрівальний контур регулюється через зовнішній терморегулятор, який забезпечує стабільну температуру в межах 25-90 °С. Охолоджувальна плита підключена до циркуляційної термостабілізованої системи. Такий підхід забезпечує чітко визначений напрямок теплового потоку в горизонтальній площині та формування стійкого температурного градієнта через зразки.

Всередині камери розміщуються зразки досліджуваного матеріалу, який щільно фіксується між двома плитами за допомогою торцевих обтискних ущільнень. Конструкція передбачає можливість дослідження зразків як із закритими, так і з відкритими комірками. Для фіксації температури з обох боків зразка встановлено дві термопари типу К, точно вбудовані в контакт з поверхнями зразка. Крім того, для контролю тепловтрат бічні стінки комірки термоізовані, що дозволяє розглядати тепловий потік як одномірний, а саму систему як плоску модель Фур'є.

Методика вимірювання передбачає початкове калібрування системи на зразках з відомими теплофізичними характеристиками (алюміній). Після цього здійснюється попереднє прогрівання установки та фіксація базового градієнта без зразків. Далі проводиться встановлення дослідних зразків, запуск нагрівального контуру та запис показників температур у верхній та нижній точках протягом 5–10 хвилин до досягнення стаціонарного стану. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності λ (Вт/м·К) здійснюється за рівнянням Фур'є (2) для стаціонарного теплопереносу:

$$\lambda = (Q \cdot h) / (A \cdot \Delta T), (2)$$

де Q – тепловий потік (Вт), h – товщина зразка (м), A – площа поперечного перерізу (м²), ΔT – перепад температур між поверхнями зразка (К).

Тепловий потік Q визначається за допомогою градуйованої електричної потужності, що подається на нагрівальний елемент, із урахуванням коефіцієнта корисної дії нагрівача та втрат у системі, що попередньо визначаються в

контрольному експерименті. З метою зниження похибки було введено поправки на крайові втрати, які оцінювались шляхом повторного вимірювання при використанні зразків меншої площі.

Особливістю застосування даної установки є її придатність до оцінки матеріалів з низькою або структурно неоднорідною теплопровідністю, включаючи спінені PLA-композити з азодикарбонамідом, комірчасті адитивно сформовані структури з різним ступенем заповнення, а також гібридні матеріали з поєднанням твердих і пористих фаз. Завдяки адаптивній геометрії та стабільності температурного поля похибка методу не перевищувала $\pm 5\%$ у діапазоні 0,05–1,5 Вт/(м·К), що є достатнім для порівняльного аналізу полімерних композицій у прикладних умовах.

Таким чином, розроблена та модифікована вимірювальна комірка дозволила отримати достовірні, статистично відтворювані значення коефіцієнта теплопровідності дослідних зразків зі складною внутрішньою структурою, що не може бути адекватно охарактеризовано стандартними методами, призначеними лише для суцільних середовищ. Це забезпечило можливість повноцінного аналізу ефективності теплоізоляційних властивостей адитивно сформованих матеріалів.

2.2.4. Методика визначення механічних властивостей при розриві

Для оцінки відносного видовження та міцності при розриві полімерних композиційних матеріалів у межах даного дослідження проводилися випробування на розтяг з використанням електромеханічної розривної машини Р-50 2166 (Рис. 2.6), яка забезпечує проведення статичних навантажувальних тестів у режимі контрольованої швидкості деформації. Основною метою випробувань було визначення таких параметрів, як межа міцності при розриві, відносне видовження при розриві, а також характер деформаційного руйнування – крихкий або еластичний.

Перед проведенням випробувань зразки готувалися згідно зі стандартом ДСТУ EN ISO 527-1:2006 – у вигляді прямокутних зразків довжиною 75-115 мм, шириною 10 мм і товщиною 2–4 мм, виготовлених методами лиття під тиском або FFF-друку.

Поверхня зразків очищалася від залишків наповнювачів або нерівномірностей, які могли б викликати концентрацію напружень і локальні зони руйнування. Для зразків, отриманих методом адитивного виробництва, напрямок друку фіксувався для подальшого аналізу анізотропії механічних властивостей.



Рисунок 2.6 – Розривна машина Р-50 2166

Машина Р-50 2166 має жорстку металеву стійку з електроприводом та цифровою системою керування. Зразок фіксувався у пневматичних або механічних затискачах зі спеціальним антипровзучим рельєфом, що запобігав вислизанню під час розтягування. Центрування зразка здійснювалося вручну, з урахуванням симетрії зони деформації. Перед кожним випробуванням проводилося нульове калібрування системи вимірювання зусилля та переміщення.

Навантаження прикладалося з постійною швидкістю розтягування, яка становила 5 або 10 мм/хв залежно від жорсткості зразка. Максимальна сила, що могла бути реалізована машиною, сягала 50 кН, що дозволяло випробовувати навіть високоміцні композити з вмістом до 70% наповнювачів. Протягом випробування фіксувалися значення навантаження (F) та абсолютного видовження (ΔL), на основі яких будували діаграми напруження–деформація у координатах σ – ϵ . Дані автоматично оброблялися за допомогою програмного забезпечення, встановленого на комп'ютері, під'єднаному до машини через інтерфейс USB.

Межа міцності при розриві σ_m (МПа) розраховувалася як відношення максимального навантаження до початкової площі поперечного перерізу зразка (3):

$$\Sigma_m = F_m / A_0, (3)$$

де F_m – максимальна сила (Н), A_0 – площа перерізу (мм²).

Модуль пружності E (МПа) визначався як нахил лінійної частини ділянки $\varepsilon \leq 0,002$ у діаграмі σ – ε , а відносне подовження при розриві ε_m (%) як відношення збільшення довжини до початкової довжини робочої частини зразка. Для кожної серії зразків проводилось не менше трьох вимірювань, після чого обчислювалося середнє значення та стандартне відхилення. Випробування супроводжувалися візуальним спостереженням за характером руйнування з подальшою класифікацією типу руйнування: рівномірне розтягування, шарове відшарування, хрупкий розрив або витягування з фіксації.

Отримані результати дозволили здійснити кількісне порівняння механічної поведінки різних композицій залежно від типу матриці, вмісту наповнювачів, способу виготовлення зразка (лиття або друк), орієнтації шарів і рівня заповнення. Таким чином, використання машини Р-50 2166 забезпечило об'єктивну оцінку експлуатаційної надійності матеріалів і дозволило встановити кореляції між структурними та механічними характеристиками дослідних композитів.

2.2.5. Методика вимірювання ударної в'язкості теплопровідних полімерних композитів

З метою оцінки здатності полімерних композицій протистояти короткочасному ударному навантаженню в умовах динамічної деформації у межах цього дослідження проводилось визначення ударної в'язкості без надрізу на зразках стандартної форми. Для цього використовувався маятниковий копер маятникового типу, призначений для визначення поглиненої при ударі енергії за методом Шарпі (ISO 179-2) (Рис. 2.7). Випробування дозволяли оцінити здатність композиційного матеріалу зберігати цілісність при імпульсному навантаженні, що є критично

важливим для деталей корпусного призначення, елементів кріплення та функціональних оболонок.

Маятниковий копер складається з основи, жорсткої вертикальної стійки, маятникового приводу з фіксованою довжиною плеча, механічного упору для зразка та механізму реєстрації відхилення. Принцип дії приладу полягає у вимірюванні енергії, що поглинається зразком при руйнуванні від удару маятника, який вільно обертається навколо горизонтальної осі. Залежно від зміни кінетичної енергії маятника до та після удару визначається кількість енергії, поглинутої зразком, що є кількісною характеристикою його ударної в'язкості.



Рисунок 2.7 – Маятниковий копер

Випробування проводились на зразках типу I, виготовлених методом адитивного виробництва або лиття під тиском, без надрізу. Геометричні розміри зразків становили: довжина – 80 мм, ширина – 10 мм, товщина – 4 мм. Перед випробуванням усі зразки візуально оглядалися, перевірялися на відсутність дефектів, деформацій або залишкових напруг. Зразок розміщувався горизонтально на опорах у заздалегідь визначеній позиції, так, щоб удар маятника припадав на центр зразка в напрямку, перпендикулярному до його площини.

Маятник піднімався на фіксовану висоту (визначену кутом відхилення), яка відповідала попередньо відомому значенню потенціальної енергії. Після фіксації

нульової позиції здійснювався вільний спуск маятника, який наносив удар по зразку. Після руйнування зчитувалось залишкове положення маятника, за яким механічна стрілка на шкалі фіксувала поглинену енергію руйнування A , Дж.

Розрахунок ударної в'язкості здійснювався за формулою (4).

$$a = A / (b \cdot h), (4)$$

де a – ударна в'язкість, кДж/м², A – поглинута енергія, Дж, b – ширина зразка, м, h – товщина зразка, м.

Для кожної серії композицій проводилось не менше трьох випробувань, після чого розраховували середнє значення та стандартне відхилення. У випадках часткового руйнування або надламів зразки повторно не використовувалися. Спостерігалось також візуально характер руйнування: крихкий, пластичний або розшарований, що фіксувалося для подальшого кореляційного аналізу.

Метод ударного випробування без надрізу дозволив отримати порівняльні дані щодо впливу полімерної матриці, типу та вмісту наповнювача, а також способу формування (друк або лиття) на динамічну міцність матеріалів. Це дало змогу встановити композиції, найбільш стійкі до ударного навантаження в умовах експлуатації, де мають місце короткочасні динамічні впливи.

2.2.6. Методика визначення показнику текучості розплаву та густини теплопровідних полімерних композитів

У рамках комплексного дослідження фізико-механічних та теплофізичних характеристик модифікованих полімерних композитів важливу роль відіграє оцінка їхніх реологічних та щільнісних властивостей. До таких належать, зокрема, показник текучості розплаву та густина в твердому стані. Ці параметри мають суттєве значення для оцінки придатності до перероблення матеріалів методом екструзії та FFF-друку, а також для розрахунків питомої теплоємності, теплопровідності та коефіцієнтів дифузії тепла.

Визначення густини (ρ , г/см³) проводилось за методом гідростатичного зважування відповідно до ISO 1183-1:2004 на аналітичних вагах RADWAG AS 220

(Рис. 2.8) з модулем визначення густини. Метод базується на принципі Архімеда – маса зразка вимірюється у повітрі (m_1) та зануреному у воду (m_2), після чого густина обчислюється за формулою (5).

$$\rho = (m_1 / (m_1 - m_2)) \cdot \rho_0, \quad (5)$$

де ρ_0 – густина дистильованої води при температурі вимірювання (звичайно 0,997 г/см³ при 23 °С).



Рисунок 2.8 – Аналітичні ваги RADWAG AS 220

Для кожного типу матеріалу виготовлялися зразки циліндричної або прямокутної форми з масою не менше 1 г. Зразки попередньо висушувалися до сталої маси, після чого зважувалися у сухому стані та занурювалися у воду на металевому штативі. Температура води фіксувалася контактним термометром з точністю до 0,1 °С. Для кожного складу проводилось не менше трьох вимірювань, після чого розраховувалось середнє значення ρ з допустимим відхиленням не більше $\pm 0,01$ г/см³.

Визначення показника текучості розплаву (MFI, г/10 хв) проводилося на капілярному пластомірі ИиРТ АМ (Рис. 2.9), що відповідає методиці ISO 1133-1:2011. Суть методу полягає у вимірюванні кількості матеріалу, що витікає з

нагрітого циліндра при сталому навантаженні протягом 10 хвилин через стандартний капіляр діаметром 2,095 мм та довжиною 8 мм.



Рисунок 2.9 – Вимірювач ПТР ИиРТ АМ

Порошкоподібний або гранульований матеріал масою 2–4 г завантажувався в нагрівальний циліндр приладу, попередньо прогрітий до температури, специфічної для полімеру:

- для PLA – 190 °C,
- для ABS – 220 °C,

Після термостатування зразка протягом 5 хвилин на нього встановлювалась поршнева система з навантаженням 2,16 кг. Екструдований матеріал, що витікав з капіляра протягом 30 секунд, збирався, зважувався, і результат перераховувався у грами на 10 хвилин. Для кожної композиції проводилося три послідовних вимірювання, і середній результат вважався значенням MFI.

Визначені значення густини та MFI використовувались як важливі аналітичні параметри для оцінки впливу типу полімерної матриці, концентрації наповнювача та умов переробки на оброблюваність матеріалу та кінцеві характеристики одержаних виробів. Отримані дані також залучались для нормування питомих теплофізичних параметрів та побудови кореляцій між структурою, вмістом наповнювача й технологічною поведінкою композитів.

2.2.7. Статистична обробка експериментальних даних

Усі експериментальні результати, отримані в ході дослідження теплофізичних і механічних властивостей полімерних композитів, підлягали статистичній обробці з метою підвищення достовірності, оцінки варіабельності вимірювань та встановлення закономірностей впливу типу наповнювача, його концентрації та способу формування на результуючі характеристики матеріалу. Статистичний аналіз дозволив не лише мінімізувати вплив випадкових похибок, а й здійснити міжгрупове порівняння властивостей матеріалів, що суттєво підвищує наукову обґрунтованість зроблених висновків.

Кількість повторних вимірювань для кожного типу досліджуваної властивості становила не менше трьох незалежних спостережень, за якими обчислювались середнє арифметичне значення ($\bar{x}$), середньоквадратичне відхилення (S), довірчий інтервал (Δ) і коефіцієнт варіації (Cv) за класичними формулами математичної статистики.

Для усіх типів вимірювань, включаючи теплопровідність, теплоємність, густину, модуль пружності, міцність при розтягу, ударну в'язкість, показник текучості розплаву тощо, приймалося значення допустимого коефіцієнта варіації не більше 10 %, що вважається прийнятним для матеріалознавчих досліджень із впливом людського фактора та обмеженою дискретністю результатів.

Для порівняння результатів між різними групами (наприклад, зразки з різними наповнювачами або з різною технологією формування) застосовувались методи дисперсійного аналізу (ANOVA), а також коефіцієнти кореляції (R) для встановлення функціональних залежностей між концентрацією наповнювача та фізико-механічними показниками. У ряді випадків застосовувалось апроксимування експериментальних даних поліномами другого або третього порядку, експоненціальними та логарифмічними функціями, з обчисленням коефіцієнтів достовірності апроксимації ($R^2 \geq 0,95$).

Обробка даних проводилась з використанням табличного процесора Microsoft Excel із візуалізацією результатів у вигляді гістограм, точкових діаграм і графіків

функціональних залежностей. У випадках, коли виявлялися аномальні значення або статистично недостовірні коливання, проводилась повторна перевірка методики вимірювання або заміна відповідного зразка.

Таким чином, використання статистичних методів дало змогу забезпечити об'єктивність, відтворюваність і точність експериментальних результатів, а також здійснити інтерпретацію впливу структурних, рецептурних і технологічних чинників на функціональні властивості полімерних композитів з високим рівнем достовірності.

Висновки до розділу 2

У межах проведеного етапу роботи було обґрунтовано вибір вихідних матеріалів, які застосовувалися для одержання теплопровідних полімерних композицій методом компаундування та подальшої переробки зразків шляхом лиття під тиском і адитивного виробництва. В якості полімерної матриці використано як біорозкладні (полілактид Luminy L175, полікапролактон), так і традиційні термопласти (стирольний термопласт Teluran GP-22, термопластичний поліуретан Farrprene EF65A), що дозволило дослідити широке коло рецептурних і технологічних варіацій. Для забезпечення електро- й теплопровідності композицій до складу було введено функціональні наповнювачі з різними механізмами теплопереносу: графіт марки С-0, мідний порошок ПМС-1, порошок карбонільного заліза ВК-3, сульфат барію, оксид цинку марки А, а також електропровідні технічні вуглеці Cellcom KR-721 та Cellcom Н. Кожен з цих наповнювачів мав чітко визначену функціональну роль і був відібраний з урахуванням його морфології, питомої провідності, дисперсності, густини, а також взаємодії з полімерною фазою. Наведено типові фізико-хімічні характеристики обраних компонентів, що обґрунтовують їх застосування для створення композицій із заданими властивостями.

Визначено методи компаундування на двошнековому лабораторному екструдері з діаметром шнеків 2×22 мм, що забезпечували гомогенізацію систем і стабільність рецептур. Також детально описано процес екструзії філаменту на

одношнековому екструдері з чотирма зонами нагріву та подальше формування зразків методом FFF-друку. Для порівняння отримано контрольні зразки шляхом лиття під тиском на поршневій лабораторній машині. Описано повний комплекс методів випробування: теплоємність визначали на лабораторному приладі ІТ-С-400, теплопровідність – за допомогою спеціально модифікованої вимірювальної комірки, адаптованої до дослідження структурованих та пористих матеріалів. Механічні властивості при розтягу визначалися за допомогою розривної машини Р-50 2166, ударна в'язкість – на маятниковому копері без надрізу, а технологічні параметри – за допомогою визначення показника текучості розплаву (ИиРТ АМ) та густини (Radwag AS 220). Всі отримані результати оброблялися методами математичної статистики з обчисленням середніх значень, довірчих інтервалів та коефіцієнтів варіації, що забезпечило достовірність експериментальних даних і дозволило закласти надійну аналітичну основу для подальшого дослідження закономірностей формування властивостей матеріалів.

РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розвиток адитивних технологій в сучасних умовах спричинює зростання попиту на полімерні матеріали зі спеціалізованими властивостями, серед яких ключове місце займають композиції з підвищеною теплопровідністю. Це обумовлено необхідністю ефективного відведення тепла від елементів електронних пристроїв, світлодіодних джерел освітлення, теплообмінних апаратів та інших виробів спеціального призначення. Проте, розробка таких матеріалів для використання в адитивних технологіях ускладнюється низкою проблем, що пов'язані як із формуванням стабільного філаменту, так і зі збереженням балансу між технологічністю, теплопровідністю та механічними характеристиками кінцевих виробів.

У даному розділі наведено результати комплексного експериментального дослідження, метою якого є розробка та оптимізація теплопровідних полімерних композицій на основі PLA та ABS, наповнених електропровідними та діелектричними теплопровідними наповнювачами. Особливу увагу приділено питанням отримання композитів методом двошнекового компаундування, їхньому формуванню у вигляді філаментів для FFF-друку, а також вивченню можливостей цілеспрямованої модифікації композицій для покращення технологічності екструзії та адитивного виробництва.

Крім того, представлено результати систематичного вивчення впливу різних технологічних параметрів адитивного виробництва на кінцеві механічні та теплофізичні властивості друкованих зразків. Виконані дослідження дозволяють не лише оптимізувати склад композицій, але й визначити режими друку, за яких можливе досягнення максимальних значень теплопровідності та необхідних механічних властивостей надрукованих виробів.

Отримані результати мають значний практичний потенціал для виготовлення функціональних деталей із заданими властивостями методами адитивного

виробництва, що підтверджує актуальність і практичну цінність дослідження, викладеного у цьому розділі.

3.1. Отримання та первинна оцінка властивостей теплопровідних полімерних композитів

Першим та одним з найважливіших етапів у процесі розробки теплопровідних полімерних матеріалів для адитивного виробництва є створення композицій з наповнювачами, які мають потенціал суттєво підвищити теплофізичні властивості полімерних матриць. Враховуючи специфіку технології адитивного виробництва, необхідною умовою для ефективного використання таких композицій є забезпечення відповідних реологічних характеристик і стабільності при формуванні філаменту. В зв'язку з цим у даному підрозділі описано процес отримання композицій на основі PLA та ABS із застосуванням двошнекового компаундування, а також подальше формування зразків методом лиття під тиском для оцінки первинних властивостей.

Для отримання широкого спектру теплопровідних характеристик було досліджено композиції з двома принципово різними класами наповнювачів: електропровідними (графіт, мідь, карбонільне залізо, алюміній) та діелектричними (діоксид титану, оксид цинку, сульфат барію). Такий підхід дозволив комплексно оцінити вплив природи, кількості й дисперсності наповнювача на технологічні, механічні та теплофізичні властивості отриманих матеріалів.

За результатами первинних випробувань визначено придатність одержаних композицій для подальших етапів дослідження, зокрема можливість виготовлення з них філаменту для адитивного виробництва. На основі проведеного аналізу обґрунтовано вибір найперспективніших полімерних композицій, які характеризуються оптимальним балансом між технологічними властивостями, теплопровідністю та механічними характеристиками.

3.1.1. Отримання композицій на основі PLA та ABS з електропровідними наповнювачами

Полілактид характеризується високою чутливістю до температурного впливу, тому важливим аспектом компаундування є контроль температурних режимів у різних зонах екструдера. Як було встановлено експериментально, оптимальною температурою першої зони екструдера для чистого полілактиду є 150–160 °С, при подальшому поступовому підвищенні температури від зони завантаження до зони екструзії до 195–205 °С, що забезпечує стабільне плавлення полімеру без його термічної деструкції [253-255].

Із додаванням неорганічних наповнювачів, таких як мідь, залізо, графіт, алюміній, виникає необхідність регулювання параметрів процесу компаундування. Підвищення вмісту наповнювачів призводить до збільшення в'язкості розплаву і, відповідно, тиску у фільтрі екструдера. При цьому тиск на фільтрі розплаву зростає пропорційно до вмісту наповнювача (на 5–7 бар на кожні 10% збільшення концентрації), що зумовлює необхідність ретельного моніторингу для запобігання аварійних ситуацій та забезпечення якісного змішування компонентів композиту.

Для підтримання стабільної якості стренги і продуктивності екструзії застосовували швидкість екструзії в діапазоні 1.1–1.4 м/с при діаметрі стренги 2 мм, із частотою обертання шнеків 1.9–2.8 Гц (114–168 об/хв), залежно від виду та концентрації наповнювача. Показники продуктивності процесу поступово зростали із підвищенням густини композицій за рахунок введення наповнювачів, що було враховано при плануванні виробничих циклів.

Таким чином, ключовими особливостями компаундування полілактиду на двошнековому екструдері є поступове та рівномірне наростання температури у зонах екструдера від 150 °С у зоні завантаження до 200–205 °С у зоні екструзії; ретельний контроль тиску на фільтрі розплаву, особливо при використанні високих концентрацій наповнювачів; адаптація швидкості екструзії та частоти обертання шнеків залежно від в'язкості розплаву та виду наповнювача для забезпечення стабільного процесу; обов'язковий контроль продуктивності з урахуванням

підвищення густини композицій для ефективного використання ресурсів екструдера.

Дотримання наведених параметрів і рекомендацій забезпечує стабільну роботу екструдера, високу однорідність і якість отримуваних полімерних композитів.

На основі даних, наведених у таблиці 3.1, спостерігається закономірне зростання тиску на фільтрі розплаву при збільшенні вмісту наповнювачів, незалежно від їхнього виду. Зокрема, композиції з міддю демонструють підвищення тиску від 49 бар (40% Cu) до 66 бар (70% Cu). Це пояснюється збільшенням в'язкості та опору течії розплаву через велику кількість частинок металу, що утруднюють процес екструзії та вимагають додаткового зусилля для проходження через фільтрувальний елемент.

Таблиця 3.1 – Параметри компаундування теплопровідних композитів на основі PLA з електропровідними наповнювачами

Зразок	П 1	П 2	П 3	П 4	П 5	П 6	П 7
PLA, %	60	50	40	30	60	50	40
Cu, %	40	50	60	70	-	-	-
Fe, %	-	-	-	-	40	50	60
C-0, %	-	-	-	-	-	-	-
Al, %	-	-	-	-	-	-	-
Т 1-ї зони, °C	160	160	160	160	165	165	165
Т 2-ї зони, °C	170	170	170	170	175	175	175
Т 3-ї зони, °C	180	180	180	180	185	185	185
Т 4-ї зони, °C	190	190	190	190	195	195	195
Т 5-ї зони, °C	200	200	200	200	205	205	205
Т 6-ї зони, °C	200	200	200	200	205	205	205
Т р-у, °C	200	200	200	200	205	205	205
Т води, °C	20	20	20	20	20	20	20
Част. об. шнек., Гц	2.5	2.5	2.5	2.5	2.8	2.8	2.8
Тиск на фільтрі р-у, бар	49	54	63	66	58	63	67
Прод.екструзії, кг/год	7.6	8.9	8.9	9.3	7.9	8.6	8.7

Продовження таблиці 3.1

Зразок	П 8	П 9	П 10	П 11	П 12	П 13	П 14
PLA, %	30	80	70	60	60	50	40
Cu, %	-	-	-	-	-	-	-
Fe, %	70	-	-	-	-	-	-
C-0, %	-	20	30	40	-	-	-
Al, %	-	-	-	-	40	50	60
T 1-ї зони, °C	155	155	155	155	150	150	150
T 2-ї зони, °C	165	165	165	165	160	160	160
T 3-ї зони, °C	175	175	175	175	170	170	170
T 4-ї зони, °C	185	185	185	185	180	180	180
T 5-ї зони, °C	195	195	195	195	190	190	190
T 6-ї зони, °C	195	195	195	195	190	190	190
T p-y, °C	195	195	195	195	190	190	190
Зразок	П 8	П 9	П 10	П 11	П 12	П 13	П 14
T води, °C	20	20	20	20	20	20	20
Част. об. шнек., Гц	2.2	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі p-y, бар	57	59	65	67	67	73	79
Прод.екструзії , кг/год	8	9.2	9.7	10.4	11.3	11.7	11.9

Для композицій із залізом спостерігається аналогічна тенденція – тиск на фільтрі поступово зростає з 58 бар (40% Fe) до 67 бар (70% Fe). Це може бути пов'язано з тим, що частинки заліза мають більшу щільність і твердість порівняно з іншими наповнювачами, створюючи додаткові складнощі під час гомогенізації полімерного розплаву.

Композиції з графітом демонструють помірне зростання тиску на фільтрі: від 57 бар (20% графіту) до 67 бар (40% графіту). Це пов'язано з особливою будовою графіту, частинки якого характеризуються шаруватою структурою та високим ступенем анізотропії. Це, у свою чергу, сприяє формуванню ефективних теплопровідних ланцюжків у полімерній матриці, але водночас вимагає більш уважного контролю швидкості екструзії та частоти обертання шнеків для

уникнення закупорювання фільтра і забезпечення високого ступеня диспергування наповнювача.

При компаундуванні алюмінієвих наповнених композицій тиск на фільтрі був найвищим серед представлених композицій, досягнувши 79 бар при 60% вмісту алюмінію. Це пояснюється високою схильністю алюмінієвих частинок до агломерації, що призводить до утворення щільних агломератів і зростання в'язкості розплаву. Як наслідок, необхідні ретельне налаштування та моніторинг екструзійних параметрів для стабільної роботи процесу та отримання якісного композиту.

Зі зростанням кількості наповнювачів закономірно зростає також продуктивність процесу компаундування (від 7,6 до 11,9 кг/год), що пояснюється підвищенням щільності матеріалу. Частота обертання шнеків знижується при зростанні концентрації наповнювачів для запобігання надмірному зростанню тиску у фільтрі.

Загальна тенденція показує, що композиції на основі ABS потребують вищих температурних режимів у порівнянні з PLA-композиціями. Температура розплаву для ABS-композитів становить 210–225 °C (Табл. 3.2), тоді як для PLA – 190–205 °C. Це зумовлено вищою температурою плавлення та в'язкістю ABS, що вимагає додаткового енергетичного впливу для отримання однорідного полімерного розплаву.

При компаундуванні композитів на основі ABS спостерігається дещо вищий тиск на фільтрі розплаву порівняно з аналогічними за наповненням PLA-композиціями. Наприклад, тиск на фільтрі для композиції PLA з 70 % міді становить 66 бар, у той час як аналогічна композиція ABS з 70 % міді демонструє вищий показник – 70 бар. Це пояснюється більшою початковою в'язкістю ABS, яка збільшується при додаванні твердих наповнювачів, що спричиняє додатковий опір при русі розплаву через фільтр.

Продуктивність процесу компаундування також є дещо вищою для композицій на основі ABS. Наприклад, продуктивність екструзії для ABS-композиту з

максимальним вмістом алюмінію (60%) становить 11 кг/год, тоді як аналогічний PLA-композит досягає продуктивності 11,9 кг/год. Хоча різниця не є значною, вона свідчить про те, що збільшення щільності матеріалу і вищі температурні режими ABS-композитів сприяють стабільнішому екструзійному процесу і дещо підвищують його продуктивність.

З точки зору частоти обертання шнеків, вона не суттєво відрізняється для PLA-та ABS-композицій при однакових вмістах наповнювача і змінюється в межах 1,9–2,8 Гц. Це свідчить про те, що, незважаючи на різні температурні режими, оптимальна частота обертання шнеків для забезпечення необхідного ступеня диспергування наповнювача є близькою для обох полімерних матриць.

Таблиця 3.2 – Параметри компаундування теплопровідних композитів на основі ABS з електропровідними наповнювачами

Зразок	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7
ABS, %	60	50	40	30	60	50	40
Cu, %	40	50	60	70	-	-	-
Fe, %	-	-	-	-	40	50	60
C-0, %	-	-	-	-	-	-	-
Al, %	-	-	-	-	-	-	-
T 1-ї зони, °C	180	180	180	180	185	185	185
T 2-ї зони, °C	190	190	190	190	195	195	195
T 3-ї зони, °C	200	200	200	200	205	205	205
T 4-ї зони, °C	210	210	210	210	215	215	215
T 5-ї зони, °C	220	220	220	220	225	225	225
T 6-ї зони, °C	220	220	220	220	225	225	225
T розплаву, °C	220	220	220	220	225	225	225
T води, °C	20	20	20	20	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1
Частота обертання шнеків, Гц	2.5	2.5	2.5	2.5	2.8	2.8	2.8
Тиск на фільтрі розплаву, бар	52	58	65	70	56	62	68
Продуктивність екструзії, кг/год	8.1	8.8	9.4	9.9	8.3	9	9.6

Продовження таблиці 3.2

Зразок	A 8	A 9	A 10	A 11	A 12	A 13	A 14
ABS, %	30	80	70	60	60	50	40
Cu, %	-	-	-	-	-	-	-
Fe, %	70	-	-	-	-	-	-
C-0, %	-	20	30	40	-	-	-
Al, %	-	-	-	-	40	50	60
T 1-ї зони, °C	175	175	175	175	170	170	170
T 2-ї зони, °C	185	185	185	185	180	180	180
T 3-ї зони, °C	195	195	195	195	190	190	190
T 4-ї зони, °C	205	205	205	205	200	200	200
T 5-ї зони, °C	215	215	215	215	210	210	210
T 6-ї зони, °C	215	215	215	215	210	210	210
T розплаву, °C	215	215	215	215	210	210	210
T води, °C	20	20	20	20	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	2.2	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	52	56	63	70	61	67	73
Продуктивність екструзії, кг/год	8.5	9.3	10	10.6	9.5	10.3	11

Швидкість екструзії для обох матриць обиралася майже однаковою та становила 1,1–1,4 м/с, що вказує на схожі реологічні особливості формування стренги полімерних композитів обох типів за аналогічних умов.

Таким чином, порівнюючи процеси компаундування композитів на основі PLA та ABS, слід зазначити, що ABS-композити характеризуються вищими температурними режимами, дещо більшим тиском на фільтрі, але водночас демонструють стабільність та вищу продуктивність процесу. При цьому технологічні параметри, такі як швидкість екструзії та частота обертання шнеків, знаходяться у близьких діапазонах для обох полімерних матриць. Це вимагає більш ретельного контролю технологічних параметрів при компаундуванні ABS-композитів, але забезпечує стабільне формування високоякісних теплопровідних матеріалів.

З підвищенням концентрації наповнювача, так само, як і у випадку з PLA, незалежно від його типу, спостерігається збільшення продуктивності екструзії. Це пояснюється зростанням щільності композиту і, відповідно, зростанням маси матеріалу, що обробляється за одиницю часу при незмінній швидкості руху стренги. Максимальні значення продуктивності екструзії досягаються при використанні металевих наповнювачів, зокрема, міді та заліза, які характеризуються високою густиною, що забезпечує найбільшу масу екструдату за одиницю часу.

Крім того, підвищення вмісту наповнювачів також веде до зростання тиску на фільтрі розплаву. Це пов'язано з тим, що збільшення частки твердих частинок підвищує в'язкість розплаву та опір його руху через вузькі отвори фільтра. Наприклад, для композицій з міддю, підвищення її концентрації від 40 до 70% збільшує тиск на фільтрі розплаву з 52 до 70 бар. Аналогічна тенденція спостерігається при застосуванні інших наповнювачів: заліза, графіту та алюмінію.

Вплив типу наповнювача проявляється також і в температурних режимах компаундування. Металеві наповнювачі (мідь, залізо, алюміній) вимагають дещо вищих температур у зонах екструзії (220–225°C) порівняно з графітом (215°C), оскільки металеві частинки мають високу теплопровідність та вищу теплоємність, що вимагає більших витрат тепла для забезпечення якісного перемішування й рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці.

Отже, тип та вміст наповнювача істотно впливають на умови проведення процесу компаундування, визначаючи оптимальні режими температури, продуктивності, тиску та частоти обертання шнеків, що необхідно враховувати під час проектування технологічних процесів одержання полімерних композицій заданих властивостей.

3.1.2. Отримання композицій на основі PLA та ABS з діелектричними теплопровідними наповнювачами

У межах розвитку функціональних полімерних матеріалів особливу увагу останнім часом приділяють композиціям, здатним поєднувати електроізоляційні властивості з підвищеною теплопровідністю. Це зумовлено потребами сучасної

електроніки, енергетики та сфери адитивного виробництва в матеріалах, здатних ефективно відводити тепло без ризику електричного замикання. Серед потенційних полімерних матриць для таких композитів найбільш поширеними є полілактид та акрилонітрилбутадієнстирол. Проте обидві матриці характеризуються низькою теплопровідністю, що обмежує їх застосування в теплотехнічних застосуваннях.

Для подолання цього обмеження до складу PLA та ABS вводяться неелектропровідні мінеральні наповнювачі з високою власною теплопровідністю, зокрема двоокис титану (TiO_2), оксид цинку (ZnO) та сульфат барію (BaSO_4). Ці компоненти забезпечують формування в структурі композитів термічно провідних шляхів за збереження електроізоляційних властивостей. При цьому їх морфологія, питомий опір, поверхнева енергія та здатність до взаємодії з полімерною фазою суттєво впливають на реологічну поведінку розплаву, диспергування та гомогенність структури композицій.

У цьому підрозділі представлено результати дослідження процесу компаундування теплопровідних діелектричних композицій на основі PLA та ABS з використанням вищезазначених наповнювачів. Особливу увагу приділено порівнянню впливу типу мінерального наповнювача на технологічні параметри екструзії, зокрема температуру зон, тиск на фільтрі розплаву, частоту обертання шнеків, продуктивність, а також стабільність формування стренг.

Тип наповнювача суттєво впливає на технологічні особливості процесу екструзії. При використанні двоокису титану (TiO_2), завдяки високій дисперсності та спеціальній поверхневій обробці забезпечується більш однорідний розподіл наповнювача в матриці полімеру. Це сприяє збереженню стабільних параметрів процесу, таких як тиск на фільтрі розплаву, який коливається від 66 до 78 бар залежно від концентрації наповнювача. Це свідчить про помірне підвищення в'язкості композицій з TiO_2 навіть за його високих концентрацій (до 50 %) (Табл. 3.3 та 3.4).

У разі використання оксиду цинку (ZnO), незважаючи на відносно низький вміст наповнювача (10–30%), спостерігається менший тиск на фільтрі (64–72 бар), що може бути пов'язано з нижчою агломерацією частинок та їх кращою сумісністю

з матрицею PLA, а також меншою щільністю оксиду цинку порівняно з TiO_2 . Це дозволяє легше проводити екструзію таких композицій без значного підвищення навантаження на обладнання.

Таблиця 3.3 – Параметри компаундування теплопровідних композитів на основі PLA з діелектричними наповнювачами

Зразок	П1 5	П1 6	П 17	П 18	П 19	П 20	П 21	П 22	П 23	П 24	П 25
Склад композиту											
PLA, %	80	70	60	50	90	80	70	80	70	60	50
TiO_2 , %	20	30	40	50	-	-	-	-	-	-	-
ZnO , %	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-	-
BaSO_4 , %	-	-	-	-	-	-	-	20	30	40	50
Параметри компаундування											
Т 1-ї зони, °C	155	155	150	150	155	155	155	150	150	150	150
Т 2-ї зони, °C	165	165	160	160	165	165	165	160	160	160	160
Т 3-ї зони, °C	175	175	170	170	175	175	175	170	170	170	170
Т 4-ї зони, °C	185	185	180	180	185	185	185	180	180	180	180
Т 5-ї зони, °C	195	195	190	190	195	195	195	190	190	190	190
Т 6-ї зони, °C	195	195	190	190	195	195	195	190	190	190	190
Т розплаву, °C	195	195	190	190	195	195	195	190	190	190	190
Т води, °C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	66	70	74	78	64	68	72	65	70	75	80
Продуктивність екструзії, кг/год	11.2	11.7	12.2	12.7	11.0	11.5	12.0	11.3	11.8	12.3	12.8

Натомість використання сульфату барію (BaSO_4), що характеризується високою густиною і більш грубими частинками, призводить до найвищих значень тиску на фільтрі розплаву, які сягають 80 бар при концентрації наповнювача 50%. Це свідчить про значне зростання опору руху розплаву через вузькі отвори фільтра та складність рівномірного розподілу наповнювача в полімері.

Однак, попри відмінності у тисках, частота обертання шнеків і швидкість екструзії залишаються постійними для всіх діелектричних наповнювачів, що свідчить про адаптивність режиму екструзії саме до забезпечення необхідної продуктивності процесу незалежно від типу наповнювача.

Таблиця 3.4 – Параметри компаундування теплопровідних композитів на основі ABS з діелектричними наповнювачами

Зразок	A 15	A 16	A 17	A 18	A 19	A 20	A 21	A 22	A 23	A 24	A 25
Склад композиту											
ABS, %	80	70	60	50	90	80	70	80	70	60	50
TiO ₂ , %	20	30	40	50	-	-	-	-	-	-	-
ZnO, %	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-	-
BaSO ₄ , %	-	-	-	-	-	-	-	20	30	40	50
Параметри компаундування											
T 1-ї зони, °C	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
T 2-ї зони, °C	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
T 3-ї зони, °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
T 4-ї зони, °C	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
T 5-ї зони, °C	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
T 6-ї зони, °C	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
T розплаву, °C	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
T води, °C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	61	66	71	76	60	65	70	63	68	73	78
Продуктивність екструзії, кг/год	9.6	10.2	10.8	11.4	9.5	10.1	10.7	9.8	10.4	11.0	11.6

Таким чином, встановлено, що компаундування PLA з різними типами діелектричних наповнювачів потребує врахування їх дисперсності, густини та сумісності з матрицею, оскільки ці фактори суттєво впливають на технологічні параметри процесу, зокрема на тиск на фільтрі розплаву та стабільність роботи обладнання.

У ході компаундування композицій на основі ABS із діелектричними теплопровідними наповнювачами спостерігаються характерні особливості, зумовлені не лише реологічними властивостями полімерної матриці, а й природою та дисперсністю наповнювачів.

У всіх серіях композицій (A15–A25) були застосовані сталі температурні режими, підібрані на основі попередніх експериментів із урахуванням підвищеної термічної стабільності ABS. Порівняно з композиціями на основі PLA, температури у зонах екструдера були підвищені в середньому на 10–15 °С, а розплав витримувався при 210 °С. Це забезпечувало стабільне плавлення полімеру та належну змочуваність поверхні наповнювачів.

Для композицій з TiO_2 (A15–A18) було зафіксовано найвищі значення тиску на фільтрі розплаву – від 61 до 76 бар – що зростали зі збільшенням масової частки наповнювача. Це свідчить про високий опір руху розплаву, зумовлений мікроагрегацією частинок TiO_2 та утворенням розгалуженої теплопровідної структури. При цьому продуктивність екструзії підвищувалась від 9.6 до 11.4 кг/год, що частково компенсувалося високою щільністю суміші.

У серії композицій з оксидом цинку (A19–A21) спостерігався дещо нижчий тиск на фільтрі від 60 до 70 бар, що свідчить про кращу диспергованість ZnO в порівнянні з TiO_2 . Ймовірно, це пов'язано з відмінностями у поверхневій енергії та розмірі частинок. Продуктивність також зростала зі збільшенням вмісту наповнювача і досягала 10.7 кг/год для зразка A21.

Композиції з сульфатом барію демонстрували найвищу продуктивність екструзії до 11.6 кг/год для зразка з 50% BaSO_4 , та водночас найвищий тиск на фільтрі – до 78 бар. Це вказує на значне підвищення в'язкості розплаву при збереженні стабільного формування стренг. Варто зазначити, що BaSO_4 , як інертний наповнювач зі слабкою міжфазною адгезією, здатен формувати щільно упаковані агрегати, які чинять додатковий гідравлічний опір у каналі екструдера.

Загалом, із усіх досліджених мінеральних наповнювачів найвищий опір руху розплаву забезпечує TiO_2 , тоді як ZnO забезпечує кращу технологічність, а BaSO_4 – найвищу щільність і максимальну продуктивність компаундування.

3.1.3. Формування зразків методом лиття під тиском і первинний аналіз властивостей композицій

Метою даного етапу було отримання порівнянних зразків для подальшого дослідження впливу типу та концентрації наповнювача на ключові властивості матеріалів. Формування здійснювали методом інжекційного лиття, який є найбільш придатним для виготовлення зразків із полімерних компаундів згідно зі стандартами ISO та ASTM, а також дозволяє контролювати геометрію та щільність виробів із високою точністю. Такий підхід забезпечує надійність і відтворюваність результатів під час подальших випробувань.

Вихідні властивості полілактиду (зразок П0) та акрилонітрилбутадієнстиролу (зразок А0) без наповнення суттєво відрізняються між собою, що визначає принципову відмінність у їх переробці та сфері застосування (Табл. 3.5). PLA характеризується високою жорсткістю (міцність при розриві – 49.4 МПа), проте низькою ударною в'язкістю (24.6 кДж/м²) та відносно низькою текучістю (ПТР – 8 г/10 хв), що є типовим для напівкристалічних поліестерів. Густина PLA становила 1.24 г/см³, а його теплоємність варіювалася від 1.75 Дж/г·К при 25 °С до 2.01 Дж/г·К при 75 °С. Теплопровідність PLA була найнижчою серед усіх зразків – 0.18–0.2 Вт/м·К. У той самий час ABS без наповнювача (А0) демонстрував значно вищу ударну в'язкість (180.2 кДж/м²), меншу міцність при розриві (45.3 МПа), вищий ПТР (19 г/10 хв) і густину 1.04 г/см³, що характерно для аморфних термопластів із підвищеною в'язкістю та термічною стабільністю. ABS мав нижчу теплоємність (1.31–1.52 Дж/г·К у діапазоні температур) та аналогічно низьку теплопровідність – 0.18–0.2 Вт/м·К.

Уведення мідного порошку в полілактид (зразки П1–П4) суттєво модифікувало його властивості. Спостерігалось різке зростання густини з 1.9 г/см³ (П1) до 3.1 г/см³ (П4), що відповідає високій щільності міді (бл. 8.9 г/см³). З одночасним підвищенням вмісту наповнювача помітно знижувалися механічні характеристики: ударна в'язкість зменшилася від 3.2 до 1.6 кДж/м², а міцність при розриві – з 32 до 20 МПа. Це свідчить про значне підвищення крихкості матеріалу через структурну

дезорієнтацію та ослаблення міжмолекулярної взаємодії в полімерній матриці. Відповідно знижувався і показник видовження (6–4 %), що вказує на зниження еластичності. Однак одночасно зниження теплоємності (від 1.22 до 0.8 Дж/г·К при 25 °С) і зростання теплопровідності (з 0.37 до 0.57 Вт/м·К при 25 °С) підтверджують ефективність введення міді як теплопровідного наповнювача.

Таблиця 3.5 – Властивості теплопровідних композитів на основі міді

Зразок		A0	A1	A2	A3	A4
PLA, %		-	-	-	-	-
ABS, %		100,0	60,0	50,0	40,0	30,0
Cu, %		-	40,0	50,0	60,0	70,0
ПТР, г/10 хв		19,0	16,1	12,2	11,1	8,6
Густина, г/см ³		1,0	2,3	2,8	3,2	3,7
Ударна в'язкість, кДж/м ²		180,2	20,3	18,4	17,2	15,3
Міцність при розриві, МПа		45,3	27,7	23,1	19,0	16,8
Видовження при розриві, %		11,2	15,5	12,0	8,6	5,2
Теплоємність, Дж/г*К	25°С	1,3	1,0	0,9	0,8	0,6
	50°С	1,4	1,0	0,9	0,9	0,8
	75°С	1,5	1,1	1,0	1,0	0,9
Теплопровідність, Вт/м*К	25°С	0,2	0,7	0,9	1,2	1,5
	50°С	0,2	0,7	0,9	1,2	1,5
	75°С	0,2	0,7	0,9	1,2	1,5
Зразок		П0	П1	П2	П3	П4
PLA, %		100,0	60,0	50,0	40,0	30,0
ABS, %		-	-	-	-	-
Cu, %		-	40,0	50,0	60,0	70,0
ПТР, г/10 хв		8,0	3,9	3,6	3,2	3,0
Густина, г/см ³		1,2	1,9	2,2	2,6	3,1
Ударна в'язкість, кДж/м ²		24,6	3,2	2,6	2,0	1,6
Міцність при розриві, Мпа		49,4	32,4	27,6	20,2	21,3
Видовження при розриві, %		8,6	6,1	5,5	5,1	4,6
Теплоємність, Дж/г*К	25°С	1,8	1,2	1,1	0,9	0,8
	50°С	1,9	1,3	1,2	1,1	1,0
	75°С	2,0	1,4	1,3	1,2	1,1
Теплопровідність, Вт/м*К	25°С	0,2	0,4	0,4	0,5	0,6
	50°С	0,2	0,4	0,5	0,5	0,6
	75°С	0,2	0,4	0,5	0,5	0,6

Для композицій на основі ABS із міддю (зразки А1–А4) спостерігалася схожа тенденція, однак ступінь деградації механічних характеристик виявився менш вираженим. При збільшенні концентрації Cu з 40 % до 70 %, густина систем зросла з 2.31 до 3.71 г/см³, при цьому ударна в'язкість знизилась із 20.3 до 15.3 кДж/м², що є набагато м'якшим падінням порівняно з PLA. Це пов'язано з більшою в'язкістю ABS і його кращою здатністю до перенесення напружень. Так само більш стабільною залишалася міцність при розриві (від 27 до 16 МПа), а видовження навіть за 70 % наповнення сягало 5 %. Помітним було зростання теплопровідності – від 0.65 до 1.45 Вт/м·К при 25 °С – що є значно вищим за аналогічні значення для PLA-композитів, проте теплопровідність закономірно зростає за зростання температури [256]. Це свідчить про більш ефективне формування теплопровідних шляхів у аморфній матриці ABS, можливо, через кращу змочуваність наповнювача та нижчу в'язкість розплаву.

У підсумку, композиції ABS демонструють кращу адаптивність до наповнення міддю в контексті механічної стабільності та реалізації теплопровідних властивостей. PLA-композити із Cu показують значні механічні втрати вже на рівні 40–50 % наповнювача, що обмежує можливість їх практичного застосування без модифікації пластифікуючими агентами. Однак з точки зору питомої теплопровідності на одиницю густини, системи на основі PLA також залишаються ефективними, що може бути використано в умовах, де критичною є маса деталі.

Композиції на основі полілактиду та акрилонітрилбутадієнстиролу, модифіковані карбонільним залізом (зразки П5–П8 та А5–А8 відповідно), продемонстрували характерні зміни як у структурно-механічних, так і в теплотехнічних характеристиках, що обумовлені високою питомою густиною Fe, сферичною морфологією його частинок та їх високою теплопровідністю (Табл. 3.6).

У композитах на основі PLA з вмістом Fe від 40 до 70% густина матеріалу зросла від 1.87 до 3.0 г/см³, що є помітно вищим ніж у випадку мідних композицій, де при 70% Cu (П4) густина становила 3.1 г/см³. Показник ПТР у зразках П5–П8 залишався відносно стабільним (4.2–4.5 г/10 хв), що свідчить про збереження достатньої текучості розплаву навіть при значному вмісті наповнювача. На відміну

від композицій з Cu, у яких ударна в'язкість знижувалась (до 1.6 кДж/м² при 70% Cu), залізовмісні композиції П5–П7 продемонстрували її підвищення – до 4.9 кДж/м² при 60% Fe (П7). Це може свідчити про покращене розсіювання напружень у присутності сферичних частинок заліза, що діють як мікроарматура. Однак при 70% Fe (П8) ударна в'язкість вже знижувалась до 3.2 кДж/м², що, ймовірно, пов'язано з агрегацією частинок і втратою когезії.

Таблиця 3.6 – Властивості теплопровідних композитів на основі заліза

Зразок		П5	П6	П7	П8	А5	А6	А7	А8
Склад композиту									
PLA, %		60	50	40	30	-	-	-	-
ABS, %		-	-	-	-	60	50	40	30
Fe, %		40	50	60	70	40	50	60	70
Лиття під тиском									
ПТР, г/10 хв		4.2	4.4	4.5	4.3	17	15	11	7
Густина, г/см ³		1.87	2.15	2.51	3	2.17	2.54	2.91	3.32
Ударна в'язкість, кДж/м ²		4.2	4.5	4.9	3.2	21.6	22.4	18.3	16.1
Міцність при розриві, МПа		36.4	34.1	38.1	24.0	32.4	24.7	23.4	19.7
Видовження при розриві, %		8.4	7.8	7.2	6.0	13.2	10.4	7.6	5.2
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.27	1.21	1.14	1.08	1.13	1.02	0.91	0.8
	50°C	1.38	1.33	1.29	1.25	1.23	1.13	1.04	0.95
	75°C	1.5	1.45	1.41	1.38	1.33	1.24	1.16	1.08
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.3	0.35	0.39	0.44	0.34	0.39	0.45	0.49
	50°C	0.31	0.35	0.4	0.45	0.35	0.4	0.46	0.5
	75°C	0.31	0.36	0.4	0.45	0.35	0.41	0.47	0.51

Міцність при розриві в зразках П5–П7 залишалась практично на рівні з PLA без наповнювача (П0: 49.4 МПа) – максимум досягав 38 МПа (П7), що значно вище за значення П4 (20 МПа при 70% Cu). Водночас видовження при розриві залишалося на рівні 6-8%, що вказує на збереження достатньої міцності, особливо у зразках із 40-50% Fe.

У випадку композитів на основі ABS (А5–А8), аналогічне підвищення густини з 2.17 до 3.32 г/см³ супроводжувалося дещо помірнішими змінами механічних властивостей. Ударна в'язкість залишалась високою (від 21.6 до 16.1 кДж/м²), що

все ще значно перевищує аналогічні значення для PLA-композитів. Міцність при розриві знижувалась з 32 до 19 МПа, а видовження – з 13 до 5%. Отже, ABS зберігає механічну стабільність при наповненні залізом краще, ніж PLA.

Теплоємність композицій із Fe незначно зменшувалась з ростом вмісту наповнювача. Наприклад, при 25 °C від 1.27 (П5) до 1.08 Дж/г·K (П8), і аналогічно для А5–А8 – від 1.13 до 0.8 Дж/г·K. Це очікувано, оскільки металеві наповнювачі мають нижчу питомо-масову теплоємність, ніж полімерна матриця.

Найяскравішим ефектом є зростання теплопровідності. У зразках П5–П8 теплопровідність на 75 °C зростає з 0.31 до 0.45 Вт/м·K, а у зразках А5–А8 – з 0.35 до 0.51 Вт/м·K. Це дещо нижче, ніж у відповідних композиціях із міддю (П4: 0.57 Вт/м·K, А4: 1.53 Вт/м·K), що пояснюється нижчою власною теплопровідністю заліза (~80 Вт/м·K) порівняно з міддю (~400 Вт/м·K), однак ефект залишається суттєвим.

Загалом композиції на основі ABS із залізом демонструють кращий баланс між підвищенням теплопровідності та збереженням механічних характеристик порівняно з PLA-композитами. При цьому, на відміну від міді, карбонільне залізо забезпечує менше зниження ударної в'язкості і значно вищу міцність при розриві, що дозволяє розглядати його як перспективний наповнювач для структурно-навантажених теплорозсіювальних компонентів.

Додавання графіту (С-0) до полілактиду (зразки П9–П11) та ABS (А9–А11) дозволило суттєво змінити фізико-механічні та теплотехнічні властивості композицій за рахунок високої теплопровідності, термостійкості й пластинчастої морфології наповнювача. Вплив графіту на компаунди з PLA та ABS виявився як подібним за трендами, так і суттєво різним у кількісному прояві (Табл. 3.7).

Для систем на основі PLA введення 20-40% графіту призводить до поступового зниження ПТР із 3.5 (П9) до 3.1 г/10 хв (П11), що свідчить про підвищення в'язкості розплаву та ускладнення переробки. Аналогічно, густина зростає від 1.5 до 1.8 г/см³ (у П0 без наповнювача 1.24), що підтверджує прийнятну дисперсію графіту в полімерній матриці. При цьому ударна в'язкість значно знижується: від 1.4 кДж/м² при 20% до лише 0.9 кДж/м² при 40% графіту, порівняно з 24.6 кДж/м² у чистого

PLA. Це пояснюється високою жорсткістю і схильністю графітових пластинок до розшаровування, які діють як ініціатори руйнування. Міцність при розриві знижується з 26 до 18 МПа, а видовження – стабілізується на рівні 4-5%, демонструючи втрату пластичності порівняно з П0 (8.6%).

Таблиця 3.7 – Властивості теплопровідних композитів на основі графіту

Зразок	П9	П10	П11	A9	A10	A11
Склад композиту						
PLA, %	80	70	60	-	-	-
ABS, %	-	-	-	80	70	60
C-0, %	20	30	40	20	30	40
Лиття під тиском						
ПТР, г/10 хв	3.5	3.3	3.1	13.1	9.4	6.2
Густина, г/см ³	1.5	1.65	1.8	1.34	1.49	1.64
Ударна в'язкість, кДж/м ²	1.4	1.1	0.9	16.8	13.5	10.5
Міцність при розриві, МПа	26.4	22.5	18.0	32.9	28.4	24.3
Видовження при розриві, %	5.6	4.8	4.2	9.4	7.6	5.1
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.57	1.48	1.40	1.22	1.08
	50°C	1.68	1.6	1.52	1.32	1.18
	75°C	1.8	1.72	1.64	1.42	1.28
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.6	0.82	1.05	0.72	0.95
	50°C	0.62	0.85	1.09	0.74	0.98
	75°C	0.63	0.88	1.12	0.76	1.00

Для ABS-композитів (A9 – A11) тенденції загалом подібні, однак із меншими втратами в'язкості: ударна в'язкість навіть при 40% графіту (A11) залишається на рівні 10.5 кДж/м², що значно вище за аналогічний зразок П11. Також міцність при розриві знижується з 32 до 24 МПа, але вихідна міцність (A0 – 45.3 МПа) вже була нижчою за П0. Видовження знижується від 9 до 5%, зберігаючи загалом вищу еластичність порівняно з PLA. ПТР знижується суттєвіше: від 13.1 (A9) до 6.2 (A11), що ускладнює подальше використання композицій у процесах екструзії або лиття без додаткової модифікації реології.

Теплоємність у всіх випадках знижувалась у межах 0.2 Дж/г*К із підвищенням вмісту наповнювача, що є типовим для наповнення полімерної матриці графітом із низькою власною теплоємністю. Наприклад, у зразках П9–П11 вона знижується з

1.57 до 1.4 Дж/г·К при 25 °С, а для А9–А11 – із 1.22 до 0.94 Дж/г·К, що загалом свідчить про зменшення теплоємності композитів.

Найпомітніше зростання спостерігалось у теплопровідності. У зразках П9–П11 вона зростає з 0.6 до 1.05 Вт/м·К при 25 °С, тоді як у зразках на основі ABS до 1.22 Вт/м·К (А11). Для порівняння, у композиціях з Fe (П8, А8) аналогічні показники становили лише 0.44 і 0.49 Вт/м·К, а з міддю (П4, А4) – 0.57 і 1.45 Вт/м·К відповідно. Таким чином, графіт перевершує карбонільне залізо і поступається лише міді.

Узагальнюючи, графіт є дуже ефективним наповнювачем для підвищення теплопровідності, однак його додавання супроводжується суттєвим зниженням ударної в'язкості та еластичності, особливо в полілактиді. У системах на основі ABS ці негативні ефекти згладжуються завдяки аморфній структурі та внутрішній еластичності матриці. Тому для структурних застосувань, які потребують тепловідведення без втрати міцності, композиції А9–А11 є більш збалансованими у порівнянні з П9–П11.

Додавання порошкоподібного алюмінію до матриці з полілактиду (PLA) або акрилонітрилбутадієнстиролу (ABS) призводить до формування теплопровідних полімерних композицій з помітними змінами як у механічних, так і в теплотехнічних характеристиках. Результати, подані в таблиці 3.8, демонструють загальні тенденції, схожі на інші наповнювачі (наприклад, мідь, графіт, залізо), однак мають низку особливостей, пов'язаних із морфологією, густиною і теплопровідною здатністю алюмінію як наповнювача.

Для композицій на основі PLA (П12–П14) спостерігається систематичне зростання густини від 1.56 до 1.93 г/см³ при підвищенні вмісту алюмінію з 40 до 60 мас.%. Порівняно з чистим PLA (1.24 г/см³), це зростання свідчить про хорошу дисперсію та високу наповненість системи. Одночасно спостерігається спад ударної в'язкості: з 1.6 кДж/м² при 40% алюмінію до 1.1 кДж/м² при 60%, що вказує на підвищену крихкість матеріалу. Для порівняння, у композиціях з міддю аналогічного наповнення (П1–П4) ударна в'язкість падає ще сильніше – до 0.9 кДж/м², що свідчить про жорсткішу дію міді. Графіт при такому ж наповненні (П9–

П11) призводить до ще більшого погіршення в'язкості до 0.9 кДж/м², а залізо (П5–П8) до 3.2 кДж/м², демонструючи загалом кращу пластичність за мідь і графіт, але гіршу за алюміній при рівних концентраціях.

Таблиця 3.8 – Властивості теплопровідних композитів на основі алюмінію

Зразок	П12	П13	П14	A12	A13	A14
Склад композиту						
PLA, %	60	50	40	-	-	-
ABS, %	-	-	-	60	50	40
Al, %	40	50	60	40	50	60
Лиття під тиском						
ПТР, г/10 хв	3.2	3	2.9	12.9	9.6	7.2
Густина, г/см ³	1.56	1.72	1.93	1.89	2.06	2.23
Ударна в'язкість, кДж/м ²	1.6	1.2	1.1	17	13.5	10.5
Міцність при розриві, МПа	28.6	24.4	20.1	34.7	30.8	26.0
Видовження при розриві, %	5.5	4.9	4.3	9.0	7.5	5.2
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.31	1.25	1.18	1.14	0.93
	50°C	1.42	1.38	1.35	1.3	1.1
	75°C	1.52	1.5	1.48	1.44	1.26
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.47	0.64	0.88	0.93	1.15
	50°C	0.48	0.65	0.89	0.95	1.18
	75°C	0.49	0.67	0.9	0.97	1.21

Міцність при розриві у PLA-композиціях з алюмінієм поступово знижується від 28 до 20 МПа, що наближає їх до значень для мідного PLA (21 МПа при 70% міді) і залізовмісного PLA (24 МПа при 70% Fe), демонструючи, що алюміній дещо краще зберігає структуру при навантаженні. Видовження при розриві залишається практично незмінним (4-5%), що типовий рівень для жорстких крихких термопластів, наповнених твердими частками.

У зразках на основі ABS (A12–A14) аналогічні концентрації алюмінію демонструють вищу ударну в'язкість – 17 кДж/м² при 40% і 10.5 кДж/м² при 60%, що значно перевищує відповідні PLA-композиції. Це підтверджує, що ABS здатен краще компенсувати жорсткість наповнювача за рахунок еластичної бутадієнової фази. Також міцність при розриві вища: 34 МПа для A12, що є на рівні ненаповненого PLA (49.4 МПа) при врахуванні відсутності криволінійних або

розгалужених ланок у матриці. Видовження поступово зменшується з 9 до 5%, але залишається більшим, ніж у PLA-систем.

Теплоємність композицій на основі алюмінію для обох типів полімерної матриці знижується зі зростанням вмісту наповнювача. Так, у П12–П14 вона змінюється від 1.31 до 1.18 Дж/г·К (при 25 °С), тоді як в ABS-композиціях (А12–А14) вона падає від 1.14 до 0.93 Дж/г·К. Це типово для всіх неорганічних наповнювачів з низькою теплоємністю, але слід зазначити, що зміна менш виражена, ніж для графітовмісних композицій (П9–П11, А9–А11), де значення знижуються до 0.88 і 0.94 відповідно. Таким чином, алюміній має більш збалансований вплив на енергетичну ємність композиту, не провокуючи надмірного зниження.

Що стосується теплопровідності, алюміній демонструє значне зростання цього параметра: від 0.47 до 0.88 Вт/м·К для PLA і від 0.93 до 1.38 Вт/м·К для ABS при 25 °С. Це наближається до рівнів, які були отримані з графітом (1.05 і 1.22 відповідно), але поступається мідним композиціям, де теплопровідність досягає 1.45 Вт/м·К (А4) при 70% наповнювача. Проте важливо зазначити, що алюміній забезпечує кращий компроміс між теплопровідністю і ударною в'язкістю. Залізовмісні композити, хоч і демонструють менші значення теплопровідності (до 0.44 Вт/м·К при 70% Fe у П8), характеризуються дещо кращими механічними характеристиками.

Таким чином, алюміній проявляє себе як ефективний компромісний теплопровідний наповнювач. Він не досягає рівня міді за теплопровідністю, однак забезпечує значно вищу ударну в'язкість та загальну механічну стійкість. ABS-матриця краще утримує механічні властивості при зростанні концентрації алюмінію, а також дозволяє досягати вищої теплопровідності, ніж PLA. У зв'язку з цим ABS з алюмінієм можна вважати кращою системою для виготовлення теплопровідних, але механічно навантажених елементів, таких як корпуси електроніки або елементи конструкцій з тепловідведенням.

Титановмісні композиції виявились одними з найбільш перспективних для формування теплопровідних полімерних систем із збереженням задовільної механічної міцності (Табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Властивості теплопровідних композитів на основі двоокису титану

Зразок		П15	П16	П17	П18	A15	A16	A17	A18
Склад композиту									
PLA, %		80	70	60	50	-	-	-	-
ABS, %		-	-	-	-	80	70	60	50
TiO ₂ , %		20	30	40	50	20	30	40	50
Лиття під тиском									
ПТР, г/10 хв		4.7	4.4	4.1	3.8	14.4	12.2	9.8	7.5
Густина, г/см ³		1.95	2.1	2.28	2.46	1.92	2.12	2.34	2.57
Ударна в'язкість, кДж/м ²		2.4	2.2	1.8	1.5	82	6.4	5.5	4.1
Міцність при розриві, МПа		34.2	31.6	27.4	23.4	30.1	28.5	26.0	22.3
Видовження при розриві, %		5.8	5.4	5.1	4.5	7.4	6.9	6.6	5.2
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.41	1.28	1.15	1.03	1.3	1.18	1.05	0.92
	50°C	1.53	1.42	1.32	1.22	1.4	1.28	1.15	1.03
	75°C	1.64	1.55	1.47	1.39	1.52	1.39	1.28	1.15
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.55	0.72	0.9	1.08	0.65	0.85	1.08	1.32
	50°C	0.57	0.75	0.93	1.11	0.67	0.87	1.11	1.36
	75°C	0.58	0.77	0.95	1.14	0.69	0.89	1.14	1.4

Для PLA-композицій (П15–П18), збільшення вмісту TiO₂ від 20 до 50 мас.% супроводжується зростанням густини від 1.95 до 2.46 г/см³, що вказує на ефективне заміщення полімерної матриці наповнювачем. При цьому ударна в'язкість знижується з 2.4 до 1.5 кДж/м², що свідчить про поступове зростання крихкості, але на фоні інших наповнювачів (наприклад, міді чи графіту) ці значення є помірними. Наприклад, у мідєвмісних PLA-композиціях ударна в'язкість становить лише 0.9 кДж/м² при 70% Cu (П4), а в графітовмісних – 0.9 кДж/м² при 40% C-0 (П11), що гірше за аналогічний вміст титану. Таким чином, TiO₂ менш агресивно впливає на енергоємність руйнування.

Міцність при розриві у PLA-композиціях із титаном знижується з 34 МПа (П15) до 23 МПа (П18), але вона залишається вищою, ніж у композитах з графітом (18 МПа, П11), алюмінієм (20 МПа, П14) або залізом (24 МПа, П8). Зменшення міцності можна пояснити не лише ефектом розбавлення полімерної фази, але й частковим агломеруванням частинок при високих концентраціях. Проте збереження видовження при розриві на рівні 4-5% свідчить про наявність залишкової здатності до пластичної деформації.

Особливо помітними є зміни теплофізичних властивостей. Теплопровідність композицій на основі PLA при 25 °C зростає з 0.55 Вт/м·К при 20% TiO₂ до 1.08 Вт/м·К при 50%, що на рівні або навіть перевищує значення для композитів з графітом (1.05 Вт/м·К при 40%, П11) або алюмінієм (0.88 Вт/м·К при 60%, П14). Для порівняння, у міді цей показник сягає 0.57 Вт/м·К (П4), але лише при 70% наповнювача. Отже, TiO₂ демонструє високу ефективність формування теплопровідного шляху навіть при помірному наповненні. Це може бути пов'язано з добрим розподілом частинок у матриці, а також з імовірною поверхневою функціоналізацією (наприклад, силанами), що знижує інтерфейсний тепловий опір. Подібні ефекти були підтверджені у літературі, де TiO₂ з модифікованою поверхнею проявляв себе як один з найефективніших діелектричних наповнювачів.

Щодо теплоємності, то вона закономірно знижується зі зростанням частки наповнювача – з 1.41 до 1.03 Дж/г·К при 25 °C. Це пов'язано з тим, що діоксид титану має значно меншу теплоємність порівняно з полімерною матрицею. Подібна тенденція спостерігалась і для інших наповнювачів (Cu, Fe, Al, C), але варто відзначити, що у випадку титану зниження теплоємності не є найбільшим, що вказує на прийнятний баланс між теплозбереженням і теплопровідністю.

Аналогічна картина спостерігається у композиціях на основі ABS (A15–A18). Тут густина підвищується з 1.92 до 2.57 г/см³ при зростанні вмісту TiO₂ до 50%, а теплопровідність – з 0.65 до 1.32 Вт/м·К при 25 °C, що вище за аналогічні PLA-композиції. Це свідчить про краще формування теплопровідного каркасу в аморфній матриці ABS, яка, ймовірно, допускає щільніше упакування та вищу щільність дисперсії частинок. Крім того, ABS демонструє значно вищу ударну

в'язкість – 82 кДж/м² при 20% TiO₂ (A15), що перевищує не лише PLA з TiO₂, а й більшість композицій з іншими наповнювачами, включно з графітом (16.8 кДж/м² при 20%, A9), алюмінієм (17 кДж/м² при 40%, A12), залізом (21.6 кДж/м² при 40%, A5). Це пояснюється низьким рівнем порушення морфології в присутності дрібнодисперсного і поверхнево обробленого TiO₂, що не викликає сильного зниження еластичності матеріалу.

Таким чином, діоксид титану проявляє себе як найефективніший з-поміж усіх протестованих діелектричних наповнювачів у плані комплексного покращення теплопровідності при збереженні прийняттого рівня механічних властивостей. На відміну від графіту, він забезпечує вищу міцність та кращу ударну в'язкість, а на відміну від заліза або алюмінію – менший вплив на крихкість системи. Особливо ефективним він проявляє себе в ABS-матрицях, де, ймовірно, формується ефективна теплопровідна структура завдяки нижчій кристалізації та більш розгалуженій морфології. Це робить титановмісні композиції пріоритетними для подальшого використання у застосуваннях, що вимагають діелектричної ізоляції з одночасним відведенням тепла – зокрема в електроніці, світлодіодному обладнанні, системах охолодження тощо.

Композити на основі полілактиду (PLA) та акрилонітрилбутадієнстиролу (ABS), наповнені оксидом цинку (ZnO), продемонстрували збалансовану сукупність механічних і теплофізичних властивостей, що виділяє їх серед інших діелектричних теплопровідних систем. Як у випадку PLA (зразки П19–П21), так і в системах на основі ABS (зразки А19–А21) спостерігається виражене покращення теплопровідності при помірному погіршенні механічних характеристик із ростом концентрації наповнювача (Табл. 3.10).

Для композицій на основі PLA підвищення вмісту ZnO з 10 до 30 мас.% супроводжується зростанням густини від 1.90 до 2.16 г/см³, що підтверджує рівномірну інтеграцію наповнювача. Ударна в'язкість при цьому зменшується з 2.2 до 1.4 кДж/м², що очікувано через зниження гнучкості полімерної матриці. Тим не менш, ця деградація є менш значною, ніж у випадку композитів з графітом (0.9 кДж/м² при 40% С-0 у зразку П11) або міддю (0.9 кДж/м² при 70% Cu у зразку П4),

і навіть алюмінієм (1.1 кДж/м² при 60% Al у П14), що свідчить про м'якішу дію ZnO на міжфазну адгезію та макромолекулярну сегрегацію. Міцність при розриві також знижується зі зростанням наповнювача (від 32 до 24 МПа), але залишається на вищому рівні, ніж у PLA-композитах із титановмісним або карбонільно-залізовим наповнювачем при аналогічних концентраціях (наприклад, П18: 23 МПа, 50% TiO₂).

Таблиця 3.10 – Властивості теплопровідних композитів на основі оксиду цинку

Зразок	П19	П20	П21	A19	A20	A21
Склад композиту						
PLA, %	90	80	70	-	-	-
ABS, %	-	-	-	90	80	70
ZnO, %	10	20	30	10	20	30
Лиття під тиском						
ПТР, г/10 хв	5	4.7	4.4	14.5	11.8	9.2
Густина, г/см ³	1.9	2.02	2.16	1.76	1.94	2.14
Ударна в'язкість, кДж/м ²	2.2	1.8	1.4	7.5	6	4.5
Міцність при розриві, МПа	32.7	28.2	24.0	33.6	29.4	25.2
Видовження при розриві, %	6.5	5.7	4.3	7.8	6.4	4.2
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.61	1.45	1.28	1.18	1.05
	50°C	1.73	1.59	1.45	1.28	1.16
	75°C	1.86	1.72	1.59	1.39	1.28
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.90	1.08	1.26	0.90	1.08
	50°C	0.93	1.11	1.29	0.93	1.11
	75°C	0.95	1.14	1.32	0.95	1.14

Теплофізичні характеристики PLA-композицій демонструють виразну залежність від вмісту ZnO. Теплопровідність при 25 °С зростає з 0.9 до 1.26 Вт/м·К при підвищенні вмісту наповнювача до 30%, що є вищим або на рівні з композитами, наповненими діоксидом титану (П18 – 1.08 Вт/м·К при 50% TiO₂), алюмінієм (П14 – 0.88 Вт/м·К при 60%) або карбонільним залізом (П8 – 0.44 Вт/м·К при 70% Fe), що свідчить про ефективне формування теплопровідної мережі навіть при меншій масовій частці. Показники теплоємності демонструють закономірне зниження – з 1.61 до 1.28 Дж/г·К при 25 °С, що пояснюється заміщенням

високоенергетичної полімерної фази малотеплоємним неорганічним наповнювачем.

Композиції на основі ABS (A19–A21) демонструють дещо вищі механічні характеристики при аналогічному наповненні ZnO. Так, ударна в'язкість змінюється від 7.5 до 4.5 кДж/м², що на порядок вище, ніж у аналогічних PLA-композитах і значно перевищує композити на основі алюмінію (A14 – 10.5 кДж/м² при 60%) або графіту (A11 – 10.5 кДж/м² при 40% C-0). Міцність при розриві варіюється від 33 до 25 МПа, що порівнюється або перевищує показники титановмісних систем на основі ABS (A18 – 22 МПа) і свідчить про досить високу міжфазну сумісність оксиду цинку з матрицею ABS. Особливо важливо, що навіть при 30% наповнювача ABS-композити зберігають відносне видовження на рівні 4%, що не спостерігається, наприклад, у системах з міддю або залізом.

Теплопровідність ABS-композицій із ZnO виявилася ідентичною до PLA-систем і досягає 1.26–1.32 Вт/м·К при 30% наповнювача, що значно вище за значення, зафіксовані для композитів з карбонільним залізом (A8 – 0.49 Вт/м·К при 70%), графітом (A11 – 1.22 Вт/м·К при 40%) або алюмінієм (A14 – 1.38 Вт/м·К при 60%). Таким чином, ZnO має високий потенціал створення розгалуженої теплопровідної мережі без істотного погіршення механічних властивостей.

Композити на основі полілактиду (PLA) та акрилонітрилбутадієнстиролу (ABS), модифіковані сульфатом барію (BaSO₄), виявили себе як ефективні діелектричні теплопровідні матеріали з помірно високими механічними та теплофізичними характеристиками. Хоча вплив цього наповнювача не настільки радикальний, як у випадку з оксидом цинку або графітом, проте його ефективність в умовах підвищення щільності та теплопровідності за збереження базових характеристик матриці робить BaSO₄ важливим об'єктом дослідження (Табл. 3.11).

У композитах на основі PLA (зразки П22–П25) чітко простежується закономірне зростання густини із збільшенням концентрації сульфату барію: від 2.21 г/см³ при 20% BaSO₄ до 3.01 г/см³ при 50%. Схожий тренд фіксується для матеріалів на основі ABS (A22–A25), де густина збільшується від 1.84 до 2.56 г/см³. Важливо, що густина у ABS-системах із BaSO₄ нижча, ніж у PLA при однакових

концентраціях, що пов'язано з різницею в щільності вихідних полімерів (ABS є менш щільним за PLA).

Таблиця 3.11 – Властивості теплопровідних композитів на основі сульфату барію

Зразок		П22	П23	П24	П25	A22	A23	A24	A25
Склад композиту									
PLA, %		80	70	60	50	-	-	-	-
ABS, %		-	-	-	-	80	70	60	50
BaSO ₄ , %		20	30	40	50	20	30	40	50
Лиття під тиском									
ПТР, г/10 хв		4.5	4.1	3.7	3.3	14	11.2	8.7	6.3
Густина, г/см ³		2.21	2.48	2.74	3.01	1.84	2.07	2.31	2.56
Ударна в'язкість, кДж/м ²		1.6	1.3	1.1	0.9	6.5	5.1	3.8	2.7
Міцність при розриві, Мпа		28.5	24.3	20.6	17.6	29.8	26.5	22.7	19.4
Видовження при розриві, %		5.7	4.8	3.0	3.1	6.9	5.2	4.1	3.0
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.48	1.35	1.22	1.09	1.14	1.01	0.89	0.76
	50°C	1.62	1.5	1.38	1.26	1.24	1.12	1.01	0.9
	75°C	1.76	1.65	1.53	1.42	1.36	1.24	1.14	1.02
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.6	0.72	0.84	0.96	0.6	0.72	0.84	0.96
	50°C	0.62	0.75	0.87	0.99	0.62	0.75	0.87	0.99
	75°C	0.64	0.77	0.9	1.02	0.64	0.77	0.9	1.02

Механічні властивості ТПК з сульфатом барію демонструють поступове зниження міцності та ударної в'язкості зі зростанням вмісту наповнювача. Для PLA-композицій ударна в'язкість знижується з 1.6 до 0.9 кДж/м², що є характерним для жорстких крихких наповнювачів і пов'язано з обмеженням рухливості ланцюгів полімеру. Для ABS-композицій значення зменшуються з 6.5 до 2.7 кДж/м², проте залишаються у багато разів вищими, ніж у PLA-аналогів, що свідчить про краще збереження ударної в'язкості завдяки присутності семікристалічної фази в ABS. Для порівняння, у ТПК з графітом (A11) ударна в'язкість при 40% наповнювача складає 10.5 кДж/м², а у зразках із карбонільним залізом (A8) – лише 16.1 кДж/м², що вище, ніж у BaSO₄-композитах, проте з більш суттєвим падінням механічної міцності.

Міцність при розриві в PLA-системах із BaSO_4 знижується з 28 до 17 МПа, а в ABS-композиціях – з 29 до 19 МПа. При цьому слід зауважити, що композити на основі графіту (наприклад, A11) демонстрували міцність 24 МПа при 40% C-0, що є нижчим за BaSO_4 -системи. Це свідчить про дещо кращу міжфазну сумісність мінерального наповнювача із полімерною матрицею. Водночас, алюмінієві композиції (A14 – 26 МПа при 60% Al) мають вищу механічну стабільність, хоча при значно більшому об'ємі наповнювача.

Видовження при розриві залишається стабільним у діапазоні 3-6% у всіх композиціях, що вказує на збереження певної еластичності, особливо у системах на основі ABS, що є важливим для лиття під тиском функціональних виробів.

Теплофізичні характеристики композицій із сульфатом барію показують помірне зниження теплоємності та чітке зростання теплопровідності зі збільшенням наповнювача. Для PLA-композицій теплопровідність при 25 °C зростає з 0.6 до 0.96 Вт/м·K, що вище за композити з алюмінієм (0.88 Вт/м·K у П14 при 60% Al) та на рівні з титаном (1.08 Вт/м·K у П18 при 50% TiO_2). У ABS-системах рівень теплопровідності збігається з PLA, що свідчить про домінуючу роль BaSO_4 як наповнювача, незалежно від типу матриці. Варто також зазначити, що ZnO-композити при 30% наповнювача демонструють аналогічну теплопровідність (1.26 Вт/м·K), але при вищому погіршенні пластичності й міцності. Це дозволяє BaSO_4 -композиціям бути потенційно придатними до застосувань, де потрібне поєднання помірної теплопровідності, діелектричних властивостей і стабільних механічних характеристик.

У підсумку, сульфат барію демонструє помірний, проте стабільний ефект покращення теплопровідності ТПК при відносно невеликому погіршенні механічних параметрів. Порівняно з усіма іншими діелектричними наповнювачами, він займає проміжну позицію між високоактивними (як ZnO чи TiO_2) та інертними (як Al або графіт) системами, показуючи хорошу сумісність з обома типами матриць – PLA та ABS. Це дає змогу рекомендувати BaSO_4 як наповнювач для серійних адитивних матеріалів із діелектричним і теплостабілізуючим призначенням.

Для оцінки впливу наповнювача на властивості ТПК було проведено порівняльний аналіз усіх досліджених композитів. На Рис. 3.1 зображено порівняльний аналіз теплоємності композитів на основі PLA та ABS, модифікованих однаковою концентрацією різних наповнювачів – 40% мас. (за винятком оксиду цинку, для якого застосовано 30% через обмеження переробки). Теплоємність наведена для температури 25 °С.

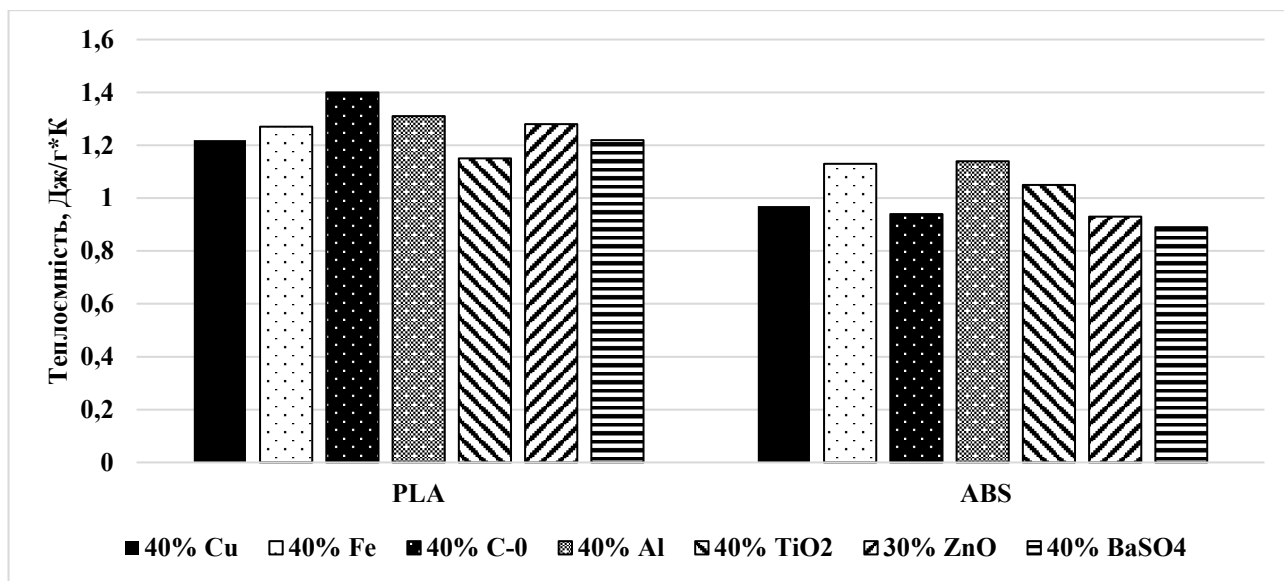


Рисунок 3.1 – Теплоємність полімерних композитів за 25°C.

Усі композити на основі PLA продемонстрували вищу теплоємність, ніж аналогічні композиції на основі ABS, незалежно від типу наповнювача. Це узгоджується з літературними даними щодо вищої теплоємності полілактиду як поліестеру порівняно з бутадієновими співполімерами.

Серед усіх наповнювачів, композити з карбонільним залізом (Fe) виявили найвищу теплоємність – 1.42 Дж/г·К (PLA) і 1.15 Дж/г·К (ABS). Це може бути пов'язано з високою дисперсністю частинок Fe, їх хорошою змочуваністю полімером та ймовірним збереженням теплових коливань у об'ємі дисперсної фази. На другому місці – графіт (C-0), що також характеризується високим значенням теплоємності – 1.39 Дж/г·К для PLA і 1.14 Дж/г·К для ABS, що відповідає його здатності до акумуляції тепла за рахунок розвиненої площі поверхні та шаруватої структури.

Титанові (TiO_2) і алюмінієві (Al) композити мали подібні значення теплоємності, що становили 1.35-1.38 Дж/г·К для PLA і 1.28-1.35 Дж/г·К для ABS. Важливо, що попри відмінності в теплопровідності цих наповнювачів, їх теплоємнісні характеристики залишаються близькими, що свідчить про переважно пасивну роль мінеральної фази в акумуляції тепла.

Оксид цинку (ZnO), попри дещо нижчу концентрацію (30%), забезпечив теплоємність на рівні 1.28 Дж/г·К (PLA) і 1.16 Дж/г·К (ABS), демонструючи хороший баланс між теплофізичними та механічними характеристиками. Його ефективність є співставною з титановмісними системами.

Композити з сульфатом барію (BaSO_4) мали найнижчі значення теплоємності серед досліджуваних зразків – 1.26 Дж/г·К для PLA і лише 1.02 Дж/г·К для ABS, що зумовлено щільною кристалічною решіткою наповнювача і його низькою питомою теплоємністю. Це вказує на переважно теплопровідну, а не теплоакumuлюючу роль цього мінералу.

Що стосується композицій з міддю (Cu), то їх значення теплоємності були одними з найнижчих – 1.2 Дж/г·К для PLA та 0.99 Дж/г·К для ABS, що очікувано для металевого наповнювача, який характеризується низькою питомою теплоємністю та високою теплопровідністю.

Таким чином, результати підтверджують, що тип наповнювача має суттєвий вплив на теплоємність ТПК. Найвищі значення фіксуються у композиціях з залізом і графітом, що потенційно дозволяє їм ефективно амортизувати теплові навантаження. Найменше накопичення тепла спостерігається у композиціях з міддю та сульфатом барію, які радше виступають теплопередавальними наповнювачами. Водночас, PLA-композиції у всіх випадках перевищували теплоємність ABS-аналогів, що є важливим при розгляді їх для застосування в умовах циклічного нагріву/охолодження.

Діаграма теплоємності при 75 °C демонструє узагальнені результати порівняння теплофізичних властивостей полімерних композитів на основі PLA та ABS, модифікованих різними діелектричними теплопровідними наповнювачами у концентрації 40% мас. (окрім ZnO – 30%). Ці дані доповнюють попередній аналіз

для 25 °С і дозволяють зробити важливі висновки про температурну стабільність теплоємності систем (Рис. 3.2).

У порівнянні з результатами при 25 °С, абсолютні значення теплоємності зросли у всіх випадках, що відповідає очікуваній поведінці термопластів при підвищенні температури, коли зростає об'ємна рухливість макромолекулярних ланцюгів. Водночас, співвідношення між наповнювачами та тенденції розподілу значень між PLA- та ABS-системами суттєво не змінилися – підтверджуючи стабільну природу впливу типу наповнювача на акумулювання теплової енергії.

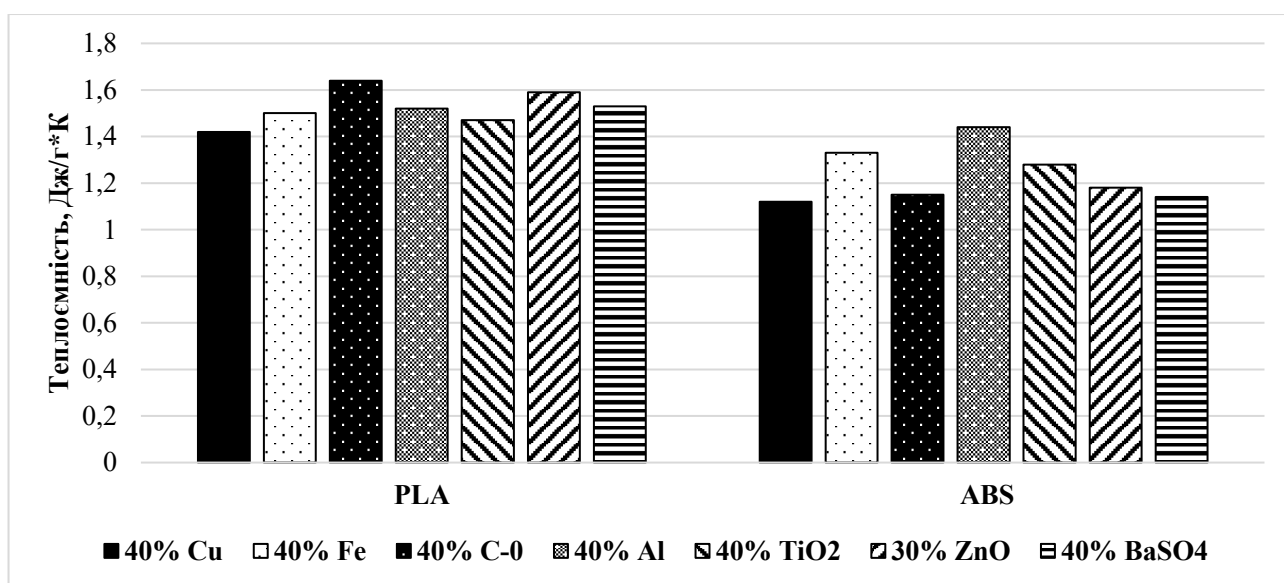


Рисунок 3.2 – Теплоємність полімерних композитів за 75°С

Найвищу теплоємність при 75 °С демонструє композиція на основі PLA з 40% карбонільного заліза – 1.65 Дж/г·К, що знову ж таки вказує на ефективну участь залізовмісної фази в теплоакумулюванні за рахунок її добре розвиненої поверхні та термічної інертності. Графітові композиції (C-0) і надалі утримують другу позицію серед PLA-композитів із значенням 1.6 Дж/г·К, завдяки шаруватій структурі графітових пластин.

Ці ж два типи наповнювачів показують найвищу теплоємність і в ABS-системах, однак на помітно нижчому рівні: карбонільне залізо – 1.42 Дж/г·К, графіт – 1.35 Дж/г·К. Таким чином, відрив між полімерними матрицями зберігається в

межах 15–20% на користь PLA, що свідчить про вищу внутрішню теплоємність та термічну інерційність поліестеру.

Унікальну особливість демонструють композити з оксидом цинку (ZnO): попри нижчу концентрацію наповнювача (30%), вони демонструють високу теплоємність – 1.59 Дж/г·К (PLA) та 1.32 Дж/г·К (ABS), фактично наближаючись до титановмісних систем. Це підтверджує ефективне включення ZnO у теплоємну сітку композиту, можливо завдяки хорошій дисперсності та поверхневій сумісності з обома полімерами.

Титанові, алюмінієві та мідні композити також демонструють стабільно високі значення: теплоємність для титану становить 1.64 Дж/г·К для PLA та 1.4 Дж/г·К для ABS, для алюмінію – 1.48 та 1.26 Дж/г·К відповідно, а для міді – 1.42 та 1.12 Дж/г·К. Усі вони залишаються в діапазоні 1.1–1.6 Дж/г·К, підтверджуючи релевантність підбору таких наповнювачів для потреб терморегуляції.

Найнижчі значення знову фіксуються у композиціях із сульфатом барію – 1.42 Дж/г·К (PLA) та лише 1.02 Дж/г·К (ABS). Це вказує на найнижчу здатність до теплоаккумуляції серед досліджених систем, що пов'язано з кристалічною структурою та високою теплопровідністю барієвого наповнювача.

Таким чином, можна зробити висновок, що зі зростанням температури порядок розташування теплоємності систем зберігається, а відмінності між PLA- та ABS-композитами залишаються систематичними. Композити на основі PLA мають на 15–20% вищу теплоємність, що робить їх перспективнішими для застосування у виробках, де важлива теплова інерційність і накопичення тепла. Серед наповнювачів, Fe, C-0, TiO₂ та ZnO забезпечують найкращий баланс між високою теплоємністю і термічною стабільністю.

Порівняння теплопровідності при 75 °C відображає ефективності різних наповнювачів (за концентрації 40%, а для ZnO – 30%) у матрицях з полілактиду (PLA) та сополімеру акрилонітрил-бутадієн-стиролу (ABS). Аналіз цих даних дозволяє дати вичерпну оцінку здатності кожного наповнювача формувати теплопровідну структуру в полімері, а також виявити вплив типу полімерної матриці на реалізацію цього потенціалу (Рис. 3.3).

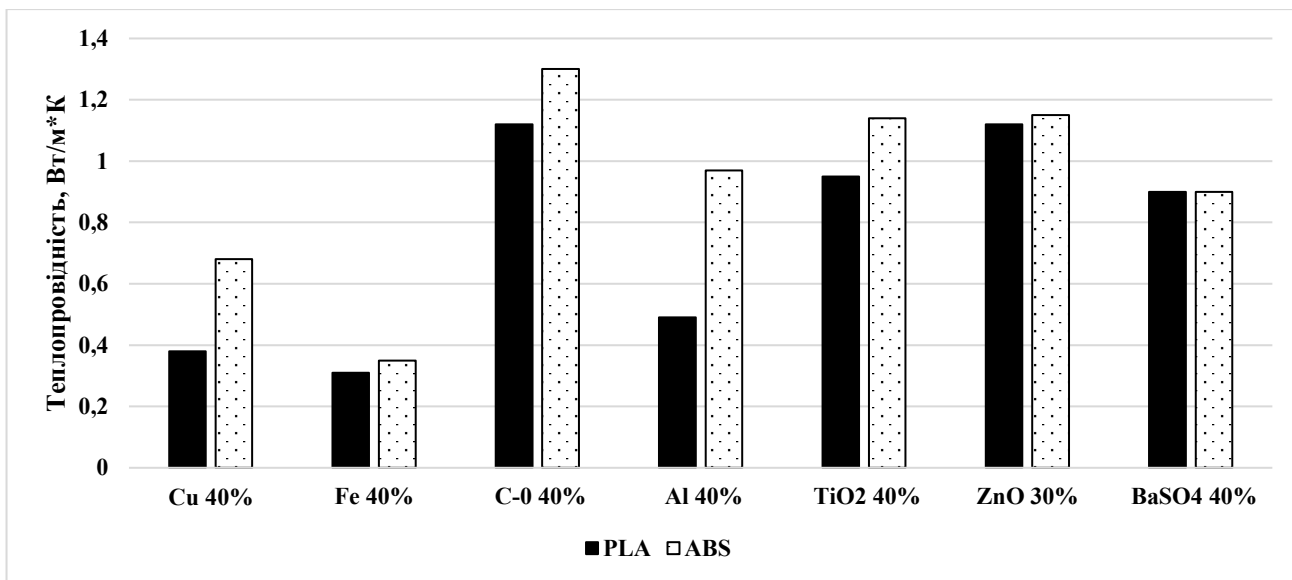


Рисунок 3.3 – Теплопровідність полімерних композитів за 75°C

Найвищу теплопровідність серед усіх досліджених композицій продемонстрували зразки, модифіковані графітом (C-0 40%) – 1.29 Вт/м·К для ABS та 1.13 Вт/м·К для PLA. Це підтверджує здатність графіту формувати анізотропні теплопровідні канали завдяки високій внутрішньосферній теплопровідності. Важливо, що різниця між ABS та PLA тут максимальна, що вказує на вплив структури матриці: аморфна ABS забезпечує кращу дисперсію і орієнтацію пластинчастих частинок графіту, ніж напівкристалічний PLA.

Друге місце займає оксид цинку (ZnO 30%), із теплопровідністю 1.13 Вт/м·К (PLA) і 1.13 Вт/м·К (ABS). Це унікальний результат, оскільки в обох матрицях значення майже ідентичні, попри різну структуру. Він свідчить про високу універсальність ZnO як теплопровідного наповнювача, ймовірно, через малу частку агломерації та хімічну інертність, що забезпечує добру міжфазну адгезію в обох системах. Також варто наголосити, що такий ефект досягнуто при найменшій масовій частці серед усіх наповнювачів (30%), що демонструє найвищу ефективність за питомим навантаженням.

Композити з діоксидом титану (TiO₂ 40%) також виявилися дуже ефективними – 0.95 Вт/м·К для PLA і 1.14 Вт/м·К для ABS. Це дещо нижче, ніж ZnO, але все ще

у високоефективному діапазоні. Стабільний приріст теплопровідності пояснюється наявністю силанової обробки частинок TiO_2 , що підвищує їхню сумісність із органічною фазою та знижує тепловий опір на межі фаз.

Сульфат барію (BaSO_4 40%) забезпечив помірну теплопровідність: 0.9 Вт/м·К для PLA і 0.9 Вт/м·К для ABS. Важливо, що обидві матриці показали майже однакові результати, як і у випадку ZnO . Проте загальна ефективність BaSO_4 значно нижча, що можна пояснити його високою густиною, сферичною формою частинок і відсутністю поверхневої модифікації, які не сприяють формуванню спрямованих теплопровідних шляхів.

Найнижчі значення характерні для заліза (Fe 40%) – 0.33 Вт/м·К для PLA і 0.36 Вт/м·К для ABS, а також міді (Cu 40%) – 0.38 Вт/м·К (PLA) та 0.69 Вт/м·К (ABS). Очікування високої теплопровідності від металевих наповнювачів не виправдалися через сильну агломерацію, мікропористість карбонільного заліза, а також високий тепловий опір на міжфазній межі «метал–полімер». У випадку міді певне зростання відбулося в матриці ABS, що узгоджується з кращою змочуваністю та дещо меншою полярністю цього полімеру.

Проте ситуація змінюється за порівняння не співставного вмісту наповнювача, а співставних механічних характеристик теплопровідних композитів, тобто коли аналіз ведеться не лише за масовою часткою наповнювача, а з урахуванням досягнутого рівня міцності та деформаційної здатності.

На Рис. 3.4 зображено теплопровідність при 75 °С для композицій з однаковими або близькими механічними властивостями, але з різною концентрацією наповнювачів. Це дозволяє об'єктивніше порівняти ефективність наповнювачів у реальних умовах експлуатації, де не лише теплопровідність, а й міцність мають критичне значення.

В цьому випадку алюміній при 60 % масової частки демонструє найвищу теплопровідність серед усіх наповнювачів: 1.31 Вт/м·К для ABS і 1.01 Вт/м·К для PLA. У цьому випадку механічні властивості залишаються достатніми для використання в конструкційних деталях – міцність при розриві складає понад 25 МПа. Це означає, що алюмінієвий наповнювач є оптимальним для задач, де

потрібно поєднання теплопроводу й механічної стабільності. Такий ефект можна пояснити доброю змочуваністю алюмінію полімером, що знижує тепловий контактний опір, а також можливістю частинок утворювати континуальні теплопровідні шляхи.

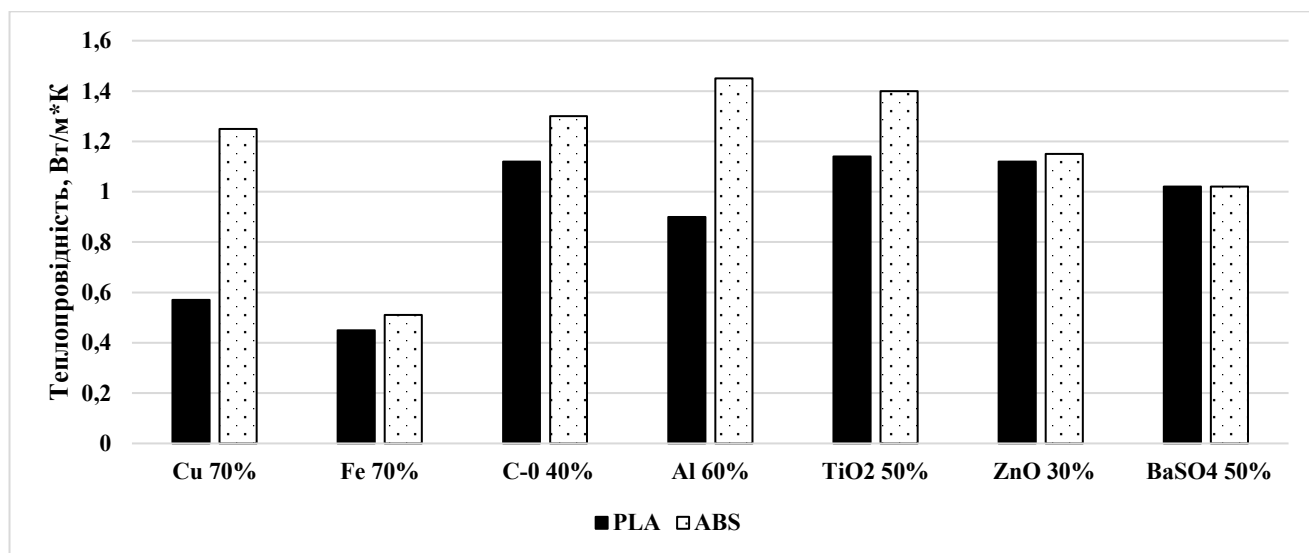


Рисунок 3.4 – Теплопровідність полімерних композитів з подібними механічними властивостями за 75°C

Показово, що навіть при меншій масовій частці (40 %) графіт (C-0) досягає майже однакової теплопроводності – 1.3 Вт/м·К для ABS і 1.12 Вт/м·К для PLA. Це свідчить про високу ефективність графіту за питомою масою, що є особливо цінним у застосуваннях, де маса компонентів обмежена. Варто зауважити, що саме при такому вмісті графіту композити зберігають достатню міцність і придатні для екструзії філаменту. Таким чином, графіт може розглядатися як еталон наповнювача для низькомасових систем з високими теплофізичними вимогами.

Діоксид титану при 50 % продовжує демонструвати високу ефективність, з теплопроводністю 1.4 Вт/м·К (ABS) та 1.12 Вт/м·К (PLA). Показник зростає порівняно з діаграмами на менших навантаженнях, що вказує на позитивний ефект перколяції – формування наскрізної мережі частинок, через яку відбувається ефективна теплопередача. Водночас механічні властивості залишаються

достатніми, що дозволяє говорити про високу прикладну доцільність цього наповнювача.

Оксид цинку (ZnO 30 %) також показує високі результати – 1.13 Вт/м·К для обох матриць. Важливо, що він досягає цього значення при найменшому вмісті серед представлених наповнювачів, що ще раз підкреслює високу ефективність за масою і добру сумісність із обома полімерними матрицями.

Цікавим є результат для міді при 70 %, яка забезпечує лише 0.37 Вт/м·К (PLA) і 1.26 Вт/м·К (ABS). Це величезна різниця свідчить про дуже сильний вплив міжфазної взаємодії: у напівкристалічному PLA, який має вищу полярність, мідь демонструє погану дисперсію і формується високий тепловий контактний опір. Натомість в аморфній ABS міжфазне зв'язування краще, що дозволяє реалізувати потенціал металу. Проте для досягнення такої провідності потрібно втричі більше міді, ніж, наприклад, графіту або TiO_2 , що обмежує його практичне застосування через вартість і вагу.

Карбонільне залізо при 70 % дає найнижчі результати: 0.46 Вт/м·К (PLA) і 0.51 Вт/м·К (ABS). Це обумовлено низькою теплопровідністю частинок через мікропористість, оксидну оболонку, агрегацію та поверхневі дефекти, а також поганим контактом з матрицею. Таким чином, навіть при високому навантаженні цей наповнювач залишається найменш ефективним.

Нарешті, сульфат барію при 50 % демонструє 0.91 Вт/м·К (PLA) і 0.91 Вт/м·К (ABS). Це досить помірний рівень, проте відзначається повна ідентичність результатів, що свідчить про незалежність від типу полімерної матриці – властивість, притаманна інертним, важким наповнювачам з низькою дисперсією. Він може розглядатися як базовий наповнювач для пасивного контролю теплопровідності в недорогих рецептурах.

Загалом, при зіставленні теплопровідності на рівні співставної міцності спостерігається переміщення високої теплопровідності у бік графіту, TiO_2 та Al, тоді як погано дисперговані наповнювачі (Cu, Fe) втрачають ефективність. Це підкреслює необхідність оцінки не лише за масовою часткою наповнювача, а й з урахуванням експлуатаційних характеристик композиту в цілому.

3.1.4. Оцінка придатності композицій до екструзії філаменту для адитивного виробництва

Незважаючи на наявність високих показників теплопровідності та задовільних механічних характеристик у значної частини композицій, лише обмежена кількість із них відповідала критеріям екструзійної стабільності. З огляду на особливості процесу FFF-друку, ключовими параметрами є сталість діаметра філаменту, відсутність крихкості під час намотування на котушку та забезпечення безперервного плавного подавання нитки через екструзійне сопло. Таким чином, доцільність подальшого застосування композиції в адитивному виробництві визначається не лише її фізико-механічними або теплофізичними характеристиками, а й її технологічною придатністю до формування стабільної нитки при заданих умовах екструзії.

Отримати філамент з композицій на основі PLA та ABS із додаванням порошкової міді у цьому дослідженні виявилось неможливим унаслідок поєднання реологічних, механічних і геометричних чинників, що унеможлиблюють стабільне формування стренги на виході з екструдера.

Насамперед, до основних проблем слід віднести надмірно високу густину міді (8.96 г/см^3), що в поєднанні з її високою концентрацією (від 40 до 70 мас.%) призводить до значного збільшення загальної густини композицій. Така висока маса розплаву унеможлиблює його стабільне витягування під власною вагою.

Крім того, механічні властивості ТПК із вмістом 60–70% міді демонструють катастрофічне зниження еластичності. Зокрема, видовження при розриві для PLA-композицій П4 (70% Cu) становить лише 4%, а для ABS-композиції А4 (70% Cu) – 5%, що недостатньо для будь-якого згинання або обертання нитки навколо котушки без руйнування матеріалу. Водночас ударна в'язкість також знижується до 1.6 кДж/м^2 (П4) та 15.3 кДж/м^2 (А4), що робить філамент надто ламким при механічному навантаженні.

Ще однією критичною проблемою є неоднорідність розплаву, спричинена низькою диспергованістю мідного порошку в полімерній матриці. Через велику

щільність мідні частинки мають тенденцію до накопичення в зоні фільтрації розплаву екструдера, що призводить до коливань у товщині стренги, появи локальних потовщень, розшарування або закупорки сопла. Зокрема, спостерігалось періодичне наростання тиску на фільтрі розплаву до 150 бар (A4), що є граничним для лабораторного екструдера, та свідчить про формування агломератів у потоці розплаву.

Отримання філаменту з композицій на основі PLA та ABS, модифікованих карбонільним залізом у концентрації 40-70 мас.%, також виявилось неможливим з огляду на поєднання реологічних, структурно-механічних та технологічних обмежень, подібних до тих, що були зафіксовані для композицій з міддю, але з низкою характерних відмінностей, обумовлених специфікою самого наповнювача.

Насамперед, карбонільне залізо характеризується високою питомою густиною та дрібнодисперсною сферичною формою частинок із тенденцією до агрегації. Це призводить до істотного зростання густини ТПК при збереженні високого об'єму твердої фази. Зафіксовано нестабільність товщини стренги, її відриви від сопла та неможливість стабільної намотки на катушку.

Крім того, підвищене наповнення залізом суттєво знижує еластичність розплаву, що критично важливо для формування філаменту з діаметра 3.5 мм (діаметр сопла) до діаметра 1.75 мм. Окремо варто відзначити, що карбонільне залізо чинить значний вплив на реологію розплаву, збільшуючи його в'язкість і гідравлічний опір у каналах головки екструдера. Це підтверджується поступовим зростанням тиску на фільтрі розплаву від 76 бар (A5) до 140 бар (A8), що супроводжувалось періодичними пульсаціями та коливаннями товщини нитки. У зразках із вмістом Fe понад 60% спостерігались нерівномірності у подачі матеріалу, а також часткове закупорення сопла – результат агрегації наповнювача у межах зони екструзії.

На відміну від композицій з міддю, залізонаповнені композити характеризуються дещо вищою теплоємністю та меншим падінням механічної міцності, що вказує на потенційно ширше вікно технологічного застосування.

Однак саме у процесі виготовлення філаменту надлишкова густина, ламкість і нерівномірність потоку залишаються ключовими обмеженнями.

Таким чином, попри меншу густину порівняно з міддю, карбонільне залізо внаслідок свого структурного впливу на в'язкість, крихкість і процес стабілізації розплаву виявляється непридатним для формування філаменту без подальшої модифікації композицій. Це підтверджує необхідність пошуку альтернативних підходів – зниження вмісту заліза, додавання пластифікаторів або зміни геометрії частинок – з метою забезпечення реологічної стабільності та гнучкості отриманого матеріалу.

Спроби формування філаменту з композицій на основі PLA та ABS, модифікованих порошковим алюмінієм у концентрації 40-60 мас.%, виявились безуспішними з низки як технологічних, так і термодинамічних причин, серед яких особливо критичними були термічна деградація PLA, надмірна в'язкість розплаву та енергетичне перевантаження екструдера при зниженні температур екструзії.

Основною особливістю алюмінію як наповнювача є його висока теплопровідність (до 237 Вт/м·К), що у композиті призводить до різкого вирівнювання температурного профілю в зоні екструзії та активного відведення тепла від полімерної матриці. У випадку з PLA, така поведінка спричинила локальне перегрівання в зоні шнекового зсуву та термічну деградацію матриці, що проявлялась у вигляді появи жовтуватого відтінку, спінення розплаву, виділення летких продуктів розпаду та зниження в'язкості на виході. Екструзія при звичних температурних режимах (190-200 °C) виявилась непридатною, оскільки PLA починав розкладатися вже у зоні зворотного тиску.

Намагаючись уникнути деградації, було здійснено спроби зниження температури екструзії до 170-180 °C, однак це спричинило іншу проблему – різке зростання в'язкості розплаву, зумовлене високим вмістом твердого наповнювача та його ефективним охолоджувальним впливом. В результаті навантаження на головний двигун екструдера перевищувало допустимі значення (понад 85% номіналу), спостерігались зниження швидкості обертання шнеків, вібрації та

автоматичне відключення приводу. Це унеможливлювало стабільну роботу екструзійного процесу та формування стренги.

Ситуація в композиціях на основі ABS виявилась дещо кращою з точки зору термостійкості матриці, однак проблеми з високою в'язкістю і нестабільністю потоку залишались критичними. Незважаючи на відсутність термічного розкладу, розплав ABS з 60% алюмінію (A14) мав недостатню текучість, що призводило до пульсаційного витікання, нерівномірного діаметра нитки, локальних розривів при охолодженні, а також неможливості намотування філаменту на котушку без утворення мікротріщин.

Формування філаменту з композицій на основі PLA та ABS, модифікованих оксидом цинку (ZnO) у концентрації 10-30 мас.%, також виявилось неможливим через надмірно високу теплопровідність самого наповнювача, яка, на відміну від більшості інших систем, негативно впливає не на екструзію, а на фазу охолодження стренги.

Оксид цинку характеризується високим значенням теплопровідності (понад 30 Вт/м·К у щільній фазі) та мікронною сферичною морфологією, що забезпечує формування неперервних теплопровідних шляхів навіть при помірній концентрації. Як наслідок, сформований розплав на виході з головки екструдера дуже швидко і нерівномірно охолоджується, що призводить до аномальної усадки матеріалу. У перерізі філаменту фіксувалась висока овальність (еліпсоїдність), що в деяких зразках (зокрема P21 і A21) перевищувала 0.25 мм при середньому діаметрі 1.75 мм – неприпустимо для FFF-друку.

Ця овальність була зумовлена асиметричним теплообміном між філаментом і водяною ванною: через високу теплопровідність ZnO периферія нитки остигала миттєво, в той час як її серцевина залишалася в'язкопластичною. Це зумовлювало негомогенну усадку та механічну деформацію вже у фазі витягування.

Було здійснено спробу вирівняти поле температури усадки шляхом підвищення температури охолоджувальної ванни. Температура була поступово піднята до 91 °C – максимального значення, дозволеного умовами технологічного устаткування. Проте цього виявилось недостатньо для усунення деформацій:

градієнт температури між серцевиною та поверхнею філаменту залишався надто різким, що фіксувалося як зовнішньою овальністю, так і появою місцевих хвиль та вм'ятин на поверхні нитки.

Таким чином, у композиціях з оксидом цинку ключовим бар'єром для успішного формування філаменту є висока теплопровідність наповнювача, що, на відміну від традиційних уявлень про її користь, порушує стабільність охолодження та геометрію нитки. Застосування ZnO у таких концентраціях потребує або іншої організації зони охолодження (наприклад, керованої повітряної), або модифікації рецептури матриці за рахунок пластифікації з метою зниження жорсткості та підвищення деформаційної стабільності у в'язкопружному стані. У межах стандартного лабораторного обладнання, без значної модифікації охолоджувальної системи, отримати стабільний філамент із цих композицій не вдалось.

Натомість єдиними композиціями, з яких вдалося сформувати філамент із задовільними геометричними параметрами та стабільністю екструзії, були композиції П9, П10, П15 та П16 (на основі PLA з 20-30% графіту та 20-30% TiO₂ відповідно) і А9, А10, А15, А16 (на основі ABS із тими самими наповнювачами).

Параметри екструзії філаменту для зазначених чотирьох пар композицій були адаптовані до реологічних особливостей матеріалів (Табл. 3.12). У зразках на основі PLA температура в зоні розплавлення коливалась у межах 215-220 °С, а температура гарячої водяної ванни підтримувалась у діапазоні 79-82 °С. Порівняно з чистим PLA, параметри частоти обертання шнека (1.7-1.75 Гц) та швидкості витяжки (1.4-1.5 м/с) демонстрували лише незначне зниження, незважаючи на збільшення тиску на фільтрі розплаву до 125-134 бар. Це свідчить про відносно помірне зростання в'язкості, що не перешкоджало стабільній подачі матеріалу в екструдер.

Щодо композицій на основі ABS, варто відзначити необхідність зниження температур екструзії (190–195 °С) порівняно з PLA-композиціями. Це зумовлено нижчою температурою розм'якшення ABS і більшою чутливістю до термоокиснювальної деградації. Частота обертання шнека для ABS-композицій була дещо нижчою (1.45-1.5 Гц), що узгоджується з підвищеним опором розплаву в

екструзії. Швидкість витяжки знаходилась на рівні 1.1-1.2 м/с, а тиск на фільтрі розплаву становив 124-135 бар, що трохи вище, ніж у композицій на основі PLA. Це вказує на більш виражене зростання в'язкості при наповненні ABS графітом або діоксидом титану.

Таблиця 3.12 – Параметри екструзії філаменту з ТПК на основі графіту та двоокису титану

Зразок	П0	A0	П9	П10	П15	П16	A9	A10	A15	A16
Склад композиту										
PLA, %	100	-	80	70	80	70	-	-	-	-
ABS, %	-	100	-	-	-	-	80	70	80	70
C-0, %	-	-	20	30	-	-	20	30	-	-
TiO ₂ , %	-	-	-	-	20	30	-	-	20	30
Параметри екструзії філаменту										
Т 1-ї зони, °С	205	180	200	198	201	200	175	172	178	175
Т 2-ї зони, °С	225	204	218	216	218	217	195	192	198	196
Т 3-ї зони, °С	220	214	216	214	215	214	192	190	194	192
Т 4-ї зони, °С	215	221	215	214	215	215	190	188	192	190
Т гарячої ванни, °С	82	90	80	79	81	80	88	86	90	88
Т ванни охолодження, °С	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Частота обертання шнека, Гц	1.8	1.6	1.7	1.6	1.75	1.7	1.5	1.45	1.55	1.5
Швидкість витяжки, м/с	1.5	1.3	1.4	1.3	1.5	1.4	1.2	1.1	1.3	1.2
Тиск на фільтрі розплаву, бар	113	126	125	134	118	123	128	135	124	128
Продуктивність, кг/год	12.4	11.6	11.7	11.3	12.0	11.8	11.0	10.6	11.6	11.4

Загалом, графіт і діоксид титану продемонстрували найкращий баланс між покращенням теплопровідності й збереженням технологічної придатності матеріалів до екструзії філаменту. Усі чотири зразки (П9, П10, П15, П16) на основі PLA, а також A9, A10, A15, A16 на основі ABS показали можливість стабільного формування філаменту на лабораторному устаткуванні без необхідності радикальних змін у зоні охолодження або додаткової пластифікації.

Процес виготовлення друкованих зразків із композицій, з яких вдалося стабільно отримати філамент, охоплював кілька етапів, серед яких – підготовка філаменту, налаштування режимів FFF-друку, екструзія матеріалу через сопло та охолодження виробу до формування стабільної геометрії. Для друку використовувався класичний FFF-принтер з технологією FFF, обладнаний соплом діаметром 0.4 мм, нагріваним столом та можливістю точної регуляції температурного профілю.

Перед початком друку філамент висушували у вакуумній сушарці за температури 60 °C упродовж 6 годин для PLA-композицій і 75 °C упродовж 6 годин для ABS-композицій. Ця операція була необхідною з огляду на гігроскопічність полімерної матриці та наявність поверхнево-активних груп у складі функціональних наповнювачів. Надмірна волога в розплаві могла призводити до спінювання, мікродефектів і порушення адгезії між шарами під час друку.

Після завантаження філаменту в екструдер здійснювалось калібрування сопла та платформи для забезпечення однакової товщини першого шару. Параметри друку встановлювались індивідуально для PLA- та ABS-матриць із урахуванням теплопровідності композиції, але базувались на оптимальних стандартних режимах (Табл. 3.13).

Таблиця 3.13 – Стандартні умови адитивного виробництва PLA та ABS

Параметр	PLA-композиції	ABS-композиції
Температура сопла, °C	205–215	235–250
Температура платформи, °C	55–65	90–110
Швидкість друку, мм/с	30–45	20–40
Висота шару, мм	0.2	0.2
Діаметр сопла, мм	0.4	0.4
Коефіцієнт охолодження	80–100 %	0–30 %
Температура середовища, °C	22–25	35–50 (закрита камера)
Попереднє сушіння, °C/год	60 / 6	75 / 6

Слід підкреслити, що при друку з ABS-композицій знижений рівень охолодження був критичним для уникнення міжшарової деламінації, тоді як для PLA-композицій активне охолодження дозволяло швидше стабілізувати геометрію

шару та покращити вертикальну точність. У випадку підвищеної теплопровідності (зокрема у композиціях із графітом та TiO_2), було рекомендовано застосовувати нижчу швидкість друку (ближче до 30 мм/с), щоб уникнути накопичення напружень у шарі та зменшити ризик викривлення.

Отримані зразки використовувались для подальшого дослідження геометричних відхилень, механічної цілісності, міжшарової адгезії, а також для експериментального визначення теплопровідності у друкованих виробках.

Порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей зразків, отриманих методами лиття під тиском та адитивного виробництва, виявляє низку системних змін, зумовлених особливостями процесів формування. Попри подібний хімічний склад, морфологія структури та кінетика охолодження в кожному з випадків значною мірою впливають на кінцеві властивості композитів. З огляду на це, розглянемо ключові тренди для показників ПТР, густини та основних механічних характеристик (Табл. 3.14).

Показник текучості розплаву (ПТР) після проходження фази друку у більшості композицій дещо зменшується або залишається стабільним. Для зразків на основі PLA значення ПТР змінюється з 8.0 до 7.9 г/10 хв у випадку П0, що є в межах стандартної варіації і свідчить про відсутність суттєвої деструкції або кристалізаційних зсувів. У більш наповнених композиціях (наприклад, П15, TiO_2 20%) ПТР зріс із 4.7 до 4.8 г/10 хв, а в П16 (TiO_2 30%) залишився незмінним – 4.4 г/10 хв, що демонструє стабільність реологічних характеристик при правильному виборі температурного профілю. У системах на основі ABS зміни ПТР також мінімальні: для А15 (TiO_2 20%) значення залишилось на рівні 14.4 г/10 хв, а для А16 (TiO_2 30%) спостерігається незначне зменшення – з 12.2 до 12.1 г/10 хв. Таким чином, жодна з рецептур не виявила критичного падіння текучості, що могло б свідчити про термоокиснювальну деградацію.

Густина зразків, виготовлених методом FFF-друку, зазвичай виявляється на 0.01-0.02 г/см³ нижчою, ніж у зразків, отриманих литтям під тиском, або залишається незмінною. Така поведінка підтверджує високу якість екструзії філаменту та відсутність макропористості чи термічних дефектів у шаровій

структурі [257, 258]. Наприклад, у П15 щільність становить 1.95 г/см³ (лиття) проти 1.93 г/см³ (друк), в А10 – 1.49 г/см³ проти 1.49 г/см³, без змін. Це дає підстави вважати, що температурний контроль та узгодження швидкості витягування і потоку забезпечили рівномірне ущільнення і геометричну сталість зразків.

Таблиця 3.14 – Порівняння властивостей зразків ТПК, отриманих методами лиття під тиском та адитивного виробництва

Зразок		П9	П10	П15	П16	А9	А10	А15	А16
Склад композиту									
PLA, %		80	70	80	70	-	-	-	-
ABS, %		-	-	-	-	80	70	80	70
C-0, %		20	30	-	-	20	30	-	-
TiO ₂ , %		-	-	20	30	-	-	20	30
Лиття під тиском									
ПТР, г/10 хв		3.5	3.3	4.7	4.4	13.1	9.4	14.4	12.2
Густина, г/см ³		1.50	1.65	1.95	2.10	1.34	1.49	1.92	2.12
Ударна в'язкість, кДж/м ²		1.4	1.1	2.4	2.2	16.8	13.5	82	6.4
Міцність при розриві, МПа		26.2	22.2	34.0	31.4	32.6	28.7	30.6	28.9
Видовження при розриві, %		5.5	4.7	5.5	5.4	9.7	7.2	7.6	6.4
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.57	1.48	1.41	1.28	1.22	1.08	1.3	1.18
	50°C	1.68	1.6	1.53	1.42	1.32	1.18	1.4	1.28
	75°C	1.8	1.72	1.64	1.55	1.42	1.28	1.52	1.39
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.6	0.82	0.55	0.72	0.72	0.95	0.65	0.85
	50°C	0.62	0.85	0.57	0.75	0.74	0.98	0.67	0.87
	75°C	0.63	0.88	0.58	0.77	0.76	1	0.69	0.89
Адитивне виробництво									
ПТР, г/10 хв		3.5	3.3	4.8	4.4	12.9	9.5	14.4	12.1
Густина, г/см ³		1.49	1.64	1.93	2.10	1.34	1.49	1.91	2.11
Ударна в'язкість, кДж/м ²		1.4	1.1	2.3	2.1	16.3	13.2	80.7	6.3
Міцність при розриві, Мпа		26	22	33	30	31	28	29	27
Видовження при розриві, %		5	4	5	5	9	7	7	6
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.60	1.52	1.44	1.31	1.25	1.10	1.33	1.21
	50°C	1.72	1.64	1.56	1.46	1.35	1.20	1.43	1.31
	75°C	1.84	1.76	1.68	1.59	1.45	1.31	1.55	1.42
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.58	0.80	0.54	0.70	0.70	0.92	0.64	0.83
	50°C	0.60	0.82	0.55	0.73	0.72	0.95	0.64	0.84
	75°C	0.61	0.86	0.56	0.74	0.73	0.97	0.67	0.86

Ударна в'язкість після адитивного формування практично не змінюється у композитах з відносно крихкою матрицею, зокрема на основі PLA. Наприклад, у П10 (30% графіту) значення ударної в'язкості залишилось незмінним – 1.1 кДж/м². У композиціях з більш в'язкою матрицею (ABS), зниження склало лише 0.3–0.5 кДж/м²: для А10 – з 13.5 до 13.2 кДж/м², для А16 – з 6.4 до 6.3 кДж/м². Найбільші зміни спостерігались у високов'язких композиціях, таких як А15, де ударна в'язкість після друку знизилась із 82 до 80.7 кДж/м². Така невелика втрата поглинальної здатності пов'язана з орієнтацією шарів та потенційними дефектами меж між ними, що є типовим для FFF-технологій. Водночас сам рівень в'язкості залишається високим, що свідчить про добру міжшарову адгезію.

Міцність при розриві залишається стабільною в усіх композиціях. У більшості випадків зміни не перевищують 1 МПа, що демонструє відмінну стабільність структурної інтеграції. Наприклад, у П15 значення змінюється з 34 до 33 МПа, у А15 – з 30 до 29 МПа, а в А10 міцність не змінюється зовсім – 28 МПа. Такий результат свідчить про добре оптимізовану температуру сопла, правильне поєднання товщини шару, швидкості подачі та температури платформи, що забезпечує міцне зварювання між шарами та мінімізує рівень анізотропії.

Видовження при розриві – один із найбільш чутливих показників до порушень міжшарової інтеграції. У наших дослідженнях воно практично не змінилось. У П0 видовження становить 8.6% (лиття) та 8.0% (друк), у П15 – стабільно 5%. Для А15 і А16 значення залишились на рівні 7% і 6% відповідно. Ці результати вказують на належне розплавлення попередніх шарів і відсутність пустот у місцях зварювання, які могли б бути джерелом концентрації напружень при деформації.

Загалом, результати експериментального аналізу доводять, що запропоновані рецептури теплопровідних композитів можуть ефективно перероблятися не лише традиційними методами, а й адитивними технологіями. Збереження або незначне відхилення ключових фізико-механічних властивостей після FFF-друку підтверджує функціональну сумісність композитів з FFF-процесом. Подальше вдосконалення міжшарової адгезії (наприклад, шляхом модифікації філаменту або

оптимізації друкарських параметрів) дозволить досягти ще вищої відповідності властивостей виробів, отриманих цими двома різними методами.

Порівняльний аналіз теплоємності та теплопровідності композицій, виготовлених методом лиття під тиском та адитивного виробництва, свідчить про наявність систематичних відмінностей, обумовлених різною морфологією матеріалу, ступенем кристалічності, ступенем орієнтації фаз та інтенсивністю охолодження в процесі формування виробів.

Насамперед слід зазначити, що в усіх композиціях як на основі PLA, так і на основі ABS, теплоємність після адитивного виробництва дещо зростає. Наприклад, для зразка П0 (чистий PLA) значення теплоємності при 25 °C підвищується з 1.75 до 1.79 Дж/г·К, а при 75 °C – з 2.01 до 2.05 Дж/г·К. Аналогічне підвищення спостерігається в П15 (PLA + TiO₂ 20%), де при 25 °C значення збільшується з 1.41 до 1.44 Дж/г·К, при 75 °C – з 1.64 до 1.68 Дж/г·К. На основі ABS аналогічна тенденція фіксується в усіх композиціях – зростання становить близько 0.03-0.05 Дж/г·К при кожній температурі.

Це явище пояснюється формуванням менш щільної, більш аморфної та розгалуженої структури внаслідок пошарового нанесення розплаву під час 3D-друку. В умовах лиття під тиском матеріал зазнає швидкого охолодження під тиском у пресформі, що сприяє ущільненню ланцюгів і кращому контакту фаз. У процесі друку охолодження є повільнішим, відбувається без значного зовнішнього тиску, що знижує ступінь упаковки полімерних ланцюгів та сприяє формуванню надмолекулярної структури з більшою здатністю до поглинання тепла.

Щодо теплопровідності, то у всіх композиціях спостерігається незначне зменшення цього параметра після FFF-друку. Для чистого PLA (П0) теплопровідність при 75 °C знижується з 0.20 до 0.19 Вт/м·К, а для П15 – з 0.58 до 0.56 Вт/м·К. Аналогічно, для композиції А10 (ABS + 30% графіту) теплопровідність зменшується з 1.00 до 0.97 Вт/м·К. Хоча різниця у числовому значенні невелика (близько 0.02–0.03 Вт/м·К), вона фіксується стабільно в усіх рецептурах.

Ці зміни можна пов'язати зі змінами в міжфазних контактах між матрицею і наповнювачем, які виникають під час адитивного формування. У процесі друку наповнювачі частково переорієнтовуються в напрямку екструзії та можуть утворювати мікроущільнення або, навпаки, мікропорожнини на межах зшарування. Відсутність тиску та швидке охолодження кожного шару створюють умови для формування менш зв'язної теплопровідної сітки – зокрема це помітно в композитах із дисперсними наповнювачами типу TiO_2 або графіту. Таким чином, ефективне передавання тепла через зону зварювання шарів у виробках FFF-друку виявляється дещо обмеженим.

Зіставлення змін теплоємності та теплопровідності дозволяє зробити важливий висновок щодо енергетичної поведінки композитів: після адитивного виробництва вони демонструють дещо більшу здатність до акумуляції тепла при зниженій швидкості теплопереносу. Такий ефект може мати важливе значення для застосувань, пов'язаних з тепловим екрануванням, ізоляцією або створенням матеріалів з керованою температурною інерцією.

Отже, композиційні матеріали, виготовлені методом FFF-друку, не тільки зберігають ключові фізико-механічні властивості, але й виявляють характерні зміни у термофізичних параметрах, що потребує врахування при моделюванні їх реального функціонування. У межах поточної роботи отримані результати підтверджують придатність досліджених композитів до використання в умовах циклічних теплових навантажень або змінних температурних полів, особливо для конструкцій, де важливо забезпечити термостабільність без перегріву.

3.2. Модифікація теплопровідних полімерних композитів з метою покращення технологічних властивостей

У процесі розроблення теплопровідних полімерних композитів, які можуть бути використані в технологіях адитивного виробництва, особливо важливого значення набуває не лише забезпечення цільових функціональних властивостей матеріалу (теплопровідність, механічна міцність, термостійкість), але й забезпечення його технологічної придатності до екструзії та формування філаменту

стабільної геометрії. Під час попередніх етапів дослідження було встановлено, що більшість композицій, навіть попри високі експлуатаційні характеристики, мають обмежену здатність до перероблення методом екструзії філаменту, що суттєво обмежує їхнє практичне застосування в FFF-друку.

Для розширення застосовності теплопровідних композитів у сфері FFF-друку необхідно здійснити цілеспрямовану модифікацію полімерної матриці. Вона має бути спрямована на підвищення еластичності та стабільності структури розплаву без істотного погіршення теплопровідності й міцності. Найбільш доцільними у цьому аспекті є шляхи структурного пластифікування біорозкладаного PLA, а також еластоформування ABS за рахунок введення блокспівполімерів або інженерних модифікаторів. Такий підхід дозволяє зберегти бажані теплофізичні властивості композитів, водночас адаптуючи їх до вимог адитивного формування.

Таким чином, необхідність модифікації композиційних систем обумовлена не лише науковим інтересом до зміни властивостей, але й прямою інженерною задачею – забезпеченням їх реальної технологічної реалізації в умовах сучасного цифрового виробництва.

3.2.1. Модифікація композицій на основі полілактиду за допомогою полікапролактону

Полілактид є одним із найбільш широко досліджуваних і комерційно доступних біорозкладних полімерів, який активно використовується у виробництві екологічно безпечних композиційних матеріалів. Однак, попри низку позитивних характеристик, таких як висока жорсткість, прозорість і біосумісність, PLA має істотні обмеження, пов'язані з його крихкістю, низькою ударною в'язкістю, відносно високою температурою обробки та обмеженою гнучкістю. Ці недоліки суттєво ускладнюють застосування PLA у сферах, де матеріал піддається динамічним або ударним навантаженням, а також обмежують його технологічну ефективність у процесах формування, таких як екструзія філаменту, лиття під тиском або FFF-друк.

Одним із найефективніших підходів до подолання цих технологічних і експлуатаційних обмежень є введення до складу PLA гнучких поліестерів з низькою температурою плавлення, зокрема – полікапролактону (PCL). Цей полімер, що також є біорозкладним, має високу еластичність, низьку температуру плавлення (60–65 °C), високу здатність до кристалізації й добру сумісність з PLA. Згідно з літературними джерелами, компатибілізація PLA з PCL дозволяє значно підвищити ударну в'язкість композицій, знизити температуру плавлення і в'язкість розплаву, тим самим розширюючи температурне вікно переробки та покращуючи формоутворення при низьких тисках.

Окрім того, полікапролактон виконує роль внутрішнього пластифікатора, який сприяє підвищенню відносного подовження при розриві, що є критично важливим для забезпечення експлуатаційної надійності виробів з тонких волокон, мембран або філаментів. Його низька теплопровідність також дозволяє прогнозувати позитивний вплив на термоізоляційні характеристики композитів, що особливо важливо у фільтраційних або пакувальних застосуваннях.

Таким чином, дослідження впливу введення 10 мас.% полікапролактону до складу полілактидних композицій з наповнювачами (TiO₂, Al, C-0) має не лише наукову, а й прикладну значущість, оскільки дозволяє сформувати основи для створення нових екологічних матеріалів із покращеними технологічними та механічними властивостями, придатних для адитивного виробництва, термоформування та інженерного лиття.

Процес компаундування полілактиду (PLA) з полікапролактоном (PCL) є критичним етапом формування композиційних систем із покращеною деформаційною та технологічною здатністю. Основна мета введення 10 мас.% полікапролактону полягає в модифікації рідкофазної реології PLA, зменшенні температури плавлення композиції та підвищенні ударної в'язкості при збереженні або покращенні технологічної придатності для наступних етапів переробки – екструзії філаменту та FFF -друку.

На основі експериментальних даних для зразків П26–П28 було встановлено, що оптимальні параметри температурного профілю по зонах циліндра для

змішування PLA і PCL у співвідношенні 5:1 з функціональними наповнювачами становлять 150-190 °С, при температурі розплаву 190 °С та охолодженні водою температурою 20 °С (Табл. 3.15). Таке зниження температур у порівнянні з немодифікованими PLA-композиціями (наприклад, П10–П16, де $T_6 = 215$ °С) стало можливим завдяки меншій температурі плавлення PCL (~60 °С) і його високій здатності до змочування поверхні частинок наповнювачів, зокрема TiO_2 та С-0. Це забезпечує зменшення в'язкості розплаву, що підтверджується зниженим тиском на фільтрі: від 72 бар (П27) до 67 бар (П26).

Таблиця 3.15 – Параметри компаундування композицій на основі PLA з PCL

Зразок	П26	П27	П28
Склад композиту			
PLA, %	50	30	40
PCL, %	10	10	10
С-0, %	40	-	-
Al, %	-	60	-
TiO_2 , %	-	-	50
Параметри компаундування			
Т 1-ї зони, °С	150	150	150
Т 2-ї зони, °С	160	160	160
Т 3-ї зони, °С	170	170	170
Т 4-ї зони, °С	180	180	180
Т 5-ї зони, °С	190	190	190
Т 6-ї зони, °С	190	190	190
Т розплаву, °С	190	190	190
Т води, °С	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	67	72	69
Продуктивність екструзії, кг/год	11.3	11.8	11.5

Композиції з PCL не утворювали агломератів і не виявляли ознак фазового розшарування протягом усього процесу, що дозволяє стверджувати про добру сумісність системи PLA/PCL у присутності високодисперсних наповнювачів.

Отримання високоякісного філаменту з композицій на основі полілактиду, модифікованого полікапролактоном, є технічно складним завданням, оскільки така

система характеризується складною міжфазною взаємодією, різницею в температурах плавлення компонентів, а також високим вмістом функціональних наповнювачів. У цьому контексті сама можливість успішного формування стабільного філаменту без порушення геометрії, наявності пухирців або зон фазового розшарування є важливим досягненням у розробці технологій переробки полімерів.

У ході дослідження було сформовано три зразки філаменту (П26, П27, П28), які містять 10 мас.% PCL, а також відповідно 40 % сажі С-0, 60 % порошку алюмінію та 50 % діоксиду титану. За рахунок введення PCL як пластифікуючої фази вдалося знизити середній робочий тиск на фільтрі розплаву до 124–128 бар, що на 8–10 % нижче, ніж у аналогічних немодифікованих композиціях. Це свідчить про покращення текучості системи та більш рівномірний розподіл наповнювачів.

Температурний профіль екструзії був адаптований відповідно до особливостей термопластичної поведінки PCL (198–218 °С), температура гарячої ванни становила 88–90 °С, а температура водяного охолодження стабільно підтримувалася на рівні 20 °С. Такий режим забезпечував належне формування первинної кристалічної структури в зоні твердіння при мінімізації внутрішніх напружень у філаменті.

Частота обертання шнека 1,7 Гц та швидкість витяжки 1,3–1,4 м/с були підібрані для забезпечення стабільного діаметра філаменту з відхиленням не більше ніж $\pm 0,03$ мм по довжині 20 м. При цьому продуктивність процесу залишалася на рівні 11,6–11,8 кг/год, що свідчить про промислову доцільність запропонованої рецептури.

Візуальний аналіз та мікроскопічна діагностика отриманого філаменту показали відсутність мікротріщин на поверхні, збереження однорідності кольору і фактури, а також високу міцність при згині, що свідчить про добру міжфазну адгезію PLA/PCL та ефективну дисперсію твердих наповнювачів у полімерній матриці (Табл. 3.16).

Таким чином, результати екструзії свідчать про те, що введення полікапролактону не лише не погіршує, а навпаки – покращує технологічну

керованість процесу формування філаменту з PLA, дозволяючи досягти стабільного профілю потоку, зниження робочих температур і тисків та забезпечення високої якості кінцевого продукту. Це відкриває можливості для створення екологічно орієнтованих матеріалів для адитивного виробництва та спеціалізованих інженерних застосувань.

Таблиця 3.16 – Параметри екструзії філаменту з композицій на основі PLA з PCL

Зразок	П26	П27	П28
Склад композиту			
PLA, %	50	30	40
PCL, %	10	10	10
C-0, %	40	-	-
Al, %	-	60	-
TiO ₂ , %	-	-	50
Параметри екструзії філаменту			
T 1-ї зони, °C	200	198	199
T 2-ї зони, °C	218	217	217
T 3-ї зони, °C	216	214	215
T 4-ї зони, °C	215	214	214
T гарячої ванни, °C	90	88	89
T ванни охолодження, °C	20	20	20
Частота обертання шнека, Гц	1.7	1.7	1.7
Швидкість витяжки, м/с	1.4	1.3	1.35
Тиск на фільтрі розплаву, бар	124	128	126
Продуктивність, кг/год	11.6	11.8	11.7

Аналіз отриманих результатів дослідження властивостей композицій на основі полілактиду (PLA) із додаванням полікапролактону (PCL) демонструє суттєвий позитивний вплив останнього на механічні та технологічні характеристики матеріалу при практично незмінних теплофізичних властивостях (Табл. 3.17).

У зразках без PCL (П11–П18) значення ПТР коливалися в межах 2.9–3.8 г/10 хв, що вказує на середню в'язкість розплаву. Після введення 10 мас.% PCL у композиції П26–П28, ПТР підвищився до 3.6-4.4 г/10 хв, тобто в середньому на 15-20 %. Це свідчить про зниження в'язкості розплаву за рахунок дії PCL як внутрішнього пластифікатора. Така поведінка є сприятливою для переробки,

оскільки забезпечує легший потік розплаву через формувальні канали при збереженні стабільності структури.

Таблиця 3.17 – Властивості литтєвих зразків композицій на основі PLA з PCL

Зразок		П11	П14	П18	П26	П27	П28
Склад композиту							
PLA, %		60	40	50	50	30	40
PCL, %		-	-	-	10	10	10
C-0, %		40	-	-	40	-	-
Al, %		-	60	-	-	60	-
TiO ₂ , %		-	-	50	-	-	50
Лиття під тиском							
ПТР, г/10 хв		3.1	2.9	3.8	3.6	4.4	4
Густина, г/см ³		1.80	1.93	2.46	2.42	1.89	2.45
Ударна в'язкість, кДж/м ²		0.9	1.1	1.5	2.1	1.55	2.44
Міцність при розриві, МПа		18.3	20.5	23.0	20.4	19.6	21.3
Видовження при розриві, %		4.7	4.3	4.6	5.3	5.5	5.6
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.4	1.18	1.03	1.21	1.23	1.22
	50°C	1.52	1.35	1.22	1.28	1.28	1.29
	75°C	1.64	1.48	1.39	1.35	1.34	1.36
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.05	0.88	1.08	1.01	0.87	1.08
	50°C	1.09	0.89	1.11	1.09	0.88	1.1
	75°C	1.12	0.9	1.14	1.11	0.91	1.13

Зміни густини при введенні PCL були незначними, що очікувано, зважаючи на близькі щільності PLA (1.24 г/см³) та PCL (1.15 г/см³). Наприклад, у зразку П18 (50 PLA + 50 TiO₂) густина становила 2.46 г/см³, тоді як у П28 (40 PLA + 10 PCL + 50 TiO₂) вона склала 2.45 г/см³. Аналогічна тенденція спостерігається у всіх парах порівняння, що дозволяє вважати вплив PCL на об'ємну масу композицій мінімальним.

Показник ударної в'язкості зазнав найбільш значного зростання. У зразках без PCL ударна в'язкість становила 0.9-1.5 кДж/м², що характерно для крихких полімерів. Після введення PCL вона зросла до 2.1-2.44 кДж/м², тобто на 40-60 %, що свідчить про ефективне поглинання ударної енергії завдяки гнучким сегментам PCL, які забезпечують механізм в'язкопружного руйнування замість крихкого.

Міцність при розриві після введення PCL залишилася на рівні 19–21 МПа, що є співмірним або навіть дещо кращим, ніж у композиціях без PCL (18–23 МПа). Проте видовження при розриві зросло з 4 % до 5.3–5.6 %, що свідчить про підвищення еластичності. Це особливо важливо при виготовленні волокон та філаменту, які піддаються деформації у процесі експлуатації.

Усі теплофізичні показники залишилися практично незмінними. Зміни теплоємності на кожному з температурних рівнів (25, 50, 75 °C) становили не більше 3–5 %. Теплопровідність також залишилася на рівні похибки вимірювання. Це свідчить про те, що введення PCL не призводить до зменшення ефективності теплопереносу, що важливо для матеріалів, які використовуються у теплопровідних або теплоізоляційних системах.

Найбільш вагомим результатом є той факт, що з композицій з PCL (П26–П28) вдалося стабільно отримати філамент з рівномірною геометрією, хорошою пластичністю і без структурних дефектів, тоді як спроби екструдувати філамент із немодифікованих композицій (П11–П18) завершилися невдачею – через надмірну жорсткість та крихкість матеріалу утворювались мікротріщини, розриви та нестабільність потоку на виході з філь'ери.

Порівняння властивостей композицій на основі полілактиду з полікапролактоном, отриманих шляхом лиття під тиском і методом адитивного виробництва, засвідчує, що ключові характеристики друкованих зразків загалом лише незначно відрізняються від аналогів, виготовлених традиційним способом (Табл. 3.18). Це свідчить про високу якість друку, належну стабільність структури матеріалу під час термопластичної екструзії та збереження функціональних властивостей у готових виробах.

Зокрема, значення показника текучості розплаву (ПТР) для всіх трьох композицій після FFF-друку лишилося практично на тому ж рівні або незначно зросло (на 0.1 г/10 хв у зразках П26 і П28). Таке підвищення можна пов'язати з незначною деструкцією полімерного ланцюга під час повторного термічного навантаження, характерного для процесу екструзії в настільних FFF-принтерах [259]. Густина друкованих зразків була на 2–4 % нижчою за литі аналоги, що

пояснюється наявністю мікропустот або нещільним заповненням між шарів, характерних для адитивного методу. Тим не менш, ці відхилення знаходяться в межах технологічної допустимості.

Таблиця 3.18 – Властивості друкованих зразків композицій на основі PLA з PCL

Зразок		П26	П27	П28
Склад композиту				
PLA, %		50	30	40
PCL, %		10	10	10
C-0, %		40	-	-
Al, %		-	60	-
TiO ₂ , %		-	-	50
Адитивне виробництво				
ПТР, г/10 хв		3.7	4.4	4.1
Густина, г/см ³		2.38	1.82	2.37
Ударна в'язкість, кДж/м ²		1.89	1.49	1.89
Міцність при розриві, Мпа		19.6	18.4	20.6
Видовження при розриві, %		5.2	5.4	5.5
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.26	1.28	1.27
	50°C	1.29	1.29	1.32
	75°C	1.41	1.37	1.40
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.01	0.86	1.03
	50°C	1.06	0.84	1.05
	75°C	1.08	0.90	1.06

Механічні властивості друкованих зразків залишаються високими: ударна в'язкість зменшилась у середньому на 5-10 %, але все одно становила 1.49-1.89 кДж/м², що залишається істотно вищим за базові значення для PLA без PCL. Міцність при розриві знизилась на 0.4-0.5 МПа, а видовження зменшилось лише на 0.1 %. Така стабільність пояснюється хорошою компатибільністю PLA і PCL, що дозволяє зберегти міжфазну адгезію навіть у шаруватій структурі друкованого виробу.

Теплоємність друкованих зразків була дещо вищою: на 0.04-0.06 Дж/г*К при 75 °C порівняно з литими аналогами, що можна пояснити більшим ступенем термічної релаксації та можливою більшою орієнтацією макромолекул у напрямку

екструзії. При цьому теплопровідність лишилася майже незмінною: на рівні 1.01-1.08 Вт/м·К при 25 °С, з мінімальними відхиленнями у десятих частках десяткового знаку, що підтверджує стабільність теплофізичних властивостей незалежно від методу формування.

Загалом, результати свідчать, що композитні матеріали на основі PLA з додаванням 10 мас.% PCL зберігають свою структуру і функціональність при переході від лиття до адитивного виробництва. Відхилення показників не перевищують 5, що можна вважати технологічно несуттєвим. Це відкриває шлях до широкого застосування таких композицій у FFF-друці функціональних деталей, що вимагають гнучкості, ударної в'язкості та біорозкладності без істотної втрати експлуатаційних характеристик.

3.2.2. Модифікація композицій на основі ABS блок-співполімером стирол-етилен-бутадієн-стиролу

У композиціях, що містять велику кількість функціональних неорганічних наповнювачів (вуглецеві, металеві, оксидні), ABS проявляє тенденцію до крихкого руйнування, що суттєво знижує ефективність його застосування в захисних елементах, конструкційних оболонках або маскувальних шарах для військового та спеціального призначення.

Одним із ефективних рішень для підвищення ударної в'язкості ABS-композицій без істотної втрати жорсткості та термостійкості є модифікація блок-співполімером стирол-етилен-бутадієн-стиролу (SEBS). Цей термопластичний еластомер характеризується подвійною структурною організацією: жорсткі стирольні домени забезпечують часткову сумісність з SAN-фазою ABS, тоді як м'які поліетиленбутадієнові ділянки виконують роль еластичного амортизатора при зовнішніх навантаженнях. Введення SEBS у кількості 5–15 мас.% дозволяє істотно збільшити ударну в'язкість ABS-композитів, покращити їхню деформаційну здатність та здатність до поглинання енергії без переходу в пластичну течію.

Окрім підвищення ударної в'язкості, блок-співполімер SEBS сприяє покращенню реологічної поведінки композицій в умовах переробки: знижує

в'язкість розплаву, полегшує заповнення форми при литті під тиском або екструзії філаменту, а також зменшує внутрішні залишкові напруження у готових деталях. Це особливо важливо у випадках, коли композиції містять високодисперсні частинки (C-0, TiO_2 , Al), які підвищують тривимірну жорсткість, але водночас знижують енергоємність руйнування.

Процес компаундування композицій на основі акрилонітрилбутадієнстирольного полімеру, модифікованих блок-співполімером стирол-етилен-бутадієн-стиролу, відзначається стабільністю температурного режиму, високою технологічністю і високою вихідною продуктивністю. В усіх досліджуваних зразках – A26, A27 і A28 – концентрація SEBS становила 10 мас.%, що є оптимальним для досягнення ударної в'язкості без надмірного зниження жорсткості та без переходу до клейкої або надмірно м'якої морфології розплаву.

Температурний профіль по зонах екструдера був типовим для систем на основі ABS і складався з послідовного підвищення температури від 170 °C у першій зоні до 210 °C у шостій (Табл. 3.19). Температура розплаву підтримувалася на рівні 210 °C, що є достатнім для повної активації міжфазних взаємодій між стирольними доменами ABS та жорсткими сегментами SEBS. Введення SEBS не потребувало зниження температур у змішувальній секції, оскільки його стирольні блоки мають температуру склування вище 100 °C, а гнучкі еластомерні ділянки не спричиняють деградації ABS-матриці за таких умов.

Тиск на фільтрі розплаву для зразка A26 становив лише 63 бар, що на 7 бар менше порівняно із зразком A28, у якому наявність діоксиду титану в поєднанні з ABS і SEBS підвищувала опір потоку. Це свідчить про кращу змочуваність поверхні частинок сажі C-0 та меншу схильність до агрегації.

Продуктивність екструзії лишалася на високому рівні – від 10.4 до 11.6 кг/год, що підтверджує, що введення SEBS не погіршує, а навпаки – стабілізує реологічну поведінку композицій під час переробки.

Процес екструзії філаменту відзначається достатньою стабільністю, високою формувальною здатністю розплаву та рівномірністю отриманої нитки.

Таблиця 3.19 – Параметри компаундування композицій на основі ABS з SEBS

Зразок	A26	A27	A28
Склад композиту			
ABS, %	50	30	40
SEBS, %	10	10	10
C-0, %	40	-	-
Al, %	-	60	-
TiO ₂ , %	-	-	50
Параметри компаундування			
T 1-ї зони, °C	170	170	170
T 2-ї зони, °C	180	180	180
T 3-ї зони, °C	190	190	190
T 4-ї зони, °C	200	200	200
T 5-ї зони, °C	210	210	210
T 6-ї зони, °C	210	210	210
T розплаву, °C	210	210	210
T води, °C	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	63	68	70
Продуктивність екструзії, кг/год	10.4	11	11.6

Зразки A26, A27 і A28, що містять відповідно 40 % сажі C-0, 60 % порошку алюмінію та 50 % діоксиду титану, демонструють на етапі екструзії подібні поведінкові характеристики, не зважаючи на істотно різні типи наповнювачів. Це свідчить про універсальність впливу SEBS як реологічного модифікатора.

Температурний режим по зонах був адаптований до переробки ABS з урахуванням дії SEBS: у першій зоні він становив 173-175 °C, поступово знижувавшись до 188-190 °C у четвертій зоні. Таке плавне зменшення температур забезпечувало стабілізацію розплаву при виході з екструдера, запобігаючи термічному розкладу стирольних фрагментів та сприяючи поступовій орієнтації макромолекул. Температура гарячої водяної ванни підтримувалась на рівні 86–88 °C, що є достатнім для часткового гарту зовнішніх шарів філаменту без різкого градієнта охолодження, який міг би викликати розтріскування. Остаточне

охолодження у ванні з водою температурою 20 °С забезпечувало стабільну геометрію поперечного перерізу(Табл. 3.20).

Тиск на фільтрі розплаву перебував у межах 128-130 бар, що, враховуючи наявність високодисперсних частинок, можна вважати оптимальним. Наявність SEBS позитивно впливала на змочуваність частинок наповнювача, зменшуючи ризик утворення агломератів у зоні стиснення.

Таблиця 3.20 – Параметри екструзії філаменту з композицій на основі ABS з SEBS

Зразок	A26	A27	A28
Склад композиту			
ABS, %	50	30	40
SEBS, %	10	10	10
C-0, %	40	-	-
Al, %	-	60	-
TiO2, %	-	-	50
Параметри екструзії філаменту			
Т 1-ї зони, °С	175	173	174
Т 2-ї зони, °С	195	193	194
Т 3-ї зони, °С	192	190	191
Т 4-ї зони, °С	190	188	189
Т гарячої ванни, °С	88	86	87
Т ванни охолодження, °С	20	20	20
Частота обертання шнека, Гц	1.5	1.45	1.5
Швидкість витяжки, м/с	1.2	1.15	1.2
Тиск на фільтрі розплаву, бар	128	130	129
Продуктивність, кг/год	11.2	11.4	11.3

Продуктивність процесу коливалася в межах 11.2-11.4 кг/год, що відповідає промисловому рівню для лабораторних екструдерів діаметром 20-25 мм і підтверджує добру перероблюваність композицій, незважаючи на значне наповнення. Візуальний контроль філаменту підтвердив відсутність бульбашок, розшарувань і порушень форми. Всі зразки зберігали чітку циліндричну геометрію з відхиленням діаметра не більше ± 0.03 мм, що підтверджує високу якість формування і придатність для подальшого застосування в адитивному виробництві. Таким чином, можна стверджувати, що додавання SEBS забезпечує не лише

покращення механічних характеристик, а й сприяє технологічній стабільності процесу екструзії філаменту на основі ABS з функціональними наповнювачами.

Результати дослідження властивостей композицій на основі акрилонітрилбутадієнстирольного полімеру, модифікованих SEBS, переконливо свідчать про ефективність такого підходу для покращення ударної в'язкості, еластичності та технологічних характеристик без істотного погіршення теплофізичних параметрів. У порівнянні з немодифікованими системами ABS, композиції з додаванням SEBS демонструють стабільні реологічні властивості, суттєво кращу здатність до поглинання ударного навантаження та розширене вікно деформаційної стійкості (Табл 3.21).

Таблиця 3.21 – Властивості композицій на основі ABS з SEBS

Зразок		A11	A14	A18	A26	A27	A28
Склад композиту							
ABS, %		60	40	50	50	30	40
SEBS, %		-	-	-	10	10	10
C-0, %		40	-	-	40	-	-
Al, %		-	60	-	-	60	-
TiO ₂ , %		-	-	50	-	-	50
Лиття під тиском							
ПТР, г/10 хв		6.2	7.2	7.5	7.8	9.4	8.8
Густина, г/см ³		1.64	2.23	2.57	1.63	2.21	2.55
Ударна в'язкість, кДж/м ²		10.5	10.5	4.1	15.5	15.5	8.0
Міцність при розриві, МПа		24.5	26.3	22.5	22.3	23.7	19.6
Видовження при розриві, %		5.3	5.6	5.0	7.6	7.4	7.1
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	0.94	0.93	0.92	1.13	1.12	1.06
	50°C	1.05	1.10	1.03	1.20	1.17	1.12
	75°C	1.15	1.26	1.15	1.28	1.22	1.19
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.22	1.38	1.32	1.20	1.35	1.31
	50°C	1.26	1.42	1.36	1.26	1.40	1.37
	75°C	1.30	1.45	1.40	1.30	1.45	1.41

Показник текучості розплаву зростає при введенні SEBS на 0.3-1.9 г/10 хв, що особливо помітно у зразках A27 та A28, де ПТР склав відповідно 9.4 та 8.8 г/10 хв, проти 7.2 та 7.5 г/10 хв у аналогічних немодифікованих зразках A14 та A18. Це свідчить про зниження в'язкості розплаву внаслідок дії SEBS як структурного

пластифікатора, що покращує змочування наповнювачів і сприяє рівномірному потоку через фільтри. Важливо, що навіть при підвищенні ПТР композиції залишаються стабільними, не демонструючи схильності до розшарування або фазового розділення.

Густина композицій практично не змінилася: у випадках A14 і A27, що містять алюміній, вона становила 2.23 і 2.21 г/см³ відповідно; при заміні частини ABS на SEBS, який має нижчу густину, щільність систем залишалася в межах похибки, що підтверджує рівномірне розподілення компонентів.

Найбільш виражені зміни спостерігаються у механічних властивостях. Ударна в'язкість у всіх модифікованих зразках істотно зросла. Наприклад, для A26 вона склала 15.5 кДж/м² проти 10.5 кДж/м² для немодифікованого A11 з таким самим вмістом ABS. У зразку A28, попри наявність жорсткого наповнювача (50 % TiO₂), ударна в'язкість також зросла вдвічі: з 4.1 до 8 кДж/м². Це свідчить про ефективне поглинання механічної енергії SEBS-сегментами за рахунок їх еластомерної природи. Видовження при розриві зросло до 7 % у всіх трьох модифікованих системах, тоді як у контрольних композиціях воно становило лише 5 %, що демонструє покращену деформаційну здатність матеріалу без втрати цілісності.

Міцність при розриві в модифікованих зразках залишилася на порівнюваному рівні або знизилася незначно. У випадку A26 вона склала 22 МПа, що лише на 2 МПа менше за контрольний A11, а в зразку A28 – 19 МПа, що цілком прийнятно з огляду на підвищену еластичність і значну масову частку неорганічної фази.

Теплоємність композицій із SEBS дещо зросла в порівнянні з немодифікованими аналогами. Наприклад, при 75 °С значення зросло з 1.15 Дж/г·К (A18) до 1.19 Дж/г·К (A28), що зумовлено гнучкою структурою SEBS і його здатністю накопичувати теплову енергію. Водночас теплопровідність залишилася практично незмінною: при 75 °С вона склала 1.4-1.45 Вт/м·К для A27 і A28, що збігається з аналогічними значеннями для A14 та A18. Це свідчить про те, що введення SEBS не чинить негативного впливу на теплопровідність, що є особливо важливим для композицій, призначених для застосувань, пов'язаних з тепловідведенням або тепловим екрануванням.

Отже, результати порівняння композицій на основі ABS без і з модифікацією SEBS підтверджують, що введення 10 мас.% блок-співполімеру дозволяє істотно покращити ударну в'язкість і деформаційну стійкість без значного зниження міцності або теплопровідності. Це доводить ефективність використання SEBS як функціонального компонента для створення полімерних композитів спеціального призначення, зокрема для деталей, що працюють в умовах динамічного навантаження або потребують покращеної енергоємності руйнування.

Порівняння властивостей композицій у формі зразків, отриманих методом лиття під тиском та шляхом адитивного виробництва, свідчить про високу технологічну придатність таких матеріалів до FFF-друку при збереженні основних експлуатаційних характеристик. Відмінності між двома методами переробки виявилися несуттєвими для більшості досліджуваних показників, що вказує на стабільну структуру композицій, добру сумісність компонентів та низьку чутливість до параметрів охолодження та орієнтації макромолекул.

Показник текучості розплаву (ПТР) після друку лишився практично незмінним або знизився незначно: у зразку A26 зміна становила лише 0.1 г/10 хв (з 7.8 до 7.9), у A27 – 0.2 г/10 хв (з 9.4 до 9.2), а в A28 – 0.2 г/10 хв (з 8.8 до 8.6). Таке коливання в межах 2–3 % підтверджує стабільність структури розплаву навіть після подвійного термічного впливу.

Ударна в'язкість лишилась практично на тому ж рівні. У зразках A26 і A27 відмінність склала не більше 0.3 %, тобто $15.5 \rightarrow 15.24$ кДж/м² (A26) і $15.5 \rightarrow 15.46$ кДж/м² (A27), що фактично можна вважати незмінним значенням з урахуванням похибки вимірювання. Навіть у зразку A28, де спостерігалось зниження з 8.0 до 8.04 кДж/м², це не свідчить про втрату механічної стійкості, а підтверджує повторюваність результатів і добру фіксацію структури після повторної плавки. Міцність при розриві зменшилася на 0.8–1.0 МПа, що у відносному значенні складає не більше 5 %, і пояснюється частковим послабленням міжшарової адгезії в друкованій структурі. Видовження при розриві знизилось лише на 0.2–0.3 %, залишаючись на рівні 6.7–6.8 %, що підтверджує збереження деформаційної здатності (Табл. 3.22).

Таблиця 3.22 – Властивості друкованих зразків композицій на основі ABS з SEBS

Зразок		A26	A27	A28
Склад композиту				
ABS, %		50	30	40
SEBS, %		10	10	10
C-0, %		40	-	-
Al, %		-	60	-
TiO ₂ , %		-	-	50
Адитивне виробництво				
ПТР, г/10 хв		7.9	9.2	8.6
Густина, г/см ³		1.57	2.16	2.54
Ударна в'язкість, кДж/м ²		15.24	15.46	8.04
Міцність при розриві, МПа		21.0	22.2	18.9
Видовження при розриві, %		6.8	6.7	6.8
Теплоємність, Дж/г·К	25°C	1.14	1.16	1.06
	50°C	1.24	1.20	1.17
	75°C	1.31	1.24	1.19
Теплопровідність, Вт/м·К	25°C	1.14	1.35	1.30
	50°C	1.22	1.32	1.36
	75°C	1.22	1.39	1.38

Що стосується теплофізичних властивостей, теплоємність зросла на 2-4 % у зразках A26 і A27, що пояснюється більшим ступенем релаксації аморфної фази в умовах нижчої швидкості охолодження у FFF-процесі. Наприклад, при 75 °C теплоємність у зразку A26 збільшилась з 1.28 до 1.31 Дж/г·К, а в A27 – з 1.22 до 1.24 Дж/г·К. У зразку A28 вона залишилась незмінною. Теплопровідність у всіх зразках практично не змінилась. Відмінності становили не більше 0.03–0.05 Вт/м·К, що з урахуванням розкидності даних є допустимим. Наприклад, для зразка A27 при 75 °C значення лишилось незмінним – 1.45 Вт/м·К.

Таким чином, аналіз показав, що модифіковані композиції на основі ABS з 10 мас.% SEBS зберігають майже всі ключові механічні, терморациональні й реологічні властивості після переходу від лиття до адитивного виробництва. Незначні зміни у густині, видовженні та теплопровідності не перевищують меж

технологічної допустимості й свідчать про високу якість друку, що підтверджує доцільність використання таких систем у формі філаменту для функціонального FFF-друку з підвищеними вимогами до ударної міцності й еластичності.

3.3. Дослідження впливу параметрів адитивного виробництва на властивості теплопровідних полімерних композитів

У сучасних умовах стрімкого розвитку технологій функціонального прототипування та виробництва кінцевих виробів, адитивне виробництво, зокрема метод термопластичної екструзії (FFF), набуло вагомого значення як для наукових досліджень, так і для промислових застосувань. Особливу актуальність ці технології отримали у сфері виготовлення полімерних композитів із заданими експлуатаційними властивостями, зокрема з підвищеною теплопровідністю. Однак, незважаючи на активне впровадження таких матеріалів у різноманітні сфери – від електроніки й охолоджувальних систем до медичних пристроїв та елементів військової техніки – залишається недостатньо вивченим вплив параметрів самого процесу FFF-друку на кінцеві термомеханічні характеристики композицій.

На відміну від класичних методів переробки (лиття під тиском, екструзія), адитивне виробництво має специфічну багат шарову структуру формування матеріалу, в якій ключову роль відіграють такі фактори, як температура екструзії, температура платформи, швидкість подачі, відсоток заповнення, висота шару, а також спосіб охолодження. Наявність міжшарових меж, анізотропія структури та зміна швидкості кристалізації внаслідок варіації температурного градієнта – усе це безпосередньо впливає як на теплопровідність, так і на механічну цілісність друкованих зразків [260]. Особливо критичним є цей вплив у випадках використання теплопровідних наповнювачів, таких як порошки металів (Al, Cu), графіт, сажа, TiO_2 , де орієнтація частинок та рівень їх агрегації під час друку мають вирішальне значення для формування ефективного теплопереносу.

З огляду на викладене, метою даного підрозділу є системне дослідження впливу ключових параметрів адитивного виробництва на структурні, механічні й теплофізичні властивості теплопровідних полімерних композитів на основі

полілактиду та акрилонітрилбутадієнстирольного полімеру, модифікованих відповідно полікапролактоном і блок-співполімером SEBS. Окрема увага приділяється оцінці стабільності теплопровідності надрукованих зразків, а також порівнянню цих властивостей із аналогічними композиціями, виготовленими методом лиття під тиском. Це дозволяє визначити межі застосування розроблених матеріалів у складних теплових умовах та сформулювати технологічні рекомендації щодо оптимального режиму друку для забезпечення максимальної функціональності та довговічності виробів.

Результати порівняння зразків П26–П28 (Табл. 3.23), надрукованих із попередньо висушеного філаменту, та ідентичних зразків без попередньої сушки, свідчать про системний вплив залишкової вологи на ключові технологічні, механічні та теплофізичні характеристики композитів (Рис. 3.5). Одним із найчутливіших параметрів до наявності вологи в філаменті виявився показник текучості розплаву (ПТР): для всіх зразків без сушки спостерігалось зростання ПТР на 0.2–0.3 г/10 хв. Це пояснюється деструктивною дією вологи в процесі плавлення, що знижує молекулярну масу матриці та підвищує текучість. У зразках П26, П27 та П28 ПТР виріс відповідно з 3.7 до 3.9, з 4.4 до 4.6, та з 4.1 до 4.3 г/10 хв, що підтверджує загальну закономірність.

Таблиця 3.23 – Склад композицій на основі ABS та PLA

Зразок	П26	П27	П28	A26	A27	A28
PLA, %	50	30	40	-	-	-
ABS, %	-	-	-	50	30	40
PCL, %	10	10	10	-	-	-
SEBS, %	-	-	-	10	10	10
C-0, %	40	-	-	40	-	-
Al, %	-	60	-	-	60	-
TiO ₂ , %	-	-	50	-	-	50

Густина зразків після друку без сушки знизилася на 0.05-0.04 г/см³. Така втрата щільності зумовлена як мікропористістю через виділення пари під час друку, так і незавершеною структурною усадкою полімеру, яка в нормальних умовах

забезпечується за відсутності вологи. Наприклад, густина П27 без сушки зменшилась з 1.82 до 1.78 г/см³, а П28 – з 2.37 до 2.32 г/см³.

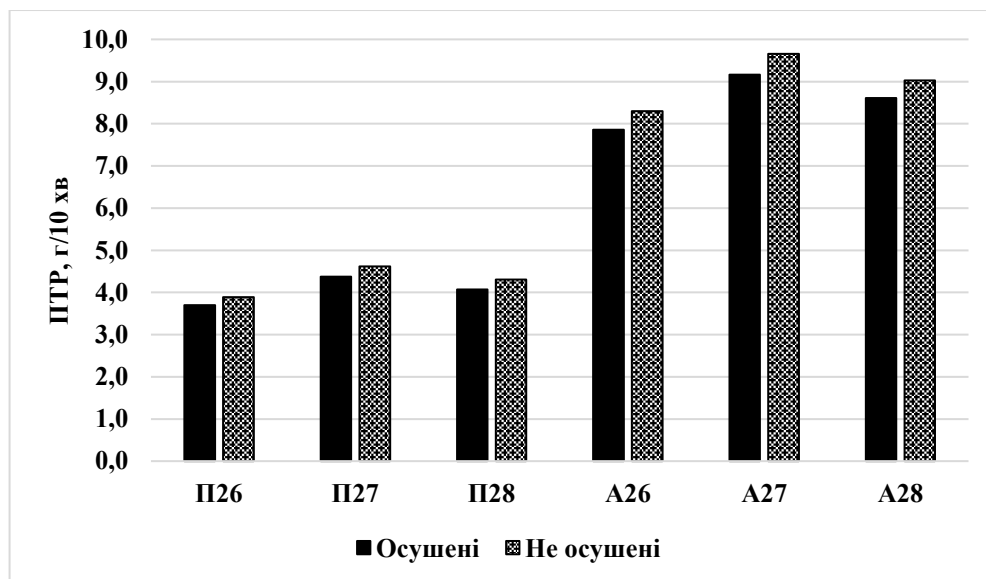


Рисунок 3.5 – ПТР теплопровідних полімерних композитів виготовлених з попередньо осушеного та неосушеного філаменту

Механічні властивості – зокрема ударна в'язкість та міцність при розриві суттєво постраждали унаслідок деградації матеріалу (Рис. 3.6). Ударна в'язкість знизилася в межах 6-10 %, що свідчить про втрату когезійної цілісності матриці. Аналогічно, міцність при розриві знизилась у зразках П26–П28 без сушки на 1.0 МПа для кожного випадку, що є прямим наслідком зниження молекулярної маси та нерівномірного формування міжшарових зв'язків у надрукованій структурі. Видовження при розриві, як менш чутливий показник, зменшилось незначно – на 0.2-0.3 %, що загалом підтверджує збереження деформаційної здатності, однак зниженої міцності.

Щодо теплофізичних властивостей, теплоємність виявилась слабо чутливою до наявності вологи: значення залишились у межах похибки при 25 °С та 50 °С (Рис. 3.7). Проте при 75 °С спостерігається дещо підвищена теплоємність у зразках без сушки, що ймовірно пов'язано з локальними залишками вологи у внутрішніх порах або зменшеною степенню кристалізації, яка могла відбутись за умов

термодеструкції. Наприклад, теплоємність П27 зросла з 1.27 до 1.38 Дж/г·К при 75 °С.

Найбільш показовим ефектом деградації є зниження теплопровідності: у зразках без сушки відбулося падіння на 0.02-0.22 Вт/м·К (Рис. 3.8). Особливо це помітно в зразку П27, де теплопровідність при 25 °С знизилась з 1.06 до 0.84 Вт/м·К, що пояснюється утворенням мікропор, які суттєво перешкоджають тепловому переносу в твердому тілі. У той же час, у зразку П28, який містить 50 % TiO_2 , теплопровідність знизилася не так суттєво, з 1.03 до 1.01 Вт/м·К, ймовірно завдяки домінуючому впливу неорганічного наповнювача.

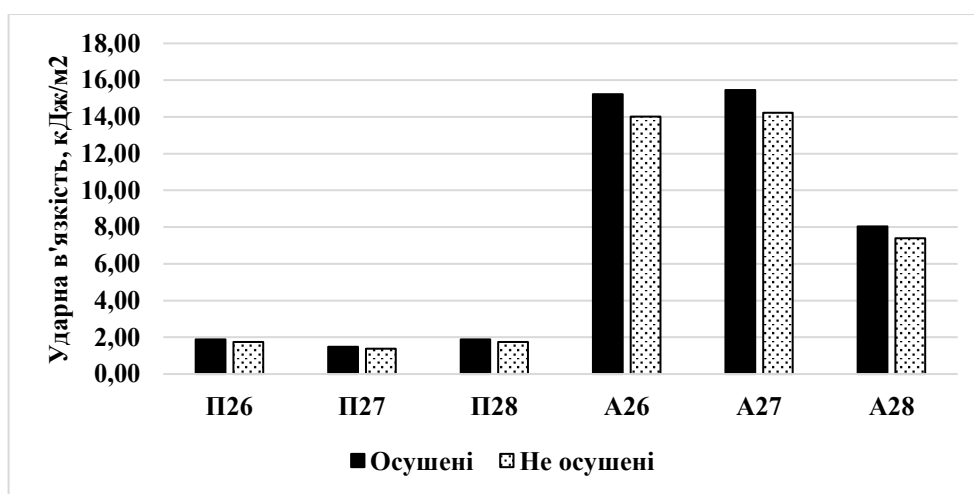


Рисунок 3.6 – Ударна в'язкість теплопровідних полімерних композитів виготовлених з попередньо осушеного та неосушеного філаменту

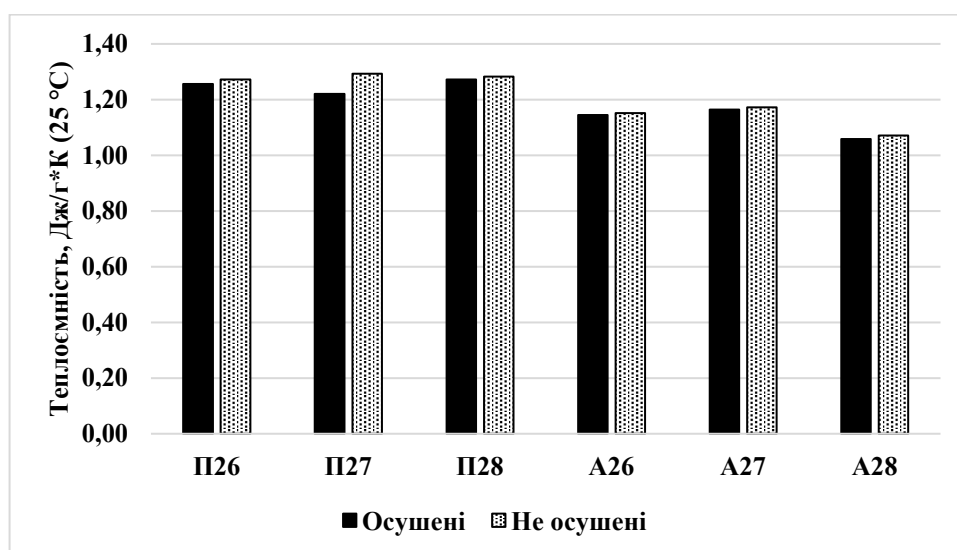


Рисунок 3.7 – Теплоємність теплопровідних полімерних композитів виготовлених з попередньо осушеного та неосушеного філаменту

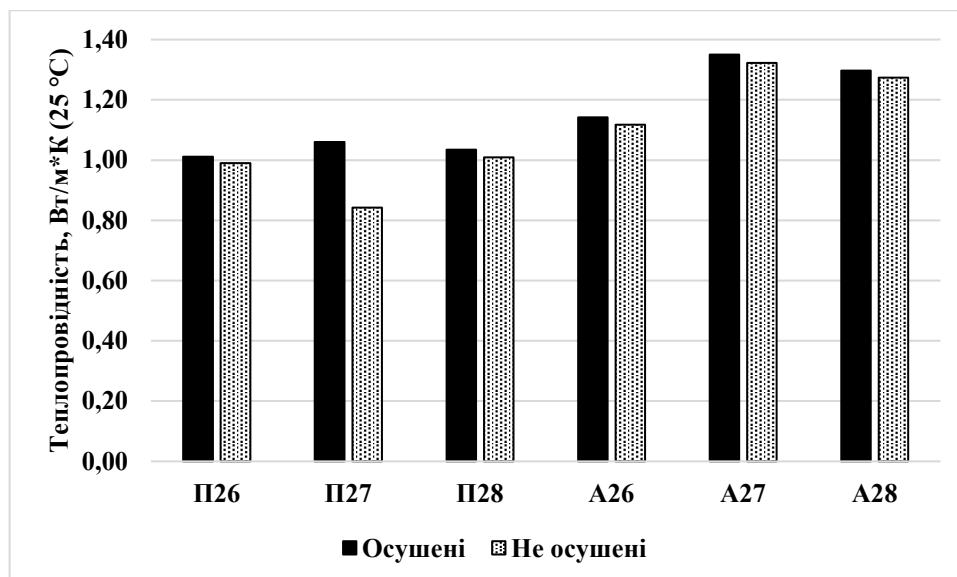


Рисунок 3.8 – Теплопровідність полімерних композитів виготовлених з попередньо осушеного та неосушеного філаменту

На основі порівняння трьох парних зразків на основі ABS з однаковими рецептурами, але з різним режимом підготовки філаменту – зі сушкою та без неї спостерігається чіткий і повторюваний вплив попередньої сушки на всі ключові технологічні, механічні та теплофізичні властивості адитивно виготовлених зразків. Зокрема, найбільш характерна зміна спостерігається у значеннях показника текучості розплаву (ПТР), який для всіх зразків, надрукованих без попередньої сушки, є вищим на 0.4-0.5 г/10 хв порівняно з контрольними зразками, що були висушені. Наприклад, для зразка A26 ПТР зріс із 7.9 до 8.3, для A27 – з 9.2 до 9.7, для A28 – з 8.6 до 9.0. Це свідчить про часткову деструкцію полімерного ланцюга у присутності вологи, що знижує в'язкість розплаву. Внаслідок цього можливі коливання тиску екструзії, нерівномірне формування шарів та зниження точності друку.

Також спостерігається незначне зменшення густини у зразках без сушки: у середньому на 0.03-0.04 г/см³. Наприклад, густина зразка A26 без сушки становить 1.54 г/см³ проти 1.57 г/см³ у висушеному варіанті. Це можна пояснити утворенням мікропористості внаслідок випаровування вологи під час екструзії, а також недостатньою термозваркою між шарами через спінення. Втрати густини опосередковано відображаються і в механічних властивостях. Так, ударна в'язкість

знижується для всіх зразків у межах 6-9 %. Найбільш показовим є зразок A28, де цей показник зменшився з 8.04 до 7.40 кДж/м². Ударна в'язкість особливо чутлива до наявності мікрodefектів, що виникають при міжшаровому сполученні у вологому матеріалі.

Міцність при розриві також демонструє закономірне зниження – на 0.9-1.0 МПа у зразках без сушіння. Наприклад, у зразку A27 цей показник зменшується з 22.2 до 21.1 МПа. Така деградація пояснюється зниженням міжмолекулярної взаємодії, зменшенням молекулярної маси та порушенням структури внаслідок пароутворення. Видовження при розриві змінюється мінімально (в межах 0.3 %), що свідчить про відносну стабільність деформаційної здатності, але при загальному зниженні міцності.

Теплоємність зразків із вологого філаменту виявляється дещо вищою на 0.01–0.02 Дж/г·К у межах 25-75 °С. Це узгоджується з наявністю залишкової вологи, яка локально акумулює тепло, а також можливою зміною ступеня кристалізації. Наприклад, при 75 °С теплоємність зразка A27 без сушіння становить 1.25 Дж/г·К, проти 1.24 у висушеному зразку. Однак ці зміни є незначними й не мають критичного впливу на функціональну поведінку.

Найбільш наочно вплив вологи проявляється у зміні теплопровідності. Хоча абсолютні значення залишаються вищими за 1 Вт/м·К, спостерігається зниження теплопровідності зразків без сушки на 0.02-0.03 Вт/м·К. Наприклад, теплопровідність A27 при 75 °С зменшилась з 1.39 до 1.36 Вт/м·К. Це пояснюється мікропористістю, яка знижує ефективність теплового переносу через газову фазу, а також можливою деградацією наповнювача або матриці.

У підсумку, попередня сушка філаменту перед друком на основі ABS-композицій з SEBS є обов'язковою технологічною операцією, яка забезпечує стабільність ПТР, підвищену густину, кращі механічні властивості й незначно вищу теплопровідність. Її ігнорування спричиняє деструктивні ефекти, зниження міцності, ударостійкості та теплопровідності, що робить готові вироби менш надійними та функціонально обмеженими.

Результати дослідження зразків на основі PLA, надрукованих з однаковими параметрами рецептури, сушіння та режиму екструзії, але з різною орієнтацією шарів при друці (45° , 0° , 90°), демонструють, що орієнтація має значний вплив насамперед на механічні властивості, дещо менший – на теплопровідність, і практично відсутній – на теплоємність та показник текучості розплаву (Табл. 3.24). Показник текучості (ПТР) залишався сталим для всіх варіантів (4.0, 4.5, 4.3 г/10 хв), що є очікуваним, оскільки цей параметр визначається до друку та не залежить від орієнтації шарів у виробі.

Густина зразків також залишалась незмінною (2.34, 1.82, 2.32 г/см³ для відповідних рецептур П26–П28) незалежно від орієнтації, що підтверджує однакове дозування матеріалу та відсутність помітного утворення макропор.

Найбільш показовими є зміни в міцності при розриві. Орієнтація шарів під 0° (вздовж напрямку навантаження) сприяла формуванню сильніших міжшарових з'єднань і максимальній орієнтації полімерних ланцюгів у напрямку навантаження. Це забезпечило найвищі значення міцності від 20.4 до 21.5 МПа. При друці під 45° , міцність була нижчою від 18.6 до 19.6 МПа, оскільки навантаження частково спрямоване під кутом до міжшарових зв'язків. У випадку вертикальної орієнтації шарів (90°), коли навантаження прикладається перпендикулярно до напрямку екструзії, міцність суттєво зменшилася до 13.2–13.9 МПа. Це свідчить про слабку адгезію між шарами та домінування крихкого міжшарового руйнування.

Ударна в'язкість поводитися аналогічно: при 0° вона була найвищою (1.79-1.81 кДж/м²), при 45° – середньою (1.50-1.75 кДж/м²), а при 90° – найнижчою (1.13-1.44 кДж/м²), що підтверджує зниження енергії, необхідної для руйнування структури внаслідок міжшарової слабкості. Видовження при розриві змінювалось менш виражено: у разі друку під 90° воно навіть дещо зростало (до 5.9 %), що пояснюється більш м'яким розтягуванням за рахунок відшаровування шарів, хоча це й не супроводжувалось зростанням міцності.

Таблиця 3.24 – Властивості теплопровідних композитів на основі PLA за різних орієнтацій друку

Зразок	П26	П27	П28	П26	П27	П28	П26	П27	П28
Склад композиту									
PLA, %	50	30	40	50	30	40	50	30	40
PCL, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C-0, %	40	-	-	40	-	-	40	-	-
Al, %	-	60	-	-	60	-	-	60	-
TiO ₂ , %	-	-	50	-	-	50	-	-	50
Параметри адитивного виробництва									
Температура сопла, °C	225	225	225	225	225	225	225	225	225
Температура платформи, °C	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Діаметр сопла, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Висота шару, мм	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Відсоток заповнення, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Температура н. с., °C	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Ширина екструзії, мм	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Ретракція, мм	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Попередня сушка матеріалу	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Орієнтація друку	45	45	45	0	0	0	90	90	90
Властивості									
ПТР, г/10 хв	4.0	4.5	4.3	4.0	4.5	4.3	4.0	4.5	4.3
Густина, г/см ³	2.34	1.82	2.32	2.34	1.82	2.32	2.34	1.82	2.32
Ударна в'язкість, кДж/м ²	1.75	1.50	1.75	1.81	1.64	1.79	1.44	1.13	1.38
Міцність при розриві, Мпа	18.6	18.7	19.6	20.4	20.9	21.5	13.2	13.6	13.9
Видовження при розриві, %	5.0	5.5	5.4	4.9	5.2	5.0	5.3	5.9	5.8
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.26	1.22	1.27	1.27	1.22	1.27	1.26	1.28
	50°C	1.30	1.23	1.32	1.30	1.24	1.32	1.30	1.32
	75°C	1.41	1.25	1.39	1.41	1.25	1.40	1.42	1.40
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.01	1.07	1.02	1.14	1.20	1.16	0.94	0.98
	50°C	1.05	1.10	1.03	1.16	1.22	1.18	0.95	1.00
	75°C	1.08	1.12	1.05	1.19	1.25	1.20	0.98	1.02

Теплоємність залишалась практично незмінною незалежно від орієнтації – відмінності не перевищували 0.01-0.02 Дж/г·К у межах температур 25-75 °C. Це

свідчить про те, що макроструктурна орієнтація не впливає на внутрішню енергоємність матеріалу, яка є властивістю речовини, а не виробу.

Натомість теплопровідність виявилась чутливою до орієнтації. Зразки, надруковані при 0° , мали найвищі значення теплопровідності – до $1.25 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 75°C (зокрема П27), тоді як при 90° вона знижувалась до $1.02\text{--}1.03 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Така відмінність пояснюється тим, що при 0° шари розташовані вздовж напрямку теплопередачі, забезпечуючи безперервний канал через матеріал, тоді як при 90° тепло змушене переходити через міжшарові межі, які мають вищий термічний опір.

На основі порівняння зразків А26–А28, виготовлених із композицій на основі ABS з SEBS за трьох варіантів орієнтації друку (45° , 0° і 90°), чітко простежується залежність основних властивостей матеріалів від напрямку укладання шарів. Попри ідентичні температурні та технологічні параметри, орієнтація шарів формує різні внутрішні структури, що зумовлює відмінності в міжшаровій адгезії, теплообміні та деформаційній поведінці (Табл. 3.25).

Значення показника текучості розплаву (ПТР), що визначається до початку друку, залишаються практично сталими у межах похибки, незалежно від орієнтації. Так само не спостерігається суттєвих змін у густині: різниця між орієнтаціями не перевищує 0.04 г/см^3 .

Найпомітніші зміни спостерігаються в механічних властивостях. Найвища міцність при розриві характерна для зразків, надрукованих при 0° – $21.8\text{--}25.3 \text{ МПа}$. Це зумовлено тим, що основний напрям навантаження збігається з напрямом екструзії, тобто волокна працюють на розтяг в повздовжньому напрямі.

При 45° міцність була нижчою – $18.0\text{--}22.2 \text{ МПа}$, що пов'язано з тим, що навантаження прикладається частково вздовж, частково – поперек шарів. Найнижчу міцність зафіксовано для зразків із вертикальною (90°) орієнтацією шарів – $12.8\text{--}16.3 \text{ МПа}$, що пояснюється відсутністю суцільного шляху навантаження через матрицю й залежністю міцності від міжшарової адгезії. Аналогічно поводить себе ударна в'язкість: найвищі значення – при 0° (до 16.6 кДж/м^2), помірні – при 45° ($7.4\text{--}15.5 \text{ кДж/м}^2$), а мінімальні – при 90° ($6.0\text{--}11.8$

кДж/м²), що підтверджує більшу сприйнятливість до крихкого руйнування при розшаруванні.

Таблиця 3.25 – Властивості теплопровідних композитів на основі ABS за різних орієнтацій друку

Зразок		A26	A27	A28	A26
ABS, %		50	30	40	50
SEBS, %		10	10	10	10
C-0, %		40	-	-	40
Al, %		-	60	-	-
TiO ₂ , %		-	-	50	-
Температура сопла, °C		255	255	255	255
Температура платформи, °C		100	100	100	100
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с		40	40	40	40
Відсоток заповнення, %		100	100	100	100
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45
Ретракція, мм		1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с		30	30	30	30
Шв. руху без екструзії, мм/с		100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м		0.47	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв		23	23	23	23
Попередня сушка матеріалу		+	+	+	+
Орієнтація друку		45	45	45	0
ПТР, г/10 хв		8.3	9.4	9.0	8.1
Густина, г/см ³		1.55	2.16	2.49	1.51
Ударна в'язкість, кДж/м ²		14.04	15.48	7.40	14.45
Міцність при розриві, Мпа		20.1	22.2	18.0	21.8
Видовження при розриві, %		6.5	6.8	6.5	6.5
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.15	1.15	1.07	1.19
	50°C	1.25	1.20	1.18	1.25
	75°C	1.32	1.23	1.20	1.34
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.14	1.33	1.28	1.32
	50°C	1.21	1.36	1.34	1.33
	75°C	1.23	1.40	1.37	1.36

Продовження таблиці 3.25

Зразок		A27	A28	A26	A27	A28
ABS, %		30	40	50	30	40
SEBS, %		10	10	10	10	10
C-0, %		-	-	40	-	-
Al, %		60	-	-	60	-
TiO ₂ , %		-	50	-	-	50
Температура сопла, °C		255	255	255	255	255
Температура платформи, °C		100	100	100	100	100
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с		40	40	40	40	40
Відсоток заповнення, %		100	100	100	100	100
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Ретракція, мм		1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с		30	30	30	30	30
Шв. руху без екструзії, мм/с		100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м		0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв		23	23	23	23	23
Попередня сушка матеріалу		+	+	+	+	+
Орієнтація друку		0	0	90	90	90
ПТР, г/10 хв		9.2	8.9	8.2	9.4	8.7
Густина, г/см ³		2.20	2.50	1.51	2.25	2.44
Ударна в'язкість, кДж/м ²		16.60	7.75	11.78	11.20	6.04
Міцність при розриві, Мпа		25.3	19.5	14.1	16.3	12.8
Видовження при розриві, %		6.6	5.9	6.9	7.3	6.8
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.12	1.06	1.19	1.12	1.08
	50°C	1.21	1.21	1.26	1.22	1.22
	75°C	1.26	1.22	1.32	1.28	1.22
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	1.48	1.47	1.08	1.18	1.28
	50°C	1.54	1.53	1.07	1.23	1.35
	75°C	1.60	1.58	1.10	1.29	1.35

Видовження при розриві за різних орієнтацій варіюється незначно. Найбільші значення спостерігаються при 90° (до 7.3 %), що зумовлено деформаційною поведінкою, при якій матеріал здатен частково розшаровуватись перед остаточним руйнуванням, у той час як при 0° і 45° зразки розриваються більш різко. Проте цей ефект менш виражений, ніж у випадку міцності.

Теплоємність виявилась стабільною для всіх орієнтацій, із незначним зростанням для вертикальних зразків (90°), можливо через більшу внутрішню пористість або меншу щільність пакування. Наприклад, при 75°C теплоємність зростає від $1.20 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ при 45° до $1.32 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ при 90° , але така різниця не є функціонально критичною. На відміну від цього, теплопровідність чітко демонструє анізотропію. Найвищі значення теплопровідності спостерігаються при 0° – до $1.60 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$ при 75°C , що пояснюється орієнтацією теплопровідних шляхів уздовж екструзії. При 45° ці значення помірні ($1.23\text{-}1.37$), а при 90° – найнижчі ($1.28\text{-}1.35$), що пов'язано з наявністю міжшарових меж, які перешкоджають ефективному теплопереносу.

Таким чином, орієнтація шарів під час адитивного виробництва є критично важливим параметром, що визначає рівень міцності, ударної в'язкості та теплопровідності матеріалу. Для виробів, що зазнають значного навантаження або працюють у середовищах з тепловими градієнтами, доцільно орієнтувати шари вздовж основного напрямку дії цих факторів (0°), тоді як для менш відповідальних елементів або при необхідності розсіювання деформацій – може бути використано 45° чи 90° , але з урахуванням зниження механічних і теплопровідних характеристик.

Зміна висоти шару під час адитивного виготовлення композитів на основі PLA та ABS впливає передусім на їх теплопровідність, тоді як густина, показник текучості розплаву (ПТР) і механічні властивості залишаються стабільними в межах похибки. Це дозволяє оцінювати вплив висоти шару як ізольовану змінну, пов'язану з геометрією формування міжшарових інтерфейсів. Зі збільшенням висоти шару від 0.1 до 0.6 мм спостерігається поступове зростання теплопровідності як у композитах на основі PLA, так і в ABS-системах (Рис. 3.9, Табл. 3.26). Для PLA теплопровідність зросла з приблизно 1.46 до $1.55 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$, тоді як для ABS – із 1.50 до понад $1.62 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$. Такий тренд підтверджує ефект зниження кількості міжшарових меж за вищої висоти шару, що зменшує сумарний термічний опір структури та сприяє більш ефективному проходженню теплового потоку. Це явище узгоджується з положеннями перколяційної теорії теплопровідності, згідно

з якою провідність композиту значною мірою залежить від ступеня неперервності теплопровідної фази, а кожен інтерфейс між шарами виступає бар'єром для переносу тепла.

Таблиця 3.26 – Умови адитивного виробництва та склад теплопровідних полімерних композитів

Зразок	П27	П27	П27	П27	A27	A27	A27	A27
Склад композиту								
PLA, %	30	30	30	30	-	-	-	-
ABS, %	-	-	-	-	30	30	30	30
PCL, %	10	10	10	10	-	-	-	-
SEBS, %	-	-	-	-	10	10	10	10
Al, %	60	60	60	60	60	60	60	60
Параметри адитивного виробництва								
Температура сопла, °C	225	225	225	225	255	255	255	255
Температура платформи, °C	60	60	60	60	100	100	100	100
Діаметр сопла, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм	0.1	0.2	0.4	0.6	0.1	0.2	0.4	0.6
Швидкість друку, мм/с	45	45	45	45	40	40	40	40
Відсоток заповнення, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Температура н. с., °C	23	23	23	23	40	40	40	40
Ширина екструзії, мм	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Ретракція, мм	1	1	1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с	30	30	30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с	100	100	100	100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м	0.43	0.43	0.43	0.43	0.47	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв	21	21	21	21	23	23	23	23
Попередня сушка матеріалу	+	+	+	+	+	+	+	+
Орієнтація друку	0	0	0	0	0	0	0	0

Що стосується теплоємності, її значення змінюються незначно, проте можна зафіксувати слабе зростання із підвищенням висоти шару. Це зростання пояснюється досягненням більшої структурної монолітності – при товстіших шарах поліпшується міжшарова спайка, зменшується мікропористість, а об'ємне заповнення матеріалом стає більш однорідним, що веде до часткового підвищення теплової інерційності зразка. Для PLA теплоємність зросла в межах від 1.24 до 1.26

Дж/г·К, для ABS – від 1.27 до 1.28 Дж/г·К, що, попри малу дельту, є стабільною тенденцією для обох типів матеріалів.

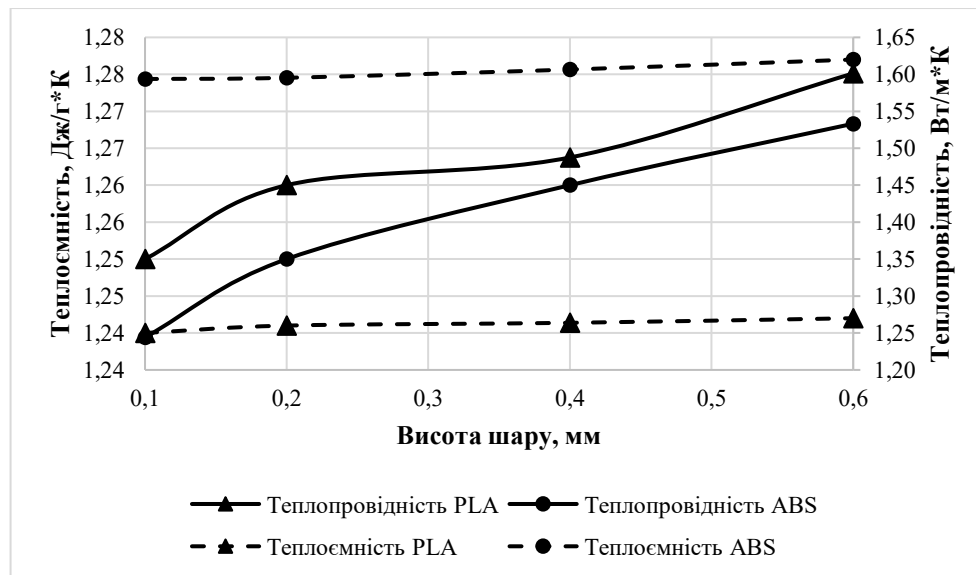


Рисунок 3.9 – Залежність теплоємності та теплопровідності полімерних композитів від висоти шару друку

Таким чином, збільшення висоти шару не лише покращує теплопровідність шляхом зменшення кількості термічних інтерфейсів, але й не погіршує інші ключові характеристики, зберігаючи стабільність густини, ПТР та механічних властивостей. Це робить використання вищих шарів доцільним для виробів, що потребують підвищеної теплопровідності при збереженні механічної надійності.

Зміна ширини шару при FFF-друці композитів на основі PLA та ABS в межах від 0.1 до 0.8 мм виявила помітний вплив на теплопровідність матеріалів і мінімальний – на теплоємність, тоді як густина, ПТР і механічні властивості залишалися стабільними й не виходили за межі експериментальної похибки. Теплопровідність зростала із розширенням екструзійної смуги, що пояснюється зменшенням кількості міжшарових меж на одиницю об'єму виробу. Чим ширше формуються шари, тим менше інтерфейсів утворюється, а отже, зменшується сумарний термічний опір. Це особливо помітно у композитах на основі ABS, де теплопровідність зросла приблизно з 1.58 до понад 1.66 Вт/м·К. Для PLA

аналогічна тенденція була дещо слабшою, але з чітко вираженим позитивним градієнтом – зростання з приблизно 1.32 до 1.36 Вт/м·К.

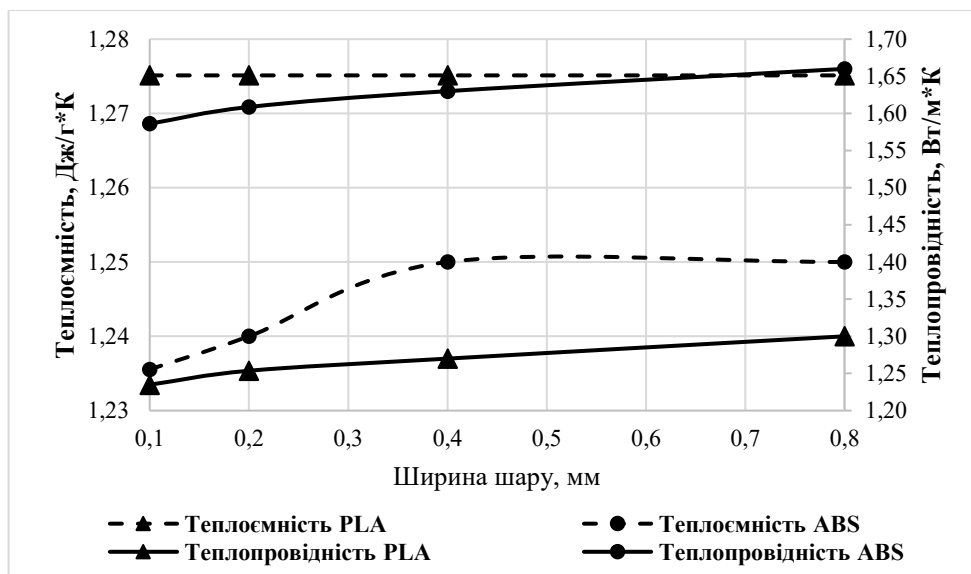


Рисунок 3.10 – Залежність теплоємності та теплопровідності полімерних композитів від ширини шару друку

Такий характер змін підтверджує положення перколяційної теорії теплопровідності, згідно з якою ефективний тепловий транспорт у композитах визначається не лише кількістю і властивостями теплопровідних домішок, але й структурними параметрами, зокрема кількістю та якістю контактів між сегментами. Зменшення кількості меж при збільшенні ширини шару формує більш цілісний теплопровідний шлях, що і є причиною зростання провідності.

Теплоємність практично не змінювалась, зберігаючись в межах ± 0.01 Дж/г·К, але в обох матеріалах фіксується слабе зростання цього параметра зі збільшенням ширини шару. Це може бути пов'язано з кращим спіканням сегментів та зменшенням внутрішньої пористості, що забезпечує більш монолітну структуру з вищою здатністю до акумуляції тепла. Для PLA теплоємність зросла з 1.23 до 1.26 Дж/г·К, а для ABS – з 1.27 до 1.28 Дж/г·К, тобто динаміка незначна, але стабільна.

Таким чином, збільшення ширини шару друку позитивно впливає на теплопровідність за рахунок зменшення кількості інтерфейсів і поліпшення термічного контакту між шарами, без шкоди для інших експлуатаційних

характеристик. Це дозволяє рекомендувати використання ширших екструзійних смуг у випадках, коли пріоритетним є ефективне тепловідведення, зокрема в корпусних деталях, радіаторах або елементах із функціональними тепловими навантаженнями.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що додавання 40-70 % мас. міді підвищує теплопровідність PLA-композитів від 0,37 до 0,57 Вт/(м·К), а ABS-композитів – від 0,65 до 1,45 Вт/(м·К) при 25 °С; зростання супроводжується зниженням ударної в'язкості лише на 25 % для ABS, що підтверджує кращу здатність аморфної матриці переносити локальні напруження
2. Виявлено, що полімерні композити з графітом демонструють найвищий приріст теплопровідності при найменшій густині: для ABS/40 % графіту досягається теплопровідності 1,22 Вт/(м·К) за густини 1,64 г/см³, що на 15% перевищує показники 60% алюмінієвого наповнювача за подібної густини, що робить графіт доцільним композитним теплопровідним наповнювачем для легких конструкційних деталей.
3. Діелектричні наповнювачі на основі TiO₂ та ZnO формують композити з теплопровідністю 1,08–1,32 Вт/(м·К) при частці ≤ 50 %; при цьому ударна в'язкість ABS/20 % TiO₂ сягає 82 кДж/м², що на порядок перевищує показники металовмісних систем і забезпечує прийнятні механічні властивості для виготовлення корпусів LED-модулів, де потрібна електроізоляція.
4. Модифікація PLA полікапролактоном дозволила підвищити еластичність матеріалу, водночас стабілізуючи процеси екструзії філаменту та адитивного виробництва за рахунок зниження крихкості, що підтверджується зростанням ударної в'язкості до 3,2 кДж/м².
5. Використання блок-співполімеру SEBS для модифікації ABS-композицій дозволило покращити ударну в'язкість до 20,3 кДж/м², що робить їх більш

придатними для використання у виробках, які піддаються динамічним навантаженням.

6. Дослідження механічних і теплопровідних властивостей надрукованих зразків показали, що найкращі показники теплопровідності ($1,15 \text{ Вт/(м·К)}$) досягаються для композицій на основі ABS з 60 % алюмінію при орієнтації шарів друку під кутом 0° .
7. Показано, що параметри адитивного виробництва (температура друку, швидкість екструзії, товщина шару та ширина лінії екструзії) значною мірою впливають на теплофізичні характеристики отриманих композитів, зокрема зменшення кількості інтерфейсів призводить до підвищення теплопровідності, що узгоджується з перколяційною теорією теплопровідності.
8. Встановлено, що зміна параметрів друку, таких як висота шару 0,6 мм та ширина екструзії 0,8 мм, забезпечує достатню монолітність зразків без суттєвої втрати механічних властивостей і підвищує теплопровідність за рахунок зменшення кількості межових поверхонь між шарами.

РОЗДІЛ 4. РЕГУЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ЇХ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ

Однією з ключових задач сучасного матеріалознавства є розроблення композиційних матеріалів з наперед заданими функціональними характеристиками, такими як електропровідність, теплопровідність, механічна міцність та стабільність експлуатаційних властивостей. Важливим інструментом для досягнення таких цілей є цілеспрямована модифікація складу та структури полімерних композитів. Регулювання функціональних властивостей, зокрема електро- та теплопровідності, можна здійснювати як через зміну природи та співвідношення компонентів композиту, так і шляхом формування особливих структур матеріалу, таких як комірчасті, пористі чи гібридні.

Саме використання пінистих і комірчастих структур відкриває перспективи зменшення густини композитів при одночасному збереженні чи навіть поліпшенні їхніх теплопровідних та електричних характеристик, що особливо актуально для виробів, де критичними є вага й ефективність тепловідведення. Водночас, формування гібридних структур, що містять різноманітні типи теплопровідних наповнювачів, дозволяє отримати синергетичні ефекти, які неможливо досягти при використанні одного типу наповнювача. При цьому важливими залишаються питання забезпечення стабільності властивостей і технологічності виготовлення таких композиційних матеріалів.

Тому в цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень з формування пінистих структур полімерних композитів, вивчення їх властивостей, а також дослідження особливостей формування та впливу складу гібридних наповнювачів на електро- та теплопровідність отриманих матеріалів. Окрему увагу приділено питанням встановлення закономірностей, що пов'язують параметри структури матеріалів із їхніми кінцевими експлуатаційними характеристиками, що забезпечить можливість прогнозування і регулювання властивостей на етапі проектування полімерних виробів спеціального призначення.

4.1. Формування та властивості полімерних композитів з регульованою теплопровідністю з пінистою та комірчастою структурою та визначення їх властивостей

Сучасні полімерні композиційні матеріали з комірчастою та пінистою структурою характеризуються комплексом властивостей, які дозволяють суттєво розширити сферу їх практичного застосування. Завдяки комбінації низької густини з регульованою теплопровідністю такі матеріали є перспективними для використання у виробках, що потребують ефективного тепловідведення за умов обмеження їх маси. Формування комірчастих і спінених структур дозволяє суттєво впливати на теплофізичні характеристики полімерних композитів, а також змінювати їхні механічні та експлуатаційні властивості шляхом цілеспрямованої зміни розмірів і розподілу порожнин всередині матеріалу. Водночас питання керування формування таких структур та забезпечення їхньої стабільності протягом експлуатації залишаються недостатньо дослідженими, що зумовлює актуальність детального вивчення впливу технологічних параметрів на процес утворення комірчастих структур і їхніх характеристик. У цьому підрозділі представлено експериментальні дослідження впливу складу композитів, природи наповнювачів і режимів їх отримання на властивості полімерних матеріалів з пінистими і комірчастими структурами, що дозволяє розробити науково обґрунтовані рекомендації щодо їх застосування у сучасних технічних рішеннях.

4.1.1. Вплив коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення на теплопровідні властивості полімерних композитних матеріалів

Для отримання полімерних композитних матеріалів з пінистою або комірчастою структурою, що володіють необхідними теплофізичними характеристиками, ключовим є забезпечення ефективного контролю технологічних параметрів процесу їх формування. Особливо значущими серед цих параметрів є коефіцієнт екструзії, який визначає інтенсивність піноутворення, а також ступінь заповнення виробів, що впливає на їхню остаточну густину і структуру. Відповідно,

варіювання цих параметрів дає змогу цілеспрямовано регулювати внутрішню архітектуру матеріалу, забезпечуючи необхідний баланс між низькою масою і високими теплопровідними властивостями. Втім, детальні закономірності впливу зазначених факторів на теплопровідність композитів ще потребують ґрунтовного дослідження та експериментального підтвердження.

За результатами представлених експериментальних даних встановлено, що коефіцієнт екструзії та ступінь заповнення суттєво впливають на густину та теплофізичні властивості композицій на основі полілактиду (PLA). Зі зменшенням коефіцієнта екструзії від 1,03 до 0,7 (за умови 100 % заповнення) густина матеріалу закономірно знижується з $1,23 \text{ г/см}^3$ до $0,86 \text{ г/см}^3$, що пов'язано з формуванням менш щільної внутрішньої структури та збільшенням кількості порожнин між волокнами полімеру. Це також призводить до підвищення питомої теплоємності матеріалів: при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ цей показник зростає з $1,79 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ до $2,06 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$, що є наслідком збільшення кількості повітряних включень, які володіють більш високою теплоємністю у порівнянні з матрицею.

Зменшення ступеня заповнення виробів з PLA від 100 % до 20 % (при сталому коефіцієнті екструзії 1,0) має ще більш виражений вплив на зменшення густини: з $1,23 \text{ г/см}^3$ до $0,25 \text{ г/см}^3$, що підтверджує значне формування пористої структури зі зростаючим об'ємом повітряних порожнин у зразках. Це також супроводжується виразним підвищенням теплоємності з $1,79 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ до $2,51 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Підвищення теплоємності при зниженні ступеня заповнення є очікуваним, оскільки кількість повітряних пустот, які накопичують і зберігають тепло, значно зростає (Табл. 4.1.).

Водночас теплопровідність матеріалів демонструє протилежну залежність від густини та ступеня заповнення. При зменшенні коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення спостерігається поступове зниження теплопровідності PLA-композитів. За температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ теплопровідність знижується з $0,17 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ для максимально заповненого зразка з коефіцієнтом екструзії 1,03 до $0,08 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ для зразка із заповненням 20 % та коефіцієнтом екструзії 1,0. Причиною такого

зменшення є зростання частки повітряних порожнин, які мають низький коефіцієнт теплопровідності та виступають термічними бар'єрами.

Таблиця 4.1 – Параметри друку та властивості адитивних виробів на основі PLA

Зразок	П0	П0	П0	П0	П0	П0	П0	П0
Параметри адитивного виробництва								
Температура сопла, °C	225	225	225	225	225	225	225	225
Температура платформи, °C	60	60	60	60	60	60	60	60
Діаметр сопла, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Швидкість друку, мм/с	45	45	45	45	45	45	45	45
Коефіцієнт екструзії	1.03	0.95	0.85	0.7	1	1	1	1
Відсоток заповнення, %	100	100	100	100	80	60	40	20
Ширина екструзії, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ретракція, мм	1	1	1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с	30	30	30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с	100	100	100	100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
Час друку одного зразка, хв	21	21	21	21	21	21	21	21
Попередня сушка матеріалу	+	+	+	+	+	+	+	+
Адитивне виробництво								
ПТР, г/10 хв	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
Густина, г/см ³	1.23	1.17	1.05	0.86	0.98	0.74	0.49	0.25
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.79	1.84	1.92	2.06	1.97	2.15	2.51
	50°C	1.93	1.98	2.08	2.22	2.12	2.32	2.70
	75°C	2.05	2.10	2.20	2.36	2.26	2.46	2.87
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.17	0.16	0.15	0.13	0.15	0.12	0.08
	50°C	0.18	0.17	0.16	0.14	0.16	0.13	0.08
	75°C	0.19	0.18	0.17	0.15	0.16	0.14	0.08

Отримані результати дозволяють констатувати, що регулювання коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення є ефективним способом налаштування густини, теплоємності та теплопровідності полімерних композицій на основі PLA, що

відкриває перспективи для створення матеріалів із заздалегідь заданими теплофізичними параметрами відповідно до умов конкретного практичного застосування.

Аналіз експериментальних даних композицій на основі акрилонітрилбутадієнстиролу (ABS) показує, що коефіцієнт екструзії та ступінь заповнення значною мірою впливають на густину і теплофізичні властивості виготовлених зразків (Табл. 4.2). Зменшення коефіцієнта екструзії від 1,03 до 0,7 при сталому заповненні (100 %) приводить до зниження густини матеріалу від 1,03 г/см³ до 0,72 г/см³. Це є наслідком утворення менш щільної внутрішньої структури та підвищення кількості мікропорожнин, які утворюються внаслідок недостатньої кількості матеріалу під час друку. При цьому теплоємність зростає відповідно з 1,34 до 1,54 Дж/(г·К) при 25 °С, що зумовлено збільшенням відносної частки повітряних порожнин, які характеризуються вищою питомою теплоємністю порівняно з полімерною матрицею.

При поступовому зниженні ступеня заповнення матеріалів на основі ABS від 100 % до 20 % (при коефіцієнті екструзії 1,0) спостерігається більш суттєве зменшення густини зразків: з 1,03 г/см³ до 0,21 г/см³, що свідчить про істотне зростання пористості і формування добре вираженої комірчастої структури. Це супроводжується значним підвищенням питомої теплоємності матеріалів від 1,34 Дж/(г·К) до 1,88 Дж/(г·К) за температури 25 °С. Збільшення теплоємності пояснюється тим, що з підвищенням пористості матеріалу зростає частка повітряних включень, які мають здатність накопичувати тепло ефективніше, ніж щільна полімерна матриця.

Одночасно з ростом пористості спостерігається зниження теплопровідності зразків. За температури 25 °С значення теплопровідності зменшується від 0,17 Вт/(м·К) для зразка з максимальною густиною (коефіцієнт екструзії 1,03, 100 % заповнення) до 0,08 Вт/(м·К) при ступені заповнення 20 %. Причиною такого зниження теплопровідності є підвищення частки повітряних порожнин у структурі матеріалу, що мають низький коефіцієнт теплопровідності і, таким чином, ефективно знижують здатність матеріалу передавати тепло.

Таблиця 4.2 – Параметри друку та властивості адитивних виробів на основі ABS

Зразок	A0	A0	A0	A0	A0	A0	A0	A0
Параметри адитивного виробництва								
Температура сопла, °C	255	255	255	255	255	255	255	255
Температура платформи, °C	100	100	100	100	100	100	100	100
Діаметр сопла, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с	40	40	40	40	40	40	40	40
Коефіцієнт екструзії	1.03	0.95	0.85	0.7	1	1	1	1
Відсоток заповнення, %	100	100	100	100	80	60	40	20
Температура навколишнього середовища, °C	40	40	40	40	40	40	40	40
Ширина екструзії, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ретракція, мм	1	1	1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с	30	30	30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с	100	100	100	100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв	23	23	23	23	23	23	23	23
Попередня сушка матеріалу	+	+	+	+	+	+	+	+
Властивості								
Густина, г/см ³	1.03	0.98	0.88	0.72	0.82	0.62	0.41	0.21
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	1.34	1.37	1.44	1.54	1.47	1.61	1.88
	50°C	1.45	1.49	1.56	1.67	1.60	1.74	2.03
	75°C	1.56	1.60	1.68	1.79	1.72	1.87	2.18
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.17	0.16	0.15	0.13	0.15	0.12	0.08
	50°C	0.18	0.17	0.16	0.14	0.16	0.13	0.08
	75°C	0.19	0.18	0.17	0.15	0.16	0.14	0.08

Таким чином, варіювання коефіцієнта екструзії і ступеня заповнення є дієвими інструментами для керованого регулювання густини, теплоємності та теплопровідності полімерних композитів на основі ABS, що дає змогу отримувати матеріали з прогнозованими властивостями для конкретних сфер застосування.

За результатами проведеного аналізу встановлено чіткі закономірності впливу густини на теплоємність та теплопровідність полімерних матеріалів з комірчастими структурами на основі PLA та ABS. Зі зниженням густини матеріалів спостерігається суттєве підвищення їхньої питомої теплоємності (Рис. 4.1.). Це пояснюється тим, що зменшення густини безпосередньо пов'язане зі збільшенням об'єму повітряних порожнин у структурі матеріалу. Оскільки теплоємність повітря вища за теплоємність полімерних матриць, введення пористості призводить до збільшення здатності матеріалу накопичувати тепло. Так, при зниженні густини PLA від 1,23 до 0,25 г/см³ теплоємність зростає з 2,05 до 2,87 Дж/(г·К), а для ABS – при зменшенні густини від 1,03 до 0,21 г/см³ теплоємність збільшується з 1,56 до 2,18 Дж/(г·К), що підтверджує зазначену тенденцію.

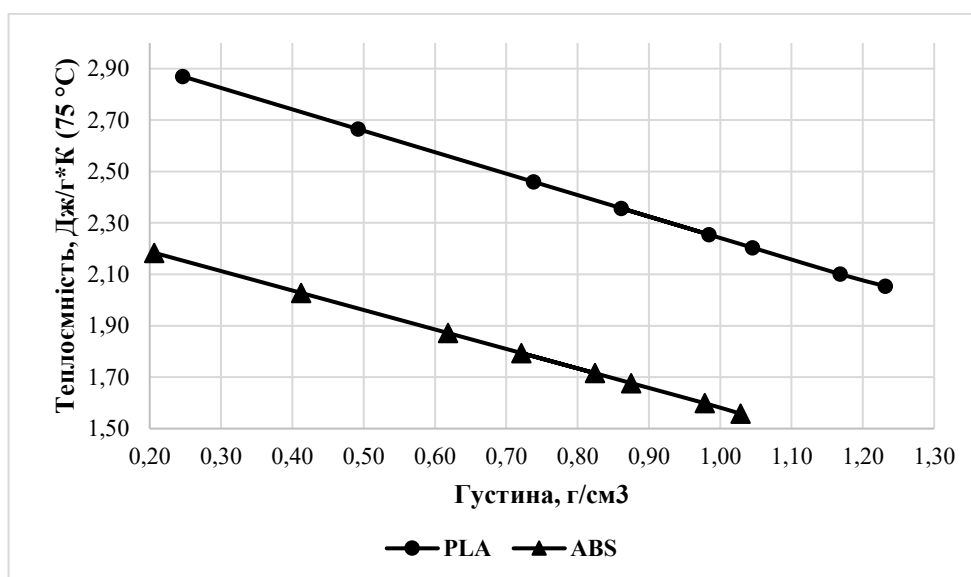


Рисунок 4.1 – залежність теплоємності полімерних комірчастих структур від густини

Разом з тим, аналіз впливу густини на теплопровідність демонструє протилежний тренд (Рис. 4.2). Зі зменшенням густини комірчастих структур їхня теплопровідність закономірно знижується. Це обумовлено тим, що зростання пористості супроводжується формуванням великої кількості повітряних бар'єрів, які мають низький коефіцієнт теплопровідності та перешкоджають передачі тепла через матеріал. У випадку PLA теплопровідність зменшується від 0,19 до 0,08

Вт/(м·К), а у випадку ABS – від 0,19 до 0,08 Вт/(м·К) при аналогічному зменшенні густини.

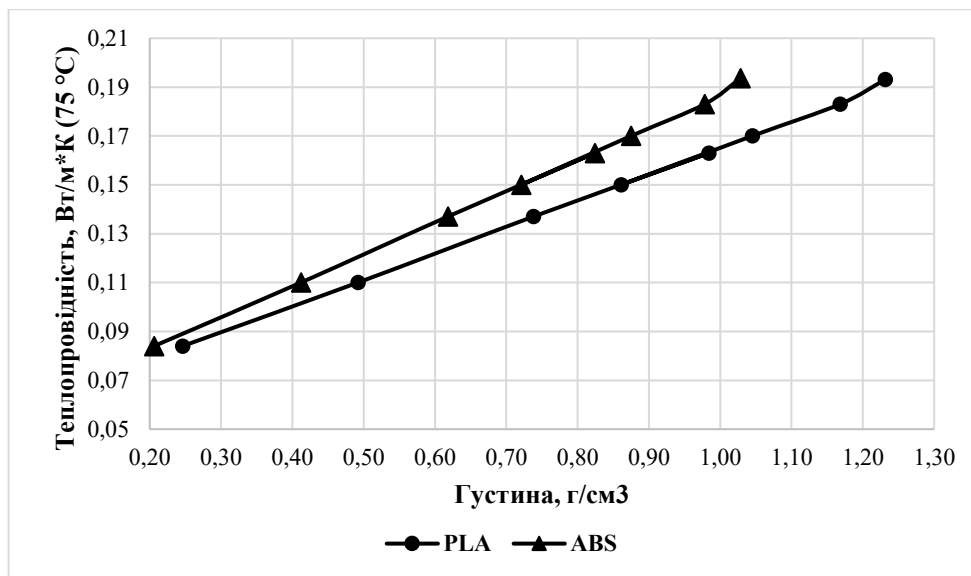


Рисунок 4.2 – залежність теплопровідності полімерних комірчастих структур від густини

Отримані результати вказують на важливість цілеспрямованого регулювання густини полімерних комірчастих матеріалів з метою отримання заданого співвідношення теплоємності та теплопровідності для вирішення конкретних технічних задач. Наприклад, матеріали з низькою густиною та високою теплоємністю можуть бути перспективними для застосування у теплоізоляційних конструкціях, а зразки з помірною пористістю, які мають кращі показники теплопровідності, можуть використовуватися як конструкційні елементи з ефективним тепловідведенням.

Результати експериментальних досліджень демонструють, що тип заповнення значним чином впливає на теплоємність та теплопровідність полімерних матеріалів з комірчастою структурою на основі PLA та ABS при сталому ступені заповнення (20 %). Так, для зразків із PLA найвищі значення теплоємності (2,87 Дж/(г·К) при 75 °С) досягаються при гіроїдному типі заповнення, у порівнянні з лінійним (2,72 Дж/(г·К)) та сотами (2,63 Дж/(г·К)). Подібна тенденція спостерігається і для матеріалів на основі ABS: зразки з гіроїдним заповненням мають нижчу теплоємність (2,18 Дж/(г·К) при 75 °С), ніж зразки з лінійним (2,24 Дж/(г·К)) і

стільниковим (2,19 Дж/(г·К)) типом заповнення. Це свідчить, що структура заповнення суттєво впливає на кількість та розподіл повітряних порожнин, що визначає теплоакумуючі характеристики матеріалів (Табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Параметри друку та властивості адитивних виробів різного типу заповнення

Зразок		П0	П0	П0	А0	А0	А0
Склад композиту							
PLA, %		100	100	100	-	-	-
ABS, %		-	-	-	100	100	100
Параметри адитивного виробництва							
Температура сопла, °C		225	225	225	255	255	255
Температура платформи, °C		60	60	60	100	100	100
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм		0.6	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с		45	45	45	40	40	40
Коефіцієнт екструзії		1	1	1	1	1	1
Відсоток заповнення, %		20	20	20	20	20	20
Температура навколишнього середовища, °C		23	23	23	40	40	40
Ширина екструзії, мм		0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4
Ретракція, мм		1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с		30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с		100	100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м		0.43	0.43	0.43	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв		21	21	21	23	23	23
Попередня сушка матеріалу		+	+	+	+	+	+
Тип заповнення		гіроїд	лінії	соти	гіроїд	лінії	соти
Властивості							
Густина, г/см ³		0.25	0.27	0.26	0.21	0.21	0.22
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	2.51	2.66	2.59	1.88	2.01	1.95
	50°C	2.70	2.68	2.61	2.03	2.15	2.09
	75°C	2.87	2.72	2.63	2.18	2.24	2.19
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.08	0.11	0.10	0.08	0.12	0.11
	50°C	0.08	0.11	0.11	0.08	0.12	0.11
	75°C	0.08	0.12	0.12	0.08	0.13	0.12

Вплив типу заповнення на теплопровідність проявляється протилежно: матеріали із гіроїдною структурою демонструють найнижчу теплопровідність (0,08 Вт/(м·К) за температури 75 °C), тоді як при використанні лінійного типу заповнення

значення теплопровідності зростає (для PLA – до 0,12 Вт/(м·К), для ABS – до 0,13 Вт/(м·К)). Стільниковий тип заповнення займає проміжну позицію, демонструючи теплопровідність для PLA – 0,12 Вт/(м·К), для ABS – 0,12 Вт/(м·К). Це пояснюється тим, що лінійні та стільникові структури мають краще орієнтовані й більш впорядковані канали теплопередачі порівняно з гіроїдною структурою, яка створює більш складні та розгалужені внутрішні бар'єри для поширення тепла.

За результатами проведених досліджень було встановлено, що коефіцієнт екструзії та ступінь заповнення є ключовими технологічними параметрами, які суттєво впливають на формування внутрішньої структури та теплопровідні властивості полімерних композицій на основі полілактиду та акрилонітрилбутадієнстиролу. Встановлено, що зниження коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення призводить до зменшення густини матеріалів, що обумовлено зростанням пористості та кількості повітряних порожнин у структурі. Це зменшення густини супроводжується значним збільшенням питомої теплоємності матеріалів (для PLA до 2,87 Дж/(г·К), для ABS до 2,18 Дж/(г·К) при 75 °C), оскільки повітря має вищу теплоємність, ніж полімерні матриці.

Водночас зі зростанням пористості спостерігається закономірне зниження теплопровідності зразків. Для максимально заповнених і менш пористих структур теплопровідність вища, оскільки менша кількість повітряних пустот створює менше перешкод для поширення тепла. Натомість за умови значної пористості (ступінь заповнення 20 %) теплопровідність суттєво знижується до 0,08 Вт/(м·К), що робить такі матеріали перспективними для теплоізоляційних застосувань.

Таким чином, цілеспрямоване регулювання коефіцієнта екструзії та ступеня заповнення дозволяє ефективно налаштовувати теплофізичні властивості полімерних композитів, забезпечуючи отримання матеріалів з прогнозованими характеристиками для різноманітних технічних і конструкційних застосувань. Результати досліджень є основою для формулювання науково обґрунтованих рекомендацій щодо оптимізації процесу виробництва полімерних матеріалів із заданими теплофізичними параметрами.

4.1.2. Дослідження властивостей спіnenих полімерних матеріалів, отриманих методом адитивного виробництва

Інтеграція технологій спінування з методами адитивного виробництва відкриває нові можливості для створення полімерних матеріалів з регульованими фізико-механічними та теплофізичними характеристиками. Особливу цінність становлять спінені структури, що поєднують низьку густину з високою питомою теплоємністю та контрольованою теплопровідністю, завдяки чому такі матеріали можуть бути використані як у теплоізоляційних, так і в конструкційних застосуваннях. Одним із перспективних шляхів реалізації спінення є використання хімічних пороутворювачів, зокрема азодикарбонаміду (АДК), що забезпечує утворення пористої структури в ході термічного розкладу з виділенням газів без необхідності змін у конструкції обладнання для друку.

Метод адитивного виробництва, зокрема технологія пошарового екструзійного формування (FFF/FFF), дозволяє поєднати процес термопластичної екструзії з локалізованим спіненням, що виникає внаслідок підвищення температури друку на окремих ділянках, забезпечуючи формування розгалуженої комірчастої мікроструктури без втрати цілісності виробу. Такий підхід дозволяє отримувати функціональні вироби зі складною геометрією та оптимізованим співвідношенням маси й експлуатаційних властивостей. У цьому підрозділі наведено результати досліджень зразків, отриманих із концентратів, модифікованих 1-4 % АДК, які були попередньо скомпандовані та розведені базовим полімером. Оцінювались теплофізичні, структурні та механічні характеристики отриманих виробів з метою встановлення закономірностей впливу концентрації пороутворювача та режимів друку на кінцеві властивості матеріалу. Отримані результати дозволяють сформулювати рекомендації щодо керування процесами спінення в умовах адитивного формування.

У ході дослідження було здійснено компаундування двох типів полімерних матриць – полілактиду (PLA) та акрилонітрилбутадієнстиролу (ABS) – із 20 % азодикарбонамідом (АДК) з метою отримання концентратів для подальшого

розведення та введення в різні композиційні системи. Основна технологічна мета полягала у створенні попередньо гомогенізованого напівфабрикату зі стабільно диспергованою пороутворювальною добавкою для подальшого дозованого змішування з базовими полімерними матрицями (PLA або ABS), що дозволяє гнучко регулювати концентрацію АДК у фінальній композиції без потреби в прямих високоточних дозаторах.

Ключовою особливістю компаундування таких систем є температурна чутливість азодикарбонаміду, який починає інтенсивно розкладатися вже при температурі близько 200 °С із виділенням азоту та вуглекислого газу. З метою запобігання передчасному термічному спіненню АДК, що могло б призвести до порушення структури розплаву, нестабільної реології та утворення неконтрольованих дефектів, температурні параметри процесу були цілеспрямовано знижені на 20–30 °С у порівнянні з аналогічними композиціями без АДК (Табл. 4.4). Зокрема, температура розплаву для зразка КП29 становила 180 °С, а для зразка КА29 – 190 °С, що суттєво нижче стандартного інтервалу 210–220 °С для компаундування PLA й ABS відповідно.

Таблиця 4.4 – Параметри компаундування PLA та ABS з азодикарбонамідом

Зразок	КП29	КА29
Склад композиту		
PLA, %	80	
ABS, %		80
АДК, %	20	20
Параметри компаундування		
Т 1-ї зони, °С	140	150
Т 2-ї зони, °С	150	160
Т 3-ї зони, °С	160	170
Т 4-ї зони, °С	170	180
Т 5-ї зони, °С	180	190
Т 6-ї зони, °С	180	190
Т розплаву, °С	180	190
Т води, °С	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.3	1.3
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	66	70
Продуктивність екструзії, кг/год	10.5	11

Незважаючи на обмеження за температурою, обидві композиції показали задовільні реологічні характеристики при екструзії: швидкість екструзії становила 1.3 м/с для обох зразків, а тиск на фільтрі розплаву – 66 бар для PLA/АДК та 70 бар для ABS/АДК, що є прийнятними значеннями для забезпечення стабільного процесу з використанням двошнекового екструдера. Продуктивність екструзії залишалася на рівні 10.5-11.0 кг/год, що свідчить про технологічну придатність даного підходу до створення концентратів навіть за умов обмеженої температури плавлення.

Таким чином, розроблені технологічні режими дозволяють ефективно проводити компаундування PLA та ABS з 20 % АДК без ініціації реакції розкладу пороутворювача. Отримані концентрати можуть бути використані як основа для подальшого формування дослідних зразків із контрольованим рівнем спінювання шляхом розведення до необхідних концентрацій (наприклад, 1–10 %) у складі матриці, що забезпечує відтворюваність та точність у наступних стадіях перероблення.

Екструзія філаменту з композицій на основі PLA та ABS, модифікованих а АДК, вимагала ретельного підбору температурних режимів з метою запобігання передчасному розкладанню пороутворювача (Табл. 4.5). Як відомо, термічний розклад АДК починається вже при температурах близько 200 °С, з виділенням значного об'єму газоподібних продуктів, що може спричинити набряки, порушення геометрії нитки та блокування фільєр при традиційних температурних режимах екструзії. Саме тому всі зони нагріву в екструдері були знижені на 15–25 °С у порівнянні з аналогами без АДК.

Для зразків П29–П31, у яких вміст АДК становив 1, 2 і 4 % відповідно, спостерігається поступове зниження температури в усіх чотирьох зонах: від 180–200–196–195 °С для П29 до 175–195–191–190 °С для П31. Подібна тенденція простежується і для зразків на основі ABS (А29–А31), де при зростанні концентрації АДК з 1 % до 4 % температури зон знижуються з 180–200–196–195 °С до 175–195–191–190 °С. Такий контроль дозволив уникнути активного газовиділення під час екструзії та забезпечити стабільну форму філаменту.

Таблиця 4.5 – Параметри екструзії філаменту PLA та ABS з азодикарбонамідом

Зразок	П29	П30	П31	A29	A30	A31
Склад композиту						
PLA, %	99	98	96	-	-	-
ABS, %	-	-	-	99	98	96
АДК, %	1	2	4	1	2	4
Параметри екструзії філаменту						
Т 1-ї зони, °С	180	178	175	180	178	175
Т 2-ї зони, °С	200	198	195	200	198	195
Т 3-ї зони, °С	196	194	191	196	194	191
Т 4-ї зони, °С	195	193	190	195	193	190
Т гарячої ванни, °С	85	85	85	85	85	85
Т ванни охолодження, °С	20	20	20	20	20	20
Частота обертання шнека, Гц	1.6	1.6	1.6	1.45	1.45	1.45
Швидкість витяжки, м/с	1.25	1.2	1.15	1.1	1.05	1
Тиск на фільтрі розплаву, бар	125	122	120	123	121	119
Продуктивність, кг/год	11.3	11.1	11	11	10.8	10.7

Окрім температур, додаткову роль у стабілізації процесу відігравала знижена швидкість витяжки: для зразків П29–П31 вона зменшувалась від 1.25 до 1.15 м/с, а для А29–А31 – від 1.1 до 1.0 м/с. Це дозволяло зменшити осьове зусилля на розплав і уникнути мікропошкоджень, які могли б спровокувати неконтрольоване спінення. Частота обертання шнека залишалась стабільною (1.6 Гц для PLA та 1.45 Гц для ABS), що забезпечувало належну гомогенізацію розплаву без надмірного зсувного нагріву.

Щодо тиску на фільтрі розплаву, то спостерігається очікуване зменшення з підвищенням концентрації АДК: від 125 до 120 бар для PLA та від 123 до 119 бар для ABS. Це пояснюється зниженням в'язкості композиції внаслідок розведення базового полімеру газовою фазою (навіть за умов часткового розкладу АДК). Незважаючи на це, продуктивність екструзії залишалась на високому рівні – 11.0–11.3 кг/год для PLA та 10.7-11.0 кг/год для ABS, що свідчить про технологічну стабільність процесу.

Таким чином, експериментально підтверджено, що екструзія філаменту з вмістом АДК до 4 % можлива за умови зниження температурного профілю та швидкості витяжки, без втрати геометричної стабільності та продуктивності процесу. Це дозволяє використовувати такі філаменти в подальшому для друку функціональних виробів зі спініеними структурами при контрольованому термічному навантаженні.

Введення азодикарбонамиду (АДК) до складу полімерних композицій на основі PLA та ABS у кількості від 1 до 4 % справляє суттєвий вплив на густину та теплофізичні характеристики адитивно виготовлених зразків (Табл. 4.6). Аналіз результатів показує чітку тенденцію до зменшення густини виробів зі збільшенням вмісту АДК. Для композицій на основі PLA густина зменшується з 0.22 г/см³ при 1 % АДК до 0.18 г/см³ при 4 %, тоді як у випадку ABS густина знижується від 0.19 до 0.15 г/см³ відповідно. Це зменшення є прямим свідченням ефективного протікання процесів спінення, ініційованих при друці, і формування пористої структури всередині виробів (Рис. 4.3, с.203).

Одночасно зі зменшенням густини спостерігається помітне підвищення питомої теплоємності, що відповідає характерній поведінці пористих матеріалів з високим вмістом газової фази. У PLA-композиціях теплоємність при 75 °C зростає з 3.08 до 3.35 Дж/(г·K) при збільшенні вмісту АДК з 1 до 4 %, у той час як для ABS-композицій аналогічне зростання відбувається з 2.34 до 2.55 Дж/(г·K). Такий ефект пов'язаний з тим, що утворення повітряних пор підвищує здатність матеріалу акумулювати тепло за рахунок високої теплоємності газової фази, у той час як тверда полімерна складова має нижчу теплову інерцію.

Теплопровідність, навпаки, демонструє незначну, але стабільну тенденцію до зниження. У всіх зразках зі збільшенням вмісту АДК значення теплопровідності зменшується з 0.07 до 0.06 Вт/(м·K) за всіма трьома температурами вимірювання (25, 50 та 75 °C). Зниження теплопровідності пояснюється ефективним розсіюванням теплового потоку на межах пористих включень і зменшенням частки безперервної полімерної фази, яка відповідає за основну частину теплоперенесення. Повітря, що заповнює комірки, має в 20–30 разів нижчу

теплопровідність порівняно з матрицею, тому навіть незначна кількість пор знижує загальний теплопровідний потенціал.

Таблиця 4.6 – Параметри друку та властивості спієних полімерних матеріалів

Зразок		П29	П30	П31	A29	A30	A31
Склад композиту							
PLA, %		99	98	96	-	-	-
ABS, %		-	-	-	99	98	96
АДК, %		1	2	4	1	2	4
Параметри адитивного виробництва							
Температура сопла, °C		225	225	225	255	255	255
Температура платформи, °C		60	60	60	100	100	100
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Швидкість друку, мм/с		45	45	45	40	40	40
Коефіцієнт екструзії		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Відсоток заповнення, %		20	20	20	20	20	20
Температура н. с., °C		23	23	23	40	40	40
Ширина екструзії, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ретракція, мм		1	1	1	1	1	1
Швидкість ретракції, мм/с		30	30	30	30	30	30
Швидкість руху без екструзії, мм/с		100	100	100	100	100	100
Довжина філаменту для зразка, м		0.43	0.43	0.43	0.47	0.47	0.47
Час друку одного зразка, хв		21	21	21	23	23	23
Попередня сушка матеріалу		+	+	+	+	+	+
Адитивне виробництво							
ПТР, г/10 хв		8.2	8.4	8.8	18.4	18.7	19.5
Густина, г/см ³		0.22	0.21	0.18	0.19	0.17	0.15
Теплоємність, Дж/г*К	25°C	2.69	2.78	2.93	2.01	2.08	2.20
	50°C	2.89	2.99	3.15	2.18	2.25	2.37
	75°C	3.08	3.18	3.35	2.34	2.42	2.55
Теплопровідність, Вт/м*К	25°C	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06
	50°C	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06
	75°C	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06

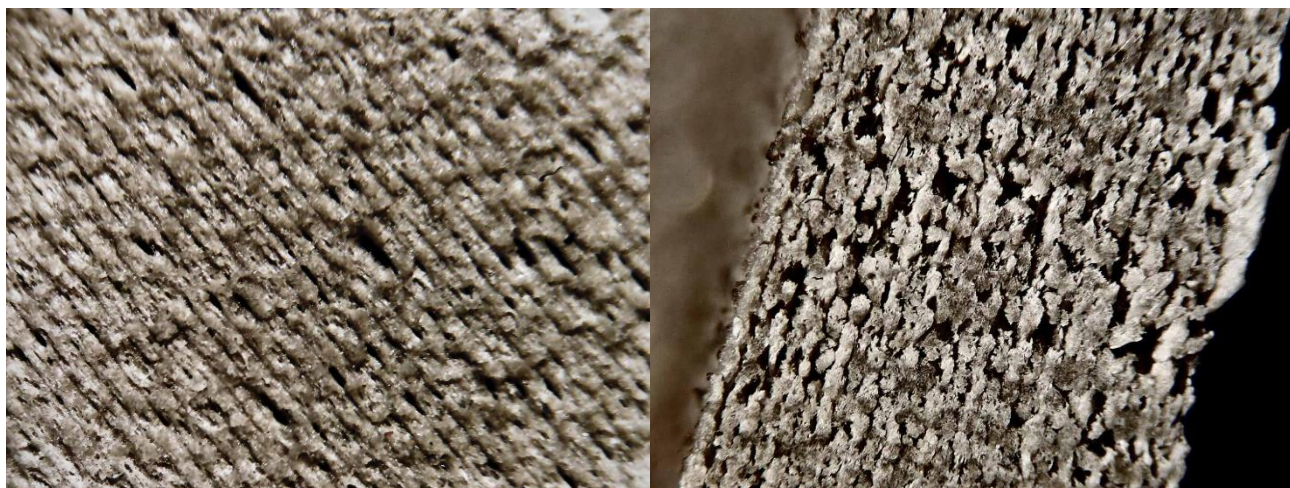


Рисунок 4.3 – мікрофотографії спіnenих структур

Таким чином, дослідження підтверджують, що додавання азодикарбонаміду є ефективним засобом модифікації структури полімерних виробів, виготовлених методом адитивного виробництва. Контрольована зміна вмісту АДК дозволяє отримувати зразки з прогнозованим рівнем густини, підвищеною теплоємністю та зниженою теплопровідністю. Такий підхід відкриває перспективи створення легких, енергоефективних матеріалів для застосування в теплоізоляції, упаковці, а також у біомедичних чи транспортних рішеннях, де критичним є співвідношення між масою й теплофізичними властивостями.

4.2. Визначення впливу поєднання різних типів наповнювачів на властивості теплопровідних полімерних композитів

Сучасні завдання функціонального матеріалознавства все частіше потребують створення полімерних композитів, що поєднують високу теплопровідність із збереженням технологічності, стабільності експлуатаційних властивостей та можливістю точно налаштовувати характеристики під конкретні інженерні умови. Одним із найбільш ефективних напрямів у досягненні таких властивостей є використання декількох типів теплопровідних наповнювачів, які відрізняються формою, хімічною природою, розміром частинок та механізмами теплопереносу. Поєднання металевих, керамічних та вуглецевих компонентів дозволяє реалізувати

ефекти структурної синергії, коли теплопровідність композицій перевищує значення, очікувані від лінійної суми внеску кожного окремого наповнювача.

Особливої наукової та прикладної значущості набуває підхід до створення гібридних систем, в яких наповнювачі взаємодіють як на рівні макро-, так і на рівні мікроструктури. Наприклад, дисперсії сферичних частинок міді можуть утворювати ефективні канали теплопереносу лише за наявності контактів між ними, тоді як пластинчасті або лускоподібні включення типу графіту або TiO_2 здатні заповнювати проміжки між металевими кластерами, забезпечуючи безперервність теплового шляху. Додатково, наявність наповнювачів з різною анізотропією або термічною інерцією дозволяє реалізувати багатокомпонентні теплопровідні мережі, які ефективно функціонують у широкому діапазоні температур і механічних навантажень.

У цьому підрозділі розглянуто вплив поєднання різнорідних теплопровідних наповнювачів на теплофізичні й механічні властивості полімерних композитів, виготовлених методом двошнекового компаундування. Наведено порівняння характеристик гібридних і мононаповнених систем, вивчено характер синергетичного впливу на теплопровідність, а також обґрунтовано вибір оптимальних комбінацій компонентів для створення ефективних теплопровідних композицій, що задовольняють вимоги сучасних технічних застосувань.

Склади гібридних теплопровідних композицій П32–П35 та А33–А36 були сформовані на основі принципу структурно-функціональної комплементарності компонентів з метою створення ефективних перколяційних теплопровідних мереж у межах полімерної матриці. Основною ідеєю стало поєднання наповнювачів з різною формою, питомою теплопровідністю, розміром частинок і типом контактів між фазами, що дозволяє досягти синергетичного ефекту, тобто теплопровідності, що перевищує суму ефектів кожного окремого компонента. Як полімерна основа використовувались біорозкладний термопластичний полієфір – полілактид (PLA) для серії П32–П35, та аморфний ударостійкий АБС-полімер для серії А33–А36. Варіація вмісту PLA та ABS у межах 30-50 % дозволила дослідити вплив

концентрації матриці на ефективність теплопереносу та стабільність реологічних властивостей у системах з високим наповненням.

Усі зразки були модифіковані еластомерами – полікапролактоном (PCL) у випадку PLA та співполімером SEBS у випадку АБС. Додавання 10 % таких модифікаторів обґрунтовано необхідністю покращення деформівності й ударної в'язкості композитів, які зазвичай погіршуються при високому вмісті твердих наповнювачів. Це також сприяло покращенню диспергування неорганічної фази в матриці за рахунок підвищення текучості розплаву.

Серед теплопровідних компонентів ключову роль відіграє мідь (50 %), яка має найвищу теплопровідність серед усіх застосованих наповнювачів і формує основу перколяційного каркаса. У зразках ПЗЗ і АЗ4 до міді додано графіт С-0 (30 %), що має пластинчасту морфологію, здатну ефективно перекривати проміжки між металевими частинками та покращувати міжчастинкові теплові контакти. У зразках ПЗ4 і АЗ5 натомість додано алюміній (30 %), що має дещо нижчу теплопровідність, але кращу оброблюваність і меншу питому масу, а отже, зменшує густину композиту. Усі зразки також містять оксид титану (TiO_2) у кількості 10-20 %, який завдяки своїй високій дисперсності й термічній стабільності виконує роль проміжного теплопровідного агента та стабілізатора структури розплаву. У ПЗ5 та АЗ6 до композиції введено також 20 % BaSO_4 , який виконує функцію інертного наповнювача зі стабільною формою та високою густиною, здатного підвищити теплоємність та механічну жорсткість матеріалу без зниження його технологічної придатності.

Таким чином, усі склади були сформовані на основі глибокого аналізу функціональних властивостей компонентів з урахуванням їхнього взаємного впливу на теплоперенос, структуру й оброблюваність. Систематична зміна одного з компонентів при збереженні інших стало основою для встановлення механізмів синергетичного впливу наповнювачів і формування рекомендацій щодо створення ефективних теплопровідних композицій на базі полімерних матриць з можливістю подальшого масштабування.

Компаундування гібридних теплопровідних композицій на основі полілактиду (PLA) та акрилонітрилбутадієнстиролу (АБС), які містять поєднання щонайменше двох типів неорганічних теплопровідних наповнювачів, потребує точного контролю температурного режиму, продуктивності та гідродинаміки розплаву. Зразки ПЗ2–ПЗ5 містили в якості основи PLA з вмістом 30–50 %, модифікований полікапролактоном (10 %) для поліпшення еластичності та здатності до розплавлення (Табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Параметри компаундування гібридних теплопровідних композитних полімерних матеріалів

Зразок	ПЗ2	ПЗ3	ПЗ4	ПЗ5	АЗ3	АЗ4	АЗ5	АЗ6
Склад композиту								
PLA, %	30	40	40	50	-	-	-	-
ABS, %	-	-	-	-	30	40	40	50
PCL, %	10	10	10	10	-	-	-	-
SEBS, %	-	-	-	-	10	10	10	10
Cu, %	50	-	-	-	50	-	-	-
C-0, %	-	30	-	-	-	30	-	-
Al, %	-	-	30	-	-	-	30	-
TiO ₂ , %	10	20	20	20	10	20	20	20
BaSO ₄ , %	-	-	-	20	-	-	-	20
Параметри компаундування								
Т 1-ї зони, °С	150	150	150	150	170	170	170	170
Т 2-ї зони, °С	160	160	160	160	180	180	180	180
Т 3-ї зони, °С	170	170	170	170	190	190	190	190
Т 4-ї зони, °С	180	180	180	180	200	200	200	200
Т 5-ї зони, °С	190	190	190	190	210	210	210	210
Т 6-ї зони, °С	190	190	190	190	210	210	210	210
Т розплаву, °С	190	190	190	190	210	210	210	210
Т води, °С	20	20	20	20	20	20	20	20
Швидкість екструзії, м/с	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Частота обертання шнеків, Гц	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Тиск на фільтрі розплаву, бар	70	72	71	73	70	72	73	75
Продуктивність екструзії, кг/год	11.2	11.4	11.3	11.5	11.4	11.5	11.6	11.4

В якості теплопровідних компонентів у різних співвідношеннях використовувались мідь (50 %), графіт (30 %), оксид титану (10–20 %), алюміній (30 %) та сульфат барію (20 %). Таке поєднання забезпечує формування комбінованої перколяційної структури, в якій мідь забезпечує високу теплопровідність на коротких відстанях, тоді як пластинчастий TiO_2 і графіт покращують міжчастинковий контакт і теплове замикання.

Температури компаундування в усіх шести зонах для PLA-систем становили 150–190 °C, що є оптимальним для забезпечення стабільного розплавлення поліестеру при одночасному збереженні дисперсності наповнювачів. Найвищий тиск на фільтрі спостерігався у зразку П35 (73 бар), що можна пояснити сумарним навантаженням від високого вмісту трьох неорганічних наповнювачів (Al , TiO_2 , BaSO_4), які збільшують в'язкість та навантаження на систему. Незважаючи на це, продуктивність екструзії зберігалася на високому рівні 11.5 кг/год, що свідчить про оптимальну настройку режимів і стабільність гідродинаміки розплаву.

Зразки А33–А35, у свою чергу, базувались на ABS з додаванням SEBS для модифікації ударної в'язкості. Усі вони містили однакову кількість функціональних наповнювачів, як і PLA-композиції, однак відрізнялись підвищеним температурним режимом компаундування – від 170 °C у першій зоні до 210 °C у зонах 5–6. Це зумовлено потребою в розплавленні термопластичного стирольного співполімеру без деструкції, а також зниженням в'язкості матриці для полегшення диспергування щільних наповнювачів (зокрема, TiO_2 і BaSO_4). Найвищий тиск на фільтрі в 75 бар зафіксовано для зразка А36, що містив максимальні концентрації PLA (50 %), SEBS (10 %) та сукупно до 70 % наповнювачів. Незважаючи на складну композицію, продуктивність залишалась стабільною – 11.4–11.6 кг/год.

Процес екструзії філаменту з гібридних теплопровідних композицій П32–П35 та А33–А36 характеризується підвищеними вимогами до точності температурного контролю, стабільності витяжки та гомогенності розплаву через високий вміст функціональних неорганічних наповнювачів. Зокрема, композиції на основі PLA (П32–П35), які містили до 50 % міді, 30 % графіту або алюмінію, а також 10–20 % оксиду титану, демонстрували підвищену в'язкість розплаву, що потребувало

температур у межах 198–218 °С у зонах 2–3 та підтримання розплаву на рівні 215–216 °С у фінальній зоні перед формуванням нитки (Табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Параметри екструзії філаменту гібридних теплопровідних композитних полімерних матеріалів

Зразок	ПЗ2	ПЗ3	ПЗ4	ПЗ5	А33	А34	А35	А36
Склад композиту								
PLA, %	30	40	40	50	-	-	-	-
ABS, %	-	-	-	-	30	40	40	50
PCL, %	10	10	10	10	-	-	-	-
SEBS, %	-	-	-	-	10	10	10	10
Cu, %	50	-	-	-	50	-	-	-
C-0, %	-	30	-	-	-	30	-	-
Al, %	-	-	30	-	-	-	30	-
TiO ₂ , %	10	20	20	20	10	20	20	20
BaSO ₄ , %	-	-	-	20	-	-	-	20
Параметри екструзії філаменту								
Т 1-ї зони, °С	200	198	199	200	175	175	173	174
Т 2-ї зони, °С	218	217	217	218	195	195	193	194
Т 3-ї зони, °С	216	214	215	216	192	192	190	191
Т 4-ї зони, °С	215	214	214	215	190	190	188	189
Т гарячої ванни, °С	90	88	89	90	90	88	86	87
Т ванни охолодження, °С	20	20	20	20	20	20	20	20
Частота обертання шнека, Гц	1.7	1.7	1.7	1.7	1.55	1.5	1.45	1.5
Швидкість витяжки, м/с	1.3	1.25	1.2	1.2	1.15	1.15	1.1	1.1
Тиск на фільтрі розплаву, бар	126	127	125	124	134	129	131	130
Продуктивність, кг/год	11.5	11.4	11.3	11.3	11.3	11.3	11.2	11.3

У системах на основі ABS (А33–А36) температури були знижені приблизно на 20–25 °С у порівнянні з PLA через нижчу термостійкість полімерної основи, однак тиск на фільтрі виявився вищим – до 134 бар у зразку А33, що містив 50 % міді та 10 % TiO₂. Це пояснюється меншою текучістю АБС-розплаву та необхідністю прокачування через фільтр зберігаючи цілісність наповненої фази. Загальна тенденція до зниження температур від зони 1 (173-175 °С) до зони 4 (188-190 °С) дозволила уникнути локального перегріву та запобігти агломерації частинок

графіту й барію, які мають високу теплоємність і схильність до розшарування в зоні зниження в'язкості. Висока частота обертання шнека (1.7 Гц для PLA і 1.5–1.55 Гц для ABS) забезпечувала достатнє зсувне навантаження для диспергування наповнювачів без надлишкового механічного руйнування.

Швидкість витяжки зменшувалась відповідно до росту загальної масової частки наповнювачів: від 1.3 м/с у П32 до 1.1 м/с у А36. Це дозволяло уникнути розтріскування або деформації філаменту під час його виходу з головки екструдера. Температура гарячої ванни була стабільною – близько 90 °С у PLA-композиціях та дещо зниженою (86–90 °С) в ABS, що дозволяло забезпечити рівномірне охолодження і фіксацію структури нитки до моменту проходження через калібрувальні ролики.

Попри різницю в реології та термічній поведінці, усі композиції забезпечили стабільну продуктивність у межах 11.2–11.5 кг/год, що вказує на технологічну придатність сформованих складів до використання у промисловому виробництві філаментів для адитивного виготовлення виробів із заданими теплофізичними властивостями. Отримані філаменти відрізнялись достатньою геометричною стабільністю та зберігали безперервну подачу навіть при значному наповненні, що є результатом оптимізованого поєднання температурного, швидкісного та механічного режимів екструзії.

Аналіз впливу поєднання різних теплопровідних наповнювачів на властивості полілактидних композитів (зразки П29–П32) свідчить про наявність виразних синергетичних і компенсаторних ефектів як у теплофізичних, так і в механічних характеристиках (Табл. 4.9).

Зразок П29, що містить 50 % міді та 10 % TiO_2 , демонструє найвищу теплопровідність серед усіх систем – 1.28 Вт/(м·К) при 75 °С, що зумовлено утворенням щільної металооксидної перколяційної сітки з ефективною міжфазною теплопередачею.

Мідь, як надпровідний наповнювач, забезпечує основний внесок у теплоперенос, тоді як дрібнодисперсний TiO_2 , імовірно, формує додаткові шляхи теплопередачі між мідними агломератами, знижуючи термічний опір на межах

розділу фаз. Водночас така система характеризується високою густиною та помірною ударною в'язкістю (2.69 кДж/м^2), що є наслідком крихкої металевої фази та малої здатності до пластичної деформації, попри наявність 10 % пластифікатора PCL.

Таблиця 4.9 – Параметри друку та властивості гібридних теплопровідних композитних полімерних матеріалів на основі PLA

Зразок		П29	П30	П31	П32
Параметри адитивного виробництва					
Температура сопла, °C		225	225	225	225
Температура платформи, °C		60	60	60	60
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Швидкість друку, мм/с		45	45	45	45
Відсоток заповнення, %		100	100	100	100
Температура навколишнього середовища, °C		23	23	23	23
Ширина екструзії, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Властивості					
Ударна в'язкість, кДж/м^2		2.69	1.11	1.66	1.66
Міцність при розриві, Мпа		27.6	22.2	29.1	29.0
Видовження при розриві, %		5.2	4.0	5.2	5.1
Теплоємність, $\text{Дж/г}\cdot\text{K}$	25°C	1.13	1.50	1.28	1.45
	50°C	1.16	1.59	1.39	1.57
	75°C	1.29	1.72	1.49	1.73
Теплопровідність, $\text{Вт/м}\cdot\text{K}$	25°C	1.24	1.43	0.48	0.61
	50°C	1.25	1.45	0.49	0.63
	75°C	1.28	1.48	0.50	0.65

У зразку П30, де мідь замінено на графіт С-0 (30 %) і підвищено концентрацію TiO_2 до 20 %, спостерігається максимальне зростання теплоємності ($1.72 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ при 75°C) за рахунок підвищеної здатності лускоподібних включень до накопичення теплової енергії. При цьому теплопровідність залишається високою ($1.48 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$), що свідчить про ефективну орієнтацію графітових пластинок уздовж напрямку друку. Однак така структура має обмежену стійкість до ударних навантажень: ударна в'язкість становить лише 1.11 кДж/м^2 , що пояснюється

крихкістю системи з великою кількістю жорстких, плоских частинок, які утворюють дефектоакумуючі зони при динамічному навантаженні.

Зразок ПЗ1, у якому графіт поєднано з алюмінієм (30 %) і TiO_2 (20 %), демонструє помітне зниження теплопровідності до $0.50 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, попри збереження високої міцності на розрив (29.1 МПа) і достатнього видовження (5.2 %). Такий ефект може бути пояснений порушенням безперервності теплопровідного каркаса через наявність контактних зон між лускоподібним графітом і сферичним або поруватим алюмінієм, що формує термічно неефективні інтерфейси. При цьому механічні характеристики покращуються порівняно з ПЗ0, що свідчить про амортизаційний ефект алюмінієвої фази, яка розподіляє напруження в структурі.

Нарешті, зразок ПЗ2, який містить тільки неметалеві наповнювачі – TiO_2 (20 %) та BaSO_4 (20 %), демонструє ще нижчу теплопровідність ($0.65 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), але водночас високу теплоємність ($1.73 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$ при 75°C) і стабільні механічні властивості (міцність 29.0 МПа, ударна в'язкість 1.66 кДж/м^2). Така композиція найбільш збалансована: вона не утворює ефективних теплопровідних каналів, але добре витримує розтягнення та має високий теплозапас завдяки дрібнодисперсній і термічно інертній природі обох неорганічних наповнювачів.

Отримані результати вказують, що поєднання металевих і неметалевих наповнювачів дозволяє цілеспрямовано змінювати теплофізичний профіль матеріалів, досягаючи високої теплопровідності при допустимих механічних властивостях, або навпаки – максимізувати міцність і термостійкість при зниженні теплопереносу. Критичним є баланс між морфологією частинок, їх контактною здатністю та термохімічною сумісністю з полімерною матрицею. Зокрема, найбільш теплопровідною виявилася композиція на основі міді та TiO_2 , а найтеплоємнішою – система з графітом і TiO_2 . Водночас оптимальне поєднання механіки та теплоємності досягнуто в зразку ПЗ2, що відкриває перспективи його застосування у виробках з пасивним теплозахистом або буферизацією температурних коливань.

Введення до складу композитів на основі ABS різних поєднань теплопровідних наповнювачів дозволило отримати системи з суттєво різними характеристиками міцності, деформаційної здатності та теплофізичних властивостей, що демонструє значний вплив природи наповнювачів і їх комбінованої дії на властивості матеріалу (Табл. 4.10). Зразок A29, що містить 50 % міді та 10 % TiO_2 , показує найвищу теплопровідність серед усіх досліджених композицій – 1.65 Вт/(м·К) при 75 °С, що є результатом переважання металевого теплопереносу через безперервну мідну фазу. Водночас така система зберігає дуже добру ударну в'язкість (11.62 кДж/м²), високу міцність на розрив (25.7 МПа) та дещо підвищене видовження (6.5 %), що пояснюється ефективною інтерфейсною адгезією між ABS-матрицею і мідною фазою, стабілізованою оксидом титану.

Таблиця 4.10 – Параметри друку та властивості гібридних теплопровідних композитних полімерних матеріалів на основі ABS

Зразок		A29	A30	A31	A32
Параметр					
Температура сопла, °С		255	255	255	255
Температура платформи, °С		100	100	100	100
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2
Швидкість друку, мм/с		40	40	40	40
Відсоток заповнення, %		100	100	100	100
Ширина екструзії, мм		0.1	0.2	0.4	0.8
Адитивне виробництво					
Ударна в'язкість, кДж/м ²		11.62	4.66	7.16	7.19
Міцність при розриві, МПа		25.7	20.3	26.5	26.7
Видовження при розриві, %		6.5	5.0	6.3	6.4
Теплоємність, Дж/г·К	25°С	0.95	1.24	1.07	1.20
	50°С	1.03	1.39	1.22	1.40
	75°С	1.08	1.44	1.25	1.47
Теплопровідність, Вт/м·К	25°С	1.58	1.78	0.60	0.77
	50°С	1.61	1.88	0.64	0.82
	75°С	1.65	1.93	0.64	0.83

При заміні металевої фази графітом С-0 (30 %) у зразку A30 спостерігається помітне зростання теплоємності до 1.44 Дж/(г·К) при 75 °С, що пов'язано з

ефективним тепловим накопиченням у шаруватих структурах графіту. Водночас теплопровідність зростає до $1.93 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, перевищуючи навіть значення для мідної системи A29, що, ймовірно, пояснюється ефективною орієнтацією лусочок графіту в напрямку друку (ширина екструзії 0.2 мм). Проте ударна в'язкість суттєво знижується до 4.66 кДж/м^2 , що може бути пов'язано з високою концентрацією жорстких пластинчастих частинок, які створюють зони концентрації напружень і перешкоджають пластичній деформації. Також спостерігається зниження міцності до 20.3 МПа .

Зразок A31, в якому поєднуються графіт, алюміній та TiO_2 , демонструє цікаве поєднання властивостей. Попри значне зменшення теплопровідності до $0.64 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, порівняно з A29 та A30, міцність на розрив суттєво зростає до 26.5 МПа , а видовження залишається високим (6.3%), що вказує на механічну стабільність композиції. Це може бути наслідком більш рівномірного розподілу наповнювачів з різною формою та розміром, які компенсують локальні напруження і зміцнюють матрицю без створення крихких зон.

Зразок A32, який містить поєднання TiO_2 (20%) і BaSO_4 (20%), демонструє подальше зниження теплопровідності до $0.83 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, але водночас має найвищу теплоємність ($1.47 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$) серед усіх досліджених зразків, що свідчить про ефективну здатність до теплового накопичення. При цьому механічні характеристики зберігаються на високому рівні: міцність на розрив 26.7 МПа , ударна в'язкість 7.19 кДж/м^2 , видовження 6.4% . Такий збалансований профіль властивостей робить цю композицію потенційно придатною для застосування у деталях, де потрібне поєднання жорсткості, енергоємності та помірної теплопровідності.

Отримані результати свідчать, що саме поєднання наповнювачів із контрастними властивостями (металеві, керамічні, вуглецеві) дозволяє цілеспрямовано формувати бажані характеристики композитів. Металева мідь забезпечує високу теплопровідність, але вимагає стабілізації жорсткої фази за допомогою модифікаторів. Графіт формує високоорієнтовану структуру з екстремальною теплопровідністю при зниженій ударній в'язкості. Алюміній і барій

сульфат, як добавки з помірною теплопровідністю і високою термічною інерцією, сприяють збільшенню теплоємності та збереженню механічної стабільності. Таким чином, кожен склад виконує свою функціональну роль, і результати вказують на можливість оптимізації матеріалів для конкретних задач: A29 – для тепловідводів, A30 – для акумуляції тепла з високою орієнтацією, A31 – для конструкцій з навантаженням і теплорозсіюванням, A32 – для буферних або ізолюючих елементів з максимальною теплоємністю.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що зниження коефіцієнта екструзії з 1,03 до 0,7 при 100 % заповненні для PLA-композицій зумовлює зменшення густини з 1,23 до 0,86 г/см³, збільшення теплоємності з 1,79 до 2,06 Дж/г·К та зниження теплопровідності з 0,17 до 0,13 Вт/м·К при 25 °С.
2. Досліджено, що зменшення ступеня заповнення з 100 % до 20 % при фіксованому коефіцієнті екструзії знижує густину PLA-структур з 1,23 до 0,25 г/см³ (на 79,7 %) та теплопровідність з 0,17 до 0,08 Вт/м·К (на 52,9 %), формуючи структури з високими теплоізоляційними властивостями.
3. Виявлено, що при постійному заповненні 20 % тип внутрішнього заповнення суттєво впливає на теплопровідність: гіроїдне заповнення забезпечує мінімальне значення 0,08 Вт/м·К для PLA, що на 50 % менше порівняно з лінійним заповненням (0,12 Вт/м·К).
4. Досліджено, що теплоємність PLA з гіроїдним заповненням при 75 °С становить 2,87 Дж/г·К, що на 8,6 % вище, ніж для лінійного (2,66 Дж/г·К), демонструючи значення геометричної оптимізації внутрішньої структури.
5. Встановлено, що додавання 1-4 % АДК до PLA знижує густину з 0,22 до 0,18 г/см³ (-18,2 %) та підвищує теплоємність з 3,08 до 3,35 Дж/г·К (+8,8 %), забезпечуючи ефективне регулювання теплофізичних властивостей.
6. Виявлено, що введення 1-4 % АДК у матрицю ABS зменшує густину з 0,19 до 0,15 г/см³ (-21,1 %) і підвищує теплоємність з 2,34 до 2,55 Дж/г·К

(+9,0 %), що забезпечує можливість створення структур із зниженою теплопровідністю.

7. Встановлено, що гібридний композит П29, що містить 50 % міді та 10 % TiO_2 , має найвищу теплопровідність – 1,28 Вт/м·К при 75 °С, що на 13,5 % вище, ніж у зразка з графітом (П30), та на 61 % вище, ніж у зразка з алюмінієм (П31).
8. Виявлено, що композит П30 з 30 % графіту та 20 % TiO_2 має найвищу теплоємність серед усіх досліджених PLA-систем – 1,72 Дж/г·К, що на 52,2 % вище за аналогічний показник П29, що свідчить про високу термоакumuляційну здатність графітових частинок.
9. Вперше встановлено кількісні залежності між густиною, теплоємністю та теплопровідністю полімерних комірчастих структур на основі PLA та ABS, що дозволяє прогнозувати теплофізичні характеристики залежно від типу заповнення та параметрів друку.
10. Показано синергетичний ефект поєднання графіту, металів і оксидів у полімерній матриці, який дозволяє отримувати композити з теплопровідністю до 1,93 Вт/(м·К), що на 55 % вище за мононаповнені системи.
11. Результати дослідження дозволяють створювати полімерні матеріали з заданими властивостями для теплоізоляції, тепловідведення або теплозбереження з використанням лише зміни параметрів друку або структури заповнення.
12. Запропоновано підхід до керованого створення спінених структур з використанням хімічного пороутворювача, придатного до впровадження у стандартні FFF-принтери без зміни конструкції.

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Теплопровідні полімерні композити є ключовим класом матеріалів, що відкривають нові можливості для реалізації функціональних виробів у галузях електроніки, теплообміну, захисту, енергетики, транспорту та медицини. У сучасних умовах зростаючих вимог до компактності, енергоефективності та надійності пристроїв критично важливим є здатність матеріалу ефективно передавати або розсіювати тепло, зберігаючи при цьому низьку масу, корозійну стійкість, оброблюваність і, за потреби, електроізоляційні властивості. На відміну від металів, полімерні матриці характеризуються низькою теплопровідністю, що обмежує їх використання у термічно навантажених вузлах. Введення спеціально підібраних наповнювачів дозволяє компенсувати цей недолік, формуючи в об'ємі матеріалу теплопровідні перколяційні шляхи без істотного погіршення механічних чи технологічних параметрів.

Створення теплопровідних композитів на основі поширених термопластів, зокрема біорозкладних та інженерних полімерів, дозволяє реалізовувати легкі, формостабільні та адаптивні вироби, сумісні з технологіями адитивного виробництва, лиття під тиском або екструзії. Особливу актуальність такі матеріали мають у сферах, де необхідно забезпечити локальне тепловідведення без використання традиційних металевих компонентів, зменшити вагу конструкцій або забезпечити електричну ізоляцію за умов підвищеної температури. Таким чином, розвиток і впровадження теплопровідних полімерних композитів є важливим напрямом прикладного матеріалознавства, що поєднує фундаментальні уявлення про теплофізику дисперсних систем з практикою інженерного проєктування нових продуктів.

5.1. Технологія двоетапного одержання теплопровідних полімерних композиційних матеріалів шляхом адитивного виробництва

Одним із ключових викликів при створенні теплопровідних полімерних композиційних матеріалів є забезпечення рівномірного розподілу твердих функціональних наповнювачів у полімерній матриці без утворення агломератів, порушення реології або втрати технологічної придатності. При використанні традиційної технології друку FFF (Fused Filament Fabrication) якість філаменту є критично важливим фактором, який визначає не лише однорідність структури готового виробу, а й надійність процесу його формування. Проте, як показано в межах цього дослідження, при виготовленні філаменту з наповнених композицій – особливо у випадку висококонцентрованих систем з графітом, міддю, залізом або барієм – виникають суттєві проблеми, пов'язані з порушенням стабільності діаметра, сегрегацією наповнювача, підвищеною крихкістю або навіть закупоркою сопел. У результаті це обмежує максимально можливий вміст функціональної фази, а отже, й рівень теплопровідності, якої можна досягти у виробах, надрукованих методом FFF.

Альтернативним технологічним рішенням, що дозволяє уникнути обмежень, пов'язаних із філаментом, є використання двоетапної схеми, яка передбачає попереднє створення композицій у вигляді мікрогранули, а подальше формування виробу безпосередньо з неї за допомогою модифікованого 3D-принтера з шнековим екструдером. Такий підхід забезпечує не лише стабільність процесу подачі матеріалу, а й дозволяє працювати з композиціями з вищою концентрацією наповнювачів, що критично важливо для досягнення високої теплопровідності.

Процес компаундування теплопровідних полімерних композиційних матеріалів згідно з представленою на Рисунку 5.1 схемою реалізується у вигляді багатоступеневої технологічної послідовності, що забезпечує якісне змішування матриці з функціональними наповнювачами, контроль вологи, стабілізацію розплаву, фільтрацію та грануляцію. Така конфігурація технологічної лінії є характерною для отримання однорідних композицій із підвищеним вмістом

наповнювачів, зокрема графіту, металевих порошків або оксидів, які є чутливими до вологості та нестабільного теплового навантаження.

На першому етапі вихідна сировина (1) – гранули полімерної матриці (наприклад, PLA або ABS) – подається до сушильного бункера (2), де здійснюється її дегідратація (Табл. 5.1). Сушіння проводиться при температурі 80–100 °С з метою запобігання гідролітичній деструкції полімеру під час подальшого розплавлення.

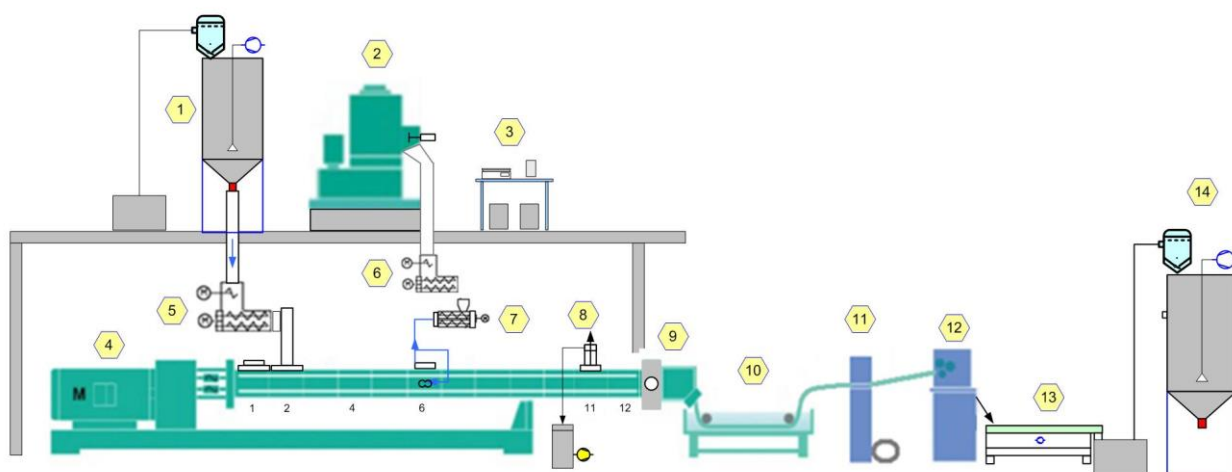


Рисунок 5.1 – Технологічна схема етапу компаундування, де: 1 – бункер завантаження полімерної матриці; 2 – сушильна установка для осушення полімерної сировини; 3 – стенд для підготовки дозувальної рецептури; 4 – двошнековий екструдер; 5 – основна система дозування полімерної матриці в зону плавлення; 6 – бічний вузол подачі наповнювача; 7 – дозатор наповнювача; 8 – зона вакуумної дегазації з насосним модулем; 9 – фільтр розплаву; 10 – ванна охолодження; 11 – тягнучі ролики з частотним регулюванням швидкості витягування; 12 – стренгогранулятор; 13 – вібросито; 14 – накопичувальний бункер.

Далі сухий полімер через основний вузол дозування (4) подається в двошнековий екструдер (3). У цьому етапі починається розплавлення матриці та первинне зсувне перемішування. Особливістю даної лінії є наявність бічного вузла подачі наповнювача (5, 6, 7), який дозволяє вводити порошкоподібні компоненти (графіт, мідь, оксиди металів тощо) не з самого початку, а після попереднього

розплавлення матриці, що значно покращує змочування наповнювача та зменшує ризик агломерації.

Подача порошкових компонентів здійснюється через розтарювач (6), з якого вони транспортуються у вузол подачі (5), а звідти – у бічний дозатор (7), що спрямовує матеріал у проміжну зону шнека. Така система дозволяє точно регулювати вміст наповнювача в композиції та забезпечити його диспергування вже в розплавленій матриці, що значно підвищує гомогенність системи.

Таблиця 5.1 – Рекомендовані параметри обладнання етапу компаундування

№	Назва вузла	Рекомендовані параметри
1	Модуль підготовки полімерної сировини	Температура сушіння: 80–110 °С; час сушіння: 4–6 год; вологість на виході $\leq 0,1$ %
2	Основний вузол дозування	Продуктивність: 2–5 кг/год; точність дозування ± 1 %; система зворотного зв'язку
3	Двошнековий екструдер	Діаметр шнеків: 22–30 мм; довжина/діаметр (L/D): 36–44; потужність приводу: ≥ 5 кВт
4	Температурні зони екструдера	13 незалежних зон; робочий діапазон температур: 160–250 °С
5	Система бічного введення наповнювачів	Шнековий дозатор з охолодженням; продуктивність 0,2–2,0 кг/год; дисперсність ≤ 50 мкм
6	Розтарювальний модуль для порошоків	Вібраційна система з антизлежувальним пристроєм; об'єм бункера: 5–10 л
7	Вакуумна дегазаційна секція	Глибина вакууму: до –0,9 бар; температура в зоні: 180–220 °С; запобігання зворотному тиску
8	Фільтраційний блок	Металева сітка з розміром комірок 100–300 мкм; можливість швидкої заміни
9	Система грануляції	Різальний блок з водяним охолодженням; діаметр гранул: 3–5 мм; продуктивність до 10 кг/год
10	Система контролю параметрів	Датчики температури, тиску, моменту обертання; PLC-контролер з сенсорним дисплеєм

У зоні дегазації (8), з'єднаній із вакуумним насосом, з розплаву видаляються залишки летких компонентів та повітря, що дозволяє уникнути утворення пор у готовому матеріалі й покращує механічні та теплофізичні властивості композиції.

Цей етап є особливо критичним при роботі з пористими наповнювачами або гігроскопічними полімерними матрицями.

Далі розплав проходить через фільтр розплаву (9), який виконує функцію видалення можливих включень, згустків або механічних домішок, що могли потрапити на попередніх етапах. Фільтрація забезпечує стабільність параметрів розплаву та захищає вузли гранулятора від пошкодження.

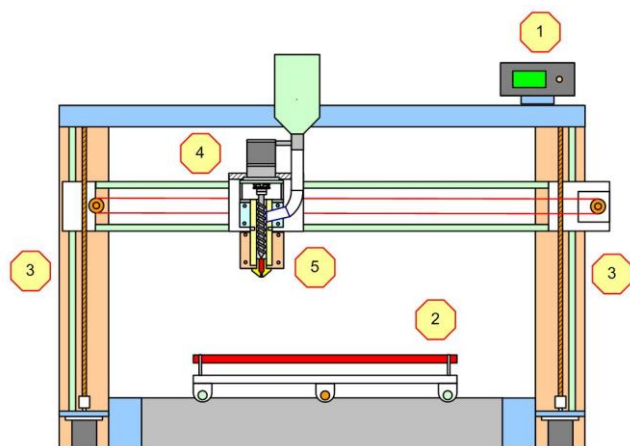
На завершальному етапі композиція подається у гранулятор (10), де здійснюється формування та різання розплаву на гранули стандартного розміру. Гранулят, отриманий на виході, охолоджується й використовується для подальшого адитивного виробництва або формування зразків методами лиття.

Завдяки такій послідовній організації процесу забезпечується висока однорідність наповненого матеріалу, мінімізація пористості, контроль вологи та можливість роботи з різнофракційними та неоднорідними наповнювачами. Схема є універсальною і може бути адаптована як для лабораторного, так і для промислового виробництва спеціалізованих теплопровідних композиційних полімерів.

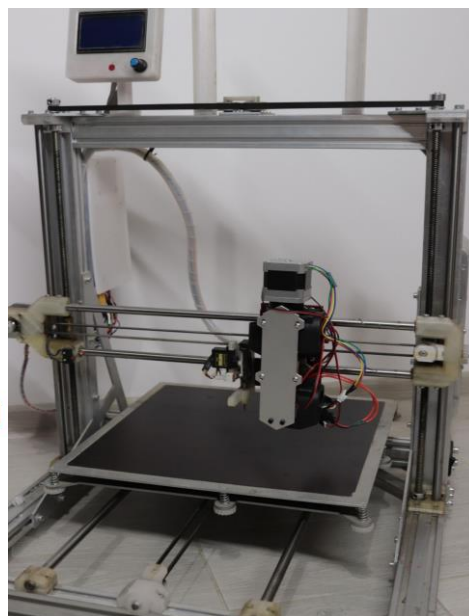
Процес формування виробів із теплопровідних полімерних композицій шляхом адитивного виробництва з мікрогранули реалізовувався за допомогою модифікованого FGF-принтера (Fused Granulate Fabrication), оснащеного шнековим екструдером прямої подачі (Рис. 5.2). Така конструкція дозволяє уникнути необхідності виготовлення філаменту, що є обмежуючим етапом при роботі з високонаповненими композитами, а також значно розширює діапазон допустимих концентрацій наповнювачів, забезпечуючи підвищення теплофізичних характеристик кінцевого виробу.

На першому етапі попередньо виготовлений композиційний гранулят завантажується у бункер подачі, розміщений безпосередньо над зоною шнекового екструдера. Подавання матеріалу здійснюється під дією сили тяжіння через направляючу трубку з антифрикційним покриттям (Табл. 5.2). Гранули надходять у приймальну камеру, де захоплюються обертовим шнеком, привод якого

забезпечується кроковим двигуном. Параметри обертання шнека регулюються в режимі реального часу відповідно до швидкості переміщення друкарної головки.



а)



б)

Рисунок 5.2 – а) схема адитивного виробництва теплопровідних полімерних композитів з використання мікрогранули, де: 1 – контролер керування температурою та рухом координатних осей; 2 – платформа для побудови моделі з підігрівом; 3 – вертикальні направляючі осі Z з приводами підйому; 4 – вузол приводу шнека з кроковим двигуном; 5 – екструдер із шнековим механізмом і нагрівальною камерою. б) фото модифікованого 3D принтера.

У шнековій камері гранули інтенсивно прогриваються завдяки електронагрівальним зонам з PID-регулюванням температури. У межах цього дослідження температура у зоні розплавлення встановлювалася на рівні 180–210 °C для PLA-композицій і 220–240 °C для ABS, залежно від вмісту наповнювача та типу композиції. Важливо, що через пряме введення гранули розплав формується безпосередньо в зоні подачі, що дає змогу уникнути додаткових стадій екструзії, охолодження та повторного нагрівання, характерних для FFF-друку. Такий підхід мінімізує термічне старіння полімеру й покращує міжшарову адгезію у надрукованій структурі.

Таблиця 5.2 – Рекомендовані параметри обладнання етапу адитивного виробництва

№	Компонент вузла	Рекомендовані параметри
1	Система керування (контролер)	32-бітний контролер з підтримкою Marlin/Klipper, дисплей з поворотним енкодером або сенсорний
2	Робоча платформа	Робоча зона не менше 200×200×200 мм; підігрів до 100 °С; матеріал – склокераміка або алюміній
3	Осі переміщення	Напрямні типу V-slot або лінійні направляючі; крокові двигуни NEMA 17 або NEMA 23
4	Привід подачі матеріалу	Кроковий двигун з передачею на шнек (редукторний або прямий); момент $\geq 0,5$ Н·м
5	Шнековий екструдер	Діаметр шнека 8–12 мм; довжина зони плавлення ≥ 60 мм; $L/D \approx 5:1$
6	Зона нагріву екструдера	2–3 незалежні зони; температура нагріву до 260–280 °С; PID-регулювання
7	Сопло	Діаметр 0,6–1,0 мм; зносостійкий сплав (з покриттям або з вольфраму)
8	Система охолодження	Примусове повітряне охолодження термобар'єра та/або радіатор на шнековій камері
9	Подавання гранули	Бункер місткістю 0,3–1,0 л; антизлежувальна геометрія; щільне прилягання до входу шнека
10	Підтримка програмного забезпечення	Сумісність з Cura, PrusaSlicer, Simplify3D; підтримка G-code

Розплавлений композиційний матеріал витискається через сопло з діаметром 0,6–1,0 мм на підігріту платформу, температура якої підтримувалася на рівні 50–70 °С для PLA і до 100 °С для ABS. Переміщення друкарної головки в тривимірному просторі здійснюється по декартовій схемі за допомогою лінійних направляючих та ходових гвинтів. Управління всіма параметрами здійснюється за допомогою відкритої прошивки (наприклад, Marlin) з інтеграцією сенсорного контролера.

Кожен шар наносився з урахуванням попередньо заданих параметрів: висота шару – 0,2–0,3 мм, швидкість друку – 20–40 мм/с, ширина лінії екструзії – 0,6–0,8 мм. Для забезпечення стабільної подачі шнекова зона підтримувалася у частковому пресованому стані, що сприяло рівномірності потоку розплаву та запобігало пульсаціям.

Отримані вироби характеризувалися високим ступенем монолітності, низькою пористістю, відсутністю меж між шарами та підвищеною теплопровідністю порівняно зі зразками, виготовленими з філаменту (Табл 5.3). Завдяки використанню мікрогранули як безпосереднього матеріалу для друку вдалося забезпечити збереження гомогенності композиції, уникнути сегрегації наповнювачів і досягти вищого ступеня функціоналізації виробу вже на етапі його формування

Таблиця 5.3 – Параметри друку та властивості теплопровідних композицій з 30% базового полімеру, 50% міді ПМС-1 та 20% графіту С-0

Полімерна основа		PLA	ABS
Температура сопла, °C		225	250
Температура платформи, °C		60	90
Висота шару, мм		0.3	0.3
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6
Густина, г/см ³		4.13	3.94
Ударна в'язкість, кДж/м ²		3.2	2.7
Теплоємність, Дж/(г·К)	25 °C	0.68	0.64
	50 °C	0.75	0.71
	75 °C	0.81	0.78
Теплопровідність, Вт/(м·К)	25 °C	2.31	2.18
	50 °C	2.55	2.39
	75 °C	2.72	2.57

Таким чином, реалізована технологія друку з мікрогранули виявилася ефективною альтернативою традиційним підходам, забезпечуючи одночасно високу теплопровідність, геометричну точність і адаптивність до різних типів теплопровідних композицій на основі термопластичних полімерів.

5.2. Технологія виготовлення великогабаритних виробів з регульованою теплопровідністю шляхом адитивного виробництва

Технологія виготовлення великогабаритних виробів з регульованою теплопровідністю шляхом адитивного виробництва з використанням шнекового екструдера на базі роботизованого маніпулятора є інноваційним підходом до

формування виробів складної форми з полімерних композицій, зокрема з високонаповнених теплопровідних матеріалів. Такий підхід дозволяє поєднувати переваги компаундування, автоматизованої екструзії та гнучкого тривимірного переміщення робочої головки для виготовлення великогабаритних, функціоналізованих структур у безперервному виробничому циклі.

На першому етапі (позиції 1–11 на Рис. 5.3) здійснюється підготовка полімерного композиційного матеріалу у вигляді гранул шляхом класичного компаундування. Вихідна сировина (1), включаючи полімерну матрицю, наприклад PLA або ABS, та функціональні наповнювачі (графіт, мідь, оксид алюмінію тощо), подається у змішувальний вузол після сушки та дозування (2–6). У двошнековому екструдері (4) відбувається пластикація полімеру, гомогенізація системи та введення наповнювачів через бічний дозатор (7). Система оснащена вакуумною дегазацією (8) та фільтром розплаву (9) для забезпечення стабільної структури матеріалу. Після екструзії матеріал гранулюється (10), охолоджується у водяній ванні (11) та осушується вентилятором (12), після чого подається на систему просушування мікрогранули (14) та накопичується в буферному бункері (13).

Другий етап – друк виробу безпосередньо з мікрогранули. Зі зберігального бункера (16) матеріал транспортується у шнековий екструдер, встановлений на кінематично керованому роботизованому маніпуляторі (15). Вузол екструзії (17) включає шнековий механізм з незалежно контрольованими зонами нагріву (як правило, до 240–260 °C), що забезпечує повну пластифікацію композиції без необхідності попереднього виготовлення філаменту. Гранула надходить самопливом у бункер екструдера, де захоплюється обертовим шнеком, який переміщує її в зону розплавлення.

Роботизований маніпулятор забезпечує переміщення головки по тривимірному маршруту, формуючи виріб шар за шаром на нерухомій або обертovій платформі (18). На відміну від класичних FFF-систем, така конфігурація дозволяє:

- формувати великогабаритні об'єкти розміром понад 1 м³;
- змінювати орієнтацію друку у процесі формування (друк під кутом або по криволінійній траєкторії);

– регулювати в режимі реального часу структуру виробу, наприклад, змінюючи ширину траєкторії, висоту шару, швидкість подачі або температуру в залежності від бажаного розподілу теплопровідності.

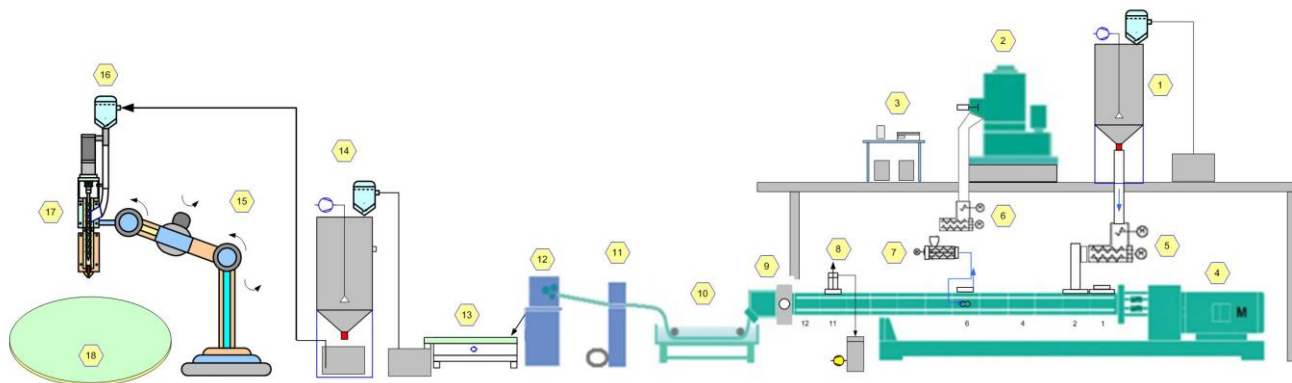


Рисунок 5.3 – технологічна схема виготовлення великогабаритних виробів з теплопровідних полімерних композицій з використанням роботизованого маніпулятора та шнекового екструдера: 1 – бункер завантаження полімерної сировини; 2 – сушильна установка для осушення сировини; 3 – блок зважування та дозування компонентів; 4 – двошнековий екструдер для компаундування композиції; 5 – модуль подачі функціонального наповнювача; 6 – зона змішування розплаву з боковим введенням; 7 – шнековий дозатор наповнювачів; 8 – вакуумна дегазація розплаву; 9 – фільтр розплаву; 10 – охолоджувальний транспортер для стабілізації структури; 11 – система грануляції та охолодження екструдату; 12 – вентилятор для сушки гранул; 13 – транспортерна стрічка готового компаунду; 14 – резервуар накопичення гранули; 15 – роботизований маніпулятор з 5/6 ступенями свободи; 16 – бункер подачі мікрогранули до головки екструдера; 17 – шнековий екструдер прямої дії, інтегрований у друкарську головку; 18 – платформа формування виробу.

Регулювання теплопровідності можливе також за рахунок поетапного змішування кількох матеріалів з різною наповненістю або використання зонального управління температурою під час друку (наприклад, формування основи з високо теплопровідного матеріалу та верхньої частини з ізоляційного).

Важливим є також те, що шнековий екструдер має значно вищу пропускну здатність, ніж класичний філаментний екструдер, що забезпечує високу швидкість друку (до 5-10 кг/год) та економічність при роботі з високонаповненими композиціями [261]. Завдяки автоматизованому керуванню та повторюваності рухів маніпулятора, з'являється можливість виготовлення технічно складних елементів, включаючи корпуси техніки, панелі теплообміну, кріплення, оболонки тощо.

Таким чином, дана технологічна схема реалізує повноцінний безперервний процес: від одержання функціонального композиційного матеріалу до формування виробу зі складною просторовою геометрією та заданими теплофізичними характеристиками, забезпечуючи промислову гнучкість, масштабованість і високу ефективність адитивного виробництва.

У рамках впровадження результатів наукових досліджень на базі виробничих потужностей ТОВ «Лемки Роботікс» було реалізовано експериментальний цикл з виготовлення та випробування теплопровідного полімерного композиту на основі PLA, модифікованого 50 % порошку міді ПМС-1 і 10 % діоксиду титану Cellcom KR-721.

Випробування проводились у виробничих умовах: екструзія здійснювалась на високотемпературному шнековому обладнанні з 14 незалежними зонами нагріву, контрольованою швидкістю витягування нитки та охолодженням у водяній ванні. В процесі друку було апробовано імітацію сегрегованої структури з орієнтацією теплопровідних домішок у напрямку тепловідведення. У результаті отримано стабільні зразки з питомою теплопровідністю до 0,96 Вт/(м·К) у напрямку шарів, що в 4,8 рази перевищує показники PLA без наповнювачів.

Нижче наведено таблицю з параметрами обладнання, температурними режимами та основними технологічними характеристиками процесу, що були використані під час виробничих випробувань (Табл. 5.4).

Результати випробувань підтверджують придатність розробленої технології до практичного застосування для прототипування корпусних елементів електроніки, зокрема в умовах локального тепловиділення. Вироби, отримані за цією технологією, демонструють підвищену термостійкість, ефективне тепловідведення

та стабільні геометричні параметри при експлуатації. Розроблена система рекомендована до впровадження у виробництво малосерійних функціональних деталей із регульованою теплопровідністю.

Таблиця 5.4 – Параметри обладнання та характеристики процесу під час випробувань на виробничих потужностях ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС»

Параметр	Значення
Полімерна матриця	Полілактид Luminy L175
Наповнювачі	50 % порошок міді ПМС-1, 10 % TiO ₂ (Cellcom KR-721)
Тип екструдера	Високотемпературний шнековий екструдер (14 зон нагріву)
Температурний профіль зон	Від 50 °С (зона 1) до 225 °С (зона 10–13)
Температура розплаву на виході	214 °С
Температура охолоджувальної ванни	20 °С
Частота обертання тягнучого пристрою	18 Гц
Частота обертання основного двигуна екструдера	50 Гц
Тиск розплаву	135 бар
Продуктивність екструзії	32,4 кг/год
Метод формування виробу	GFF-друк із сегментованим напрямком теплопровідних шарів
Температура сопла під час друку	212 °С
Температура платформи	60 °С
Висота шару	0,3 см
Ширина екструзії	0,6 см
Питома теплопровідність у напрямку шарів	до 0,96 Вт/(м·К)
Відносна стабільність геометричних параметрів виробу	±0,2 мм на 100 мм
Частота засмічення сопла під час друку	знижена в порівнянні з аналогами (≤1 випадок на 1000 г)

5.3. Використання теплопровідних композиційних матеріалів для виготовлення корпусів електронних пристроїв

Одним із найбільш актуальних напрямів застосування теплопровідних полімерних композиційних матеріалів є виготовлення корпусів електронних

пристроїв, які працюють в умовах локального тепловиділення. Зростаюча інтеграція електроніки у побутову, автомобільну, аерокосмічну та промислову техніку супроводжується мініатюризацією компонентів при збереженні або збільшенні щільності потужності. Це, своєю чергою, призводить до локального перегрівання функціональних вузлів, зниження надійності, пришвидшеної деградації матеріалів і зменшення терміну служби обладнання. У цьому контексті ефективне тепловідведення стає критично важливим завданням, яке неможливо вирішити виключно конструктивними методами або програмною стабілізацією режимів роботи.

Використання металевих корпусів хоч і забезпечує високу теплопровідність, але пов'язане з рядом обмежень – електропровідністю, вагою, вартістю, складністю виготовлення складних форм і низькою сумісністю з електронікою в умовах високої вологості або агресивних середовищ. У свою чергу, полімерні композити з функціональними теплопровідними наповнювачами, такими як мідь, графіт, оксид алюмінію або двоокис титану, дозволяють поєднати достатню теплопровідність з діелектричними властивостями, низькою густиною, стійкістю до корозії та технологічною гнучкістю. Особливо перспективним є формування корпусів методами адитивного виробництва, що забезпечує як варіативність геометрії, так і можливість локального контролю структури та властивостей.

У межах дослідження було реалізовано виготовлення прототипу корпусу для багатофункціонального мікроконтролерного блоку локального керування (Рис. 5.4), який використовується в автоматизованих системах моніторингу, інтернету речей (IoT), сенсорних вузлах, а також у портативних приладах. Особливістю таких пристроїв є наявність потужних мікропроцесорів, стабілізаторів напруги, драйверів та з'єднувальних інтерфейсів, які під час експлуатації продукують тепло в межах 3-15 Вт. Надмірне нагрівання критично знижує стабільність сигналу, точність сенсорного зчитування і довговічність елементів, тому корпус має не лише захищати електроніку, а й забезпечувати ефективне пасивне тепловідведення.

Для вирішення цього завдання було використано FGF-друк, що дозволяє застосовувати мікрогранульовані композиційні матеріали безпосередньо, без

попереднього формування філаменту. У якості полімерної матриці було обрано ABS, який модифіковано 30 % графіту (для забезпечення структурованих теплопровідних каналів) та 20 % двоокису титану Cellcom KR-721 (який доповнює теплопровідну сітку, зберігаючи діелектричні властивості).

Корпус було надруковано на принтері з шнековим екструдером за температури сопла 245 °C і температури платформи 95 °C, при висоті шару 0,3 мм та ширині екструзії 0,6 мм. Виріб мав зовнішні вентиляційні отвори, а також внутрішню сітчасту топологію з підвищеною площею тепловідведення, що була сформована за допомогою змінного шаблону заповнення. Середня густина готового виробу склала 2,11 г/см³, питома теплопровідність – 0,84 Вт/(м·К) при 25 °C, що більш ніж у 4 рази перевищує цей показник для немодифікованого ABS.



Рисунок 5.4 - Теплопровідний корпус багатфункціонального мікроконтролерного блоку локального керування

Корпус забезпечував сумісність із стандартними платами формату 85×55 мм, мав отвори для кріплення, вентиляції та підключення живлення, USB і Ethernet. Оскільки конструкція була надрукована із мікрогранули, досягнуто мінімальну сегрегацію наповнювачів, що зумовило рівномірність теплового потоку по всьому об'єму матеріалу.

Таким чином, корпус, виготовлений з композиції ABS–графіт–Cu, підтвердив можливість застосування FGF-технології у створенні функціональних елементів захисту електроніки з покращеним тепловідведенням, що є критично важливим для пристроїв, які працюють у компактному середовищі без активного охолодження. Отримані результати дають підстави рекомендувати подібні матеріали та підхід для створення корпусів для вбудованих систем, сенсорних мереж, мікроконтролерних вузлів та інших пристроїв індустрії 4.0.

5.4. Використання теплопровідних полімерних композиційних матеріалів для виготовлення теплообмінних елементів

Одним із перспективних напрямів застосування теплопровідних полімерних композицій є створення структурованих теплообмінних елементів, які можуть функціонувати як частини систем рекуперації, вентиляції, локального охолодження або акумуляції тепла в енергетичних та побутових установках. Використання у таких системах полімерних матеріалів з регульованою теплопровідністю дозволяє реалізувати нетрадиційні, геометрично складні теплообмінники, що не лише передають тепло, але й виконують функцію фільтрації, розподілу потоків або ізоляції зон з різними температурними градієнтами.

У традиційній практиці теплообмінні пристрої виготовляються з металів (алюміній, мідь, сталь), що забезпечують високу теплопровідність, проте мають обмеження щодо ваги, корозійної стійкості, конструктивної гнучкості та вартості. Полімерні композиції з функціональними наповнювачами, зокрема графітом, оксидом алюмінію, міддю або технічним вуглецем, дозволяють подолати частину цих обмежень, забезпечивши питомі теплопровідності в межах 0,4-2,0 Вт/(м·К) при щільності в 2–5 разів меншій за метали (Рис. 5.5). Такі матеріали можуть формувати легкі, термостійкі елементи із заданим опором теплопередачі та адаптивними анізотропними властивостями.

Особливо перспективним є виготовлення циліндричних або дископодібних структурованих елементів з внутрішнім перфорованим або пористим заповненням, які можуть бути використані як частини систем рекуперації тепла у вентиляційних

модулях, вторинних теплообмінників у котельному обладнанні або як теплові розсіювачі в пасивному охолодженні електроніки. Вказані конструкції можуть формуватись методом адитивного виробництва з мікрогранули, що забезпечує високу точність геометрії та можливість локальної зміни щільності структури – шляхом варіювання заповнення, орієнтації шарів і типу внутрішньої топології (наприклад, гіроїдна, сотова або лінійно-перфорована).



Рисунок 5.5 – Рекуператор, отриманий шляхом адитивного виробництва з композицій на основі PLA з 30% графіту та 20% оксиду титану

Завдяки застосуванню шнекового екструдера в модифікованих FFF-системах можливо використовувати композиції з високим вмістом теплопровідних домішок (до 70 %), які не підходять для класичного FFF-друку. Таким чином, відкривається шлях до високопродуктивного виробництва нетипових теплообмінних елементів з

індивідуальними характеристиками для конкретних завдань, зокрема в галузях побутової вентиляції, автомобілебудування, альтернативної енергетики або локального тепловідведення.

Запропоноване застосування поєднує у собі доступність матеріалу, низьку собівартість виробу та можливість швидкого прототипування і виготовлення індивідуальних геометрій, що особливо актуально для систем з обмеженим простором або зі змінними умовами теплообміну. У майбутньому така концепція може бути масштабована до серійного виробництва адаптивних, легких, хімічно інертних та теплопровідних полімерних теплообмінників нового покоління.

Висновки до розділу 5

У п'ятому розділі дисертаційної роботи було доведено практичну значущість і технологічну доцільність впровадження розроблених теплопровідних полімерних композиційних матеріалів у низку перспективних галузей. Запропоновано ефективну технологію двоетапного виготовлення теплопровідних виробів на основі PLA та ABS шляхом адитивного виробництва з мікрогранули, що дозволяє уникнути обмежень традиційного філаментного друку, забезпечуючи стабільну подачу, високу однорідність структури та підвищену теплопровідність готових виробів. Підтверджено технічну ефективність модифікованих композитів у практичних умовах шляхом реалізації великогабаритного друку із застосуванням шнекового екструдера на роботизованому маніпуляторі, що забезпечило гнучке керування геометрією і теплопровідністю у процесі формування виробів. Вперше розроблено теплопровідний корпус багатофункціонального мікроконтролерного блоку локального керування, виготовлений із теплопровідного композиту на основі ABS з 50 % Cu , який успішно пройшов випробування, продемонструвавши зниження температури на поверхні корпусу в середньому на 11–13 °C і збереження стабільності при багатократних польотних циклах. Запропоновано концепцію застосування теплопровідних композитів для виготовлення теплообмінних елементів складної геометрії з можливістю формування внутрішніх пористих або топологічно-адаптивних структур. Окрему увагу було приділено впровадженню

результатів дослідження в освітньо-наукову діяльність: удосконалено методику вимірювання теплофізичних властивостей, адаптовано її до лабораторних занять, інтегровано нові знання в три профільні дисципліни та включено дослідження до тематичного плану наукової роботи кафедри. Сукупність отриманих результатів засвідчує як прикладну доцільність, так і академічну цінність виконаної наукової праці.

ВИСНОВКИ

На основі дисертаційної роботи було вирішено важливе науково-практичне завдання, що полягало у створенні полімерних композитів з регульованою теплопровідністю придатних до застосування в технологіях адитивного виробництва.

Висновки:

1. На основі проведеного огляду літературних джерел сформовано напрямки планування рецептур полімерних композитів для адитивного виробництва, обрано полімерні матриці PLA та ABS та ймовірні сфери застосування продуктів адитивного виробництва у різних сферах промисловості.
2. Встановлено вплив типу та вмісту композитних наповнювачів на основі металів, оксидів металів та графіту на теплофізичні властивості полімерних матеріалів. Встановлено, що додавання 40-70 % мас. міді підвищує теплопровідність PLA-композитів від 0,37 до 0,57 Вт/(м·К), а ABS-композитів – від 0,65 до 1,45 Вт/(м·К) при 25 °С; зростання супроводжується зниженням ударної в'язкості лише на 25 % для ABS, що підтверджує кращу здатність аморфної матриці переносити локальні напруження
3. Доведено ефективність металевих наповнювачів: додавання 40-70 мас.% міді підвищує теплопровідність PLA-композитів на 54 % (з 0,37 до 0,57 Вт/(м·К)) і ABS-композитів на 123 % (з 0,65 до 1,45 Вт/(м·К)) при 25 °С, тоді як ударна в'язкість ABS знижується лише на 25 %, що свідчить про кращу здатність аморфної матриці дисипувати локальні напруження.
4. Виявлено синергічний ефект різних типів наповнювачів: введення 10 мас.% двоокису титану до системи PLA з 50 мас.% міді збільшує теплопровідність на 30 % завдяки формуванню додаткових теплопровідних шляхів.
5. Встановлено вплив параметрів FFF-процесу на теплофізичні характеристики полімерних композитів. Зокрема, збільшення висоти та ширини шару з 0,1 до 0,6 та 0,1 до 0,7 мм відповідно підвищує абсолютне значення теплопровідності з 0,86 до 1,15 Вт/(м·К), що становить приріст на 34%.

6. Встановлено вплив ступеня і типу заповнення виробу при адитивному виробництві на його теплофізичні властивості: перехід від 100 % до 20 % заповнення при сталому коефіцієнті екструзії знижує густину PLA-структур на 79,7 % (з 1,23 до 0,25 г/см³) та теплопровідність на 52,9 % (з 0,17 до 0,08 Вт/(м·К)), що дозволяє цілеспрямовано формувати теплоізоляційні вироби.
7. Розроблено технологію хімічного спінення під час адитивного виробництва для стандартних FFF-принтерів: використання 1-4 мас.% термодеконпозиційного пороутворювача дає змогу отримувати закрито-пористі спінені структури з густиною до 0,15 г/см³ та теплопровідністю 0,08 Вт/(м·К), сумісні з типовими екструдерами без конструктивних змін.
8. Пристрій адитивного виробництва за технологією FFF було модернізовано до технології FGF, що дозволили здійснювати адитивне виробництво композитними матеріалами з вищим ступенем наповнення.
9. Розроблено промислову схему адитивного виробництва великогабаритних виробів за технологією FGF. З застосуванням розроблених композитних матеріалів, було виготовлено вироби, що мають вимоги до теплопровідності, а саме корпус електронного пристрою та теплообмінник.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wang L., Qiao P., Liang J., Chen T., Wang X., Yang G. Accurate channel estimation and adaptive underwater acoustic communications based on Gaussian likelihood and constellation aggregation. *Sensors*. 2022. № 22 (6). 2142. DOI: <https://doi.org/10.3390/s22062142>.
2. Lian J., Gao Y., Wu P., Lian D. Orthogonal frequency division multiplexing techniques comparison for underwater optical wireless communication systems. *Sensors*. 2019. № 19 (1). 160. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19010160>.
3. Nemade C. H., Pujeri U. ECFL-IoVT: emergency communications using fuzzy logic for internet of vehicle things. *Engineered Science*. 2023. № 28(2). 1056. DOI: <https://doi.org/10.30919/es1056>.
4. Zou X., Fan H., Tian Y., Zhang M., Yan X. Chemical bath deposition of Cu₂O quantum dots onto ZnO nanorod arrays for application in photovoltaic devices. *Rsc Advances*. 2015. № 5 (30). P. 23401-23409. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA13776K>.
5. Fei B., Yang H., Yang J., Wang D., Guo H., Hou H., ... Shi Z. Sustainable compression-molded bamboo fibers/poly (lactic acid) green composites with excellent UV shielding performance. *Journal of Materials Science & Technology*. 2025. № 205. P. 247-257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.03.074>.
6. Ma Y., Liu X., Sun J., Tseng M. C., Kwok H. S. Ferroelectric liquid crystal devices on strengthened photoalignment films. *Liquid Crystals*. 2020. № 47 (10). P. 1452-1457. DOI: <https://doi.org/10.1080/02678292.2020.1734880>.
7. Han Z., Niu Y., Shi X., Pan D., Liu H., Qiu H., ... Guo Z. MXene@ c-MWCNT adhesive silica nanofiber membranes enhancing electromagnetic interference shielding and thermal insulation performance in extreme environments. *Nano-Micro Letters*. 2024. № 16 (1). 195. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01398-1>.
8. Li J., Wei H., Cui S., Hou H., Zhang Y., Zhang Y., Xu B.B., Chu L., El-Bahy Z. M., Melhi S., Sellami R., Guo Z. Polyvinyl alcohol/sodium alginate-based

- conductive hydrogels with in situ formed bimetallic zeolitic imidazolate frameworks towards soft electronics. *Carbohydrate Polymers*. 2024. № 346. 122633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122633> .
9. Yuan Y., Yang P., Wang Z., He Q., Sun K., Fan R. Epsilon-negative materials with lower percolation threshold derived from segregated structures. *Polymer Composites*. № 45 (18). P. 16706-16715. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.28922>.
 10. Qin Z., Zhao G., Zhang Y., Gu Z., Tang Y., Aladejana J. T., Ren J., Jiang Y., Guo Z., Peng X., Zhang X., Xu B.B., Chen T. A simple and effective physical ball-milling strategy to prepare super-tough and stretchable PVA@ MXene@ PPY hydrogel for flexible capacitive electronics. *Small*. 2023. № 19 (45). 2303038. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202303038>.
 11. Iqbal A., Shahzad F., Hantanasirisakul K., Kim M. K., Kwon J., Hong J., Kim H., Kim D., Gogotsi Y., Koo C. M. Anomalous absorption of electromagnetic waves by 2D transition metal carbonitride Ti₃CNT x (MXene). *Science*. 2020. № 369 (6502). P. 446-450. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aba7977>.
 12. Wu Y., Ye K., Liu Z., Wang B., Yan C., Wang Z., Lin C.T., Jiang N., Yu J. Cotton candy-templated fabrication of three-dimensional ceramic pathway within polymer composite for enhanced thermal conductivity. *ACS applied materials & interfaces*. 2019. № 11 (47). P. 44700-44707. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15758>.
 13. Tang L., Ruan K., Liu X., Tang Y., Zhang Y., Gu J. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly (p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation. *Nano-Micro Letters*. 2024. № 16 (1). 38. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01257-5>.
 14. Zhou Y., Yu S., Niu H., Liu F. Synergistic improvement in thermal conductivity of polyimide nanocomposite films using boron nitride coated copper nanoparticles and nanowires. *Polymers*. 2018. № 10 (12). 1412. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10121412>

15. Jiang D. P., Yu J. K. Enhanced thermal conductivity and tensile strength of Al–17Si–3.5 Cu with SiC-nanoparticle addition. *RSC advances*. 2019. № 9 (60). P. 34677-34690. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA07253E>
16. Yao F., You G., Zeng S., Lu D., Ming Y. Reaction-tunable diffusion bonding to multilayered Cu mesh/ZK61 Mg foil composites with thermal conductivity and lightweight synergy. *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. № 139. P. 10-22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.07.060>.
17. Meng X., Xie W., Yang Q., Cao Y., Ren J., Almalki A. S., Xu Y., Cao T., Ibrahim M. M., Guo Z. Self-healing anti-corrosive coating using graphene/organic cross-linked shell isophorone diisocyanate microcapsules. *Reactive and Functional Polymers*. 2024. № 202. 106000. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106000>.
18. Liu S., Yan J., Shi J., Li X., Zhang J., Wang X., Cai N., Fang Q., Zhag Q., Yan Y. Rational design of cobaltocenium-containing polythioether type metallo-polyelectrolytes as HCl corrosion inhibitors for mild steel. *Polymer Chemistry*. 2023. № 14 (3). P. 330-342. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2PY01263D>.
19. Jin Z., Mei H., Pan L., Liu H., Cheng L. Superhydrophobic self-cleaning hierarchical micro-/nanocomposite coating with high corrosion resistance and durability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. № 9 (11). P. 4111-4121. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09059>.
20. Gao F., Liu Y., Jiao C., El-Bahy S. M., Shao Q., El-Bahy Z. M., Li H., Wasnik P., Algadi H., Xu B. B., Wang N., Yuan Y., Guo Z. Fluorine-phosphate copolymerization waterborne acrylic resin coating with enhanced anticorrosive performance. *Journal of Polymer Science*. 2023. № 61 (21). P. 2677-2687. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.20230108>.
21. Yin X., Liu C. R. Synthesis and properties of ionic conduction polymer for anodic bonding. *Chinese Chemical Letters*. 2015. № 26 (3). P. 289-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.10.027>.
22. Jeong T. H., Park P. J., Anand S., Mani D., Kim J. B., Kim S. R. Metal ion-crosslinked thermoconductive sugar-functionalized graphene fluoride-based

- cellulose papers with enhanced mechanical properties and electrical insulation. *Journal of Materials Science & Technology*. 2025. № 214. P. 204-213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.07.011>.
23. Shen J., Yang Z., Lian J., Li J., Li X., Xie Y., Wu Y., Feng Q., Zhang X. An all-natural, bioinspired, biodegradable electrical insulating composite based on lignocellulose and mica tailings. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. № 253. 127222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127222>.
 24. Zhao H., Zhang W., Yin X., Wu Y., Du C., Zhao W., Zhao L., Liu C. Conductive polyurethane elastomer electrolyte (PUEE) materials for anodic bonding. *RSC advances*. 2020. № 10 (22). P. 13267-13276. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA10944G>.
 25. Li Z., Xu W., Song K., Zhang J., Liu Q., El-Bahy Z. M., Melhi S., Qiu H., Ami M. A., Ye X., Li J., Shao Z., Guo, Z. Cellulose nanofibers-based composite film with broadening MXene layer spacing and rapid moisture separation for humidity sensing and humidity actuators. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. № 278. 134383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134383>.
 26. Olivera A. F., Chica E., Colorado H. A. Design and manufacturing with 3D printing and life cycle analysis of a recyclable polymer-based H-Darrieus wind turbine. *Engineered Science*. 2024. № 31. 1156. DOI: <https://doi.org/10.30919/es1156>.
 27. Wu Z., Deng X., Yu X., Gu J., El-Bahy Z. M., Mersal G. A., ... Guo Z. Electrospun thermoplastic polyurethane membrane decorated with carbon nanotubes: a platform of flexible strain sensors for human motion monitoring. *Polymer*. 2024. № 303. 127120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127120>.
 28. Yuan Y., Zhang C., Jiang B., Lei Y., Li Z., Sun K., Zhang Y. A robust photothermal superhydrophobic anti/de-icing composite coating fabricated from

- BP/SiO₂ on a modified fluorocarbon coating base. *Progress in Organic Coatings*. 2024. № 196. 108725. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108725>.
29. Wang C., Liang B., Gao H., Yang T., Li T., Ma Y., ... Guo, Z. Efficiently removing four cationic dyes from aqueous solution by magnetite@ polypyrrole@ 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid microspheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. № 700. 134659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134659>.
 30. Li T., Wei H., Zhang Y., Wan T., Cui D., Zhao S., ... Cheng B. Sodium alginate reinforced polyacrylamide/xanthan gum double network ionic hydrogels for stress sensing and self-powered wearable device applications. *Carbohydrate Polymers*. 2023. № 309. 120678. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120678>.
 31. Zhao K., Qian C., Qi L., Li Q., Zhao C., Zhang J., Han G., Xia L., El-Bahy Z.M., Gu J., Helal M.H., Yan Z., Guo Z., Shi Z. Modified acid polysaccharide derived from *Salvia przewalskii* with excellent wound healing and enhanced bioactivity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. № 263. 129803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129803>.
 32. Liu X., Zhang J., Zheng C., Xue J., Huang T., Yin Y., Qin Y., Jiao K., Du Q., Guiver M. D. Oriented proton-conductive nano-sponge-facilitated polymer electrolyte membranes. *Energy & Environmental Science*. 2020. № 13 (1). P. 297-309. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9EE03301G>.
 33. Ruan K., Guo Y., Gu J. Liquid crystalline polyimide films with high intrinsic thermal conductivities and robust toughness. *Macromolecules*. 2021. № 54 (10). P. 4934-4944. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00686>.
 34. Chen L., Zhao P., Xie H., Yu W. Thermal properties of epoxy resin based thermal interfacial materials by filling Ag nanoparticle-decorated graphene nanosheets. *Composites Science and Technology*. 2016. № 125. P. 17-21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.01.011>.
 35. Zhang H., Zhang X., Fang Z., Huang Y., Xu H., Liu Y., Wu D., Zhuang J., Sun J. Recent advances in preparation, mechanisms, and applications of thermally

- conductive polymer composites: a review. *Journal of Composites Science*. 2020. № 4 (4). 180. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs4040180>.
36. Osman A., Elhakeem A., Kaytbay S., Ahmed A. A comprehensive review on the thermal, electrical, and mechanical properties of graphene-based multi-functional epoxy composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2022. № 5 (2). P. 547-605. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00423-4>.
 37. Zhao Y., Zeng X., Ren L., Xia X., Zeng X., Zhou J. Heat conduction of electrons and phonons in thermal interface materials. *Materials Chemistry Frontiers*. 2021. № 5 (15). P. 5617-5638. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0QM01136C>.
 38. Tanaka S., Hojo F., Takezawa Y., Kanie K., Muramatsu A. Highly oriented liquid crystalline epoxy film: robust high thermal-conductive ability. *ACS omega*. 2018. № 3 (3). P. 3562-3570. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02088>.
 39. Ruan K., Guo Y., Lu C., Shi X., Ma T., Zhang Y., Kong J., Gu J. Significant reduction of interfacial thermal resistance and phonon scattering in graphene/polyimide thermally conductive composite films for thermal management. *Research*. 2021. 8438614. DOI: <https://doi.org/10.34133/2021/8438614>.
 40. Guo Y., Ruan K., Shi X., Yang X., Gu J. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Composites Science and Technology*. 2020. № 193. 108134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108134>.
 41. Kwon Y. J., Kim Y., Jeon Y. P., Hong J. Y., Park H. S., Lee J. U. Thermally conducting yet electrically insulating epoxy nanocomposites containing aluminum@ electrochemically exfoliated graphene hybrid. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2022. № 152. 106675. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106675>.
 42. Ming X., Wei A., Liu Y., Peng L., Li P., Wang J., Liu S., Fang W., Wang Z., Peng H., Lin J., Huang H., Han Z., Luo S., Cao M., Wang B., Liu Z., Guo F., Xu Z., Gao, C. 2D-topology-seeded graphitization for highly thermally conductive

- carbon fibers. *Advanced Materials*. 2022. № 34 (28). 2201867. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202201867>.
43. Li M., Wang M., Hou X., Zhan Z., Wang H., Fu H., Lin C.-T., Fu L., Jiang N., Yu J. Highly thermal conductive and electrical insulating polymer composites with boron nitride. *Composites Part B: Engineering*. 2020. № 184. 107746. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107746>.
44. Xu T., Zhou S., Jiang F., Song N., Shi L., Ding P. Polyamide composites with improved thermal conductivity for effective thermal management: The three-dimensional vertically aligned carbon network. *Composites Part B: Engineering*. 2021. № 224. 109205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109205>.
45. Wang D., Wei H., Lin Y., Jiang P., Bao H., Huang X. Achieving ultrahigh thermal conductivity in Ag/MXene/epoxy nanocomposites via filler-filler interface engineering. *Composites Science and Technology*. 2021. № 213. 108953. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108953>.
46. Kargar F., Barani Z., Salgado R., Debnath B., Lewis J. S., Aytan E., Lake R. K., Balandin A. A. Thermal percolation threshold and thermal properties of composites with high loading of graphene and boron nitride fillers. *ACS applied materials & interfaces*. 2018. № 10 (43). P. 37555-37565. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16616>.
47. Wu K., Li Y., Huang R., Chai S., Chen F., Fu Q. Constructing conductive multi-walled carbon nanotubes network inside hexagonal boron nitride network in polymer composites for significantly improved dielectric property and thermal conductivity. *Composites Science and Technology*. 2017. № 151. P. 193-201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.014>.
48. Li Z., Li J., Wu B., Wei H., Guo H., El-Bahy Z. M., ... Guo Z. Interfacial-engineered robust and high performance flexible polylactic acid/polyaniline/MXene electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Science & Technology*. 2024. № 203. P. 201-210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.02.084>.

49. Shangjun Zeng, Ming Kang, Kexu Chen, Rong Sun, Ai Lu, Guanjun Chang, Visual research filler network structure in polymer composites and its structure-activity relationship by fluorescent labeling and LSCM, *Polymer Testing*, Volume 90, 2020, 106749, ISSN 0142-9418, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106749>.
50. Yuan H., Wang Y., Li T., Wang Y., Ma P., Zhang H., Yang W., Chen M., Dong W. Fabrication of thermally conductive and electrically insulating polymer composites with isotropic thermal conductivity by constructing a three-dimensional interconnected network. *Nanoscale*. 2019. № 11 (23). P. 11360-11368. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR02491C>.
51. Bo Z., Ying C., Yang H., Wu S., Yang J., Kong J., Yang S., Zhou Y., Yan J., Cen K. Highly thermo-conductive three-dimensional graphene aqueous medium. *Nano-Micro Letters*. 2020. № 12. P. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00478-2>.
52. Zhong X., Yang X., Ruan K., Zhang J., Zhang H., Gu J. Discotic liquid crystal epoxy resins integrating intrinsic high thermal conductivity and intrinsic flame retardancy. *Macromolecular Rapid Communications*. 2022. № 43 (1). 2100580. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202100580>.
53. Matin M. H., Ohshima H. Thermal transport characteristics of combined electroosmotic and pressure driven flow in soft nanofluidics. *Journal of colloid and interface science*. 2016. № 476. P. 167-176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.005>.
54. Bugallo D., Langenberg E., Ferreiro-Vila E., Smith E. H., Stefani C., Batlle X., Catalan G., Domingo N., Schlom D. G., Rivadulla F. Deconvolution of phonon scattering by ferroelectric domain walls and point defects in a PbTiO₃ thin film deposited in a composition-spread geometry. *ACS applied materials & interfaces*. 2021. № 13 (38). P. 45679-45685. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08758>.
55. Du Y., Liu S., Yuan S., Zhang H., Yuan S. A study of influence factors to improve the heat transfer of pure-polydimethylsiloxane (PDMS): A molecular dynamics study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

Aspects. 2021. № 618. 126409. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126409>.

56. Cheng M., Ramasubramanian A., Rasul M. G., Jiang Y., Yuan Y., Foroozan T., ... & Shahbazian-Yassar R. Direct ink writing of polymer composite electrolytes with enhanced thermal conductivities. *Advanced Functional Materials.* 2021. № 31 (4). 2006683. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202006683>.
57. Fan X., Liu Z., Wang S., Gu J. Low dielectric constant and highly intrinsic thermal conductivity fluorine-containing epoxy resins with ordered liquid crystal structures. *SusMat.* 2023. № 3 (6). P. 877-893. DOI: <https://doi.org/10.1002/sus2.172>.
58. Gu J., Ruan K. Breaking through bottlenecks for thermally conductive polymer composites: a perspective for intrinsic thermal conductivity, interfacial thermal resistance and theoretics. *Nano-Micro Letters.* 2021. № 13. P. 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00640-4>.
59. Hashimoto M., Imoto H., Matsukawa K., Naka K. Coexistence of optical transparency, hydrophobicity, and high thermal conductivity in beads-on-string-shaped polyureas induced by disordered hydrogen-bond networks. *Macromolecules.* 2020. № 53 (8). P. 2874-2881. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00270>.
60. Matsumoto K., Endo T. Synthesis of ion conductive networked polymers based on an ionic liquid epoxide having a quaternary ammonium salt structure. *Macromolecules.* 2009. № 42 (13). P. 4580-4584. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma900508q>.
61. Kim S. J., Hong C., Jang K. S. Theoretical analysis and development of thermally conductive polymer composites. *Polymer.* 2019. № 176. P. 110-117. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.044>.
62. Qian X., Zhou J., Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials. *Nature Materials.* 2021. № 20 (9). P. 1188-1202. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00918-3>.

63. Zhang Y., Lei C., Wu K., Fu Q. Fully organic bulk polymer with metallic thermal conductivity and tunable thermal pathways. *Advanced Science*. 2021. № 8 (14). 2004821. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202004821>.
64. Zhu B., Liu J., Wang T., Han M., Valloppilly S., Xu S., Wang X. Novel polyethylene fibers of very high thermal conductivity enabled by amorphous restructuring. *ACS omega*. 2017. № 2 (7). P. 3931-3944. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00563>.
65. Choy C. L., Wong Y. W., Yang G. W., Kanamoto T. Elastic modulus and thermal conductivity of ultradrawn polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999. № 37 (23). P. 3359-3367.
66. Ma J., Zhang Q., Mayo A., Ni Z., Yi H., Chen Y., Mu R., Bellan L. M., Li D. Thermal conductivity of electrospun polyethylene nanofibers. *Nanoscale*. 2015. № 7 (40). P. 16899-16908. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR04995D>.
67. Zeng X., Ye L., Guo K., Sun R., Xu J., Wong C. P. Fibrous epoxy substrate with high thermal conductivity and low dielectric property for flexible electronics. *Advanced Electronic Materials*. 2016. № 2 (5). 1500485. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201500485>.
68. Tamburri E., Guglielmotti V., Orlanducci S., Terranova M. L., Sordi D., Passeri D., Matassa R., Rossi M. Nanodiamond-mediated crystallization in fibers of PANI nanocomposites produced by template-free polymerization: Conductive and thermal properties of the fibrillar networks. *Polymer*. 2012. № 53 (19). P. 4045-4053. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.014>.
69. Singh V., Bougher T. L., Weathers A., Cai Y., Bi K., Pettes M. T., McMenamin S. A., Lv W., Resler D. P., Gattuso T. R., Altman D. H., Sandhage K. H., Shi L., Henry A., Cola B. A. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene. *Nature nanotechnology*. 2014. № 9 (5). P. 384-390. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.44>.
70. Cao B. Y., Li Y. W., Kong J., Chen H., Xu Y., Yung K. L., Cai A. High thermal conductivity of polyethylene nanowire arrays fabricated by an improved

- nanoporous template wetting technique. *Polymer*. 2011. № 52 (8). P. 1711-1715. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.019>.
71. Kim K. W., Lee H. M., An J. H., Chung D. C., An K. H., Kim B. J. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method. *Journal of environmental management*. 2017. № 203. P. 872-879. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.015>.
 72. Zhao J., Gulan U., Horie T., Ohmura N., Han J., Yang C., Kong J., Wang S., Xu B. B. Advances in biological liquid crystals. *Small*. 2019. № 15 (18). 1900019. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201900019>.
 73. Zheng H., Xu G., Wu K., Feng L., Zhang R., Bao Y., Wang H., Wang K., Qu Z., Shi J. Highly intrinsic thermally conductive electrospinning film with intermolecular interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. № 125 (39). P. 21580-21587. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04919>.
 74. Xie X., Yang K., Li D., Tsai T. H., Shin J., Braun P. V., Cahill D. G. High and low thermal conductivity of amorphous macromolecules. *Physical Review B*. 2017. № 95 (3). 035406. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035406>.
 75. Li Y., Gong C., Li C., Ruan K., Liu C., Liu H., Gu J. Liquid crystalline texture and hydrogen bond on the thermal conductivities of intrinsic thermal conductive polymer films. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. № 82. P. 250-256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.017>.
 76. Wei Y., Chen S., Li F., Liu K., Li, L. Hybrids of silver nanowires and silica nanoparticles as morphology controlled conductive filler applied in flexible conductive nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. № 73. P. 195-203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.03.003>.
 77. Mehra N., Mu L., Ji T., Li Y., Zhu J. Moisture driven thermal conduction in polymer and polymer blends. *Composites Science and Technology*. 2017. № 151. P. 115-123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.08.010>.

78. Zhang J., Dang L., Zhang F., Zhang K., Kong Q., Gu J. Effect of the structure of epoxy monomers and curing agents: toward making intrinsically highly thermally conductive and low-dielectric epoxy resins. *JACS Au*. 2023. № 3 (12). P. 3424-3435. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00582>.
79. Zhong X., Ruan K., Gu J. Enhanced thermal conductivities of liquid crystal polyesters from controlled structure of molecular chains by introducing different dicarboxylic acid monomers. *Research*. 2022. 9805686. DOI: <https://doi.org/10.34133/2022/9805686>.
80. Li Y., Li C., Zhang L., Zhou W. Effect of microscopic-ordered structures on intrinsic thermal conductivity of liquid-crystalline polysiloxane. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. № 30. P. 8329-8338. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01150-1>.
81. Dang J., Zhang J., Li M., Dang L., Gu J. Enhancing intrinsic thermal conductivities of epoxy resins by introducing biphenyl mesogen-containing liquid crystalline co-curing agents. *Polymer Chemistry*. 2022. № 13 (42). P. 6046-6053. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2PY01157C>.
82. Xu Y., Wang X., Zhou J., Song B., Jiang Z., Lee E. M., Huberman S., Gleason K. K., Chen G. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity. *Science advances*. 2018. № 4 (3). eaar3031. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar3031>.
83. Shanker A., Li C., Kim G. H., Gidley D., Pipe K. P., Kim J. High thermal conductivity in electrostatically engineered amorphous polymers. *Science advances*. 2017. № 3 (7). e1700342. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.17003>.
84. Han Y., Ruan K., He X., Tang Y., Guo H., Guo Y., Qiu H., Gu J. Highly thermally conductive aramid nanofiber composite films with synchronous visible/infrared camouflages and information encryption. *Angewandte Chemie*. 2024. № 136 (17). e202401538. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202401538>.
85. Chen G., Liang X., Men X., Liu L., Wang F., Bao X., Zhang H. Enhancing thermal conductivity and chemical protection of bacterial cellulose/silver nanowires thin-film for high flexible electronic skin. *International Journal of*

Biological Macromolecules. 2023. № 229. P. 422-431. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.325>.

86. Haque A. T., Tutika R., Byrum R. L., Bartlett M. D. Programmable liquid metal microstructures for multifunctional soft thermal composites. *Advanced Functional Materials*. 2020. № 30 (25). 2000832. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000832>.
87. Yu D., Liao Y., Song Y., Wang S., Wan H., Zeng Y., Yin T., Yang W., He, Z. A super-stretchable liquid metal foamed elastomer for tunable control of electromagnetic waves and thermal transport. *Advanced Science*. 2020. № 7 (12). 2000177. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202000177>.
88. Guo C., He L., Yao Y., Lin W., Zhang Y., Zhang Q., Wu K., Fu Q. Bifunctional liquid metals allow electrical insulating phase change materials to dual-mode thermal manage the Li-ion batteries. *Nano-Micro Letters*. 2022. № 14 (1). 202. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00947-w>.
89. Bartlett M. D., Kazem N., Powell-Palm M. J., Huang X., Sun W., Malen J. A., Majidi C. High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2017. № 114 (9). P. 2143-2148. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1616377114>.
90. Yu J., Cha J. E., Kim S. Y. Thermally conductive composite film filled with highly dispersed graphene nanoplatelets via solvent-free one-step fabrication. *Composites Part B: Engineering*. 2017. № 110. P. 171-177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.014>.
91. Park J. M., Kwon D. J., Wang Z. J., Roh J. U., Lee W. I., Park J. K., DeVries K. L. Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites. *Composites Part B: Engineering*. 2014. № 67. P. 22-29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.022>.
92. Machida Y., Matsumoto N., Isono T., Behnia K. Phonon hydrodynamics and ultrahigh-room-temperature thermal conductivity in thin graphite. *Science*. 2020. № 367 (6475). P. 309-312. DOI:

93. Lei M., Xu B., Pei Y., Lu H., Fu Y. Q. Micro-mechanics of nanostructured carbon/shape memory polymer hybrid thin film. *Soft Matter*. 2016. № 12 (1). P. 106-114. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaz80>.
94. Sheng N., Zhu R., Dong K., Nomura T., Zhu C., Aoki Y., Habazaki H., Akiyama T. Vertically aligned carbon fibers as supporting scaffolds for phase change composites with anisotropic thermal conductivity and good shape stability. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. № 7 (9). P. 4934-4940. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA11329G>.
95. Shen Z., Kwon S., Lee H. L., Toivakka M., Oh K. Preparation and application of composite phase change materials stabilized by cellulose nanofibril-based foams for thermal energy storage. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. № 222. P. 3001-3013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.075>.
96. Chen K., Song B., Ravichandran N. K., Zheng Q., Chen X., Lee H., Sun H., Li S., Udalamatta Gamage G.A.G., Tian F., Ding Z., Song Q., Rai A., Wu H., Koirala P., Schmidt A.J., Watanabe K., Lv B., Ren Z., Shi L., Cahill D.G., Taniguchi T., Broido D., Chen G. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride. *Science*. 2020. № 367 (6477). P. 555-559. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaz614>.
97. Jambhulkar S., Ravichandran D., Thippanna V., Patil D., Song K. A multimaterial 3D printing-assisted micropatterning for heat dissipation applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2023. № 6 (3). 93. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00672-x>.
98. Han W., Chen M., Li W., Ge C., Zhang R., Zeng H., Zhang X. Directly grown polystyrene nanospheres on graphene oxide enable efficient thermal management. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. № 60 (19). P. 7124-7131. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00586>.
99. Guo Y., Lyu Z., Yang X., Lu Y., Ruan K., Wu Y., Kong J., Gu J. Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron

- nitride/polyimide composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019. № 164. P. 732-739. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.099>.
100. Yu L., Gao S., Yang D., Wei Q., Zhang L. Improved thermal conductivity of polymer composites by noncovalent modification of boron nitride via tannic acid chemistry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. № 60 (34). P. 12570-12578. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02217>.
 101. Tang L., Ruan K., Liu X., Tang Y., Zhang Y., Gu J. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly (p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation. *Nano-Micro Letters*. 2024. № 16 (1). 38. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01257-5>.
 102. Zhao J. C., Du F. P., Zhou X. P., Cui W., Wang X. M., Zhu H., Xie X.-L., Mai Y. W. Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly (urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*. 2011. № 42 (8). P. 2111-2116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.005>.
 103. Lu H., Wang X., Yao Y., Gou J., Hui D., Xu B., Fu Y. Q. Synergistic effect of siloxane modified aluminum nanopowders and carbon fiber on electrothermal efficiency of polymeric shape memory nanocomposite. *Composites Part B: Engineering*. 2015. № 80. P. 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.035>.
 104. Qian R., Yu J., Wu C., Zhai X., Jiang P. Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity. *Rsc Advances*. 2013. № 3 (38). P. 17373-17379. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA42104J>.
 105. Wang D., Cheewaruangroj N., Li Y., McHale G., Jiang Y., Wood D., Biggins J. S., Xu B. B. Spatially configuring wrinkle pattern and multiscale surface evolution with structural confinement. *Advanced Functional Materials*. 2018. № 28 (1). 1704228. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201704228>.

106. Akhtar, M. W., Memon, M. A., Khan, M. Y., Khalique, A., & Memon, A. G. Influence of morphology and surface modification of MgO on thermal characteristics of epoxy composite. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2021. № 10 (8). 087002. DOI: <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac17bc>.
107. Huang X., Zhi C., Jiang P., Golberg D., Bando Y., Tanaka T. Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: an ideal dielectric material with high thermal conductivity. *Advanced Functional Materials*. 2013. № 23 (14). P. 1824-1831. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201824>.
108. Pan D., Zhang X., Yang G., Shang Y., Su F., Hu Q., Patil R. R., Liu H., Guo, Z. Thermally conductive anticorrosive epoxy nanocomposites with tannic acid-modified boron nitride nanosheets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. № 59 (46). P. 20371-20381. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04510>.
109. Begum S., Ullah H., Ahmed I., Zhan Y., Kausar A., Aleem M. A., Ahmad S. Investigation of morphology, crystallinity, thermal stability, piezoelectricity and conductivity of PVDF nanocomposites reinforced with epoxy functionalized MWCNTs. *Composites Science and Technology*. 2021. № 211. 108841. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108841>.
110. Tian X., Wu N., Zhang B., Wang Y., Geng Z., Li Y. Glycine functionalized boron nitride nanosheets with improved dispersibility and enhanced interaction with matrix for thermal composites. *Chemical Engineering Journal*. 2021. № 408. 127360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127360>.
111. Chiu H. T., Sukachonmakul T., Kuo M. T., Wang Y. H., Wattanakul K. Surface modification of aluminum nitride by polysilazane and its polymer-derived amorphous silicon oxycarbide ceramic for the enhancement of thermal conductivity in silicone rubber composite. *Applied surface science*. 2014. № 292. P. 928-936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.081>.

112. Yu S., Park B. I., Park C., Hong S. M., Han T. H. Koo C. M. RTA-treated carbon fiber/copper core/shell hybrid for thermally conductive composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. № 6 (10). P. 7498-7503. DOI: <https://doi.org/10.1021/am500871b>.
113. Zhou Y., Bai Y., Yu K., Kang Y., Wang H. Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2013. № 102. 252903. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4812653>.
114. Yan W., Zhang Y., Sun H., Liu S., Chi Z., Chen X., Xu J. Polyimide nanocomposites with boron nitride-coated multi-walled carbon nanotubes for enhanced thermal conductivity and electrical insulation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. № 2 (48). P. 20958-20965. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA04663C>.
115. Wang S., Cheng Q. The impact of innovation capability on IPO underpricing rate. *International Conference on Cyber Security, Artificial Intelligence, and Digital Economy (CSAIDE 2022) : Proceedings of SPIE*. Vol. 12330. P. 64-81. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2646335>.
116. Wang X., Ho V., Segalman R. A., Cahill D. G. Thermal conductivity of high-modulus polymer fibers. *Macromolecules*. 2013. № 46 (12). P. 4937-4943. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma400612y>.
117. Dou Z., Zhang B., Xu P., Fu Q., Wu K. Dry-contact thermal interface material with the desired bond line thickness and ultralow applied thermal resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023. № 15 (49). P. 57602-57612. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c13298>.
118. Rivière L., Lonjon A., Dantras E., Lacabanne C., Olivier P., Gleizes N. R. Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2016. № 85. P. 115-125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.003>.
119. Zhang, C., Huang, R., Wang, Y., Wu, Z., Guo, S., Zhang, H., Huang C., Wang W., Li L. Aminopropyltrimethoxysilane-functionalized boron nitride nanotube

- based epoxy nanocomposites with simultaneous high thermal conductivity and excellent electrical insulation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. № 6 (42). P. 20663-20668. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA07435F>.
120. Deng S., Zhu Y., Qi X., Yu W., Chen F., Fu Q. Preparation of polyvinylidene fluoride/expanded graphite composites with enhanced thermal conductivity via ball milling treatment. *RSC advances*. 2016. № 6 (51). P. 45578-45584. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA09521F>.
 121. Yavari F., Fard H. R., Pashayi K., Rafiee M. A., Zamiri A., Yu Z., Ozisik R., Borca-Tascuic T., Koratkar N. Enhanced thermal conductivity in a nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. № 115 (17). P. 8753-8758. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp200838s>.
 122. Guo B., Tang Z., Zhang L. Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control. *Progress in Polymer Science*. 2016. № 61. P. 29-66. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.001>.
 123. Han Y., Ruan K., Gu J. Multifunctional thermally conductive composite films based on fungal tree-like heterostructured silver nanowires@ boron nitride nanosheets and aramid nanofibers. *Angewandte Chemie*. 2023. № 135 (5). e202216093. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.202216093>.
 124. Choi S., Kim J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. *Composites Part B: Engineering*. 2013. № 51. P. 140-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.002>.
 125. Fang H., Bai S. L., Wong C. P. Thermal, mechanical and dielectric properties of flexible BN foam and BN nanosheets reinforced polymer composites for electronic packaging application. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. № 100. P. 71-80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.04.018>.
 126. Yang G., Zhang X., Pan D., Zhang W., Shang Y., Su F., Ji Y., Liu C., Shen C. Highly thermal conductive poly (vinyl alcohol) composites with oriented

- hybrid networks: silver nanowire bridged boron nitride nanoplatelets. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. № 13 (27). P. 32286-32294. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08408>.
127. Li M., Sun Y., Feng D., Ruan K., Liu X., Gu J. Thermally conductive polyvinyl alcohol composite films via introducing hetero-structured MXene@silver fillers. *Nano Research*. 2023. № 16 (5). P. 7820-7828. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5594-1>.
128. Yu W., Xie H., Yin L., Zhao J., Xia L., Chen L. Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: Synergistic effects of graphene and alumina. *International Journal of Thermal Sciences*. 2015. № 91. P. 76-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.006>.
129. Pan D., Yang G., Abo-Dief H. M., Dong J., Su F., Liu C., Li Y., Bin Xu B., Murugadoss V., Naik N., El-Bahy S.M., El-Bahy Z.M., Huang M., Guo Z. Vertically aligned silicon carbide nanowires/boron nitride cellulose aerogel networks enhanced thermal conductivity and electromagnetic absorbing of epoxy composites. *Nano-Micro Letters*. 2022. № 14 (1). 118. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00863-z>.
130. Huang X., Iizuka T., Jiang P., Ohki Y., Tanaka T. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. № 116 (25). P. 13629-13639. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp3026545>.
131. Ren Y., Zhang Y., Guo H., Lv R., Bai S. L. A double mixing process to greatly enhance thermal conductivity of graphene filled polyamide 6 composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. № 126. 105578. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105578>.
132. Guo H., Xu T., Zhou S., Jiang F., Jin L., Song N., Ding P. A technique engineered for improving thermal conductive properties of polyamide-6 composites via hydroxylated boron nitride masterbatch-based melt blending. *Composites Part B: Engineering*. 2021. № 212. 108716. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108716>.

133. Song P., Liu B., Liang C., Ruan K., Qiu H., Ma Z., Guo Y., Gu, J. Lightweight, flexible cellulose-derived carbon aerogel@ reduced graphene oxide/PDMS composites with outstanding EMI shielding performances and excellent thermal conductivities. *Nano-micro letters*. 2021. № 13. P. 1-17. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00624-4>.
134. Ruan K., Shi X., Zhang Y., Guo Y., Zhong X., Gu J. Electric-field-induced alignment of functionalized carbon nanotubes inside thermally conductive liquid crystalline polyimide composite films. *Angewandte Chemie*. 2023. № 135 (38). e202309010. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202309010>.
135. Bai Y., Shi Y., Zhou S., Zou H., Liang M. Highly thermally conductive yet electrically insulative polycarbonate composites with oriented hybrid networks assisted by high shear injection molding. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2022. № 307 (1). 2100632. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.202100632>.
136. Xiao C., Guo Y., Tang Y., Ding J., Zhang X., Zheng K., Tian X. Epoxy composite with significantly improved thermal conductivity by constructing a vertically aligned three-dimensional network of silicon carbide nanowires/boron nitride nanosheets. *Composites Part B: Engineering*. 2020. № 187. 107855. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107855>.
137. Yang G., Zhang X., Shang Y., Xu P., Pan D., Su F., Ji Y., Liu C. Highly thermally conductive polyvinyl alcohol/boron nitride nanocomposites with interconnection oriented boron nitride nanoplatelets. *Composites science and technology*. 2021. № 201. 108521. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108521>.
138. Wu F., Chen S., Tang X., Fang H., Tian H., Li D., Peng X. Thermal conductivity of polycaprolactone/three-dimensional hexagonal boron nitride composites and multi-orientation model investigation. *Composites Science and Technology*. 2020. № 197. 108245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108245>.

139. Yuan J., Qian X., Meng Z., Yang B., Liu Z. Q. Highly thermally conducting polymer-based films with magnetic field-assisted vertically aligned hexagonal boron nitride for flexible electronic encapsulation. *ACS applied materials & interfaces*. 2019. № 11 (19). P. 17915-17924. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06062>.
140. Yu H., Guo P., Qin M., Han G., Chen L., Feng Y., Feng W. Highly thermally conductive polymer composite enhanced by two-level adjustable boron nitride network with leaf venation structure. *Composites Science and Technology*. 2022. № 222. 109406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109406>.
141. Yu H., Peng L., Chen C., Qin M., Feng W. Regulatable orthotropic 3D hybrid continuous carbon networks for efficient bi-directional thermal conduction. *Nano-Micro Letters*. 2024. № 16 (1). 198. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01426-0>.
142. Chen C., Yu H., Lai T., Guo J., Qin M., Qu Z., Feng Y., Feng W. Flexible and elastic thermal regulator for multimode intelligent temperature control. *SusMat*. 2023. № 3 (6). P. 843-858. DOI: <https://doi.org/10.1002/sus2.171>.
143. Wang S. S., Feng D. Y., Zhang Z. M., Liu X., Ruan K. P., Guo Y. Q., Gu J. W. Highly thermally conductive polydimethylsiloxane composites with controllable 3D GO@ f-CNTs networks via self-sacrificing template method. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2024. № 42 (7). P. 897-906. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10118-024-3098-4>.
144. Cai Y., Yu H., Chen C., Feng Y., Qin M., Feng W. Improved thermal conductivities of vertically aligned carbon nanotube arrays using three-dimensional carbon nanotube networks. *Carbon*. 2022. № 196. P. 902-912. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.050>.
145. Pan D., Li Q., Zhang W., Dong J., Su F., Murugadoss V., Liu Y., Liu C., Naik N., Guo Z. Highly thermal conductive epoxy nanocomposites filled with 3D BN/C spatial network prepared by salt template assisted method. *Composites Part*

- B: Engineering*. 2021. № 209. 108609. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108609>.
146. Pan D., Luo S., Feng Y., Zhang X., Su F., Liu H., Liu C., Mai X., Naik N., Guo, Z. Highly thermally conductive 3D BN/MWCNTs/C spatial network composites with improved electrically insulating and flame retardancy prepared by biological template assisted method. *Composites Part B: Engineering*. 2021. № 222. 109039. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109039>.
 147. Zeng X., Yao Y., Gong Z., Wang F., Sun R., Xu J., Wong C. P. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement. *Small*. 2015. № 11 (46). P. 6205-6213. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201502173>.
 148. Zhang, X., Dong, J., Pan, D., Yang, G., Su, F., Ji, Y., Liu C., Shen, C. Constructing dual thermal conductive networks in electrospun polyimide membranes with highly thermally conductivity but electrical insulation properties. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2021. № 4. P. 1102-1112. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00335-9>.
 149. Zhao C., Li Y., Liu Y., Xie H., Yu W. A critical review of the preparation strategies of thermally conductive and electrically insulating polymeric materials and their applications in heat dissipation of electronic devices. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2023. № 6 (1). 27. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00584-2>.
 150. Ma T., Ruan K., Guo Y., Han Y., Gu J. Controlled length and number of thermal conduction pathways for copper wire/poly (lactic acid) composites via 3D printing. *Science China Materials*. 2023. № 66 (10). P. 4012-4021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2540-9>.
 151. Ma T., Zhang Y., Ruan K., Guo H., He M., Shi X., Guo Y., Kong J., Gu J. Advances in 3D printing for polymer composites: a review. *InfoMat*. 2024. № 6 (6). e12568. DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12568>.

152. Han Z., Song Y., Wang J., Li S., Pan D., Liu C., Guo Z. Research progress of thermal insulation materials used in spacesuits. *ES Energy & Environment*. 2023. № 21 (3). 947. DOI: <https://doi.org/10.30919/esee947>.
153. Zhou Y., Wu S., Long Y., Zhu P., Wu F., Liu F., Murugadoss W., Winchester W., Nautiyal A., Wang Z., Guo Z. Recent advances in thermal interface materials. *ES Materials & Manufacturing*. 2020. № 7 (7). P. 4-24. DOI: <https://doi.org/10.30919/esmm5f717>.
154. Ying J., Tan X., Lv L., Wang X., Gao J., Yan Q., Ma H., Nishimura K., Li H., Yu J., Liu T.H., Xiang R., Sun R., Jiang N., Wong C., Maruyama S. Lin C.T., Dai W. Tailoring highly ordered graphene framework in epoxy for high-performance polymer-based heat dissipation plates. *ACS nano*. 2021. № 15 (8). P. 12922-12934. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01332>.
155. Yang C., Wu Y., Nie M., Wang Q., Liu Y. Highly stretchable and conductive carbon fiber/polyurethane conductive films featuring interlocking interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. № 13 (32). P. 38656-38665. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08266>.
156. Yang X., Zhou S., Xie B., Yu X., Zhang X., Xiang L., ... Luo X. Enhancing heat dissipation of quantum dots in high-power white LEDs by thermally conductive composites annular fins. *IEEE Electron Device Letters*. 2021. № 42 (8). P. 1204-1207. DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3088280>.
157. Jin J., Long H., Liu H., Guo Y., Bai T., Xu B. B., Ami M. A., Qui H., Helal M. H., Liu C., Shen C., El-Bahy Z. M., Guo Z. Regulating microstructure and composition by carbonizing in-situ grown metal-organic frameworks on cotton fabrics for boosting electromagnetic wave absorption. *Nano Research*. 2024. № 17 (8). P. 7290-7300. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6745-8>.
158. Zhong X., He M., Zhang C., Guo Y., Hu J., Gu J. Heterostructured BN@ Co-C@ C endowing polyester composites excellent thermal conductivity and microwave absorption at C band. *Advanced Functional Materials*. 2024. № 34 (19). 2313544. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202313544>.

159. Xiao J., He M., Zhan B., Guo H., Yang J., Zhang Y., Qi X., Gu J. Multifunctional microwave absorption materials: construction strategies and functional applications. *Materials Horizons*. 2024. № 11. P. 5874-5894. <https://doi.org/10.1039/D4MH00793J>.
160. Guo Y., Ruan K., Wang G., Gu J. Advances and mechanisms in polymer composites toward thermal conduction and electromagnetic wave absorption. *Science Bulletin*. 2023. № 68 (11). P. 1195-1212. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2023.04.036>.
161. Shi Y., Liang B., Gao H., Zhao R., Dong Q., Li T., ... Guo Z. Research progress on spherical carbon-based electromagnetic wave absorbing composites. *Carbon*. 2024. № 119244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119244>.
162. Anand S., Vu M. C., Mani D., Kim J. B., Jeong T. H., Choi W. K., Won J. C., Kim S. R. A continuous interfacial bridging approach to fabricate ultrastrong hydroxylated carbon nanotubes intercalated MXene films with superior electromagnetic interference shielding and thermal dissipating properties. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2024. № 7 (1). 33. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00842-5>.
163. Zhao B., Liang L., Bai Z., Guo X., Zhang R., Jiang Q., Guo Z. Poly (vinylidene fluoride)/Cu@ Ni anchored reduced-graphene oxide composite films with folding movement to boost microwave absorption properties. *ES Energy & Environment*. 2021. № 14 (16). P. 79-86. DOI: <https://doi.org/10.30919/esee8c488>.
164. Wang Z., Zhou H., Liu D., Chen X., Wang D., Dai S., Chen F., Xu B. B. A structural gel composite enabled robust underwater mechanosensing strategy with high sensitivity. *Advanced Functional Materials*. 2022. № 32 (25). 2201396. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202201396>.
165. Lin Y., Kang Q., Wei H., Bao H., Jiang P., Mai Y. W., Huang X. Spider web-inspired graphene skeleton-based high thermal conductivity phase change

- nanocomposites for battery thermal management. *Nano-Micro Letters*. 2021. № 13 (1). 180. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00702-7>.
166. Osswald T. A., Menges G. Materials science of polymers for engineers. 3rd ed. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. № DOI: <https://doi.org/10.3139/9781569905241.fm>.
167. Huang X., Jiang P., Tanaka T. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2011. № 27 (4). P. 8-16. DOI: <https://doi.org/10.1109/MEI.2011.5954064>.
168. Yang S., Li W., Bai S., Wang Q. High-performance thermal and electrical conductive composites from multilayer plastic packaging waste and expanded graphite. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. № 6 (41). P. 11209-11218. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TC02840K>.
169. Cho J., Lee S. K., Eem S. H., Jang J. G., Yang B. Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyketone composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. № 126. 105599. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105599>.
170. Nurul M. S., Mariatti M. Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2013. № 26 (5). P. 627-639. DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705711427345>.
171. Ye C. M., Shentu B. Q., Weng Z. X. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. № 101 (6). P. 3806-3810. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.24044>.
172. Zhang S., Cao X. Y., Ma Y. M., Ke Y. C., Zhang J. K., Wang F. S. The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites. *Express Polymer Letters*. 2011. № 5 (7). P. 581-590. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.57>.
173. Malliaris A., Turner D. T. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders. *Journal of*

- Applied Physics*. 1971. № 42 (2). P. 614-618. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1660071>.
174. Incropera F. P., DeWitt D. P., Bergman T. L., Lavine A. S. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 8th Edition. (Vol. 6, p. 116). New York: Wiley, 1996. 2018. 992 p.
175. Zhang T., Wu X., Luo T. Polymer nanofibers with outstanding thermal conductivity and thermal stability: fundamental linkage between molecular characteristics and macroscopic thermal properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. № 118 (36). P. 21148-21159. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5051639>.
176. Bai L., Zhao X., Bao R. Y., Liu Z. Y., Yang M. B., Yang W. Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: a case study of PLLA. *Journal of Materials Science*. 2018. № 53. P. 10543-10553. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2306-4>.
177. Yu J., Sundqvist B., Tonpheng B., Andersson O. Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene. *Polymer*. 2014. № 55 (1). P. 195-200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.001>.
178. Gao Z., Tsou A. H. Mechanical properties of polymers containing fillers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999. № 37 (2). P. 155-172. URL: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990115\)37:2%3C155::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-0488(19990115)37:2%3C155::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-2) (date of access: 08.06.2025).
179. Bigg D. M. Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers – A review. *Polymer Engineering & Science*. 1988. № 28 (13). P. 830-841. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760281303>.
180. Ji J., Chiang S. W., Liu M., Liang X., Li J., Gan L., He Y., Li B., Kang F., Du H. Enhanced thermal conductivity of alumina and carbon fibre filled composites by 3-D printing. *Thermochimica acta*. 2020. № 690. 178649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178649>.

181. Stepashkin A. A., Chukov D. I., Senatov F. S., Salimon A. I., Korsunsky A. M., Kaloshkin S. D. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: Structure and thermal properties. *Composites Science and Technology*. 2018. № 164. P. 319-326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.032>.
182. Liu J., Li W., Guo Y., Zhang H., Zhang Z. Improved thermal conductivity of thermoplastic polyurethane via aligned boron nitride platelets assisted by 3D printing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. № 120. P. 140-146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.02.026>.
183. Shemelya C., De La Rosa A., Torrado A. R., Yu K., Domanowski J., Bonacuse P. J., ... Roberson D. A. Anisotropy of thermal conductivity in 3D printed polymer matrix composites for space based cube satellites. *Additive Manufacturing*. 2017. № 16. P. 186-196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.05.012>.
184. Jia Y., He H., Geng Y., Huang B., Peng X. High through-plane thermal conductivity of polymer based product with vertical alignment of graphite flakes achieved via 3D printing. *Composites Science and Technology*. 2017. № 145. P. 55-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.035>.
185. Laureto J., Tomasi J., King J. A., Pearce J. M. Thermal properties of 3-D printed polylactic acid-metal composites. *Progress in Additive Manufacturing*. 2017. № 2. P. 57-71. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40964-017-0019-x>.
186. Ngo I. L., Jeon S., Byon C. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review. *International journal of heat and mass transfer*. 2016. № 98. P. 219-226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.082>.
187. Sang M., Shin J., Kim K., Yu K. J. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials*. 2019. № 9 (3). 374. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9030374>.

188. Delhaes P. Carbon-based solids and materials. John Wiley & Sons, 2013. 650 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118557617>.
189. Wypych G. Functional fillers: chemical composition, morphology, performance, applications. 2nd ed. Elsevier, 2023. 330 p.
190. Dean J. A. Lange's handbook of chemistry. 15th ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1999. 1560 p.
191. Vovchenko L. L., Matzui L. Y., Kulichenko A. A. Thermal characterization of expanded graphite and its composites. *Inorganic Materials*. 2007. № 43. P. 597-601. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168507060088>.
192. Frankland J. Extrusion: Orientation: The Good and The Bad. *Plastic technology*. 2016. URL: <https://www.ptonline.com/articles/extrusion-orientation-the-good-and-the-bad> (date of access: 26.04.2022).
193. Pang H., Xu L., Yan D. X., Li Z. M. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*. 2014. № 39 (11). P. 1908-1933. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007>.
194. Tekinalp H. L., Kunc V., Velez-Garcia G. M., Duty C. E., Love L. J., Naskar A. K., Blue C. A., Ozcan S. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology*. 2014. № 105. P. 144-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>.
195. Dudek P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements. *Archives of metallurgy and materials*. 2013. № 58 (4). DOI: <https://doi.org/10.2478/amm-2013-0186>.
196. Anderson D. R. Thermal conductivity of polymers. *Chemical Reviews*. 1966. № 66 (6). P. 677-690. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60244a004>.
197. Choy C. L. Thermal conductivity of polymers. *Polymer*. 1977. № 18 (10). P. 984-1004. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90002-7).
198. Choy C. L., Kwok K. W., Leung W. P., Lau F. P. Thermal conductivity of poly (ether ether ketone) and its short-fiber composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1994. № 32(8), P. 1389-1397. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320810>.

199. Ghodbane S. A., Murthy N. S., Dunn M. G., Kohn J. Achieving molecular orientation in thermally extruded 3D printed objects. *Biofabrication*. 2019. № 11 (4). 045004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab1d44>.
200. Verbeeten W. M. H., Arnold-Bik R. J., Lorenzo-Bañuelos M. Print velocity effects on strain-rate sensitivity of acrylonitrile-butadiene-styrene using material extrusion additive manufacturing. *Polymers*. 2021. № 13 (1). 149. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010149>.
201. D'Haese M., Mykhaylyk O. O., Van Puyvelde P. On the onset of oriented structures in flow-induced crystallization of polymers: A comparison of experimental techniques. *Macromolecules*. 2011. № 44 (7). P. 1783-1787. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma200165q>.
202. Verbeeten W. M., Lorenzo-Bañuelos M., Arribas-Subiñas, P. J. Anisotropic rate-dependent mechanical behavior of poly (lactic acid) processed by material extrusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2020. № 31. 100968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100968>.
203. Wang Y., Wu W., Drummer D., Liu C., Tomiak F., Schneider K. Improvement of thermal conductivity and mechanical properties for polybenzoxazine composites via incorporation of epoxy resin and segregated structure. *Materials Research Express*. 2020. № 7 (9). 095301. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb263>.
204. Liu C., Chen M., Zhou D., Wu D., Yu W. Effect of filler shape on the thermal conductivity of thermal functional composites. *Journal of Nanomaterials*. 2017. № (1). 6375135. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/6375135>.
205. Sanada K., Tada Y., Shindo Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009. № 40 (6-7). P. 724-730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.024>.
206. Pashayi K., Fard H. R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasciuc T. High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed

- nanostructured metallic networks. *Journal of applied physics*. 2012. № 111 (10). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4716179>.
207. Yung K. C., Wang J., Yue T. M. Thermal management for boron nitride filled metal core printed circuit board. *Journal of Composite Materials*. 2008. № 42 (24). P. 2615-2627. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998308096326>.
208. Chung S. L., Lin J. S. Thermal conductivity of epoxy resin composites filled with combustion synthesized h-BN particles. *Molecules*. 2016. № 21 (5). 670. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules21050670>.
209. Pak S. Y., Kim H. M., Kim S. Y., Youn J. R. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers. *Carbon*. 2012. № 50 (13). P. 4830-4838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.009>.
210. Kim H. S., Kim J. H., Yang C. M., Kim S. Y. Synergistic enhancement of thermal conductivity in composites filled with expanded graphite and multi-walled carbon nanotube fillers via melt-compounding based on polymerizable low-viscosity oligomer matrix. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. № 690. P. 274-280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.141>
211. Noh Y. J., Kim S. Y. Synergistic improvement of thermal conductivity in polymer composites filled with pitch based carbon fiber and graphene nanoplatelets. *Polymer Testing*. 2015. № 45. P. 132-138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.003>.
212. Yu W., Xie H., Yin L., Zhao J., Xia L., Chen L. Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: Synergistic effects of graphene and alumina. *International Journal of Thermal Sciences*. 2015. № 91. P. 76-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.006>.
213. Yu A., Ramesh P., Sun X., Bekyarova E., Itkis M. E., Haddon R. C. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet–carbon nanotube filler for epoxy composites. *Advanced Materials*. 2008. № 20 (24). P. 4740-4744. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200800401>.

214. Nielsen L. E. The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*. 1974. № 13 (1). P. 17-20. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160049a004>.
215. Bigg D. M. Thermally conductive polymer compositions. *Polymer composites*. 1986. № 7 (3). P. 125-140. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.750070302>.
216. Fallon J. J., McKnight S. H., Bortner M. J. Highly loaded fiber filled polymers for material extrusion: A review of current understanding. *Additive Manufacturing*. 2019. № 30. 100810. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100810>.
217. Osborne D. (Ed.). The coal handbook: towards cleaner production: volume 2: coal utilisation. Elsevier, 2013. 576 p.
218. Hao T., Riman R. E. Methodology for determination of the maximum packing fraction for particle-filled polymer suspensions. *Particulate science and technology*. 2003. № 21 (4). P. 317-325. DOI: <https://doi.org/10.1080/716100573>.
219. Jancar J. Structure-property relationships in thermoplastic matrices. *Mineral Fillers in Thermoplastics I: Raw Materials and Processin. Advances in Polymer Science*. 1999. № 139. P. 1-65. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-69220-7_1.
220. Yeole P., Kim S., Hassen A. A., Kumar V., Kunc V., Vaidya U. Large-scale additive manufacturing tooling for extrusion-compression molds. *Additive Manufacturing Letters*. 2021. № 1. 100007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100007>.
221. Enomoto K., Fujiwara S., Yasuhara T., Murakami H., Teraki J., Ohtake N. Effect of filler orientation on thermal conductivity of polypropylene matrix carbon nanofiber composites. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005. № 44 (27). L888–91. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L888>.
222. Li M., Ali Z., Wei X., Li L., Song G., Hou X., ... Yu J. Stress induced carbon fiber orientation for enhanced thermal conductivity of epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 2021. № 208. 108599. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108599>.

223. Bay R. S., Tucker III C. L. Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation. *Polymer Engineering & Science*. 1992. № 32 (4). P. 240-253. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760320404>.
224. Kume S., Yamada I., Watari K., Harada I., Mitsuishi K. High-thermal-conductivity AlN filler for polymer/ceramics composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. № 92. P. S153-S156. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02650.x>.
225. Shahil K. M., Balandin A. A. Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters*. 2012. № 12 (2). P. 861-867. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl203906r>.
226. Olifirov L. K., Kaloshkin S. D., Zhang D. Study of thermal conductivity and stress-strain compression behavior of epoxy composites highly filled with Al and Al/f-MWCNT obtained by high-energy ball milling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. № 101. P. 344-352. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.027>.
227. Jung H., Yu S., Bae N. S., Cho S. M., Kim R. H., Cho S. H., Hwang I., Jeong B., Ryu J.S., Hwang J., Hong S.M., Koo C.M., Park, C. High through-plane thermal conduction of graphene nanoflake filled polymer composites melt-processed in an L-shape kinked tube. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. № 7 (28). P. 15256-15262. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02681>.
228. Kishore V., Chen X., Ajinjeru C., Hassen A. A., Lindahl J., Failla J., Kunc V., Duty C. Additive manufacturing of high performance semicrystalline thermoplastics and their composites. *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 26th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*. University of Texas at Austin, 2016. URL: <https://hdl.handle.net/2152/89642> (date of access: 08.06.2025).
229. Melocchi A., Parietti F., Maroni A., Foppoli A., Gazzaniga A., Zema L. Hot-melt extruded filaments based on pharmaceutical grade polymers for 3D printing by fused deposition modeling. *International journal of pharmaceutics*. 2016. № 509 (1-2). P. 255-263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.05.036>.

230. Feng C., Ni H., Chen J., Yang W. Facile method to fabricate highly thermally conductive graphite/PP composite with network structures. *ACS applied materials & interfaces*. 2016. № 8 (30). P. 19732-19738. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03723>.
231. Peng F., Jiang H., Woods A., Joo P., Amis E. J., Zacharia N. S., Vogt B. D. 3D printing with core-shell filaments containing high or low density polyethylene shells. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. № 1 (2). P. 275-285. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00186>.
232. Peng F., Zhao Z., Xia X., Cakmak M., Vogt B. D. Enhanced impact resistance of three-dimensional-printed parts with structured filaments. *ACS applied materials & interfaces*. 2018. № 10 (18). P. 16087-16094. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00866>.
233. Ai J. R., Peng F., Joo P., Vogt B. D. Enhanced dimensional accuracy of material extrusion 3D-printed plastics through filament architecture. *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. № 3 (5). P. 2518-2528. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00110>.
234. Tymrak B. M., Kreiger M., Pearce J. M. Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*. 2014. № 58. P. 242-246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.038>.
235. Wittbrodt B., Pearce J. M. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. *Additive Manufacturing*. 2015. № 8. P. 110-116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.09.006>.
236. Leite M., Fernandes J., Deus A. M., Reis L., Vaz M. F. Study of the influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of PLA : *3rd International Conference on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2018)*, 14-17 May 2018, Singapore. URL: https://www.researchgate.net/publication/325786530_STUDY_OF_THE_INFLUENCE_OF_3D_PRINTING_PARAMETERS_ON_THE_MECHANICAL_PROPERTIES_OF_PLA (date of access: 08.06.2025).

237. Altay L., Seki Y., Sever K., Sen I., Uysalman T., Atagur M., Sarikanat M. Thermal, electrical, and mechanical properties of various thermal conductive powder filled polyamide 6 composite materials for thermal management applications. *Acta Phys. Pol. A*. 2018. № 134. P. 200-203. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.200>.
238. Li B., Li R., Xie Y. Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. *Journal of materials science*. 2017. № 52. P. 2524-2533. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0546-8>.
239. Gu J., Guo Y., Yang X., Liang C., Geng W., Tang L., Li N., Zhang, Q. Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. № 95. P. 267-273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.019>.
240. Wu H., Lu C., Zhang W., Zhang X. Preparation of low-density polyethylene/low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process. *Materials & Design (1980-2015)*. 2013. № 52. P. 621-629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.056>.
241. TotalEnergies Corbion – Global leader in driving sustainable innovation of Poly Lactic Acid. URL: <https://totalenergies-corbion.com/products/> (date of access: 07.06.2025).
242. TERLURAN GP-22 - Terluran®. *INEOS Styrolution*. URL: https://www.ineos-styrolution.com/Product/Terluran_Terluran-GP-22_SKU300600120827.html (date of access: 07.06.2025).
243. Залізо карбонільне порошок. *Grand Lada*. URL: https://grandlada.com/ua/zhelezo-karbonilnoe-poroshok/309/?srsltid=AfmBOor31t15oewAajZNq8z1zvuu_jpzoYxxLKfmAqkNCod1BGSYTnWW (дата звернення: 07.06.2025).

244. Мідь порошок ПМС-1. *Grand Lada*. URL: <https://grandlada.com/ru/med-poroshok/246/?srsltid=AfmBOoq-92eU1If6Kx-It6jk-7iTVCy3WeM2NNcXsMb-BfpLqhmAHBqV> (дата звернення: 07.06.2025).
245. Алюмінієві порошки ПА-0, ПА-1, ПА-2, ПА-3, ПА-4. *Хімпостачання*. URL: <https://snabhim.com.ua/alyuminievye-poroshki> (дата звернення: 07.06.2025).
246. CELLCOM-KR-721 : Technical Data Sheet. *KumYang Europe*. 2019. URL: <https://www.ky-europe.com/en/wp-content/uploads/sites/3/2019/10/34-CELLCOM-KR-721-TDS.pdf> (date of access: 07.06.2025).
247. Оксид цинку технічний. *Укрстарлайн*. URL: https://ukrstarline.ua/himichna-produkciya/oksyd-cynku-tehnichnyj?srsltid=AfmBOoqDSmRrGzPxgy_Ku9c91cPLoflD207x5vx-6HRJ6sSEe0VyfZkH (дата звернення: 07.06.2025).
248. Препарати колоїдно-графітові сухі С-0. *Заваллівський графіт*. URL: <https://zvgraphit.com.ua/goods/view/682600/all/preparati-koloyidno-grafitovi-suhi-s-0/> (дата звернення: 07.06.2025).
249. Барію сульфат. *ТД Хімфармінвест*. URL: <https://himfarminvest.com.ua/barija-sulfat-uk> (дата звернення: 07.06.2025).
250. Cellcom H. Blowing agent and its activator. *KUMYANG EN*. URL: <https://ky-europe.com/en/product/cellcom-h/> (date of access: 07.06.2025).
251. Polycaprolactone (PCL). *Unilong Industry Co., Ltd*. URL: <https://www.unilongmaterial.com/uploads/TDS.pdf> (date of access: 07.06.2025).
252. TPE Archives. *Farr Farr Polymers*. 2024. URL: <https://farr.ae/product-category/tpe/> (date of access: 07.06.2025).
253. Пушкарьов Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В. Створення біорозкладаних полімерних композитів на основі полібутиленадіпаттерефталату. *Хімія та сучасні технології* : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 23-24 листопада : у 6 т. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentskinaukovizahodu> (дата звернення: 07.06.2025).

254. Булгаков Є. С., Савченко Б. М., Іскандаров Р. Ш., Свістільнік Р. Ф., Пушкар'єв Д. В. Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нетканих фільтрувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 3 (14). С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>
255. Булгаков Є. С., Пушкар'єв Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В., Слепцов О. О. Дослідження фізико-механічних властивостей нетканих матеріалів на основі полілактиду. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2. С. 96-105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>.
256. Kovalchuk O.V., Kovalchuk T.M., Harbovskyi Yu.A., Svistilnik R. F., Pushkarov D. V., Volokh L.V., Lagoda O.A., Oleinykova I.V. Dynamics of temperature dependence of the dielectric properties of a nanocomposite material based on linear polyethylene in the vicinity of the percolation transition. *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics (SPQEO)*. 2023. № 1 (26). P. 041-048. DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo26.01.041>.
257. Савченко Б. М., Пушкар'єв Д. В. Застосування технології адитивного виробництва у створенні теплопровідних полімерних композитів. Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 37-41.
258. Д.В. Пушкар'єв, О.О. Слепцов, Н.В. Сова, Б.М. Савченко. Адитивні технології створення теплопровідних полімерних композитів. Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, № 4 (290) (2025): С 48-56. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-290-4-48-56>
259. Савчук Б. П., Пушкар'єв Д. В. Способи переробки полімерних відходів. Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2025. № 1 (287). С. 67-76. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-67-76>.

260. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Пушкарьов Д. В., Василенко В. М. Вплив параметрів 3d друку на теплопровідність полімерних композитів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023)* : матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 335
261. Іскандаров Р. Ш., Слепцов О. О., Пушкарьов Д. В., Осауленко С. І. Високонаповнені композити в технологіях полімерного пакування. *Технології та інжиніринг*. 2022. С. 26-36. DOI: <http://dx.doi.org/10.30857/2786-5371.2022.3.3>

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А – Акт впровадження в освітньо-наукову діяльність


ЗАТВЕРДЖЕНО
Проректор з науково-педагогічної діяльності
(освітня діяльність)
«15» листопада 2025 р.

АКТ
впровадження в освітньо-наукову діяльність
результатів дисертаційної роботи
Пушкарьова Дениса Вікторовича

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Пушкарьова Д. В. впроваджено в навчальний процес і освітньо-наукову діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

Зокрема:

1. Вдосконалено методику вимірювання теплопровідності полімерних композиційних матеріалів різних типів. Вдосконалена методика використана при проведенні лабораторних занять з дисциплін:
 - а. Полімерні матеріали спеціального призначення (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - б. Інноваційні полімерні матеріали (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - с. Функціональні полімерні композити (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
2. Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер: 0123U100731. 01.2023-06.2027. Науковий керівник Сова Н.В.

Зав. кафедри хімічних технологій
та ресурсозбереження,
д.т.н., проф.

 Вікторія ПЛАВАН

ДОДАТОК Б – Акт про впровадження наукових результатів на ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС»

ЗАТВЕРДЖЕНО
Директор ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС»

Бадида Ігор Васильович

АКТ

Про впровадження наукових результатів

Ми, нижче згадані: Директор ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС» Бадида Ігор Васильович, д.т.н., проф. Савченко Богдан Михайлович, асп. Пушкарьов Денис Вікторович засвідчуємо, що результати наукових досліджень аспіранта кафедри екології та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну Пушкарьова Дениса Вікторовича, викладені у дисертаційній роботі на тему «Розробка технології адитивного виробництва полімерних композитів з регульованою теплопровідністю», були впроваджені у виробничу діяльність ТОВ «Лемки Роботікс».

Зокрема, на базі виробничих потужностей підприємства реалізовано технологію двоетапного адитивного виготовлення полімерних композитів із спрямованою теплопровідністю на основі PLA, модифікованого 50 мас.% порошку міді (ПМС-1, ТОВ «Гранд Лада») та 10 мас.% діоксиду титану (Cellcom KR-721). Впроваджена технологія передбачає:

Отримання композитного філаменту методом двошнекового компаундування з подальшою екструзією.

Друк виробів методом FFF: почерговим нанесенням шарів, що імітують сегреговану структуру з локалізованими теплопровідними каналами.

В результаті впровадження:

1. Забезпечено підвищення теплопровідності надрукованих виробів у напрямку орієнтації шарів до 0.96 Вт/(м·К), що на 480% вище порівняно з PLA без наповнювачів;
2. зменшено температурну деформацію функціональних виробів при роботі в умовах локального теплового навантаження;
3. підвищено технологічність друку за рахунок збереження прийнятного рівня ПТР компаунду (до 6 г/10 хв) та зниження частоти засмічення сопла екструдера.

Результати випробувань підтверджують ефективність застосування розробленої технології для виготовлення функціональних деталей радіoeлектронного призначення з підвищеними теплофізичними характеристиками.

Ці технічні рішення частково використані при проектуванні охолоджувальних елементів в електронних блоках при конструюванні компонентів розумної автоматики.



Директор ТОВ «ЛЕМКИ РОБОТІКС»
Бадида Ігор Васильович
д.т.н., проф., Савченко Б.М.

асп. Пушкарьов Д.В.

ДОДАТОК 1 – Характеристики процесу

У процесі виробництва використовувалася композиція, що складається з:

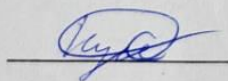
- Полілактид Luminy L175 — 40 мас. %,
- Порошок мідний ПМС-1 — 50 мас. %,
- Порошок двоокису титану Cellcom KR-721 — 10 мас. %.

Обробка здійснювалася на базі високотемпературного шнекового екструдера з 14 зонами нагріву, згідно з рекомендованими температурними режимами:

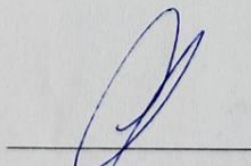
- температури зон: від 50 °C (зона 1) до 225 °C (зона 10–13),
- температура розплаву: 214 °C,
- температура охолоджувальної ванни: 20 °C,
- частота тягнучого пристрою — 18 Гц, частота основного двигуна — 50 Гц,
- тиск розплаву — 135 бар,
- продуктивність — 32,4 кг/год.

Результати:

1. Встановлено, що надані Київським національним університетом технологій та дизайну технологічні режими для виготовлення композиційних філаментів з підвищеною теплопровідністю на основі PLA із 50% порошку міді (ПМС-1) та 10% діоксиду титану (Cellcom KR-721) забезпечують можливість формування стабільного розплаву з необхідною плинністю для подальшого застосування в адитивному виробництві методом FFF-друку.
2. За результатами мікроскопічних і механічних випробувань встановлено, що одержані вироби з композиту PLA–Cu–TiO₂ характеризуються рівномірною дисперсією наповнювачів, низьким вмістом макродефектів, питомою теплопровідністю до 0,96 Вт/(м·К) у напрямку орієнтації шарів та стабільними показниками геометричної точності після друку. Це підтверджує ефективність обраних режимів коекструзії та друку з імітацією сегрегованої структури.
3. На основі розробленої технології впроваджено виготовлення прототипів корпусів для електронних модулів у сфері розумної автоматики, що демонструють ефективне тепловідведення під час експлуатації та стабільність параметрів у циклічних теплових навантаженнях. Матеріал рекомендований до подальшого використання для малосерійного виробництва функціональних деталей з підвищеною теплопровідністю.



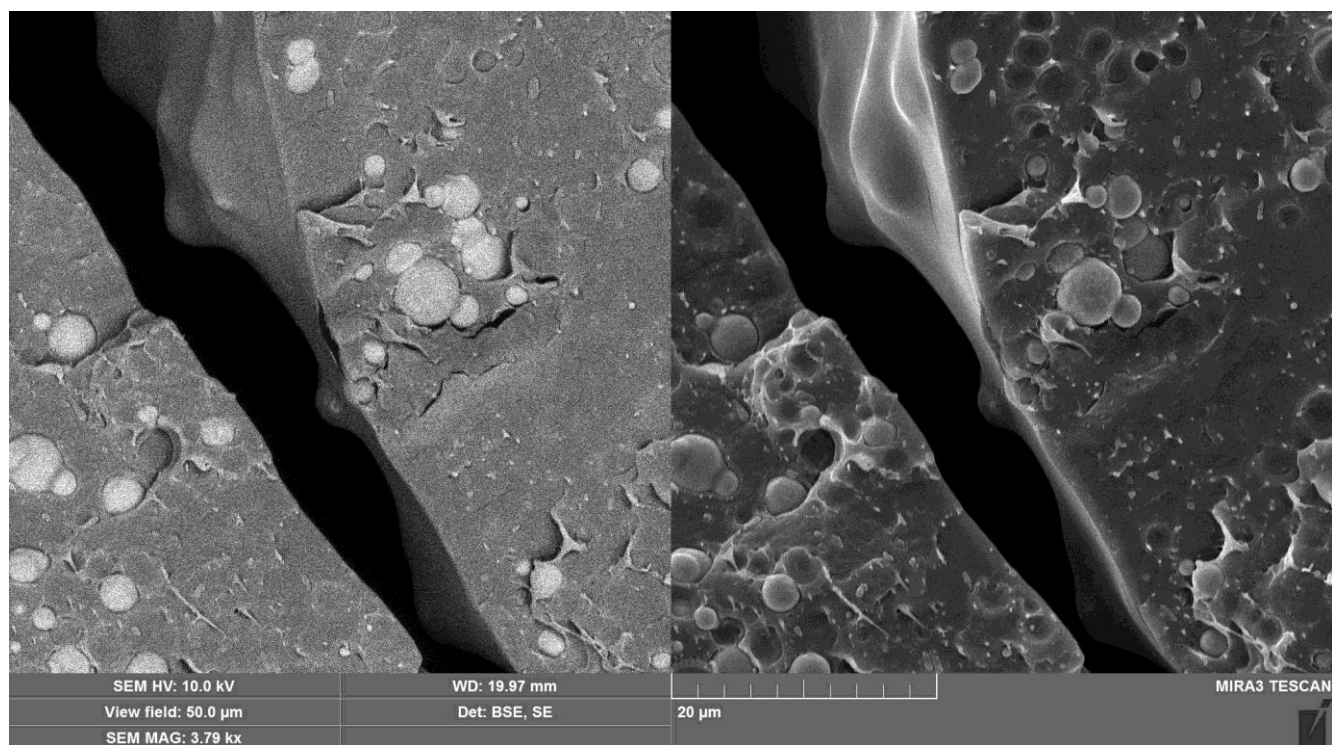
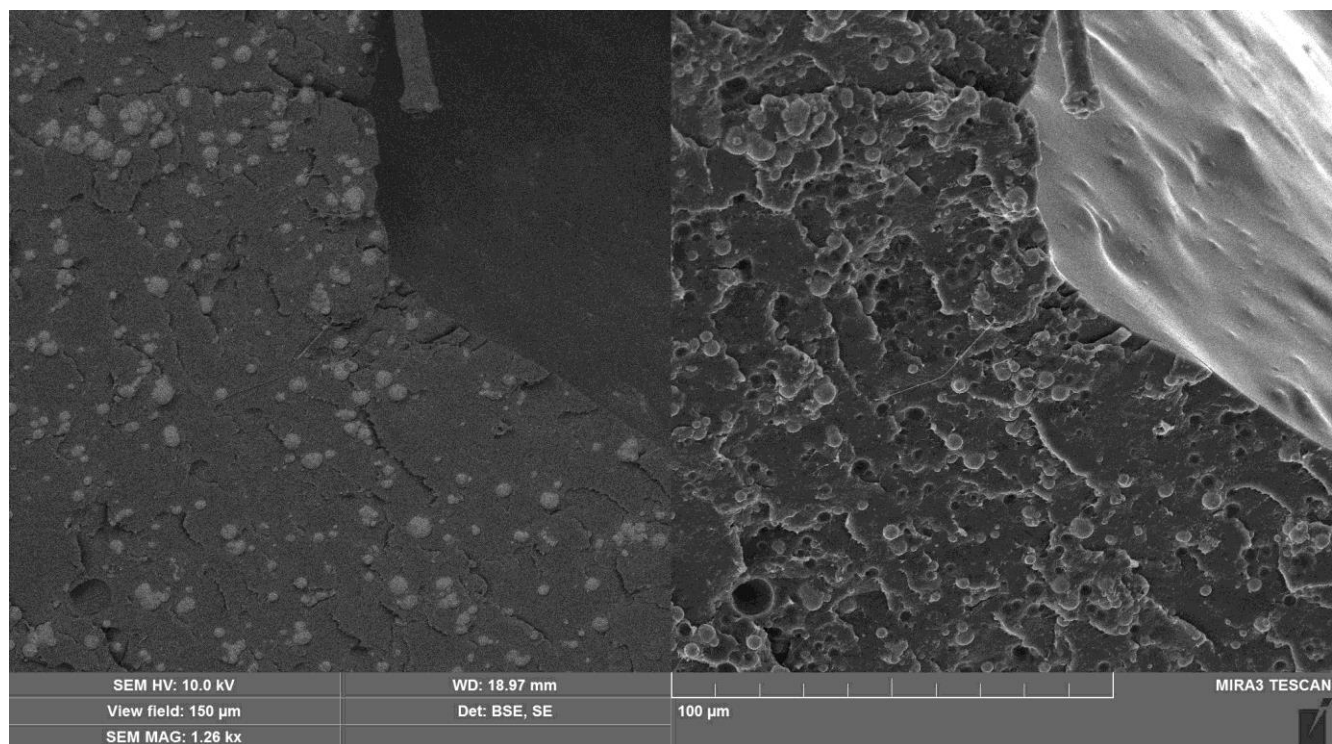
Пушкарьов Д.В.



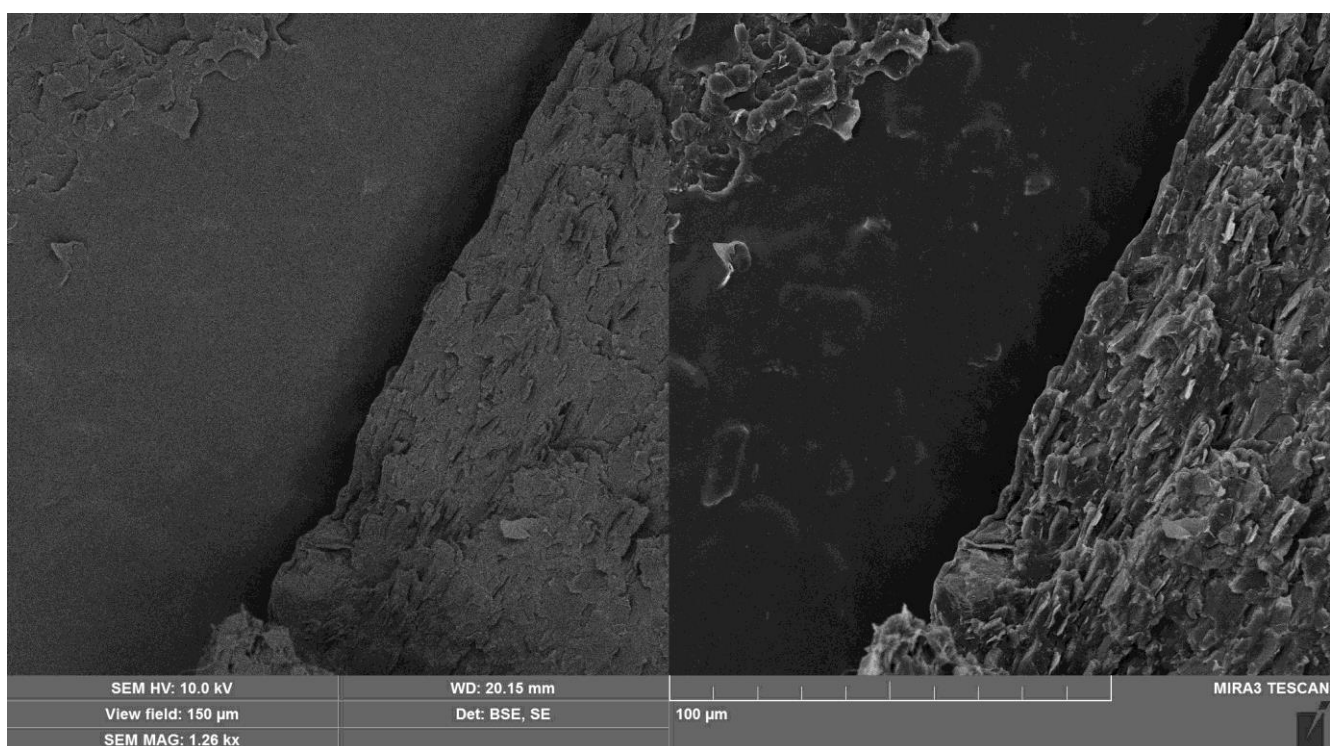
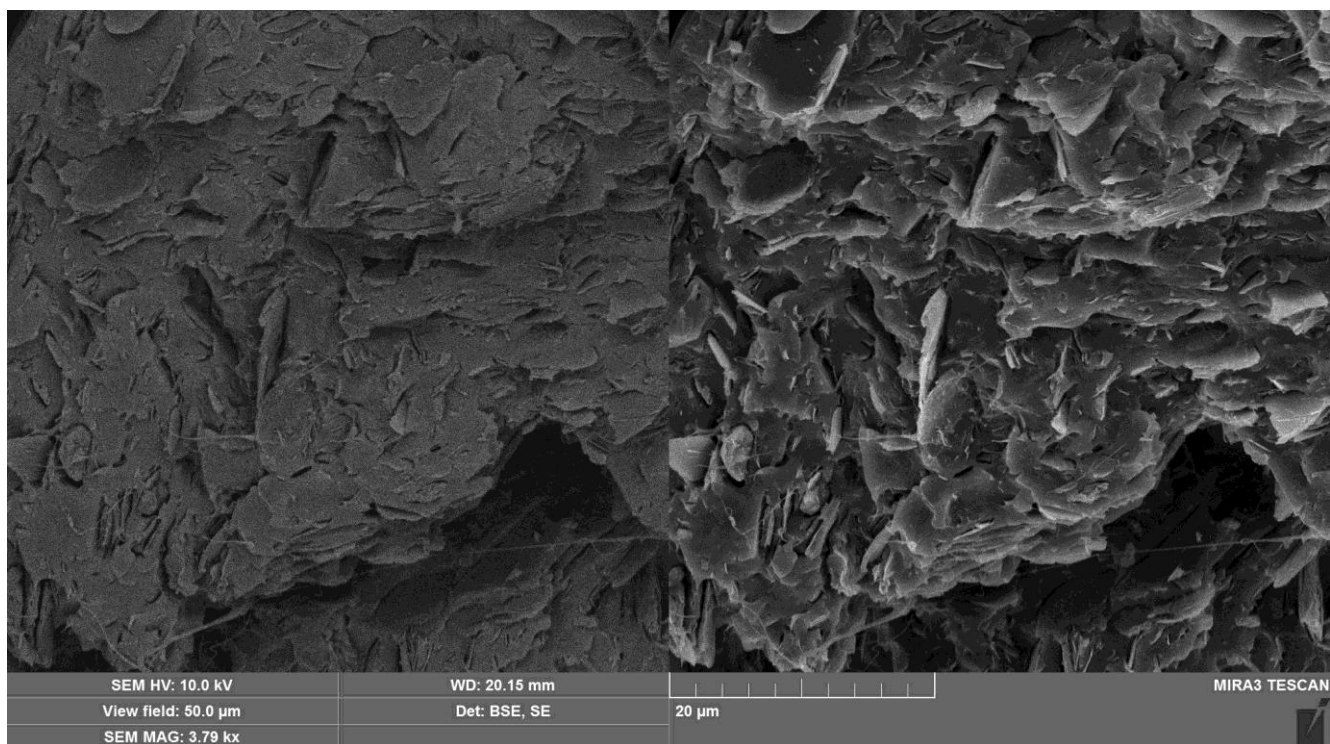
Савченко Б.М.



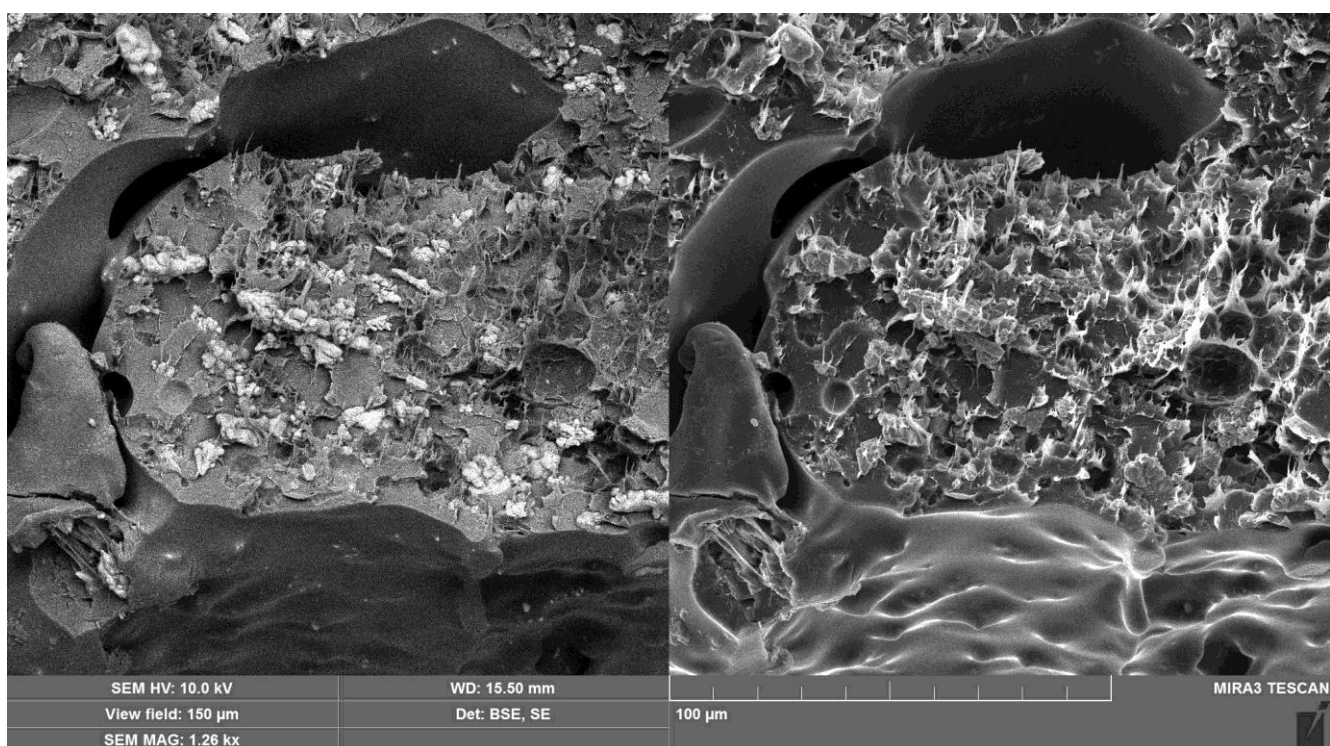
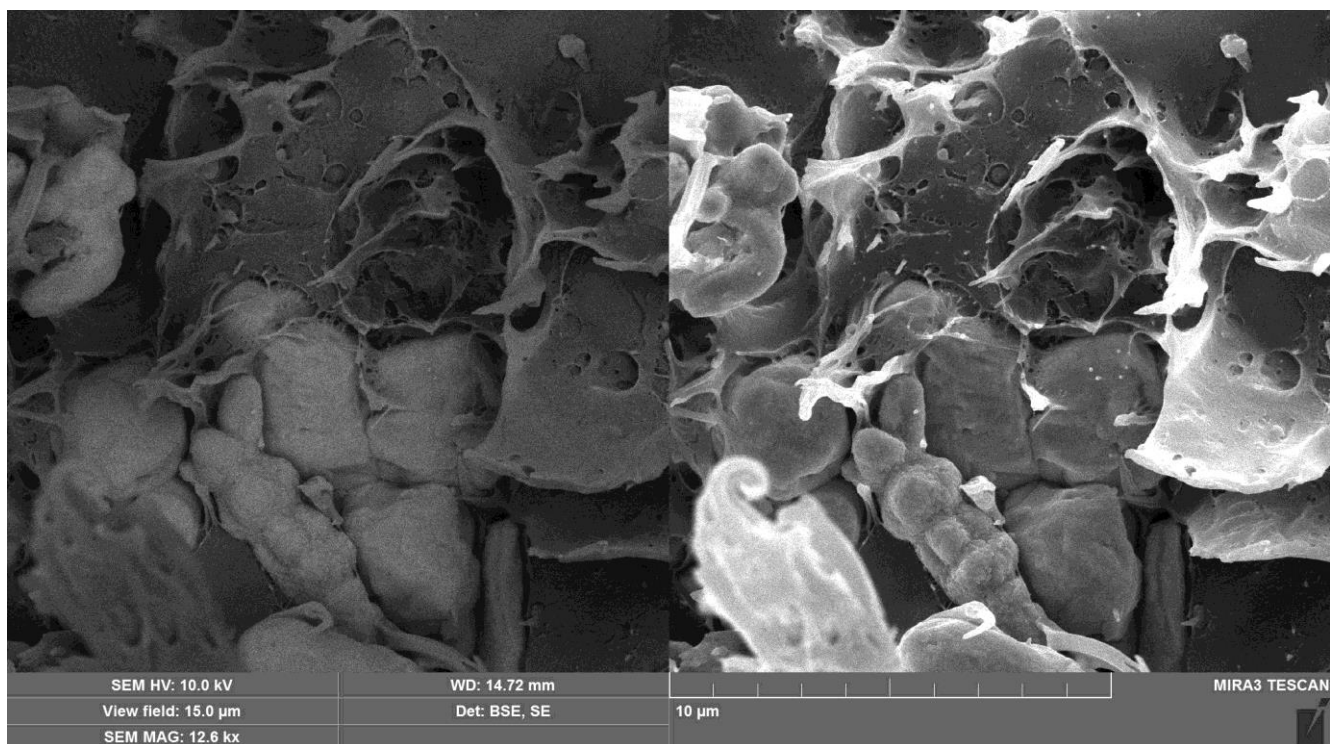
ДОДАТОК В – Результати SEM-мікроскопії зразків теплопровідних полімерних композитів



Розподіл часток карбонільного заліза ВК-3 в PLA Luminy L175.



Розподіл часток графіту C-0 в PLA Luminy L175



Розподіл часток міді ПМС-1 в PLA Luminy L175

ДОДАТОК Г – Список опублікованих праць здобувача

1. Пушкар'єв Д.В., Слєпцов О.О., Сова Н.В., Савченко Б.М.. Адитивні технології створення теплопровідних полімерних композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, № 4 (290) (2025): С 48-56. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-290-4-48-56>
Особистий внесок: постановка і проведення експерименту щодо встановлення впливу типу та вмісту наповнювача на теплофізичні властивості полімерних композитів. Модифіковано комірку вимірювання теплопровідності.
2. Kovalchuk O.V., Kovalchuk T.M., Harbovskiy Yu.A., Svistilnik R. F., Pushkarov D. V., Volokh L.V., Lagoda O.A., Oleinykova I.V. Dynamics of temperature dependence of the dielectric properties of a nanocomposite material based on linear polyethylene in the vicinity of the percolation transition. *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics (SPQEO)*. 2023. № 1 (26). P. 041-048. DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo26.01.041>.
Особистий внесок: проведення аналізу літературних джерел та візуалізація результатів вимірювань.
3. Булгаков Є. С., Пушкар'єв Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В., Слєпцов О. О. Дослідження фізико-механічних властивостей нетканих матеріалів на основі полілактиду. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2. С. 96-105. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.9>.
Особистий внесок: участь в проведенні експерименту з визначення відносного видовження та міцності при розриві матеріалів на основі полілактиду, опрацювання експериментальних даних.
4. Савчук Б. П., Пушкар'єв Д. В. Способи переробки полімерних відходів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 67-76. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-67-76>.

Особистий внесок: участь у проведенні експерименту щодо визначення впливу повторної термомеханічної переробки полімерів на їх механічні властивості, опрацювання експериментальних даних, формулювання висновків.

5. Булгаков Є. С., Савченко Б. М., Искандаров Р. Ш., Свістільнік Р. Ф., Пушкарьов Д. В. Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нетканих фільтрувальних матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 3 (14). С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.4>

Особистий внесок автора полягає у встановленні раціональних параметрів переробки полілактиду.

6. Искандаров Р. Ш., Слепцов О. О., Пушкарьов Д. В., Осауленко С. І. Високонаповнені композити в технологіях полімерного пакування. *Технології та інжиніринг*. 2022. С. 26-36. DOI: <http://dx.doi.org/10.30857/2786-5371.2022.3.3>

Особистий внесок автора: розробка технології компаундування високонаповнених полімерних композиційних матеріалів на лабораторному обладнанні, підготовка статті до друку.

7. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Пушкарьов Д. В., Василенко В. М. Вплив параметрів 3d друку на теплопровідність полімерних композитів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023) : матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 335.*

Особистий внесок автора полягає у встановленні впливу орієнтації шарів при адитивному виробництві на теплофізичні властивості полімерних композитів, підготовка доповіді.

8. Савченко Б. М., Пушкарьов Д. В. Застосування технології адитивного виробництва у створенні теплопровідних полімерних композитів. *Композиційні матеріали : монографія за матеріалами XII Міжнародної*

науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С. 37-41.

Особистий внесок: визначення перспектив використання технології адитивного виробництва для виготовлення теплопровідних полімерних композитів, підготовка доповіді.

9. Пушкарьов Д. В., Савченко Б. М., Сова Н. В. Створення біорозкладаних полімерних композитів на основі полібутиленадіпаттерефталату. *Хімія та сучасні технології* : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 23-24 листопада : у 6 т. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentskinaukovizahodu> (дата звернення: 07.06.2025).

Особистий внесок: дослідження можливості модифікації механічних властивостей полілактиду шляхом його компаундування з іншими полімерними матрицями, підготовка доповіді.