

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова праця
На правах рукопису

ФЕДОРІВ ТАРАС РОМАНОВИЧ

УДК 678.027.9:[621.315.5 678.067.7]

Дисертація

**ТЕХНОЛОГІЇ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ**

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

 Федорів Т. Р.

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

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Федорів Т. Р. Технології адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів. – 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 нових, більш ефективних, електропровідних полімерних композиційних матеріалів для адитивного виробництва.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю покращення комплексу електричних, механічних, антипірених та радіопоглинальних характеристик полімерних композитів, що використовуються в адитивних технологіях. Обмеженість наявних рішень та відсутність комплексних досліджень взаємозв'язку між складом, технологічними параметрами та кінцевими властивостями матеріалів обумовлює необхідність створення нових ефективних композицій. Запропоновані у роботі технологічні та матеріалознавчі підходи дозволяють формувати вироби з чітко контрольованими властивостями, відкриваючи нові можливості для їх застосування в радіолокаційній техніці, електроніці, системах живлення та інших галузях.

Мета роботи полягає у розробці технологій адитивного виробництва електропровідних полімерних композиційних матеріалів.

Відповідно до мети роботи було вирішено наступні завдання:

1. Встановлено вплив технологічних параметрів FFF-друку на поверхневий опір виробів, виготовлених за допомогою адитивного виробництва.
2. Визначено вплив поєднання електропровідних вуглецевих наповнювачів на механічні та електричні властивості ЕПК.
3. Встановлено вплив поєднання діелектричних та вуглецевих наповнювачів на механічні, електричні та функціональні властивості ЕПК.

4. Розроблено технологію одноетапного виготовлення електропровідних полімерних композитів із заданою провідністю на основі встановлених кореляцій між технологічними, реологічними та електричними параметрами ЕПК із можливістю поточного контролю процесу.

5. Визначено вплив орієнтації шарів при адитивному виробництві на анізотропію електричних властивостей ЕПК.

Дослідні зразки філаменту отримували за одноетапною екструзійною схемою, що включала двошнековий екструдер Ø22 мм для компаундування та одношнековий екструдер Ø25 мм для формування філаменту. Показник текучості розплаву полімерних композицій визначали за ISO 1133-2; густину — за ISO 1183-1 методом зважування у дистильованій воді. Механічні властивості оцінювали на розривній машині Р-50: міцність при розриві та відносне видовження при розриві — за ISO 527-1/-2. Морфологію перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок, технічного вуглецю та карбонільного заліза аналізували за допомогою SEM-мікроскопа TESCAN MIRA3 LMU у режимах SE та BSE. Поверхневий електричний опір вимірювали чотириелектродним зондом, згідно з ISO 14309:2011.

Об'єктом дослідження є явище формування перколяційних шляхів електропровідних наповнювачів в структурі полімерних композиційних матеріалів в процесі адитивного виробництва.

Предметом дослідження є технології адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів.

Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв'язати важливе науково-прикладне завдання зі створення нових, більш ефективних, електропровідних полімерних композиційних матеріалів для адитивного виробництва.

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

1. Вперше було встановлено, що критичний вміст технічного вуглецю для утворення перколяційної структури в матриці термопластичного поліуретану (ТПУ) становить $17 \pm 2 \%$, тоді як у ПЕТГ — 20–23 %. У

випадку вуглецевих нанотрубок критичний вміст у ТПУ становить $4,5 \pm 0,7 \%$, а в ПЕТГ — $6,0\text{--}6,8 \%$. Це свідчить про вищу здатність гнучкої матриці термопластичного поліуретану до орієнтації та фіксації провідних шляхів завдяки нижчій релаксаційній в'язкості, порівняно з ПЕТГ.

2. Вперше створено та досліджено електропровідні композиції на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) та поліетилентерефталат-гліколю (ПЕТГ) з вуглецевими нанотрубками, модифіковані декабромдифенілетаном. Виявлено, що додавання 20% декабромдифенілетану забезпечує зниження поверхневого опору композиту з $0,38 \text{ Ом}/\square$ до $0,09 \text{ Ом}/\square$, що зумовлює зростання провідності на 76 % а також дозволяє суттєво підвищити антипіренні властивості композицій. Для композицій на основі ПЕТГ аналогічне введення приводить до зниження поверхневого опору з $1,3 \text{ Ом}/\square$ до $0,57 \text{ Ом}/\square$ (56%). Така поведінка поєднання діелектричного та електропровідного наповнювача, ймовірно, свідчить саме про хімічний вплив галогенної природи діелектричного наповнювача на провідність ЕПК, адже за використання діелектричного карбонату кальцію за того ж вмісту наповнювача поверхневий опір зменшувався не більше ніж на 53%.
3. Встановлено, що введення 20% карбонільного заліза до складу ТПУ та ПЕТГ з вуглецевими нанотрубками забезпечує значне підвищення електропровідності композицій, знижуючи поверхневий опір до значень менше ніж $0,09 \text{ Ом}/\square$, а об'ємний опір – до $6,9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Це зниження пов'язане з утворенням додаткових електропровідних містків між окремими нанотрубками завдяки частинкам карбонільного заліза, що забезпечує високий рівень електропровідності, а також підвищенням об'ємної концентрації вуглецевих нанотрубок у структурі полімерного композиту.
4. Виявлено анізотропію електричних властивостей при адитивному виробництві зразків із ТПУ та ПЕТГ з композитними наповнювачами на основі вуглецевих нанотрубок. Зразки, надруковані з орієнтацією шарів за схемою « $0^\circ/90^\circ$ », демонструють зниження поверхневого опору до 35%

порівняно зі зразками, надрукованими з однорідною орієнтацією шарів (0°). Це зумовлено особливостями формування електропровідних шляхів у тривимірній структурі, що значно підвищує провідність у декількох напрямках одночасно.

5. Виявлено наявність терморезистивного ефекту у досліджених електропровідних композитів з вуглецевими нанотрубками. Показано, що підвищення температури від 20 до 90 $^\circ\text{C}$ призводить до зростання поверхневого опору на 8-10%, а об'ємного опору – на 12-15%, що пов'язано з тепловим розширенням полімерної матриці та порушенням міжчасткових контактів наповнювачів. Зміна об'ємного опору на 1 $^\circ\text{C}$ становить у ТПУ-композитах у середньому 0,03–0,06 Ом·м/ $^\circ\text{C}$, тоді як у ПЕТГ-композитах цей показник досягає 0,07–0,09 Ом·м/ $^\circ\text{C}$. Ці результати важливі для прогнозування електропровідних характеристик композитів при різних температурах експлуатації.
6. Отримали подальший розвиток уявлення про можливості регулювання електропровідних, радіопоглинальних та механічних властивостей полімерних композитів шляхом зміни щільності заповнення та типу внутрішньої структури виробів при адитивному виробництві. Виявлено, що найбільш раціональною для маскувальних виробів є комірчаста структура із щільністю лінійного заповнення близько 5%, яка дозволяє забезпечити зниження інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання на 12-14 дБ на частоті 10 ГГц.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

1. На основі результатів дослідження розроблено та реалізовано одноетапну технологію отримання електропровідних полімерних композитів, яка передбачає безперервне виготовлення філамента без додаткових проміжних стадій компаундування та грануляції. Показано, що така технологія дозволяє на 15-25% знизити питомий опір готових виробів порівняно з багатостадійною технологією шляхом зменшення кількості термічних

циклів перероблення та, відповідно, зменшення деградації наповнювача й полімерної матриці.

2. Вперше продемонстровано ефективність застосування розроблених композитів як конструктивних елементів антен. Встановлено, що використання зразків із ТПУ, наповнених вуглецевими нанотрубками та карбонільним залізом, дозволяє знизити інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання на рівні 35-40 дБ у діапазоні частот 3-14 ГГц. Це відкриває перспективи їх використання у радіотехнічних пристроях із підвищеними вимогами до радіопоглинальних властивостей.
3. Запропоновано композиції на основі ВНТ з діелектричним наповнювачем, надруковані методом FFF-друку, що демонструють стабільний нагрів до 60–70 °С при подачі напруги 12 В, з мінімальним зміщенням електричного опору після 100 термоциклів (зміна на 3–4 %). Завдяки високій гнучкості, стабільності перколяційної структури та добрій адгезії до поверхонь, матеріал є перспективним для вбудованих підігрівальних рішень у літій-іонних елементах живлення.

Частина напрацьованих підходів вже впроваджена у дослідному цеху Товариства з обмеженою відповідальністю «ВІПІДІ ХОЛДИНГ» та підтвердила свою ефективність в ході випробувань одноетапної технологічної схеми виготовлення електропровідних полімерних композитів, що містять у своєму складі вуглецеві нанотрубки та діелектричний наповнювач на основі карбонату кальцію.

Створене під час проведення науково-дослідної роботи обладнання використовується в ході лабораторних занять з дисциплін «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення» при підготовці студентів кафедри Хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

Дисертаційні дослідження виконано в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер 0123U100731 (01.2023-06.2027). Науковий керівник д.т.н., проф. Сова Надія Володимирівна. Також дослідження проводились

за участі у виконанні госпдоговору № 1179 від 16.11.2022 – 10.11.2023 ТОВ "АЙ ДАБЛ-Ю ХОУМ" «Розробка технології виготовлення покриття спеціального призначення, що здатне відбивати електромагнітне випромінювання», а також госпдоговору №1187 від 30 листопада 2022 до 20.11.2023 ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР ЮКРЕЙН» «Науково-технологічне консультування та розробка інноваційних технологій отримання функціональних полімерних композитів для адитивного виробництва».

Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології», 23-24 листопада 2021, Дніпро: ДВНЗ УДХТУ; XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023), м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р; Композиційні матеріали: XII Міжнародна науково-практична WEB-конференція, м. Київ, 27-28 квітня 2023 р.; Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання, м. Київ: КНУТД, 18 жовтня 2023 року; VI-й студентський сателітний регіональний симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», м. Київ, 22 травня 2024 р.

Ключові слова: полімерні композити, вуглецеві нанотрубки, технічний вуглець, адитивне виробництво, поверхневий опір, радіопоглинальні властивості, міцність при розриві, реологічні характеристики, нанокompозити, механічні властивості, наночастинки, полімер, провідність, поліестерні композиції, композити.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

1. Федорів Т., Слепцов О. Дослідження адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*. 2025. № 351(3). С. 520-527. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-67>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між параметрами адитивного виробництва та електричними властивостями отриманих зразків.
2. Ящук Є. С., Сова Н. В., Слепцов О. О., Федорів Т. Р. Осауленко С. І. Повторна переробка співполімеру поліетилентерефталату в процесі адитивного виробництва. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 5 (10). С. 80-87. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.8>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між технологічними параметрами адитивного виробництва та механічними властивостями зразків.
3. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Вплив полімерних матриць на електричні властивості композитних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 5 (16). С. 115-122. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.5.10>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між типом використаного базового полімеру електричними властивостями композитних матеріалів, отриманих на їх основі.
4. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Савченко Б. М., Осауленко С. І. Розробка технології електропровідних гібридних композиційних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 4. С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.4.5>. – особистий внесок автора полягає у встановленні електричних властивостей полімерних композитів за поєднання різних типів вуглецевих наповнювачів.
5. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). Р. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>. – особистий внесок автора

полягає у виконанні експериментальної частини дослідження зміни механічних властивостей полімерних матеріалів при повторній термомеханічній переробці.

6. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 77-82. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>. – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу повторної термомеханічної переробки на механічні властивості полімерних матеріалів.
7. Савченко Б. М., Сова Н. В., Федорів Т. Р., Слепченко Р. Ю. Адитивні технології виробництва електропровідних полімерних композитів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС- 2023) : тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Т. 1. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. С. 339. URL: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/28061> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні раціональних параметрів температури екструзії та товщини шару в процесі адитивного виробництва для забезпечення високих показників провідності електропровідних полімерних композитів.
8. Свістільнік Р. Ф., Савченко Б. М., Федорів Т. Р. Створення полімерних гібридних струмопровідних покриттів. Хімія та сучасні технології : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених (23-24 листопада 2021 р.) : у 6 томах. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. С. 137-138. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentiskinaukovizahodu> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу вмісту електропровідного технічного вуглецю на поверхневий опір електропровідних покриттів.

9. Савченко Б. М., Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Електропровідні композитні покриття. Отримання та властивості. Композиційні матеріали : зб. матеріалів XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С 85-89. URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/50ea43ff-083a-4681-b180-55b3291d4a5e/content> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу вмісту вуглецевих нанотрубок на поверхневий опір електропровідних покриттів.
10. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Слепцов О. О. Вплив полімерної основи на електричні властивості захисних покриттів. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання : колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції, м. Київ, 18 жовтня 2023 року / за ред. В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2023. С. 158-161. – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу способу переробки термопластичних полімерних матриць на електричні властивості виробів.
11. Svistilnik R. F., Fedoriv T. R., Limaz Ya. Ye. Application of carbon composite coatings for the creation of electromagnetic radiation reflection surfaces. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry., May 22th, 2024, P. 127-128. – особистий внесок автора полягає у встановленні кореляції між поверхневим опором композитних покриттів та їх здатністю до зменшення інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання.

ABSTRACT

Fedoriv T. R. Technologies of additive manufacturing of electrically conductive polymer composites. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

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

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical problem: creating new, more effective, electrically conductive polymer composite materials for additive manufacturing.

The relevance of this work lies in the need to enhance the complex of electrical, mechanical, flame-retardant, and radio-absorbing characteristics of polymer composites used in additive technologies. The limitations of existing solutions and the lack of comprehensive studies of the relationship between the composition, technological parameters, and final properties of materials necessitate the creation of new effective compositions. The technological and materials science approaches proposed in the work allow the formation of products with clearly controlled properties, opening up new opportunities for their application in radar technology, electronics, power systems, and other industries.

The work aims to develop technologies for the additive production of conductive polymer composite materials.

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

1. Establish the influence of FFF-printing parameters on the surface resistivity of additively manufactured products.
2. Determine the effect of combining electrically conductive carbon fillers on the mechanical and electrical properties of ECPs.
3. Establish the effect of combining dielectric and carbon fillers on the mechanical, electrical, and functional properties of ECPs.
4. Develop a one-step process for producing electrically conductive polymer composites with prescribed conductivity, based on the revealed correlations

among technological, rheological, and electrical parameters of ECPs and enabling in-process control.

5. Determine the influence of layer orientation during additive manufacturing on the anisotropy of electrical properties of ECPs.

The filament samples were obtained using a single-stage extrusion scheme, which included a twin-screw extruder Ø22 mm for compounding and a single-screw extruder Ø25 mm for filament formation. The melt flow index of the polymer compositions was determined according to ISO 1133-2; density — according to ISO 1183-1 by weighing in distilled water. Mechanical properties were evaluated on a R-50 tensile machine: tensile strength and relative elongation at break — according to ISO 527-1/-2. The morphology of the percolation network of carbon nanotubes, technical carbon and carbonyl iron was analyzed using a TESCAN MIRA3 LMU SEM microscope in SE and BSE modes. Surface electrical resistance was measured with a four-electrode probe, according to ISO 14309:2011.

The object of the study is the phenomenon of the formation of percolation paths of electrically conductive fillers in the structure of polymer composite materials in the process of additive manufacturing.

The subject of the study is the technologies of additive manufacturing of electrically conductive polymer composites.

The scientific results obtained in the course of the study in total allowed for solving an important scientific and applied problem of creating new, more effective, electrically conductive polymer composite materials for additive manufacturing.

The scientific novelty of the obtained results lies in the following:

1. For the first time, it was shown that the critical carbon-black content for percolation in TPU is 17 ± 2 %, whereas in PETG it is 20–23 %. For NC7000 carbon nanotubes, the critical content is 4.5 ± 0.7 % in TPU and 6.0–6.8 % in PETG, proving the higher ability of the more flexible TPU matrix to orient and lock conductive pathways thanks to its lower relaxation viscosity compared with PETG.

2. Electrically conductive TPU and PETG composites with carbon nanotubes modified by decabromodiphenyl-ethane were produced and researched for the first time. Adding 20 % of this flame retardant lowered surface resistivity from $0.38 \text{ } \Omega/\square$ to $0.09 \text{ } \Omega/\square$ (-76%) in TPU and from $1.3 \text{ } \Omega/\square$ to $0.57 \text{ } \Omega/\square$ (-56%) in PETG systems while markedly improving flame resistance.
3. Introducing 20% of carbonyl iron into TPU and PETG with carbon nanotubes reduced surface resistivity below $0.09 \text{ } \Omega/\square$ and volume resistivity to $6.9 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ thanks to additional conductive bridges and an increased effective CNT concentration.
4. Anisotropy of electrical properties was revealed: samples printed with a $0^\circ/90^\circ$ lay-up showed up to 35 % lower surface resistivity than those with a uniform 0° lay-up.
5. A pronounced thermoresistive effect was discovered: raising the temperature from 20°C to 90°C increased surface resistivity by 8–10 % and volume resistivity by 12–15 %. The rate of change is $0.03\text{--}0.06 \text{ } \Omega \cdot \text{m} / ^\circ \text{C}$ for TPU composites and $0.07\text{--}0.09 \text{ } \Omega \cdot \text{m} / ^\circ \text{C}$ for PETG composites.
6. Concepts for tuning electrical, EM-absorbing, and mechanical properties by varying infill density and internal architecture were advanced; a honeycomb with ~5 % linear infill reduced reflected EM radiation by 43 dB at 10 GHz.

The practical significance of the results obtained is as follows:

1. A continuous one-step filament-production technology was devised, lowering the specific resistivity of parts by 15–25 % relative to multistage compounding–granulation processes.
2. The composites proved effective as structural elements of radar antennas, cutting reflected-wave intensity by 35–40 dB in the 3–14 GHz band.
3. FFF-printed CNT composites with dielectric filler exhibited stable self-heating to $60\text{--}70^\circ \text{C}$ at 12 V with only 3–4 % resistance drift after 100 thermal cycles, making them promising for built-in heaters in Li-ion cells.

Part of the developed approaches has already been implemented in the research workshop of the Limited Liability Company "VIPIDI HOLDING" and has confirmed its effectiveness during tests of a single-stage technological scheme for the manufacture of electrically conductive polymer composites containing carbon nanotubes and a dielectric filler based on calcium carbonate.

The equipment created during the research work is used during laboratory classes in the disciplines "Innovative Polymer Materials", "Functional Polymer Composites", and "Special Purpose Polymer Materials" in the training of students of the Department of Chemical Technologies and Resource Saving of KNUTD.

The 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 Dr. Sc., Prof. Sova Nadiya Volodymyrivna. The research was also conducted in the framework of the implementation of the economic contract No. 1179 dated 11/16/2022 – 11/10/2023 of LLC "IWU HOME" "Development of a technology for manufacturing a special-purpose coating capable of reflecting electromagnetic radiation", as well as the economic contract No. 1187 dated November 30, 2022 to 11/20/2023 of 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 Students and Young Scientists "Chemistry and Modern Technologies", November 23-24, 2021, Dnipro: State Higher Educational Institution of the Ukrainian State Chemical Technical University; XIII International Scientific and Practical Conference "Integrated Quality Assurance of Technological Processes and Systems (KZYATPS -2023), Chernihiv, May 25-26, 2023; Composite materials: XII International Scientific and Practical WEB Conference, Kyiv, April 2023; Education for a Sustainable Future: Environmental, Technological, Economic and Socio-Cultural Issues, Kyiv, October 18, 2023; VI Student Satellite Regional Symposium of the

International Electrochemical Society (ISE) "Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry", Kyiv, May 22, 2024.

Keywords: polymer composites, carbon nanotubes, carbon black, additive manufacturing, surface resistance, radio-absorbing properties, tensile strength, rheological characteristics, nanocomposites, mechanical properties, nanoparticles, polymer, conductivity, polyester compositions, composites.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В НАПРЯМКУ ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ...	27
1.1. Класифікація процесів адитивного виробництва	28
1.1.1. Процеси адитивного виробництва з рідкого матеріалу.....	28
1.1.2. Процеси адитивного виробництва з твердого матеріалу	32
1.1.3. Процеси адитивного виробництва з порошкових матеріалів	32
1.2. Сфери застосування композитних матеріалів	38
1.3. Електропровідні полімерні композити для адитивного виробництва ..	40
1.3.1. Фоточутливі композитні полімери	40
1.3.2. Термопластичні композитні порошки.....	42
1.3.3. Термопластичні композитні нитки	45
1.3.4. В'язкі полімерні композитні фарби	49
1.3.5. Переваги та недоліки електропровідних полімерних композитів для адитивного виробництва.....	52
1.3.6. Потенційне застосування та перспективи адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів	53
Висновки до розділу 1	62
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	64
2.1. Вихідні матеріали.....	64
2.1.1. Полімерні матриці.....	64
2.1.2. Наповнювачі	68
2.2. Методи досліджень	76
2.2.1. Методика отримання дослідних зразків	76

2.2.2. Методи дослідження властивостей електропровідних полімерних композитів	80
2.2.3. Методика проведення реологічних досліджень.....	83
2.2.4. Методика визначення механічних властивостей при розриві	83
2.2.5. Вимірювання ефективності зниження інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання	85
2.2.6. Статистична обробка експериментальних даних	87
Висновки до розділу 2	88
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТА АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ КЕРОВАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	90
3.1. Створення та дослідження електропровідних композитів для адитивного виробництва	91
3.2. Адитивне виробництво електропровідних композитів	108
3.3. Дослідження впливу параметрів розподілу матеріалу під час адитивного виробництва на властивості електропровідних композитів	135
3.4. Дослідження впливу об'ємного заповнення на властивості електропровідних композитів	140
Висновки до розділу 3	153
РОЗДІЛ 4. МОДИФІКАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.....	155
4.1 Модифікація електропровідних композитів	156
4.2. Застосування гібридних електропровідних наповнювачів	178
4.3. Порівняльний аналіз властивостей електропровідних полімерних композитів різного складу	186
4.4. Вплив температури на поверхневий та об'ємний опір ЕПК	199
4.5. Взаємодія електропровідних композитів з електромагнітним випромінюванням.....	203

Висновки до розділу 4	213
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	
.....	216
5.1. Технологія одноетапного одержання електропровідних полімерних матеріалів із застосуванням композитних наповнювачів.....	217
5.2. Застосування ЕПК в якості конструктивних елементів радіолокаційних антен	224
5.3. Застосування ЕПК в якості нагрівальних елементів для використання у літій-іонних елементах живлення.....	226
5.4. Впровадження результатів науково-дослідної роботи в освітньо-наукову діяльність.....	229
Висновки до розділу 5	230
ВИСНОВКИ.....	233
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	237
ДОДАТОК А – Акт впровадження в освітньо-наукову діяльність.....	255
ДОДАТОК Б – Акт про застосування електропровідних композитних матеріалів ТОВ «ВПІДІ ХОЛДІНГ».....	256
ДОДАТОК В - Список опублікованих праць здобувача.....	259

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- AB** – адитивний виріб, адитивне виробництво
- BNT** – вуглецеві нанотрубки
- ГГц** – гігагерц
- дБ** – децибел
- DBDPE** – декабромдифенілетан (Mflam DBDE)
- ЕПК** – електропровідні полімерні композити
- КОЕ** – карбонільне залізо
- кН/м** – кілоНьютон на метр
- мм** – міліметр
- мкм** – мікромметр
- МПа** – мегапаскаль
- ОМ** – об'ємний опір, Ом·м
- ОП** – поверхневий опір, Ом/□
- ПЕТГ** – поліетилентерефталат-гліколь (PETG)
- ПТР** – показник текучості розплаву, г/10 хв
- ТВ** – технічний вуглець
- ТПУ** – термопластичний поліуретан (TPU)
- rpm** – обертів на хвилину (об/хв)
- FFF** – моделювання методом пошарового наплавлення (Fused Deposition Modeling)
- ASTM** – Американське товариство з випробувань та матеріалів (American Society for Testing and Materials)
- MD** – напрямок машинного формування (Machine Direction)
- TD** – поперечний напрямок формування (Transverse Direction)
- DIN** – Німецький інститут стандартизації (Deutsches Institut für Normung)
- CAS** – реєстраційний номер хімічних речовин (Chemical Abstracts Service)

ВСТУП

В останнє десятиліття адитивне виробництво привертає значну увагу дослідників у всьому світі. Потреба в легких і високоміцних матеріалах в аерокосмічному та автомобільному секторах завжди спонукала інженерів-виробників і вчених шукати шляхи, відмінні від традиційних методів виробництва. Адитивне виробництво — це шарове нанесення матеріалу, що допомагає ефективно використовувати матеріал і зменшує відходи або співвідношення ціни матеріалів та затрат на використання. Крім того, можна створювати великі, складні та заплутані геометрії та застосовувати їх у широких областях. Це також скорочує час обробки та виготовлення. Удосконалення налаштувань, автоматизація та мінімізація дефектів є областями, які ще потребують багато досліджень.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю покращення комплексу електричних, механічних, антипірених та радіопоглинальних характеристик полімерних композитів, що використовуються в адитивних технологіях. Обмеженість наявних рішень та відсутність комплексних досліджень взаємозв'язку між складом, технологічними параметрами та кінцевими властивостями матеріалів обумовлює необхідність створення нових ефективних композицій. Запропоновані у роботі технологічні та матеріалознавчі підходи дозволяють формувати вироби з чітко контрольованими властивостями, відкриваючи нові можливості для їх застосування в радіолокаційній техніці, електроніці, системах живлення та інших галузях.

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 д.т.н., проф. Сова Надія Володимирівна. Також дослідження проводились за участі у виконанні госпдоговору № 1179 від 16.11.2022 – 10.11.2023 ТОВ "АЙ ДАБЛ-Ю ХОУМ" «Розробка технології виготовлення покриття спеціального призначення, що здатне відбивати електромагнітне випромінювання», а також госпдоговору

№1187 від 30 листопада 2022 до 20.11.2023 ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР ЮКРЕЙН» «Науково-технологічне консультування та розробка інноваційних технологій отримання функціональних полімерних композитів для адитивного виробництва».

Мета роботи полягає у розробці технологій адитивного виробництва електропровідних полімерних композиційних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети в ході роботи вирішувалися наступні **завдання**:

1. Встановити вплив технологічних параметрів FFF-друку на поверхневий опір виробів, виготовлених за допомогою адитивного виробництва.
2. Визначити вплив поєднання електропровідних вуглецевих наповнювачів на механічні та електричні властивості ЕПК.
3. Встановити вплив поєднання діелектричних та вуглецевих наповнювачів на механічні, електричні та функціональні властивості ЕПК.
4. Розробити технологію одноетапного виготовлення електропровідних полімерних композитів із заданою провідністю на основі встановлених кореляцій між технологічними, реологічними та електричними параметрами ЕПК із можливістю поточного контролю процесу.
5. Визначити вплив орієнтації шарів при адитивному виробництві на анізотропію електричних властивостей ЕПК.

Об'єктом дослідження є явище формування перколяційних шляхів електропровідних наповнювачів в структурі полімерних композиційних матеріалів в процесі адитивного виробництва.

Предметом дослідження є технології адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів.

Методи дослідження. Дослідні зразки філаменту отримували за одноетапною екструзійною схемою, що включала двошнековий екструдер Ø22 мм для компаундування та одношнековий екструдер Ø25 мм для формування філаменту. Показник текучості розплаву полімерних композицій визначали за ISO 1133-2; густину — за ISO 1183-1 методом зважування у дистильованій воді. Механічні

властивості оцінювали на розривній машині Р-50: міцність при розриві та відносне видовження при розриві — за ISO 527-1/-2. Морфологію перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок, технічного вуглецю та карбонільного заліза аналізували за допомогою SEM-мікроскопа TESCAN MIRA3 LMU у режимах SE та BSE. Поверхневий електричний опір вимірювали чотириелектродним зондом, згідно з ISO 14309:2011.

Наукова новизна. Отримані в процесі дослідження наукові результати в сукупності дозволили розв’язати важливе науково-прикладне завдання зі створення нових, більш ефективних, електропровідних полімерних композиційних матеріалів для адитивного виробництва.

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

1. Вперше було встановлено, що критичний вміст технічного вуглецю для утворення перколяційної структури в матриці термопластичного поліуретану (ТПУ) становить 17 ± 2 %, тоді як у ПЕТГ — 20–23 %. У випадку вуглецевих нанотрубок критичний вміст у ТПУ становить $4,5 \pm 0,7$ %, а в ПЕТГ — 6,0–6,8 %. Це свідчить про вищу здатність гнучкої матриці термопластичного поліуретану до орієнтації та фіксації провідних шляхів завдяки нижчій релаксаційній в’язкості, порівняно з ПЕТГ.
2. Вперше створено та досліджено електропровідні композиції на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) та поліетилентерефталат-гліколю (ПЕТГ) з вуглецевими нанотрубками, модифіковані декабромдифенілетаном. Виявлено, що додавання 20% декабромдифенілетану забезпечує зниження поверхневого опору композиту з 0,38 Ом/□ до 0,09 Ом/□, що зумовлює зростання провідності на 76 % а також дозволяє суттєво підвищити антипіренні властивості композицій. Для композицій на основі ПЕТГ аналогічне введення приводить до зниження поверхневого опору з 1,3 Ом/□ до 0,57 Ом/□ (56%). Така поведінка поєднання діелектричного та електропровідного наповнювача, ймовірно, свідчить саме про хімічний вплив галогенної природи діелектричного

наповнювача на провідність ЕПК, адже за використання діелектричного карбонату кальцію за того ж вмісту наповнювача поверхневий опір зменшувався не більше ніж на 53%.

3. Встановлено, що введення 20% карбонільного заліза до складу ТПУ та ПЕТГ з вуглецевими нанотрубками забезпечує значне підвищення електропровідності композицій, знижуючи поверхневий опір до значень менше ніж $0,09 \text{ Ом}/\square$, а об'ємний опір – до $6,9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Це зниження пов'язане з утворенням додаткових електропровідних містків між окремими нанотрубками завдяки частинкам карбонільного заліза, що забезпечує високий рівень електропровідності, а також підвищенням об'ємної концентрації вуглецевих нанотрубок у структурі полімерного композиту.
4. Виявлено анізотропію електричних властивостей при адитивному виробництві зразків із ТПУ та ПЕТГ з композитними наповнювачами на основі вуглецевих нанотрубок. Зразки, надруковані з орієнтацією шарів за схемою « $0^\circ/90^\circ$ », демонструють зниження поверхневого опору до 35% порівняно зі зразками, надрукованими з однорідною орієнтацією шарів (0°). Це зумовлено особливостями формування електропровідних шляхів у тривимірній структурі, що значно підвищує провідність у декількох напрямках одночасно.
5. Виявлено наявність терморезистивного ефекту у досліджених електропровідних композитів з вуглецевими нанотрубками. Показано, що підвищення температури від 20 до 90°C призводить до зростання поверхневого опору на 8-10%, а об'ємного опору – на 12-15%, що пов'язано з тепловим розширенням полімерної матриці та порушенням міжчасткових контактів наповнювачів. Зміна об'ємного опору на 1°C становить у ТПУ-композитах у середньому $0,03\text{--}0,06 \text{ Ом}\cdot\text{м}/^\circ\text{C}$, тоді як у ПЕТГ-композитах цей показник досягає $0,07\text{--}0,09 \text{ Ом}\cdot\text{м}/^\circ\text{C}$. Ці результати важливі для прогнозування електропровідних характеристик композитів при різних температурах експлуатації.

6. Отримали подальший розвиток уявлення про можливості регулювання електропровідних, радіопоглинальних та механічних властивостей полімерних композитів шляхом зміни щільності заповнення та типу внутрішньої структури виробів при адитивному виробництві. Виявлено, що найбільш раціональною для маскувальних виробів є комірчаста структура із щільністю лінійного заповнення близько 5%, яка дозволяє забезпечити зниження інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання на 12-14 дБ на частоті 10 ГГц.

Практичне значення отриманих результатів:

1. На основі результатів дослідження розроблено та реалізовано одноетапну технологію отримання електропровідних полімерних композитів, яка передбачає безперервне виготовлення філамента без додаткових проміжних стадій компаундування та грануляції. Показано, що така технологія дозволяє на 15-25% знизити питомий опір готових виробів порівняно з багатостадійною технологією шляхом зменшення кількості термічних циклів перероблення та, відповідно, зменшення деградації наповнювача й полімерної матриці.
2. Вперше продемонстровано ефективність застосування розроблених композитів як конструктивних елементів антен. Встановлено, що використання зразків із ТПУ, наповнених вуглецевими нанотрубками та карбонільним залізом, дозволяє знизити інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання на рівні 35-40 дБ у діапазоні частот 3-14 ГГц. Це відкриває перспективи їх використання у радіотехнічних пристроях із підвищеними вимогами до радіопоглинальних властивостей.
3. Запропоновано композиції на основі ВНТ з діелектричним наповнювачем, надруковані методом FFF-друку, що демонструють стабільний нагрів до 60–70 °С при подачі напруги 12 В, з мінімальним зміщенням електричного опору після 100 термоциклів (зміна на 3–4 %). Завдяки високій гнучкості, стабільності перколяційної структури та добрій адгезії до поверхонь,

матеріал є перспективним для вбудованих підігрівальних рішень у літій-іонних елементах живлення.

Особистий внесок здобувача. Здобувач самостійно провів дослідження науково-технічної літератури за темою технологій виробництва електропровідних композиційних матеріалів, самостійно зібрав та налаштував дослідне обладнання, розробив технологію виготовлення зразків та провів усі експериментальні дослідження. Усі результати вимірювань, представлені у дисертації, отримані безпосередньо здобувачем під час виконання дослідницької роботи. Весь аналіз та статистична обробка отриманих експериментальних даних виконувались особисто здобувачем, формулювання висновків відбувалось спільно з науковим керівником. Формулювання науково-технічних гіпотез та постановка завдань дослідження також проводилась у співавторстві з науковим керівником. Внесок здобувача у проведенні досліджень, аналізі результатів і формулюванні висновків був вирішальним.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення та результати дисертаційного дослідження були представлені та обговорені на наукових заходах різного рівня, а саме: X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології», 23-24 листопада 2021, Дніпро: ДВНЗ УДХТУ; XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2023), м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р; Композиційні матеріали: XII Міжнародна науково-практична WEB-конференція, м. Київ, 27-28 квітня 2023 р.; Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання, м. Київ: КНУТД, 18 жовтня 2023 року; VI-й студентський сателітний регіональний симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», м. Київ, 22 травня 2024 р.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, 6 статей у фахових журналах категорії Б, а також 5 тез доповідей у збірниках матеріалів науково-практичних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 254 сторінки. Дисертація містить 53 таблиці, 40 рисунків, бібліографію, яка включає 134 посилання на праці вітчизняних і закордонних авторів та 3 додатки.

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

Адитивне виробництво — це метод, при якому виготовлення компонентів здійснюється шляхом шарового нанесення матеріалу на основу чи підкладку або без них. Для виготовлення деталей методом адитивного виробництва готується CAD (від англ. computer-aided design) дизайн, а інформація для кожного шару зберігається у файлах STL, які також називають стереолітографією. Обладнання для адитивного виробництва може охоплювати комп'ютер, який керує всім, роботизовані маніпулятори, CNC(від англ. Computer numerical control), сопло, середовище із заданими кліматичними умовами та системи для сканування та запису. Порівняно з традиційними процесами механічної обробки, адитивне виробництво дозволяє більш ефективно використання матеріалу, зменшення витрат на обробку та оздоблення, скорочення часу, покращення механічних властивостей тощо. Ці фактори є рушійними силами ринку та привертають величезну увагу дослідників у всьому світі. У деяких випадках ці методи є настільки точними у створенні складних і заплутаних геометричних форм, що не потрібні процеси обробки. Цільовими областями є аерокосмічний і автомобільний сектори, де потрібні компоненти з меншою вагою та високою міцністю. Методи адитивного виробництва значно допомогли зменшити вагу компонентів. З 1980-х років розвинулися різні технології для ефективного та дієвого нанесення матеріалів. Підвищення точності розмірів і усунення необхідності механічної обробки виготовлених деталей також є важливим фокусом поточних дослідницьких робіт у світі. Дослідники шукають шляхи усунення дефектів або слабких місць у матеріалах, з яких виготовляються дефектні моделі [1-3].

Швидке прототипування. Ідея була розроблена, щоб допомогти вченим, лікарям, студентам, професорам, художникам тощо, щоб вони могли створювати невеликі моделі та прототипи для своїх досліджень. Лікарі могли легко будувати

моделі пошкоджених кісток і органів, а також могли проводити різноманітні тести та спостерігати наслідки. Це дуже допомогло в медичних дослідженнях. Архітектори та художники могли створювати моделі зі своєї уяви для різних проєктів і використовувати їх, щоб переконувати клієнтів і проводити дослідження ринку. З прогресом у матеріалознавстві та виробничих технологіях застосування швидкого прототипування розширилося. Тепер він використовується не тільки для моделей і прототипів, але й для виробництва великих компонентів зі складною геометрією [4].

1.1. Класифікація процесів адитивного виробництва

Методи адитивного виробництва класифікуються на базі типу матеріалу з якого виготовляють деталі. Матеріал може бути твердий, рідкий та порошковий (Рис. 1.1).

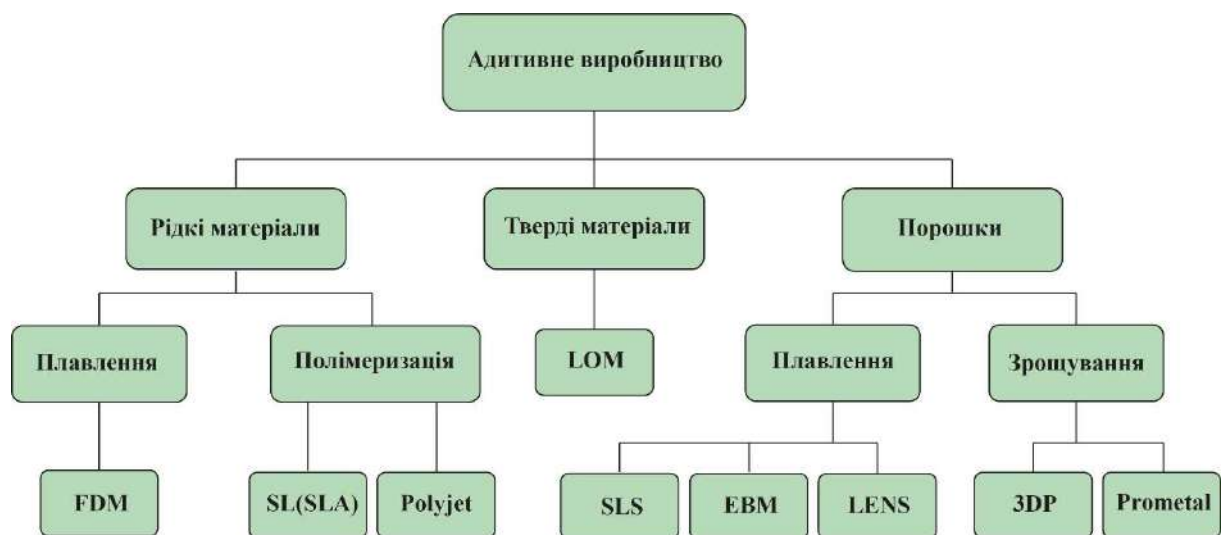


Рисунок 1.1 Класифікація процесів адитивного виробництва [5]

1.1.1. Процеси адитивного виробництва з рідкого матеріалу

1.1.1.1. Моделювання методом пошарового наплавлення (FFF)

Моделювання методом пошарового наплавлення (англ. fused deposition modeling, FFF) в даному методі матеріалом для подачі є тонка нитка пластику, яка розплавляється друкувальною голівкою. Є підкладка, на яку пошарово наноситься

матеріал. Також є дві насадки, одна з яких подає матеріал з якого виготовляють деталь, а інша насадка призначена для виготовлення опор для складної деталі під час друку. Після затвердіння шарів опорний матеріал зазвичай можна видалити. Були також проведені експерименти, щоб оптимізувати час виготовлення та об'єм матеріалу моделі та зробити виробництво за допомогою FFF дешевшим. Результати одного такого експерименту говорять нам, що з шириною контуру 0,654 мм, повітряним зазором 0,0254 мм, кутом растру 0 та орієнтацією 0 мінімальний вихідний відгук, час створення та об'єм матеріалу моделі становили 1,6632 год і 7,1694 кубічних сантиметрів відповідно[6]. Подальший аналіз цього процесу за допомогою реляційного аналізу Грея показує, що найважливішими параметрами, які впливають на шорсткість поверхні, час виготовлення деталі та площинність деталі, є товщина шару, швидкість друку та ширина растру, за зменшенням відсоткового внеску [7]. В даний час 51% продуктів, вироблених системою адитивного виробництва отримані FFF методом. Це тому, що ці матеріали не тільки мають достатні критерії для використання та розробки, але також допомагають зробити процеси FFF для виробництва продуктів більш керованими та більш оптимальними. Найбільш відомі полімери, які використовуються в FFF, - це полімолочна кислота (PLA) і акрилонітрилбутадієнстирол (ABS). Також використовують інші матеріали, такі як поліпропілен (PP), оскільки це полімер, який часто зустрічається в повсякденному житті. В Японії використовуються нитки, виготовлені з ПП, які забезпечують чудову стійкість до тепла, втоми, хімічних речовин і кращі механічні властивості, такі як жорсткість, шарніри та високу міцність на розрив із гладкою поверхнею.

1.2.1.2. Стереолітографія (SL, SLA)

Стереолітографія (від англ. stereolithography, SLA чи SL) це різновид пошарового виробництва, який дуже схожий на лиття гелем і включає фотополімеризацію суспензій керамічних порошків у мономерних розчинах як фундаментальний етап для технологій формування, де рідка суспензія твердне за допомогою УФ-світла. Фотополімеризація в основному залежить від властивостей

мономеру та фотоініціатора, а також від транспорту фотонів у суспензії. Транспортування фотонів у суспензіях включає дифузію з частинки та поглинання фотоініціаторами та інертними барвниками. [8] Деталь побудована на платформі, занурений у рідкий пластиковий мономер. Затвердіння відбувається шляхом фотополімеризації в результаті впливу світла на верхню поверхню рідини. Після застигання шару на нього наноситься новий тонкий шар рідкого мономеру. Весь цикл повторюється, поки деталь не буде повністю побудована. [9] Тривимірні об'єкти складаються з багатьох тонких шарів, причому кожен шар має візерунок, визначений CAD дизайном, причому експонування кожного шару виконується скануючим лазером для стереолітографії або візерунка без маски. Інформація для виробництва береться з CAD або іншого програмного забезпечення для проектування, яке далі нарізається на шар за шаром за допомогою STL (стандартна мова тесселяції). У STL об'єкт спочатку проектується геометричним моделувальником, таким як твердомодельник. Алгоритм створює просту презентацію, де поверхня тіла вкрита трикутниками. Кожен трикутник описується зовнішньою нормаллю і координатами трьох впорядкованих точок. Такі трикутні сітки, збережені у форматі STL, використовуються як визначення геометрії реальних тіл для кількох швидких виробничих процесів. Після завершення «складання» фотополімеризований об'єкт відокремлюється від незатверділої рідини для отримання керамічного тіла та подальшої обробки для кінцевого об'єкта. [9-12] Перевагами стереолітографії є її гнучкість у виготовленні деталей з різною геометрією та розмірами, її точність і швидкість. В основному для виготовлення деталей даним методом використовуються звичайні епоксидні смоли, акрилові смоли або термопластичні еластomers. Початкові мономери комбінації багатофункціональних акрилатів, які утворюють зшиті смоли. Такі композиції мають кілька корисних властивостей, таких як низька в'язкість, яка підтримує рівномірний розподіл рідкого матеріалу висока світлочутливість, інгібування кисню, низька критична енергія, механічно керовані властивості та відносна нечутливість до змін температури та змін вологості. Ступінь їх використання в додатках був обмежений їх поганою стабільністю розмірів і їх високою об'ємною

усадкою. Нові фотополімеризуючі епоксидні смоли мають кращі властивості. Таким чином, на відміну від акрилатних смол, вони мають винятково низьку об'ємну усадку та хорошу стабільність розмірів. [10, 13-15] Сьогодні SL набуває популярності серед виробників. Існує кілька обмежень, таких як високий рівень твердості та висока механічна стійкість, яких важко досягти при використанні фотополімеру. Крім того, завжди є кілька проблем, особливо в мозаїці, нарізанні, надмірному затвердінні та у виготовленні, як-от помилки контролю та обробки. Крім того, через відсутність біочорнил фотополімер має обмежене застосування, оскільки більшість фотополімерів є запатентованими та можуть не легко обмінюватися між принтерами. Докладаються зусилля, щоб розширити цю систему за допомогою інших матеріалів, таких як кераміка та метали. [9, 10, 13, 15].

1.2.1.3. Поліструменевий метод (Polyjet)

У поліструменевому процесі проекційна головка ковзає вперед-назад вздовж осі x , подібно до лінійного принтера, і наносить один супертонкий шар фотополімеризуючого матеріалу. Глибина кожного шару фотополімеру контролюється програмно. Растрове сканування голови по всій платформі збірки дає можливість створювати точні моделі. Після створення кожного шару він полімеризується ультрафіолетовим світлом, випромінюваним УФ-лампою разом зі струминним мостом для негайного затвердіння та зміцнення шарів, і це також усуває потребу в додатковому постзатвердінні, яке використовується в інших технологіях. Внутрішній лоток для струминної обробки рухається вниз із завершенням кожного шару, а головка для струминної обробки продовжує рухатися вперед і назад, створюючи шари до завершення моделі, що призводить до ідеальних і рівних поверхонь. У струминній головці використовуються два різні фотополімеризуючі матеріали; один для створення фактичної моделі та інший гелеподібний матеріал для підтримки моделі. Після завершення моделі опорний матеріал видаляється розпиленням води, залишаючи гладкі поверхні [16].

1.1.2. Процеси адитивного виробництва з твердого матеріалу

1.1.2.1. Виробництво ламінованих об'єктів (LOM)

Виробництво ламінованих об'єктів (від англ. laminated object manufacturing, LOM) поєднує в собі адитивну та субтрактивну техніки. Матеріал поставляється у вигляді листів. Ці листи сплавляються під дією тиску та тепла та наносять термоклейове покриття. Додатковий матеріал з кожного шару видаляється за допомогою вуглекислотного лазера. Основним недоліком цього методу є те, що він призводить до втрати матеріалу. властивості матеріалу залежать від напрямку. Цей процес можна використовувати з папером, композитами та металами[17]. Було проведено дослідження цього процесу з використанням керамічного композиту з SiC. Як спостереження, деталь, виготовлена за допомогою LOM, не мала такої ж загальної міцності, як комерційно вироблений SiC. При використанні полімерно-матричних композитів виготовлені деталі зазнавали усадки, короблення, розшарування під час пост обробки. Під час роботи з металевими матеріалами основна проблема полягає в тому, що величезна теплова енергія, викликана лазерним різанням, знижує ефективність з'єднання між шарами. Цю проблему було вирішено за допомогою мостового процесу LOM. Були проведені дослідження ламінування сталей як сировини. Були також проведені дослідження для виробництва інструментів для лиття під тиском за процесом LOM з використанням листів алюмінієвого сплаву як сировини. Основна проблема цього процесу ламінування полягає в тому, що система обмежена роботою при низьких температурах і рівнях тиску. Тому необхідне серйозне дослідження високого тиску та розподілу тепла в процесі ламінування [18].

1.1.3. Процеси адитивного виробництва з порошкових матеріалів

1.1.3.1. Селективне лазерне спікання (SLS)

Селективне лазерне спікання (від англ. Selective laser sintering, SLS) це процес тривимірного друку, в якому лазерний промінь використовується для розплавлення порошку. Це плавлення виконується шар за шаром. Кожного разу, коли шар

розплавився і спікся, поршень опускається вниз на товщину шару. Так продовжується до тих пір, поки не сформується вся деталь. Для запобігання окисленню в процесі виготовлення використовують атмосферу інертного газу. Можна використовувати різноманітні матеріали, такі як пластмаси, метали, полімери, кераміка та їх комбінації[19]. Діапазон матеріалів (порошків), які можна спікати лазером, досить великий. Аморфні полімерні порошки, як-от полікарбонати: їх краще використовувати для тих випадків, коли міцність і довговічність деталей не є обов'язковими характеристиками. Але вони пропонують чудову точність розмірів, обробку поверхні та деталізацію. Напівкристалічні полімери, такі як поліамід використовують для виготовлення функціональних прототипів, високого рівня де вимагається механічна міцність, яка приблизно дорівнює деталям, виготовленим за допомогою процесу лиття під тиском. Однак старіші сорти нейлонових полімерів мають відсоток усадки 3–4% у процесі SLS. Це ускладнює виготовлення точних деталей. Однак новіші сорти нейлону, такі як Dura PA12, навіть пропонують точність і роздільну здатність полікарбонатних полімерів. Порошки поліаміду посилюють різними сортами скляного порошку, для покращення термічних та механічних властивостей. Наприклад, мідний порошок(Cu) з покриттям поліаміду(PA) (Cu-PA), який використовується для виробництва ін'єкційних інструментів із композиту пластик-метал. Він містить 70% Cu, а решта становить поліамід. Порівняно зі звичайними деталями PA, деталі Cu-PA SLS у 3,5 рази важчі (щільність 3,45 г/см³), у чотири рази більш теплопровідні (1,28 Вт/м 8С) і виявляють подібну міцність на розтяг (34 МПа), але вищий модуль на розтяг (3,4 ГПа). В основному армовані полімери в SLS використовуються для створення вставок для ливарних форм. Їх можна використовувати безпосередньо після лазерного спікання без видалення поліаміду. SLS є одним із небагатьох процесів адитивного виробництва, який можна використовувати для безпосереднього виготовлення деталей без використання полімерного зв'язуючого. SLS технологією можна спікати метали та металокераміку. Інші такі процеси включають процеси 3D-лазерного плакування (наприклад, SDM, LENS), CMB і ламінування металевих листів шляхом лазерного

різання та укладання листового матеріалу (наприклад, LLCC, ламінування металевих листів, процес CAM-LAM). Ці процеси мають серйозні обмеження щодо складності та точності форм і розмірів. Тому вони зазвичай поєднуються з процесом фрезерування. На відміну від них, SLS пропонує високий ступінь точності, роздільної здатності та деталізації з точки зору форми та дизайну та рівня їх складності. Але так, як і інші процеси, SLS також дозволяє виготовляти металеві деталі з використанням певного типу полімерного сполучного. Наприклад, у процесі, розробленому DTM Corporation (Остін, США), використовується порошкова нержавіюча сталь, покрита термопластичними або термореактивними полімерами. Цей полімер виконує роль зв'язуючого для сталі. Після завершення процесу проводиться процес видалення полімеру, а отримана пориста сталева частина просочується міддю або бронзою. Отримані властивості матеріалу досить близькі до деталей зі звичайної сталі. У той час як у подібному процесі SLS з використанням керметів SiC-Mg, матеріал стає крихким після процесу видалення полімеру. Щоб посилити характеристики SiC, використовується окремий етап випалу при 1100°C, а потім його просочують (без тиску) сплавом для лиття під тиском на основі Mg (AZ91D). Також були розроблені методи, щоб уникнути використання полімеру. Металеві порошки з низькою температурою плавлення, такі як порошки на основі бронзового нікелю, безпосередньо спікаються. Після SLS деталь просочується епоксидною смолою, щоб кінцева частина була бронзово-епоксидним композитом, механічні та термічні властивості якого композиту кращі. Його не можна просочувати Cu, тому що тоді наявна частина, яка вже містить метал, також розплавиться. Було розроблено рідкофазне спікання, при якому відбувається пряме спікання суміші двох металевих порошків. Один має високу температуру плавлення. Його називають конструкційним матеріалом. Інший має низьку температуру плавлення. У випадку металокераміки та твердих металів високоплавкий порошок є керамікою. Були також проведені дослідження спікання основного металевого порошку з мідним порошком, який згодом виступає як зв'язуючий матеріал. Спікання в рідкій фазі забезпечує високі механічні властивості виготовленої деталі, а також процес зв'язування відбувається досить

швидко. У Льовені було досліджено широкий спектр комбінацій порошків за допомогою механізму LPS, зокрема: Fe-Cu, Fe з покриттям Cu, Fe₃C-Fe, нержавіюча сталь-Cu, WC-Co, WC зі спільним покриттям, WC-Cu, WCCuFeCo, TiC-Ni/Co/Mo, TiB₂-Ni, ZrB₂-Cu тощо. Хоча процес SLS для металів дає велику міцність на розрив, вона все ще нижча, ніж в основної маси чистого металу через наявність залишкової пористості.

SLS кераміки: Досі були спроби використовувати кераміку безпосередньо для процесу спікання без зв'язуючих матеріалів. Але згідно з загальним спостереженням, отримані частини були дуже крихкими за своєю природою та здатними до поломки. Завдяки короткому часу реакції при лазерному спіканні твердотільне спікання без зв'язуючого неможливе. SiC успішно використовується як матеріал для SLS. Тепло лазера розбиває сполуку на елементи Si та C. Через високу температуру Si окислювався до SiO₂, який діяв як сполучна речовина для процесу. Після спікання деталі просочували чистим кремнієм і з'єднували до повної щільності. Подібний процес був успішно проведений для силікатів цирконію. SLS для ливарного піску: є дві великі компанії, які постачають пісок для процесу SLS, DTM і EOH. DTM забезпечує, наприклад, піски на основі кремнію та циркону з бажаною дрібністю зерна та допуском на розміри. Пісок на основі Si в основному використовується для виливків з Al, а пісок на основі Zr використовується як для виливків з Al, так і для Fe[20].

1.2.3.2. Електронно-променеве плавлення (EBM)

EBM (від англ. Electron beam melting) метод на пряме лазерне спікання металу, за винятком того, що тут використовується лазерний промінь з електронів. Електронний лазерний промінь використовується для плавлення порошку в камері високого вакууму. Вимоги до напруги коливаються від 30 до 60 кВ. Він може обробляти широкий спектр попередньо легованих металів [22]. Цей процес в основному використовує різні типи електронних гармат, як-от термоелектронна електронно-променева гармата, плазмова електронно-променева гармата тощо. Термоелектронна променева гармата використовує явище термоелектронної емісії,

тобто явище, завдяки якому нитки, виготовлені з певних матеріалів, при нагріванні в умовах вакууму починають випускати електрони. У той час як в електронно-плазмовій гарматі, електрони генеруються в газовій плазмі та витягуються з межі плазми. Джерело на основі плазми є більш надійним у порівнянні з термодіфузійними гарматами через відсутність гарячої нитки. Електронно-променеє плавлення — це новий процес у галузі адитивного виробництва. Було вивчено його сферу застосування щодо різних матеріалів, найбільш вивченим є титан. Більшість досліджень було зосереджено в основному на характеристиках матеріалу та моделюванні процесу з моделюванням для вивчення можливостей процесу, механічних властивостей та еволюції мікроструктури під час процесу. Найбільш помітною проблемою в цьому процесі, як і в багатьох інших процесах, заснованих на нагріванні, є залишкова напруга у виготовленій частині. Незважаючи на те, що цей процес існує з 1950-х років, він не настільки використовується в порівнянні з процесами на основі лазера, і все ще знаходиться на стадії дослідження та адаптації[22].

1.2.3.3. Лазерне осадження металу (LMD або LENS)

LMD (від англ. Laser metal deposition) або технологію ще називають LENS (від англ. Engineered net shaping laser) полягає в тому що на підкладку/основу вводять розплавлений металевий порошок і наносять шар за шаром. Нанесений шар через деякий час твердне. Для плавлення порошку використовується лазерний промінь високої потужності (500–2000W Nd: YAG лазер або волоконний лазер). Це плавить введений металевий порошок на металевій підкладці та створює купу розплавленого металу. Газовий потік аргону використовується для доставки металевих порошків в розплавлену ванну. Процес відбувається в закритій камері з атмосферою аргону. Створення залишкових напружень через нерівномірне нагрівання та охолодження є основним недоліком цього процесу [23]. Цей процес демонструє високу швидкість охолодження. Невелика зона термічного впливу цього процесу створює витончені мікроструктури. Цей процес дає можливість виготовляти повністю щільні сітчасті металеві компоненти з хорошими металургійними

властивостями, еквівалентними або перевершуючи ковані деталі. На відміну від таких процесів, як SL або SLS, деталі, виготовлені за допомогою цього процесу, не вимагають вторинного процесу випалу. Межа текучості майже вдвічі більше, ніж у традиційно обробленої нержавіючої сталі 316. Сучасні об'єкти LENS можуть працювати з металевими сплавами, включаючи суперсплави на основі нікелю, мідні сплави, титанові сплави та деякі функціональні композити з покращеними властивостями, а також дослідження їх застосування до твердих матеріалів, таких як карбід вольфраму, кобальт (WC-Co), металокераміка. проведено[24].

1.2.3.4. 3D друк (3DP)

Це процес тривимірного друку, під час якого частинки порошку на основі крохмалю лежать у шарі порошку. Ці частинки склеюються разом, коли на них подається струмінь рідкого сполучного на водній основі. Друк виконується згідно з даними креслення CAD. У цьому процесі можна використовувати велику різноманітність полімерів. Z402 від Z Corporation є однією з недорогих систем для побудови моделей перевірки концепції. Це також один із найшвидших моделюючих пристроїв із швидкістю в 5–10 разів вищою, ніж інші сучасні системи швидкого прототипування (RP). Z402 використовує COM-порт або робочу станцію ПК для роботи та команд, хоча він також має бортову комп'ютерну систему для діагностики в разі необхідності. Система Z402 має кілька важливих компонентів для різних цілей, як-от поршень збірки та подачі для подачі матеріалів, портал принтера для забезпечення XY-руху будівельних деталей, система переливу порошку для збору надлишку порошку та подача сполучного для систем зв'язувального. Недоліком є шорсткі поверхні, отже, необхідний процес обробки, чорнильні картриджі потрібно замінювати кожні 100 годин, отже, це робить невелику вартість, і, нарешті, ці моделі не виготовляються з високим допуском на розміри, що може спричинити проблеми під час створення складних прототипів[25, 26].

1.2.3.5. Pro metal

Використовується для виготовлення ін'єкційних інструментів і матриць. Є два поршні: один поршень для нарощування, який опускає шар порошку, коли

утворюється шар потрібної товщини, а другий є поршнем подачі, який подає матеріал для кожного шару. Рідка сполучна речовина викидається струменями до сталевих порошків. Залишки порошків видаляються після обробки. Додаткова обробка, що включає спікання, інфільтрацію та обробку, виконується відповідно до різних вимог[27]. Основна перевага цього процесу полягає в тому, що він може виробляти надзвичайно складні металеві інструменти зі складною внутрішньою геометрією, з кількома сердечниками та готові металеві вироби з високим рівнем точності, що рідко можливо за допомогою інших процесів. Ці продукти не тільки дешевші за інші процеси, але також мають здатність витримувати виробничі температури[28].

1.2. Сфери застосування композитних матеріалів

Аерокосмічна галузь та автомобілебудування. В аерокосмічному та автомобільному секторах надзвичайно зростає потреба у створенні легких матеріалів із достатньою міцністю. Основна увага зосереджена на створенні порожнистих компонентів, які забезпечують майже таку саму міцність, але меншу вагу. Менша кількість матеріалу також зменшує вартість. Сьогодні тривають масштабні дослідження розумних матеріалів і композитів. Метод мильної плівки та метод підвішування є областями, які були досліджені[25].

Доставка та логістика. Порівняно з аерокосмічною галуззю, використання адитивного виробництва менше в секторі суднобудування, але все ще зростає. Деталі військових кораблів виготовляються за допомогою адитивного виробництва. Це допомагає знизити вартість, а також робить деталі легшими. Компоненти, виготовлені за допомогою 3D-друку, були встановлені на кораблях військово-морських сил США, і продуктивність знаходиться під спостереженням. Це допоможе проаналізувати функціонування цих частин і внести необхідні вдосконалення для майбутнього використання.

Архітектурне моделювання. Архітекторам доводиться готувати моделі для своїх проєктів. Фізичні моделі можна створити вручну, але в проєктах зі складною геометрією та дрібними деталями створення моделей вручну стає виснажливим

завданням. Завдяки прогресу в САР, стереолітографії та інших процесах АМ архітектори можуть легко реалізувати свою уяву. Вони можуть використовувати ці моделі в презентаціях для клієнтів, можуть переконувати своїх клієнтів і проводити опитування ринку[29].

Медичне застосування. Адитивне виробництво корисне в медицині кількома способами. Дефектні кістки пацієнтів можна сканувати та роздруковувати їх точні моделі. Це допомагає лікарям аналізувати все кращим чином. Його також використовують при пересадці кісток. Оскільки кістки різних людей відрізняються за формою та розміром, АМ дозволяє виготовляти кісткові імплантати, які підходять до тіла пацієнтів і також легше вставляються. Лікарі можуть створити пористий контрольований матеріал, який забезпечить остеопровідність. Також враховуються характеристики підготовлених імплантатів, такі як щільність, форма та розмір пор, а також взаємозв'язок пор, який маніпулює ростом тканини та механічними властивостями кісткового імплантату. Стереолітографія використовується для виготовлення гнізд протезів. Ці деталі економічніші. Також стало можливим друкувати комірки в 3D-масиві. Також існує можливість друкувати штучні кровоносні судини, які можуть бути використані при коронарному шунтуванні, серцево-судинних дефектах і медикаментозній терапії. Дослідження органів біодруку тривають, але ще багато чого потрібно зробити. Нанолітографія та фотолітографія дозволяють створювати біочіпи та біосенсиори[30, 31, 32].

Виробництво паливних елементів. Під час виробництва мембранних паливних елементів з полімерним електролітом (PEMFC) необхідно точно нанести дуже тонкий шар платини, який необхідний для реакцій окислення та відновлення. Це також можна зробити за допомогою трафаретного друку, але вимагає компромісу з рівномірністю та ефективністю часу, оскільки це робиться вручну. Процес значно покращується за допомогою процесу 3D-друку для нанесення шару платини[33].

1.3. Електропровідні полімерні композити для адитивного виробництва

Полімерний композит - це комбінація двох або більше різних матеріалів, де один діє як полімерна матриця, а інші служать підсилювачами або функціональними наповнювачами [34, 35]. Полімерні композити були розроблені в галузі 3D-друку для покращення механічних або функціональних властивостей надрукованих частин шляхом надання таких властивостей, як електропровідність і реакція на подразники, яких зазвичай важко досягти за допомогою використання чистих полімерів [36-38]. У випадку з електропровідними полімерними композитами(ЕПК) це, як правило, передбачає змішування полімеру з щільно упакованим електропровідним матеріалом [39].

1.3.1. Фоточутливі композитні полімери

Розробка композитних фоточутливих смол з мікро- або нанонаповнювачами покращила механічну та електричну функціональність друкованих об'єктів і зменшила усадку під час полімеризації.

Вплив введення наповнювача на оптичні характеристики є важливою проблемою при розробці фоточутливих композитних смол через їх фоточутливі якості. Це пов'язано з можливістю помутніння, яке може обмежити проникнення та глибину затвердіння фоточутливої смоли, навіть якщо розсіювання світла, спричинене наповнювачем, може збільшити довжину шляху взаємодії та, як наслідок, ймовірність ініціації фотополімеризації фотоном. Таким чином, необхідна достатня кількість прозорості та низький ефект розсіювання, щоб досягти задовільної глибини затвердіння в смолі [40]. Вплив наповнювача визначається його розміром, концентрацією та різницею показників заломлення між наповнювачем і смолою. Було виявлено, що коли розмір частинок наближався до довжини хвилі лазера, ефекти лазерного розсіювання збільшувалися. Крім того, було виявлено, що швидкість полімеризації зменшується, коли концентрація наповнювача підвищується, і вища, коли показник заломлення наповнювача

подібний до показника смоли. Крім проблем, пов'язаних з розсіюванням світла, композитна смола також продемонструвала явне зниження конверсії подвійних зв'язків порівняно зі старою смолою, навіть з невеликою кількістю наповнювача. Це пояснювалося сильним поглинанням світла провідними наповнювачами, такими як ВНТ, через що наповнювачі сильно конкурували з фотоініціатором за поглинання світла. Завдяки подальшим дослідженням було виявлено, що цю проблему можна подолати шляхом коригування вмісту радикального фотоініціатора. Sangermano та ін. виявили, що конверсія подвійних зв'язків зростає від значення 50% до 80%, коли кількість радикального фотоініціатора була збільшена з 1 мас.% до 3 мас.% при збереженні того самого вмісту MWCNT [41].

Окрім оптичних властивостей, на в'язкість матеріалу також впливає концентрація наповнювачів. Це ще один параметр, який слід ретельно контролювати, оскільки підвищена в'язкість може потенційно обмежити молекулярну рухливість і уповільнити дифузію активних центрів, тим самим зменшуючи швидкість полімеризації та призводячи до утворення повітряних бульбашок у друкованій частині. Крім того, повторне заливання смоли в простір між надрукованим елементом і нижньою поверхнею ємності зі смолою для створення нового шару під час друку може бути складним через високу в'язкість смоли. Цю проблему можна вирішити, регулюючи коефіцієнт завантаження провідних наповнювачів або використовуючи провідні нанонаповнювачі для створення нанокомпозитів на основі полімерів. Друк високопровідного композиту з достатньо низькою в'язкістю, щоб забезпечити гарну текучість смоли, можливий за допомогою першого підходу шляхом регулювання концентрації наповнювача. В останньому методі, завдяки високому відношенню площі поверхні до об'єму провідних нанонаповнювачів, вони можуть використовуватися в набагато менших пропорціях, ніж мікронаповнювачі, і можуть забезпечити значні покращення властивостей при низьких навантаженнях. Однак додавання провідних нанонаповнювачів має великий вплив на процес друку завдяки впливу на такі параметри, як в'язкість смоли та глибина затвердіння. Щоб уникнути труднощів роботи з високов'язкими смолами під час створення композитних компонентів,

Фантіно та ін. запропонував низку підходів до генерації провідних нанокомпозитів, надрукованих на 3D, шляхом створення провідних наночастинок [42, 43]. Поєднавши фотовідновлення металевих прекурсорів з ультрафіолетовим опроміненням за допомогою технології DLP, вони змогли створити тривимірні провідні полімерні структури з наночастинок і полімерної матриці PEGDA, які були сформовані в складну багатошарову архітектуру в присутності двох відповідних фотоініціаторів. Перший був типовим фотоініціатором, який працював у спектрі від УФ до синього, тоді як другий поглинав світло лише на дуже коротких довжинах хвиль в УФ діапазоні. Другий фотоініціатор був обраний через процес УФ-затвердіння після друку. Таким чином, цей другий фотоініціатор також може сприяти генеруванню нового радикалу для відновлення Ag^+ до наночастинок Ag. Крім того, дослідники термічно відновили металевий прекурсор для генерації металевих наночастинок у тривимірних фотозатверджених компонентах *in situ*, дозволяючи виготовляти електропровідні композити.

1.3.2. Термопластичні композитні порошки

Полімерні матеріали, які зазвичай використовуються в техніці SLS, є первозданні термопласти, які обмежують використання друкованих частин з точки зору їх бажаних функцій. Це створює обмеження для техніки SLS, коли справа доходить до виробництва струмопровідних полімер композитних частин і високопродуктивних застосувань. Таким чином, додавання електропровідних наповнювачів до термопластичних полімерів має вирішальне значення при розробці вискоєфективних електричних порошків, щоб розширити функціональні можливості техніки SLS. Однією з головних причин, чому композити активно досліджуються для розробки SLS-матеріалів, є їх здатність досягати електричних властивостей, які відрізняються або перевищують будь-який із їхніх компонентів. Чудовий розподіл електропровідних наповнювачів у/на порошках є ключовим для досягнення оптимальних електричних характеристик, оскільки агломерація наповнювачів під час процесу спікання негативно впливає на матеріал через погану міжфазну адгезію між наповнювачами та полімерною матрицею, а також слабку

перколяцію між УНТ в тривимірних мережах. В даний час існують різні процеси для виробництва електропровідних композитних порошків, які можна використовувати для SLS, включаючи тверdotільний зсувний порошок, методи на основі розчину, сушку розпиленням і механічне змішування без тиску, які здатні досягти однорідної морфології порошку. Інший метод виробництва композитного порошку - полімеризація на місці. Розподіл наповнювачів всередині полімерної матриці також визначається морфологією, складовими і реологічними властивостями порошків.

SLS-провідні полімерні композити були розроблені з використанням широкого спектру наповнювачів, як металевих, так і вуглецевих. Серед них наповнювачі на основі вуглецю включають нанотрубки, нановолокна, графен, оксид графену (GO) і сажу, і відомо, що додавання цих наповнювачів як посилювачів покращує механічні властивості друкованих об'єктів, якщо вони добре дисперговані в порошках. Наприклад, Бай та ін. продемонстрували це за допомогою нанокompозитних порошків PA12-CNT, які були виготовлені за допомогою запатентованої методики. Використовуючи цей метод, частинки ВНТ можуть бути нанесені на поверхню окремих частинок полімерного порошку без зміни морфології частинок[44]. При вмісті лише 0,1 мас.% нанотрубок спечені деталі PA12-CNT продемонстрували підвищення модуля пружності при вигині, міцності на вигин, ударної в'язкості та модуля Юнга на 13%, 10,9%, 123,9% і 54% відповідно. Цікаво, що завдяки сильному лазерному поглинанню нанотрубок, що підвищило ефективність плавлення порошків, було виявлено, що виготовлені композитні деталі мають вищу щільність, ніж деталі з PA12 [45]. Ці покращення механічних властивостей матеріалу можна пояснити хорошою дисперсією наповнювача в полімерній матриці та більш щільними друкованими частинами. На додаток до цього методу, нанесення модифікованих ПАР наповнювачів на частинки полімерного порошку також є ефективним способом виготовлення однорідних композитних порошків [24, 46-51].

Вуглецеві нанонаповнювачі також можуть бути використані для надання друкованим об'єктам електропровідності одночасно. Технологія виробництва SLS,

яка включає послідовне ламінування з майже нульовою швидкістю зсуву, разом із використанням провідних композитних порошків, створених шляхом нанесення на поверхню покриття або вбудовування в канаву, робить SLS ідеальним підходом для підтримки морфології дисперсії наповнювача в зразках і створення провідних мереж. Чжан та ін. запропонував, що мережа розподілу наповнювача композитів може запропонувати ефективний провідний шлях для електронів, таким чином дозволяючи друкованим частинам демонструвати покращену провідність і перколяційну поведінку [52]. Покращена електропровідність таких виробів була продемонстрована за допомогою спеченого композиту CB/PA12, який мав ідеальну тривимірну розділену провідну мережу, що дозволяло збільшити його електропровідність на чотири/п'ять порядків порівняно зі зразками з недисперсними наповнювачами та нижчою провідністю. Варто зазначити, що коли високий вміст графітових пластинок використовувався як наповнювач усередині полімерної матриці, можна було досягти чудової електропровідності, але механічна в'язкість і міцність на розрив при цьому були принесені в жертву. Потенційно це було пов'язано з агломерацією пластинок графіту, які перешкоджали ковзанню матеріалу, дислокації, що викликає пластичну деформацію. Однак у дослідженнях Wang та ін. зразки, виготовлені з добре диспергованих пластинок графіту (як спостерігалось за допомогою мікро-КТ-зображень), зазнали такого ж зниження механічних можливостей. Таким чином, було припущено, що збільшення фракції порожот і розмірів пор через збільшення вмісту пластинок графіту потенційно може бути пов'язане з морфологією полімерного порошку та поганим поглинанням лазерної енергії під час спікання, що призводить до зниження механічних характеристик[53].

З іншого боку, завдяки низькій температурі відпалу, екологічності, економічній ефективності, характеристикам швидкої обробки та значному придушенню окислення в навколишній атмосфері, SLS металевих наночастинок на полімерних підкладках також привернув велику увагу для застосування в електроніці[54]. За допомогою струминного друку або нанесення покриття наночастинок спочатку наносять на полімерну підкладку. Тонкий шар вибірково спікається за допомогою

сфокусованого лазерного променя, а неспечені наночастинки змиваються за допомогою органічного розчинника, залишаючи металеву структуру з візерунком. Мідь привернула великий інтерес через свою чудову електропровідність, але її практичне використання все ще обмежене її схильністю до окислення на повітрі та необхідністю подальшого відпалу при високих температурах для зменшення контактного опору між наноматеріалами та досягнення покращеного електричного шляху[55]. Ко та ін. усунули ці недоліки за допомогою низькотемпературного SLS металевих наночастинок на полімерній підкладці як альтернативного методу[56]. За допомогою майстер-форми з тріснутою поверхнею вони успішно виготовили прозорий мідний провідник на гнучкій полімерній плівці для гнучкої електроніки на основі міді. Ефективна здатність накопичувати заряд для фотоінжекттованих електронів має вирішальне значення для ефективності сонячних елементів, і Ming та ін. повідомили про SLS покриття з наночастинок на полімерних провідних підкладках для посилення фізичних та електричних контактів між частинками[57]. Навпаки, користуючись високою стабільністю благородних металів під час спікання, Zergioti et al. успішно спекли наночастинки Ag на полімерній підкладці для виготовлення провідних друкованих структур для гнучкої електроніки[58].

1.3.3. Термопластичні композитні нитки

Термопластичні нитки можна комбінувати з широким спектром наповнювачів для отримання композитів із покращеними механічними чи електричними властивостями для процесу FFF. На сьогоднішній день існує широкий асортимент механічних або функціональних наповнювачів, що складаються з матеріалів 0D, 1D і 2D . Складно виготовити композитні деталі за технологією FFF , одночасно запобігаючи утворенню пустот, зберігаючи однорідну дисперсію наповнювачів і забезпечуючи послідовну екструзію ниток. Для техніки FFF практично поєднувати наповнювачі 0D, як-от металеві частинки або сажу, з полімерами та екструдувати їх у композитні нитки для друку. Оскільки вирівнювання не вимагається, це призводить до покращення ізотропних механічних властивостей.

Крім того, металеві наповнювачі також важливі для надання ізоляційним полімерам електропровідності. Наприклад, Saed et al. продемонстрували, що електропровідність поліетиленових (PE)/мідних ниток для процесу FFF могла бути до 22,5 разів більшою, ніж у чистих поліетиленових ниток[59]. Однак, хоча наповнювачі на основі вуглецю 0D мають низьку вартість, вони страждають від поганої провідності. Тому для створення ефективних провідних шляхів у 3D-друкованих матеріалах потрібна більший вміст наповнювача. Ці фізично провідні шляхи нерозривно пов'язані зі збільшенням механічної деформації полімерної матриці, оскільки вони можуть спричиняти зміни відносного положення провідних частинок. Крім того, температура матриці може підвищуватися у відповідь на електричний струм через опір матеріалу та наступне джоулеве нагрівання. В результаті підвищення температури полімерна матриця термічно розширюється, а також механічно розм'якшується. Крім термічних і механічних ефектів, кут друку для різних орієнтацій ниток також сильно впливає на електричний опір за певних термічних і механічних умов. Таким чином, слід ретельно враховувати взаємодію цих факторів при виготовленні функціональних електромеханічних компонентів за допомогою композитів на основі термопластичних ниток.

У спосіб, відмінний від ізотропних механічних властивостей, які забезпечують наповнювачі з частинками, волокна або шаруваті наповнювачі можуть надавати механічну анізотропію, яка виникає через їх вирівнювання або орієнтацію пластини вздовж напрямку друку. Це вирівнювання відбувається в результаті сили зсуву, яка діє під час обробки матеріалу через вузьке сопло. Останнім часом завдяки чудовій провідності та великій площі поверхні, які дозволяють розробляти провідні мережі з відносно низькими порогами перколяції, провідні матеріали 1D або 2D з високим співвідношенням сторін, такі як вуглецеві волокна, вуглецеві нанотрубки та графен, стали переважними варіантами наповнювачів для FFF. Електропровідність композитів з наповнювачем 1D або 2D у напрямку через площину значно вища, ніж у композитів з наповнювачем 0D в результаті вирівнювання наповнювача або шару. Цікаво, що Röttschke та ін. продемонстрували, що при низькому навантаженні MWCNT друкована продукція може демонструвати дещо вищу провідність між

площинами, ніж провідність через площину [60]. Вважалося, що це було спричинено процесом друку, який запровадив певну кількість орієнтації в напрямку друку шару та покращив провідність у напрямку поперечної площини. Це було особливо суттєвим при меншому вмісті наповнювача, де вплив легкої орієнтації мав великий вплив через наближення до порогу перколяції. З іншого боку, при збільшенні вмісту наповнювача була створена значно взаємопов'язана мережа, і ефекти орієнтації були неефективними. Ця висока провідність, досягнута без погіршення як у крізь площину, так і в поперечній площині друкованих частин, є важливою для безлічі різних застосувань і пов'язана з чудовою адгезією між шарами в процесі друку. Незважаючи на те, що додавання наповнювачів на основі вуглецю до термопластичної матриці може забезпечити матеріали з високою електропровідністю, необхідні методи подальшої обробки, такі як обробка розчинником, термічна обробка та гідроліз, щоб активувати велику кількість ізоляційного полімерного матеріалу для досягнення функціональні можливості, необхідні для їх електрохімічних застосувань. Одночасно у виготовленому композиті повинні бути збережені технологічність термопластичного полімеру та необхідні електрохімічні властивості наповнювача. Багато досліджень науковці присвятили значні зусилля вивченню взаємозв'язку між активацією після друку та електрохімічними властивостями за допомогою екологічно чистих процесів [61-67]. Керуючись можливістю забезпечити більш безпечну для навколишнього середовища вологу хімічну дообробку для виробництва 3D-друкованих електродів на основі вугілля з електричною активністю за допомогою методів обробки розчинником, вони використовували водні розчини, що містять відновники, для активації електродів, які були окислені електрохімічним процесом, після екструзії з композитних ниток вуглець/PLA[68]. Відновники, що містять NaBH_4 , можуть не тільки реагувати з PLA, щоб частково видалити його з поверхні електрода, але й відновити ізоляційний оксид графену до відновленого оксиду графену з чудовою електричною активністю. Це було більш сприятливим порівняно зі звичайними методами, у яких використовуються необроблені надруковані електроди, які виявляють погану електрохімічну реакцію через високий електронний опір PLA.

Водночас досягнуто покращення електрохімічних характеристик, яке зазвичай спостерігається при використанні токсичного ДМФА як методу вологої хімічної обробки для зменшення ізоляції PLA, водночас виявився менш токсичним. Крім того, випробування циклічної вольтамперометрії, представлені вуглецевими/PLA електродами, обробленими NaBH_4 і DMF, показали перекриття кривих, демонструючи, що електроди, виготовлені за допомогою методу NaBH_4 , мали такі самі електрохімічні характеристики, як електроди, виготовлені за допомогою традиційного процесу DMF. Крім підвищення безпеки, використання інноваційної процедури активації NaBH_4 може призвести до значного скорочення часу процесу від кількох годин до, можливо, десятків хвилин, оскільки NaBH_4 використовував окисно-відновну реакцію для видалення ізоляційного PLA, а не процес фізичного розчинення, який відбувається з DMF.

Однак методи мокрого хімічного травлення стикаються з проблемами пошкодження структур, надрукованих на 3D-принтері, а також із втратою механічної цілісності. Таким чином, щоб продемонструвати просту фізичну техніку для термічного відпалу активних продуктів, електроди, надруковані на 3D-принтері, були виготовлені з провідного композиту графен/PLA, які помістили в азотну вакуумну піч і нагріли до 350°C протягом 3 годин перед охолодженням[69]. Результати скануючої електронної мікроскопії (SEM) аналізу цієї фізичної обробки підтвердили, що вуглецевий наповнювач був належним чином експонований, і що провідність вхідного електронного променя була підвищена порівняно зі зразками, обробленими та необробленими DMF. Крім того, спектроскопічні вимірювання комбінаційного розсіювання показали, що процес відпалу видаляв PLA ізотропним чином, зберігаючи цілісність структури та хімічні властивості 3D-друкованих електродів. Таким чином, термічно відпалений електрод продемонстрував підвищену електрохімічну активність із меншим відривом від піку до піку (ΔE), швидшим гетерогенним переносом електронів і кращою відтворюваністю ΔE .

Нещодавно дослідники також досліджували, як температура 3D-друку впливає на провідність матеріалу та електрохімічні характеристики. За допомогою скануючої електрохімічної мікроскопії (SECM) було виявлено, що цей ефект пов'язаний із

різкою зміною розподілу провідного наповнювача/полімеру [70]. Розподіл частинок графіту в матриці PLA значно збільшився, коли температура сопла для 3D-друку піднялася ($T_{\text{сопла}} > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), що призвело до шкідливого впливу на електрохімічні характеристики матеріалу. Це було особливо важливо, оскільки було продемонстровано, що незначні зміни температури під час 3D-друку можуть призвести до радикальних функціональних відмінностей в електрохімічних характеристиках і накопичувачі енергії. На 3D-друк вуглецевих/термопластичних полімерних композитів значно вплинуло це відкриття та широке використання SECM для локалізованої електрохімічної характеристики, оскільки це дозволяє маніпулювати електронними функціями отриманих структур і має потенціал для використання для друку деталей за допомогою різні властивості, використовуючи ту саму нитку.

1.3.4. В'язкі полімерні композитні фарби

Високі температури склування, температури плавлення та в'язкості плавлення ускладнюють використання полімерів у технологіях екструзії для термоматеріалів, таких як FFF, оскільки для них можуть знадобитися надзвичайно високі температури обробки та спеціальне обладнання. Крім того, CPs можуть бути деградовані при температурах обробки, близьких до їхніх температур плавлення, і їхні властивості можуть бути змінені під час процесу, навіть якщо екструзія волокон була успішно досягнута [71]. Солюбілізація в розчиннику або комбінації розчинників для підготовки в'язкого чорнила для екструзії при температурах навколишнього середовища робить 3D-друк на основі розчинників за допомогою DIW потенційним способом обробки цих полімерів [72]. Крім того, додавання функціональних наповнювачів у розчини під час обробки полімерів із розчинів дає можливість комбінувати різні матеріали, ефективно створюючи композитне чорнило з бажаними властивостями. Під час процесу екструзії методом DIW реологічна поведінка чорнила є ключовою для досягнення успішної екструзії та визначення продуктивності кінцевого композиту. Зазвичай значення в'язкості для друку повинні бути нижчими за $10^4\text{ Па}\cdot\text{с}$ для низьких швидкостей зсуву (10^{-1} с^{-1});

10 Па с для високих швидкостей зсуву (10 с^{-1})[73-74]. Водночас фарби повинні мати відповідну в'язкопружність, щоб забезпечити швидке відновлення після нанесення та підтримувати розроблену геометрію після друку[73-77].

Оскільки чисті провідні полімери не мають звичайних реологічних характеристик полімерів, їх не можна обробляти за допомогою процесів друку на основі екструзії. Тому їх необхідно співполімеризувати з іншими термопластами або змішувати з ними. Наприклад, Hickner et al. виявили, що друк електропровідного полімеру PANI в NMP при високих навантаженнях полімеру неможливий через високу в'язкість суміші та повільну швидкість висихання NMP, попри те, що NMP є хорошим розчинником для PANI [78]. Екструзія суміші PANI/NMP також супроводжувалася значним розривом нитки через її погану текучість. Щоб друкувати продукти на основі PANI, PANI змішували зі сполучною системою полісульфону (PSU), розчиненого в дихлоретані (DCE). Пластичну поведінку Бінгема було зроблено на підставі даних, отриманих у цьому композитному чорнилі за нульової швидкості зсуву, принаймні частково через присутність у чорнилі твердих частинок PANI. Крім того, поведінка розрідження при зсуві була продемонстрована збільшенням швидкості зсуву, що призвело до падіння видимої в'язкості чорнила. При порівнянні окремо стоячих плівок з PANI/NMP і композитних чорнил виявилось, що стійкість останніх була набагато вищою, оскільки PANI існувала в частинці, а не в одній консолідованій плівці. В іншому випадку PPy, виготовленого за технологією екструзії, Xing et al. вперше повідомили, що PPy був щеплений до декорованого подвійним зв'язком хітозану (DCh) для створення співполімеру DCh-PPy[67]. Згодом, щоб створити гідрогель з подвійною сіткою, виготовлений із полі(акрилової кислоти) (PAA)/DCh-PPy, мономер акрилової кислоти (AA) були хімічно полімеризовані з DCh-PPy та тривалентним залізом. Потім цей гідрогель був надрукований на 3D для створення електропровідних каркасів.

Для внутрішніх непровідних полімерів можна вибрати відповідні провідні наповнювачі, такі як наповнювачі на основі вуглецю та металеві наповнювачі, і завантажувати їх відповідно до конкретного застосування. Розуміння фундаментальної реології композитних чорнил є ключовим моментом у їх 3D-

друці, оскільки додавання наповнювачів впливає на реологічні властивості первинного полімеру під час процесу екструзії [68, 69, 79]. Чорнило має зберігати свою структурну цілісність із належною в'язкістю та еластичністю під час розподілу з контрольованою швидкістю потоку з сопла. Рамакрішнан та ін. ретельно вивчили композитне чорнило для епоксидних/графенових нанопластин (GNP), регулюючи їхні реологічні властивості перед друком [80]. Розрідження при зсуві, яке зростало зі збільшенням навантаження ВНП, вказувало на неньютонівську поведінку, як видно з різних коефіцієнтів розрідження при зсуві. Коли сила зсуву була усунена, коли чорнило залишало друкувальну голівку, воно все ще демонструвало відносно високе значення в'язкості, тому ця характеристика розрідження зсуву була потрібна, щоб гарантувати, що чорнило могло протікати через друкувальну голівку з невеликими обмеженнями. Крім властивостей розрідження при зсуві, також важливо, щоб в'язкі матеріали виявляли в'язкопружну поведінку, щоб вони могли зберігати свої розроблені форми після друку. Таким чином, від матеріалу, який можна друкувати, має вимагатися демонстрація поведінки, подібної до твердого тіла, з G' (модулем пружності) $>$ G'' (модулем втрати) і межею текучості (τ_y – перехресне значення G' і G''). 11 мас.% композиції GNP показав рідинну поведінку ($G' < G''$). Коли навантаження > 13 мас.%, $G' > G''$ та наявність межі текучості чітко визначили, що зразки можна було надрукувати. Високі значення G' , що відновлюються після того, як чорнило виходить із сопла, повинні бути корисними для збереження форми друкованого матеріалу. Ношаді та ін. повідомили про біочорнило з полімерним/металевим наповнювачем із використанням полімеру на основі полі (гліцерин-ко-себакату) (PGS) і цинку (Zn) для екструзії матеріалу, що продемонструвало високу електропровідність із $0,0118 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ і біосумісність [81]. У цьому складі PGS є біосумісною полімерною матрицею з властивостями біологічного розкладання та механічної стійкості, але вона не є електропровідною. З іншого боку, Zn є не тільки біологічно розкладаним, біосумісним матеріалом, який, як відомо, необхідний у метаболізмі тварин, але також є провідним. Залежно від оцінки реології зразків PGSA-Zn група досліджувала взаємозв'язок між в'язкістю та швидкістю зсуву, і результати

показали, що хоча зразки мали ньютонівську рідину поведінки, вони все ще були придатними для екструзії, оскільки їх в'язкість постійно перебувала в межах діапазону відповідної в'язкості екструдованих матеріалів (0,3–30 Па с) і залишалася такою незалежно від напруги. З додаванням більшої кількості цинку в'язкість зразків зростала, але виявилось, що дисперсія погіршується. Таким чином, добавки, такі як поверхнево-активні речовини, можуть бути застосовані до складу цього композитного матеріалу, щоб зменшити поверхню високої вільної енергії металевих наповнювачів шляхом нанесення покриття на частинки металу.

1.3.5. Переваги та недоліки електропровідних полімерних композитів для адитивного виробництва

У той час як формули з одним провідного полімеру виграють від зручності використання та точки зору експериментального дизайну, полімерні чорнила з електропровідними добавками надають більше можливостей ізоляційних полімерів із ідеальною технологічністю для електроніки, надрукованої на 3D-друку, або подолання обмежень щодо технологічності електропровідних полімерів. Введення електропровідних 0D, 1D, 2D або нано наповнювачів у полімери дозволяє виготовляти композитні продукти з покращеними механічними характеристиками та чудовою електричною функціональністю. Адитивне виробництво дозволяє виготовляти складні композитні геометрії з обмеженим утворенням відходів порівняно зі звичайними методами виробництва. Крім того, за допомогою автоматизованого проєктування можна точно регулювати розмір і геометрію надрукованих композитів. Отже, адитивне виробництво для електропровідних полімерних композитів пропонує чудове поєднання свободи процесу та високої продуктивності.

Попри недавні значні досягнення в адитивному виробництві електропровідних композитів, залишається кілька проблем із процесами друку та промисловим застосуванням. Необхідно ретельно контролювати вплив добавок на такі властивості чорнила, як реологія, оптика та термодинаміка. За допомогою процесів подальшої обробки, таких як інфільтрація або консолідація, можна покращити

низьку механічну міцність, що є результатом пустот у друкованих частинах, спричинених додаванням наповнювачів, що збільшують пористість. Однак ціна та час обробки зростають із процесами подальшої обробки. Крім того, успішне включення добре розподілених електропровідних наповнювачів у полімерну матрицю вимагає подальших досліджень.

1.3.6. Потенційне застосування та перспективи адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів

Поле електрохімічної енергії, включаючи електрохімічне перетворення та накопичення енергії, нещодавно привернуло величезну кількість дослідницьких зусиль через триваючу енергетичну та кліматичну кризу[56, 82-85]. Ключ до ефективної електрохімічної енергетичної системи у створенні відповідного електрода з огляду на його матеріал, конструкцію та виготовлення [86-88]. У порівнянні з іншими методами виробництва електродів, такими як фотолітографія, 3D-друк пропонує унікальну платформу, оскільки це гнучка та адаптивна технологія, яка дозволяє налаштовувати ряд параметрів, таких як форма, пористість і розмір [18, 89]. Ця здатність до адаптації є важливою для виробництва електродів та інших компонентів для застосування в електрохімічній енергетиці. Крім того, 3D-друк може безпосередньо виготовляти провідні підкладки та компоненти, а також електроди, що неможливо за допомогою підходу фотолітографії.

Електрохімічне перетворення енергії є новою галуззю, яка, безумовно, виграє від переваг технологій 3D-друку, які роблять можливим проєктування та виробництво все більш доступних, ефективних і широкодоступних електрохімічних пристроїв. При електрохімічному перетворенні енергії розщеплення води, яке також називають електролізом, може створити чисту енергію водню у результаті процесу розщеплення води на водень і кисень. Зовнішній електричний заряд, необхідний для цього процесу, можна виробляти за допомогою відновлюваних джерел енергії, таких як енергія вітру та сонця [90]. Цю чисту техніку можна використовувати для приведення в дію поїздів, автомобілів та електронних пристроїв, щоб замінити використання викопного палива, утворюючи лише побічний продукт H_2O [91].

Геометрія опор, використані методи та матеріали-попередники, а також постмодифікація продуктів – усе це сприяє ефективності електродів, надрукованих на 3D-принтері, в електрохімічних шляхах перетворення енергії, таких як реакція виділення кисню (OER) і водень- реакція еволюції (H₂). На сьогодні у передових каталізаторах розщеплення та електродах використовуються дорогі та дефіцитні метали платинової групи [92]. Цю проблему можна пом'якшити за допомогою недорогих електродів, виготовлених за більш економічними способами виробництва, як-от методи 3D-друку, які можуть перевершити звичайні. Тривимірний друк електродів для електрохімічного перетворення енергії зазвичай базується на методах FFF [83], SLA/DLP [94] і SLM [95]. Зокрема, техніка SLM використовує металеві порошки для виготовлення електродів[95-100]. Цей розділ насамперед присвячено FFF і SLA/DLP для електрохімічного перетворення енергії.

Термопластичні матеріали, включаючи PBX, PLA, ABS і поліуретан, вважаються потенційними кандидатами для виготовлення електродів за допомогою методів FFF, але вони мають низьку провідність і низьку активність HER. Для досягнення провідності необхідне додавання провідних компонентів і постмодифікація цих електродів. Фостер та ін. були першою групою, яка використовувала FFF для виробництва графенових/PLA (а саме, чорної магії) електродів для H₂ [92, 101]. Попри те, що він продемонстрував надзвичайно сильну локалізовану каталітичну активність для HER в областях, близьких до платинового електрода, провідність PLA залишалася проблемою та обмежувала його розвиток для ефективного виробництва енергії H₂.

Було застосовано ряд постмодифікацій для покращення провідності вищезгаданих електродів. Окрім прикладів активації, цікаво, що ізоляційний компонент PLA у друкованих композитних електродах можна видалити через реакцію омилення за допомогою електролізу води в присутності гідроксиду [102]. Під час процесу електролізу рН електроліту біля катода підвищується, а поблизу анода знижується, що вказує на утворення гідроксиду. Таким чином, омилення, викликане гідроксидом, можна застосувати до друкованого електрода FFF за допомогою електрохімії, а утворений розчин відходів є достатньо чистим, щоб його

можна було викинути в каналізацію або навіть, можливо, переробити в подальших дослідженнях. У цьому методі активація електродів із графену/PLA з низьким імпедансом може ефективно покращити його електрохімічні характеристики.

Крім того, були досліджені електроди з різною геометрією, виготовлені за допомогою техніки FFF, оскільки вважається, що геометрія має значний вплив на виділення та відділення газу від поверхні електрода. Для металевих електродів, надрукованих за допомогою SLM, електрод без отворів був електродом оптимальної геометрії, оскільки підозрювалося, що пориста структура перешкоджає виділенню газу, запобігаючи поділу бульбашок[92, 103]. Цікаво, що для немодифікованих і неактивованих термопластичних композитних електродів, виготовлених з тієї самої графенової/PLA нитки та надрукованих за допомогою FFF, круглі електроди без отворів у центрі показали гіршу продуктивність HER порівняно з круглими електродами з отвором у центрі [104, 105]. Зниження продуктивності HER пов'язане зі згаданою вище поганою провідністю цих електродів на основі графену/PLA. У круглих електродах без отвору в центрі використовується більший вміст ізоляційного PLA порівняно зі зразками круглої геометрії з отвором у центрі, враховуючи спостережувану знижену провідність і нижчу електролітичну активність [66].

SLA/DLP стикаються з тими ж проблемами, що й FFF, оскільки вони можуть виготовляти електроди лише з полімерних смол, які не мають необхідної електропровідності. Щоб уникнути цього, як багатонадійний метод було запропоновано нанесення провідного шару, наприклад металевих листів, на полімерну матрицю, надруковану 3D. Ding та ін. представили полімерні структури, надруковані з використанням комерційної ізоляційної смоли PlasClear і металізовані шляхом електрогальванічного покриття з використанням аморфного NiP [106]. Поверхня цільової полімерної підкладки спочатку повинна бути сенсibilізована та активована, а потім її потрібно було занурити в нагрітий розчин Ni при постійній температурі, щоб створити провідний шар NiP. Щоб запобігти адсорбції бульбашок газу на поверхні підкладки та забезпечити конформне покриття на складних внутрішніх структурах, міжфазна енергія між поверхнею та

розчинами була зменшена шляхом додавання поверхнево-активної речовини. Таке розташування в поєднанні з хорошими міжфазними властивостями може забезпечити виготовлення електродів зі сприятливою електропровідністю та низьким питомим опором. Крім того, 3D-друковані електроди NiP/PlasClear були синтезовані з осадженням високоефективних наночастин гідроксиду нікелю-заліза (оксо) (NFNS) для покращення продуктивності. Ці електроди продемонстрували продуктивність OER і HER 1,97 В і 2,43 В при 10 мА см⁻² відповідно, показуючи високу продуктивність, яка конкурує з найсучаснішими благородними металами для каталізаторів, що розщеплюють воду [86, 107]. Нещодавно метод осадження металу за допомогою полімеру, запропонований Zheng et al. як новий метод осадження металу для конформної поверхні між благородними металами та складними полімерними підкладками широко застосовувався в електрохімічному накопиченні енергії та є ще одним перспективним рішенням у покращенні функціональних можливостей друкованих електродів SLA/DLP для високої ефективності електрохімічного перетворення енергії [104, 105].

Як помітні альтернативні джерела енергії для спалювання викопного палива, накопичувальні пристрої електрохімічної енергії (наприклад, суперконденсатори та батареї), таким чином, привернули значну увагу та були високо комерціалізовані [106]. Електроди та електроліти є двома ключовими компонентами цих пристроїв. В електрохімічній батареї електродами є анод і катод. Електрони витікають з анода в катод, а електроліт служить містком для транспортування іонів між електродами під час розряду [107]. Попри схожість компонентів, принцип накопичення енергії для батарей і суперконденсаторів абсолютно різний. Батареї засновані на окисно-відновних реакціях, тоді як суперконденсатори використовують електростатичні механізми [108, 109]. Електроди наступного покоління необхідні для покращення щільності потужності, щільності енергії та стабільності цих пристроїв, і це може бути досягнуто шляхом маніпулювання 3D структурою взаємопов'язаної мережі. У результаті площа поверхні електродів може збільшитися. Використання активних матеріалів і показники швидкості збільшуються, оскільки електроліт взаємодіє на цій міжфазі. Наразі використовується кілька методів АМ для точної підготовки

тривимірних конструкцій електродів. Крім того, технологія 3D-друку не тільки надає чудові можливості для виробництва компонентів накопичувачів, але також дає змогу творчо створити передову платформу для виробництва повністю надрукованих на 3D-принтерах електрохімічних накопичувачів енергії. Полімерні електроди та пристрої, пов'язані з суперконденсаторами, були виготовлені з використанням різних методів 3D-друку, таких як FFF [57], IJP [98] і DIW, а також матеріалів-попередників. Нещодавно Liu et al. представив виготовлення окремо стоячого нанокомпозиту поліаніліну (GH-PANI) на основі графенового паперу з опорою на тривимірний пористий графеновий гідрогель (GH-PANI) для гнучкого наногібридного паперового електроду суперконденсатора з використанням техніки IJP [110]. Гомогенне композитне чорнило було отримано шляхом подрібнення в кульовому млині та ультразвукової обробки дисперсії нанокомпозиту GH-PANI у воді та етанолі. Чорнило з оксиду графену (GO) було викинуто на комерційний папір за допомогою методу IJP, а потім 3D-пористий GH-PANI, який демонструє сильну взаємодію через укладання π - π , був надрукований на GO. Завдяки точному регулюванню викиду крапель чорнила технологія IJP дозволила масово виробляти гнучку електроніку за розумною ціною. Таким чином, плівки з точною геометрією можуть бути надруковані в точних місцях на поверхні. Після відновлення йодоводневої кислоти електрод GH-PANI/GP видаляли з паперової підкладки. Гнучкі та легкі повністю тверdotільні симетричні суперконденсатори, що використовують електрод GH-PANI/GP, продемонстрували достатню щільність енергії та потужності $24,02 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ і $3202,4 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$ відповідно при робочій напрузі 0,8 В завдяки сприятливій взаємодії різні компоненти в композиті та переваги техніки IJP. Він також продемонстрував надзвичайну гнучкість і був здатний до високої циклічної продуктивності, яка все ще мала 85,6% початкової ємності (5000 циклів, $8 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$).

Друк різних компонентів суперконденсатора передбачає виготовлення з використанням кількох матеріалів, і, отже, вимагає використання методів 3D-друку з багатьох матеріалів. Танвілайсірі та ін. розробив систему 3D-друку з комбінацією двох принтерів, де принтер FFF і екструдер пасти використовувалися для друку

пристрою суперконденсатора, виготовленого з кількох матеріалів [111]. У процесі друку різних компонентів використовувався екструдер пасти для нанесення електроліту на струмознімач, електрод і сепаратор. Пакувальні рамки були надруковані на 3D-принтері FFF. Спочатку пакувальний каркас створювався через друкувальну головку FFF із використанням нитки PLA. Потім поверхню рам двічі надрукували сріблястою струмопровідною фарбою, яка діяла як шар струмоприймача, перш ніж покрити шаром вуглецевої суспензії. Інгредієнти, які використовувалися для виготовлення електрода – активоване вугілля та натрієва сіль карбоксиметилцелюлоза (СМС) у воді/етанолі – згодом наносили на верхню частину струмозбірника на контрольованій ділянці з кожного боку рами п'ять разів. Нарешті, сепаратор для цих суперконденсаторів був побудований на одній стороні тривимірної рами шляхом друку гелевого електроліту, виготовленого з H_3PO_4 і PVA поверх електрода. Осередок суперконденсатора, надрукований на 3D-принтері, може забезпечити ємність 238,42 мФ/г при 0,0159 А/г і щільність енергії 76,26 мДж/г, а також щільність потужності 95,36 мВт/г. Однак суперконденсатор, виготовлений із цієї багатоматеріальної системи 3D-друку, демонстрував обмежені електричні характеристики через високий внутрішній опір, який був результатом недостатнього заповнення пор товстого вугільного електрода електролітом, а також перешкоди шляху дифузії іонів через електродів і окислення/відновлення струмоприймачів. Тому для підвищення електричних характеристик накопичувача енергії необхідно оптимізувати структуру двошарового суперконденсатора та точний контроль виробничого процесу.

3D-друковані батареї стають новим типом інноваційних накопичувачів енергії з чудовими властивостями, такими як більша гнучкість дизайну, покращена поверхнева щільність енергії, ємність і продуктивність циклу [112]. Типова техніка виробництва стрічкового лиття обмежує форм-фактори комерційних акумуляторів, які зараз є на ринку. Обмеження форм-фактора можна усунути за допомогою технологій 3D-друку, що дозволяє виготовляти об'єкти будь-якого розміру та форми, щоб отримати особливі переваги з точки зору геометрично складних структур або конфігурацій. Наприклад, Льюїс продемонстрував інтегровану

техніку розробки та виготовлення водних цинк-іонних акумуляторів з використанням вуглецевого волокна, покритого катодами PANI, цинковими (Zn) анодами, обробленими лазером. 3D-друковані батареї були розроблені для різних структур, таких як прямокутник, циліндр, H- та кільцеподібна форма [113]. В іншій роботі Lewis et al. надруковані 3D мікро-батареї з міжштирьковими топологіями та електродами з високим співвідношенням сторін [114]. Чжан та ін. також обробили літій-S браслет батарею за допомогою 3D-друку [115]. Підсумовуючи, можна сказати, що в майбутньому системи накопичення енергії, які можна носити, можуть широко використовувати ці технології акумуляторів із змінними форм-факторами.

Крім того, завдяки точному регулюванню товщини та пористості електродів, надрукованих на 3D-принтері, можна збільшити поверхневу енергію або щільність потужності. Льюїс та ін. досліджували поверхневу енергію та густину потужності шляхом поступового збільшення товщини електродів від 0,05 мм до 1 мм через контроль кількості друкованих шарів [116]. Їхнє дослідження показало, що чудова поверхнева щільність енергії друкованих LIB з високою товщиною електродів (1 мм) становила $20 \text{ мВт} \cdot \text{год} / \text{см}^2$, що було значно краще, ніж у тонких електродів (0,05 мм), які становили лише близько $1 \text{ мВт} \cdot \text{год} / \text{см}^2$. Тим часом, надтовстий електрод в основному зберіг щільність площі потужності, пов'язану з тонкими електродами. Ян та ін. розробив 3D-друкований катод для Li-S акумуляторів із добре спроектованою архітектурою пористих мікрограток із використанням сірчаного сополімерно-графенового чорнила за допомогою підходу DIW 3D-друку [105]. Міцні ковалентні C-S-зв'язки сополімеру сірки служили для часткового запобігання розчиненню полісульфідів в електроліті, тоді як чітко визначені макропори забезпечували проникнення електроліту, функціонуючи як взаємопроникаючі канали для перенесення електронів та іонів. Таким чином, Li-S батарея може продемонструвати вищу оборотну ємність $812,8 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при $50 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$ і чудову циклічну продуктивність.

Перспективи. Необхідно більше полімерних композитних систем з високою електропровідністю, які можна використовувати в процесах адитивного виробництва. Труднощі з додаванням електропровідних наповнювачів у полімерні

матриці можуть пояснити обмежену кількість електропровідних полімерних композитів, які зараз підходять для 3D-друку. Таким чином, необхідна синергетичність матеріалів, щоб підвищити їх здатність до диспергування при збереженні високої електропровідності. Тривимірний друк СРС з функціональними наповнювачами набирає обертів і виділяється як перспективна сфера з різноманітними застосуваннями. Існує також постійна потреба досліджувати кореляцію між методами обробки, (мікро- та макро)структурою та кінцевою продуктивністю ЕПК для адитивного виробництва. Це дає змогу більш ретельно аналізувати електричні властивості друкованих об'єктів, виготовлених із різних електропровідних композитів, враховуючи тонкощі методів і умов друку. Оскільки на продуктивність друкованого виробу можуть вплинути аспекти, що відрізняються в різних процесах адитивного виробництва, слід розробити протоколи електричних випробувань, які є специфічними для різних методів адитивного виробництва.

Попри те, що адитивне виробництво пропонує численні переваги порівняно зі звичайними виробничими процесами, йому, тим не менш, заважають такі обмеження, як низька швидкість друку, низька роздільна здатність і відсутність прямого контролю над мікроструктурою та функціями кінцевого продукту. Тому важливо розробити інноваційні методи 3D-друку, які підходять для електропровідних полімерних композитів різної в'язкості та властивостей (наприклад, оптичного пропускання) без шкоди для загальної швидкості друку. Щоб досягти кращої роздільної здатності друку, необхідно перевірити та зіставити властивості матриць і наповнювачів. Виходячи з цього, методи 3D-друку, які дозволяють гнучку модифікацію роздільної здатності друку, повинні бути досліджені далі, щоб можна було досягти високої швидкості генерування об'єму під час друку 3D-об'єкта, де лише певні області потребують обробки з високою роздільною здатністю.

З появою нових технологій друку та розробкою нових матеріалів тепер можна друкувати структури, виготовлені з адаптивних матеріалів, які з часом можуть зазнавати геометричних змін або властивостей. Ця унікальна здатність викликати зміну форми або властивостей 3D-друкованих об'єктів додає четвертий вимір часу

до процесу друку, що призвело до остаточного розвитку 4D-друку. У відповідь на подразники навколишнього середовища, такі як зміни температури, світла, магнітних полів, електричних струмів тощо, матеріали з пам'яттю форми можуть повертатися до своїх початкових, попередньо запрограмованих геометрій[117-123]. Ці функції забезпечують підвищену універсальність і адаптивність. Останніми роками було докладено значних зусиль для створення електропровідних композитів для 4D-друку структур з пам'яттю форми [124, 125]. Щоб виготовити чутливі до температури електричні пристрої для моніторингу навколишнього середовища, Chan et al. використовували методи безгальванічного осадження металу після друку як підхід до надання високопровідного мідного поверхневого шару на 3D-друкованих полімерах з пам'яттю форми [126]. Нові датчики, переносна електроніка, м'яка робототехніка та мінімально інвазивні медичні пристрої можуть виграти від використання таких чутливих структур.

Безпека процесів друку та захист цифрових файлів також є необхідними міркуваннями. Процес адитивного виробництва складний і багатогранний. Таким чином, надруковані на 3D функціональні частини, такі як компоненти, які складають ключові системи безпеки в аерокосмічних і автомобільних системах, вразливі до помилок безпеки, якщо файли автоматизованого проєктування (CAD) підроблено. Ці елементи роблять адитивне виробництво спокусливою мішенню для нападів на основі безпеки, тому захист файлу дизайну від підробки є критично важливим. Ямпольський та ін. забезпечує більш глибокий вступ і широку оцінку в їх дослідженні [127]. Оскільки споживчі системи 3D-друку стають звичним явищем, все більше людей можуть придбати власні 3D-принтери та отримати матеріали, необхідні для виготовлення власних відбитків. Застосовним рішенням було б зберігати цифрові 3D-друковані моделі стандартних компонентів на звичайних цифрових платформах, де користувачі можуть завантажити файл, надрукувати 3D-продукт і виправити будь-які дефектні моделі прямо на власних системах друку.

Висновки до розділу 1

На основі аналізу науково-технічної літератури визначено актуальність проблеми створення електропровідних полімерних композиційних матеріалів, призначених для використання в адитивному виробництві. Сучасні методи адитивного виробництва, зокрема технологія екструзійного нашарування (FFF), висувають високі вимоги до матеріалів, які повинні поєднувати стабільність характеристик, високий рівень електропровідності, механічну міцність та достатню еластичність.

Встановлено, що застосування електропровідних наповнювачів, таких як вуглецеві нанотрубки, технічний вуглець, карбонільне залізо та спеціальні антипіренні добавки, дозволяє істотно покращити електричні та експлуатаційні властивості полімерних матеріалів. Аналіз існуючих досліджень свідчить, що найбільш ефективним способом підвищення електропровідності полімерних композитів є комбіноване застосування різних типів провідних наповнювачів, яке забезпечує створення ефективних перколяційних мереж і, відповідно, зниження поверхневого та об'ємного опору матеріалів.

Крім того, визначено, що перспективним напрямком є розробка технологічних процесів, які передбачають скорочення кількості етапів переробки вихідної сировини. Це дозволяє зменшити деструкцію полімерної матриці та поліпшити кінцеві характеристики отримуваних матеріалів. Водночас, необхідним є детальне вивчення впливу параметрів переробки та складу композицій на кінцеві властивості друкованих виробів, зокрема на їх анізотропію, яка обумовлена специфікою шарового формування деталей у процесах адитивного виробництва.

У розділі також наголошено на необхідності комплексного підходу до вивчення властивостей електропровідних композитів, включаючи аналіз електричних, механічних, термічних, радіопоглинальних та антипіренних характеристик. Визначено, що існуючі матеріали потребують вдосконалення та подальших досліджень, спрямованих на розширення їх функціональних можливостей для конкретних практичних застосувань.

Таким чином, проведений аналіз дозволив сформулювати основне завдання дисертаційної роботи, що полягає у створенні нових, більш ефективних, електропровідних полімерних композиційних матеріалів для адитивного виробництва, що мають комплекс високих фізико-механічних, електричних та спеціальних експлуатаційних властивостей і можуть бути впроваджені в сучасні технологічні процеси та вироби спеціального призначення.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні матеріали

У дисертаційній роботі для створення електропровідних полімерних композитів, що застосовуються у адитивному виробництві використовували ряд полімерів та наповнювачів. В якості матриці використовували найбільш вживані у адитивному виробництві за FFF технологією такі полімери як термопластичний поліуретан (ТПУ або TPU від англ. thermoplastic polyurethane) та глікольмодифікований співполімер поліетилентерефталату (ПЕТГ або PET-G від англ. Polyethylene terephthalate glycol modified). Полімерні матриці наповнювали різними за морфологією вуглецевими та неуглецевими наповнювачами: технічний вуглець, вуглецеві нанотрубки, наповнювач на основі карбонату кальцію, декабромдифенілетан та карбонільне залізо.

2.1.1. Полімерні матриці

Термопластичний поліуретан (ТПУ). ТПУ або термопластичний поліуретан це категорія пластику, який утворюється в результаті реакції поліприєднання між діізоціанатом і одним або кількома діолами. Їх можна використовувати як м'який інженерний пластик або як заміну твердої гуми. ТПУ володіє відмінною стійкістю до стирання, хорошою стійкістю до масла та жиру, має відмінні механічні властивості в поєднанні з гумовою еластичністю (висока міцність на розрив та видовження), висока прозорість. З ТПУ типово виготовляють коліщатка та валики, шланги і трубки, електроінструмент, взуття, спортивний інвентар.

Для виготовлення термопластичних поліуретанових електропровідних композитів у межах даного дослідження було використано поліуретан COIM LARIPUR 9025 (Табл. 2.1), що належить до лінійки спеціальних ефірних поліуретанів на основі насичених поліестерів. Цей полімер є термопластичним еластомером (TPE) з вираженою поліуретановою природою, який поєднує технологічність термопластів з перевагами поліуретанів, а саме: високою стійкістю до стирання, еластичністю, стабільністю механічних властивостей у широкому

температурному діапазоні, низькою схильністю до деформацій при стисканні, стійкістю до дії води, світла, мастил, жирів та широкого спектра органічних розчинників. Завдяки основі з насичених поліестерів матеріал демонструє значно вищу стійкість до гідролізу та покращену гнучкість при низьких температурах у порівнянні з ефірами серії 20, що забезпечує йому надійність в умовах високої вологості та температурних коливань.

Таблиця 2.1 – Типові властивості Laripur 9025 [128]

Властивість	Значення	Метод випробування
Густина	1,20 г/см ³	ASTM D792
Твердість за Шором А	90	ASTM D2240
Міцність при розриві	60,1 МПа	ASTM D412
Видовження при розриві	540 %	ASTM D412
Модуль пружності при 50 %	0,00580 ГПа	ASTM D412
Модуль пружності при 100 %	0,00730 ГПа	ASTM D412
Модуль пружності при 300 %	0,0241 ГПа	ASTM D412
Міцність на роздирання	106 кН/м	ASTM D624
Стирання	30 мм ³	DIN 53516
Стиснута деформація (23 °С, 70 годин)	24 %	ASTM D395
Стиснута деформація (70 °С, 22 години)	45 %	ASTM D395 (Метод В)
Температура розм'якшення за Вікатом	104 °С	ASTM D1525

Фізико-механічні характеристики цього поліуретану свідчать про його високу міцність і здатність до деформацій без руйнування. Питома густина становить 1.20 г/см³ (за ASTM D792), що є типовим показником для поліуретанів з поліефірною основою. Твердість за Шором А – 90 од. (ASTM D2240), що вказує на високу пружність і стійкість до локальних механічних навантажень. Міцність при розриві сягає 60.1 МПа (ASTM D412), що є надзвичайно високим значенням для термопластичних еластомерів, тоді як видовження при розриві досягає 540 %, що свідчить про добру еластичність матеріалу та його здатність до поглинання енергії. Показники модулів при 50 %, 100 % та 300 % видовження відповідно становлять 0.0058, 0.0073 та 0.0241 ГПа, що дозволяє оцінити жорсткість матеріалу при різних ступенях деформації.

Особливо важливими для композитних застосувань є показники міцності на роздирання (106 кН/м за ASTM D624), втрати на стирання (30 мм³ за DIN 53516) та стискувальної деформації після 70 годин при 23 °С – 24 %, і при 70 °С – 45 % (ASTM D395). Ці характеристики визначають здатність полімеру зберігати форму та функціональність під тривалим навантаженням у реальних умовах експлуатації.

Температурна стійкість матеріалу характеризується точкою розм'якшення за Вікатом на рівні 104 °С (ASTM D1525), що вказує на можливість його використання у виробках, експлуатованих при підвищених температурах без суттєвого зниження механічної стабільності.

Таким чином, LARIPUR 9025 було обрано як матрицю для створення електропровідних композитів на основі вуглецевих наповнювачів. Поєднання високої міцності, еластичності, стійкості до гідролізу, термічної стабільності та сумісності з електропровідними модифікаторами робить його перспективним матеріалом для застосування в захисних елементах електроніки, сенсорних компонентах та радіопоглинаючих структурах.

Поліетилентерефталатгліколь (PETГ). Поліетилентерефталатгліколь, широко відомий як PETG або PET-G, є термопластичним поліефіром, який забезпечує високу хімічну стійкість, довговічність і відмінну перероблюваність. ПЕТГ є міцним і економічно ефективним у порівнянні з акрилом або полікарбонатом.

Загалом ПЕТГ – пластик, який зазвичай використовується для харчових контейнерів і пляшок для рідких напоїв. Як акрил та багато інших термопластів, ПЕТГ повністю підлягає термопластичній переробці.

У роботі використовували ПЕТГ марки Skygreen KN200 (виробник SK Chemicals, Південна Корея). Основні властивості ПЕТГ марки Skygreen KN200 наведені у таблиці 2.2.

Даний матеріал є одним із представників ПЕТГ нового покоління, що поєднує в собі прозорість, екологічну безпеку, термостабільність і достатню механічну міцність, що робить його надзвичайно перспективним у широкому спектрі

застосувань, зокрема у сфері 3D-друку та виробництва функціональних полімерних виробів.

Таблиця 2.2. – Основні властивості ПЕТГ марки Skygreen KN200 [129]

Властивість	Метод випробування	Одиниця вимірювання	Значення (ASTM)	Значення (ISO)
Густина	ASTM D792 / ISO	–	1.27	1.27
Усадка при формуванні	ASTM D955 / ISO	%	0.2 – 0.5	0.2 – 0.5
Твердість за Роквеллом (шкала R)	ASTM D785	R-scale	108	108
Міцність при розтягуванні на межі текучості	ASTM D638 / ISO 527	МПа	45.5	49
Міцність при розтягуванні до розриву	ASTM D638 / ISO 527	МПа	30	30
Видовження при розтягуванні на межі текучості	ASTM D638 / ISO 527	%	4.5	4.1
Видовження при розтягуванні до розриву	ASTM D638 / ISO 527	%	250	240
Міцність при згині	ASTM D790 / ISO 178	МПа	75.5	64
Модуль пружності при згині	ASTM D790 / ISO 178	МПа	22,000	1,800
Ударна в'язкість по Ізоду (з надрізом, 23°C)	ASTM D256 / ISO 180	кДж/м ² або Дж/м	105	7.3
Температура деформації під навантаженням	ASTM D648 / ISO 75	°C (0.455/1.820 МПа)	70 / 62	72 / 62
Світлопропускання	ASTM D1003	%	90	90

KN200 має високу питому густину 1.27 г/см³, що є типовим для поліестерів, але водночас забезпечує оптимальний баланс між жорсткістю та технологічністю переробки. У поєднанні з низькою усадкою при формуванні (0.2–0.5%) це забезпечує точну геометрію надрукованих виробів. Матеріал характеризується високою твердістю за шкалою Роквелла (108 R) та відносно високою границею плинності при розтягу (49 МПа), що дозволяє йому витримувати експлуатаційні навантаження. Водночас межа міцності на розрив становить 30 МПа, а видовження

при розриві — 240%, що свідчить про достатню в'язкість, здатність до поглинання механічних деформацій та стійкість до тріщино утворення.

Особливою перевагою KN200 є його ударна міцність (7.3 кДж/м² за методикою ISO 180) та термостійкість: температура теплового прогину становить 72 °C при навантаженні 0.455 МПа та 62 °C при 1.820 МПа. Оптичні властивості також є ключовими — при помутнінні менше 1% та світло пропусканні 90%, цей поліестер демонструє чудову прозорість, що є важливим для багатьох технічних і декоративних застосувань.

З погляду хімічної безпеки, SKYGREEN KN200 не містить бісфенолу А, фталатів та інших речовин, обмежених директивами RoHS та REACH, і є придатним для контакту з харчовими продуктами, що підтверджено стандартами США, ЄС, Китаю, Кореї та Японії. Це надає матеріалу високу екологічну та практичну цінність у сучасному виробництві.

Наукова доцільність вибору KN200 полягає в тому, що він є однією з найсучасніших матриць для створення конструкційно-функціональних композитів на основі ПЕТГ. У роботі він використовувався як основа для розробки електропровідних композитів із гібридним наповненням, які поєднують в собі механічну стабільність, термостійкість і електропровідність. Його технологічність у процесах FFF-друку, хімічна інертність та механічні характеристики дозволили забезпечити необхідні властивості отриманих виробів без додаткової термічної або пластифікуючої модифікації.

Таким чином, використання SKYGREEN KN200 як основної термопластичної матриці дало змогу забезпечити високий рівень структурної однорідності, стабільність під час перероблення, та ефективну взаємодію з електропровідними наповнювачами, що є критично важливим для створення матеріалів зі зниженим електричним опором і ефективною радіохвильовою поглинальною здатністю.

2.1.2. Наповнювачі

Технічний вуглець. Технічний вуглець це найбільш широко використовуваний наноматеріал із розміром агрегатів від десятків до кількох сотень нанометрів, який

надає особливі властивості композитам, частиною яких він є. Технічний вуглець відрізняється від інших форм масового вуглецю, таких як алмаз, графіт, кокс і деревне вугілля, тим, що він складається з агрегатів, які мають складну конфігурацію, квазіграфітну структуру та мають колоїдні розміри. Вони відрізняються від інших масових вуглеців тим, що утворюються з парової фази шляхом гомогенного зародження за допомогою термічного розкладання та часткового згоряння вуглеводнів. Технічний вуглець є продуктом технології, що включає найсучасніші технології та засоби контролю процесу. Його чистота відрізняє його від сажі, яка є нечистими побічними продуктами згоряння вугілля та нафти, а також від використання дизельного палива. Технічний вуглець практично не містить неорганічних забруднювачів і органічних залишків, які можна витягти, характерних для більшості форм сажі. Технічний вуглець має велику площу поверхні, проте меншу ніж у активованого вугілля. Основне застосування технічного вуглецю це виробництво гуми, а також як пігмент у пластмасах, фарбах, чорнилах і як барвник у харчовій промисловості.

У роботі використовували декілька різних типів технічного вуглецю, такі як Vulcan XC 72 (виробник Cabot Corporation, США) та марку N330, (виробник Кременчуцький завод технічного вуглецю, Україна). Основні параметри марок технічного вуглецю наведені у таблиці 2.3.

Технічний вуглець марки N330 дозволяє надати гумі високої зносостійкості, міцності на розрив, довговічності та гнучкості. Дану марку застосовують у виготовленні для різних типів гум від шин до гумових тканин.

Технічний вуглець марки VULCAN XC-72 є промисловим стандартом, який надає стабільних електростатичних властивостей гумовим виробам.

Таблиця 2.3. – Типові параметри використаних у роботі марок технічного вуглецю [130, 131]

Марка	N330	Vulcan XC 72
Вміст вуглецю, %	99	>99
Питома площа поверхні, м ² /кг	78-88·10 ³	250
Число абсорбції йода, г/кг	82±5	253
Число абсорбції масла, см ³ /100г	102±5	174
Значення рН	7÷10	4 – 11
Втрати при нагріві %, не більше	1,0	<2,5
Зольність, %, не більше	0,45	-
Насипна густина, кг/м ³ не менше	320	200-680 (гранула) 20-380 (порошок)
Густина, кг/м ³ не менше	1.7 - 1.9	1.7 - 1.9

Вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки — це листи графену, згорнуті в циліндри діаметром до одного нанометра, які володіють визначними електричними та механічними властивостями. Зараз добре встановлено, що вуглецеві нанотрубки є ідеальними модельними системами для вивчення фізики одновимірних твердих тіл і мають значний потенціал як будівельних блоків для різних практичних нанорозмірних пристроїв. Нанотрубки корисні для мініатюрних електронних, механічних, електромеханічних, хімічних і скануючих зондових пристроїв і матеріалів для макроскопічних композитів. Нанотрубки знайшли застосування у різних напрямках людської діяльності, так їх застосовують у виготовленні діодів та транзисторів, у багатофункціональних матеріалах, що надають покращених електропровідних, механічних характеристик, також застосовуються у виготовленні джерел електричного струму та різного роду сенсорів.

У роботі використовували багат шарові нанотрубки марки NC7000 (Nanocyl, Бельгія). Основні параметри нанотрубок марки NC7000 наведені в таблиці 2.4.

Багат шарові нанотрубки NC7000 використовуються там, де вимагається низька концентрація наповнювача та високі електропровідні властивості, наприклад електростатичні дисипативні пластики чи покриття.

Таблиця 2.4. – Типові параметри нанотрубок NANOCYL NC7000 [132]

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	Методика вимірювання
Середній діаметр	Нм	9.5	ТЕМ
Середня довжина	Мкм	1.5	ТЕМ
Чистота вуглецю	%	90	TGA
Оксид металу	%	10	TGA
Площа поверхні	м ² /г	250-300	BET

Наповнювач на основі карбонату кальцію. У ході дослідження для створення полімерних електропровідних композиційних матеріалів із покращеними характеристиками було обрано мінеральний наповнювач на основі карбонату кальцію Omyafiber 800, виробництва компанії Omya International AG. Вибір цього наповнювача зумовлений рядом ключових технічних, хімічних та морфологічних характеристик, які забезпечують його ефективну інтеграцію в термопластичну матрицю типу ТПУ або ПЕТГ, не погіршуючи, а в окремих випадках — покращуючи реологічні та функціональні властивості композицій.

Omyafiber 800 є функціоналізованим порошком природного CaCO_3 з контрольованою геометрією частинок, які мають голчасту або фіброподібну морфологію. Така морфологія є суттєвою перевагою над традиційними кубічними або сферичними формами наповнювачів, оскільки сприяє формуванню розгалуженої структури всередині полімерної матриці та підвищує механічне армування матеріалу навіть при невисоких концентраціях. Типовий розмір частинок у Omyafiber 800 становить приблизно 5–8 мкм, що забезпечує його сумісність із процесами компаундування на двошнекових екструдерах і дозволяє уникати абразивного зносу обладнання.

Хімічно матеріал являє собою ультрачистий мінерал з низьким вмістом домішок (заліза, кремнію, магнію тощо), що надзвичайно важливо у випадку створення композитів, які повинні демонструвати стабільні електрофізичні властивості. Завдяки низькій вологоємності та високій дисперсності Omyafiber 800 рівномірно розподіляється в полімерній матриці, не утворюючи агломератів навіть при масових частках 10–20% [121]. Ця властивість критично важлива для

формування перколяційної сітки електропровідного наповнювача, оскільки присутність мінерального компонента сприяє підвищенню об'ємної концентрації сажі або вуглецевих нанотрубок у композиті завдяки ефекту витіснення полімерної фази.

На відміну від традиційних мікрокальцитів, які виконують виключно функцію здешевлення, Omyafiber 800 також виконує роль структуроутворювача, стабілізатора реологічних властивостей та навіть може слугувати як нуклеатор при охолодженні розплаву. Це забезпечує не лише стабільне протікання процесу екструзії, але й дає змогу отримувати композити з низьким значенням питомого поверхневого опору навіть у разі заміщення до 20% полімерної фази мінералом.

Таким чином, вибір Omyafiber 800 як мінерального наповнювача був обґрунтований поєднанням низької вартості, високої чистоти, сприятливої морфології частинок, низької вологопоглинальної здатності, хімічної інертності, а також його позитивного впливу на технологічні, механічні та електрофізичні характеристики електропровідних полімерних композицій.

Карбонільне залізо. Для дослідження електропровідних полімерних композитів із розширеним функціоналом, зокрема здатністю до поглинання електромагнітного випромінювання та взаємодії з радіохвилями, у якості металевого наповнювача було обрано карбонільне залізо марки ВК-3 (Табл. 2.5.). Це рішення було прийняте на основі аналізу фізико-хімічних характеристик, морфології частинок, стабільності до окиснення, а також досвіду практичного використання цієї марки в інших галузях, зокрема у виготовленні радіопоглинаючих матеріалів, сорбентів і магнітних компаундів.

Карбонільне залізо ВК-3 є продуктом термічного розкладу залізо-пентакарбонілу, внаслідок чого утворюється порошок ультрарозчинного елементарного заліза з середнім розміром частинок у діапазоні 1–5 мкм, високою сферичністю та специфічною питомою поверхнею понад 1 м²/г. Важливою відмінністю ВК-3 є його вузький гранулометричний склад, що дозволяє досягати рівномірного розподілу у полімерній матриці без надмірного зростання в'язкості розплаву. Частинки карбонільного заліза ВК-3 мають гладку поверхню та високий

рівень чистоти (масова частка Fe понад 99,5%), що мінімізує іонну провідність і виключає небажані побічні реакції у складі полімеру при підвищених температурах переробки.

Окрім електропровідності, карбонільне залізо здатне істотно впливати на магнітні властивості композиту, зокрема забезпечувати втрати на вихрові струми та гістерезис при проходженні високочастотного електромагнітного поля. Це дозволяє реалізовувати комбінований механізм поглинання ЕМ-випромінювання, що включає як електричну, так і магнітну компоненту. Саме тому його присутність у системах з вуглецевими нанотрубками або технічним вуглецем забезпечує синергійний ефект у зниженні інтенсивності відбитого сигналу.

Таблиця 2.5. – типові характеристики карбонільного заліза марки ВК-3 [133]

Характеристика	Значення
Fe, % (не менше)	99,5
C, %	0,02–0,1
N, %	≤0,01
O, %	≤0,3
SiO ₂ , %	1–3
Розподіл частинок	d10 ~8 мкм
	d50 ~15 мкм
	d90 ~25 мкм
Насипна щільність, г/см ³	3,1–3,7
Структура частинок	Сферична (переважно)
Основні домішки	Mn, S, P (у мінімальних кількостях)

Практична доцільність застосування ВК-3 також зумовлена хорошою технологічною сумісністю з термопластичними матрицями типу ТПУ та ПЕТГ. Його введення у кількості 10–20 мас.%, як було встановлено в ході подальших досліджень, не призводить до небажаних фазових переходів у процесі екструзії або 3D-друку, а також не спричиняє значного падіння механічних властивостей матеріалу. Більш того, спостерігалось незначне підвищення міцності при розриві та збереження видовження при розриві для ТПУ, що пов'язано із ефектом мікроармування полімерної фази завдяки наявності рівномірно розподілених залізних частинок.

Наукова новизна використання ВК-3 полягає в тому, що було встановлено здатність цього наповнювача підвищувати ефективність поглинання електромагнітного випромінювання в діапазоні 8–12 ГГц порівняно з неметалевими наповнювачами.

Таким чином, вибір карбонільного заліза ВК-3 як металевого наповнювача в електропровідних полімерних композитах був цілком виправданим завдяки поєднанню високої електропровідності, магнітної активності, сферичної морфології, стабільності у полімерному середовищі та здатності створювати синергійні ефекти з вуглецевими наноматеріалами, що забезпечило розширення функціоналу розроблених матеріалів та розкриття нових механізмів їх взаємодії з електромагнітним полем.

Декабромдифенілетан. Для забезпечення підвищеної термостійкості та вогнезахисних властивостей у складі електропровідних полімерних композитів було прийнято рішення про застосування декабромдифенілетану марки Mflam DBDE як антипіренового наповнювача (Табл. 2.6.). Цей вибір ґрунтується на низці ключових факторів, які роблять зазначену сполуку одним із найефективніших бромвмісних органічних антипіренів для термопластичних полімерів, зокрема термопластичного поліуретану (ТПУ) та поліетилентерефталату-гліколю (ПЕТГ).

Таблиця 2.6. – типові характеристики декабромдифенілетану марки Mflam DBDE [134]

Властивість	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Вміст броду % $\geq$	82~83
Білизна $\geq$	90
Температура плавлення $^{\circ}\text{C} \geq$	345
Вологість % $\leq$	0.01
Вільний бром ppm $\leq$	10
Розмір частинок $\leq$	3ум
Летючі речовини % $\leq$	0.1

Декабромдифенілетан (DBDE) є відомим броморганічним з'єднанням із високим вмістом броду (не менше 82–83%), що є основним джерелом поглинання

теплоти та генерації інертних газів при термічному розкладі. Завдяки цьому при температурах понад 300 °C DBDE розкладається з утворенням бромовмісних радикалів, які ефективно гальмують розвиток вільнорадикальних реакцій горіння, знижуючи теплопродукцію та пригнічуючи полум'я через блокування реакцій у газовій фазі. Це забезпечує механізм сповільнення горіння як у масиві матеріалу, так і на його поверхні.

DBDE Mflam має високу температуру плавлення – 345 °C, що виключає його термічну деструкцію під час процесів компаундування та екструзії полімерних матеріалів, температура яких, як правило, не перевищує 250 °C. Його стабільність до термічного розкладу робить його сумісним з умовами 3D-друку методом FFF, що надзвичайно важливо при виготовленні виробів складної геометрії.

Крім того, Mflam DBDE характеризується низькою вологістю ($\leq 0.01\%$), мінімальним вмістом вільного броду (≤ 10 ppm) та летких речовин ($\leq 0.10\%$), що виключає ризики небажаного впливу на стабільність полімерної матриці, появи міжфазної корозії та зміни кольору під час переробки. Висока білизна (не менше 90%) і дрібний середній розмір частинок (близько 3 мкм) забезпечують однорідний розподіл у матриці та збереження естетичних характеристик готових виробів без необхідності додаткового пігментування.

Практичне використання DBDE у складі електропровідних композицій із ТПУ та ПЕТГ дозволило отримати матеріали з комплексом властивостей: висока термостійкість, зниження ризику займання, збереження гнучкості та ударної в'язкості.

З наукової точки зору, використання DBDE дало змогу дослідити механізм синергетичної взаємодії між полярною полімерною матрицею, бромовмісним антипіреном та електропровідними наповнювачами.

Таким чином, застосування Mflam DBDE як антипіренового компонента у досліджених електропровідних полімерних композитах дозволило реалізувати подвійний функціонал: забезпечити високий рівень вогнезахисту при одночасному збереженні або навіть покращенні електромагнітних характеристик. Це робить матеріал перспективним для використання в галузях, де необхідні як провідність,

так і термостійкість — зокрема, у військовій, авіаційній та автомобільній промисловості.

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Методика отримання дослідних зразків

Перед процесом виготовлення електропровідних композитів гідрофільні матеріали, полімери та вуглецеві наповнювачі, просушували у повітряній сушарці періодичної дії. Сушка відбувалась протягом 8 годин за температури повітря у шафі 70°C.

Першим етапом виготовлення зразків електропровідних полімерних композитів було приготування концентратів наповнювачів на полімерних матрицях.

Процес приготування відбувався за допомогою двохшнекового екструдера $D = 2 \times 22$ мм, $L/D = 40$. Спочатку відповідно до рецептур полімерна гранула подрібнювалась до порошку та перемішувалась з наповнювачем за допомогою високошвидкісного міксера типу Henschel протягом 10 хв. Потім отриману суміш пропускали через двошнековий екструдер за температурних режимів вказаних у таблиці 2.8. і після виходу з екструдера концентрат наповнювача у вигляді нитки подрібнювався на ножовій дробарці у гранулу.

Отримані концентрати наповнювача у вигляді гранули змішувались з гранулою відповідної полімерної матриці у заданих до рецептур пропорціях і виготовляли мононитку діаметром 1,75 мм на одношнековому екструдері за технологічною схемою наведеною на рисунку 2.1.

Попередньо відповідні до рецептур полімери та концентрати піддавали висушуванню у повітряній термошафі при 70°C протягом 8 год. Далі відповідну до рецептури гранульовану суміш полімеру та концентрату піддавали пластикації на одношнековому екструдері з діаметром шнеку 25 мм, співвідношенням $L/D = 28$. Температури на зонах екструдера та інші параметри виставлялись відповідно до параметрів переробки полімерної матриці (Табл. 2.7.).

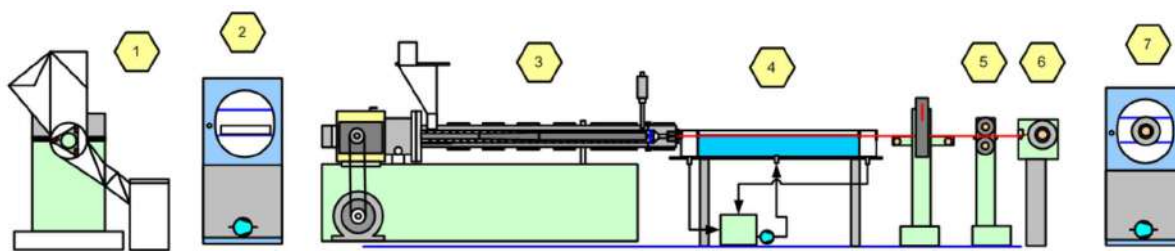


Рисунок 2.1. Схема отримання мононитки електропровідного полімерного композиту для адитивного виготовлення за технологією FFF, де 1 – подрібнювач; 2 – сушильна шафа для компонентів електропровідного композиту; 3 – одношнековий екструдер для гомогенізації розплаву полімеру; 4 – ванна для охолодження мононитки; 5 – тягнучий пристрій; 6 – пристрій для намотування мононитки; 7 – сушильна шафа для готової мононитки.

Таблиця 2.7. – Параметри виготовлення мононитки ненаповнених полімерів для адитивного застосування за FFF технологією

Полімерна матриця		ПЕТГ	ТПУ
Температура, °C	Зона 1	260	200
	Зона 2	270	205
	Зона 3	260	210
	Зона 4	265	220
Продуктивність, кг/год		2,5	1,1
Діаметр фільери, мм		2,5	2,5
Температура води у ванні охолодження, °C		70	80-85
Швидкість приймання мононитки, м/хв		21	9,2

Товщину мононитки визначали методом прямого вимірювання ручним мікрометром MITUTOYO серія 103. Діаметр мононитки коливався в межах $\pm 30 \mu\text{м}$, що цілком задовольняє умови для подальшого друку на FFF 3D принтері.

З отриманих монониток на основі використаних у роботі полімерів та наповнювачів методом адитивного виробництва за технологією пошарового нанесення розплаву полімеру було виготовлено стандартні зразки для випробування на розтяг, згин та удар. Також визначали густину матеріалу у вигляді мононитки та адитивно сформованих зразків, і показник текучості розплаву

мононитки у кондиціонованому та висушеному станах. Для отримання дослідних зразків методом адитивного виробництва використовували 3Д принтер типу *Creality K1* (Рис. 2.2).

Адитивне виробництво зразків отриманих електропровідних композитів здійснювали з мононитки, попередньо кондиціонованої протягом 5 днів при вологості $RH = 60\%$ та температурі 20°C та з мононитки, попередньо висушеної в повітряній термошафі при 60°C протягом 8 год. Технологічні параметри адитивного виробництва наведені в таблиці 2.8. У під час 3D друку використовували різні типи заповнення представлені на Рис. 2.3.



Рисунок 2.2. – FFF 3Д принтер Creality K1

Коефіцієнт екструзії величиною 1,05 для обраної моделі 3Д принтеру забезпечує отримання максимальної монолітності дослідного зразка. Ширина екструзії, товщина шару та коефіцієнт екструзії підібрані дослідним шляхом для даного типу принтера для забезпечення максимальної монолітності виробу. Параметром відгуку була вага виробу.

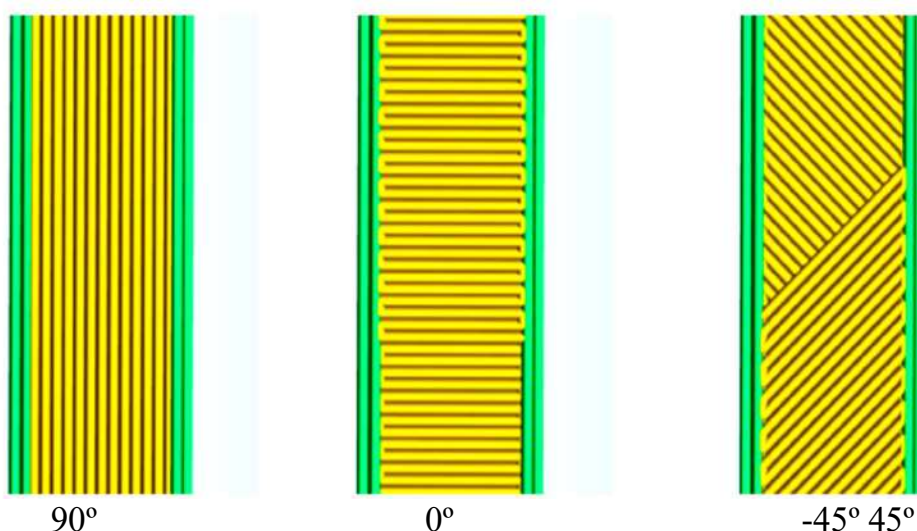


Рисунок 2.3. Типи заповнення дослідних зразків при адитивному виробництві на FFF 3Д принтері PrusaI3.

Таблиця 2.8. – Технологічні параметри адитивного виробництва дослідних зразків з ненаповнених полімерів

№ п/п	Назва технологічного параметру		Значення	
			ПЕТГ	ТПУ
1	Температура екструзії, °C		260	240
2	Температура екструзії першого шару, °C		265	250
3	Коефіцієнт екструзії		1,05	1,05
4	Швидкість подачі матеріалу, мм/хв		3800	3800
5	Ретракт, мм		1,00	1,00
6	Наявність охолодження виробу		без охолодження	без охолодження
7	Температура столу, °C		60	60
8	Діаметр сопла, мм		0,40	0,40
9	Ширина екструзії, мм		0,45	0,45
10	Висота шару, мм		0,20	0,20
11	Тип заповнення	-45° 45°	+	+
		90°	+	+
		0°	+	+
12	Попередня обробка мононитки	кондиціонування при T=20°C, RH=60%	+	+
		висушування при 60°C в термошафі	+	+
13	Кількість шарів оболонки зразка	Верх	1	1
		Низ	1	1
		Периметр	1	1

2.2.2. Методи дослідження властивостей електропровідних полімерних композитів

У отриманих електропровідних композитів визначали електропровідні властивості за стандартом ASTM D257-07 та методом Кельвіна по чотирьох електродній схемі вимірювання.

Електричний опір – це фізична величина, що дорівнює відношенню напруги на кінцях провідника до сили струму, що протікає через нього (формула 2.1).

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

де R – опір, Ω ; U - напруга, V; I - сила струму, A.

Питомий об'ємний електричний опір (ρ) Питома фізична величина, яка кількісно описує здатність у об'ємі матеріалу створювати опір струму, що проходить крізь нього (формула 2.2).

$$\rho = R \frac{W \cdot H}{L} \quad (2.2)$$

де ρ - питомий об'ємний електричний опір, $\Omega \cdot \text{см}$; R - електричний опір однорідного зразка, Ω ; L – довжина зразка, см; W – ширина зразка, см; H – товщина зразка, см.

Питомий поверхневий електричний опір (ρ_s) Питома фізична величина, яка кількісно описує здатність у площині матеріалу створювати опір струму, що проходить крізь нього. Питомий поверхневий електричний опір є мірою опору тонких плівок, номінально однорідних по товщині і розраховується за наступною формулою 2.3.

$$\rho_s = R \frac{W}{L} \quad (2.3)$$

де ρ_s - питомий поверхневий електричний опір, $\Omega/\square$; R - електричний опір однорідного листового зразка, Ω ; L – довжина зразка, см; W - ширина зразка, см (де товщина зразка $H \approx 0$)

Вимірювання об'ємного та поверхневого електричного опору. Зразки що мають питомий поверхневий опір більший за значення $5 \cdot 10^4 \Omega$ для них вимірювання електропровідності проводять за 3-електродною схемою за стандартом ASTM

D257-07, а ті що мають значення $5 \cdot 10^4 \Omega$ вимірювання відбуваються за методом Кельвіна (формула 2.4, 2.5).

Вимірювання електропровідності по 3-х електродній схемі за стандартом ASTM D257-07 проводили на обладнанні: електрометр Keithley 6517A та 3-електродна комірка ST2642-F01 (виробник Suzhou Jingge Electronic Co., LTD, Китай) . Принципова схема вимірювання зображена на Рис. 2.4.

Розрахунки питомої об'ємної та поверхневої електропровідності проводили за наступними формулами:

$$\rho_s = R \cdot \frac{P}{g} \quad (2.4)$$

де ρ_s - питомий поверхневий електричний опір, Ω ; R – виміряний поверхневий опір, Ω ; P - ефективний периметр кільцевого охоронного електрода, см; g - ширина зазору між вимірювальним та охоронним електродами, см.

$$\rho = \rho_s \cdot h \quad (2.5)$$

де ρ - питомий об'ємний електричний опір, $\Omega \cdot \text{см}$, ρ_s - питомий поверхневий електричний опір, Ω ; h – товщина зразка полімерного композиту, см;

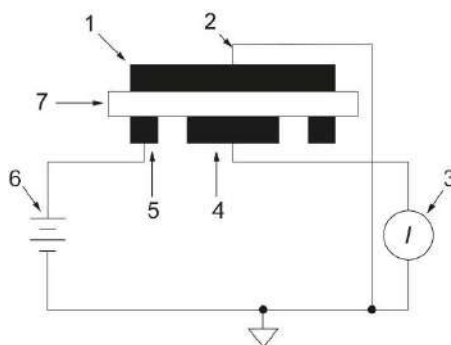


Рисунок 2.4. Принципова схема вимірювання питомого поверхневого електричного опору полімерних композитів 3-електродною циліндричною коміркою: 1- верхній електрод; 2 - захист; 3 – амперметр; 4 – нижній вимірювальний електрод; 5 – нижній кільцевий охоронний електрод; 6 – джерело напруги; 7 – зразок.

Для визначення питомої електропровідності за 4-електродною схемою (Рисунок 2.5) використовували наступне обладнання: електрометр D.C. Milli-Ohm

Meter RM-804 та чотири-точковий зонд ST2558B-F01-P (виробник Suzhou Jingge Electronic Co., LTD, Китай) що зображене на рисунку 2.8.

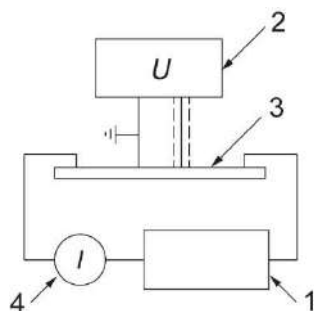


Рисунок 2.5. Принципова схема вимірювання електричного опору 4-електродним зондом: 1 – джерело постійної напруги; 2 – електрометр; 3 – зразок; 4 – прилад для зміни струму.

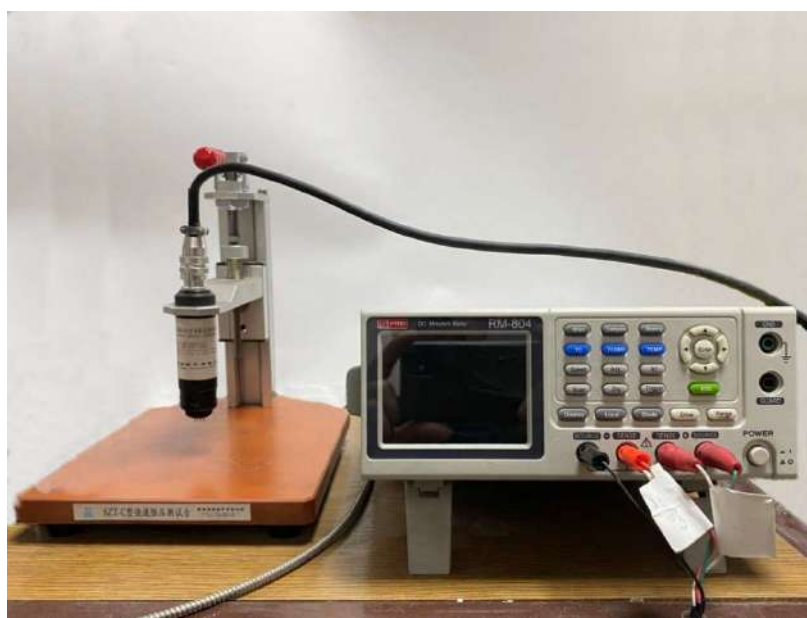


Рис. 2.8. Установка для вимірювання електричного опору електропровідних полімерних композитів 4-електродним зондом: зонд ST2558B-F01-P(ліворуч); електрометр D.C. Milli-Ohm Meter RM-804(праворуч).

Для даного методу вимірювання питому поверхневу електропровідність полімерних композитів, для лінійного розташування електродів, розраховують за формулою 2.6.

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot D \cdot \frac{U}{I} = 4.53 \cdot D \cdot \frac{U}{I} \quad (2.6)$$

де ρ_s - питомий поверхневий електричний опір, $\Omega/\square$; D – коефіцієнт корекції форми зразка та положення зонда при вимірюванні; U - напруга, V; I - сила струму, А.

Питому об'ємну електропровідність полімерних композитів розраховують за формулою 2.7.

$$\rho = \rho_s \cdot H \quad (2.7)$$

де ρ - питомий об'ємний електричний опір, $\Omega \cdot \text{см}$, ρ_s - питомий поверхневий електричний опір, Ω ; H – товщина зразка полімерного композиту, см;

2.2.3. Методика проведення реологічних досліджень

Показник текучості розплаву (ПТР) досліджуваних композицій на основі використаних полімерів визначають на приладі “ИИРТ-АМ”, як масу полімеру у грамах, що проходить крізь стандартний капіляр 2,09 мм за 10 хвилин при температурі плавлення полімеру та масі вантажу 2,16 кг чи 5 кг. Визначення показника здійснюють за ISO 1133-1:2011.

Величину ПТР в г/10 хв розраховують за формулою 2.8.

$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (2.8)$$

де m – середня маса зразка полімеру, г; t – час витікання зразка полімеру, с.

2.2.4. Методика визначення механічних властивостей при розриві

Метод заснований на розриві випробуваного зразка з установленою швидкістю деформування, при якому визначається ряд показників, що характеризують фізико-механічні властивості матеріалу. Вимір проводять по ISO 527-2:2012,. Устаткування: розривна машина типу Р-50 для розтягу полімерного зразка з заданою швидкістю, мікрометр, штангенциркуль, лінійка для виміру

розмірів зразка. Зразки для іспиту виготовляють формуванням, або механічною обробкою спеціальних заготовок.

При розриві зразка, у зоні затиску його кінці варто підсилювати накладками довжиною не менше 50 мм, товщиною від 3 до 20 мм. Матеріал накладок повинен бути ідентичний матеріалу зразка, або зі знанням модуля пружності, близьким до досліджуваного матеріалу. Зразки повинні бути гладкими, рівними, без пухирців, відколів, тріщин, раковин та інших видимих дефектів. Для іспиту ізотропних зразків використовують не менше 5 зразків, для анізотропних матеріалів - 5 зразків.

Прилад для виміру подовження в процесі випробувань повинний мати похибку виміру не більше 1%. Для виміру відносного видовження використовують оптичні методи. При видовженні понад 25 мм допускається вимір подовження по мітках за допомогою масштабної лінійки з ціною розподілу не більш 1 мм. Прилад для виміру ширини та товщини зразків має забезпечувати вимір із похибкою не більше 0,01 мм.

Методика проведення досліджень є такою: перед випробуванням на зразки наносять необхідні мітки. Мітки не повинні погіршувати якість зразків або викликати їх розриви в місцях міток. Товщину і ширину зразків заміряють у трьох місцях (у середині та на відстані 5 мм від міток). З отриманих значень обчислюють середнє арифметичне і розраховують початковий поперечний перетин A_0 . Зразки, у яких максимальне і мінімальне значення товщини або ширини розрізняються більше, ніж на 0,2 мм, не випробують. Зразки закріплюють у затисках машини по мітках таким чином, щоб подовжні осі затисків і вісь зразка збігалися між собою і напрямком руху рухливого затискача. Іспит ведуть при температурі 296 ± 2 К (23 ± 2 °С) і відносній вологості 50 ± 5 %. Затискачі рівномірно затягують, щоб виключити ковзання зразка в процесі випробування, але при цьому не допустити його руйнування в місці закріплення. При дослідженні зразків, навантаження і подовження зразка визначають безупинно або в момент досягнення максимального навантаження та у момент руйнування.

Опрацювання результатів є таким: значення міцності σ у МПа обчислюють за формулою:

$$\sigma_{pp} = \frac{F_{pp}}{A_o}$$

Міцність при розриві (σ_{pp}):
де: F_{pp} - навантаження, при якому зразок зруйнувався; A_o - площа початкового поперечного перетину зразка, мм^2 . За результат приймають середнє арифметичне не менше 5 визначень. Значення відносного подовження (%) обчислюють за формулою:

Відносне видовження при розриві (ε_p) розраховується за формулою 2.18.

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_o} \cdot 100 \quad (2.18)$$

де: Δl_p - збільшення розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм ; l_o - початкова розрахункова довжина зразка, мм .

2.2.5. Вимірювання ефективності зниження інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання

У межах дослідження властивостей електропровідних полімерних композитів (ЕПК) щодо їх здатності до екранування електромагнітного випромінювання було застосовано експериментальну методику, спрямовану на вимірювання зниження інтенсивності відбитого сигналу в діапазоні частот від 3 до 14 ГГц. Основною метою було кількісно оцінити ефективність послаблення відбитого електромагнітного випромінювання при проходженні крізь зразки різного складу, товщини, структури та орієнтації заповнення.

Методика базувалася на побудові вимірювальної установки, до складу якої входили генератор сигналу, передавальна та приймальна широкосмутові антени, а також лінза Люнеберга, що використовувалася для фокусування відбитого випромінювання. Антени розташовувалися просторово ізольовано, з метою виключення прямої лінії зв'язку між джерелом і приймачем, таким чином забезпечуючи, що зареєстрований сигнал формується виключно завдяки відбиттю від поверхні досліджуваних зразків. Контрольним відбивальним елементом служила плоска алюмінієва пластина з добре визначеними електропровідними

характеристиками, яка виконувала роль базового (еталонного) дзеркала для реєстрації максимально можливого рівня відбиття.

Перший етап вимірювань полягав у фіксації еталонного сигналу, що відбивався від поверхні чистої алюмінієвої пластини без наявності будь-яких композитних шарів. На другому етапі перед пластиною розміщувався зразок ЕПК — суцільний або комірчастий, з регламентованою товщиною (наприклад, 5, 10 або 15 мм) і заповненням (лінійним або гіроїдальним, з орієнтацією $0^\circ/90^\circ$ або $\pm 45^\circ$). Для кожного зразка виконувалася серія вимірювань із частотним кроком 1 ГГц у межах зазначеного діапазону. Зменшення інтенсивності відбитого сигналу (у дБ) розраховувалося як різниця між еталонним рівнем відбиття та значенням, зафіксованим у присутності зразка. Отримані величини інтерпретувалися як коефіцієнт екранування або коефіцієнт послаблення електромагнітного сигналу.

Для дослідження анізотропії ефекту екранування зразки встановлювали з різною орієнтацією друку — в машинному напрямку (MD), перпендикулярному напрямку (TD) або під кутом $\pm 45^\circ$. Це дозволяло дослідити, чи впливає просторове розташування струмопровідних доменів (наприклад, внаслідок орієнтації наповнювача в процесі екструзії або 3D-друку) на ефективність поглинання радіохвиль. Для кожної конфігурації проводили не менше трьох повторних вимірювань, після чого отримані значення усереднювали з розрахунком похибок.

Ключовою особливістю використаної методики було застосування лінзи Люнеберга, яка фокусує відбите хвильове випромінювання у вузьку зону прийому, дозволяючи зменшити втрати сигналу та підвищити чутливість приймальної системи. Такий підхід дозволив з високою точністю вимірювати навіть слабкі відбиті сигнали від частково прозорих або пористих структур. Крім того, просторове розділення передавальної та приймальної антен дозволяло уникнути паразитних перешкод, що могло б викривити результати при роботі у широкому діапазоні частот.

Результати експериментів представляли у вигляді графічної залежності «інтенсивність послаблення (дБ) — частота (ГГц)». На основі цих даних було виявлено, що найвищу ефективність поглинання випромінювання демонструють

зразки з товщиною, кратною довжині хвилі на частоті 10 ГГц (наприклад, 10 мм), структурою типу $0^\circ/90^\circ$ та щільністю заповнення близько 5%, що відповідає розміру комірки $\sim 3.1 \times 3.1$ см. Найкращі результати фіксувалися в діапазоні 9–11 ГГц, де значення послаблення перевищували –45 дБ для композицій на основі ТПУ М8 і ПЕТГ М8.

Таким чином, розроблена методика є репрезентативною, статистично відтворюваною та придатною для порівняльного аналізу екранувальних властивостей ЕПК із різним хімічним складом, структурою та параметрами виготовлення. Вона дозволяє не лише кількісно оцінювати ефективність матеріалів щодо поглинання електромагнітних хвиль, але й формувати рекомендації щодо оптимізації геометрії та рецептурних параметрів композитів для цілей радіопоглинання та маскування.

2.2.6. Статистична обробка експериментальних даних

Для забезпечення достовірності, відтворюваності та інтерпретованості отриманих результатів у дисертаційній роботі було реалізовано комплексну систему статистичної обробки експериментальних даних, яка включала перевірку коректності вимірювань, усереднення результатів, оцінювання довірчих інтервалів, побудову регресійних залежностей та графічне представлення отриманих закономірностей. Застосовані методи дозволили встановити статистично значущі взаємозв'язки між технологічними параметрами виготовлення електропровідних полімерних композитів (ЕПК) та їх фізико-механічними й електрофізичними характеристиками.

Для кожного зразка вимірювання проводилися не менше ніж у трьох повтореннях (у більшості випадків — п'ять), що дозволило обчислити середнє значення, стандартне відхилення та відносну похибку. Залежно від характеру досліджуваної властивості (поверхневий опір, об'ємний опір, видовження при розриві, міцність при розриві, питома вага, ПТР тощо), застосовували або пряме арифметичне усереднення, або згладжування результатів методом найменших квадратів. Визначення середньоквадратичного відхилення та побудова довірчих

інтервалів (як правило, при рівні значущості $\alpha = 0.05$) дозволяли виявити можливі викиди або аномальні значення, які або відкидались, або перевірялись повторним вимірюванням.

Висновки до розділу 2

У рамках дисертаційного дослідження було здійснено підбір полімерних матриць і наповнювачів для створення електропровідних полімерних композитів, орієнтованих на застосування в адитивному виробництві, зокрема для отримання радіопоглинаючих структур. Як матриці було обрано термопластичний поліуретан COIM LARIPUR 9025 та ПЕТГ Skygreen KN200 — обидва матеріали продемонстрували високу технологічність при переробці, стійкість до термічних навантажень, достатній рівень механічної міцності та сумісність із широким спектром наповнювачів.

Було застосовано п'ять типів функціональних наповнювачів, кожен з яких відігравав специфічну роль у формуванні властивостей ЕПК: технічний вуглець (Vulcan XC72 та N330) і вуглецеві нанотрубки NC7000 — для забезпечення електропровідності; карбонат кальцію Omyafiber 800 — як структурний та реологічний модифікатор; карбонільне залізо ВК-3 — як магнітно активний компонент для радіопоглинання; декабромдифенілетан Mflam DBDE — як термостабілізатор і антипірен.

Методика дослідження передбачала отримання мононитки на основі полімерів і концентратів наповнювачів, яку далі використовували для 3D-друку зразків із варіативною структурою та заповненням. Всі дослідні зразки виготовлялись за ретельно контрольованих умов з урахуванням впливу вологості, температури, параметрів екструзії, ширини шару, швидкості подачі тощо. Було досліджено як зразки, надруковані з використанням класичних суцільних структур, так і комірчасті вироби з гіроїдальним та лінійним типами заповнення.

Комплекс методів дослідження включав вимірювання густини, поверхневого та об'ємного електричного опору (згідно з ASTM D257-07 та методом Кельвіна), визначення механічних властивостей при розриві (ISO 527-2:2012), показника

текучості розплаву (ISO 1133-1:2011), а також спеціалізовану методику оцінки здатності композитів поглинати електромагнітне випромінювання. Остання передбачала побудову установки з лінзою Люнеберга та вимірювання інтенсивності відбитого сигналу в діапазоні 3–14 ГГц, що дозволило кількісно визначити ефективність екранування в умовах, наближених до реальних.

Таким чином, проведена в межах другого розділу робота заклала фундамент для подальших розділів дослідження. Практична значущість цієї частини роботи полягає у створенні апробованої методології для прогнозованого виготовлення матеріалів нового покоління з функціональними властивостями, адаптованих до умов адитивного виробництва.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТА АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ КЕРОВАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

У третьому розділі дисертаційної роботи зосереджено увагу на розробці та поглибленому вивченні процесів формування електропровідних полімерних композитів (ЕПК), придатних до адитивного виробництва, зокрема методом FFF-друку. Сучасна наука й промисловість вимагають матеріалів, здатних поєднувати високу електропровідність із належними механічними характеристиками, стабільністю розмірів та технологічною оброблюваністю. Для забезпечення варіативності властивостей матеріалів було обрано дві типові матриці — гнучку (термопластичний поліуретан Laripur 9025) та жорстку (поліетилентерефталатгліколь KN200), модифікованих електропровідними наповнювачами — технічним вуглецем Vulcan XC72 та N330 і багатошаровими вуглецевими нанотрубками Nanocyl NC7000. Було виготовлено низку експериментальних композицій, з яких методом екструзії отримано філамент, придатний для тривимірного друку, що дозволяє забезпечити відтворюваність і контроль за структурою зразків на всіх етапах переробки.

Подальші етапи дослідження передбачають виготовлення тривимірних виробів із філамента методом FFF-друку з подальшим порівнянням їх властивостей зі зразками, отриманими традиційним методом лиття під тиском. Значну увагу приділено вивченню впливу технологічних параметрів друку — температури сопла, температури платформи, висоти та ширини шару, швидкості подачі матеріалу, попереднього сушіння філамента та орієнтації шарів — на електричні, реологічні та фізико-механічні характеристики ЕПК. Окремо розглядається вплив ступеня об'ємного заповнення на формування провідної сітки та цілісність структури виробів. Розділ спрямований на встановлення закономірностей формування структури, якісного розподілу електропровідного наповнювача та створення умов для зниження поверхневого й об'ємного опору без погіршення механічних

властивостей композицій, що критично важливо для практичного використання в гнучкій електроніці, сенсорних системах та енергозберігаючих пристроях.

3.1. Створення та дослідження електропровідних композитів для адитивного виробництва

Одним із ключових етапів розробки полімерних матеріалів, придатних до адитивного виробництва, є створення композитів із заданими електропровідними властивостями, які одночасно забезпечують стабільність під час переробки та механічну міцність готових виробів. У цьому підрозділі розглянуто етапи формування полімерних компаундів з електропровідними наповнювачами, призначених для подальшого використання у FFF-друку, що є однією з найперспективніших технологій формоутворення виробів складної геометрії. Для забезпечення варіативності властивостей матеріалів було обрано дві типові матриці — гнучку (термопластичний поліуретан Laripur 9025) та жорстку (поліетилентерефталатгліколь KN200), що дозволило охопити широкий спектр потенційних застосувань: від гнучкої електроніки до жорстких конструктивних елементів.

У межах дослідження виготовлено 18 композиційних матеріалів, до складу яких було введено вуглецевмісні електропровідні наповнювачі — технічний вуглець N330, високоструктурований технічний вуглець Vulcan XC72 та багатошарові вуглецеві нанотрубки NC7000 — у концентраціях від 5 до 25%. Виготовлення компаундів здійснювалося шляхом розплавного змішування на лабораторному двошнековому екструдері, що забезпечує ефективну диспергацію наповнювача та рівномірний розподіл його в об'ємі полімерної матриці. У подальших підрозділах розглянуто технологічні особливості процесу компаундування, досліджено реологічні, електрофізичні та механічні характеристики отриманих композицій, а також визначено критерії відбору зразків для подальшого виготовлення філамента.

Одним з основоположних етапів створення функціональних матеріалів для адитивного виробництва є отримання полімерних композицій, які забезпечують

цільові електрофізичні характеристики при збереженні реологічної стабільності та однорідності структури. Для досягнення цієї мети в межах даного підрозділу було реалізовано процес компаундування двох типів матриць — ТПУ Laripur 9025, що характеризується високою еластичністю, та ПЕТГ Skygreen KN200, який має жорстку термопластичну природу. В обидві матриці вводили вуглецеві електропровідні наповнювачі різного ступеня структурованості — технічний вуглець N330, високоструктурований Vulcan XC72 та вуглецеві нанотрубки NC7000 — з метою формування провідної сітки в об'ємі полімеру.

Процес виготовлення компаундів здійснювався на двошнековому екструдері з циліндровими зонами, температура яких варіювалася від 190 до 215 °С, залежно від типу композиції та вмісту наповнювача. Для кожної з 18 композицій (по 9 на основі ТПУ і ПЕТГ) було підібрано індивідуальні параметри переробки: частоту обертання основного двигуна та тягнучого пристрою, а також продуктивність екструзії шляхом регулювання швидкості подачі матеріалу при голодному живленні. Це дозволило забезпечити ефективну диспергацію наповнювачів та мінімізувати агрегацію частинок у матриці. Після екструзії кожен компаунд охолоджувався у водяній ванні, гранулювався та зберігався в герметичних умовах до моменту виготовлення філаменту. Нижче представлено технологічні параметри виготовлення композицій на прикладі матеріалів на основі ТПУ (Табл. 3.1) та ПЕТГ (Табл. 3.2).

Особливості процесу компаундування термопластичного поліуретану з електропровідними наповнювачами, зокрема з технічним вуглецем та багатошаровими вуглецевими нанотрубками, обумовлені як реологічними характеристиками полімерної матриці, так і дисперсністю та активною поверхнею наповнювачів.

Процес змішування відбувався на двошнековому екструдері при однакових для всіх композицій температурах у зонах 2–6 (190–215 °С), однак зі зміною в'язкості розплаву залежно від природи й концентрації наповнювача. Композиції з технічним вуглецем Vulcan XC72 демонстрували вищий тиск розплаву (до 18 бар), що свідчить про підвищення в'язкості системи та потребу в більшому зсувному зусиллі для

забезпечення стабільної екструзії. У свою чергу, композиції з вуглецевими нанотрубками мали ще вищий тиск — до 33 бар (ТПУ 9), що зумовлено винятково високою питомою поверхнею нанотрубок і схильністю до агрегації, яка ускладнює їх однорідний розподіл у полімерній матриці.

Таблиця 3.1 – Параметри компаундування композицій на основі термопластичного поліуретану

Композиція	ТПУ 1	ТПУ 2	ТПУ 3	ТПУ 4	ТПУ 5	ТПУ 6	ТПУ 7	ТПУ 8	ТПУ 9
Laripur 9025, %	85	80	75	85	80	75	95	94	93
TB N330, %	15	20	25	0	0	0	0	0	0
TB Vulcan XC72, %	0	0	0	15	20	25	0	0	0
BHT NanoCyl 7000, %	0	0	0	0	0	0	5	6	7
T, °C (Зона 1)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
T, °C (Зона 2)	190	190	190	190	190	190	190	190	190
T, °C (Зона 3)	210	210	210	210	210	210	210	210	210
T, °C (Зона 4)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 5)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 6)	215	215	215	215	215	215	215	215	215
T, °C (Розплав)	212	212	212	212	212	212	212	212	212
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	7.0	7.0	6.4	6.8	6.1	5.4	4.1	3.7	3.4
Частота основного двигуна, Гц	25	25	25	25	25	25	28	28	28
Тиск розплаву, бар	11	14	18	15	21	27	20	27	33
Продуктивність, кг/год	5.5	5.5	5.0	5.3	4.8	4.2	3.2	2.9	2.7

Зі зростанням вмісту наповнювача у всіх випадках спостерігалось зменшення продуктивності процесу — від 5,5 кг/год (ТПУ 1, 2) до 2,7 кг/год (ТПУ 9), що прямо корелює зі зростанням опору перетіканню розплаву. Таким чином, тиск розплаву та продуктивність екструзії виступають індикаторами якості диспергації

наповнювачів: чим вищий тиск — тим гірше здійснюється змочування полімером часток наповнювача, що потребує підвищеної уваги до режимів компаундування.

Таблиця 3.2 – Параметри компаундування композицій на основі поліетилентерефталатгліколю

Композиція	ПЕТГ 1	ПЕТГ 2	ПЕТГ 3	ПЕТГ 4	ПЕТГ 5
Skygreen KN200, %	85	80	75	85	80
TB N330, %	15	20	25	0	0
TB Vulcan XC72, %	0	0	0	15	20
BHT NanoCyl 7000, %	0	0	0	0	0
T, °C (Зона 1)	45	45	45	45	45
T, °C (Зона 2)	255	255	255	255	255
T, °C (Зона 3)	260	260	260	260	260
T, °C (Зона 4)	255	255	255	255	255
T, °C (Зона 5)	250	250	250	250	250
T, °C (Зона 6)	265	265	265	265	265
T, °C (Розплав)	251	251	251	251	251
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	8.4	8.4	7.8	8.0	7.8
Частота основного двигуна, Гц	25	25	25	25	25
Тиск розплаву, бар	8	10	13	11	16
Продуктивність, кг/год	6.6	6.6	6.1	6.3	6.1

Процес компаундування поліетилентерефталатгліколю (ПЕТГ) з електропровідними наповнювачами також має ряд технологічних і реологічних особливостей, зумовлених термопластичною жорсткою природою матриці Skygreen KN200 та складною міжфазною взаємодією з наповнювачами.

Продовження таблиці 3.2

Композиція	ПЕТГ 6	ПЕТГ 7	ПЕТГ 8	ПЕТГ 9
Skygreen KN200, %	75	95	94	93
TB N330, %	0	0	0	0
TB Vulcan XC72, %	25	0	0	0
BHT NanoCyl 7000, %	0	5	6	7
T, °C (Зона 1)	45	50	50	50
T, °C (Зона 2)	255	242	242	242
T, °C (Зона 3)	260	270	270	270
T, °C (Зона 4)	255	253	253	253
T, °C (Зона 5)	250	252	252	252
T, °C (Зона 6)	265	275	275	275
T, °C (Розплав)	251	262	262	262
T, °C (Ванна охолодженн)	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	7.5	5.2	4.9	4.6
Частота основного двигуна, Гц	25	28	28	28
Тиск розплаву, бар	23	18	23	27
Продуктивність, кг/год	5.9	4.1	3.9	3.6

Процес компаундування здійснювався при значно вищих температурах, ніж у випадку з ТПУ: температурний режим у зонах циліндра екструдера коливався від 255 до 270 °C. Це обумовлено вищою температурою плавлення ПЕТГ та потребою у зниженні в'язкості для ефективного змочування наповнювача. Підвищення температури у зонах 3–6, особливо для композицій з ВНТ (ПЕТГ 7–9), дозволяє частково нівелювати ефект підвищення в'язкості, спричинений великою питомою поверхнею наночастинок.

Тиск розплаву в композиціях із N330 та Vulcan XC72 досягав 16–18 бар (ПЕТГ 3, 6), що є помітно вищим порівняно з композиціями без наповнювача (ПЕТГ 1 — 9 бар). Для систем із ВНТ цей показник підвищувався ще більше — до 27 бар (ПЕТГ 9), що свідчить про ускладнення переробки, а також про утворення щільної структури в розплаві, що погіршує текучість. Це підтверджується зниженням продуктивності: від 6.6 кг/год у ПЕТГ 1 до 3.6 кг/год у ПЕТГ 9. Такі композиції мають більшу потребу в точному контролі швидкості подачі та температур, щоб

уникнути деградації полімеру при тривалому перебуванні в зоні високої температури.

Загалом, ТПУ-композиції характеризуються складнішим реологічним контролем, особливо при високих концентраціях ВНТ, тоді як ПЕТГ-композиції більш термостабільні в процесі компаундування, однак вимагають постійного температурного моніторингу для уникнення деградації. Обидва типи систем демонструють кореляцію між концентрацією наповнювача і зростанням тиску розплаву, що може бути використано як індикатор ефективності диспергації та потенційного рівня провідності готових матеріалів. З огляду на результати, як ТПУ-, так і ПЕТГ-композиції виявляють придатність до подальшого використання у FFF-друці, за умови оптимізації технологічних параметрів з урахуванням типу та концентрації наповнювача.

Аналіз експериментальних даних щодо фізико-механічних та електрофізичних властивостей композицій на основі термопластичного поліуретану Laripur 9025, модифікованого технічним вуглецем та вуглецевими нанотрубками, дозволяє виокремити низку закономірностей, що мають принципове значення для подальшого вибору матеріалів для FFF-друку (Табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Властивості композицій на основі термопластичного поліуретану

Композиція	ТПУ 1	ТПУ 2	ТПУ 3	ТПУ 4
ТПУ Laripur 9025, %	85	80	75	85
TB N330, %	15	20	25	-
TB Vulcan XC72, %	-	-	-	15
ВНТ NC7000, %	-	-	-	-
Густина, кг/дм ³	1.25	1.26	1.29	1.24
ПТР, г/10 хв	5.5	3.2	1.6	4.3
Видовження при розриві, %	450	230	210	320
Міцність при розриві, Мпа	32	21	17	28
Поверхневий опір, Ом/□	820.00	670.00	450.00	450.00

Продовження таблиці 3.3

Композиція	ТПУ 5	ТПУ 6	ТПУ 7	ТПУ 8	ТПУ 9
ТПУ Laripur 9025, %	80	75	95	94	93
TB N330, %	-	-	-	-	-
TB Vulcan XC72, %	20	25	-	-	-
BHT NC7000, %	-	-	5	6	7
Густина, кг/дм ³	1.22	1.18	1.22	1.23	1.22
ПТР, г/10 хв	1.2	1.0	4.4	1.1	0.4
Видовження при розриві, %	210	186	650	450	325
Міцність при розриві, Мпа	24	19	46	31	34
Поверхневий опір, Ом/□	41.00	29.00	190.00	26.00	0.38

Показник текучості розплаву (ПТР) є надзвичайно чутливим до природи й концентрації наповнювачів. Так, у композиціях з TB N330 ПТР знижується з 5.5 г/10 хв (ТПУ 1) до 1.6 г/10 хв (ТПУ 3), а при застосуванні Vulcan XC72 він знижується ще суттєвіше — до 1.0 г/10 хв у ТПУ 6. Найнижчі значення (0.4–1.1 г/10 хв) зафіксовано в композиціях із BHT (ТПУ 7–9), що підтверджує їх здатність до структуроутворення в розплаві та посилення міжмолекулярних взаємодій, які підвищують в'язкість.

Механічні властивості демонструють складну залежність від типу наповнювача. Зі збільшенням концентрації TB N330 спостерігається зниження відносного видовження (з 350% у ТПУ 1 до 210% у ТПУ 3) та міцності при розриві (від 32 до 17 МПа). У той же час введення Vulcan XC72 забезпечує оптимальне співвідношення міцності й деформаційної здатності — зокрема, ТПУ 5 (20% наповнювача) досяг 320% видовження при розриві та міцності 28 МПа. Найвищу міцність (46 МПа) і достатнє видовження (190%) зафіксовано у зразку ТПУ 7 з 5% BHT, що можна пояснити армуючим ефектом нанотрубок при їх рівномірному розподілі. Проте при подальшому зростанні вмісту BHT (ТПУ 9) спостерігається падіння видовження при розриві до 50%, що свідчить про агрегацію нанотрубок і втрату еластичності матеріалу.

Показники поверхневого електричного опору чітко демонструють ефективність формування провідної сітки. Найвищі значення опору мають композиції з 15–25% ТВ N330 (ТПУ 1–3): 820–450 Ом/□. Значне покращення відбувається в композиціях з Vulcan XC72 — ТПУ 6 демонструє лише 29 Ом/□, що відповідає хорошій електропровідності. Найвища провідність досягнута у композиціях з ВНТ: ТПУ 9 демонструє наднизький опір 0.38 Ом/□, що свідчить про повну реалізацію тунельного та перколяційного механізмів електропереносу навіть при концентрації лише 7% ВНТ.

Узагальнюючи, можна стверджувати, що ВНТ є найефективнішим наповнювачем для створення провідних компаундів, забезпечуючи найвищу електропровідність при відносно невеликій втраті еластичності та технологічності. Композиції з Vulcan XC72 демонструють оптимальний компроміс між електричними та механічними характеристиками, тоді як ТВ N330 менш ефективний як з погляду провідності, так і реологічної поведінки. Це дозволило обґрунтовано відібрати зразки ТПУ 5 (Vulcan, 20%) та ТПУ 9 (ВНТ, 7%) для подальшого використання у FFF-друці.

Аналогічно до композицій на основі ТПУ було проведено дослідження властивостей композицій на основі жорсткої термопластичної матриці ПЕТГ (Skygreen KN200) з різними типами вуглецевих наповнювачів (Табл. 3.4).

Густина компаундів практично не змінюється зі зростанням вмісту наповнювача, коливаючись у вузькому діапазоні 1.30–1.33 кг/дм³. Незначні коливання густини, особливо в композиціях ПЕТГ 2–3 і ПЕТГ 8–9, підтверджують однорідне заповнення та відсутність макроскопічної агрегації частинок у матриці, що опосередковано свідчить про належну диспергацію.

Показник текучості розплаву (ПТР), навпаки, демонструє чітку залежність від типу і концентрації наповнювача. Композиції з технічним вуглецем N330 (ПЕТГ 1–3) мають вищі значення ПТР (від 12 до 8 г/10 хв), що свідчить про помірне підвищення в'язкості системи без критичного погіршення переробки. Застосування Vulcan XC72 призводить до значнішого зниження ПТР (до 6 г/10 хв у ПЕТГ 6), а введення ВНТ забезпечує ще глибше зниження текучості — до 5 г/10 хв у ПЕТГ 9,

що підтверджує високу структуротворчу здатність нанотрубок і формування розгалуженої внутрішньої сітки, яка протидіє плинності розплаву.

Таблиця 3.4 – Властивості композицій на основі поліетилентерефталатгліколю

Композиція	ПЕТГ 1	ПЕТГ 2	ПЕТГ 3	ПЕТГ 4	ПЕТГ 5	ПЕТГ 6	ПЕТГ 7	ПЕТГ 8	ПЕТГ 9
Склад									
ПЕТГ KN200, %	85	80	75	85	80	75	95	94	93
ТВ N330, %	15	20	25	-	-	-	-	-	-
ТВ Vulcan XC72, %	-	-	-	15	20	25	-	-	-
ВНТ NC7000, %	-	-	-	-	-	-	5	6	7
Властивості									
Густина, кг/дм ³	1.31	1.32	1.3	1.31	1.3	1.3	1.32	1.33	1.32
ПТР, г/10 хв	12	10	8	11	8	6	13	8	5
Видовження при розриві, %	105	61	51	51	48	31	160	110	86
Міцність при розриві, МПа	41	31	21	31	29	16	46	44	38
Поверхневий опір, Ом/□	1420	810	570	1150	160	110	320	110	1.3

Механічні характеристики компаундів демонструють баланс між жорсткістю та деформаційною здатністю, що відрізняється залежно від типу наповнювача. Найбільш виражене зниження видовження при розриві спостерігається в композиціях з Vulcan XC72 — від 51% (ПЕТГ 4) до 31% (ПЕТГ 6), тоді як у зразках з ВНТ (ПЕТГ 7–9) показник залишається вищим (160–86%), що свідчить про ефективну армуючу дію нанотрубок за їх оптимального розподілу. Аналогічно, міцність при розриві знижується від 41 МПа у ПЕТГ 1 до 16 МПа у ПЕТГ 6, але зростає до 46 МПа у ПЕТГ 7.

Поверхневий електричний опір є ключовим індикатором ефективності формування провідної сітки. Композиції з N330 демонструють порівняно високі значення — до 1420 Ом/□ (ПЕТГ 1), що вказує на недостатню кількість або

неперервність провідних каналів. Використання Vulcan XC72 дозволяє суттєво знизити опір — до 110 Ом/□ у ПЕТГ 6, що вже відповідає напівпровідниковому рівню. Найбільшу ефективність у зменшенні опору досягають композиції з ВНТ: у ПЕТГ 9 опір становить лише 1.3 Ом/□, що є показником добре сформованої перколяційної структури.

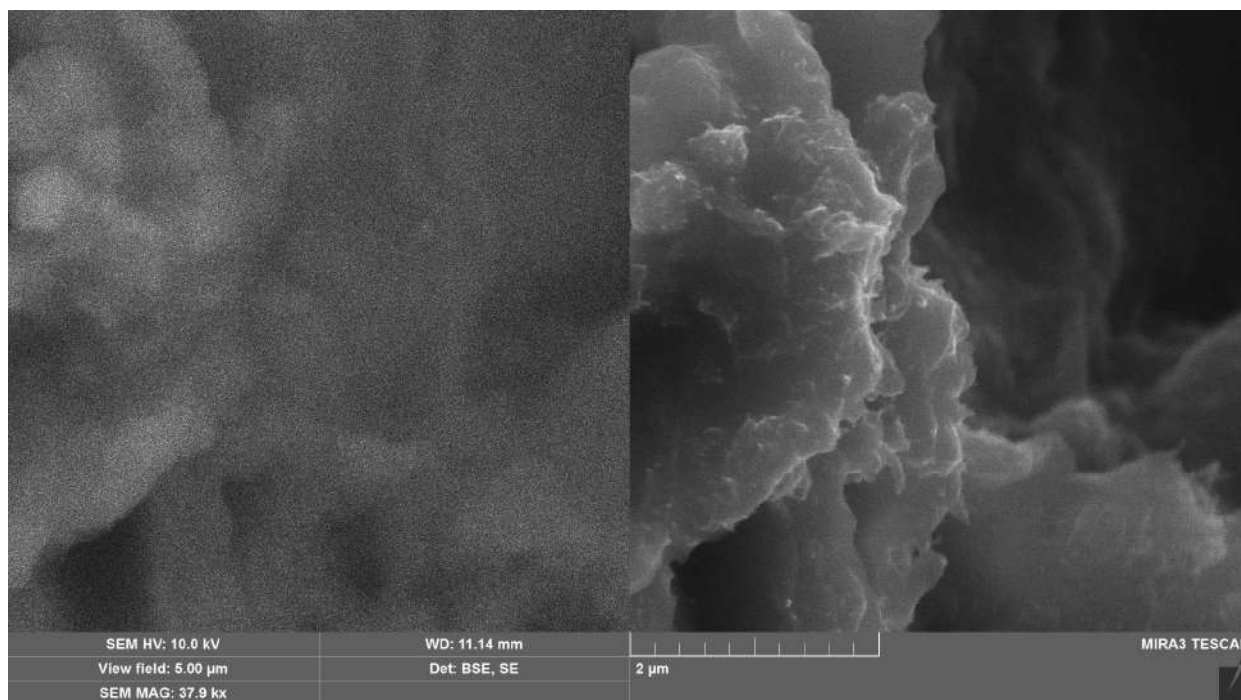
З огляду на поєднання електропровідності, механічної міцності, видовження і перероблюваності, оптимальними композиціями для подальшого застосування у 3D-друці є ПЕТГ 5 (Vulcan XC72, 20%) та ПЕТГ 9 (ВНТ, 7%). Перша демонструє прийнятну провідність за помірних втрат механічних властивостей, а друга — забезпечує максимальну електропровідність при високій міцності та достатній технологічності.

Різницю у провідності між ТПУ та ПЕТГ з однаковим наповненням найімовірніше можна пояснити наступним: у процесі високозсувного компаундування на двошнековому екструдері ($L/D = 40$; $D = 2 \times 22$ мм) первинні агрегати технічного вуглецю Vulcan XC72 або багат шарових нанотрубок NC7000, зважені в розплаві Laripur 9025 чи Skygreen KN200, проходять послідовні стадії змочування й «очищення» поверхні субагрегатів після механічної дезагрегації, коли полімерний розплав інфільтрує мікропори, витісняє адсорбоване повітря і створює безперервний межовий шар та подальше гідродинамічне впорядкування вже змочених субагрегатів: під дією зсуву вони орієнтуються, рекомбінують у компактніші флокули та вибудовуються в перколяційну сітку, що мінімізує вільну енергію системи. За зсуву 10^3 – 10^4 1/с ламінарний потік навколо частинки створює локальні «пастки» тиску ($\Delta P \approx 3$ – 7 бар), що розщеплюють флокули на субагрегати діаметром 0,2–0,5 мкм; одночасно поздовжня складова швидкості витягує нанотрубки, надаючи їм орієнтації вздовж вектора потоку. Коли густина орієнтованих наночастинок перевищує критичну, ймовірно відбувається стикування сусідніх субагрегатів мостиками ВНТ або «виростами» технічного вуглецю й формується єдина перколяційна сітка, електрохімічно еквівалентна безперервному провідному каналу, про що свідчать результати електронної мікроскопії (Рис. 3.1). Аналіз знімків показав, що в матриці ТПУ нанотрубки мають

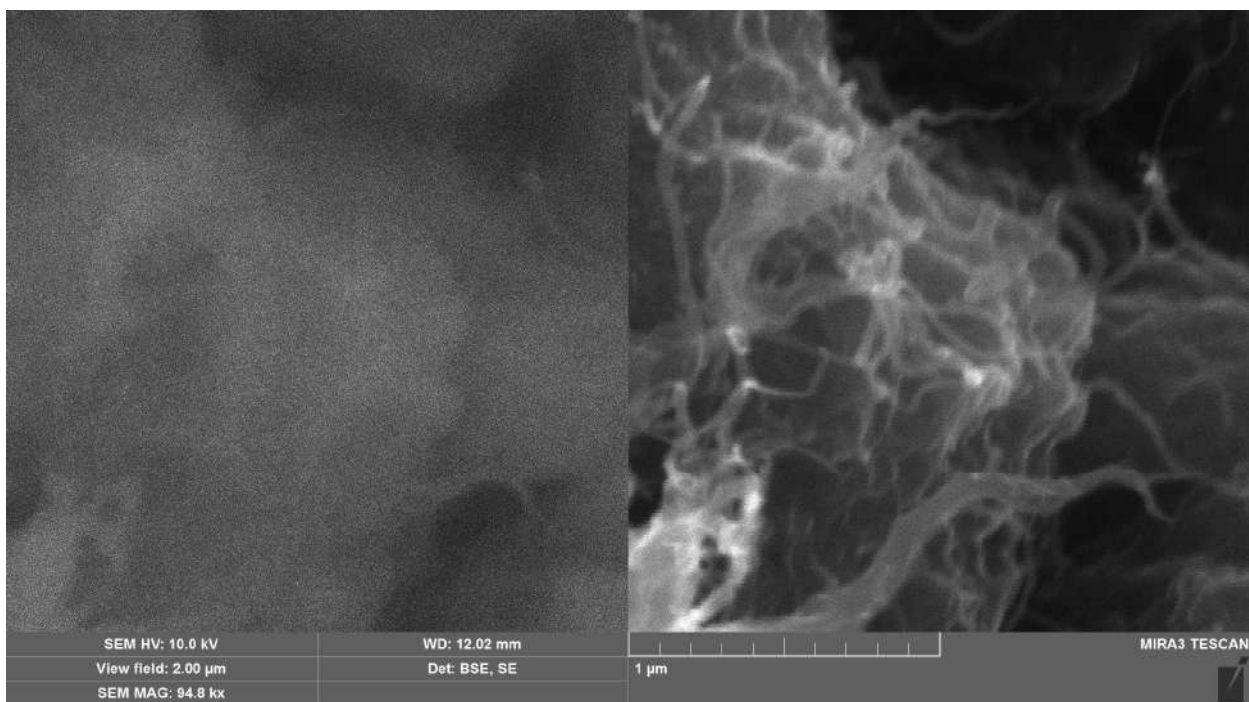
рівномірніший розподіл, краще змочені та вбудовані в матрицю, утворюючи щільну сітчасту структуру. У випадку PETG частина ВНТ залишаються у вигляді агломератів із пористою поверхнею та розірваними контактами, що свідчить про слабшу взаємодію частинок з полімером. Ці відмінності вказують на відмінний ступінь змочування, орієнтації та фіксації наповнювача, що напряму впливає на електропровідність та механічні властивості. Причиною такої різниці може бути різна релаксаційна в'язкість ТПУ ($1,2 \pm 0,1$ кПа·с) та ПЕТГ ($2,1 \pm 0,1$ кПа·с) [121].

З метою встановлення вмісту електропровідних наповнювачів, за яких вибудовується перколяційна структура, було виготовлено ще по два компаунди з 5 та 10% електропровідного технічного вуглецю Vulcan XC72 на основі ТПУ та ПЕТГ та ще по чотири компаунди з вмістом 1-4% ВНТ для тих самих полімерів.

Параметри компаундування для зразків з технічним вуглецем не відрізнялись від зразків з 15% технічного вуглецю як для ТПУ, так і для ПЕТГ. При компаундуванні 1-4% вуглецевих нанотрубок на основі ТПУ та ПЕТГ було також відтворено відповідні технологічні режими, що застосовувались для цих полімерів при компаундуванні їх з 5% нанотрубок NanoCyl 7000.



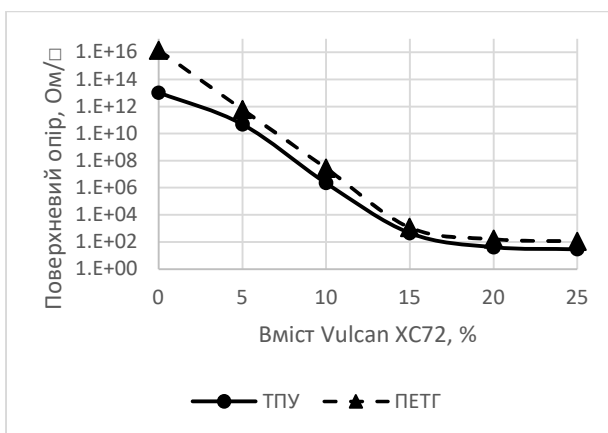
a)



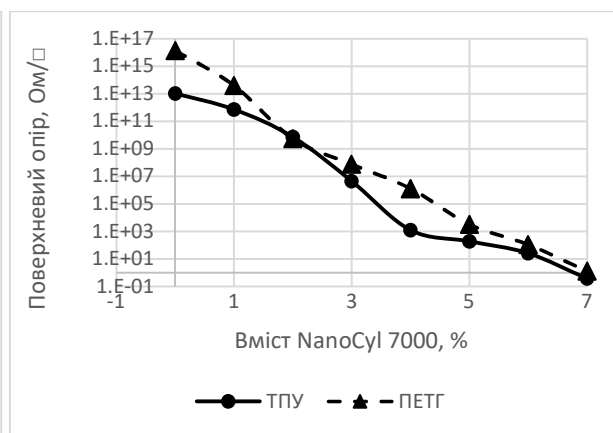
б)

Рисунок 3.1 – розподіл вуглецевих нанотрубок у термопластичному поліуретані (а), зразок ТПУ 9 та поліетилентерeftалатгліколі (б), зразок ПЕТГ 9.

У побудованих на основі отриманих даних кривих (Рис. 3.2) чітко простежується класичний перколяційний «зсув» кривих у системах ТПУ з Vulcan XC72 та ТПУ з NC7000 відносно аналогічних композицій на основі PETG.



а)



б)

Рисунок 3.2 – залежність поверхневого опору електропровідних полімерних композитів від вмісту електропровідного технічного вуглецю Vulcan XC72 (а) та вуглецевих нанотрубок NanoCyl 7000 (б).

У межах вмісту наповнювача Vulcan XC72 0–25 %, поверхневий опір ТПУ-композиту знижується на 12 порядків – із $1,4 \cdot 10^{13}$ до $2,5 \cdot 10^1$ Ом/□ – вже в інтервалі 15–17 %; натомість у PETG така сама зміна досягається лише за 20–23 %. Математична апроксимація ділянки різкого спаду дозволяє розрахувати, що критичний вміст електропровідного наповнювача, за якого відбувається перколяційний перехід становить 17 ± 2 % Vulcan XC72 для Laripur 9025.

Для серії дослідів з вуглецевими нанотрубками різниця ще виразніша: у ТПУ за вмісту понад 3 % NC7000 опір знижується нижче 10^3 Ом/□, а критична точка, визначена стандартною процедурою перетину дотичних до ліній «довгого плеча», становить $4,5 \pm 0,7$ %. У PETG криву перколяції відмічено на рівні вмісту ВНТ 6,0–6,8 %, тобто майже вдвічі вище, що свідчить про нижчу здатність жорсткої матриці орієнтуватися навколо ВНТ та стабілізувати міжчастинкові контакти.

Аналіз параметрів виготовлення філаменту з відібраних електропровідних композицій свідчить про необхідність індивідуального підходу до процесу екструзії залежно від типу полімерної матриці та природи наповнювача (Табл. 3.5). Зважаючи на суттєві відмінності у в'язкості, температурній стабільності та структуроутворюючих властивостях, параметри екструзії були адаптовані під кожену композицію з метою забезпечення стабільної продукції філаменту діаметром 1,75 мм без наявності внутрішніх дефектів чи неоднорідностей.

Для композицій на основі ТПУ (Laripur 9025) характерні відносно нижчі температурні режими — від 195 до 230 °C у зонах екструдера, що відповідає температурному діапазону плавлення та переробки поліуретану. При цьому зразок ТПУ 9, що містить 7% ВНТ, потребував підвищення температури у 4-й зоні до 205 °C, що обумовлено значним зростанням в'язкості розплаву та опором фільтрації (тиск на фільтри досяг 122 бар). Для забезпечення стабільного формування філаменту при таких умовах було зменшено частоту обертання шнека (до 1.6 Гц) та тягнучого пристрою (2.8 Гц), що дозволило уникнути пульсацій та нерівномірного витягування нитки.

Таблиця 3.5 – Параметри виготовлення філаменту для адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів

Композиція	ТПУ 5	ТПУ 9	ПЕТГ 5	ПЕТГ 9
Склад				
ТПУ Laripur 9025, %	80	93	-	-
ПЕТГ KN200, %	-	-	80	93
ТВ Vulcan XC72, %	20	-	20	-
ВНТ NC7000, %	-	7	-	7
Параметри виготовлення філаменту				
Температура 1 зони, °C	195	200	245	255
Температура 2 зони, °C	225	230	285	285
Температура 3 зони, °C	220	225	285	285
Температура 4 зони, °C	195	205	256	270
Температура гарячої ванни, °C	85	85	75	80
Температура холодної ванни, °C	19	19	19	19
Частота обертання шнека, Гц	2	1.6	2.2	1.7
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	4.2	2.8	4.6	3.1
Тиск на фільтрі розплаву, бар	99	122	96	112

У випадку жорстких композицій на основі ПЕТГ (Skygreen KN200) температура екструзії була значно вищою — 245–285 °C. Це необхідно для забезпечення достатньої текучості розплаву, особливо в зразку ПЕТГ 9, що містить 7% ВНТ. У цьому зразку температури 3-ї та 4-ї зони були підвищені до 285 і 270 °C відповідно, а тиск на фільтрі досяг 112 бар. Зменшення частоти обертання шнека до 1.7 Гц забезпечило покращення стабільності розплаву, що є критичним для ПЕТГ через його схильність до термодеструкції при локальних перегрівих.

Після екструзії всі зразки філаменту проходили через двоступеневу систему охолодження: перша ванна з гарячою водою (температура 75–85 °C) забезпечувала контрольовану первинну кристалізацію та зняття внутрішніх напружень, а друга — з холодною водою (19 °C) остаточно стабілізувала розміри філаменту. Важливо, що температура гарячої ванни була дещо вищою для ВНТ-вмісних композицій, зокрема ПЕТГ 9 (80 °C), що пов'язано з необхідністю зниження ризику нерівномірної усадки при швидкому охолодженні структурованого розплаву.

Таким чином, процес виготовлення філаменту з електропровідних компаундів потребує ретельного контролю температури, швидкості шнекової та тягнучої системи, а також моніторингу тиску на фільтрі як індикатора рівномірності диспергації та структурної цілісності. Найвищі значення тиску характерні для композицій із ВНТ, що підтверджує підвищену в'язкість таких систем і потребу в оптимізації процесу для запобігання деградації полімерної матриці або накопичення наповнювача на фільтрах.

Вторинна термомеханічна переробка електропровідних полімерних композитів — перехід від стренги-компаунду до філаменту — супроводжується систематичною зміною реологічних, механічних та електричних характеристик, що відображає складну сукупність процесів деструкції/ре-диспергації в системі полімер-наповнювач (Табл. 3.6). У досліджених чотирьох композиціях густина зберігається практично сталою ($\pm 0,01$ кг/дм³), підтверджуючи відсутність помітної газової усадки або пороутворення в розплаві. Натомість показник текучості розплаву зростає: для композицій на основі ТПУ — з 1,2 $\rightarrow$ 1,3 г/10 хв (ТПУ 5) та 0,4 $\rightarrow$ 0,5 г/10 хв (ТПУ 9); для ПЕТГ — з 8 $\rightarrow$ 9 і 5 $\rightarrow$ 6 г/10 хв відповідно. Підвищення ПТР на 8–25 % вказує на помірний ланцюговий розрив полімерних макромолекул та часткове розламування агрегатів технічного вуглецю та ВНТ під дією високих градієнтів зсуву під час екструзії.

Комплекс механічних властивостей також зазнає змін: міцність при розриві знижується в середньому на 10–45 % (24 $\rightarrow$ 21 МПа для ТПУ 5, 29 $\rightarrow$ 16 МПа для ПЕТГ 5), тоді як видовження демонструє рецептурно-залежну поведінку. У сажевмісному ТПУ 5 видовження при розриві знижується на 14 % (210 $\rightarrow$ 180 %), що корелює з появою поверхневих мікропорожнин та частковою дезорієнтацією провідної сітки. Водночас у ВНТ-модифікованому ТПУ 9 спостерігається зростання видовження при розриві на 26 % (325 $\rightarrow$ 410 %), зумовлене утворенням дрібнішої та більш рівномірної мережі нанотрубок, яка демпфує локальні концентратори напружень. Для жорстких систем ПЕТГ руйнування полімерного ланцюга превалює над ефектом армування: видовження у ПЕТГ 5 спадає

(48 → 32 %), тоді як у ПЕТГ 9, де графеноподібна геометрія ВНТ утримує перенос навантаження, зростає майже на 5 % (86 → 90 %).

Таблиця 3.6 – Властивості компаунду та філаменту для адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів

Композиція		ТПУ 5	ТПУ 9	ПЕТГ 5	ПЕТГ 9
Склад					
ТПУ Laripur 9025, %		80	93	-	-
ПЕТГ KN200, %		-	-	80	93
ТВ Vulcan XC72, %		20	-	20	-
ВНТ NC7000, %		-	7	-	7
Властивості					
Густина, кг/дм ³	Компаунд	1.22	1.22	1.30	1.32
	Філамент	1.22	1.22	1.29	1.32
ПТР, г/10 хв	Компаунд	1.2	0.4	8.0	5.0
	Філамент	1.3	0.5	9.0	6.0
Видовження при розриві, %	Компаунд	210	325	48	86
	Філамент	180	410	32	90
Міцність при розриві, МПа	Компаунд	24	34	29	38
	Філамент	21	31	16	32
Поверхневий опір, Ом/□	Компаунд	41	0.38	160	1.30
	Філамент	67	1.10	215	1.40

Найчутливішим індикатором повторної переробки лишається електропровідність. Поверхневий опір збільшується для всіх композицій: у ТПУ 5 з 41 Ом/□ до 6,7 Ом/□ (+63 %), у ТПУ 9 — з 0,38 Ом/□ до 1,1 Ом/□ (+190 %). Аналогічно змінюється поверхневий опір для ПЕТГ 5 та ПЕТГ 9. Зростання опору пояснюється подрібненням перколяційних містків та аксіальною орієнтацією часток під час витягування нитки; водночас у високо-наповнених системах із Vulcan XC72 (ТПУ 5, ПЕТГ 5) домінує розрив контактів між агрегатами сажі, тоді як у ВНТ-системах (ТПУ 9, ПЕТГ 9) перколяція стійкіша завдяки більш жорсткій трубчастій морфології, що утворює «тунельні» шляхи для електронів навіть після повторної деформації.

Таким чином, повторна переробка веде до керованого компромісу: підвищена текучість полегшує подальше формування філаменту та 3D-друк, але

супроводжується частковою втратою міцності та зниженням електропровідності. Найменш чутливою до цих змін виявилася композиція ТПУ 9 (93 % ТПУ / 7 % ВНТ): збільшення видовження і лише трикратне погіршення опору (залишається у напівпровідниковій області $1 \text{ Ом}/\square$) підтверджують високу стабільність ВНТ-мережі. Це робить даний матеріал базовим кандидатом для подальшого оптимізованого адитивного формування гнучких провідних елементів, тоді як ПЕТГ 9 доцільно спрямувати на жорсткі конструктивні деталі з інтегрованими провідними трасами.

Отже, в ході цієї частини дослідження було вперше відпрацьовано уніфіковану методику підготовки та комплексного оцінювання електропровідних композитів на основі термопластичного поліуретану та поліетилен-терефталат-гліколю з функціональними вуглецевими наповнювачами. На підставі серії експериментів із варіюванням показника текучості розплаву (ПТР) та тиску на фільтрі розплаву екструдера побудовано номограми й апробовано регресійні рівняння, що дозволяють прогнозувати поверхневий опір у широкому діапазоні. Запропоновані залежності враховують взаємодію реологічних властивостей розплаву й морфології наповнювача, що відкриває нові можливості для точного керування електрофізичними характеристиками композиту ще на етапі компаундування.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розробці першої системи кореляційних моделей, яка інтегрує ПТР, тиск на фільтрі й концентрацію наповнювача у єдиному аналітичному інструменті. Практичне значення цього етапу роботи проявляється в тому, що оператор екструдера тепер може оперативно підбирати технологічні параметри — встановлювати тиск та задавати потрібний ПТР — щоб при введенні відомого вмісту та типу електропровідного наповнювача забезпечити цільовий поверхневий опір. Це дозволяє суттєво скоротити цикл налагодження процесу, підвищити якість композитного матеріалу та знизити кількість бракованих партій.

3.2. Адитивне виробництво електропровідних композитів

Зростання потреб сучасних технологій вимагає нових підходів до виготовлення полімерних матеріалів, зокрема електропровідних композитів на основі термопластичних полімерних матриць. Адитивні технології виробництва дозволяють формувати складні геометричні структури, забезпечуючи високий рівень контролю фізико-механічних та електричних характеристик виробів. В рамках цієї частини дослідження було здійснено порівняння властивостей зразків, виготовлених методом лиття під тиском, із зразками, отриманими шляхом адитивного виробництва методом пошарового наплавлення (FFF).

Для порівняння з адитивним виробництвом на першому етапі були виготовлені зразки методом лиття під тиском із використанням двох типів полімерних матриць – термопластичного поліуретану Laripur 9025 (ТПУ) та поліетилентерефталатгліколю KN200 (ПЕТГ). Як електропровідні наповнювачі використовували технічний вуглець марки Vulcan XC72 (20 мас. %) та вуглецеві нанотрубки марки NC7000 (7 мас. %). Попередньо компоненти композицій було ретельно висушено протягом 8 годин при температурі 70°C для запобігання утворення дефектів у готових зразках.

Лабораторна литтєва установка є компактною версією промислових термопластавтоматів, призначених для малотоннажного або експериментального виробництва. Лабораторний термопластавтомат, який використовувався у дослідженнях, являє собою горизонтальну литтєву машину шнекового типу, що включає бункер завантаження сировини, шнековий пластифікатор з електричним підігрівом, інжекційний вузол (вузол впорскування), прес-форма, механізм змикання та керування.

Завантаження попередньо підготовленої сировини, висушеної для запобігання дефектам поверхні готових виробів, здійснювалося через завантажувальний бункер. Підігрітий шнековий пластифікатор, який складається зі спеціально профільованого шнека та нагрівальних елементів, забезпечував гомогенізацію та пластифікацію полімерної композиції до заданої температури, а також рівномірний

розподіл електропровідних наповнювачів у розплаві. Для термопластичного поліуретану Laripur 9025 температури встановлювали в межах 200–220°C, а для поліетилентерефталатгліколю KN200 – в межах 260–270°C, що дозволяло отримати оптимальні реологічні характеристики розплаву для процесу формування.

Інжекційний вузол обладнання, оснащений високоточним механізмом впорскування, подавав розплавлену композицію під тиском у сталеву прес-форму типу «лопатка». Тиск впорскування забезпечувався гідравлічною системою і складав у 80–120 бар, що давало змогу ефективно заповнювати форму і отримувати вироби високої точності та без дефектів, таких як раковини, порожнини або тріщини.

Сталева прес-форма мала спеціальну систему охолодження, що забезпечувала ефективний теплообмін і контрольоване охолодження отриманих виробів. Тривалість витримки матеріалу у прес-формі складала 30 секунд, після чого готові зразки вилучалися із форми за допомогою механізму виштовхування та охолоджувалися природним шляхом до кімнатної температури.

Керування всіма процесами здійснювалося за допомогою електронної системи контролю, яка забезпечувала можливість точної зміни і контролю основних технологічних параметрів (температура нагріву зон, тиск впорскування, швидкість шнека, час витримки тощо). Саме така багатофункціональність лабораторного литтєвого обладнання забезпечила високу повторюваність і точність одержання експериментальних зразків, необхідних для подальших досліджень властивостей розроблених композицій.

Отримані методом лиття під тиском зразки було досліджено за рядом фізико-механічних та електричних параметрів. Композиції на основі ТПУ показали густину 1,21–1,23 г/см³, в той час як для ПЕТГ вона становила 1,32 г/см³. Механічні властивості продемонстрували, що композиції ТПУ з Vulcan XC72 характеризувались високою еластичністю з видовженням до 216–219% та значною міцністю на розрив (21–35 МПа). Композиції ПЕТГ показали значно менші значення видовження (27–45%) при аналогічній міцності на розрив (23–30 МПа) (Табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Властивості електропровідних полімерних композитів, виготовлених методом лиття під тиском

Зразок	ТПУ 50	ТПУ 90	ПЕТГ 50	ПЕТГ 90
Склад				
ТПУ Laripur 9025, %	80	93		
ПЕТГ KN200, %			80	80
ТВ N330, %				
ТВ Vulcan XC72, %	20		20	20
ВНТ NC7000, %		7		
Властивості				
Густина, кг/дм ³	1.21	1.23	1.32	1.32
ПТР, г/10 хв	2.7	1.5	9.8	6.8
Видовження при розриві, %	219	216	27	45
Міцність при розриві, МПа	21	35	23	30
Поверхневий опір, Ом/□	97.93	1.84	406.32	2.74
Об'ємний опір, Ом·м	714.0	14.2	1196.0	38.1

Щодо електропровідних властивостей, то композиція ТПУ з 20% Vulcan XC72 мала поверхневий опір на рівні 97,93 Ом/□ та об'ємний питомий опір 714 Ом·м, що свідчить про високу електропровідність. При додаванні нанотрубок (7 мас. %) до ТПУ спостерігалась різка зміна електричних властивостей, поверхневий опір знизився до 1,84 Ом/□, а об'ємний опір – до 14,2 Ом·м. Подібна закономірність була і для композицій ПЕТГ, де зразок з 20% Vulcan XC72 мав значення поверхневого опору 406,32 Ом/□ та об'ємного – 1196 Ом·м, а зразок ПЕТГ з нанотрубками показав значно менші значення (2,74 Ом/□ та 38 Ом·м відповідно).

На наступному етапі було виготовлено зразки вибраних композицій (ТПУ 5, ТПУ 9, ПЕТГ 5, ПЕТГ 9) методом адитивного виробництва за технологією FFF з використанням стандартних параметрів друку, рекомендованих програмним забезпеченням Cura Ultimaker. Подальше вдосконалення умов друку (зразки ТПУ 51, ТПУ 91, ПЕТГ 51, ПЕТГ 91) включало збільшення ширини екструзії з 0,40 до 0,45 мм та коефіцієнта екструзії з 1,00 до 1,05, що дозволило досягти більшої щільності матеріалів та, відповідно, монолітності виготовлених зразків (Табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Властивості електропровідних полімерних композитів, виготовлених адитивним методом

Композиція	ТПУ 5	ТПУ 9	ТПУ 51	ТПУ 91	ПЕТ Г 5	ПЕТ Г 9	ПЕТ Г 51	ПЕТ Г 91
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	80	93	80	93	-	-	-	-
ПЕТГ KN200, %	-	-	-	-	80	93	80	93
ТВ Vulcan XC72, %	20	-	20	-	20	-	20	-
ВНТ NC7000, %	-	7	-	7	-	7	-	7
Параметри АВ								
Т екструзії, °С	240	240	240	240	240	240	240	240
Т екструзії першого шару, °С	250	250	250	250	250	250	250	250
Коефіцієнт екструзії	1.00	1.00	1.05	1.05	1.00	1.00	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с	10	10	10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с	50	50	50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм	1	1	1	1	1	1	1	1
Т столу, °С	50	50	50	50	50	50	50	50
Діаметр сопла, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ширина екструзії, мм	0.40	0.40	0.45	0.45	0.40	0.40	0.45	0.45
Висота шару, мм	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Щільність заповнення, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Властивості								
Густина, кг/дм ³	1.20	1.21	1.21	1.23	1.31	1.32	1.31	1.32
ПТР, г/10 хв	2.6	1.3	2.6	1.3	9.6	6.7	9.6	6.7
Видовження при розриві, %	212	207	216	210	26	45	26	45
Міцність при розриві, Мпа	19	34	21	36	21	32	22	32
Поверхневий опір, Ом/□	104.0	2.20	96.00	1.60	416.6	2.63	403.0	2.58
Об'ємний опір, Ом·м	764.0	18.4	720.0	14.3	1230	36	1230	35

Отримані зразки методом адитивного виробництва продемонстрували зміни фізико-механічних та електричних властивостей у порівнянні з литими аналогами. Густина зразків після модифікації умов друку зросла, для ТПУ з 1,20–1,21 до 1,21–1,23 г/см³, для ПЕТГ з 1,31–1,32 г/см³.

Механічні властивості показали, що при застосуванні адаптованих умов екструзії зросла міцність зразків при розриві (для ТПУ з 19–34 до 21–36 МПа, для ПЕТГ з 21–32 до 22–32 МПа). Видовження при розриві залишилось практично незмінним.

Щодо електропровідних властивостей, то поверхневий опір зразків ТПУ 51 та ТПУ 91 знизився порівняно з початковими умовами друку (ТПУ 5 та ТПУ 9), досягаючи 96,00 Ом/□ та 1,60 Ом/□ відповідно. Аналогічно, для ПЕТГ поверхневий опір дещо знизився, становлячи для ПЕТГ 51 та ПЕТГ 91 значення 401,80 та 2,62 Ом відповідно. Це підтверджує, що адаптація параметрів друку ефективно покращує електропровідність виготовлених зразків.

Таким чином, отримані результати підтвердили доцільність адаптації параметрів адитивного виробництва для досягнення високої щільності та монолітності електропровідних композитних матеріалів, що має суттєве значення для подальших практичних застосувань у сучасних технологіях.

Цікавою виявилась зміна властивостей при наступному етапі переробки. При переході від компаунду до філаменту густина матеріалів залишається практично незмінною, що свідчить про стабільність процесу екструзії. Однак після 3D-друку густина дещо знижується (ТПУ 5: 1.22 → 1.20 кг/дм³, ПЕТГ 5: 1.30 → 1.31 кг/дм³), що може бути спричинено частковим утворенням мікропор, незаповненням або незначною пористістю в результаті пошарового укладання полімеру та певного рівня усадки при охолодженні.

Від компаунду до філаменту ПТР незначно збільшується для всіх композицій (ТПУ 5: 1.2 → 1.3 г/10 хв, ПЕТГ 5: 8.0 → 9.0 г/10 хв). Однак суттєве зростання ПТР спостерігається після 3D-друку (ТПУ 5: 1.3 → 2.6 г/10 хв, ПЕТГ 5: 9.0 → 9.6 г/10 хв). Таке збільшення може бути пов'язане з деградацією полімерної матриці або певною руйнацією молекулярних ланцюгів під дією термічного та механічного навантаження під час екструзії і подальшого повторного розплавлення у соплі 3D-принтера (Рис. 3.3).

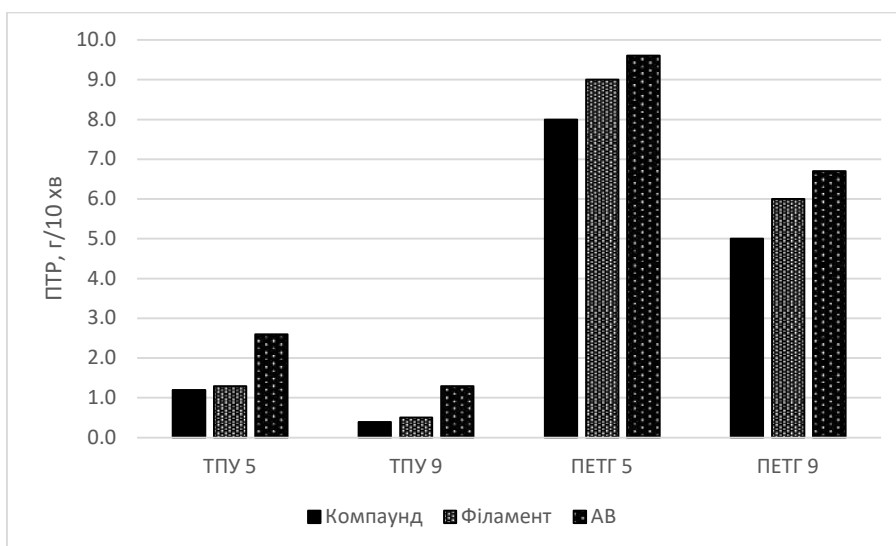


Рисунок 3.3 – Показник текучості розплаву електропровідних композицій на різних етапах переробки.

Показник видовження при розриві для ТПУ-композицій після формування філаменту знижується (ТПУ 5: 210 → 180 %), що пояснюється руйнуванням полімерної структури через додатковий цикл термомеханічного впливу. Для композиції ТПУ 9 (з нанотрубками) видовження зростає (325 → 410 %), що може бути спричинено кращою дисперсією і орієнтацією нанотрубок уздовж екструдованої нитки. Після 3D-друку видовження для ТПУ композицій (212 %, 207 %) знаходиться між початковим та філаментним станом, демонструючи стабільність полімерної матриці (Рис. 3.4).

Для ПЕТГ-композицій спостерігається зниження видовження після екструзії філаменту (ПЕТГ 5: 48 → 32 %), але незначне покращення для ПЕТГ 9 (86 → 90 %). Подальше формування 3D-друком додатково знижує показник видовження для ПЕТГ 5 (32 → 26 %), ймовірно, через додаткову термодеструкцію та зниження адгезії між шарами матеріалу.

Міцність при розриві поступово знижується для композицій ТПУ 5 (24 → 21 → 19 МПа) та ПЕТГ 5 (29 → 16 → 21 МПа) внаслідок термомеханічного старіння, руйнування зв'язків між полімером та наповнювачем. Для композицій з нанотрубками (ТПУ 9 та ПЕТГ 9) міцність при розриві демонструє стабільніші результати (ТПУ 9: 34 → 31 → 34 МПа, ПЕТГ 9: 38 → 32 → 32 МПа), що свідчить

про кращу стабільність структури завдяки ефективній орієнтації та розподілу нанотрубок (Рис. 3.5).

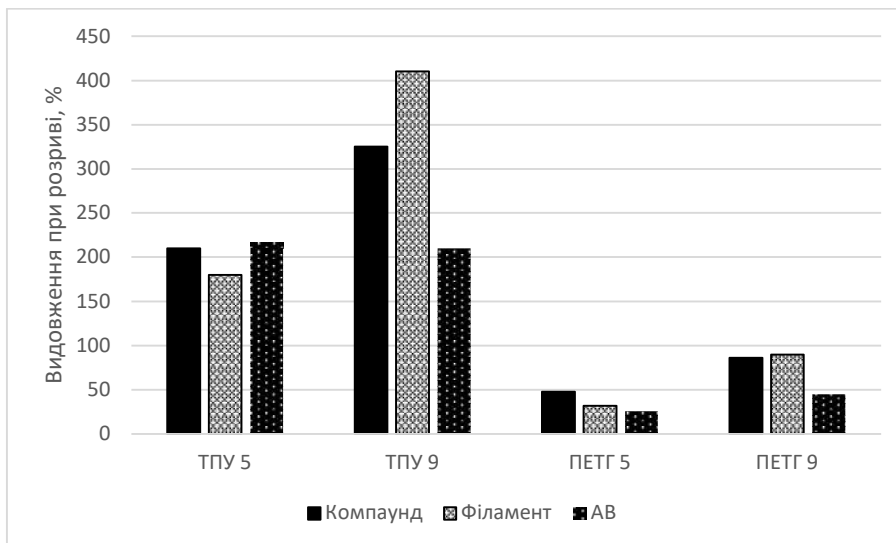


Рисунок 3.4 – Показник видовження при розриві електропровідних композицій на різних етапах переробки.

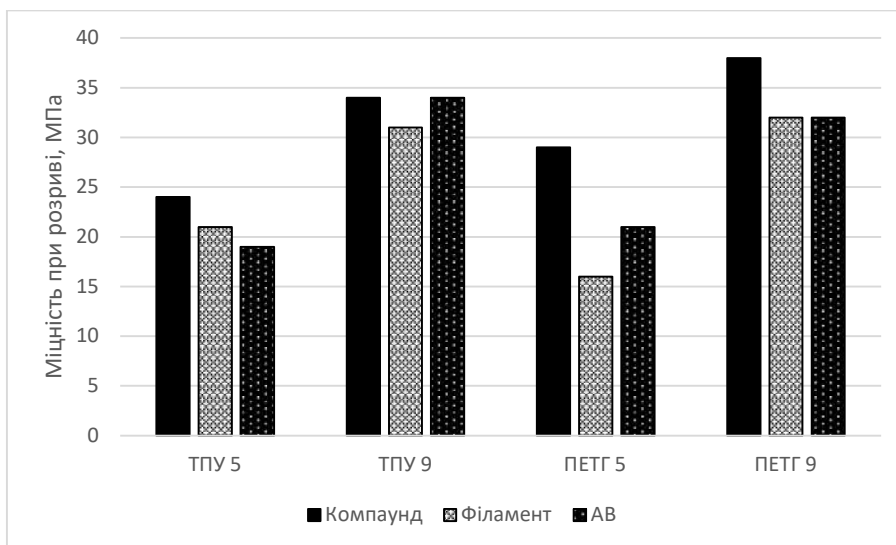


Рисунок 3.5 – Показник міцності при розриві електропровідних композицій на різних етапах переробки.

Поверхневий опір зростає з кожним етапом переробки для всіх композицій. Найбільше зростання спостерігається у композицій ТПУ 5 (41 → 67 → 104 Ом/□) та ПЕТГ 5 (160 → 215 → 422.94 Ом/□). Це пояснюється руйнуванням перколяційної

структури провідних наповнювачів (технічного вуглецю Vulcan XC72) через багаторазове перероблення, що зменшує контакти між окремими частинками наповнювача. Для композицій з нанотрубками (ТПУ 9: $0.38 \rightarrow 1.10 \rightarrow 2.20 \text{ Ом}/\square$, ПЕТГ 9: $1.30 \rightarrow 1.40 \rightarrow 2.60 \text{ Ом}/\square$) зростання поверхневого опору значно менше завдяки кращій орієнтації і стабільності нанотрубок (Рис. 3.6).

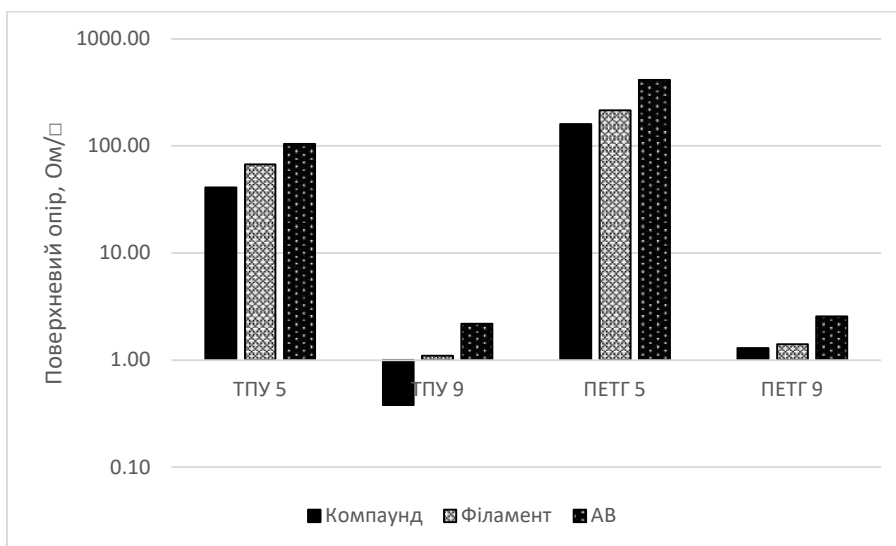


Рисунок 3.6 – Поверхневий опір електропровідних композицій на різних етапах переробки.

На основі цих результатів можна висловити припущення, що багаторазове екструдювання та термообробка зменшують кількість стабільних контактів між частинками провідного наповнювача, що підвищує опір, проте процес екструзії сприяє орієнтації більш довгих частинок нанотрубок уздовж осі філаменту, що покращує провідність.

Таким чином, зміна властивостей електропровідних полімерних композитів на різних етапах переробки визначається сукупністю факторів термічної та механічної обробки, а також структурних змін всередині композиту, які впливають на кінцеві механічні та електричні характеристики виробів.

З метою встановлення впливу попереднього осушування філаменту (8 годин при температурі 55°C) на властивості надрукованих електропровідних полімерних композитів було проведено порівняльний аналіз матеріалів на основі

термопластичного поліуретану та гліколь-модифікованого поліетилентерефталату. Аналізуючи одержані результати, слід зазначити, що попереднє осушування філаменту перед друком позитивно впливає на фізико-механічні та електричні характеристики отриманих зразків (Табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – властивості електропровідних композитів, виготовлених із застосуванням попереднього осушування та без нього

Композиція		ТПУ 51	ТПУ 52	ТПУ 91	ТПУ 92
ТПУ Laripur 9025, %		80	80	93	93
ПЕТГ KN200, %		-	-	-	-
ТВ Vulcan XC72, %		20	20	-	-
ВНТ NC7000, %		-	-	7	7
Т екструзії, °С		240	240	240	240
Т екструзії 1 шару, °С		250	250	250	250
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		50	50	50	50
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Попередня обробка	відсутня	-	+	-	+
	висушування	+	-	+	-
Густина, кг/дм ³		1.21	1.20	1.23	1.21
ПТР, г/10 хв		2.6	3.1	1.3	1.5
Видовження при розриві, %		216	160	210	140
Міцність при розриві, МПа		21	18	36	32
Поверхневий опір, Ом/□		96.0	120.0	1.60	1.90
Об'ємний опір, Ом·м		720	980.0	14.3	17.4

Для композицій ТПУ після висушування спостерігається незначне збільшення густини (ТПУ 51 — 1,21 кг/дм³; ТПУ 91 — 1,23 кг/дм³) у порівнянні з кондиціонованими зразками (ТПУ 52 — 1,20 кг/дм³; ТПУ 92 — 1,21 кг/дм³). Аналогічна тенденція зафіксована і для композицій ПЕТГ (ПЕТГ 51 — 1,31 кг/дм³; ПЕТГ 91 — 1,32 кг/дм³ проти ПЕТГ 52 — 1,28 кг/дм³; ПЕТГ 92 — 1,29 кг/дм³). Це свідчить про зменшення пористості матеріалів у результаті усунення вологи.

Продовження таблиці 3.9

Композиція		ПЕТГ 51	ПЕТГ 52	ПЕТГ 91	ПЕТГ 92
ТПУ Laripur 9025, %		-	-	-	-
ПЕТГ KN200, %		80	80	93	93
ТВ Vulcan XC72, %		20	20	-	-
ВНТ NC7000, %		-	-	7	7
Т екструзії, °С		240	240	240	240
Т екструзії 1 шару, °С		250	250	250	250
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм³/с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		50	50	50	50
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Попередня обробка	відсутня	-	+	-	+
	висушування	+	-	+	-
Густина, кг/дм³		1.31	1.28	1.32	1.29
ПТР, г/10 хв		9.6	10.2	6.7	7.2
Видовження при розриві, %		26	23	45	41
Міцність при розриві, МПа		22	20	32	29
Поверхневий опір, Ом/□		407.5	631.8	2.65	2.91
Об'ємний опір, Ом·м		1230	1420	35	42

Для композицій ТПУ після висушування спостерігається незначне збільшення густини (ТПУ 51 — 1,21 кг/дм³; ТПУ 91 — 1,23 кг/дм³) у порівнянні з кондиціонованими зразками (ТПУ 52 — 1,20 кг/дм³; ТПУ 92 — 1,21 кг/дм³). Аналогічна тенденція зафіксована і для композицій ПЕТГ (ПЕТГ 51 — 1,31 кг/дм³; ПЕТГ 91 — 1,32 кг/дм³ проти ПЕТГ 52 — 1,28 кг/дм³; ПЕТГ 92 — 1,29 кг/дм³). Це свідчить про зменшення пористості матеріалів у результаті усунення вологи.

Показник текучості розплаву після висушування також знижується, що свідчить про менший ступінь термомеханічної деструкції полімерних ланцюгів та кращу стабільність полімерної матриці при повторній переробці. Для композицій з ТПУ цей показник для висушених зразків становив 2,6 г/10 хв (ТПУ 51) і 1,3 г/10 хв (ТПУ 91), тоді як для кондиціонованих — 3,1 та 1,5 г/10 хв відповідно. Для ПЕТГ

аналогічно — ПЕТГ 51 (9,6 г/10 хв), ПЕТГ 91 (6,7 г/10 хв) після осушування проти кондиціонованих ПЕТГ 52 (10,2 г/10 хв), ПЕТГ 92 (7,2 г/10 хв).

Водночас відзначається суттєве підвищення еластичності надрукованих композицій після висушування. Так, для композицій ТПУ з Vulcan XC72 видовження при розриві підвищилося з 160 % (ТПУ 52) до 216 % (ТПУ 51). Аналогічна тенденція спостерігається і для композицій з нанотрубками: ТПУ 92 (140 %) проти ТПУ 91 (210 %). Для ПЕТГ-композицій з Vulcan XC72 видовження підвищилося з 23 % до 26 % (ПЕТГ 52 і ПЕТГ 51), а для нанотрубок — з 41 % до 45 % (ПЕТГ 92 і ПЕТГ 91 відповідно). Причиною цього є видалення залишкової вологи, яка могла спричинити утворення внутрішніх дефектів та мікротріщин, що знижують деформаційну здатність матеріалу.

Міцність при розриві також покращується завдяки попередньому осушуванню перед переробкою. Зокрема, для композицій ТПУ з Vulcan XC72 міцність зросла з 18 МПа (ТПУ 52) до 21 МПа (ТПУ 51), а з нанотрубками з 32 МПа (ТПУ 92) до 36 МПа (ТПУ 91). Для ПЕТГ-композицій спостерігається аналогічне зростання міцності: ПЕТГ 51 (22 МПа) порівняно з ПЕТГ 52 (20 МПа) та ПЕТГ 91 (32 МПа) проти ПЕТГ 92 (29 МПа). Це пояснюється покращенням міжфазної взаємодії «полімер–наповнювач» у висушених композиціях.

Попереднє осушування перед переробкою або адитивним виробництвом позитивно впливає і на електропровідність матеріалів. Об'ємний опір суттєво знижується після видалення вологи. Для композицій ТПУ з Vulcan XC72 об'ємний опір зменшився з 980 Ом·м (ТПУ 52) до 720 Ом·м (ТПУ 51), а з нанотрубками — з 17,4 Ом·м (ТПУ 92) до 14,3 Ом·м (ТПУ 91). Аналогічна тенденція і для ПЕТГ-композицій: для Vulcan XC72 з 1420 Ом·м (ПЕТГ 52) до 1230 Ом·м (ПЕТГ 51) і з нанотрубками з 42 Ом·м (ПЕТГ 92) до 35 Ом·м (ПЕТГ 91). Поверхневий опір також має аналогічні зміни: ТПУ 51 (96 Ом/□), ТПУ 91 (1,60 Ом/□), ПЕТГ 51 (407,54 Ом/□), ПЕТГ 91 (2,65 Ом/□) мають нижчі значення, ніж кондиціоновані зразки (ТПУ 52 — 120 Ом/□, ТПУ 92 — 1,90 Ом/□, ПЕТГ 52 — 631,78 Ом/□, ПЕТГ 92 — 2,91 Ом/□). Зменшення електричного опору пояснюється більш ефективним формуванням перколяційних структур і кращим зчепленням частинок наповнювача

у висушеному стані, оскільки присутність вологи призводить до формування повітряних бар'єрів для електропровідних шляхів у вигляді пор в структурі ЕПК.

Таким чином, результати дослідження демонструють, що попереднє осушування філаменту перед виготовленням зразків методом адитивного виробництва суттєво покращує фізико-механічні та електричні властивості електропровідних полімерних композитів на основі ТПУ та ПЕТГ, завдяки зниженню гідролітичної деградації, покращенню міжфазної взаємодії та забезпеченню стабільнішої структури надрукованих матеріалів внаслідок багатьох причин. Видалення залишкової вологи суттєво знижує ризик гідролітичної деградації полімерної матриці під час переробки, що покращує реологічні характеристики, механічні властивості та стабільність електричних контактів у матеріалі. Також, нижчий вміст вологи забезпечує кращу адгезію між полімерною матрицею та наповнювачами, що позитивно впливає на міцність та еластичність матеріалу.

Отже, попереднє висушування філаменту перед 3D-друком є ефективним методом покращення фізико-механічних та електричних властивостей електропровідних композицій на основі ТПУ та ПЕТГ.

З метою встановлення впливу температури екструзії на властивості електропровідних полімерних композитів на основі термопластичного поліуретану з наповнювачами технічного вуглецю Vulcan XC72 і багатошарових вуглецевих нанотрубок NC7000 було проведено низку експериментів із варіюванням температури екструзії від 230 до 270 °C з кроком 10 °C.

Аналіз отриманих даних свідчить, що густина матеріалів не зазнає суттєвих змін з підвищенням температури екструзії і залишається практично сталою в межах 1,21–1,23 кг/дм³, що свідчить про відсутність суттєвих змін в ступені ущільнення або утворення додаткових пор і дефектів за вказаних температур.

При підвищенні температури екструзії відзначається поступове зростання показника текучості розплаву, що свідчить про зниження в'язкості полімерної матриці. Так, для композиції з Vulcan XC72 ПТР зростає від 2,5 г/10 хв при 230 °C до 2,9 г/10 хв при 270 °C. Аналогічна тенденція спостерігається для композицій з

нанотрубками, де ПТР підвищується від 1,3 г/10 хв (230–250 °С) до 1,4 г/10 хв (260–270 °С). Зростання ПТР пояснюється зниженням в'язкості розплаву через підвищення рухливості молекул полімеру при вищих температурах екструзії.

Механічні властивості також демонструють залежність від температури екструзії (Рис. 3.7, 3.8). Видовження при розриві для композицій з Vulcan XC72 поступово збільшується з 213 % (230 °С) до 222 % (260 °С), однак подальше підвищення температури до 270 °С призводить до незначного зниження видовження (219 %), що може бути зумовлено початком деструктивних процесів через надмірне термічне навантаження. Аналогічні тенденції спостерігаються для композицій з нанотрубками, де максимальне значення видовження (214 %) досягається при температурі екструзії 250 °С, а подальше збільшення температури не викликає істотних змін (213 % при 270 °С). Міцність при розриві для обох типів композицій також поступово зростає з підвищенням температури до 250–260 °С (для Vulcan XC72 від 19 до 22 МПа, для нанотрубок від 35 до 37 МПа), після чого спостерігається незначне зниження при подальшому нагріванні до 270 °С (до 21 та 36 МПа відповідно). Причиною цих змін є баланс між покращенням адгезії та зчеплення шарів внаслідок покращеної текучості полімеру і початком термодеструктивних процесів при надмірних температурах.

Вплив температури екструзії на електричні характеристики композицій є особливо показовим (Рис. 3.9, 3.10). Поверхневий та об'ємний опір для композицій з Vulcan XC72 демонструють чітку тенденцію до зниження зі зростанням температури до 250 °С (поверхневий опір зменшується з 106 Ом/□ при 230 °С до 93 Ом/□ при 250 °С, об'ємний опір – з 726 до 640 Ом·м відповідно), після чого з підвищенням температури до 270 °С опір знову дещо зростає (110 Ом/□, 690 Ом·м), що пояснюється порушенням перколяційної структури наповнювача через часткову агломерацію або деструкцію наповнювача. Композиції з нанотрубками демонструють стабільніші показники, де оптимальне значення поверхневого та об'ємного опору (1,54 Ом/□, 13,2 Ом·м) спостерігається при температурі 250 °С. Подальше зростання температури призводить до незначного підвищення опору (до

1,62 Ом/□ та 13,5 Ом·м при 270 °C), що також може бути пов'язано з частковою деструкцією нанотрубок або їх агломерацією при підвищених температурах.

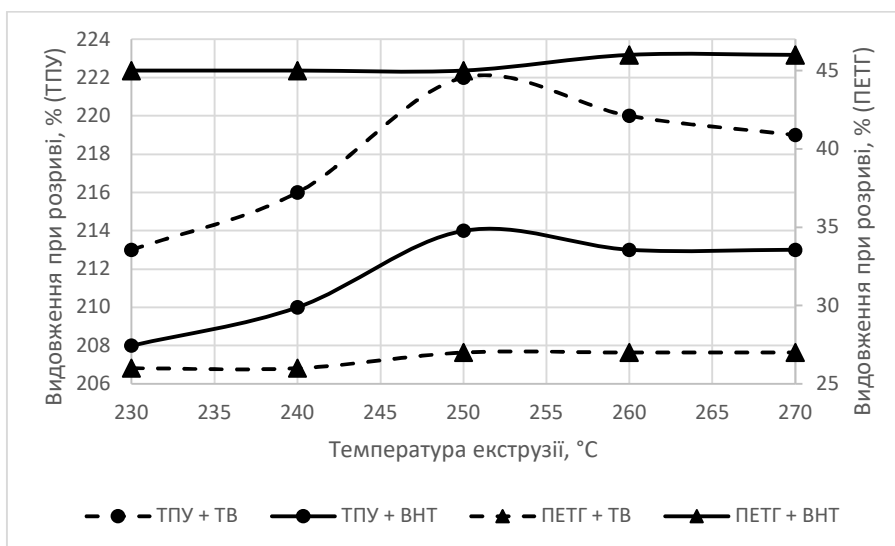


Рисунок 3.7 – Залежність видовження при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва від температури екструзії.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що оптимальною температурою екструзії для композицій ТПУ з електропровідними наповнювачами є 250 °C, де досягається максимальний баланс фізико-механічних та електричних властивостей матеріалу, що забезпечується оптимальною плинністю розплаву, мінімізацією термодеструктивних явищ і стабільністю формування перколяційних електропровідних мереж у полімерній матриці. Тому в подальших дослідках з впливу інших параметрів адитивного виробництва на властивості ЕПК буде застосовано саме цю температуру екструзії.

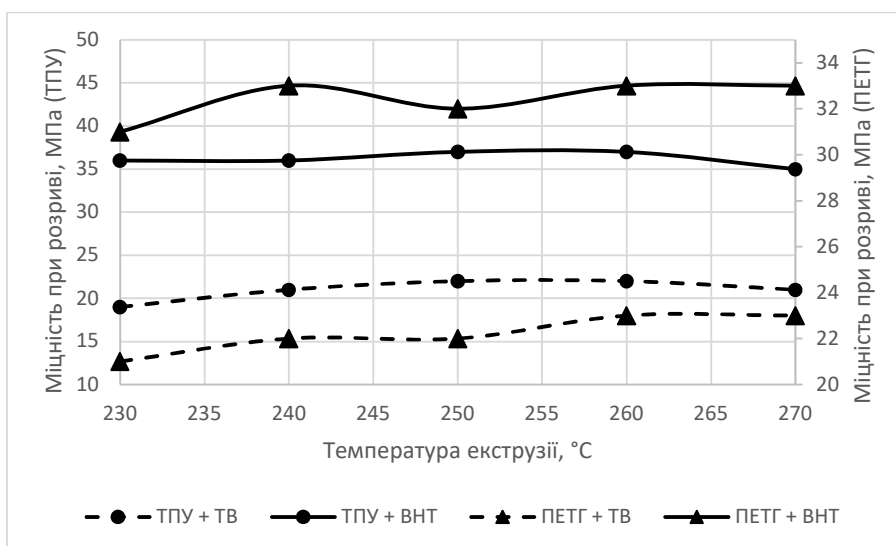


Рисунок 3.8 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва від температури екструзії.

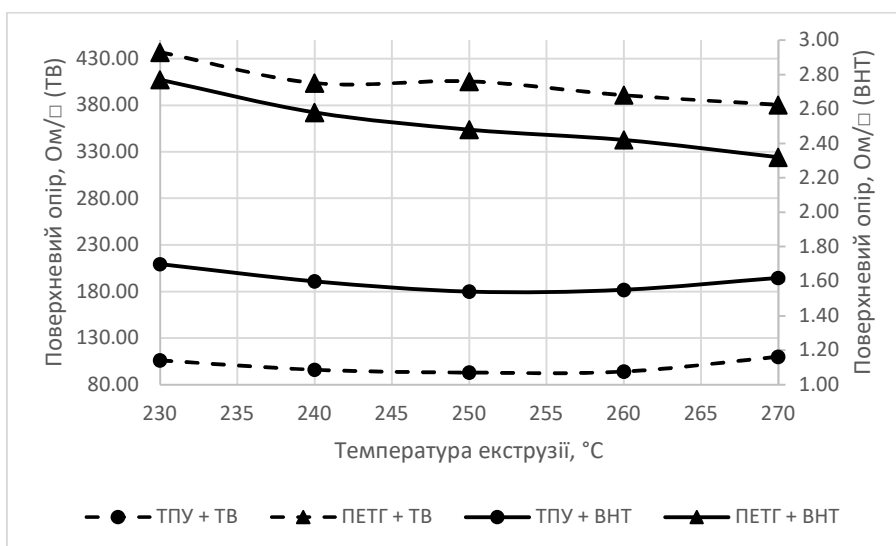


Рисунок 3.9 – Залежність поверхневого опору електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва від температури екструзії.

Аналогічно, з метою встановлення впливу температури екструзії на властивості електропровідних полімерних композитів на основі гліколь-модифікованого поліетилентерефталату з наповнювачами технічного вуглецю та

багатошарових вуглецевих нанотрубок було проведено дослідження з використанням того ж температурного діапазону.

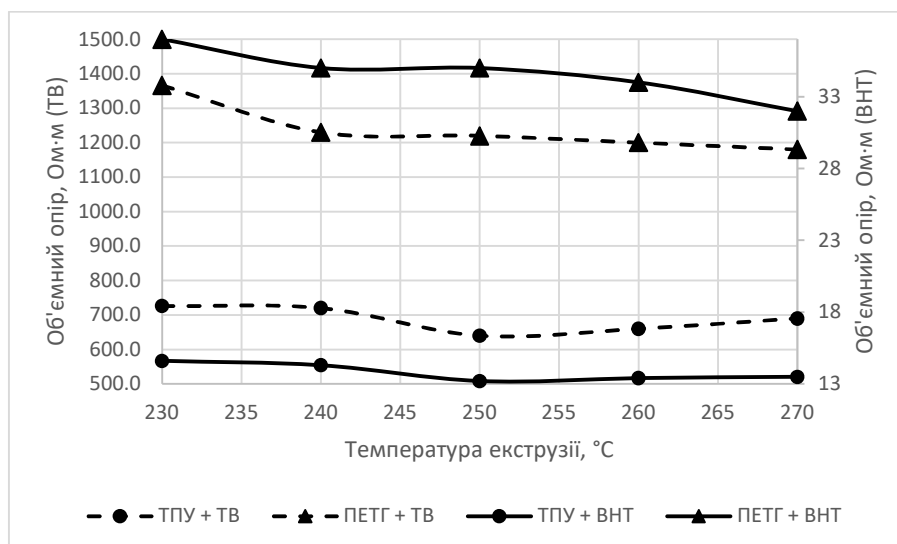


Рисунок 3.10 – Залежність об'ємного опору електровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від температури екструзії.

Отримані результати вказують на незначні зміни густини досліджуваних композицій, яка залишається в межах 1,30–1,32 кг/дм³ незалежно від зміни температурних умов екструзії. Це вказує на відсутність суттєвої пористості або утворення дефектів у структурі матеріалів у зазначеному температурному діапазоні.

З підвищенням температури екструзії спостерігається поступове збільшення показника текучості розплаву (ПТР) для обох типів композицій. Так, для композицій ПЕТГ із Vulcan XC72 ПТР зростає від 9,6 г/10 хв (230 °C) до 10,1 г/10 хв (270 °C), що свідчить про покращення плинності полімерного розплаву. Аналогічна тенденція простежується й для композицій з нанотрубками, де ПТР збільшується з 6,6 г/10 хв при 230 °C до 7,3 г/10 хв при 270 °C. Це пояснюється зменшенням в'язкості полімерного розплаву, яке настає завдяки інтенсивнішому руху полімерних ланцюгів при вищих температурах.

Механічні властивості композицій також мають залежність від температури екструзії. Видовження при розриві зростає з підвищенням температури і для

композицій з Vulcan XC72 має збільшення з 26 % до 27 %, стабілізуючись при 250–270 °С. Для композицій з нанотрубками видовження поступово збільшується з 45 % при 230 °С до 46 % при 250 °С і зберігає стабільність до 270 °С. Зростання пластичності зумовлене кращою плинністю розплаву, що сприяє формуванню одноріднішої структури і ефективнішому зчепленню шарів. Міцність при розриві демонструє аналогічну тенденцію до зростання з підвищенням температури екструзії: для композицій із Vulcan XC72 з 21 МПа при 230 °С до 23 МПа при 260–270 °С, а для композицій із нанотрубками – з 31 МПа до 33 МПа при аналогічних температурах. Це пояснюється покращенням міжшарової адгезії та зменшенням кількості мікродефектів при високій температурі, яка забезпечує кращу змочуваність наповнювача розплавом полімеру.

Електричні характеристики композицій на основі ПЕТГ також демонструють залежність від температури екструзії. Для композицій із технічним вуглецем Vulcan XC72 поверхневий опір зменшується від 446,60 Ом/□ (230 °С) до 384,94 Ом/□ (270 °С), а об'ємний опір знижується з 1366 Ом·м до 1180 Ом·м відповідно. Це зниження пояснюється покращенням диспергування наповнювача у полімерній матриці та формуванням стабільніших електропровідних перколяційних структур при підвищенні температури. Композиції з нанотрубками демонструють аналогічну поведінку: поверхневий опір поступово зменшується з 2,81 Ом/□ при 230 °С до мінімальних значень 2,34 Ом/□ при 270 °С, а об'ємний опір – з 37 Ом·м до 32 Ом·м відповідно. Така тенденція також пояснюється покращенням дисперсії та формуванням стабільніших контактних взаємодій між частинками нанотрубок при високих температурах екструзії.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна стверджувати, що підвищення температури екструзії позитивно впливає на властивості електропровідних полімерних композитів на основі ПЕТГ, забезпечуючи покращення їх механічних та електричних показників. Оптимальний діапазон температури екструзії для цих композицій знаходиться у межах 250–270 °С, при якому досягається максимальне покращення властивостей завдяки оптимальній текучості, зменшенню пористості та формуванню ефективних електропровідних

структур у матеріалі. Найкраще поєднання механічних властивостей спостерігається при температурі 270 °С, тому в подальших дослідях було зафіксовано саме цю температуру.

Задля встановлення впливу висоти шару друку на властивості електропровідних полімерних композитів на основі термопластичного поліуретану, наповненого технічним вуглецем Vulcan XC72 і багат шаровими вуглецевими нанотрубками NC7000, було проведено низку експериментів, у яких варіювали висоту шару від 0,1 до 0,6 мм при використанні двох діаметрів сопла (0,4 і 0,8 мм). Аналіз отриманих даних свідчить про істотний вплив цього параметра на фізико-механічні та електричні характеристики отриманих зразків.

Встановлено, що зі збільшенням висоти шару друку спостерігається незначне збільшення густини композицій з обома типами наповнювачів. Зміна густини знаходиться в межах 1,20–1,23 кг/дм³, що свідчить про стабільну структуру матеріалу і відсутність суттєвих дефектів при зміні висоти шару.

Виявлено, що зміна висоти шару не впливає на показник текучості розплаву, який залишається постійним (2,6 г/10 хв для композицій з Vulcan XC72 і 1,3 г/10 хв для композицій з нанотрубками). Це свідчить, що висота шару не має суттєвого впливу на деградацію або зміну молекулярної структури полімеру в процесі друку.

Аналізуючи залежності механічних властивостей, відзначено, що зі збільшенням висоти шару до певного оптимуму (0,3–0,4 мм) спостерігається підвищення як міцності, так і видовження при розриві для всіх композицій та обох типів наповнювачів (Рис. 3.11, 3.12). Наприклад, для ТПУ-композицій із Vulcan XC72 максимальна міцність при розриві (34 МПа) досягалася при висоті шару 0,4 мм та соплі діаметром 0,8 мм, тоді як подальше збільшення висоти шару поступово знижувало цей показник. Аналогічна тенденція спостерігається й для композицій ТПУ з нанотрубками, де найвищі значення міцності (близько 37 МПа) також зафіксовано при висоті шару 0,2 мм та соплі 0,4 мм. Композиції ПЕТГ з Vulcan XC72 демонструють пік міцності (28 МПа) при висоті шару 0,4 мм та соплі 0,8 мм, а композиції ПЕТГ з нанотрубками – найкращі показники (близько 33–34 МПа) при висотах шару від 0,3 до 0,4 мм. Це пояснюється оптимальним балансом між

адгезією шарів та рівнем термічного впливу, який забезпечує належну міжшарову міцність і мінімізує утворення мікродефектів.

При аналізі видовження при розриві для ТПУ-композицій з Vulcan XC72 максимальні значення зафіксовано також при висоті шару 0,4 мм та соплі 0,8 мм, що, ймовірно, пов'язано з формуванням меншої кількості дефектів між шарами та поліпшенням орієнтації полімерних ланцюгів. Для ТПУ з нанотрубками аналогічно високі показники видовження (близько 248 %) досягалися при висоті шару 0,4 мм (сопло 0,8 мм). У випадку композицій ПЕТГ оптимальні значення видовження при розриві (близько 50 %) демонструють композиції з нанотрубками при висотах шару 0,3–0,4 мм з використанням більшого сопла (0,8 мм), що підтверджує важливість ретельного вибору технологічних параметрів для зменшення дефектності міжшарових з'єднань.

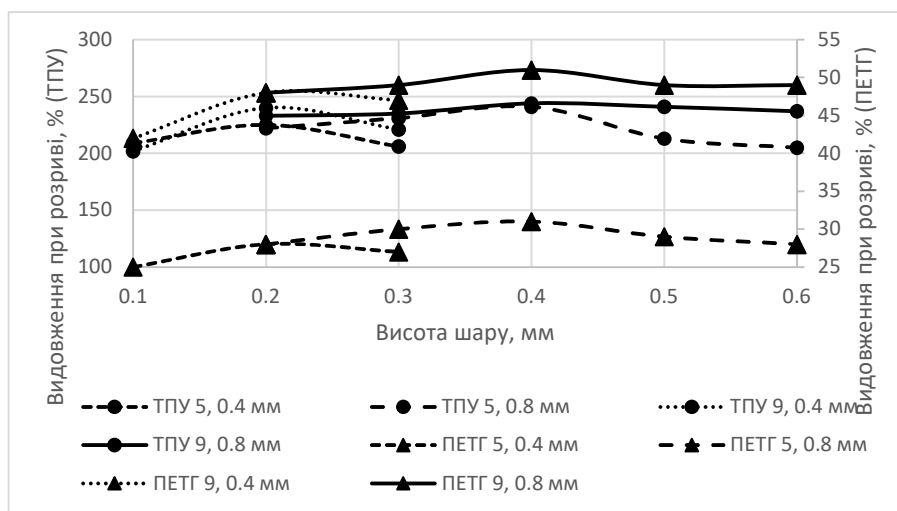


Рисунок 3.11 – Залежність видовження при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від висоти шару друку.

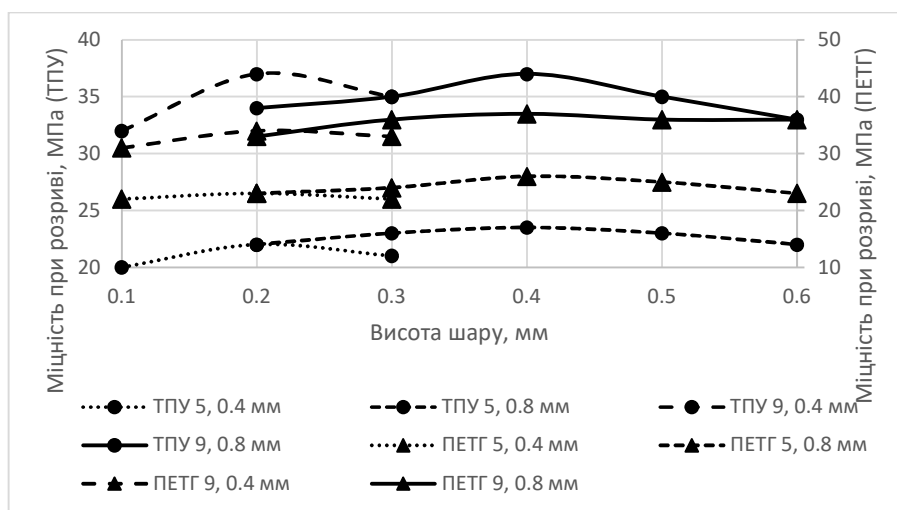


Рисунок 3.12 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від висоти шару друку.

Дослідження впливу висоти шару на електричні властивості також підтверджують важливість оптимального вибору цього параметра (Рис. 3.13, 3.14). Так, композиції на основі ТПУ з Vulcan XC72 демонструють найнижчий об'ємний опір (540 Ом·м) та поверхневий опір (92 Ом/□) при висоті шару 0,4 мм (сопло 0,8 мм), що пов'язано з ефективнішим формуванням перколяційної структури завдяки достатньому об'єму полімерного розплаву для створення міцних контактів між частинками наповнювача. Композиції ТПУ з нанотрубками аналогічно мають мінімальний опір при висотах шару 0,4–0,5 мм (об'ємний опір близько 12 Ом·м, поверхневий опір близько 1,40 Ом/□). Для композицій ПЕТГ спостерігається подібна тенденція: оптимальні електропровідні властивості (об'ємний опір близько 1200 Ом·м для Vulcan XC72 та 32–34 Ом·м для нанотрубок) досягалися при висоті шару 0,3–0,4 мм та сопелі 0,8 мм. Такі результати пояснюються достатньою товщиною шару для формування ефективних електропровідних мереж та уникнення надмірної агломерації наповнювачів.

Таким чином, експериментальні результати дозволяють стверджувати, що правильний добір висоти шару друку і діаметра сопла є важливими факторами для досягнення максимальних фізико-механічних і електричних характеристик

електропровідних полімерних композитів на основі ТПУ та ПЕТГ. Встановлено, що вибір раціональних параметрів друку (висота шару 0,2 мм при соплі 0,4 мм, та 0,4 мм за діаметра сопла 0,8 мм) забезпечує максимальні механічні властивості і мінімальний опір, завдяки стабільності формування перколяційних структур, покращенню міжшарової адгезії та зниженню рівня внутрішньої дефектності в отриманих виробках.

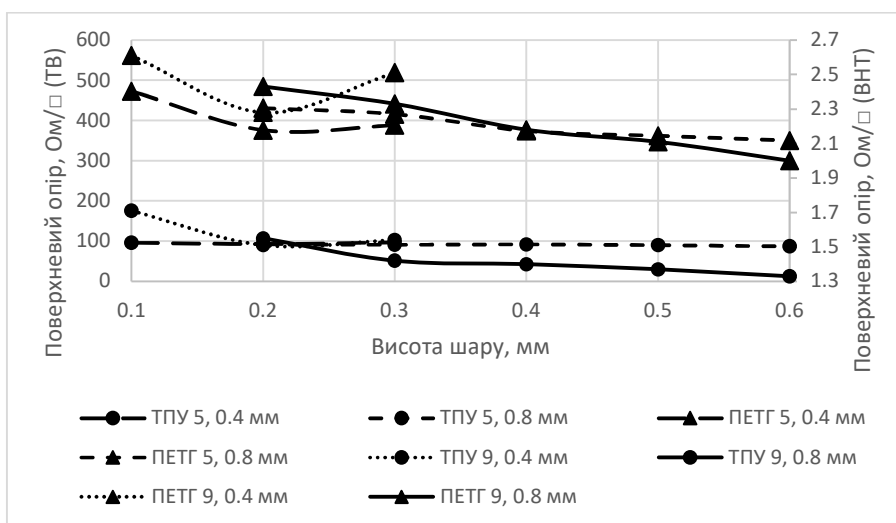


Рисунок 3.13 – Залежність поверхневого опору електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від висоти шару друку.

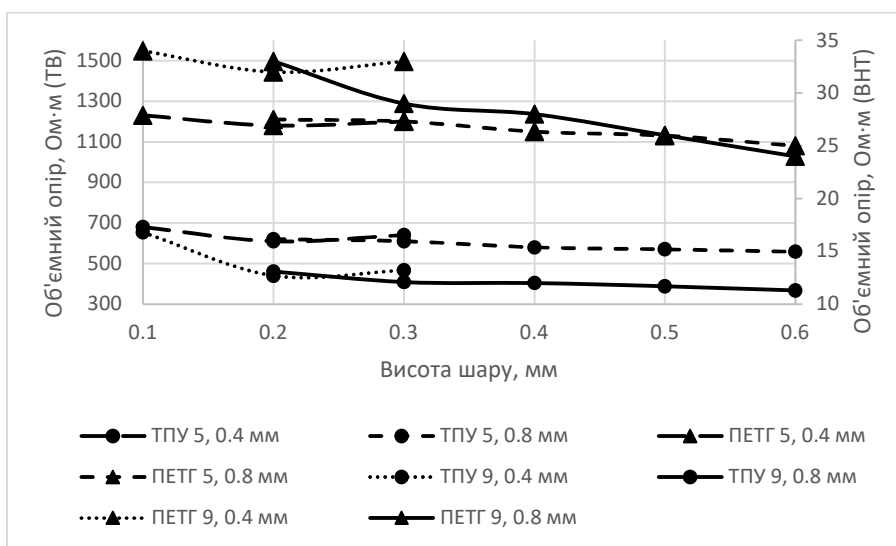


Рисунок 3.14 – Залежність об'ємного опору електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від висоти шару друку.

Для оцінки впливу швидкості екструзії на властивості електропровідних полімерних композитів було використано дві різні конфігурації параметрів друку: перша – діаметр сопла 0,4 мм при висоті шару 0,2 мм, друга – діаметр сопла 0,8 мм при висоті шару 0,4 мм. Іншими фіксованими параметрами були температура екструзії (для ТПУ – 250 °С, перший шар – 260 °С; для ПЕТГ – 270 °С, перший шар – 280 °С), коефіцієнт екструзії – 1,05, щільність заповнення – 100 %, ширина екструзії (0,45 мм для сопла 0,4 мм та 0,6 мм для сопла 0,8 мм), а також попереднє висушування філаменту протягом 8 годин за температури 55 °С. Швидкість екструзії змінювалась від 5 до 20 мм/с.

Аналіз результатів показав, що при зміні швидкості друку механічні властивості (міцність та видовження при розриві) ЕПК мають виражену залежність, причому найвищі показники міцності й видовження спостерігались при середніх швидкостях екструзії (Рис. 3.15, 3.16). Наприклад, композиції на основі ТПУ з Vulcan XC72, отримані з використанням сопла 0,8 мм, мали міцність при розриві до 23 МПа та видовження до 214 % при швидкості 10 мм/с. З подальшим зростанням швидкості до 20 мм/с ці характеристики знижувались до 20 МПа та 177 % відповідно. Подібна тенденція спостерігається і для композицій ТПУ з нанотрубками NC7000, для яких максимальні значення міцності (39 МПа) та видовження (240%) були досягнуті при аналогічних умовах. Для матеріалів на основі ПЕТГ максимальні значення міцності (до 24–25 МПа для Vulcan XC72 та до 36 МПа для NC7000) і видовження (до 29 % і 49 % відповідно) також зафіксовані при середніх швидкостях друку 10–15 мм/с.

Зниження механічних характеристик при надто високих швидкостях (понад 15 мм/с) пов'язане зі зменшенням часу контакту між шарами, що призводить до недостатнього зчеплення матеріалу, утворення міжшарових дефектів, зниження однорідності структури композиту. Навпаки, низька швидкість екструзії (5 мм/с) не забезпечує достатню орієнтацію полімерних ланцюгів та якісне формування структури композиту через надмірний час нагрівання матеріалу у соплі, що особливо помітно у випадку з більш термочутливим поліуретаном.

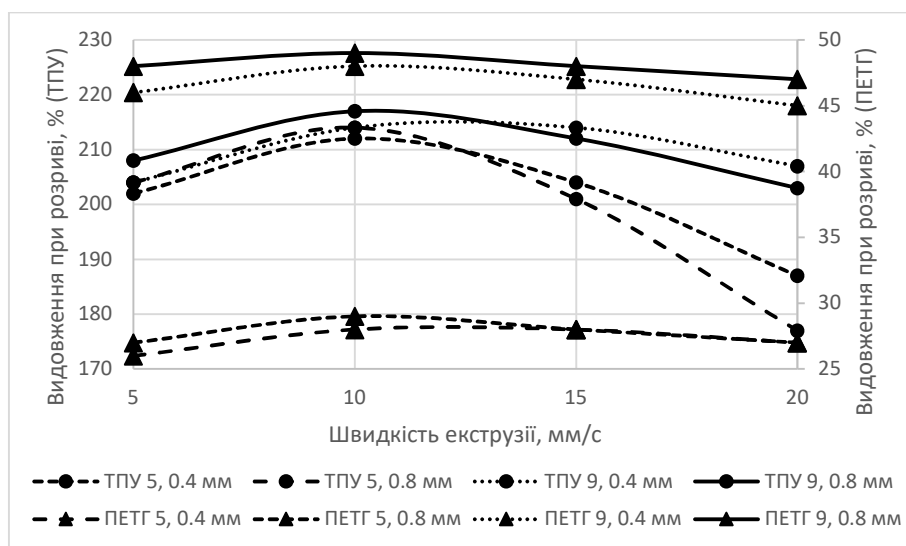


Рисунок 3.15 – Залежність видовження при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від швидкості друку.

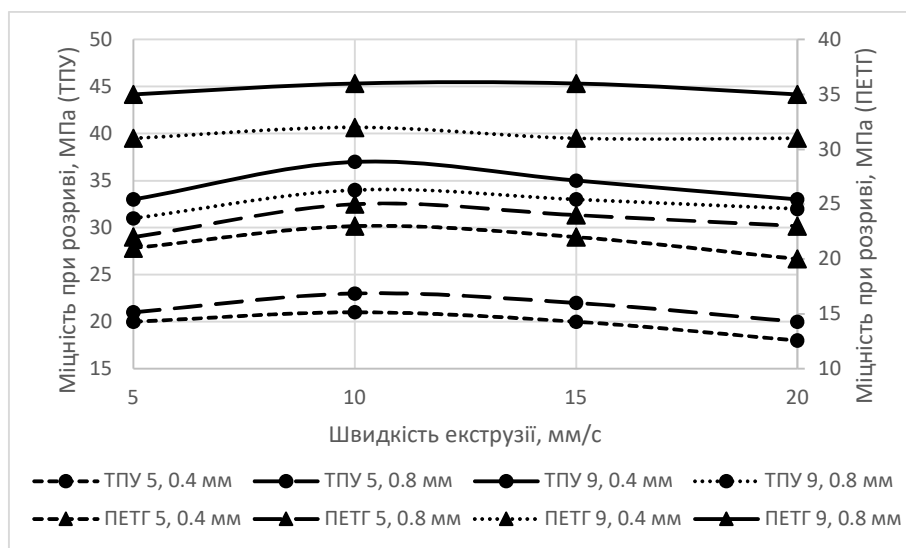


Рисунок 3.16 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від швидкості друку.

Щодо електричних характеристик, то поверхневий і об'ємний опір виявили тенденцію до зниження при помірних швидкостях (Рис. 3.17, 3.18). Так, для композицій ТПУ з Vulcan XC72 найнижчі значення поверхневого опору (86–92 Ом/□) та об'ємного опору (600–640 Ом·м) були досягнуті при швидкостях екструзії

близько 10 мм/с, а з подальшим збільшенням швидкості до 20 мм/с опір підвищувався (до 109 Ом/□ та 760 Ом·м). Композиції на основі ТПУ з нанотрубками демонструють аналогічну тенденцію з мінімальними значеннями поверхневого опору (1,40–1,50 Ом/□) та об'ємного опору (12–13 Ом·м) при середніх швидкостях екструзії. У композиціях на основі ПЕТГ найменші значення поверхневого опору (364–387 Ом/□ для Vulcan XC72 і 2,22–2,38 Ом/□ для NC7000) та об'ємного опору (1010–1090 Ом·м для Vulcan XC72 і 29–31 Ом·м для NC7000) також були отримані в інтервалі швидкостей 10–15 мм/с. Погіршення електропровідних характеристик на високих швидкостях пояснюється менш ефективним формуванням перколяційних структур унаслідок недостатнього контакту між частинками провідного наповнювача через скорочення часу взаємодії шарів під час формування виробів.

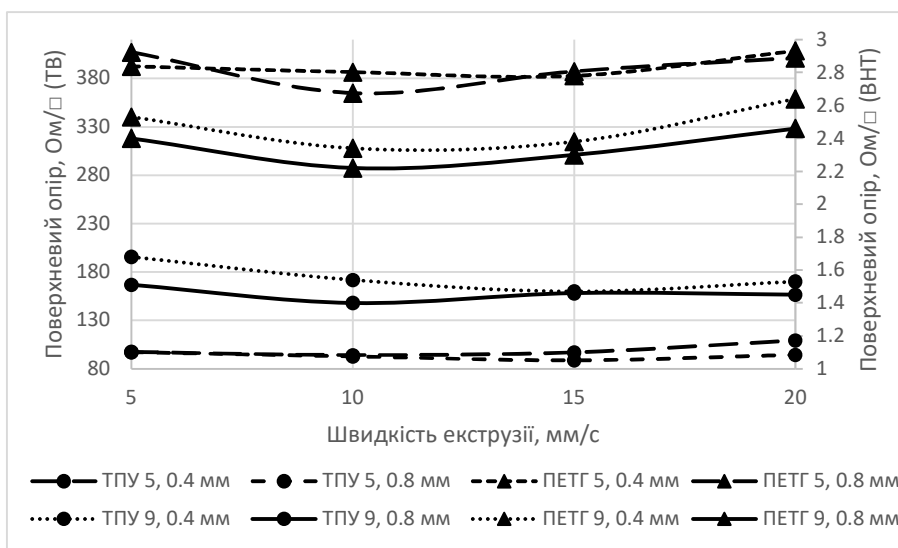


Рисунок 3.17 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від швидкості друку.

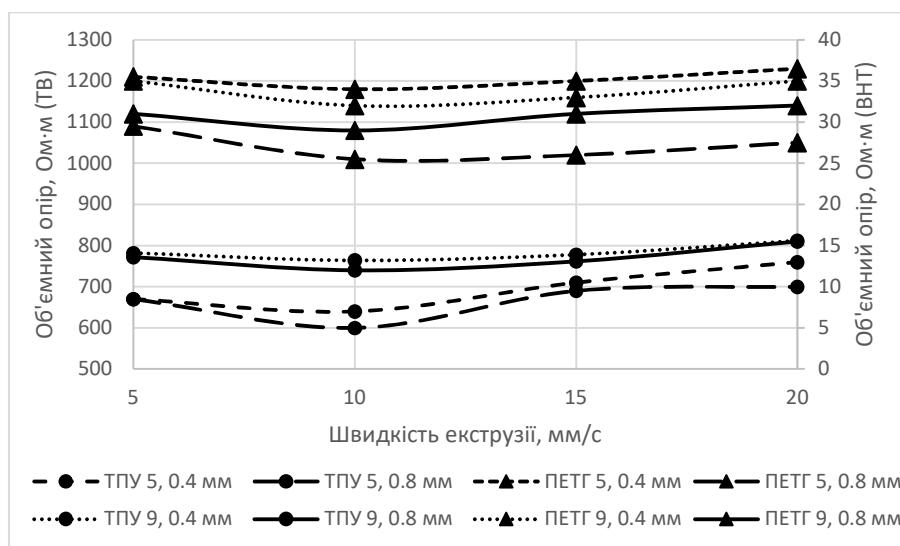


Рисунок 3.18 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від швидкості друку.

Отже, результати експериментальних досліджень свідчать про важливість точного вибору швидкості друку для досягнення високих механічних та електричних властивостей полімерних композицій на основі ТПУ та ПЕТГ. Встановлено, що для досліджуваних матеріалів найбільш прийнятними є середні значення швидкості друку (10–15 мм/с), які забезпечують необхідний баланс між якістю формування структури та стабільністю властивостей кінцевих виробів.

В ході досліджень було помічено що поверхневий опір зразків відрізняється залежно від того, з якої сторони проводити вимірювання: зі сторони першого шару друку чи останнього, тому було прийнято рішення про дослідження впливу температури стола на електропровідність першого шару друку ЕПК. Під час дослідження були зафіксовані наступні параметри друку: температура екструзії 250 °С для ТПУ і 270 °С для ПЕТГ, температура першого шару відповідно 260 °С та 280 °С, коефіцієнт екструзії 1,05, швидкість екструзії 50 мм/с, діаметр сопла 0,8 мм, ширина екструзії 0,6 мм, висота шару 0,4 мм, щільність заповнення 100 %, попередня обробка мононитки здійснювалась висушуванням протягом 8 годин при 55 °С.

Температура столу варіювалася у діапазоні від 40 до 100 °С. Отримані результати показали суттєву залежність поверхневого опору зразків від температури підігріву столу та сторони вимірювання. На стороні першого шару друку (той шар, який контактує зі столом) поверхневий опір був значно більшим у порівнянні зі стороною останнього шару, незалежно від типу полімеру чи наповнювача. Збільшення поверхневого опору першого шару пояснюється тим, що під час укладання розплавленого полімеру на холодніший стіл перший шар зазнає різкої термічної усадки. Усадка обмежує перерозподіл наповнювачів у полімерній матриці та викликає руйнування перколяційної електропровідної структури, що у свою чергу призводить до збільшення електричного опору.

При підвищенні температури столу спостерігалось систематичне зменшення поверхневого опору на стороні останнього шару (Рис. 3.19).

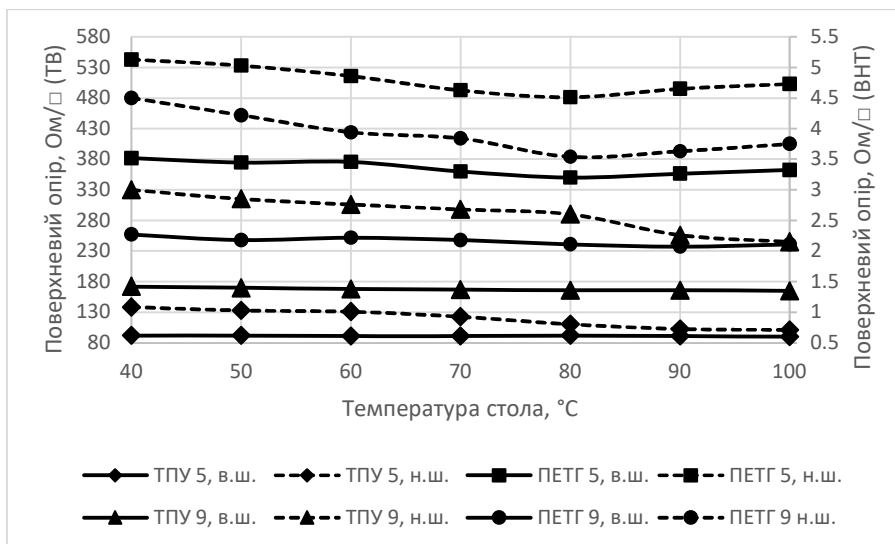


Рисунок 3.19 – Залежність міцності при розриві електропровідних композиційних матеріалів, отриманих шляхом адитивного виробництва, від швидкості друку.

Наприклад, для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 поверхневий опір першого шару знизився від 138,4 Ом/□ при температурі столу 40 °С до 101,2 Ом/□ при температурі 100 °С. Аналогічно для композицій з нанотрубками поверхневий опір зменшувався з 3,00 Ом/□ до 2,15 Ом/□. Це свідчить про те, що підвищення

температури столу зменшує швидкість охолодження першого шару, дозволяючи йому довше перебувати у розплавленому або пластичному стані. За цей час внутрішні напруження компенсуються природнім чином, а провідні частинки мають можливість формувати стабільніші електропровідні мережі.

На стороні останнього шару поверхневий опір був стабільно меншим протягом усього діапазону температур столу. Наприклад, для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 поверхневий опір останнього шару коливався у межах 92–90 Ом/□, тоді як для композицій з нанотрубками — у межах 1,36–1,35 Ом/□. Така сталість пояснюється тим, що під час друку останнього шару він укладається на попередньо сформовану теплу полімерну поверхню, яка має набагато нижчу теплопровідність порівняно із металевим столом, і тому процес охолодження відбувається набагато повільніше, без жорсткого термічного градієнта. Це дозволяє зберігати непошкоджену перколяційну мережу провідних наповнювачів навіть без додаткової компенсації внутрішніх напружень.

Для композицій на основі ПЕТГ спостерігалася аналогічна тенденція. Поверхневий опір першого шару поступово зменшувався з підвищенням температури столу, наприклад, для композицій із Vulcan XC72 з 542,85 Ом/□ до 492,5 Ом/□ при зміні температури з 40 °С до 100 °С, а для композицій із нанотрубками з 4,5 Ом/□ до 3,54 Ом/□. У той же час поверхневий опір останнього шару був стабільно нижчим — 381,75–350,03 Ом/□ для Vulcan XC72 та 2,27–2,07 Ом/□ для нанотрубок NC7000.

Отже, результати проведеного дослідження свідчать, що температурний режим столу є важливим технологічним параметром, який істотно впливає на формування електропровідної структури в полімерних композитах, особливо у шарах, що безпосередньо контактують із столом під час друку. Підвищення температури столу сприяє зменшенню дефектності перколяційної мережі, зниженню електричного опору і забезпечує більш однорідний розподіл провідних шляхів у структурі матеріалу.

Таким чином, протягом цього етапу дослідної роботи тільки завдяки правильному добору параметрів друку без зміни складу композицій вдалося

суттєво зменшити опір надрукованих зразків. Для систем на основі ТПУ з Vulcan XC72 поверхневий опір був знижений зі 104 Ом/□ до 86–92 Ом/□, що становить зменшення на 17–20 %. Для композицій з нанотрубками NC7000 поверхневий опір знизився з 2,20 Ом/□ до 1,40–1,50 Ом/□, тобто на 30–35 %. Для систем на основі ПЕТГ з Vulcan XC72 поверхневий опір був зменшений із 416–420 Ом/□ до 350–380 Ом/□ (покращення на 15–17 %), а для систем із нанотрубками з 2,60 Ом/□ до 2,22–2,38 Ом/□ (покращення на 10–15 %).

Наукова новизна цієї частини дослідження полягає у встановленні впливу основних параметрів процесу адитивного виробництва на формування перколяційної структури в електропровідних полімерних композитах і відповідно на їх електричні та механічні характеристики. Вперше детально проаналізовано та кількісно оцінено зміну фізико-механічних і електропровідних властивостей в залежності від температури екструзії, температури столу, висоти шару, швидкості друку та типу заповнення для систем на основі ТПУ і ПЕТГ з використанням технічного вуглецю та нанотрубок.

Практична значимість проведеного дослідження полягає у створенні науково обґрунтованих рекомендацій з оптимізації параметрів адитивного виробництва для виготовлення електропровідних полімерних композитів з покращеними характеристиками без зміни складу матеріалів. Це дозволяє знизити поверхневий і об'ємний опір виробів на 15–35 %, підвищити їх механічну міцність і видовження на 5–15 %, забезпечити рівномірність властивостей у різних напрямках та розширити можливості практичного застосування надрукованих композитних виробів у галузях, що вимагають високої електропровідності та механічної надійності, зокрема у виробництві сенсорів, антистатичних компонентів, елементів радіоекранування та конструктивних деталей спеціального призначення.

3.3. Дослідження впливу параметрів розподілу матеріалу під час адитивного виробництва на властивості електропровідних композитів

У межах сучасного розвитку технологій адитивного виробництва зростає потреба у глибокому розумінні впливу параметрів процесу на кінцеві властивості

матеріалів. Особливо актуальним є дослідження полімерних композитів, модифікованих електропровідними наповнювачами, де механічні характеристики та електрична провідність істотно залежать від структури, яка формується безпосередньо під час процесу друку. Адитивне виробництво шляхом пошарового укладання матеріалу створює складну анізотропну архітектуру, властивості якої можуть змінюватися залежно від напрямку розподілу волокон, умов екструзії, висоти шару та геометрії заповнення.

У цьому підрозділі основну увагу зосереджено на дослідженні впливу параметрів розподілу матеріалу на механічні та електричні властивості надрукованих електропровідних полімерних композитів. Особливий акцент зроблено на аналізі взаємозв'язку між мікроструктурою, що формується при різних типах друку, та ефективністю формування перколяційних мереж, які визначають рівень електропровідності виробів. Встановлення закономірностей дозволить надалі забезпечувати стабільні та прогнозовані характеристики виробів без зміни рецептурного складу матеріалів, шляхом лише оптимізації параметрів технологічного процесу.

Для оцінювання впливу розподілу напрямку укладання шарів на властивості ЕПК було зафіксовано такі параметри друку: температура екструзії 250 °С для ТПУ і 270 °С для ПЕТГ, температура першого шару відповідно 260 °С і 280 °С, коефіцієнт екструзії 1,05, швидкість екструзії 50 мм/с, діаметр сопла 0,8 мм, ширина екструзії 0,6 мм, висота шару 0,4 мм, щільність заповнення 100 %. Було використано три різні схеми заповнення: -45°/45°, 0°/90° і 0° (Рис. 3.20). Для кожної з них були надруковані дві лопатки, орієнтовані перпендикулярно одна до одної, і механічні випробування проводилися вздовж осі лопатки.

Результати досліджень показали, що для зразків із заповненням під кутами 45°/-45° механічні властивості були найменш залежними від напрямку випробування (Табл. 3.10, 3.11). Для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 видовження при розриві становило 215 % у напрямку 0° та 211 % у напрямку 90°, міцність при розриві — 25,0 і 24,1 МПа відповідно. Це вказує на більш рівномірний розподіл навантаження завдяки перехресному укладанню шарів. Подібну поведінку

продемонстрували композиції з нанотрубками, де видовження становило 240 % при 0° та 242 % при 90° , а міцність — 34,2 та 34,3 МПа відповідно.

При використанні схеми $0^\circ/90^\circ$ спостерігалось суттєве зниження властивостей у поперечному напрямку (90°) для всіх композицій. Зразки на основі ТПУ з Vulcan XC72 мали видовження 213 % при 0° та лише 96 % при 90° , міцність при розриві відповідно 25,1 МПа та 23,9 МПа. Ще більш виражене зниження зафіксовано для композицій з нанотрубками, де видовження при розриві у напрямку 0° становило 243 %, а у напрямку 90° — лише 197 %, при міцності 34,9 МПа та 32,5 МПа відповідно. Аналогічна ситуація спостерігалась і для зразків ПЕТГ, де зменшення властивостей у поперечному напрямку було навіть ще більш різким.

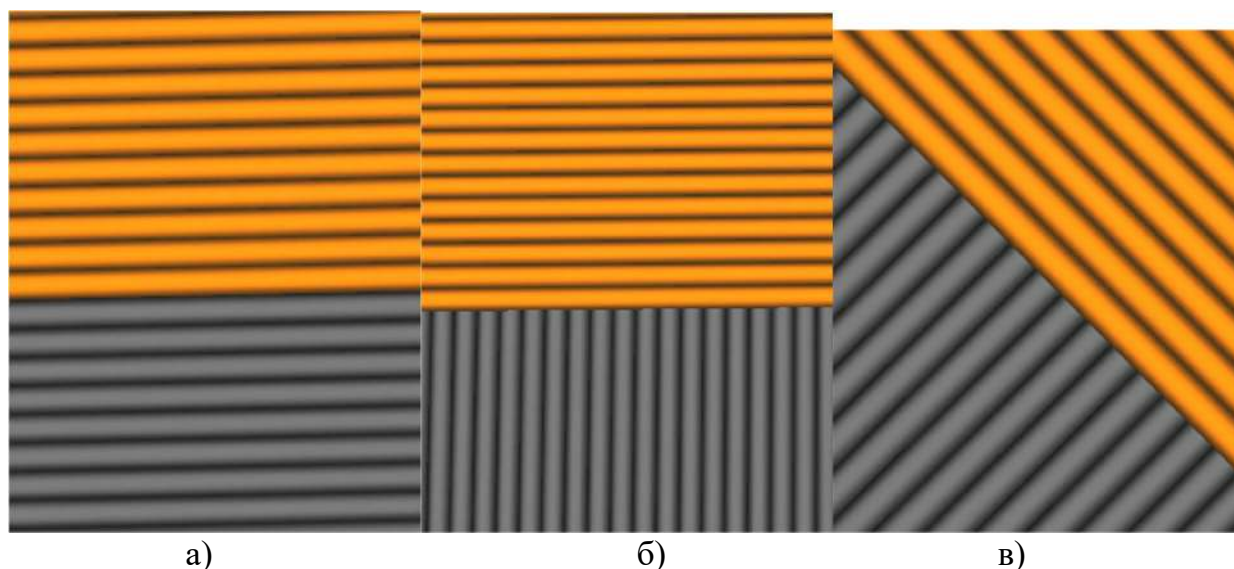


Рисунок 3.20 – Зразки різного типу заповнення: а) 0° ; б) $0^\circ/90^\circ$; в) $-45^\circ/45^\circ$.

Таблиця 3.10 – Властивості ЕПК на основі ТПУ за різного типу заповнення

Композиція		ТПУ 524	ТПУ 526	ТПУ 527	ТПУ 924	ТПУ 926	ТПУ 927
Склад							
ТПУ Laripur 9025, %		80	80	80	93	93	93
ТВ Vulcan XC72, %		20	20	20	0	0	0
ВНТ NC7000, %		0	0	0	7	7	7
Параметри АВ							
Т екструзії, °С		250	250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100	100	100
Тип заповнення	-45°; 45°	+			+		
	0°, 90°		+			+	
	0°			+			+
Властивості							
Густина, кг/дм ³		1.22	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
ПТР, г/10 хв		2.6	2.6	2.6	1.3	1.3	1.3
Видовження при розриві, %	0°	215	213	216	240	243	250
	90°	211	96	84	242	197	80
Міцність при розриві, Мпа	0°	25.0	25.1	29.8	34.2	34.9	37.4
	90°	24.1	23.9	7.6	34.3	32.5	19.6
Поверхневий опір, Ом/□	0°	91.36	89.44	84.32	1.36	1.32	1.18
	90°	90.24	91.33	95.08	1.37	1.39	1.44
Об'ємний опір, Ом·м		512	481	479	11.8	9.6	9.6

Особливо різке погіршення властивостей спостерігалось у зразків, надрукованих лише у одному напрямку (0°). Для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 видовження зберігалось на рівні 216 % при навантаженні вздовж напрямку укладання шарів, але знижувалося до 84 % при навантаженні перпендикулярно. Міцність при розриві також істотно зменшувалася — з 29,8 МПа до 7,6 МПа. Для композицій з нанотрубками NC7000 падіння властивостей було ще виразнішим:

видовження знижувалося з 250 % до 80 %, а міцність — з 37,4 МПа до 19,6 МПа. Композиції на основі ПЕТГ демонстрували аналогічну залежність: видовження у напрямку 0° становило 33–58 %, тоді як у напрямку 90° — лише 11–19 %, а міцність при розриві знижувалася удвічі або більше.

Таблиця 3.11 – Властивості ЕПК на основі ТПУ за різного типу заповнення

Композиція		ПЕТГ 523	ПЕТГ 526	ПЕТГ 527	ПЕТГ 923	ПЕТГ 926	ПЕТГ 927
Склад							
ПЕТГ KN200, %		80	80	80	93	93	93
ТВ Vulcan XC72, %		20	20	20	0	0	0
ВНТ NC7000, %		0	0	0	7	7	7
Параметри АВ							
Т екструзії, °С		270	270	270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С		280	280	280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1	1
Т столу, °С		80	80	80	80	80	80
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100	100	100
Тип заповнення	-45°; 45°	+			+		
	0°, 90°		+			+	
	0°			+			+
Властивості							
Густина, кг/дм ³		1.31	1.31	1.31	1.32	1.32	1.32
ПТР, г/10 хв		10.1	10.1	10.1	7.3	7.3	7.3
Видовження при розриві, %	0°	29	32	33	47	52	58
	90°	29	14	11	48	46	19
Міцність при розриві, Мпа	0°	23.5	25.7	26.1	35.4	35.0	44.2
	90°	24.2	11.0	10.2	36.1	35.9	12.8
Поверхневий опір, Ом/□	0°	350.39	350.88	313.92	2.12	2.14	1.99
	90°	355.00	358.42	380.54	2.10	2.21	2.23
Об'ємний опір, Ом·м		910	909	913	28	28	29

Аналіз результатів поверхневого опору показав, що орієнтація напрямку укладання шарів також впливала на його величину. Для композицій ТПУ з Vulcan XC72 поверхневий опір верхнього шару у напрямку 0° був 84–91 Ом/□, тоді як при 90° він становив 90–95 Ом/□. Для композицій з нанотрубками поверхневий опір становив 1,18–1,36 Ом/□ залежно від напрямку вимірювання. Композити на основі ПЕТГ демонстрували вищий поверхневий опір як у напрямку 0° , так і у 90° , що було пов'язано з гіршою стабільністю перколяційних структур у цьому полімері.

Отримані результати свідчать, що перехресне заповнення шарів під кутами - $45^\circ/45^\circ$ забезпечує найкращу рівномірність механічних властивостей у різних напрямках, зменшуючи анізотропію міцності та деформаційних характеристик. Натомість укладання шарів у одному напрямку (0°) призводить до сильної анізотропії, з різким погіршенням властивостей у поперечному напрямку через відсутність зв'язків між сусідніми шарами. Це потрібно враховувати при виготовленні виробів, які будуть піддаватися навантаженню у різних напрямках. Використання перехресного укладання також дозволяє досягати стабільніших електричних характеристик завдяки кращому перколяційному контакту наповнювачів між шарами.

3.4. Дослідження впливу об'ємного заповнення на властивості електропровідних композитів

У технологіях адитивного виробництва одним із важливих параметрів, що визначає функціональні характеристики виробів, є об'ємне заповнення. Ступінь заповнення безпосередньо впливає на щільність виробу, його масу, механічні властивості та рівень електропровідності. Зменшення щільності конструкцій є особливо актуальним для виробництва елементів, де важливе зниження маси без суттєвого погіршення експлуатаційних властивостей, наприклад у галузях транспорту, аерокосмічній промисловості, портативній електроніці та засобах індивідуального захисту.

У цьому підрозділі досліджується вплив об'ємного заповнення (Рис. 3.21) на механічні та електричні властивості електропровідних полімерних композитів на

основі ТПУ та ПЕТГ, модифікованих вуглецевими наповнювачами. Основна увага приділяється встановленню межі, до якої можливо зменшувати ступінь заповнення виробу без критичного погіршення провідних характеристик. Дослідження спрямоване на визначення оптимального балансу між зменшенням маси виробу та забезпеченням необхідного рівня електропровідності для практичного застосування у відповідних технологічних сферах.

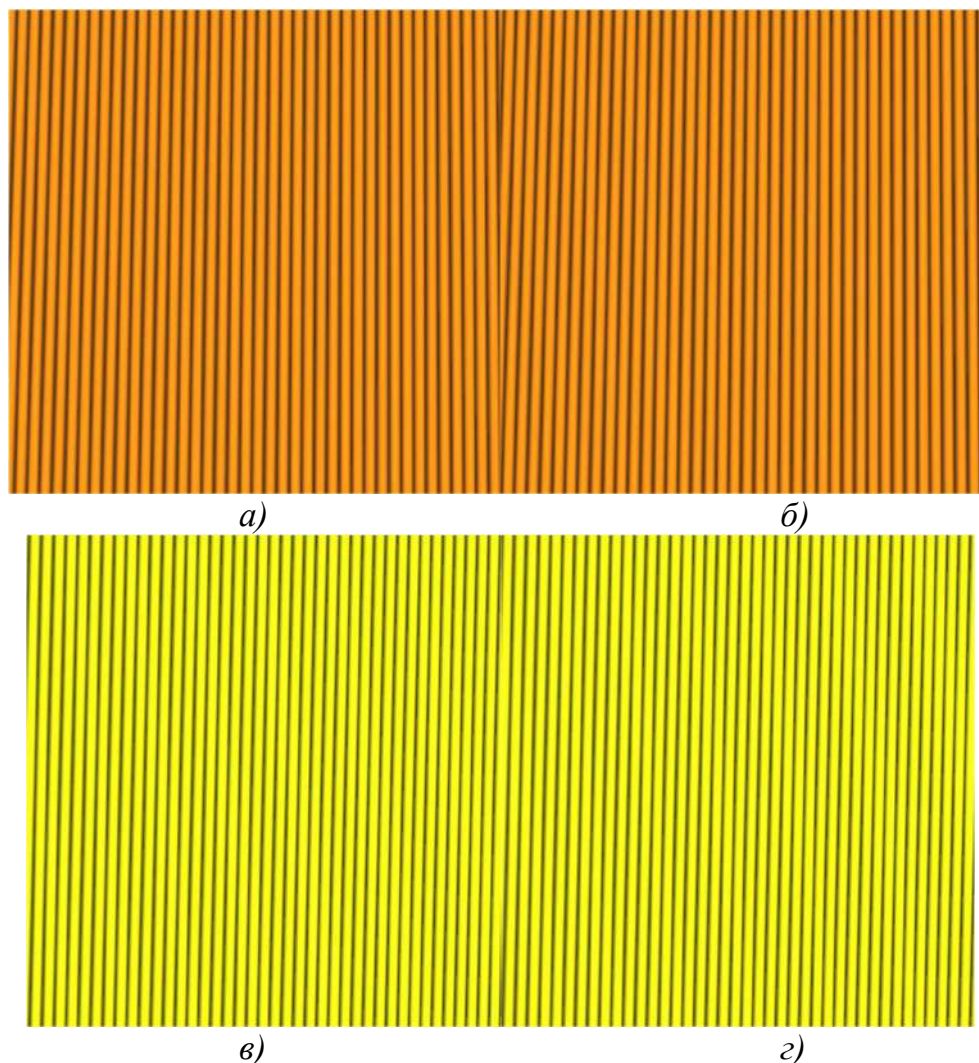


Рисунок 3.21 – Зразки різного типу заповнення: а) $K=1,0$, заповнення 100%; б) $K=0,8$, заповнення 100%; в) $K=1,0$, заповнення 90%; г) $K=1,0$, заповнення 80%.

Під час дослідження впливу об'ємного заповнення на властивості електропровідних полімерних композитів було використано тип заповнення 0° . Це пояснюється тим, що у багатьох практичних застосуваннях електропровідних

деталей, таких як токопровідні елементи, антистатичні пластини або екрани для захисту від електромагнітних перешкод, основний напрямок протікання струму співпадає з напрямком розподілу шарів полімеру. Саме вздовж напрямку екструзії формується найбільш щільна та безперервна перколяційна структура наповнювачів, що забезпечує мінімальний електричний опір у повздовжньому напрямку. Використання орієнтації 0° дозволяє максимально точно змоделювати експлуатаційні умови роботи виробів, де критичним є забезпечення стабільної провідності вздовж головної осі навантаження або струмопроводу.

Отримані результати показали, що зменшення щільності заповнення призводить до очікуваного зниження густини виробів: від $1,22 \text{ кг/дм}^3$ для 100 % заповнення до $0,96 \text{ кг/дм}^3$ для 80 % заповнення із одночасним застосуванням менших коефіцієнтів екструзії (Табл. 3.12, 3.13). Водночас механічні властивості зазнають помітного зниження: видовження при розриві у напрямку 0° зменшилося з 214 % до 179 %, а міцність при розриві з 25,1 МПа до 17,9 МПа. Особливо помітно знизилися характеристики у поперечному напрямку: видовження при розриві в напрямку 90° впало з 79 % до 35 %, а міцність із 7,4 МПа до 3,6 МПа. Це пояснюється зменшенням кількості матеріалу в структурі виробу, що призводить до формування більшої кількості міжшарових пустот і зменшує кількість контактів між частинками наповнювача в поперечному напрямку.

Що стосується електричних характеристик, зменшення щільності заповнення також призводить до збільшення поверхневого і об'ємного опору, однак у повздовжньому напрямку зміни є менш критичними. Поверхневий опір верхнього шару вздовж напрямку друку збільшився з $86,44 \text{ Ом/}\square$ при 100 % заповненні до $109,33 \text{ Ом/}\square$ при 80 % заповненні, тобто на приблизно 25 %. Водночас у поперечному напрямку поверхневий опір зріс набагато сильніше — від $99,38 \text{ Ом/}\square$ до $450,69 \text{ Ом/}\square$. Об'ємний опір матеріалів також збільшився: з $500 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для повністю заповнених зразків до $977 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для зразків із 80 % заповнення.

Таким чином, результати дослідження показали, що зменшення щільності виробів дозволяє істотно знизити масу матеріалу без критичного погіршення електропровідності у напрямку 0° , який є основним для практичного застосування

таких матеріалів. При заповненні 80–90 % зберігається прийнятний рівень електропровідності вздовж напрямку друку, тоді як у поперечному напрямку відбувається суттєве погіршення характеристик. Це слід враховувати при проєктуванні виробів для тих застосувань, де струм або електричний сигнал передається переважно в одному визначеному напрямку. Результати підтверджують можливість інженерного регулювання щільності полімерних композитів з електропровідними наповнювачами залежно від вимог до механічних та електричних характеристик готового виробу.

Таблиця 3.12 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,4 мм на основі ТПУ, наповненого 20% Vulcan XC72

Композиція		ТПУ 528	ТПУ 529	ТПУ 530	ТПУ 531	ТПУ 532
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.22	1.21	1.19	1.08	0.97
Видовження при розриві, %	0°	214	211	207	198	187
	90°	79	73	61	49	36
Міцність при розриві, МПа	0°	25.1	23.6	22.4	20.5	18.4
	90°	7.4	7.5	6.9	5.5	3.1
Поверхневий опір, Ом/□	0°	86.44	90.32	97.19	99.55	100.04
	90°	99.38	106.22	134.77	247.61	491.25
Об'ємний опір, Ом·м		500	513	549	641	785

Продовжуючи дослідження впливу об'ємного заповнення на властивості електропровідних композитів, були також проаналізовані композиції на основі ТПУ

Latipur 9025, модифікованого 7 % вуглецевих нанотрубок NC7000. Усі зразки друкувалися із застосуванням типу заповнення 0°, при температурі екструзії 250 °С, температурі першого шару 260 °С, фіксованій швидкості друку 50 мм/с, висоті шару 0,4 мм для сопел 0,8 мм та 0,2 мм для сопел 0,4 мм (Табл. 3.14, 3.15). Температура столу була встановлена на рівні 90 °С, а всі філаменти перед друком проходили попереднє висушування.

Таблиця 3.13 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,2 мм на основі ТПУ, наповненого 20% Vulcan XC72

Композиція		ТПУ 533	ТПУ 534	ТПУ 535	ТПУ 536	ТПУ 537
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.21	1.19	1.17	1.08	0.96
Видовження при розриві, %	0°	206	203	202	188	179
	90°	77	70	59	48	35
Міцність при розриві, Мпа	0°	24.2	22.9	21.6	19.6	17.9
	90°	8.4	8.4	8.0	6.2	3.6
Поверхневий опір, Ом/□	0°	93.50	97.03	103.64	106.42	109.33
	90°	91.79	97.59	123.50	229.24	450.69
Об'ємний опір, Ом·м		632	648	685	804	977

Отримані результати свідчать, що композити з нанотрубками демонструють значно вищу електропровідність порівняно з композиціями, наповненими

технічним вуглецем. При щільності заповнення 100 % густина зразків коливалася у межах 1,19–1,22 кг/дм³, а при зменшенні заповнення до 80 % густина падала до 0,96–1,07 кг/дм³. Видовження при розриві у повздовжньому напрямку залишалося на високому рівні навіть при зменшенні заповнення: від 251 % до 207 %. У поперечному напрямку видовження очікувано знижувалося від 74 % до 33 %, що пов'язано із втратою міжшарової зшивки при меншій кількості матеріалу.

Таблиця 3.14 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,4 мм на основі ТПУ, наповненого 7% NC7000

Композиція		ТПУ 928	ТПУ 929	ТПУ 930	ТПУ 931	ТПУ 932
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.22	1.19	1.20	1.07	0.97
Видовження при розриві, %	0°	251	252	239	237	217
	90°	74	67	58	47	34
Міцність при розриві, МПа	0°	32.0	30.0	29.0	26.0	23.0
	90°	19.1	19.3	18.2	14.4	8.5
Поверхневий опір, Ом/□	0°	1.19	1.26	1.36	1.38	1.37
	90°	1.49	1.63	2.00	3.66	7.53
Об'ємний опір, Ом·м		10.2	10.3	11.3	13.3	15.7

Міцність при розриві у напрямку 0° змінювалася від 32,0 МПа при повному заповненні до 23,0 МПа при 80 % заповненні, що свідчить про загальне зменшення

несучої здатності виробів зі зниженням щільності. Проте значення міцності навіть при 80 % залишалися на достатньо високому рівні для багатьох практичних застосувань. У поперечному напрямку міцність при розриві зменшилася суттєвіше: з 19,1 МПа до 9,3 МПа, що є прямим наслідком меншої кількості точок з'єднання між сусідніми шарами.

Таблиця 3.15 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,2 мм на основі ТПУ, наповненого 7% NC7000

Композиція		ТПУ 933	ТПУ 934	ТПУ 935	ТПУ 936	ТПУ 937
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ширина екструзії, мм		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Висота шару, мм		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.19	1.17	1.18	1.07	0.96
Видовження при розриві, %	0°	238	235	235	222	207
	90°	73	64	56	44	33
Міцність при розриві, Мпа	0°	31.0	29.0	28.0	25.0	23.0
	90°	22.1	22.0	20.4	16.8	9.3
Поверхневий опір, Ом/□	0°	1.27	1.36	1.42	1.48	1.49
	90°	1.40	1.45	1.89	3.45	6.65
Об'ємний опір, Ом·м		12.9	13.0	14.2	16.3	20.2

Електропровідність композитів з нанотрубками виявилася дуже стабільною у напрямку 0°. Поверхневий опір верхнього шару зразків залишався на рівні 1,19–1,49 Ом/□ навіть при зниженні щільності заповнення до 80 %. Водночас у

поперечному напрямку поверхневий опір суттєво зростає: від 1,49 Ом/□ при 100 % до 6,65 Ом/□ при 80 %. Це вказує на те, що перколяційна структура, орієнтована вздовж напрямку друку, залишається ефективною навіть при розрідженій внутрішній структурі виробу, тоді як у поперечному напрямку контакти між нанотрубками стають менш стабільними.

Об'ємний опір також зазнавав змін: при 100 % заповненні він становив 10,2–11,3 Ом·м, а при зниженні заповнення до 80 % зростає до 20,2 Ом·м. Таким чином, навіть при значному зменшенні кількості матеріалу композити на основі ТПУ з 7 % вуглецевих нанотрубок зберігають високий рівень електропровідності у напрямку друку, що робить їх придатними для використання у виробках, де критично важливе поєднання малої маси та електропровідності. Результати демонструють, що матеріали з вуглецевими нанотрубками є більш стійкими до розрідження структури порівняно з матеріалами, наповненими технічним вуглецем, що розширює можливості їх практичного застосування у легких токопровідних конструкціях.

Дослідження властивостей електропровідних полімерних композитів на основі ПЕТГ KN200, модифікованого 20 % технічного вуглецю Vulcan XC72, із різною щільністю заповнення та параметрами друку, дозволило виявити особливості їхньої поведінки при варіації структурної щільності (Табл. 3.16, 3.17).

Отримані результати показали, що густина зразків зменшувалася з 1,31–1,30 кг/дм³ при 100 % заповненні до 1,18–1,06 кг/дм³ при 80 % заповненні. Видовження при розриві у напрямку 0° залишалося на досить низькому рівні навіть при повному заповненні (33–29 %), а при зменшенні заповнення до 80 % падало до 24 %. У поперечному напрямку видовження було ще меншим, зменшуючись від 11 % до 4 %, що вказує на значну крихкість матеріалу в напрямку, перпендикулярному до укладання шарів.

Таблиця 3.16 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,4 мм на основі ПЕТГ, наповненого 20% Vulcan XC72

Композиція		ПЕТГ 528	ПЕТГ 529	ПЕТГ 530	ПЕТГ 531	ПЕТГ 532
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		270	270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С		280	280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.31	1.30	1.28	1.18	1.06
Видовження при розриві, %	0°	33	30	29	28	25
	90°	11	11	10	7	4
Міцність при розриві, Мпа	0°	26	25	24	23	20
	90°	10	10	9	6	4
Поверхневий опір, Ом/□	0°	316	325	331	352	395
	90°	389	405	431	470	582
Об'ємний опір, Ом·м		916	932	944	1190	1470

Таблиця 3.17 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,2 мм на основі ПЕТГ, наповненого 20% Vulcan XC72

Композиція		ПЕТГ 533	ПЕТГ 534	ПЕТГ 535	ПЕТГ 536	ПЕТГ 537
Параметри АВ						
Т екструзії, °С		270	270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С		280	280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії		1	0.9	0.8	1	1
Щільність заповнення, %		100	100	100	90	80
Властивості						
Густина, кг/дм ³		1.31	1.30	1.28	1.18	1.06
Видовження при розриві, %	0°	32	30	29	27	24
	90°	11	10	9	7	4
Міцність при розриві, Мпа	0°	26	25	25	22	20
	90°	10	10	9	6	4
Поверхневий опір, Ом/□	0°	321	333	342	358	404
	90°	396	411	430	522	647
Об'ємний опір, Ом·м		912	920	931	1170	1440

Міцність при розриві в повздовжньому напрямку також поступово знижувалася від 26 МПа до 20 МПа при зменшенні щільності заповнення. У поперечному напрямку міцність варіювалася від 10 МПа для повністю заповнених зразків до 4 МПа для зразків із 80 % заповнення. Такі результати є наслідком меншої кількості контактних точок між шарами при зниженому заповненні, що послаблює загальну несучу здатність виробу в поперечному напрямку.

Аналіз електричних характеристик показав, що поверхневий опір у напрямку друку зростає при зменшенні заповнення: від 316–331 Ом/□ при 100 % до 404 Ом/□ при 80 % заповнення. Значно сильніше зростає поверхневий опір у поперечному напрямку: від 389–431 Ом/□ до 647 Ом/□. Це свідчить про погіршення міжшарової електропровідності при зменшенні щільності заповнення через розрив перколяційних шляхів між шарами полімеру. Об'ємний опір збільшувався відповідно: з 916–944 Ом·м при 100 % заповненні до 1440–1470 Ом·м при 80 %.

Таким чином, результати свідчать, що для композитів на основі ПЕТГ із технічним вуглецем зниження щільності заповнення призводить до суттєвого погіршення як механічних, так і електропровідних властивостей. При зменшенні щільності структура виробів стає більш розрідженою, зростає кількість міжшарових пустот, що порушує безперервність провідних шляхів. Зокрема, навіть у напрямку друку спостерігається помітне збільшення поверхневого опору, що обмежує можливість значного зменшення ваги виробів без втрати електропровідних характеристик. Порівняно з композиціями на основі ТПУ з вуглецевими нанотрубками, системи ПЕТГ + Vulcan XC72 виявилися більш чутливими до розрідження структури, що слід враховувати при їхньому практичному використанні у виробках, де необхідно забезпечувати стабільну електропровідність при зниженій масі.

У продовження проведених досліджень було вивчено властивості електропровідних полімерних композитів на основі ПЕТГ KN200, модифікованого 7 % вуглецевих нанотрубок NC7000 (Табл. 3.18, 3.19)

Таблиця 3.18 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,4 мм на основі ПЕТГ, наповненого 7% NC7000

Композиція	ПЕТГ 928	ПЕТГ 929	ПЕТГ 930	ПЕТГ 931	ПЕТГ 932
Параметри АВ					
Т екструзії, °С	270	270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С	280	280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії	1	0.9	0.8	1	1
Щільність заповнення, %	100	100	100	90	80
Властивості					
Густина, кг/дм ³	1.32	1.31	1.30	1.19	1.06
Видовження при розриві, %	0°	54	54	53	49
	90°	19	18	16	11
Міцність при розриві, Мпа	0°	35	35	34	32
	90°	12	11	10	9
Поверхневий опір, Ом/□	0°	1.90	1.92	1.97	2.12
	90°	2.25	2.31	2.48	2.96
Об'ємний опір, Ом·м	28	29	31	43	64

Таблиця 3.19 – Властивості ЕПК з висотою шару 0,2 мм на основі ПЕТГ, наповненого 7% NC7000

Композиція	ПЕТГ 933	ПЕТГ 934	ПЕТГ 935	ПЕТГ 936	ПЕТГ 937
Параметри АВ					
Т екструзії, °С	270	270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С	280	280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії	1	0.9	0.8	1	1
Щільність заповнення, %	100	100	100	90	80
Властивості					
Густина, кг/дм ³	1.32	1.31	1.30	1.19	1.06
Видовження при розриві, %	0°	53	52	50	48
	90°	18	17	16	10
Міцність при розриві, Мпа	0°	34	33	32	30
	90°	13	12	10	9
Поверхневий опір, Ом/□	0°	1.91	1.94	2.00	2.17
	90°	2.28	2.35	2.59	3.59
Об'ємний опір, Ом·м	29	30	32	46	69

Отримані результати свідчать, що густина надрукованих зразків зменшувалася із 1,32–1,31 кг/дм³ при 100 % заповненні до 1,06 кг/дм³ при 80 % заповненні. Видовження при розриві у напрямку 0° залишалося досить високим: від 54–53 % при повному заповненні до 48–43 % при заповненні 80 %. У поперечному напрямку видовження при розриві зменшувалося з 19 % до 6 %, що вказує на зниження здатності матеріалу до деформації в напрямку, перпендикулярному до основного розподілу шарів.

Міцність при розриві в напрямку 0° варіювалася в межах 35–30 МПа при повному заповненні та знижувалася до 26 МПа при заповненні 80 %. У напрямку 90° міцність залишалася на рівні 12–6 МПа, що відображає характерний для адитивного виробництва рівень анізотропії властивостей через орієнтацію шарів матеріалу під час друку.

Електричні властивості досліджуваних композитів демонстрували високу стабільність у напрямку друку навіть при зменшенні об'ємного заповнення. Поверхневий опір у напрямку 0° зростав від 1,90–1,97 Ом/□ для повністю заповнених зразків до 2,17–2,59 Ом/□ при 80 % заповненні, що є досить помірним збільшенням. Водночас у напрямку 90° поверхневий опір зростав більш помітно: з 2,25–2,48 Ом/□ до 3,55–4,05 Ом/□, що свідчить про погіршення контактів між шарами при зменшенні щільності матеріалу. Об'ємний опір також зростав: з 28–31 Ом·м для повністю заповнених зразків до 64–69 Ом·м для зразків із 80 % заповнення.

Таким чином, композити на основі ПЕТГ з вуглецевими нанотрубками продемонстрували високу стабільність механічних і особливо електропровідних характеристик при зміні об'ємного заповнення. Навіть при зниженні густини матеріалу на понад 20 % електропровідність у напрямку 0° залишалася на прийнятному рівні для більшості практичних застосувань. Це підтверджує, що використання вуглецевих нанотрубок як наповнювача забезпечує формування ефективної перколяційної структури, яка менш чутлива до порушення міжшарових контактів у порівнянні із композиціями, модифікованими технічним вуглецем. Отримані результати свідчать про перспективність використання таких матеріалів

для виготовлення легких електропровідних деталей, де критичним є забезпечення високого рівня провідності при мінімізації маси виробу.

У результаті проведених досліджень встановлено, що зменшення об'ємного заповнення виробів із електропровідних полімерних композитів на основі ТПУ та ПЕТГ, модифікованих технічним вуглецем Vulcan XC72 або вуглецевими нанотрубками NC7000, дозволяє істотно знизити густину матеріалів без критичного погіршення електропровідних властивостей у напрямку основного розподілу шарів. Густина виробів зменшувалася на 20–25 %, зокрема з 1,22 кг/дм³ до 0,96 кг/дм³ для систем на основі ТПУ, а для ПЕТГ – з 1,32 кг/дм³ до 1,06 кг/дм³. При цьому поверхневий опір уздовж напрямку друку для ТПУ-композитів із вуглецевими нанотрубками збільшувався лише незначно – з 1,19 Ом/□ до 1,49 Ом/□, що становить приблизно 25 % приросту. Для ТПУ з технічним вуглецем збільшення опору було сильнішим – від 86,4 Ом/□ до 109,3 Ом/□. ПЕТГ-композити продемонстрували подібні тенденції: зокрема, матеріали з нанотрубками мали ріст поверхневого опору лише на 30–35 %, тоді як системи із Vulcan XC72 демонстрували ріст поверхневого опору від 316 Ом/□ до 404 Ом/□, що є більш значним.

Наукова новизна цієї частини дослідження полягає в тому, що вперше було показано, що композити з вуглецевими нанотрубками демонструють вищу стабільність електропровідності навіть при зниженій густині структури порівняно з композитами, модифікованими технічним вуглецем. Розкрито механізми збереження перколяційної структури вздовж напрямку друку при зменшенні щільності, що забезпечує мінімальні зміни електропровідності у критичних застосуваннях.

Практична значимість одержаних результатів полягає у можливості інженерного регулювання маси виробів без істотної втрати електропровідних характеристик, що є надзвичайно важливим для галузей, де критичною є мінімізація ваги – транспорту, аерокосмічної промисловості, портативної електроніки, захисних екранів та елементів електроніки. Показано, що застосування вуглецевих нанотрубок як наповнювача відкриває можливості для

проектування легких, міцних і водночас стабільно електропровідних конструкцій із заданими характеристиками залежно від вимог до механічної міцності та рівня електропровідності у виробках різного призначення.

Висновки до розділу 3

1. Вперше було встановлено, що критичний вміст технічного вуглецю Vulcan XC72 для утворення перколяційної структури в матриці ТПУ становить 17 ± 2 %, тоді як у ПЕТГ — 20–23 %. У випадку вуглецевих нанотрубок NC7000 критичний вміст у ТПУ становить $4,5 \pm 0,7$ %, а в ПЕТГ — 6,0–6,8 %. Це свідчить про вищу здатність гнучкої матриці термопластичного поліуретану до орієнтації та фіксації провідних шляхів.
2. У ході досліджень показано, що лише завдяки оптимізації технологічних параметрів FFF-друку — без зміни складу композицій — вдалося зменшити поверхневий опір надрукованих виробів на 17–35 % залежно від системи. Наприклад, для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 опір зменшився з 104 до 86–92 Ом/□, а для систем із вуглецевими нанотрубками з 2,20 до 1,40–1,50 Ом/□.
3. Вперше було виявлено, що попереднє осушування філаменту перед 3D-друком дозволяє знизити поверхневий опір матеріалів на 10–20 % та підвищити видовження при розриві на 15–30 % за рахунок усунення гідролітичної деградації полімерної матриці та покращення міжфазної взаємодії.
4. Розкрито новий механізм впливу температури столу на електропровідність першого шару: підвищення температури столу від 40 до 100 °C знижує поверхневий опір першого шару на 15–25 %, завдяки зменшенню швидкості охолодження й збереженню перколяційної сітки.
5. Встановлено, що при виборі типу заповнення шарів 45°/–45° досягається найменша анізотропія механічних властивостей виробів: різниця видовження при розриві вздовж і поперек шарів складала лише 2–5 %, тоді як при заповненні 0°/90° або 0° вона досягала 50–80 %.

6. Встановлено, що композити на основі ТПУ з вуглецевими нанотрубками демонструють найкращу стабільність провідності при зниженні щільності: при зменшенні заповнення на 20 % поверхневий опір зростає лише з 1,19 Ом/□ до 1,49 Ом/□ (+25 %), тоді як у композитах з технічним вуглецем Vulcan XC72 опір зростає із 86,4 до 109,3 Ом/□ (+27 %).
7. Виявлено, що зменшення висоти шару друку до 0,2 мм для сопла 0,4 мм або до 0,4 мм для сопла 0,8 мм дозволяє досягти найкращого поєднання механічної міцності (підвищення на 10–15 %) та зниження поверхневого опору на 10–20 % завдяки кращій міжшаровій адгезії та меншій дефектності.
8. Практична значимість отриманих результатів полягає в тому, що на основі оптимізації параметрів FFF-друку без зміни складу композиту можна цілеспрямовано регулювати електропровідність і механічні властивості виробів. Це дозволяє створювати легкі електропровідні елементи зі збереженням необхідної провідності і механічної надійності, що відкриває широкі можливості їхнього застосування у сенсорних системах, антистатичних елементах та електромагнітних екранах.

РОЗДІЛ 4. МОДИФІКАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Актуальні виклики, пов'язані зі створенням функціональних матеріалів для сучасних електронних, телекомунікаційних і захисних технологій, вимагають не лише забезпечення високого рівня електропровідності полімерних композитів, але й розширення їхніх функціональних властивостей. Проведені в попередніх розділах дослідження дозволили встановити базові закономірності формування провідних структур при адитивному виробництві електропровідних композитів на основі ТПУ та ПЕТГ з використанням технічного вуглецю та вуглецевих нанотрубок. Водночас практичне застосування таких матеріалів у різних галузях вимагає подальшого вдосконалення їхніх характеристик, таких як керованість провідністю, електромагнітне екранування та собівартість виробів.

Одним із напрямків розвитку є модифікація електропровідних композитів за рахунок введення спеціальних добавок. Додавання карбонату кальцію дозволяє регулювати реологічні властивості розплаву та знизити собівартість виробів, декабромдифенілетан може впливати на міжфазні взаємодії та перколяційну структуру, а також на антипіренні властивості, а карбонільне залізо відкриває перспективи для створення матеріалів із магнітно-електропровідними властивостями, що особливо важливо для радіопоглинальних покриттів.

Одночасно із цим зросла зацікавленість у використанні гібридних наповнювачів, які поєднують частинки різної природи. Поєднання технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками дозволяє об'єднати переваги обох типів наповнювачів: широку перколяційну мережу та високоефективні точки контакту. Це відкриває можливості для створення матеріалів зі зниженою концентрацією провідних наповнювачів при збереженні або навіть покращенні електропровідності.

Ще одним напрямом дослідження є вивчення взаємодії електропровідних композитів із електромагнітним випромінюванням. Зокрема, великі перспективи відкриває створення комірчастих полімерних структур із контрольованими

електричними властивостями для поглинання радіохвиль. Це особливо актуально для захисту інформації, безпеки зв'язку та створення захисту від засобів РЕБ. У підрозділі 4.3 планується виготовлення за допомогою адитивного виробництва спеціальних геометричних структур і дослідження їх здатності до екранування та поглинання електромагнітного випромінювання в широкому частотному діапазоні.

4.1 Модифікація електропровідних композитів

З метою розширення функціональності електропровідних полімерних композиційних матеріалів, наступним логічним етапом дослідження стало створення модифікованих та гібридних композицій на основі вже розроблених електропровідних систем. Основною ідеєю цього етапу є не тільки збереження базового рівня електропровідності композицій, досягнутого у розділі 3, але й надання матеріалам додаткових характеристик, які є важливими для практичних сфер застосування — зниження собівартості, підвищення магнітних властивостей та забезпечення негорючості.

Для реалізації цього завдання як базові системи були обрані композиції, що продемонстрували найкраще поєднання механічних та електропровідних властивостей у попередньому дослідженні, а саме: ТПУ 5 (ТПУ + 20 % Vulcan XC72), ТПУ 9 (ТПУ + 7 % NC7000), ПЕТГ 5 (ПЕТГ + 20 % Vulcan XC72) та ПЕТГ 9 (ПЕТГ + 7 % NC7000). У кожен з цих систем додатково вводились спеціально підібрані модифікуючі наповнювачі у кількості 10 % та 20 % від загальної маси композиції.

До складу композицій вводилися такі модифікуючі компоненти: карбонат кальцію марки Omyafiber 800, карбонільне залізо та декабромдифенілетан.

Процес виготовлення компаундів здійснювався на двошнековому екструдері за температурними режимами, підібраними відповідно до основного полімеру (Табл. 4.1, 4.2).

Таблиця 4.1 – параметри компаундування модифікованих ЕПК на основі термопластичного поліуретану

Композиція	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Laripur 9025, %	70	60	83	73	70	60
TB Vulcan XC72, %	20	20	0	0	20	20
BHT NanoCyl 7000, %	0	0	7	7	0	0
К.к. OF 800, %	10	20	10	20	0	0
К. залізо ВК-3, %	0	0	0	0	10	20
T, °C (Зона 1)	50	50	50	50	50	50
T, °C (Зона 2)	190	190	190	190	190	190
T, °C (Зона 3)	210	210	210	210	210	210
T, °C (Зона 4)	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 5)	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 6)	215	215	215	215	215	215
T, °C (Розплав)	214	217	212	215	213	214
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	6.0	6.2	3.4	3.5	6.0	6.0
Частота основного двигуна, Гц	25	25	28	28	25	25
Тиск розплаву, бар	22	23	32	34	21	24
Продуктивність, кг/год	5.0	5.1	2.8	2.9	5.0	5.0

Продовження таблиці 4.1

Композиція	M7	M8	M9	M10	M11	M12
Laripur 9025, %	83	73	70	60	83	73
TB Vulcan XC72, %	0	0	20	20	0	0
BHT NanoCyl 7000, %	7	7	0	0	7	7
К. залізо ВК-3, %	10	20	0	0	0	0
Декабромфенілетан	0	0	10	20	10	20
T, °C (Зона 1)	50	50	50	50	50	50
T, °C (Зона 2)	190	190	190	190	190	190
T, °C (Зона 3)	210	210	210	210	210	210
T, °C (Зона 4)	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 5)	200	200	200	200	200	200
T, °C (Зона 6)	215	215	215	215	215	215
T, °C (Розплав)	213	214	216	218	215	218
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	3.5	3.5	6.0	6.0	3.1	2.9
Частота основного двигуна, Гц	28	28	25	25	28	28
Тиск розплаву, бар	33	34	26	29	36	40
Продуктивність, кг/год	2.9	2.9	5.0	5.0	2.6	2.4

Таблиця 4.2 – параметри компаундування модифікованих ЕПК на основі поліетилен терефталат гліколю

Композиція	M1	M2	M3	M4	M5	M6
KN200, %	70	60	83	73	70	60
TB Vulcan XC72, %	20	20	0	0	20	20
BHT NanoCyl 7000, %	0	0	7	7	0	0
К.к. OF 800, %	10	20	10	20	0	0
К. залізо ВК-3, %	0	0	0	0	10	20
T, °C (Зона 1)	45	45	50	50	45	45
T, °C (Зона 2)	255	255	242	242	255	255
T, °C (Зона 3)	260	260	270	270	260	260
T, °C (Зона 4)	255	255	253	253	255	255
T, °C (Зона 5)	250	250	252	252	250	250
T, °C (Зона 6)	265	265	275	275	265	265
T, °C (Розплав)	251	254	264	267	253	257
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	7.8	7.6	4.6	4.6	7.6	7.3
Частота основного двигуна, Гц	25	25	28	28	25	25
Тиск розплаву, бар	16	17	27	28	17	19
Продуктивність, кг/год	6.1	6.1	3.6	3.7	6.3	6.4

Продовження таблиці 4.2

Композиція	M7	M8	M9	M10	M11	M12
KN200, %	83	73	70	60	83	73
TB Vulcan XC72, %	0	0	20	20	0	0
BHT NanoCyl 7000, %	7	7	0	0	7	7
К. залізо ВК-3, %	10	20	0	0	0	0
Декабромфенілетан, %	0	0	10	20	10	20
T, °C (Зона 1)	50	50	45	45	50	50
T, °C (Зона 2)	242	242	255	255	242	242
T, °C (Зона 3)	270	270	260	260	270	270
T, °C (Зона 4)	253	253	255	255	253	253
T, °C (Зона 5)	252	252	250	250	252	252
T, °C (Зона 6)	275	275	265	265	275	275
T, °C (Розплав)	265	269	256	260	267	271
T, °C (Ванна охолодження)	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	4.5	4.3	7.5	7.2	4.4	4.1
Частота основного двигуна, Гц	28	28	25	25	28	28
Тиск розплаву, бар	30	33	18	21	31	35
Продуктивність, кг/год	3.7	3.5	6.1	6.0	3.6	3.4

При компаундуванні термопластичного поліуретану з різними модифікуючими наповнювачами температурний профіль по всіх композиціях був витриманий на рівні 190–215 °С, де в першій зоні подавання температура становила 50 °С, що забезпечувало попереднє нагрівання та дегазацію полімерної суміші, тоді як у зонах плавлення та змішування підтримувалась температурна стабільність для запобігання термодеструкції матриці, зокрема: 190 °С у зоні 2, 210 °С у зоні 3, 200 °С у зонах 4–5 та 215 °С у зоні 6. Фіксована температура розплаву варіювалась в межах 212–218 °С залежно від типу наповнювача, де найвища температура (218 °С) спостерігалась у зразках із декабромфеніетаном через зростання в'язкості розплаву та термоізоляційний ефект добавки.

На ділянці охолодження температура ванни підтримувалась на рівні 20 °С. Параметри приводу змінювались відповідно до наповненості системи: базові композиції на основі Vulcan XC72 і без модифікаторів перероблялись при частоті основного двигуна 25 Гц та тягнучого пристрою 6,0–6,2 Гц, а композиції з нанотрубками та модифікаторами потребували підвищення до 28 Гц на основному двигуні для підтримки стабільного тиску розплаву, який сягав 34–40 бар (порівняно з 22–26 бар для немодифікованих композицій). При цьому частота тягнучого пристрою знижувалася до 2,9–3,5 Гц, що обумовлено зменшенням продуктивності екструзії через значно вищу в'язкість розплаву з ВНТ.

Варто відзначити, що введення 10–20 % карбонату кальцію не викликало суттєвих змін у в'язкісних характеристиках компаунду і дозволило зберегти продуктивність лінії на рівні 5,0–5,1 кг/год, тоді як додавання нанотрубок знижувало продуктивність до 2,8–2,9 кг/год, а поєднання з декабромфеніетаном — до 2,4–2,6 кг/год.

Компаундування композицій на основі поліетилентерефталату-гліколю (ПЕТГ) із включенням модифікуючих наповнювачів здійснювалось із дотриманням підвищених температур переробки, характерних для цього типу поліестеру, що забезпечує повноцінне пластифікування полімерної матриці та рівномірне диспергування функціональних добавок у розплаві.

Температурні режими в зонах нагріву екструдера адаптувались до складу композиції. У всіх зразків зона 1 підтримувалась на рівні 45–50 °С, що дозволяло уникнути передчасного плавлення та забезпечити поступовий нагрів. У зонах 2–4 створювався поступовий градієнт нагріву від 242 до 270 °С: композиції з вуглецевими нанотрубками вимагали вищої температури через збільшення в'язкості системи, натомість зразки з наповнювачем на основі карбонату кальцію або ВК-3 перероблялись при нижчому піку температур. У зоні 6 температура досягала 265–275 °С, що забезпечувало повну пластикацію суміші перед виходом у головку. Температура розплаву при цьому змінювалась в межах 251–271 °С.

При переробці композицій з високов'язкими наповнювачами, зокрема ВНТ та декабромфеніетаном, спостерігалось зростання тиску розплаву до 30–35 бар, що супроводжувалось необхідністю зниження частоти тягнучого пристрою до 4.1–4.6 Гц. Це свідчить про необхідність уповільнення витягування філаменту для запобігання його розриву та деформації на подальших етапах переробки. Частота обертання головного двигуна у всіх випадках складала 25 або 28 Гц, залежно від рецептури: вищі частоти використовувалися для композицій з нанотрубками, що потребували більш інтенсивного зсуву для диспергування наповнювача.

Продуктивність процесу варіювалася в межах 6.0–6.4 кг/год для композицій без ВНТ, що пояснюється меншою в'язкістю розплаву. Для систем з нанотрубками або антипіренами вона знижувалась до 3.4–3.7 кг/год внаслідок підвищеного опору екструзії. Це вказує на важливість точного регулювання режимів переробки залежно від типу функціонального наповнювача.

Таким чином, особливості компаундування ПЕТГ-композицій з модифікуючими добавками полягають у необхідності підвищених температур плавлення, зниженні швидкості витягування філаменту при підвищенні в'язкості розплаву та адаптації тиску та частоти приводу для стабілізації процесу. Збереження однорідності структури композицій досягалося за рахунок підтримання контролюваних температурних градієнтів та регулювання параметрів зсуву й охолодження, що дозволило отримати філамент з хорошими механічними

та електричними характеристиками для подальшого використання в адитивному виробництві.

Після виготовлення компаундів модифікованих електропровідних композицій було визначено їх механічні та електричні властивості. У ході дослідження впливу введення наповнювача на основі карбонату кальцію Omyafiber 800 на властивості електропровідних полімерних композицій було виявлено комплексне покращення електропровідних характеристик при збереженні або навіть підвищенні фізико-механічних параметрів (Табл. 4.3). Незважаючи на те, що карбонат кальцію є діелектриком, його введення у матрицю разом з електропровідними наповнювачами Vulcan XC72 або NanoCyl 7000 призводить до зменшення поверхневого опору. Це пояснюється перерозподілом фаз у полімерній матриці: додавання нерозчинного, структурно стабільного Omyafiber 800 призводить до витіснення частини полімеру та збільшення ефективної об'ємної концентрації електропровідних частинок. У випадку ТПУ-композицій поверхневий опір зменшився з 0.38 Ом/□ до 0.18 Ом/□ при переході від 0 % до 20 % вмісту карбонату кальцію, що становить зниження більш ніж у 2 рази. Аналогічна тенденція спостерігалася для композицій на основі ПЕТГ, де опір знизився з 1.3 Ом/□ до 1 Ом/□.

Водночас спостерігалось підвищення механічних характеристик. Зокрема, видовження при розриві в зразках ТПУ М3 та М4 перевищило 260 %, а міцність при розриві зросла до 32 МПа, що свідчить про позитивний ефект тонкодисперсного наповнювача на формування мікроструктури ВНТ. В ПЕТГ-композиціях спостерігалось аналогічне підвищення: при 20 % наповненні Omyafiber 800 видовження при розриві зросло до 30–33 %, а міцність – до 29–30 МПа. Це підтверджує, що кальцієвмісний наповнювач виконує роль структуроутворювача, формуючи «скелет» вуглецевих нанотрубок в полімері.

Таблиця 4.3 – властивості ЕПК, модифікованих за допомогою наповнювача на основі карбонату кальцію

Композиція	ТПУ М1	ТПУ М2	ТПУ М3	ТПУ М4	ПЕТГ М1	ПЕТГ М2	ПЕТГ М3	ПЕТГ М4
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	70	60	83	73	0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %	-	-	-	-	70	60	83	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	20	-	-	20	20	-	-
ВНТ NC7000, %	-	-	7	7	-	-	7	7
К.к. Omya fiber 800, %	10	20	10	20	10	20	10	20
Властивості								
Густина, кг/дм ³	1.32	1.42	1.29	1.41	1.35	1.43	1.36	1.42
ПТР, г/10 хв	1	0.9	0.3	0.2	9.2	7.1	5.1	3.2
Видовження при розриві, %	160	140	300	260	29	26	33	30
Міцність при розриві, Мпа	24	22	32	30	24	20	30	29
Поверхневий опір, Ом/□	41.00	34.00	0.21	0.18	110.00	96.00	1.20	1.05

Значне зниження показника ПТР у всіх випадках свідчить про зростання в'язкості розплаву внаслідок збільшення вмісту твердих включень, що необхідно враховувати при налаштуванні параметрів екструзії та 3D-друку. Попри це, зменшення ПТР не супроводжувалось погіршенням однорідності структури або деформаційних властивостей, що ще раз підтверджує ефективність використання Omya fiber 800 у якості технологічно активного модифікатора.

Таким чином, введення карбонату кальцію до електропровідних композицій ТПУ і ПЕТГ дозволяє суттєво зменшити поверхневий опір до рівня нижче 1 Ом/□ без погіршення або навіть із покращенням механічних властивостей, що є перспективним підходом до створення економічно вигідних багатофункціональних матеріалів для виробництва елементів електроніки, екрануючих компонентів та сенсорних елементів.

Результати випробувань електропровідних полімерних композицій, модифікованих карбонільним залізом, свідчать про складний і багатofакторний

вплив цього функціонального наповнювача на структуроутворення, електропровідність і механічну поведінку матеріалу (Табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – властивості ЕПК, модифікованих за допомогою карбонільного заліза

Композиція	ТПУ М5	ТПУ М6	ТПУ М7	ТПУ М8	ПЕТГ М5	ПЕТГ М6	ПЕТГ М7	ПЕТГ М8
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	70	60	83	73	0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	0	0	70	60	83	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	20	0	0	20	20	0	0
ВНТ NC7000, %	0	0	7	7	0	0	7	7
К. залізо ВК-3, %	10	20	10	20	10	20	10	20
Властивості								
Густина, кг/дм ³	2.03	2.69	1.91	2.58	2.01	2.67	1.77	2.44
ПТР, г/10 хв	1.1	0.9	0.4	0.3	9.4	7.4	5.3	3.3
Видовження при розриві, %	137	109	276	228	21	17	25	21
Міцність при розриві, Мпа	19	17	27	23	18	15	22	14
Поверхневий опір, Ом/□	17	11	0.09	0.06	46	31	0.50	0.32

Для базових композицій на основі технічного вуглецю (ТПУ М5, ПЕТГ М5) додавання 10–20 % карбонільного заліза (ТПУ М6, ПЕТГ М6) призводить до помірного зростання густини матеріалу — з 2.03 до 2.69 кг/дм³ для ТПУ та з 2.01 до 2.67 кг/дм³ для ПЕТГ, що очікувано з огляду на високу щільність самого заліза. Показник ПТР при цьому знижується, що свідчить про зростання в'язкості розплаву через більший вміст неорганічної фази й потенційне агрегаційне ущільнення частинок.

Найбільш виразний ефект спостерігається для електропровідності. Поверхневий опір ТПУ-композицій на основі технічного вуглецю знижується з 44 Ом/□ (ТПУ М5) до 17 Ом/□ (ТПУ М6), а на основі ВНТ — з 0.26 до 0.09 Ом/□ (ТПУ М7 → ТПУ М8). Аналогічна тенденція простежується і для ПЕТГ-композицій: зниження поверхневого опору з 119 до 46 Ом/□ для матеріалу з

технічним вуглецем (ПЕТГ М5 → ПЕТГ М6) та з 1.28 до 0.50 Ом/□ для матеріалу з ВНТ (ПЕТГ М7 → ПЕТГ М8). Це явище пояснюється тим, що дрібнодисперсні частинки карбонільного заліза мають високу електропровідність, а також, завдяки своїй сферичній морфології, здатні ефективно заповнювати міжчасткові проміжки між провідними частинками (особливо в системах з ВНТ), формуючи додаткові контактні містки в перколяційній мережі. Таким чином, залізо виконує роль не тільки провідного наповнювача як такого, а ще контактного активатора провідної сітки.

Механічні характеристики також демонструють позитивну синергію. Видовження при розриві в композиціях з ВНТ і залізом (ТПУ М7 → ТПУ М8) знижується лише помірно (276 % → 228 %), тоді як поверхневий опір падає майже вчетверо. Міцність при розриві при цьому знижується з 27 до 23 МПа, що також є прийнятним компромісом для функціональних матеріалів. У ПЕТГ-композиціях фіксується подібна ситуація — наприклад, для ПЕТГ М7 → М8 зниження опору вдвічі (1.28 → 0.32 Ом/□) супроводжується зменшенням міцності з 22 до 14 МПа та видовження з 25 до 21 %, що може бути прийнятним у застосуваннях, де критичним є саме рівень електропровідності.

У цілому карбонільне залізо показує себе як багатофункціональний модифікатор, що здатен знижувати поверхневий опір на 60–75 % у поєднанні з технічним вуглецем і до 75–80 % — у поєднанні з ВНТ, не викликаючи при цьому надмірної деградації механічних властивостей. Його ефективність вища, ніж у карбонату кальцію, завдяки більш сприятливій взаємодії з провідними частинками та участі в топології перколяційної сітки. Це робить його перспективним як електрофізичний та реологічний модифікатор у складі складних багатокомпонентних композицій.

Результати дослідження впливу декабромфенілетану як функціонального наповнювача на властивості електропровідних полімерних композитів свідчать про низку важливих закономірностей, зокрема в контексті сумісності з різними типами провідних частинок (Табл. 4.5). Додавання 10 і 20 % декабром у композиції на основі ТПУ та ПЕТГ призвело до закономірного підвищення густини матеріалу —

в середньому на 10–15 % у кожному випадку, що відповідає високій щільності органогалогенової сполуки.

Таблиця 4.5 – властивості ЕПК, модифікованих за допомогою декабромдифенілетану

Композиція	ТПУ М9	ТПУ М10	ТПУ М11	ТПУ М12	ПЕТГ М9	ПЕТГ М10	ПЕТГ М11	ПЕТГ М12
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	70	60	83	73	0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	0	0	70	60	83	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	20	0	0	20	20	0	0
ВНТ NC7000, %	0	0	7	7	0	0	7	7
Декабромдифенілетан, %	10	20	10	20	10	20	10	20
Властивості								
Густина, кг/дм ³	1.54	1.72	1.43	1.62	1.53	1.72	1.42	1.62
ПТР, г/10 хв	1.4	1.2	0.6	0.4	9.8	7.7	5.5	3.6
Видовження при розриві, %	186	168	316	301	32	26	51	43
Міцність при розриві, МПа	22	19	29	24	24	19	20	11
Поверхневий опір, Ом/□	32	20	0.11	0.09	57	51	0.75	0.57

Показник ПТР значно знижується при зростанні вмісту декабром, що свідчить про підвищення в'язкості розплаву й утруднення молекулярного ковзання під час переробки. Для ПЕТГ-композицій на основі ВНТ спостерігається зниження ПТР від 5.5 до 3.6 г/10 хв, а для ТПУ-композицій на основі ВНТ — з 0.6 до 0.4 г/10 хв, що може бути пов'язано з додатковими міжмолекулярними взаємодіями між декабромом і ВНТ, які погіршують текучість системи.

У контексті механічних властивостей спостерігається, що додавання декаброму дещо знижує міцність при розриві — наприклад, у ТПУ-композиції з технічним вуглецем (М9 → М10) міцність зменшується з 22 до 19 МПа, а у ПЕТГ-композиції (М9 → М10) — з 24 до 19 МПа. Аналогічна динаміка спостерігається і для матеріалів з ВНТ. При цьому видовження при розриві зменшується незначно, а

в композиціях з ВНТ залишається на високому рівні (316 % $\rightarrow$ 301 % у ТПУ М11 $\rightarrow$ М12), що свідчить про достатню збереженість еластичності системи навіть у присутності галогеновмісного модифікатора.

Найбільш цікавою є поведінка поверхневого опору. Введення декабродифенілетану спричинило зниження поверхневого опору як у композиціях з технічним вуглецем, так і з ВНТ. Зокрема, у ТПУ-системі з технічним вуглецем опір знизився з 32 до 20 Ом/□, а у системі з ВНТ — з 0.11 до 0.09 Ом/□. У ПЕТГ-композиціях аналогічна тенденція: у випадку ВНТ опір зменшився з 0.75 до 0.57 Ом/□. Таке зменшення можна пояснити мікрофазовим розподілом декабром, який сприяє ущільненню структури розплаву й забезпечує кращий контакт між частинками провідної фази, а також галогеновій природі сполуки.

Таким чином, модифікація ЕПК декабромом дозволяє не лише надати потенційні антипіренні властивості, але й знизити поверхневий опір на 37 % у випадку технічного вуглецю та до 24 % у випадку ВНТ, зберігаючи при цьому достатній рівень міцності та еластичності матеріалу. Це свідчить про значний потенціал декабром як структурного регулятора електропровідності, що працює не за рахунок власної провідності, а шляхом оптимізації морфології контактної сітки в межах композиції.

Процес виготовлення філаменту на основі електропровідних полімерних композицій, модифікованих карбонатом кальцію (Omyafiber 800), вимагав індивідуального підходу до налаштування температурних і механічних параметрів екструзії (Табл. 4.6). При переробці композицій на основі термопластичного поліуретану (ТПУ М2 та ТПУ М4), температура зони завантаження була встановлена на рівні 195 °С, а найвищі температури у другій і третій зонах сягали 225 °С та 220 °С відповідно.

При виготовленні філаменту з композицій на основі ПЕТГ (ПЕТГ М2 та ПЕТГ М4), температури у зоні завантаження були суттєво вищими (245–255 °С), що зумовлено вищою температурою плавлення ПЕТГ. У третій зоні температура сягала 280 °С, а у четвертій — 250 °С для ПЕТГ М2 та 270 °С. В обох випадках використання Omyafiber 800 призвело до помірного зростання тиску на фільтрі

розплаву порівняно з ЕПК без наповнювача — до 126 бар — внаслідок ущільнення структури розплаву за рахунок високої питомої поверхні частинок наповнювача. Температури гарячої ванни також були підняті (80 °С для ПЕТГ М2 та 83 °С для ПЕТГ М4) з метою забезпечення керованої кристалізації та охолодження екструдату без утворення залишкових внутрішніх напружень.

Таблиця 4.6 – параметри екструзії філаменту на основі ЕПК, модифікованих за допомогою наповнювача на основі карбонату кальцію

Композиція	ТПУ М2	ТПУ М4	ПЕТГ М2	ПЕТГ М4
Склад				
ТПУ Laripur 9025, %	60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	0	20	0
ВНТ NC7000, %	0	7	0	7
К.к. Omyafiber 800, %	20	20	20	20
Параметри виготовлення філаменту				
Температура 1 зони, °С	195	195	245	255
Температура 2 зони, °С	220	225	275	275
Температура 3 зони, °С	215	220	280	280
Температура 4 зони, °С	195	205	250	270
Температура гарячої ванни, °С	88	88	80	83
Температура холодної ванни, °С	19	19	19	19
Частота обертання шнека, Гц	2	1.6	2	1.5
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	4	2.7	4.6	3.1
Тиск на фільтрі розплаву, бар	111	135	109	126

Таким чином, ключовим результатом цього етапу є успішне виготовлення філаментів зі стабільними параметрами для подальшого застосування у 3D-друці з використанням ЕПК, модифікованих карбонатом кальцію. Це підтверджує технологічну сумісність наповнювача Omyafiber 800 з матрицями ТПУ та ПЕТГ у межах досліджених концентрацій. Зростання тиску на фільтрі при підвищенні полімерної фази узгоджується з очікуваним підвищенням в'язкості, що потребує регулювання режимів витяжки та охолодження з метою збереження геометричної стабільності філаменту.

Після виготовлення філаментів з електропровідних полімерних композицій, модифікованих карбонатом кальцію, було здійснено 3D-друк зразків і проведено комплексне дослідження їхніх фізико-механічних та електрофізичних властивостей. Для адитивного виготовлення зразків з філаментів, створених на основі електропровідних полімерних композицій, використовувалися параметри 3D-друку, що були попередньо відібрані в результаті досліджень, проведених у розділі 3. Температура екструзії для композицій на основі ТПУ становила 250 °С, а для ПЕТГ — 270 °С, що забезпечувало достатню текучість розплаву без його термічного руйнування та дозволяло формувати безперервні, рівномірно укладені шари. Температура першого шару була підвищеною (260 °С для ТПУ і 280 °С для ПЕТГ), що сприяло покращеній адгезії з поверхнею столу та зменшувало ризик розшарування на початку друку. Температура столу була підібрана як 90 °С для ТПУ і 80 °С для ПЕТГ, оскільки в цих діапазонах забезпечується зменшення залишкових внутрішніх напружень без викривлення зразків при охолодженні.

Швидкість екструзії становила 10 мм³/с, що відповідає швидкості переміщення головки 50 мм/с. Такий режим був підібраний експериментально як найстабільніший з точки зору досягнення високої щільності заповнення, рівномірної товщини шару та забезпечення достатнього часу для термозварювання між шарами. Діаметр сопла 0.8 мм у поєднанні з шириною екструзії 0.6 мм та висотою шару 0.4 мм дозволяє отримати хорошу структурну цілісність виробу за мінімальної кількості дефектів міжшарової адгезії. Таке співвідношення параметрів забезпечує також зниження електричного опору, що було доведено під час серії експериментів у підрозділах 3.2-3.4.

Усі зразки були надруковані з використанням типу заповнення -45°; 45°, оскільки саме ця схема розташування шарів забезпечила найкраще поєднання електропровідних та механічних характеристик у дослідженнях попереднього розділу. Зокрема, при такому кутовому чергуванні шарів спостерігалось підвищення показників міцності на розрив у порівнянні з типами заповнення 0° або 0°/90°, що обумовлено більш рівномірним розподілом напружень у структурі зразка.

Результати продемонстрували добру збереженість характеристик при переході від філаменту до виробу, виготовленого методом адитивного виробництва (Табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – властивості філаменту та адитивних виробів на основі ЕПК, модифікованих за допомогою наповнювача на основі карбонату кальцію

Композиція		ТПУ М2	ТПУ М4	ПЕТГ М2	ПЕТГ М4
Склад					
ТПУ Laripur 9025, %		60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %		0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %		20	0	20	0
ВНТ NC7000, %		0	7	0	7
К.к. Omyafiber 800, %		20	20	20	20
Параметри АВ					
Т екструзії, °С		250	250	270	270
Т екструзії першого шару, °С		260	260	280	280
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	80	80
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Властивості					
Густина, кг/дм ³	Філамент	1.43	1.42	1.44	1.42
	АВ	1.42	1.42	1.44	1.42
ПТР, г/10 хв	Філамент	1.2	0.4	8.3	3.3
	АВ	1.4	0.4	4.6	4.3
Видовження при розриві, %	Філамент	170	270	27	31
	АВ	130	240	22	26
Міцність при розриві, Мпа	Філамент	23	31	22	28
	АВ	21	31	23	28
Поверхневий опір, Ом/□	Філамент	48	0.82	185	1.1
	АВ	79	1.1	360	2
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	605	12.6	910	29

Для зразків на основі ТПУ М2 (60 % ТПУ, 20 % технічного вуглецю Vulcan XC72 та 20 % Omyafiber 800), поверхневий опір після друку становив 79 Ом/□, що лише незначно відрізняється від значення 48 Ом/□ у філаменті. Це свідчить про стабільність перколяційної структури та гарну сумісність між наповнювачами в умовах високотемпературної екструзії та повторного термоплавлення.

При цьому видовження при розриві зменшилось з 170 % до 130 %, а міцність при розриві лише незначно знизилась — з 23 до 21 МПа, що свідчить про збереження функціональності матеріалу для гнучких або деформівних застосувань. Значення об'ємного опору становило 605 Ом·м, що можна вважати прийнятним для статично електропровідних компонентів.

Для зразків ТПУ М4 (73 % ТПУ, 7 % ВНТ та 20 % Omyafiber 800) було зафіксовано ще кращі показники електропровідності — поверхневий опір після друку склав лише 1.1 Ом/□, що наближається до напівметалевих значень. Цьому сприяє поєднання ефективного сітчастого розгалуження ВНТ NanoCyl із ефектом “згущення” провідних доменів карбонатом кальцію. Цікаво, що значення поверхневого опору у філаменті було ще нижчим — 0.82 Ом/□, а об'ємний опір зразка — 12.6 Ом·м. При цьому механічні властивості збереглися на високому рівні: міцність при розриві не змінилася (31 МПа), видовження лише трохи зменшилось (з 270 до 240 %).

У випадку ПЕТГ М2, поверхневий опір зразків після друку склав 360 Ом/□ (проти 185 Ом/□ у філаменті), при цьому міцність при розриві зросла з 22 до 23 МПа, а видовження залишилось практично незмінним. Незважаючи на збільшення опору, матеріал може залишатись перспективним для неструктурних компонентів з електропровідними властивостями.

Для композиції ПЕТГ М4, було досягнуто найкращого поєднання електропровідності та механічних властивостей серед ПЕТГ-композицій: поверхневий опір після друку знизився до 2 Ом/□, міцність при розриві становила 28 МПа, а видовження — 26 %. Об'ємний опір залишився на рівні 29 Ом·м, що є достатнім для забезпечення функцій у виробках, призначених для електромагнітного екранування або відведення заряду.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що додавання Omyafiber 800 у кількості 20 % до електропровідних композицій на основі ТПУ та ПЕТГ дозволяє значно знизити поверхневий опір до без критичного погіршення механічних характеристик. Крім того, виготовлення філаменту з подальшим 3D-друком не призводить до руйнування перколяційних структур, що забезпечує технологічну придатність таких матеріалів до застосування в адитивному виробництві функціональних електропровідних компонентів.

В ході виготовлення філаменту з ЕПК, модифікованого карбонільним залізо, було виявлено суттєві особливості процесу виготовлення філаменту на основі композицій, модифікованих за допомогою карбонільного заліза (ТПУ М6, ТПУ М8, ПЕТГ М6 та ПЕТГ М8), порівняно з іншими композиціями.

Основною відмінністю є дещо змінений температурний профіль, що зумовлено присутністю карбонільного заліза, яке характеризується високою теплопровідністю та щільністю (Табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – параметри екструзії філаменту на основі ЕПК, модифікованих за допомогою карбонільного заліза

Композиція	ТПУ М6	ТПУ М8	ПЕТГ М6	ПЕТГ М8
Склад				
ТПУ Laripur 9025, %	60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	0	20	0
ВНТ NC7000, %	0	7	0	7
К. залізо ВК-3, %	20	20	20	20
Параметри виготовлення філаменту				
Температура 1 зони, °С	195	195	245	255
Температура 2 зони, °С	220	225	275	275
Температура 3 зони, °С	212	220	280	280
Температура 4 зони, °С	200	205	250	275
Температура гарячої ванни, °С	88	88	80	83
Температура холодної ванни, °С	19	19	19	19
Частота обертання шнека, Гц	2.0	1.7	2.0	1.7
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	4.1	2.9	4.6	3.2
Тиск на фільтрі розплаву, бар	109	122	104	117

Температура першої зони залишається аналогічною до інших композицій, проте температура третьої зони для ТПУ з карбонільним залізом була дещо знижена до 212 °С (ТПУ М6) порівняно з 215-220 °С для інших композицій. Таке зниження температури третьої зони сприяє запобіганню надмірному перегріванню та стабілізує процес екструзії, зменшуючи ризик термодеструкції полімеру.

Температура четвертої зони для ПЕТГ з карбонільним залізом залишається на високому рівні (250-275 °С), аналогічно до інших композицій, що необхідно для підтримки необхідної в'язкості розплаву. Однак наявність карбонільного заліза призводить до зростання тиску на фільтрі розплаву до значень 122 бар для ТПУ М8 і 117 бар для ПЕТГ М8, що вище, ніж у композицій без такого модифікатора. Збільшення тиску обумовлене високою щільністю і жорсткістю заліза, що підвищує опір течії матеріалу.

Продуктивність екструзії для композицій із залізом майже не змінюється, проте зменшення частоти обертання тягнучого пристрою для композицій з карбонільним залізом було необхідним для забезпечення більш повільного охолодження та стабілізації формування філаменту з метою уникнення розриву або нерівномірності діаметру волокна.

Таким чином, основні відмінності у екструзії філаменту композицій з карбонільним залізом пов'язані з необхідністю зниження температури у середніх зонах, підвищенням тиску на фільтрі розплаву через високу щільність заліза та зниженням швидкості тягнучого пристрою для забезпечення стабільності процесу та отримання якісного філаменту.

При дослідженні властивостей філаменту та друкованих виробів ЕПК на основі електропровідних наповнювачів з карбонільним залізом для всіх композицій був обраний однаковий набір оптимізованих параметрів друку, визначених у попередніх дослідженнях.

Отримані результати свідчать про суттєвий вплив карбонільного заліза на властивості отриманих матеріалів (Табл. 4.9). Густина композицій з карбонільним залізом є значно вищою (від 2,47 до 2,79 кг/дм³), ніж у вихідних композицій без цього наповнювача, що пояснюється високою густиною самого заліза. Індекс

текучості розплаву (ПТР) значно зменшується при введенні карбонільного заліза через збільшення в'язкості розплаву. Це вказує на те, що металевий наповнювач підвищує внутрішні напруження і перешкоджає вільній течії полімерного матеріалу.

Таблиця 4.9 – властивості філаменту та адитивних виробів на основі ЕПК, модифікованих за допомогою карбонільного заліза

Композиція		ТПУ М6	ТПУ М8	ПЕТГ М6	ПЕТГ М8
Склад					
ТПУ Laripur 9025, %		60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %		0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %		20	0	20	0
ВНТ NC7000, %		0	7	0	7
К. залізо ВК-3, %		20	20	20	20
Параметри АВ					
Т екструзії, °С		250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Властивості					
Густина, кг/дм ³	Філамент	2.72	2.54	2.73	2.53
	АВ	2.76	2.61	2.79	2.47
ПТР, г/10 хв	Філамент	1.8	0.3	7.7	6.7
	АВ	1.9	0.4	10.1	6.8
Видовження при розриві, %	Філамент	115	239	18	22
	АВ	103	198	15	20
Міцність при розриві, Мпа	Філамент	18	26	14	15
	АВ	18	26	14	15
Поверхневий опір, Ом/□	Філамент	50.81	0.11	34.34	1.47
	АВ	66.66	0.21	60.81	1.88
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	416	6.9	632	13

Механічні властивості продемонстрували деяке погіршення через введення заліза: видовження при розриві зменшилось для всіх композицій після 3D-друку порівняно з початковим філаментом. Наприклад, видовження при розриві для ТПУ М6 і ТПУ М8 зменшилось з 115 та 239% (філамент) до 103 та 198% відповідно (зразок після 3D-друку). Для ПЕТГ цей показник змінився з 18 та 22% до 15 та 20%. Міцність при розриві практично не змінилась для обох полімерів і залишилася на рівні близько 18-26 МПа для ТПУ та 14-15 МПа для ПЕТГ.

Електричні властивості демонструють значне покращення завдяки введенню карбонільного заліза, що суттєво зменшило поверхневий та об'ємний опір матеріалів. Наприклад, поверхневий опір зразка ТПУ М8 склав всього 0,21 Ом/□, а ПЕТГ М8 – 1,88 Ом/□, що є значним поліпшенням порівняно з іншими модифікаторами. Таке явище пов'язане з тим, що карбонільне залізо не тільки має високу електропровідність, але й формує власні перколяційні мережі в полімерній матриці, завдяки чому забезпечується високий рівень електропровідності при відносно невеликому об'ємному вмісті.

Отже, використання карбонільного заліза дозволило суттєво покращити електричні характеристики отриманих полімерних композитів при незначному погіршенні механічних властивостей, що свідчить про перспективність даного модифікатора для створення високоефективних функціональних матеріалів спеціального призначення.

Процес екструзії філаменту для зразків із декабромфенілетаном демонструє кілька характерних відмінностей від екструзії інших модифікованих композицій. Незважаючи на те, що температурні параметри зон екструзії, ванн охолодження та загальні технологічні режими були аналогічними іншим зразкам, введення декабромфенілетану вплинуло на в'язкість розплаву і, відповідно, на параметри обертання шнека і тягнучого пристрою, а також на тиск розплаву (Табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – параметри екструзії філаменту на основі ЕПК, модифікованих за допомогою декабромдифенілетану

Композиція	ТПУ M10	ТПУ M12	ПЕТГ M10	ПЕТГ M12
Склад				
ТПУ Laripur 9025, %	60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %	20	0	20	0
ВНТ NC7000, %	0	7	0	7
Декабромфенілетан, %	20	20	20	20
Параметри виготовлення філаменту				
Температура 1 зони, °C	195	195	245	255
Температура 2 зони, °C	220	225	275	275
Температура 3 зони, °C	212	220	280	280
Температура 4 зони, °C	200	205	250	275
Температура гарячої ванни, °C	88	88	80	83
Температура холодної ванни, °C	19	19	19	19
Частота обертання шнека, Гц	2.2	1.9	2.3	1.9
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	4.4	3.2	4.9	3.4
Тиск на фільтрі розплаву, бар	105	128	102	115

Частота обертання шнека для композицій з декабромом була дещо вищою порівняно з іншими зразками: ТПУ M10—2,2 Гц, ТПУ M12—1,9 Гц, ПЕТГ M10—2,3 Гц та ПЕТГ M12—1,9 Гц. Можливість підвищення цього параметра свідчить про менший опір матеріалу під час його руху крізь екструдер, що обумовлено нижчою в'язкістю розплаву полегшеним перебігом полімерної маси через наявність декабромфенілетану.

Частота обертання тягнучого пристрою також була підвищена порівняно з іншими композиціями. Для ТПУ M10 і M12 вона становила 4,4 та 3,2 Гц, а для ПЕТГ M10 і M12 – 4,9 та 3,4 Гц відповідно. Тиск на фільтрі розплаву в композиціях з декабромфенілетаном був відносно високим (ТПУ M10 – 105 бар, ТПУ M12 – 128 бар, ПЕТГ M10 – 102 бар, ПЕТГ M12 – 115 бар).

Результати досліджень властивостей композицій з декабромфенілетаном, отриманих у вигляді філаментів та зразків адитивного виробництва, демонструють низку цікавих закономірностей (Табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – властивості філаменту та адитивних виробів на основі ЕПК, модифікованих за допомогою декабромдифенілетану

Композиція		ТПУ M10	ТПУ M12	ПЕТГ M10	ПЕТГ M12
Склад					
ТПУ Laripur 9025, %		60	73	0	0
ПЕТГ KN200, %		0	0	60	73
ТВ Vulcan XC72, %		20	0	20	0
ВНТ NC7000, %		0	7	0	7
Декабромфенілетан, %		20	20	20	20
Параметри АВ					
Т екструзії, °С		250	250	270	270
Т екструзії першого шару, °С		260	260	280	280
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	80	80
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Властивості					
Густина, кг/дм ³	Філамент	1.73	1.59	1.72	1.61
	АВ	1.74	1.62	1.72	1.64
ПТР, г/10 хв	Філамент	2.4	0.5	9.1	7.6
	АВ	2.6	0.6	10.5	8.0
Видовження при розриві, %	Філамент	171	329	28	47
	АВ	157	265	24	42
Міцність при розриві, Мпа	Філамент	21	28	19	11
	АВ	21	28	19	11
Поверхневий опір, Ом/□	Філамент	97	0.17	57	2.58
	АВ	129	0.33	104	3.31
Об'ємний опір, Ом·м		521	8.4	782	11.4

Введення 20 % декабромфенілетану у полімерну матрицю на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) і поліетилентерефталатгліколю (ПЕТГ) суттєво вплинуло на фізико-механічні та електричні властивості композицій. Відмічено зниження густини філаментів та адитивних зразків порівняно з композиціями, що містили карбонільне залізо, через меншу густину самого

декабромфенілетану. Густина філаментів для ТПУ композицій коливалась в межах 1,59–1,73 кг/дм³, а для ПЕТГ—1,61–1,72 кг/дм³. Це підтверджує, що наповнювач має порівняно низьку щільність і дозволяє досягнути легших матеріалів.

Показник текучості розплаву (ПТР) дещо зріс, особливо помітно для композицій ТПУ М10 та ПЕТГ М10. Механічні властивості дещо знизилися порівняно з композиціями, що містять карбонільне залізо або карбонат кальцію. Видовження при розриві для композицій ТПУ у вигляді адитивних виробів складо від 157 % (ТПУ М10) до 265 % (ТПУ М12), для ПЕТГ – 24 % (ПЕТГ М10) та 42 % (ПЕТГ М12). Подібне зниження може бути пов'язане з недостатньою сумісністю декабромфенілетану з полімерною матрицею, що призводить до утворення дефектів і слабких міжфазних зв'язків.

Зменшення міцності при розриві також спостерігалось. Для композицій ТПУ цей показник становив 21–28 МПа, для ПЕТГ – від 11 до 19 МПа, що ще раз підтверджує те, що декабромфенілетан є менш ефективним щодо збереження механічних властивостей порівняно з іншими наповнювачами, зокрема карбонільним залізом.

Електричні властивості композицій суттєво залежать від виду електропровідного наповнювача. Поверхневий опір композицій із технічним вуглецем (ТПУ М10—129 Ом/□, ПЕТГ М10—104 Ом/□) суттєво вищий порівняно з композиціями з вуглецевими нанотрубками (ТПУ М12—0,33 Ом/□, ПЕТГ М12—3,31 Ом/□). В той же час, об'ємний опір для композицій з нанотрубками (ТПУ М12—8,4 Ом·м, ПЕТГ М12—11,4 Ом·м) також значно нижчий, ніж для композицій з технічним вуглецем (ТПУ М10—521 Ом·м, ПЕТГ М10—782 Ом·м). Це підтверджує ефективніше формування перколяційних структур саме при використанні вуглецевих нанотрубок, навіть у присутності декабромфенілетану.

Таким чином, використання декабромфенілетану дозволяє досягти виражених антипіренних властивостей, що є важливим для спеціальних сфер застосування, але це призводить до часткового зниження механічних характеристик та певного погіршення електропровідних властивостей, особливо для композицій з технічним вуглецем. Проте, у комбінації з ВНТ ці недоліки менш виражені, що забезпечує

створення композицій з прийнятними електропровідними і механічними властивостями для практичного використання.

4.2. Застосування гібридних електропровідних наповнювачів

З метою підвищення електропровідності та зниження собівартості електропровідних композицій було розроблено також низку рецептур гібридного електропровідного наповнення. Отримання гібридних електропровідних полімерних композицій на основі поєднання технічного вуглецю та вуглецевих нанотрубок вимагало ретельно контрольованого процесу компаундування, оскільки ці наповнювачі суттєво відрізняються за морфологією, питомою площею поверхні та механізмами утворення перколяційної сітки. У цьому дослідженні були сформовані композиції на основі як термопластичного поліуретану (Laripur 9025), так і поліетилентерефталату з гліколем (KN200), до яких вводилися комбіновані наповнювачі в різному співвідношенні (Табл. 4.12).

Для композицій ТПУ Г1–Г4 вміст поліуретану варіювався від 77 до 85 %, з одночасним введенням 10–20 % технічного вуглецю та 2–5 % ВНТ NanoCyl 7000. Така схема дозволила забезпечити базову перколяційну сітку за рахунок ТВ, а подальша її ущільненість досягалася за рахунок включення ВНТ, які, завдяки високому відношенню довжина/діаметр, ефективно заповнювали міжчастинкові проміжки. Композиції перероблялися за стандартною температурною схемою, притаманною ТПУ-основі: температура зони розплаву становила 212 °С, із плавним градієнтом підігріву від 50 до 215 °С. Тиск розплаву в межах 24–30 барів та частота тягнучого пристрою 3.7–5.3 Гц забезпечували стабільне формування екструзату навіть при високому ступені наповнення.

У випадку композицій на основі ПЕТГ (ПЕТГ Г1–Г4), співвідношення аналогічне: 10–20 % технічного вуглецю з 2–5 % ВНТ. Переробка таких систем вимагала дещо вищих температур, зокрема температура розплаву досягала 262 °С, а максимальна температура в зоні 6 — 275 °С. Завдяки підвищеній температурі, навіть при високому ступені наповнення, зберігалася добра текучість композицій, що підтверджується продуктивністю на рівні 5.7–5.9 кг/год у композиціях із

найнижчим вмістом ПЕТГ (77–78 %). Частота тягнучого пристрою сягала 7.5 Гц, що свідчить про низьку в'язкість таких систем у порівнянні з ТПУ-аналогами.

Таблиця 4.12 – параметри компаундування гібридних ЕПК

Композиція	ТПУ Г1	ТПУ Г2	ТПУ Г3	ТПУ Г4	ПЕТГ Г1	ПЕТГ Г2	ПЕТГ Г3	ПЕТГ Г4
Laripur 9025, %	85	80	78	77	0	0	0	0
KN200, %	0	0	0	0	85	80	78	77
TB Vulcan XC72, %	10	15	20	20	10	15	20	20
BHT NanoCyl 7000, %	5	5	2	3	5	5	2	3
Зона 1, °C	50	50	50	50	50	50	45	45
Зона 2, °C	190	190	190	190	242	242	255	255
Зона 3, °C	210	210	210	210	270	270	260	260
Зона 4, °C	200	200	200	200	253	253	255	255
Зона 5, °C	200	200	200	200	252	252	250	250
Зона 6, °C	215	215	215	215	275	275	265	265
Розплав, °C	212	213	213	212	262	264	261	263
Ванна охолодження, °C	20	20	20	20	20	20	20	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	3.9	3.7	5.3	5.0	5.0	4.9	7.5	7.2
Частота основного двигуна, Гц	28	28	25	25	28	28	25	25
Тиск розплаву, бар	24	29	26	30	21	27	19	24
Продуктивність, кг/год	3.1	2.9	4.2	3.9	4.0	3.8	5.9	5.7

Результати випробувань гібридних електропровідних полімерних композицій, отриманих шляхом поєднання технічного вуглецю з вуглецевими нанотрубками, демонструють характерну синергію між різнотипними наповнювачами (Табл. 4.13). За використання термопластичного поліуретану як матриці (ТПУ Г1–Г4), спостерігається чітке зниження поверхневого опору із 36 до 30 Ом/□ при зростанні вмісту технічного вуглецю з 10 до 15 %, а також стабілізація значень опору на рівні 38–40 Ом/□ при 20 % ТВ за умов зниження вмісту ВНТ із 5

до 2–3 %. Це свідчить про ефективне формування перколяційної сітки за рахунок взаємодоповнення морфологій двох типів провідних фаз: ТВ забезпечує базову макроскопічну провідну мережу, тоді як ВНТ утворюють електропровідні містки між агломератами сажі, знижуючи критичну концентрацію наповнювачів. Показники видовження при розриві при цьому залишаються високими (190–220 %), що підтверджує збереження еластичності композицій попри наявність жорстких неорганічних наповнювачів. Міцність при розриві лише незначно зменшується з 45 до 38–40 МПа при підвищенні загального вмісту наповнювачів, що можна пояснити локальним концентруванням напружень навколо вуглецевих кластерів.

Таблиця 4.13 – властивості гібридних ЕПК

Композиція	ТПУ Г1	ТПУ Г2	ТПУ Г3	ТПУ Г4	ПЕТ Г Г1	ПЕТ Г Г2	ПЕТ Г Г3	ПЕТ Г Г4
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	85	80	78	77	0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	0	0	85	80	78	77
ТВ Vulcan XC72, %	10	15	20	20	10	15	20	20
ВНТ NC7000, %	5	5	2	3	5	5	2	3
Властивості								
Густина, кг/дм ³	1.26	1.24	1.27	1.23	1.33	1.35	1.34	1.34
ПТР, г/10 хв	1.1	0.6	0.3	0.4	5.2	1.8	0.6	0.4
Видовження при розриві, %	205	220	200	190	85	90	43	32
Міцність при розриві, Мпа	45	44	38	40	44	42	38	40
Поверхневий опір, Ом/□	36	30	40	38	170	115	160	145

Аналогічна тенденція, однак із менш вираженим ефектом, спостерігається і для композицій на основі ПЕТГ (ПЕТГ Г1–Г4). Поверхневий опір знижується з 170 до 115 Ом/□ при переході від 10 до 15 % технічного вуглецю за сталого вмісту ВНТ (5 %), але при подальшому зниженні вмісту ВНТ до 2–3 % (ПЕТГ Г3, Г4) опір зростає до 145–160 Ом/□, що свідчить про втрату цілісності перколяційної структури. Це підтверджує важливість навіть невеликої кількості ВНТ у гібридних системах як фактору, що стабілізує електропровідність. Утім, видовження при

розриві у цих композиціях знижується більш помітно — з 90 до 32 % — що пов'язано з меншою здатністю ПЕТГ до релаксації напружень і крихкішою природою цього полімеру порівняно з ТПУ. ПТР систем на ПЕТГ демонструє значне падіння з 5.2 до 0.4 г/10 хв, що вказує на ускладнення течії розплаву через утворення густої електропровідної сітки, а також зростання внутрішнього тертя в системі при підвищеному вмісті ТВ і ВНТ.

Таким чином, поєднання ТВ та ВНТ у складі гібридних композицій дозволяє досягати ефективного зниження поверхневого опору (на 16–35 % порівняно з мононаповненими системами) без критичного погіршення механічних властивостей, особливо у випадку ТПУ. Це підкреслює доцільність застосування комбінованого підходу до створення електропровідних композитів для балансування електричних та фізико-механічних характеристик у залежності від умов експлуатації та цільових функціональних вимог.

Особливості отримання філаментів з гібридними наповнювачами проявляються через поєднання нанотрубок та технічного вуглецю. Введення цих наповнювачів одночасно призводить до змін режимів екструзії порівняно з базовими композиціями та іншими модифікованими композиціями (Табл. 4.14).

З аналізу представлених даних бачимо, що у процесі виготовлення філаменту з гібридних композицій, порівняно з базовими, відбулося помірне збільшення температурного режиму у центральних зонах екструдера (2-3 зони). Зокрема, для композицій на основі ТПУ температура в зонах 2 та 3 збільшилася приблизно на 5 °С порівняно з базовими зразками, тоді як для композицій на основі ПЕТГ температурний режим залишився близьким до вихідних параметрів через високу стабільність плавлення полімерної матриці.

Температура гарячої та холодної ванн залишилася стабільною на рівні 85 °С для ТПУ та 80 °С для ПЕТГ, що зумовлено необхідністю фіксації стабільної структури філаменту одразу після виходу з фільери та, водночас, достатньо плавного охолодження для релаксації внутрішніх напружень та рівномірної усадки.

Таблиця 4.14 – параметри екструзії філаменту на основі гібридних ЕПК

Композиція	Т Г1	Т Г2	Т Г3	Т Г4	П Г1	П Г2	П Г3	П Г4
Склад								
ТПУ Laripur 9025, %	85	80	78	77	0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %	0	0	0	0	85	80	78	77
ТВ Vulcan XC72, %	10	15	20	20	10	15	20	20
ВНТ NC7000, %	5	5	2	3	5	5	2	3
Параметри виготовлення філаменту								
Температура 1 зони, °С	200	200	195	195	255	255	245	245
Температура 2 зони, °С	230	230	225	225	285	285	285	285
Температура 3 зони, °С	225	225	220	220	285	285	285	285
Температура 4 зони, °С	205	205	195	195	270	270	256	256
Температура гарячої ванни, °С	85	85	85	85	80	80	75	75
Температура холодної ванни, °С	19	19	19	19	19	19	19	19
Частота обертання шнека, Гц	1.9	1.8	2	1.8	2.1	2	1.9	1.7
Частота обертання тягнучого пристрою, Гц	3.5	3.2	4.1	3.9	3.5	3.3	4.1	3.8
Тиск на фільтрі розплаву, бар	106	114	109	114	107	113	106	115

Однак найбільш помітні відмінності були зафіксовані у значеннях тиску на фільтрі розплаву. Для гібридних композицій ТПУ цей показник збільшився на 7–23 % (106–114 бар) порівняно з базовими композиціями (99–122 бар). Для ПЕТГ композицій тиск також незначно зріс (106–115 бар проти 96–112 бар). Це пояснюється тим, що поєднання ВНТ та технічного вуглецю у композиції призводить до створення більш жорстких агломератів наповнювачів, що викликає збільшення в'язкості розплаву та, відповідно, зростання тиску у зоні формування філаменту.

Частота обертання шнека для гібридних композицій була дещо нижчою (1,7–2,1 Гц), ніж у базових зразках, через підвищений опір і ризик перегріву матеріалу в умовах більш високого тиску. Частота обертання тягнучого пристрою також була дещо нижчою (3,2–4,1 Гц для ТПУ, 3,3–4,1 Гц для ПЕТГ), що сприяло стабілізації геометричних параметрів філаменту та зменшенню дефектів поверхні.

Таким чином, процес компаундування гібридних композицій вимагав збалансування температурних умов, зниження швидкості формування філаменту та роботи за вищого тиску, що забезпечило стабільність та однорідність отриманих філаментів, які надалі використовуються для адитивного виробництва електропровідних виробів із заданими характеристиками.

На підставі аналізу властивостей філаменту та адитивних виробів з гібридних ЕПК можна зробити наступні висновки: введення комбінованого наповнювача сприяло помітному зниженню показника текучості розплаву з 1,8 до 0,4 г/10 хв для філаментів та з 2,0 до 0,4 г/10 хв після друку при зростанні вмісту вуглецевих наповнювачів, що вказує на істотне зростання в'язкості композиції за рахунок взаємодії наповнювачів між собою та з полімерною матрицею (Табл. 4.15).

Механічні характеристики показують загальну тенденцію до зниження видовження при розриві та міцності зі зростанням кількості технічного вуглецю: видовження змінюється від 215% (ТПУ Г1 з найменшим вмістом технічного вуглецю) до 190% (ТПУ Г4 з найбільшим), а міцність — від 46 МПа до 41 МПа для філаменту. Після адитивного виробництва спостерігається подібна тенденція: видовження 208–190% та міцність 43–39 МПа. Це пояснюється зростанням жорсткості та погіршенням пластичності композицій через формування більш жорстких мереж вуглецевих наповнювачів у полімерній матриці.

Щодо електричних властивостей, гібридні наповнювачі виявляють синергетичний ефект: у композиціях ТПУ з мінімальним вмістом технічного вуглецю (ТПУ Г2) поверхневий опір після друку становить 46 Ом/□, тоді як для композиції з максимальним вмістом ТВ, але меншим вмістом ВНТ (ТПУ Г4) він сягає 61 Ом/□. При цьому спостерігається незначне підвищення поверхневого опору порівняно з філаментом, що пов'язано з частковим руйнуванням перколяційних мереж при переробці методом 3D друку.

Для композицій на основі ПЕТГ густина після друку близька до значень густини філаменту (1,32–1,34 кг/дм³). Показник текучості розплаву після адитивного виробництва збільшується порівняно з філаментом, що може бути пов'язано з частковою деструкцією ПЕТГ при термічній переробці та структурними

змінами, які спричинені взаємодією наповнювачів із матрицею. Механічні властивості ПЕТГ демонструють виражену тенденцію до погіршення з підвищенням концентрації наповнювачів: видовження знижується з 80% (ПЕТГ Г1) до 30% (ПЕТГ Г4), а міцність — з 45 МПа до 39 МПа після 3D-друку.

Таблиця 4.15 – властивості філаменту та адитивних виробів на основі ЕПК, модифікованих за допомогою декабромдифенілетану

Композиція		ТПУ Г1	ТПУ Г2	ТПУ Г3	ТПУ Г4
ТПУ Laripur 9025, %		85	80	78	77
ПЕТГ KN200, %		0	0	0	0
ТВ Vulcan XC72, %		10	15	20	20
ВНТ NC7000, %		5	5	2	3
Т екструзії, °С		250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С		260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		90	90	90	90
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Густина, кг/дм ³	Філамент	1.26	1.25	1.27	1.24
	АВ	1.24	1.24	1.26	1.24
ПТР, г/10 хв	Філамент	1.8	0.7	0.4	0.4
	АВ	2	0.8	0.4	0.5
Видовження при розриві, %	Філамент	215	240	200	190
	АВ	208	205	205	190
Міцність при розриві, Мпа	Філамент	46	45	36	41
	АВ	43	43	35	39
Поверхневий опір, Ом/□	Філамент	41	32	48	52
	АВ	62	46	58	61
Об'ємний опір, Ом·м		660	430	725	700

Продовження таблиці 4.15

Композиція		ПЕТГ Г1	ПЕТГ Г2	ПЕТГ Г3	ПЕТГ Г4
ТПУ Laripur 9025, %		0	0	0	0
ПЕТГ KN200, %		85	80	78	77
ТВ Vulcan XC72, %		10	15	20	20
ВНТ NC7000, %		5	5	2	3
Т екструзії, °С		270	270	270	270
Т екструзії першого шару, °С		280	280	280	280
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		80	80	80	80
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Густина, кг/дм ³	Філамент	1.33	1.34	1.34	1.33
	АВ	1.32	1.33	1.34	1.32
ПТР, г/10 хв	Філамент	6.2	2.1	0.7	0.5
	АВ	7.2	3	1.1	0.7
Видовження при розриві, %	Філамент	75	90	44	30
	АВ	80	91	42	30
Міцність при розриві, МПа	Філамент	47	44	38	41
	АВ	45	42	35	39
Поверхневий опір, Ом/□	Філамент	210	195	282	210
	АВ	310	300	345	315
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	1100	820	1050	910

Поверхневий опір композицій на основі ПЕТГ після друку значно підвищується порівняно з філаментами, що вказує на помітне руйнування перколяційних мереж наповнювачів під час друку. Мінімальний поверхневий опір після друку становить 300 Ом/□ (ПЕТГ Г2), а максимальний — 345 Ом/□ (ПЕТГ Г3). Це може пояснюватися меншою сумісністю ПЕТГ з наповнювачами, ніж у ТПУ (як було показано у розділі 3), що призводить до менш стабільної структури перколяційної мережі після переробки.

Таким чином, отримані результати демонструють чіткий вплив складу гібридних наповнювачів на механічні та електричні властивості ЕПК після адитивного виробництва, зберігаючи низький поверхневий опір та прийнятні механічні характеристики в разі правильного вибору співвідношення між полімерною матрицею та наповнювачами.

4.3. Порівняльний аналіз властивостей електропровідних полімерних композитів різного складу

Результати комплексного аналізу, проведеного у попередніх розділах, дозволяють провести порівняння властивостей електропровідних полімерних композитів на основі двох базових полімерів: термопластичного поліуретану (ТПУ Laripur 9025) та поліетилентерефталат-гліколю (ПЕТГ KN200 виробництва SK Chemicals). Для порівняльного аналізу були відібрані найуспішніші композиції, що продемонстрували найкращі показники механічних, реологічних та електропровідних властивостей серед різних серій експериментів з гібридними, модифікованими та мононаповненими системами (серії Г, М та 524, 924) (Табл. 4.16 та 4.17). Вибір композицій зумовлений потребою виявити та обґрунтувати вплив виду базового полімеру та типу наповнювача на кінцеві експлуатаційні властивості матеріалів.

Аналіз загальних закономірностей показав, що композиції на основі ТПУ демонструють суттєво вищу еластичність та значно менший показник текучості розплаву (ПТР), ніж композити на основі ПЕТГ, що пов'язано із гнучкішою сегментованою структурою поліуретану. Композиції на основі ПЕТГ характеризуються вищою жорсткістю і міцністю, але значно нижчим рівнем видовження при розриві, що підтверджує меншу еластичність цих матеріалів і більшу схильність до крихкого руйнування. Також слід відзначити вищий поверхневий і об'ємний опір композитів на основі ПЕТГ, що зумовлено менш ефективною перколяцією електропровідних наповнювачів у більш жорсткій матриці цього полімеру порівняно з ТПУ.

Таблиця 4.16 – властивості ЕПК на основі термопластичного поліуретану

Композиція		ТПУ Г2	ТПУ 524	ТПУ М2	ТПУ М6
ТПУ Laripur 9025, %		80	80	60	60
ТВ Vulcan XC72, %		15	20	20	20
ВНТ NC7000, %		5	0	0	0
К.к. Omyafiber 800, %		0	0	20	0
К. залізо ВК-3, %		0	0	0	20
Декабромфенілетан, %		0	0	0	0
Густина, кг/дм ³	Компаунд	1.24	1.22	1.42	2.69
	Філамент	1.25	1.22	1.43	2.76
	АВ	1.24	1.22	1.42	2.72
ПТР, г/10 хв	Компаунд	0.6	1.2	0.9	0.9
	Філамент	0.7	1.3	1.2	1.8
	АВ	0.8	2.6	1.4	1.9
Видовження при розриві, %	Компаунд	220	210	140	109
	Філамент	240	180	170	115
	АВ	205	215	130	103
Міцність при розриві, Мпа	Компаунд	44	24	22	17
	Філамент	45	21	23	18
	АВ	43	25	21	18
Поверхневий опір, Ом/□	Компаунд	30	41	34	11
	Філамент	32	67	48	51
	АВ	46	91	79	67
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	430	512	605	416

Композиції на основі ТПУ, зокрема з додаванням вуглецевих нанотрубок та технічного вуглецю, продемонстрували найнижчі значення поверхневого та об'ємного опору (наприклад, ТПУ М8 – 0,21 Ом/□ та 6,9 Ом·м), що робить їх перспективними для створення матеріалів з високою електропровідністю. Водночас композиції ПЕТГ з карбонільним залізом (ПЕТГ М6), незважаючи на нижчу електропровідність порівняно з ТПУ, характеризуються високою густиною (до 2,79 кг/дм³) та високими значеннями ПТР (до 10,1 г/10 хв), що забезпечує кращу перероблюваність при адитивному виробництві і робить їх зручними для виготовлення складних за формою виробів.

Продовження таблиці 4.16

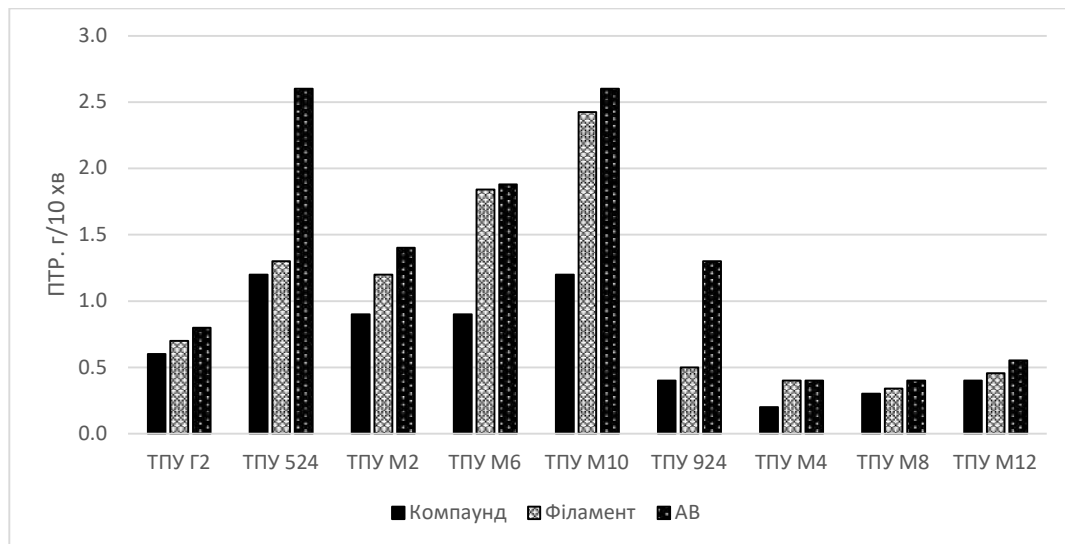
Композиція		ТПУ M10	ТПУ 924	ТПУ M4	ТПУ M8	ТПУ M12
ТПУ Laripur 9025, %		60	93	73	73	73
TB Vulcan XC72, %		20	0	0	0	0
BHT NC7000, %		0	7	7	7	7
К.к. Omyafiber 800, %		0	0	20	0	0
К. залізо ВК-3, %		0	0	0	20	0
Декабромфенілетан, %		20	0	0	0	20
Густина, кг/дм ³	Компаунд	1.72	1.22	1.41	2.58	1.62
	Філамент	1.73	1.22	1.42	2.54	1.59
	АВ	1.74	1.23	1.42	2.61	1.62
ПТР, г/10 хв	Компаунд	1.2	0.4	0.2	0.3	0.4
	Філамент	2.4	0.5	0.4	0.3	0.5
	АВ	2.6	1.3	0.4	0.4	0.6
Видовження при розриві, %	Компаунд	168	325	260	228	301
	Філамент	171	410	270	239	329
	АВ	157	240	240	198	265
Міцність при розриві, Мпа	Компаунд	19	34	30	23	24
	Філамент	21	31	31	26	28
	АВ	21	34	31	26	28
Поверхневий опір, Ом/□	Компаунд	20	0.38	0.18	0.06	0.09
	Філамент	97	1.10	0.82	0.11	0.17
	АВ	129	1.36	1.10	0.21	0.33
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	521	11.8	12.6	6.9	8.4

Загалом, порівняльний аналіз дозволяє визначити напрями цільового використання обох класів полімерних матриць: ТПУ – для гнучких електропровідних конструкцій, де важлива еластичність та низький опір, а ПЕТГ – для конструкційних деталей, які вимагають вищої жорсткості, стабільності форми та гарної технологічності виготовлення.

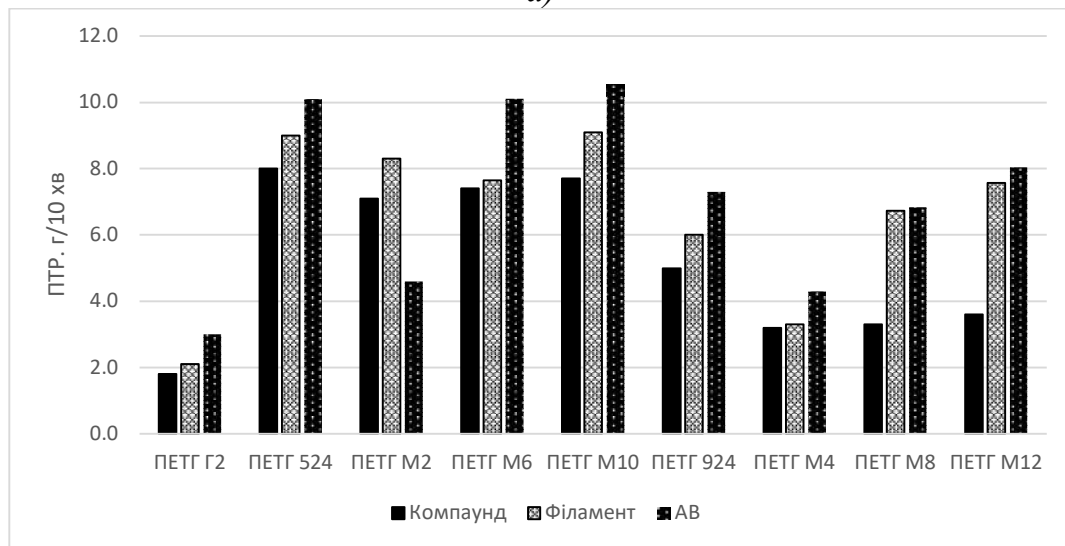
Для композицій на основі ТПУ спостерігається загальна тенденція до зростання ПТР у процесі переробки (Рис. 4.1): значення ПТР поступово збільшується від компаунду до філаменту і далі до АВ, що свідчить про певну деградацію полімерної матриці під впливом термічної та механічної обробки.

Таблиця 4.17 – властивості ЕПК на основі поліетилен терефталат гліколю

Композиція		ПЕТ Г2	ПЕТ 524	ПЕТ М2	ПЕТ М6	ПЕТ М10	ПЕТ 924	ПЕТ М4	ПЕТ М8	ПЕТ М12
Склад										
ПЕТГ KN200, %		80	80	60	60	60	93	73	73	73
ТВ Vulcan XC72, %		15	20	20	20	20	0	0	0	0
ВНТ NC7000, %		5	0	0	0	0	7	7	7	7
К.к. Omyafiber 800, %		0	0	20	0	0	0	20	0	0
К. залізо ВК-3, %		0	0	0	20	0	0	0	20	0
Декабромфенілетан, %		0	0	0	0	20	0	0	0	20
Властивості										
Густина, кг/дм ³	Комп.	1.35	1.30	1.43	2.67	1.72	1.32	1.42	2.44	1.62
	Філ.	1.34	1.29	1.44	2.73	1.72	1.32	1.42	2.53	1.61
	АВ	1.33	1.31	1.44	2.79	1.72	1.32	1.42	2.47	1.64
ПТР, г/10 хв	Комп.	1.8	8.0	7.1	7.4	7.7	5.0	3.2	3.3	3.6
	Філ.	2.1	9.0	8.3	7.7	9.1	6.0	3.3	6.7	7.6
	АВ	3.0	10.1	4.6	10.1	10.5	7.3	4.3	6.8	8.0
Видовження при розриві, %	Комп.	90	48	26	17	26	86	30	21	43
	Філ.	90	32	27	18	28	90	31	22	47
	АВ	91	29	22	15	24	49	26	20	42
Міцність при розриві, Мпа	Комп.	42	29	20	15	19	38	29	14	11
	Філ.	44	16	22	14	19	32	28	15	11
	АВ	42	24	23	14	19	36	28	15	11
Поверхневий опір, Ом/□	Комп.	115	160	96	31	51	1.30	1.00	0.32	0.57
	Філ.	195	215	185	34	57	1.40	1.10	1.47	2.58
	АВ	300	366	360	61	104	2.13	2.00	1.88	3.31
Об'ємний опір, Ом·м										
	АВ	820	914	910	632	782	29	29	13.0	11.4



а)



б)

Рисунок 4.1 – зміна показника текучості розплаву на різних етапах переробки ЕПК на основі ТПУ (а) та ПЕТГ (б).

Композиція ТПУ 524 демонструє найбільш значну зміну ПТР (від 1,2 г/10 хв для компануду до 2,6 г/10 хв для адитивного виробу), що говорить про виражену деструкцію полімеру внаслідок впливу екструзії та 3D-друку. Аналогічна ситуація спостерігається для композицій ТПУ М6 та ТПУ М10 з високим вмістом функціональних наповнювачів (зокрема, залізного наповнювача ВК-3 та декабромфенілетану). Натомість композиції з багатостінними вуглецевими нанотрубками — ТПУ Г2, ТПУ 924, ТПУ М4, ТПУ М8 та ТПУ М12 — демонструють значно меншу зміну ПТР. Зокрема, композиції ТПУ М8 та ТПУ М12

характеризуються мінімальною зміною значень ПТР, від 0,3–0,4 г/10 хв до 0,4–0,6 г/10 хв, що свідчить про значно меншу термомеханічну деградацію і кращу збереженість молекулярної маси та реологічних властивостей при переробці.

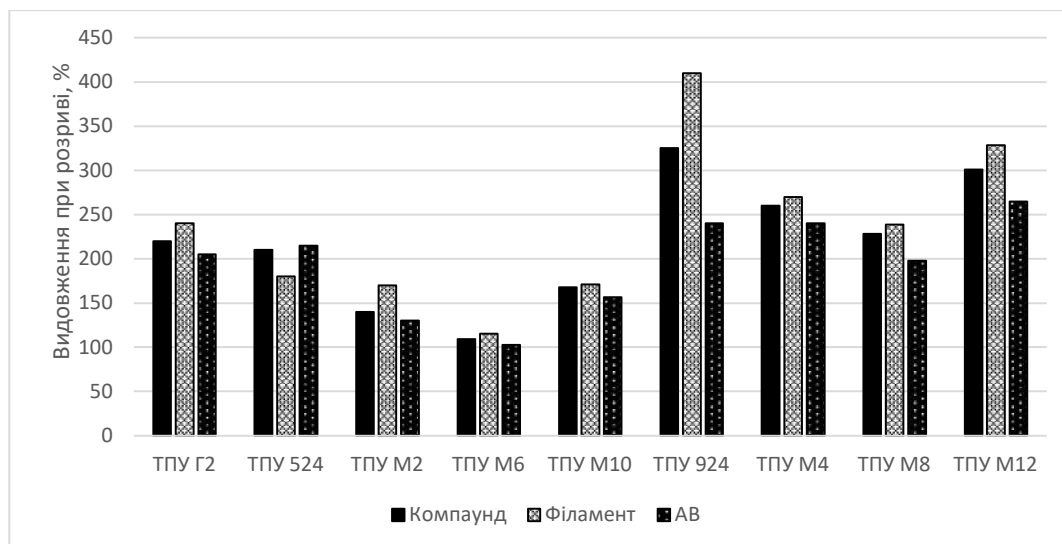
Щодо композицій на основі ПЕТГ, то тут загальні значення ПТР значно вищі, ніж для ТПУ-композицій. Найбільша зміна ПТР спостерігається у композицій ПЕТГ 524 (від 8 г/10 хв до 10,1 г/10 хв) та ПЕТГ М6 (від 7,4 г/10 хв до 10,1 г/10 хв), що свідчить про помітну деструкцію полімеру при переробці. Подібна поведінка характерна і для композиції ПЕТГ М10 з декабромфенілетаном. Меншу деградацію показують композиції ПЕТГ Г2, ПЕТГ М4, ПЕТГ М8 та ПЕТГ М12 з ВНТ. Наприклад, ПЕТГ М8 демонструє зміну ПТР від 3,3 г/10 хв у компаунді до 6,7 г/10 хв у філаменті та 6,8 г/10 хв у виробі, що є відносно помірним зростанням порівняно з іншими композиціями ПЕТГ.

Загальна тенденція, яка простежується з обох графіків, підтверджує, що композиції з ВНТ (ТПУ М8, ТПУ М12, ПЕТГ М8, ПЕТГ М12) мають суттєво меншу термомеханічну деградацію, що обумовлено кращою термостабільністю і більшою початковою в'язкістю матеріалу. Це підтверджує доцільність використання ВНТ як наповнювача у композиціях, призначених для складних методів переробки, таких як екструзія філаменту та адитивне виробництво. У той же час, композиції, наповнені технічним вуглецем (наприклад, ТПУ 524, ПЕТГ 524) та іншими функціональними добавками (декабромфенілетаном і карбонільним залізом), демонструють виражене підвищення текучості, яке необхідно враховувати при виборі технологічних параметрів виготовлення виробів.

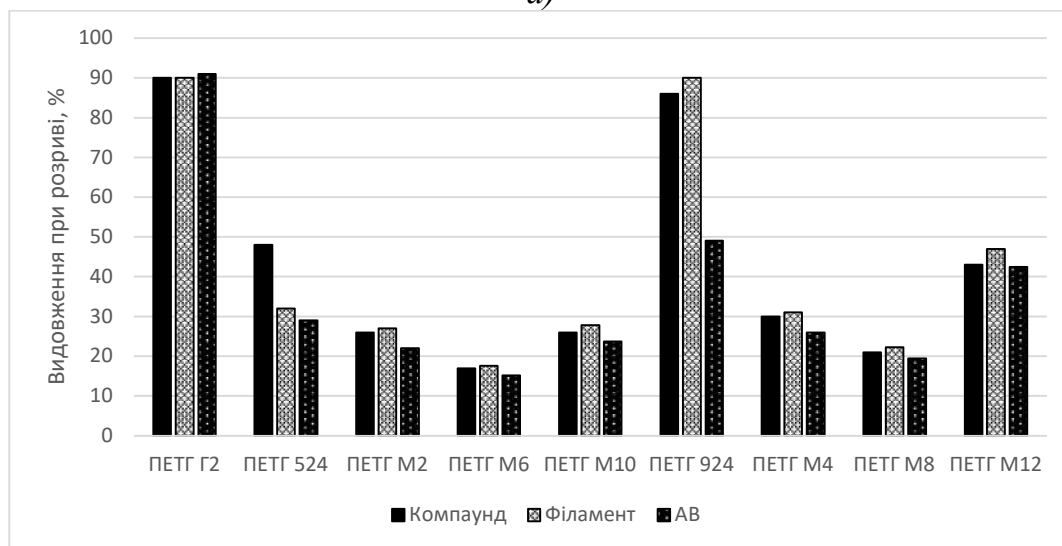
Таким чином, представлені результати дозволяють зробити висновок, що використання ВНТ сприяє кращому збереженню реологічних властивостей полімерних композицій, знижує ступінь термомеханічної деградації, що є надзвичайно важливим при отриманні високоякісних матеріалів для спеціалізованого адитивного виробництва.

Порівняльний аналіз механічних властивостей показує, що композити на основі ТПУ характеризуються істотно вищими значеннями видовження при розриві (від 103 до 410%) порівняно з композитами на основі ПЕТГ (від 15 до 91%) (Рис.

4.2). Це свідчить про більшу еластичність ТПУ-композицій, що пов'язано з природною еластичною структурою термопластичних поліуретанів, які зберігають високу здатність до значних деформацій.



а)



б)

Рисунок 4.2 – видовження при розриві на різних етапах переробки ЕПК на основі ТПУ (а) та ПЕТГ (б).

Найвищу еластичність серед ТПУ-композицій демонструє зразок ТПУ 924, що містить 7% вуглецевих нанотрубок NC7000 без інших наповнювачів. Його максимальне видовження при розриві становить 410% для філаменту і 325% для компануду. Значно нижчі показники мають композиції, що містять жорсткі

неорганічні наповнювачі – наприклад, ТПУ М6 (з 20% заліза ВК-3) та ТПУ М10 (з 20% декабромфенілетану), демонструючи мінімальні значення видовження на рівні 109-171%.

У випадку композитів на основі ПЕТГ ситуація інша. Через жорстку структуру ПЕТГ початкове видовження при розриві вже істотно нижче. Найвищі показники видовження (до 91%) демонструє гібридна композиція ПЕТГ Г2 (15% Vulcan XC72 та 5% NC7000). Мінімальні значення видовження (до 15-18%) мають композиції з неорганічними наповнювачами (залізом ВК-3 та декабромфенілетаном), які ще більше знижують пластичність жорсткого матричного полімеру.

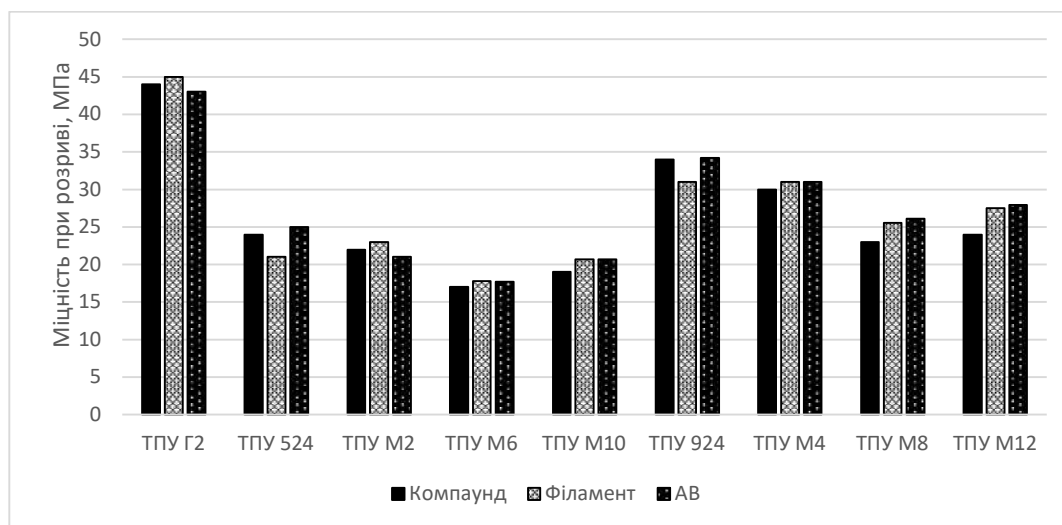
Міцність при розриві також має чітку закономірність (Рис. 4.3). У композицій на основі ТПУ цей показник коливається в межах 17-45 МПа. Найвищу міцність продемонструвала композиція ТПУ Г2 з комбінованим наповненням 15% Vulcan XC72 та 5% NC7000 (до 45 МПа), тоді як композиції з підвищеним вмістом технічного вуглецю (ТПУ 524) або з великими концентраціями функціональних неорганічних наповнювачів (ТПУ М6 та М10) демонструють значне зниження міцності (до 17-24 МПа).

ПЕТГ-композиції загалом демонструють схожі межі міцності, але менш чутливі до типу наповнювача, перебуваючи у діапазоні 11-44 МПа. Найвища міцність відзначається для композиції ПЕТГ Г2 (до 44 МПа), найнижчі значення – для композицій із залізом ВК-3 (ПЕТГ М6) та антипіреном (ПЕТГ М12), що демонструють міцність близько 11-15 МПа.

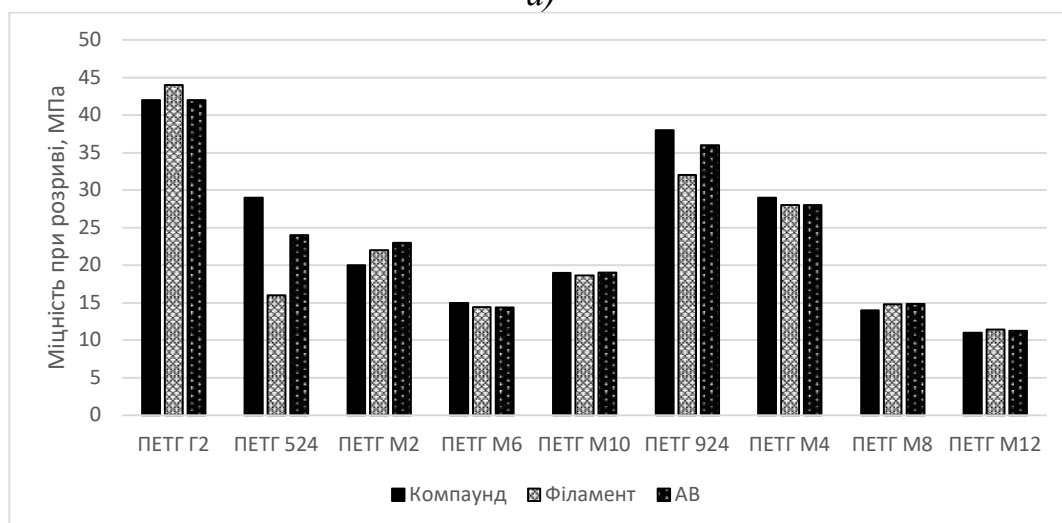
Таким чином, можна зробити висновок, що композиції на основі ТПУ завдяки вищій пластичності та високим механічним показникам більш придатні для застосувань, які потребують гнучкості та еластичності, зокрема для виготовлення еластичних електропровідних виробів. Натомість композиції на основі ПЕТГ за рахунок більшої жорсткості та меншого видовження краще підійдуть для застосувань, де пріоритетом є структурна жорсткість та стабільність форми виробу.

Загалом встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок менш негативно впливає на еластичність та міцність композитів, у той час як значні концентрації жорстких наповнювачів (карбонату кальцію, заліза, антипіренів) призводять до

погіршення механічних властивостей обох полімерних матриць. Це слід враховувати при підборі компонентів композиції для конкретних виробничих задач.



a)



б)

Рисунок 4.3 – міцність при розриві на різних етапах переробки ЕПК на основі ТПУ (а) та ПЕТГ (б)

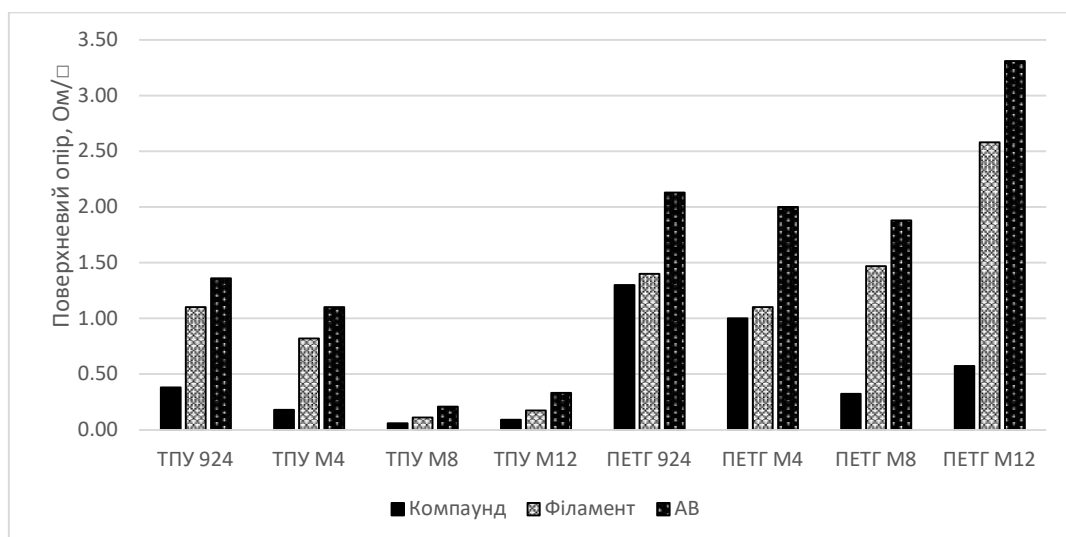
Аналізуючи поверхневий опір різних композицій, помітно суттєві відмінності, обумовлені типом полімерної матриці та видом наповнювача. У загальному випадку композиції на основі ТПУ характеризуються значно меншими значеннями поверхневого опору, ніж аналогічні композиції на основі ПЕТГ (Рис. 4.4). Наприклад, композиції ТПУ з використанням лише ВНТ (ТПУ 924, ТПУ М4, ТПУ М8, ТПУ М12) демонструють найнижчий рівень поверхневого опору (від 0,06 до

1,36 Ом/□). Особливо виділяється композиція ТПУ М8 (7% ВНТ та 20% карбонільного заліза), що має надзвичайно низький опір на рівні компаунду (0,06 Ом/□), що вказує на високу ефективність такого поєднання наповнювачів у формуванні провідних мереж.

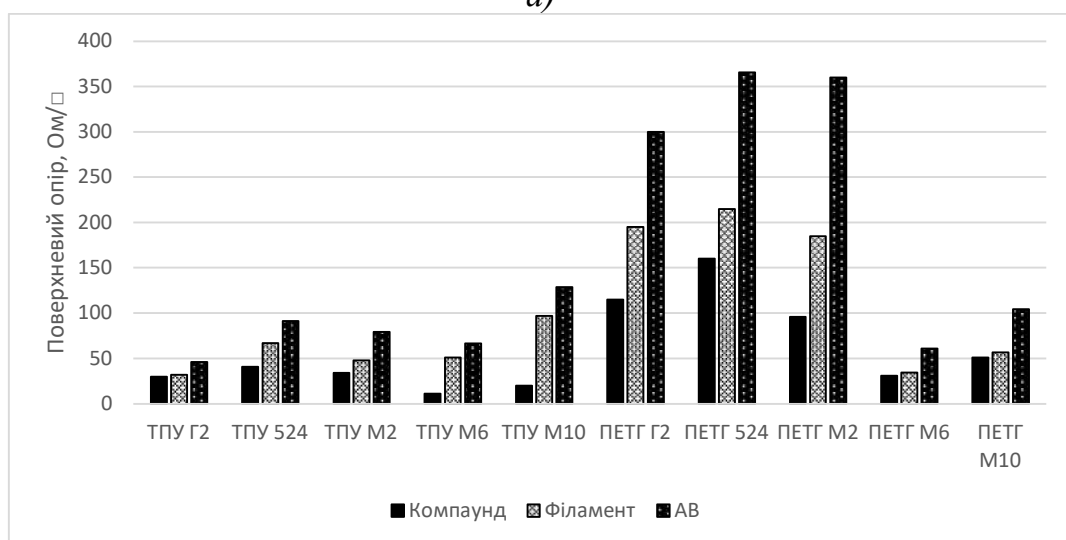
Водночас композиції, що містять технічний вуглець, демонструють вищий рівень поверхневого опору порівняно з композиціями, наповненими ВНТ. При цьому особливо помітне зростання опору при переході від компаунду до філаменту і надалі до адитивного виробу. Це явище обумовлене структурними змінами та частковою руйнацією провідних шляхів, сформованих технічним вуглецем, під час повторних термомеханічних впливів у процесі екструзії і 3D-друку.

Зазначимо, що композиції на основі ПЕТГ з аналогічним вмістом наповнювачів мають істотно вищі значення поверхневого опору. Зокрема, ПЕТГ Г2, ПЕТГ 524 та ПЕТГ М2 демонструють найвищі значення опору (від 115 до 366 Ом/□).

Що стосується об'ємного опору, то композиції з ВНТ також показують значно кращі результати, ніж композиції з Vulcan XC72 (Рис. 4.5). Наприклад, композиції ТПУ М8 і ТПУ М12 мають найнижчий об'ємний опір (6,9 і 8,4 Ом·м відповідно). Для порівняння, аналогічні за складом композиції на основі ПЕТГ демонструють значно вищі значення (від 11,4 до 29 Ом·м). При цьому композиції на основі технічного вуглецю характеризуються істотно більшими значеннями об'ємного опору, що для ТПУ сягає 605 Ом·м, а для ПЕТГ – навіть 914 Ом·м.



а)



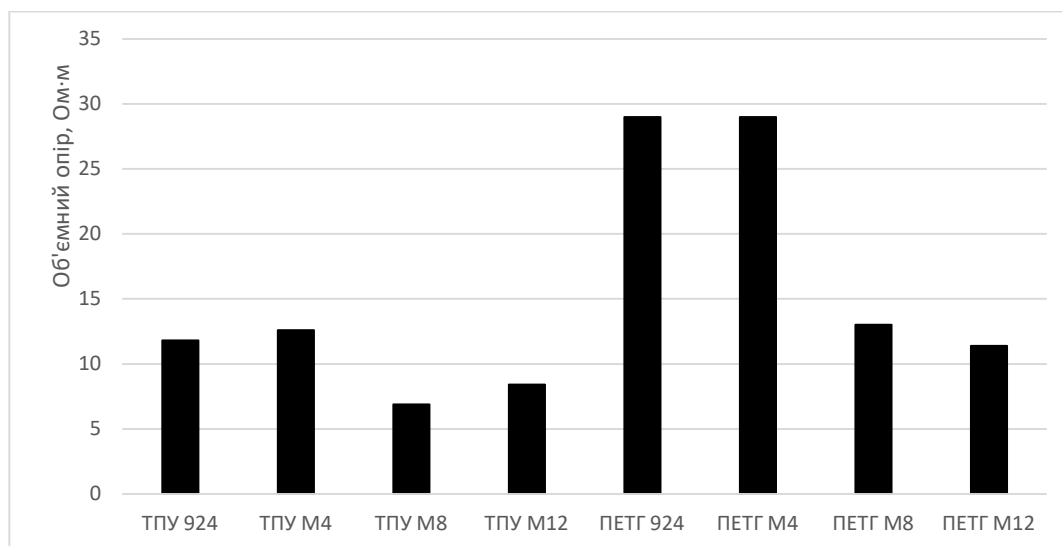
б)

Рисунок 4.4 – поверхневий опір на різних етапах переробки ЕПК на основі ВНТ (а) та технічного вуглецю (б)

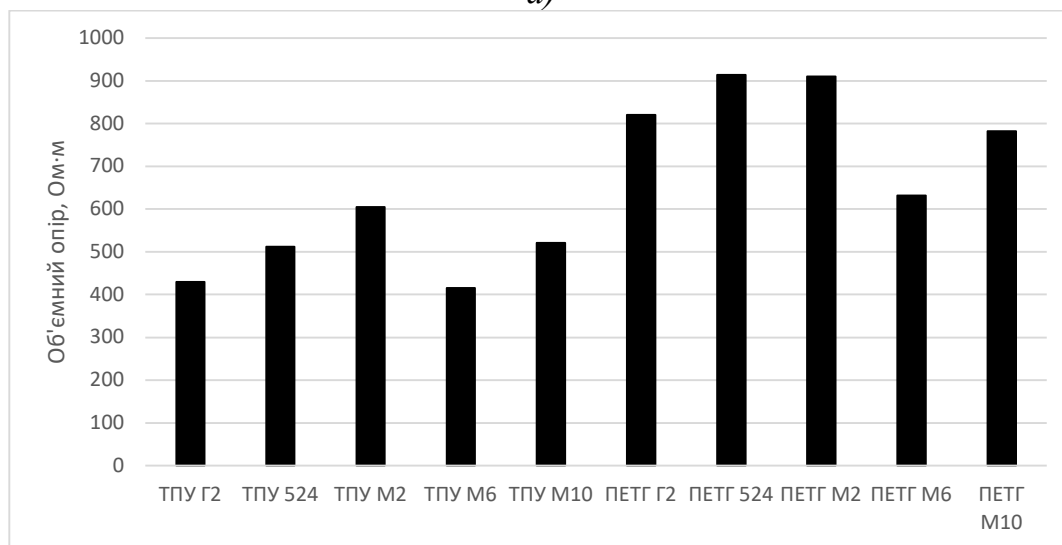
Причина високих провідних властивостей композицій з ВНТ полягає в їх здатності формувати ефективні електропровідні сітки навіть при порівняно низькому вмісті (до 7 %). Високі значення опору композицій з ТВ Vulcan XC72 свідчать про менш стабільні та частково переривчасті провідні шляхи, сформовані цим типом вуглецевого наповнювача.

Таким чином, для отримання ЕПК з високими електропровідними властивостями доцільним є використання ТПУ як матриці та ВНТ як наповнювача. Композиції з використанням ВНТ виявилися значно ефективнішими з погляду

електропровідності як за поверхневим, так і за об'ємним опором порівняно з композиціями на основі технічного вуглецю. Водночас матриця ПЕТГ є менш придатною для формування ефективних електропровідних матеріалів через обмежену здатність забезпечувати стабільність провідних структур, що призводить до високих значень електричного опору.



a)



б)

Рисунок 4.4 – поверхневий опір на різних етапах переробки ЕПК на основі ВНТ (а) та технічного вуглецю (б)

Отже, проведений аналіз дає змогу зробити висновок про суттєву перевагу композицій на основі ТПУ з наповненням ВНТ, а також наголошує на

перспективності подальших досліджень у напрямку оптимізації структури таких композицій для їх практичного застосування.

Підсумок проведеного порівняльного аналізу дозволяє зробити кілька ключових висновків щодо властивостей електропровідних полімерних композитів. Встановлено, що композити на основі ТПУ демонструють суттєво кращу еластичність та здатність до деформацій (видовження при розриві від 103 до 410%), порівняно з композитами ПЕТГ, які характеризуються значно меншою пластичністю (видовження 15–91%) та більшою жорсткістю, що робить їх схильними до крихкого руйнування. Водночас механічна міцність обох груп композитів перебуває в подібних межах (17–45 МПа для ТПУ та 11–44 МПа для ПЕТГ), проте ТПУ-композити проявляють більшу чутливість до виду наповнювача.

Аналіз реологічних властивостей показав виразні відмінності між ТПУ- та ПЕТГ-композиціями. Композиції на основі ПЕТГ загалом мають вищі значення ПТР (до 10,5 г/10 хв), що свідчить про їх кращу технологічність для переробки методом адитивного виробництва. Проте саме ці матеріали демонструють вищу схильність до термомеханічної деградації в процесі переробки. У той час як композиції на основі ТПУ мають меншу схильність до деградації під час термообробки. Особливою стабільністю відзначаються композиції, що містять вуглецеві нанотрубки, демонструючи мінімальну зміну значень ПТР протягом технологічних етапів, що робить їх перспективними для складних переробних процесів.

Електропровідні властивості значною мірою визначаються типом полімерної матриці та видом наповнювача. Композиції на основі ТПУ з ВНТ та карбонільним залізом характеризуються надзвичайно низькими значеннями поверхневого (до 0,06 Ом/□) та об'ємного опору (до 6,9 Ом·м). У той же час, композиції з технічним вуглецем Vulcan XC72 демонструють значно вищі показники опору та менш стабільні електропровідні властивості, особливо у процесі повторної термомеханічної обробки. Композиції на основі ПЕТГ демонструють вищі значення як поверхневого (до 366 Ом/□), так і об'ємного опору (до 914 Ом·м).

Загалом, найефективнішими для створення високоелектропровідних композицій є матеріали на основі ТПУ з вуглецевими нанотрубками, особливо у поєднанні з карбонільним залізом. Декабромфенілетан продемонстрував значну ефективність як антипірен, при цьому додатково знижуючи електричний опір, а карбонат кальцію, незважаючи на нижчу ефективність, також забезпечує підвищення провідності шляхом збільшення об'ємної концентрації наповнювача. Таким чином, результати досліджень підтверджують перспективність використання ТПУ-композицій із синергічною комбінацією ВНТ і карбонільного заліза для спеціалізованих застосувань в адитивному виробництві, що вимагають гнучкості, високих механічних властивостей та низького електричного опору.

4.4. Вплив температури на поверхневий та об'ємний опір ЕПК

У межах розробки функціональних електропровідних полімерних композитів (ЕПК) надзвичайно важливим є розуміння їх електричних характеристик не лише в стандартних умовах, але й у разі дії зовнішніх факторів, зокрема температури. Адже в процесі експлуатації у виробках на основі ЕПК (наприклад, гнучких елементів екранування, нагрівальних пристроїв, струмопровідних треків чи радаропоглинальних структур) можуть виникати значні теплові навантаження. Температура безпосередньо впливає на молекулярну рухливість полімерної матриці, ступінь контактності частинок наповнювача, а також на стабільність сформованої провідної мережі, що в сукупності визначає електричну поведінку матеріалу.

Зміна температури може як покращувати електропровідність за рахунок зменшення опору на міжчастинкових межах, так і навпаки — призводити до розриву контактів між наповнювачами через теплове розширення полімерної матриці, що особливо характерно для матеріалів з низьким ступенем наповнення або на межі перколяційного порогу. Тому дослідження впливу температури на поверхневий опір та об'ємний опір є критично важливим для подальшої практичної реалізації отриманих матеріалів. У даному підрозділі представлено результати експериментального дослідження температурної залежності електропровідності

низки ЕПК на основі ТПУ та ПЕТГ з різним типом функціонального наповнення (вуглецеві нанотрубки, технічний вуглець, карбонільне залізо, декабромфенілетан та карбонат кальцію). Аналіз охоплює порівняння стабільності провідної мережі при підвищенні температури, визначення композицій з найменшою термочутливістю електропровідних характеристик та обґрунтування механізмів поведінки електропровідної фази в полімерному середовищі при нагріванні.

Зі зростанням температури у діапазоні від 20 до 90 °С для всіх досліджених композицій спостерігається поступове збільшення поверхневого опору, однак ступінь цього зростання суттєво залежить від полімерної матриці та наявності функціональних добавок (Табл. 4.18).

Таблиця 4.18 – Поверхневий опір ЕПК за різних температур

Композиція	Температура, °С							
	20	30	40	50	60	70	80	90
ТПУ 924	1.36	1.38	1.40	1.41	1.43	1.45	1.47	1.49
ТПУ М4	1.10	1.12	1.13	1.15	1.16	1.18	1.20	1.22
ТПУ М8	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28
ТПУ М12	0.33	0.34	0.35	0.36	0.36	0.37	0.38	0.38
ПЕТГ 924	2.13	2.17	2.21	2.25	2.29	2.34	2.38	2.43
ПЕТГ М4	2.00	2.04	2.08	2.12	2.16	2.21	2.26	2.30
ПЕТГ М8	1.88	1.93	1.97	2.02	2.06	2.10	2.14	2.19
ПЕТГ М12	3.31	3.37	3.44	3.51	3.58	3.64	3.72	3.79

Така поведінка є типовою для електропровідних систем, в основі яких лежить тунельний або перколяційний механізм переносу заряду, оскільки теплове розширення полімерної матриці спричиняє збільшення міжчасткових відстаней між наповнювачами та, відповідно, зменшення ефективності утворених провідних каналів.

У межах групи композицій на основі термопластичного поліуретану абсолютні значення поверхневого опору були меншими, ніж у аналогічних композицій на основі ПЕТГ, що свідчить про кращу диспергованість та стабільність електропровідної мережі в матриці Laripur 9025. Зокрема, найменший приріст опору з 0,21 до 0,28 Ом/□ спостерігався у композиції ТПУ М8, що містить 20 %

порошку заліза ВК-3. Незначна зміна опору ($\approx 0,01 \text{ Ом}/\square$ на кожні 10°C) може бути пов'язана зі здатністю металевих частинок зберігати щільний контакт навіть при термічному розширенні полімеру. Також відносно стабільним виявився опір композиції ТПУ М12 (із вмістом 20 % декабромфенілетану), де зростання складо лише $0,05 \text{ Ом}/\square$ по всьому температурному діапазону, що може бути зумовлено певною термостабілізацією провідної мережі за рахунок високої молекулярної маси та полярності добавки.

Натомість композиції ПЕТГ демонстрували вищі початкові значення опору та сильнішу його залежність від температури. Наприклад, у зразку ПЕТГ М12 (із декабромфенілетаном) поверхневий опір зріс з $3,31$ до $3,79 \text{ Ом}/\square$ — тобто більш ніж на 14 % при підвищенні температури з 20 до 90°C . Такий результат вказує на менш ефективну структурну інтеграцію провідної фази в жорсткішій ПЕТГ-матриці. Найменше зростання серед ПЕТГ-композицій продемонстрував зразок ПЕТГ М8 (із залізом), в якому опір збільшився з $1,88$ до $2,19 \text{ Ом}/\square$, що також підтверджує ефективність залізовмісного наповнювача як стабілізатора електропровідної мережі.

Таким чином, результати свідчать про вищу термостабільність електропровідної мережі у композиціях на основі ТПУ, а також демонструють позитивний вплив частинок заліза ВК-3 на збереження низького поверхневого опору при нагріванні. Окрім того, важливо підкреслити, що для всіх композицій залежність опору від температури має плавний монотонний характер, що дає змогу прогнозувати поведінку ЕПК у широкому температурному діапазоні (Рис. 4.5).

Зіставлення температурної залежності об'ємного опору електропровідних полімерних композитів (ЕПК) свідчить про чітко виражену тенденцію до зростання опору зі збільшенням температури в діапазоні $20\text{--}90^\circ\text{C}$, що характерно як для термопластичного поліуретану (ТПУ), так і для поліетилентерефталату з гліколем (ПЕТГ), незалежно від типу наповнювачів (Табл. 4.19). Така поведінка суперечить класичному металоподібному типу провідності, що підтверджує переважно тунельний або перколяційний механізм перенесення заряду в досліджених ЕПК.

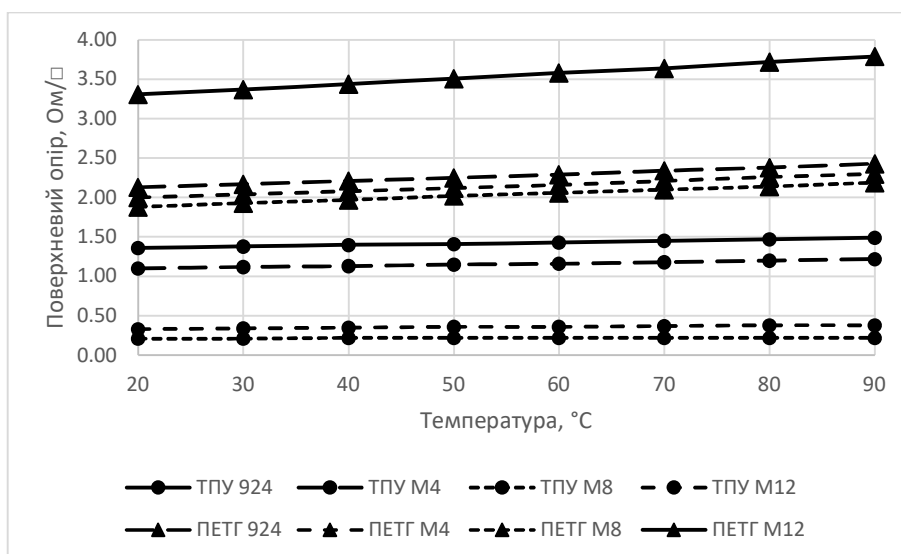


Рисунок 4.5 – Залежність поверхневого опору ЕПК від температури

Таблиця 4.19 – Об’ємний опір ЕПК за різних температур

Композиція	Температура, °C							
	20	30	40	50	60	70	80	90
ТПУ 924	11.8	12.06	12.34	12.61	12.81	13.09	13.33	13.65
ТПУ М4	12.6	12.95	13.26	13.55	13.79	14.08	14.47	14.82
ТПУ М8	6.9	7.07	7.21	7.38	7.59	7.74	7.93	8.14
ТПУ М12	8.4	8.56	8.80	9.00	9.22	9.42	9.59	9.85
ПЕТГ 924	29.0	29.67	30.38	31.05	31.70	32.43	33.37	34.34
ПЕТГ М4	29.0	29.90	30.80	31.57	32.52	33.43	34.50	35.43
ПЕТГ М8	13.0	13.40	13.75	14.15	14.52	15.01	15.39	15.85
ПЕТГ М12	11.4	11.67	12.03	12.31	12.70	13.09	13.44	13.83

У всіх зразках найбільш інтенсивне зростання опору спостерігається у композитах на основі ПЕТГ, зокрема в зразках ПЕТГ 924, ПЕТГ М4 та ПЕТГ М12, де абсолютне значення об’ємного опору зростає в середньому на 5,3–6,4 Ом·м при підвищенні температури на 70 °C. Для порівняння, аналогічні композиції на основі ТПУ (ТПУ 924, ТПУ М4 та ТПУ М12) демонструють підвищення опору в межах 1,8–2,2 Ом·м, тобто у 2–3 рази менше. Це свідчить про кращу термостабільність провідної сітки саме у ТПУ-матрицях. Зразок ТПУ М8, що містить 20 % заліза, демонструє найменший об’ємний опір серед усіх зразків (6,9–8,14 Ом·м у діапазоні температур), що вказує на ефективність диспергування феримагнітного наповнювача у полярній матриці. Аналогічно, ПЕТГ М8, що має ідентичний вміст

наповнювача, також демонструє зниження опору порівняно з ПЕТГ 924 (відповідно 13,0–15,9 Ом·м проти 29,0–34,3 Ом·м), однак залишається у 1,8–2 рази менш провідним, що пояснюється меншою полярністю ПЕТГ та меншою міжфазною адгезією наповнювача до матриці.

Композити з додаванням декабромфенілетану (ТПУ М12, ПЕТГ М12) демонструють помірні показники електропровідності. Ймовірно, цей адитив, хоча й не є провідним компонентом, впливає на морфологію сітки провідного наповнювача шляхом мікрофазового розподілу або в'язкісної модифікації. Композити з карбонатом кальцію (ТПУ М4, ПЕТГ М4) навпаки, мають підвищений опір, що пов'язано з розбавленням провідної сітки ізоляційною фазою CaCO_3 , незважаючи на наявність 7 % ВНТ. Це вказує на критичну чутливість системи до зміщення об'ємної частки електропровідного наповнювача.

Загалом, на основі проведеного аналізу встановлено, що температурна стабільність провідних властивостей є значно вищою в композиціях на основі ТПУ, а застосування багатофазних наповнювачів (зокрема, заліза) дозволяє знижувати об'ємний опір до рівнів нижче 10 Ом·м без суттєвого погіршення стабільності до температурних флуктуацій. Зміна об'ємного опору на 1 °C становить у ТПУ-композитах у середньому 0,03–0,06 Ом·м/°C, тоді як у ПЕТГ-композитах цей показник досягає 0,07–0,09 Ом·м/°C. Отримані результати є важливими для проектування маскувальних елементів, які повинні зберігати стабільність електромагнітних характеристик в умовах коливань температури навколишнього середовища.

4.5. Взаємодія електропровідних композитів з електромагнітним випромінюванням

У контексті розробки функціональних полімерних матеріалів для спеціального призначення, зокрема в оборонній та телекомунікаційній сферах, критично важливим є не лише досягнення заданих електропровідних характеристик, але й забезпечення ефективної взаємодії матеріалу з електромагнітним випромінюванням, зокрема у високочастотному

(радіохвильовому) діапазоні. Електропровідні полімерні композити (ЕПК), модифіковані нанонаповнювачами типу вуглецевих нанотрубок (ВНТ), технічного вуглецю, феримагнітних частинок та комплексних добавок, здатні виконувати роль поглиначів або екранів радіохвиль за рахунок резонансних, перколяційних і мультифазних механізмів втрати енергії.

Проте ефективність екранування електромагнітного випромінювання не є сталою характеристикою й значною мірою залежить від морфології, товщини виробу, типу полімерної матриці, диспергування провідної фази та її об'ємного вмісту. Саме тому важливим є системний експериментальний аналіз здатності ЕПК з різною структурою та товщиною зменшувати інтенсивність відбитого сигналу у радіочастотному діапазоні. Особливої актуальності набуває вивчення поведінки матеріалів у вигляді готових виробів, де грають роль як поверхневі ефекти (відбиття, інтерференція), так і внутрішнє поглинання у товщі матеріалу.

У даному підрозділі здійснюється порівняльна оцінка взаємодії виробів з ЕПК різного складу з радіохвилями, з акцентом на визначенні ступеня зменшення інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання в залежності від товщини, типу наповнювача та полімерної матриці. Такий підхід дозволяє обґрунтувати вибір раціональних композитів для застосування в якості маскувальних елементів або електромагнітних поглиначів із заданими характеристиками відбиття.

З огляду на найвищу провідність серед досліджуваних зразків для подальшого дослідження було обрано композиції ТПУ М8 та ПЕТГ М8. Проведений аналіз взаємодії електропровідних композитів на основі ТПУ та ПЕТГ з радіохвильовим випромінюванням у діапазоні частот 3–14 ГГц показав залежність ефективності екранування від типу полімерної матриці, наповнювача, геометрії внутрішньої структури та щільності заповнення (Табл. 4.20 та Рис. 4.6).

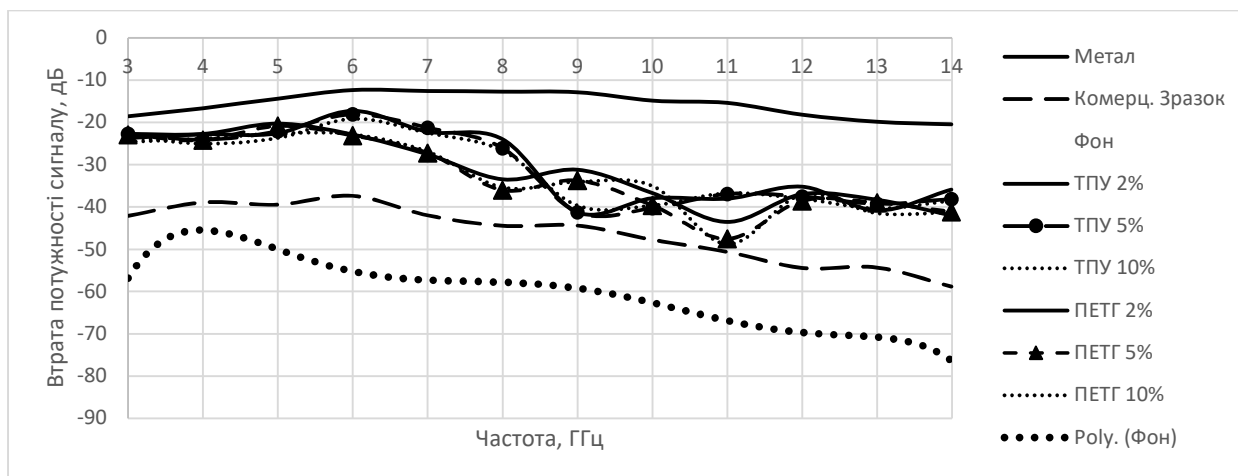


Рисунок 4.6 – Залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання від його частоти при екрануванні ЕПК з типом заповнення «гіроїд».

Таблиця 4.20 – Параметри друку зразків ЕПК типу заповнення «гіроїд»

Композиція	ТПУ М8	ПЕТГ М8	ТПУ М8	ПЕТГ М8	ТПУ М8	ПЕТГ М8
Склад						
ТПУ Laripur 9025, %	73	0	73	0	73	0
ПЕТГ KN200, %	0	73	0	73	0	73
ВНТ NC7000, %	7	7	7	7	7	7
К. залізо ВК-3, %	20	20	20	20	20	20
Параметри АВ						
Т екструзії, °C	250	250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °C	260	260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с	10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с	50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм	1	1	1	1	1	1
Т столу, °C	90	90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %	5	5	10	10	20	20
Товщина зразка, мм	5	5	5	5	5	5

Згідно з отриманими результатами, композиції на основі термопластичного поліуретану (ТПУ М8) майже у всьому діапазоні частот демонструють вищі

показники екранування, ніж композиції на основі ПЕТГ (ПЕТГ М8) при однаковому типі заповнення та однаковій концентрації наповнювачів. Найкращі результати втрати потужності сигналу досягались при щільності заповнення 5 %, де структура типу «гіроїд» забезпечувала ефективне відбиття та поглинання електромагнітного випромінювання за рахунок більшої неоднорідності просторової геометрії.

Для ТПУ М8 зі щільністю заповнення 5 %, максимальна втрата потужності сигналу спостерігалася на частоті 11 ГГц і сягала -36.09 дБ, що наближено до рівня комерційного зразка. При збільшенні щільності заповнення до 10 % та 20 % ефективність екранування дещо зменшувалась, що пояснюється зменшенням кількості повітряних порожнин, які відіграють роль у багатократному відбитті хвиль. Композити на основі ПЕТГ демонстрували схожі, але менш виражені залежності: при 5 % щільності заповнення ПЕТГ М8 досягав значень близько -42.92 дБ при 11 ГГц, однак подальше ущільнення внутрішньої структури призводило до суттєвого зниження ефективності поглинання, особливо у діапазоні 10–14 ГГц, де значення втрати сигналу не перевищували $-30.22 \dots -38.29$ дБ.

Таким чином, результати свідчать, що для забезпечення максимального ефекту поглинання радіохвиль ефективними є композиції з мінімальною щільністю заповнення (5 %) та тривимірною гіроїдною геометрією внутрішньої структури. ТПУ-композити при цьому мають певну перевагу над ПЕТГ-композитами, що ймовірно зумовлено кращою міжфазною взаємодією поліуретанової матриці з наповнювачами та більшою гнучкістю полімерного ланцюга, що сприяє формуванню провідних перколяційних шляхів. Результати мають практичне значення при розробці легких маскувальних матеріалів для радіочастотного діапазону, зокрема у військовій та аерокосмічній галузях.

У ході дослідження також проаналізовано вплив щільності заповнення комірчастих зразків із типом заповнення « 0° , 90° » на здатність ЕПК на основі ТПУ та ПЕТГ знижувати інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання. Так само, як і у попередній серії дослідів, усі зразки мали однакову товщину 5 мм, однаковий склад (ТПУ або ПЕТГ з 7 % ВНТ NC7000 та 20 % порошку заліза ВК-3), були виготовлені з однаковими параметрами екструзії, а змінною величиною

виступала щільність заповнення — 2 %, 5 % та 10 % (Табл. 4.21). Зменшення щільності заповнення до 5 % забезпечило формування комірок розміром приблизно 3.1×3.1 см, що близьке до довжини хвилі в діапазоні 10 ГГц, тобто відповідає умові утворення резонансного поглинального шару.

Найбільшу втрату потужності сигналу в області частот 9–13.9 ГГц демонстрували саме зразки зі щільністю заповнення 5 % (Рис. 4.7). Причому максимальне значення ослаблення для композиції ПЕТГ М8 досягало –48.82 дБ на частоті 11 ГГц, що є одним із найвищих результатів серед досліджених геометричних конфігурацій. Для ТПУ М8 аналогічне значення становило –36.94 дБ на тій самій частоті. Це підтверджує, що щільність заповнення 5 % у комірчастій структурі типу «0°, 90°» створює умови для ефективного внутрішнього резонансного відбиття та багатократного розсіювання електромагнітної хвилі всередині структури.

Таблиця 4.21 – Параметри друку зразків ЕПК типу заповнення «лінії»

Композиція	ТПУ М8	ПЕТГ М8	ТПУ М8	ПЕТГ М8	ТПУ М8	ПЕТГ М8
Склад						
ТПУ Laripur 9025, %	73	0	73	0	73	0
ПЕТГ KN200, %	0	73	0	73	0	73
ВНТ NC7000, %	7	7	7	7	7	7
К. залізо ВК-3, %	20	20	20	20	20	20
Параметри АВ						
Т екструзії, °С	250	250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °С	260	260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с	10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с	50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм	1	1	1	1	1	1
Т столу, °С	90	90	90	90	90	90
Ширина екструзії, мм	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %	2	2	5	5	10	10
Товщина зразка, мм	5	5	5	5	5	5

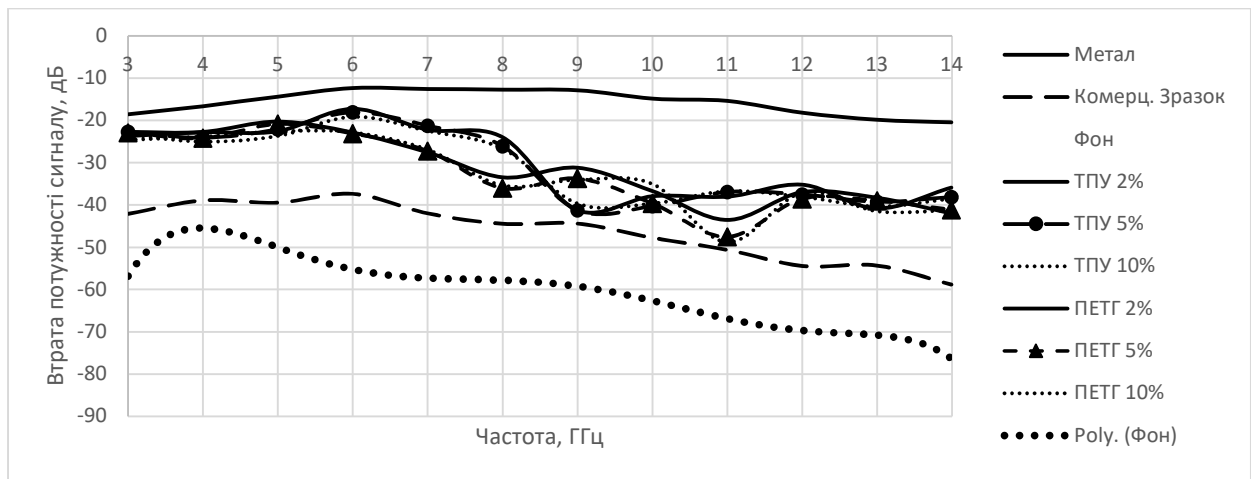


Рисунок 4.7 – Залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання від його частоти при екрануванні ЕПК з типом заповнення «лінії».

При цьому зменшення щільності до 2 % призводило до зменшення ефективної поверхні поглинання та зниження втрати потужності сигналу. Наприклад, при 10 ГГц значення ослаблення для ТПУ М8 (2 %) становило -37.9 дБ, у той час як для 5 % — вже -40.3 дБ. Збільшення ж щільності заповнення до 10 % призводило до згладжування ефекту резонансного поглинання, що пов'язано зі зменшенням розміру комірок до значень значно менших за довжину хвилі, що, відповідно, зменшує ефективність інтерференційного поглинання. Це проявлялось у зменшенні ослаблення потужності сигналу для ПЕТГ М8 на 10 % до -35.0 дБ при 10 ГГц.

Попри отримані результати, жоден зі зразків не перевищив за ефективністю комерційний зразок радіопоглинального матеріалу, який мав стабільне загасання в діапазоні $-43...-50$ дБ. Тим не менш, отримані результати мають практичну цінність, оскільки підтверджують можливість цілеспрямованого управління поглинаючими властивостями 3D-друкованих ЕПК за рахунок варіювання геометрії внутрішньої структури. Найкраще поєднання характеристик для зразків з типом заповнення « $0^\circ, 90^\circ$ » спостерігається для ПЕТГ М8 зі щільністю заповнення 5 % — саме така конфігурація забезпечує оптимальний баланс між геометрією, резонансним розсіюванням та питомою провідністю, що дозволяє досягти високої ефективності в середньочастотному діапазоні.

Дослідження впливу товщини зразків електропровідних композитів, виготовлених методом 3D-друку з використанням заповнення типу $0^\circ/90^\circ$, на інтенсивність відбитого електромагнітного випромінювання у діапазоні 3–14 ГГц дозволило виявити виражену залежність екрануючих властивостей матеріалів від їх геометричних параметрів, зокрема — від товщини комірчастої структури (Рис. 4.8 та Табл. 4.22). Як видно з наведених результатів, збільшення товщини з 5 мм до 10 мм приводить до істотного покращення поглинальної здатності для обох типів матриць (ТПУ М8 і ПЕТГ М8), з особливою ефективністю в області близько 10 ГГц, де спостерігається максимальна відповідність між товщиною матеріалу та довжиною хвилі.

Таблиця 4.22 – Параметри друку зразків ЕПК різної товщини

Композиція	ТПУ М8	ПЕТГ М8	ТПУ М8	ПЕТ М8	ТПУ М8	ПЕТ М8
Склад						
ТПУ Laripur 9025, %	73	0	73	0	73	0
ПЕТГ KN200, %	0	73	0	73	0	73
ВНТ NC7000, %	7	7	7	7	7	7
К. залізо ВК-3	20	20	20	20	20	20
Параметри АВ						
Т екструзії, °C	250	250	250	250	250	250
Т екструзії першого шару, °C	260	260	260	260	260	260
Коефіцієнт екструзії	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с	10	10	10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с	50	50	50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм	1	1	1	1	1	1
Т столу, °C	90	90	90	90	90	90
Діаметр сопла, мм	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %	5	5	5	5	5	5
Товщина зразка, мм	5	5	10	10	15	15

Для композитів на основі ТПУ М8 спостерігалось зростання втрат інтенсивності відбитого сигналу з -40.28 дБ (5 мм) до -43.88 дБ (10 мм) на частоті 13.992 ГГц. В аналогічних умовах зразок товщиною 15 мм мав гірші показники

(втрата потужності лише -35.35 дБ), що свідчить про наявність певного оптимуму товщини, ймовірно пов'язаного з кратністю довжини хвилі або резонансними ефектами всередині структури. Аналогічні закономірності спостерігались і для композитів на основі ПЕТГ М8: максимальна ефективність була досягнута при товщині 10 мм, з втратою сигналу до -43.88 дБ, тоді як товстіші зразки (15 мм) демонстрували погіршення до -40.45 дБ. Це підтверджує гіпотезу про існування оптимального співвідношення між товщиною матеріалу та характеристиками хвильового поля.

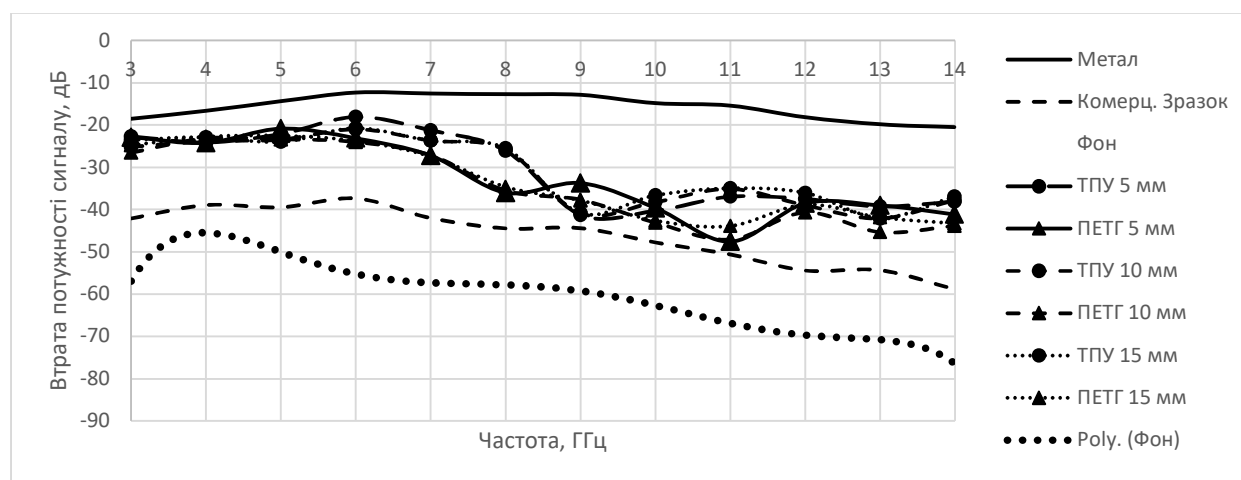


Рисунок 4.8 – Залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання від його частоти при екрануванні ЕПК різної товщини.

Загалом можна стверджувати, що збільшення товщини зразків до значення, яке є кратним довжині хвилі (~10 мм для частоти 10 ГГц), сприяє зростанню втрат інтенсивності відбитого випромінювання, однак подальше збільшення товщини понад цей оптимум призводить до зменшення ефективності, імовірно через інтерференційне перекриття та зменшення рівня поглинання всередині матеріалу. Це підтверджується характером зміни кривих втрати сигналу: у випадку зразків товщиною 15 мм на частоті 10 ГГц значення втрати потужності сигналу менше, ніж у 10 мм зразків. Також варто відзначити, що для обох полімерних матриць (ТПУ та ПЕТГ) спостерігається близький за характером розподіл втрат сигналу в усьому діапазоні частот, однак ПЕТГ-подібні композити мають дещо вищу ефективність у

частотному діапазоні 9–13 ГГц, що можна пояснити більшою полярністю та меншою кристалічністю поліетилентерефталату, які можуть впливати на резонансні поглинальні механізми при проходженні СВЧ-випромінювання через структуру.

Отже, результати підтверджують, що для максимального зниження інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання при виготовленні поглинальних елементів з електропровідних композитів доцільним є використання товщини 10 мм за умови структури типу $0^\circ/90^\circ$ та щільності заповнення 5%.

У межах заключного етапу дослідження було проведено серію експериментів для встановлення впливу хімічного складу електропровідної композиції на ефективність зменшення інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання. Всі зразки мали стандартизовану товщину 10 мм, тип заповнення $0^\circ/90^\circ$, щільність заповнення 5%, а також були виготовлені методом адитивного виробництва (3D-друку) зі стабілізованою геометрією комірки ($\approx 3.1 \times 3.1$ см). Усі досліджувані зразки містили однакову кількість вуглецевих нанотрубок (7% ВНТ NC7000) як основного електропровідного наповнювача, проте відрізнялися полімерною матрицею (ТПУ або ПЕТГ) та типом вторинного наповнювача: наповнювач на основі карбонату кальцію (Omyafiber 800), феритовий порошок (залізо ВК-3), або декабромфенілетан (як полярний антипіренний модифікатор).

Результати демонструють чітку залежність між композиційним складом матеріалу і втратою інтенсивності відбитого випромінювання у діапазоні частот від 3 до 13.992 ГГц (Рис. 4.9 та 4.10). Варто підкреслити, що жоден із досліджуваних зразків не перевершив показники комерційного зразка, однак кілька композицій виявилися близькими до нього за ефективністю, особливо в діапазоні 8–12 ГГц.

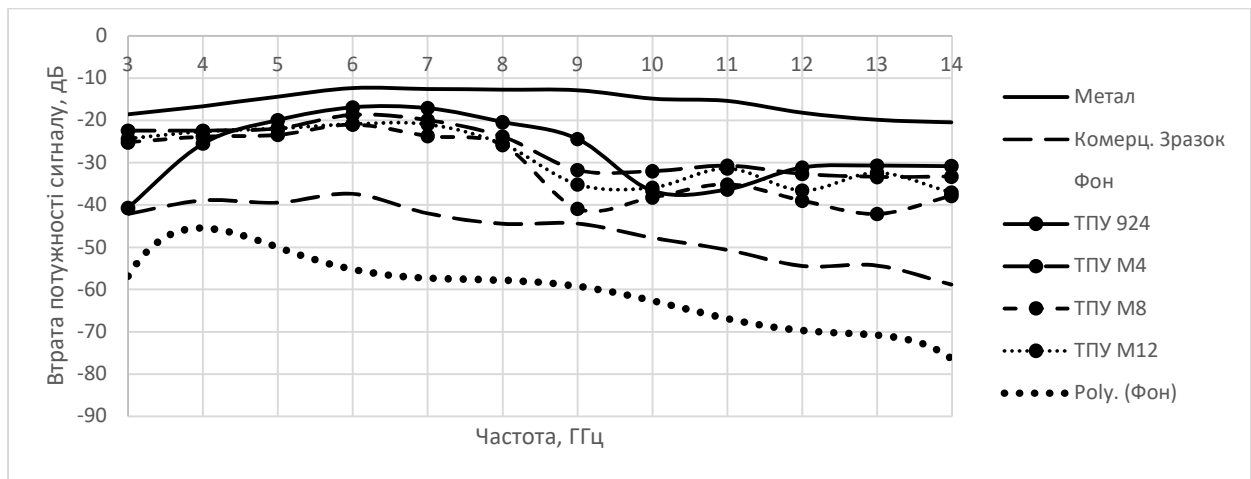


Рисунок 4.9 – Залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання від його частоти при екрануванні ЕПК на основі ТПУ.

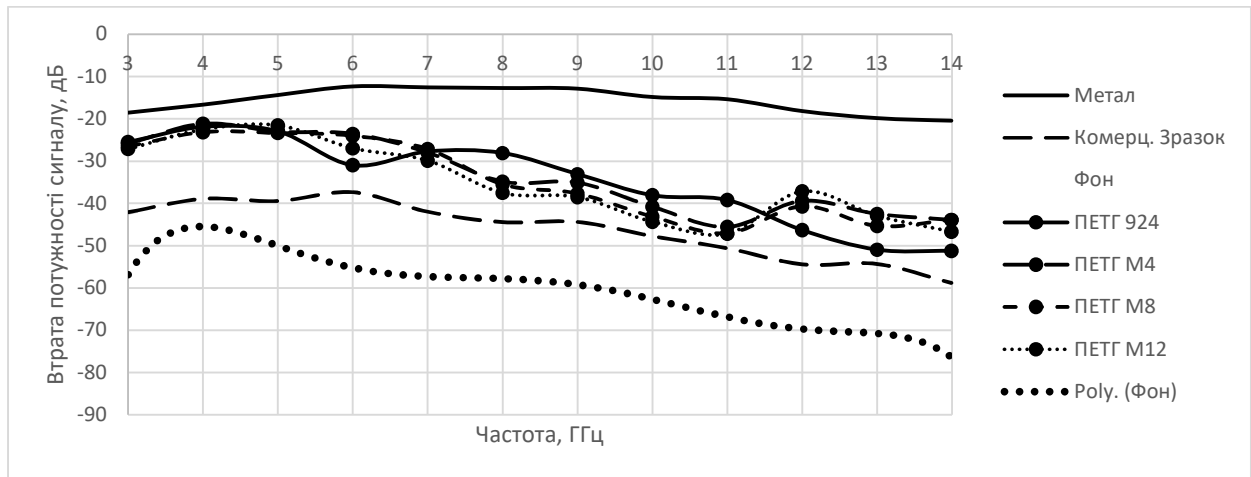


Рисунок 4.10 – Залежність втрати інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання від його частоти при екрануванні ЕПК на основі ПЕТГ.

Серед зразків на основі ТПУ найкращі результати продемонструвала композиція ТПУ М8, що містила 20% порошку заліза ВК-3. Вона забезпечила максимальну втрату інтенсивності сигналу на частоті 10 ГГц — понад –40 дБ, що лише на 3–5 дБ поступається комерційному зразку. У порівнянні з базовим ТПУ 924, який має в складі лише ВНТ і полімер, покращення досягає понад 12 дБ, що свідчить про ефективність саме феритових наповнювачів. Дещо гірші, але стабільні показники показала композиція ТПУ М12, модифікована декабромфенілетаном —

її максимальне поглинання на 10 ГГц сягало -38.5 дБ, що також перевершує контрольний зразок ТПУ 924 приблизно на 9 дБ.

Композити на основі ПЕТГ в цілому показали дещо вищу ефективність, і хоча графіки демонструють аналогічні тенденції, абсолютні значення втрат сигналу були в середньому на 2–4 дБ більшими, ніж у відповідних композицій на основі ТПУ. Найкращий результат серед ПЕТГ-композицій показав зразок ПЕТГ М8, також із додаванням заліза ВК-3. Його значення втрати на 10 ГГц досягало -39.6 дБ, що на 7 дБ перевищує результат базового ПЕТГ 924. Цікаво, що у випадку ПЕТГ М12 — композиту з декабромфенілетаном — спостерігалось поступове зростання ефективності у вищих діапазонах частот (12–14 ГГц), що може бути пов'язано з полярною природою антипірену, яка формує дипольні взаємодії в полі високих частот.

Таким чином, експериментальні дані дозволяють зробити кілька важливих висновків. По-перше, вторинні функціональні наповнювачі, зокрема ферити, мають значний потенціал для поліпшення поглинальної здатності ЕПК у С- та Х-діапазонах. По-друге, вибір полімерної матриці має суттєвий вплив на ефективність поглинання, і ТПУ, завдяки своїй еластомерній природі та нижчій кристалічності, демонструє кращу взаємодію з мікрохвильовим полем. По-третє, наявність полярного додатку (декабромфенілетану) також відіграє роль, особливо у вищих частотах, де відображення та інтерференція хвиль є більш чутливими до змін діелектричних властивостей середовища.

Ці результати можуть бути використані при проєктуванні маскувальних матеріалів і компонентів РЕБ, оптимізованих для поглинання у заданому частотному діапазоні. Зокрема, композиція ТПУ М8 в умовах геометрії $10\text{ мм} \times 5\% \times 0^\circ/90^\circ$ може розглядатися як перспективний матеріал для створення елементів РПМ (радіопоглинальних матеріалів) нового покоління.

Висновки до розділу 4

Отже, в ході дослідження ЕПК різного складу було зроблено наступні висновки:

1. Встановлено вплив типу, концентрації та комбінування вуглецевих наповнювачів на електропровідність і механічні властивості ЕПК. ЕПК, що містять 5 % вуглецевих нанотрубок (CNT NanoCyl 7000) або 20 % технічного вуглецю (Vulcan XC72), що забезпечує зниження поверхневого опору до діапазону 10^5 – 10^8 Ом/□, що становить зменшення на 6–8 порядків у порівнянні з ненаповненими матрицями (10^{12} – 10^{14} Ом/□).
2. Гібридизація наповнювачів (CNT + технічний вуглець) дозволила сформувати більш розгалужену провідну сітку, що забезпечило зменшення поверхневого опору до 42 % порівняно з композиціями, наповненими лише одним типом вуглецевого наповнювача. Найнижчий опір досягнуто при складі 5 % CNT + 15 % Vulcan XC72 як для жорсткої, так і для гнучкої полімерної матриці.
3. Досліджено вплив модифікації ЕПК за допомогою карбонату кальцію. Було встановлено, що додавання до 20 % наповнювача OmyaFiber 800, попри його діелектричну природу, призводить до зменшення поверхневого опору ЕПК на 8–12 %. Це пояснюється зростанням об'ємної концентрації електропровідних частинок у матриці та покращеною диспергацією, що ймовірно пов'язано з хімічною взаємодією на інтерфейсі матриця/наповнювач.
4. Виявлено зростання як поверхневого, так і об'ємного опору з підвищенням температури навколишнього середовища, що свідчить про наявність терморезистивного ефекту у досліджених ЕПК. Зміна об'ємного опору на 1°C становить у ТПУ-композитах у середньому $0,03$ – $0,06$ Ом·м/ $^\circ\text{C}$, тоді як у ПЕТГ-композитах цей показник досягає $0,07$ – $0,09$ Ом·м/ $^\circ\text{C}$.
5. Розроблено ЕПК з вираженими радіопоглинальними властивостями. Зразки з 7 % CNT та 20 % карбонату кальцію показали вищу ефективність поглинання електромагнітного випромінювання (до 40 дБ при частоті 10 ГГц), подібну до комерційних матеріалів з товщиною в 10 разів більшою. Це відкриває перспективи для створення легких поглинаючих покриттів, особливо для малопомітної техніки.

6. Наукова новизна розділу полягає у встановленні фізико-хімічного механізму впливу модифікації ЕПК на формування провідної сітки. Зокрема, було доведено, що зміна реологічних властивостей матриці під дією наповнювачів змінює розмір, орієнтацію та з'єднання електропровідних кластерів. Вперше досліджено ефекти комбінування CNT із діелектричним наповнювачем (карбонатом кальцію) в контексті перколяційного переходу.
7. Практичне значення роботи полягає у розробці легко масштабованої технології отримання філаменту для 3D-друку ЕПК, що демонструють регульовані електропровідні та механічні властивості. Отримані матеріали можуть застосовуватися для виробництва радіопоглинальних структур, антистатичних елементів, електропровідних каналів, а також нагрівальних елементів з функцією саморегуляції температури.

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

На основі комплексного аналізу властивостей ЕПК, розроблених на основі термопластичних поліуретанів і поліетилентерефталатгліколю, із застосуванням електропровідних та функціональних наповнювачів, сформульовано та апробовано ряд інженерних і прикладних рішень. Зокрема, було реалізовано концепцію безперервного процесу виготовлення філаменту, призначеного для 3D-друку, що передбачає одноетапне перетворення композиції з гранульованого полімеру та функціонального наповнювача у філамент на базі двошнекового екструдера. Це дозволяє зменшити втрати властивостей, що можуть виникати при повторному розігріванні та зберіганні матеріалів, а також істотно скоротити енергетичні та часові витрати в порівнянні з класичним двоетапним підходом.

Окремий напрямок присвячено вивченню можливостей використання ЕПК у високотехнологічних сферах. Матеріали з різною просторовою структурою та ступенем провідності були апробовані як складові резонансних і поглинаючих елементів антенних систем, що працюють у діапазоні 3–14 ГГц. Результати продемонстрували високу ефективність обраних топологій (тип заповнення, товщина шару, щільність структури) для досягнення цілеспрямованого послаблення інтенсивності відбитого електромагнітного сигналу, з можливістю точного налаштування матеріалу під конкретну частотну характеристику. Крім того, доведено доцільність застосування композитів на основі ПЕТГ і ТПУ з вмістом вуглецевих нанотрубок і технічного вуглецю в якості гнучких та енергоефективних нагрівальних елементів, з потенційним використанням у системах керованого підігріву акумуляторних модулів.

Завершальною частиною розділу стане опис шляхів реалізації отриманих результатів в освітньо-науковій діяльності, зокрема в рамках підготовки здобувачів наукового ступеня, розробки міждисциплінарних лабораторних курсів, апробації навчальних планів, а також організації наукових семінарів і конференцій. Систематизація теоретичних і прикладних напрацювань, сформованих в процесі

виконання цієї роботи, дозволила закласти надійний фундамент для подальшого розвитку прикладної полімерної інженерії та нанокompозитного матеріалознавства.

5.1. Технологія одноетапного одержання електропровідних полімерних матеріалів із застосуванням композитних наповнювачів

Однією з ключових задач прикладної реалізації електропровідних полімерних композитів (ЕПК) є створення технологічного процесу, що дозволяє отримувати стабільний, функціональний та придатний до подальшої переробки матеріал без необхідності багатостадійної обробки (Рис. 5.1). З метою зниження енергетичних витрат, мінімізації деградаційних явищ при багаторазовому нагріванні та забезпечення точного дозування наповнювачів, у ході дослідження була розроблена та апробована технологія одноетапного одержання ЕПК у формі філаменту, придатного для адитивного виробництва.

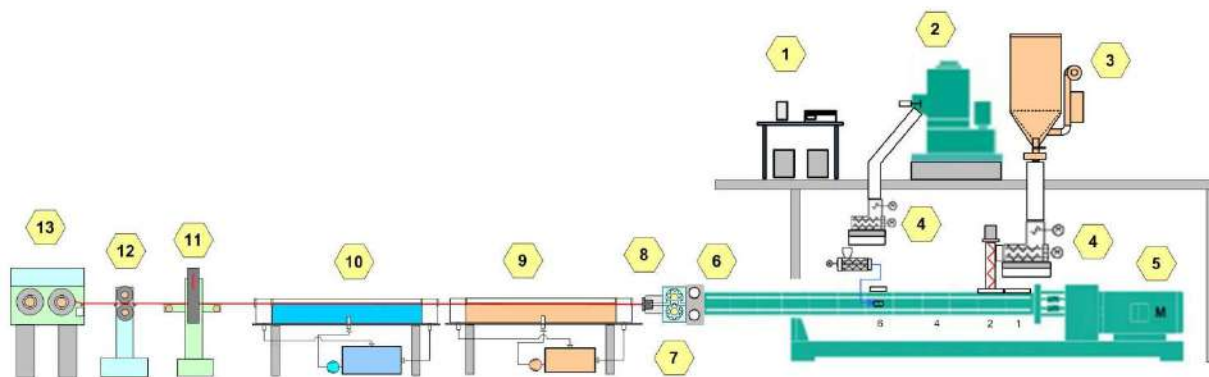


Рисунок 5.1 – Технологічна схема одноетапного одержання електропровідних полімерних матеріалів

Запропонований підхід передбачає безперервне введення полімерної матриці та функціональних наповнювачів у двошнековий екструдер з подальшим отриманням готового електропровідного філаменту на виході. Такий підхід дозволив уникнути стадії грануляції та додаткового термоцикування матеріалу, що зазвичай знижує якість перколяційної сітки та електропровідність.

Підбір параметрів екструзії здійснювався на основі попередньо встановлених реологічних характеристик композитів та результатів досліджень з розділів 3 та 4. Було доведено, що одноетапна схема дозволяє зберегти цілісність структури наповнювача, зокрема для вуглецевих нанотрубок, і забезпечити більш однорідний їх розподіл в об'ємі філаменту.

Розроблена та реалізована технологічна схема одноетапного одержання електропровідних полімерних композитів базується на використанні горизонтального співобертового двошнекового екструдера із циліндричними шнеками діаметром 32 мм та відношенням довжини до діаметру $L/D = 48$ (Табл. 5.1.). Така геометрія забезпечує достатню довжину для реалізації повноцінних зон змішування, дегазації та стабілізації розплаву, що критично важливо для отримання однорідного та стабільного композиту з високим ступенем диспергування наповнювача. Шнеки оснащено сегментами різної геометрії, що дозволяють поєднати інтенсивне зсувне змішування та більш делікатне транспортування матеріалу, що особливо важливо при роботі з наноструктурованими наповнювачами, зокрема вуглецевими нанотрубками, які мають тенденцію до агрегації.

Полімерна матриця у вигляді грануляту подається через основний завантажувальний бункер із гравіметричним дозуванням. Наповнювачі дозуються або через допоміжні бічні бункери з шнековими дозаторами, або через систему попереднього сухого преміксування в залежності від їх сипких властивостей. Особливу увагу приділено мінімізації сегрегації компонентів під час подачі, для чого швидкість подачі регулювалася індивідуально для кожного компоненту.

Після надходження до зони живлення, матеріал проходить через послідовні температурні зони, де відбувається поступове плавлення, диспергування та розподіл наповнювача. Для ТПУ температури зон змінювалися в діапазоні 180–215 °С, для ПЕТГ — 230–270 °С. Обертання шнеків здійснювалося основним електроприводом потужністю 11 кВт із максимальною швидкістю до 500 об/хв. Для більшості композицій використовували частоту в межах 150–300 об/хв, що

забезпечувало достатній зсув для ефективної диспергації при збереженні структурної цілісності термочутливих компонентів.

Таблиця 5.1. - Рекомендовані параметри обладнання для одноетапного отримання електропровідних полімерних композитних матеріалів

Елемент технологічної лінії	Параметри та характеристики
Тип екструдера	Двошнековий, співобертовий, горизонтального виконання
Діаметр шнека	32 мм
Відношення довжини до діаметра (L/D)	48
Конфігурація шнека	Модульна: зони живлення, плавлення, змішування, дегазації та транспортування
Потужність основного двигуна	11 кВт
Частота обертання шнеків	До 500 об/хв (робочий діапазон 150–300 об/хв)
Кількість зон нагріву	14
Температурний режим (для ТПУ)	180–215 °С
Температурний режим (для ПЕТГ)	230–270 °С
Тип насосу розплаву	Шестеренний
Продуктивність насоса розплаву	20 см³/оберт
Частота обертання насоса	20–40 об/хв (еквівалентно 400–800 см³/хв)
Система фільтрації	Металевий сітчастий фільтр
Тип фільтри	Циліндрична, діаметр вихідного отвору – 2.5 мм
Система калібрування	Гаряча ванна (80–90 °С), холодна ванна (18–20 °С)
Система витягування	Синхронізований тяговий пристрій, частота обертання 3.0–7.5 Гц
Система контролю діаметра	Лазерний датчик з точністю ± 0.01 мм
Система намотування	Автоматична, з контролем натягу
Діаметр отриманого філаменту	1.75 ± 0.05 мм
Швидкість витяжки філаменту	В залежності від рецептури: до 30–60 м/год

На виході з екструдера розплав подавався на шестеренний насос (насос розплаву) із витратою 20 см³/оберт. Частота обертання насоса змінювалася в межах 20–40 об/хв, що відповідало витраті 400–800 см³/хв. Така конструкція забезпечувала стабілізацію тиску та рівномірність витоку розплаву на фільтеру, що надзвичайно важливо для формування філаменту постійного діаметра. Перед

виходом з фільтри розплав проходив через металевий сітчастий фільтр для вилучення агломератів або сторонніх частинок.

Далі нитка потрапляла в систему калібрування, яка включала гарячу ванну з температурою 80–90 °С (залежно від матриці) та холодну ванну з температурою 18–20 °С для остаточної стабілізації геометрії. Тяговий пристрій, синхронізований із продуктивністю насоса розплаву, забезпечував витягування нитки до діаметра 1.75 ± 0.05 мм. Частота обертання тягового ролика становила 3.0–7.5 Гц і регулювалася залежно від в'язкості розплаву та типу композиції. На останньому етапі нитка проходила через лазерний датчик діаметра та намотувалася на котушку.

Таким чином, запропонована схема забезпечувала безперервне отримання композитного філаменту із мінімальною варіативністю діаметра, високою однорідністю структури та стабільними електропровідними характеристиками, з можливістю оперативного коригування рецептури й параметрів процесу без переривання виробництва. Одноетапність технології дозволила мінімізувати термічні навантаження на матеріал, зменшити енерговитрати та суттєво скоротити тривалість виробничого циклу, що підтверджує доцільність її впровадження як у лабораторних умовах, так і для промислового масштабування.

У ході промислових випробувань на базі ТОВ «ВПІДІ ХОЛДІНГ» було апробовано ефективність запропонованої одноетапної технологічної схеми виготовлення електропровідних полімерних композитів, зокрема на основі термопластичного поліуретану (ТПУ П4) та поліетилентерефталату з гліколем (ПЕТГ П4), модифікованих вуглецевими нанотрубками (ВНТ, 7%) та мікронізованим карбонатом кальцію Omyafiber 800 (20%). Зразки ТПУ П4 та ПЕТГ П4 були отримані за одноетапною технологічною схемою, що передбачала безпосереднє формування філаменту після процесу компаундування на двошнековому екструдері. Це дозволило уникнути проміжної стадії грануляції та зменшити кількість термомеханічних циклів, яким піддається полімерна матриця, що, своєю чергою, позитивно вплинуло на збереження властивостей наповнювачів і кінцеву якість матеріалу.

На першому етапі відбувалася ретельна підготовка усіх компонентів композиції. ТПУ Laripur 9025 та ПЕТГ Skygreen KN200 перед завантаженням у екструдер проходили попереднє сушіння у вакуумній сушарці при температурі 80–100 °С упродовж 6 годин до досягнення залишкової вологості не більше 0,02 % (Табл. 5.2.). Такий режим сушіння забезпечував стабільність розплаву та запобігав гідролітичному розкладанню полімерів, зокрема ПЕТГ, чутливого до вологи при високих температурах.

Таблиця 5.2. – Рекомендовані параметри перероблення для отримання електропровідних полімерних композитних матеріалів на основі ВНТ з наповнювачем на основі карбонату кальцію

Технологічний етап	Параметр	Значення параметра
Підготовка сировини	Температура сушіння полімерної матриці (ТПУ або ПЕТГ)	70–90 °С
	Тривалість сушіння	4–6 год
	Залишкова вологість після сушіння	≤ 0,02 %
Компаундування на двошнековому екструдері	Температура зони завантаження (зона 1–2)	170–180 °С
	Температура зони плавлення полімеру (зони 3–4)	180–200 °С
	Температура зони введення ВНТ (зона 5)	200–210 °С
	Температура зон введення OmyaFiber 800 (зони 6–8)	210–220 °С
	Температура зони гомогенізації (зони 9–12)	220–230 °С
	Температура адаптера і головки	230–240 °С
	Швидкість обертання шнеків	300–500 об/хв
	Тиск розплаву перед фільтром	до 120 бар
	Швидкість обертання насоса розплаву	20–40 об/хв
Грануляція або формування філаменту	Температура охолоджуючої води	25–30 °С
	Залишкова вологість гранул після центрифуги	≤ 0,05 %
	Діаметр отриманого філаменту (для 3D-друку)	1,75 ± 0,05 мм
	Відхилення по колу	≤ 3 %
Контроль властивостей філаменту	ПТР	0,2–4,0 г/10 хв (залежно від наповнення)
	Поверхневий опір філаменту	0,2–1,5 Ом/□

Компаундування проводили на двошнековому екструдері з діаметром шнеків 32 мм, відношенням довжини до діаметра 48:1, основним електроприводом потужністю 11 кВт з максимальною швидкістю обертання до 500 об/хв. Робоча швидкість під час експерименту становила 350 об/хв. Температурні параметри зони завантаження були встановлені в межах 170–180 °С, зони плавлення полімеру — 180–200 °С, а введення наповнювачів (зони 5–8) — у діапазоні 200–220 °С. Зони гомогенізації (9–12) працювали при 220–230 °С, а температура головки становила 235–240 °С. Такий розподіл температур забезпечував поступове розплавлення, ефективну диспергацію наповнювачів і стабільну в'язкість розплаву.

Після проходження через зону дегазації та головку екструдера матеріал надходив до насосу розплаву з об'ємом 20 см³/оберт, який працював на швидкості 20–30 об/хв. Насос забезпечував точне та стабільне дозування розплаву в формувальний блок філаменту. Відразу після формування філамент проходив охолодження в повітряному тунелі при температурі 25–30 °С та стабілізацію діаметра за допомогою контрольного пристрою зворотного зв'язку, що підтримував розмір на рівні $1,75 \pm 0,05$ мм.

Весь процес здійснювався безперервно, без необхідності грануляції, що дозволило зменшити теплову та механічну деградацію компонентів. Як результат, отримані зразки ТПУ П4 та ПЕТГ П4 продемонстрували покращені електричні та механічні характеристики порівняно з аналогічними матеріалами, виготовленими з використанням традиційної двоетапної схеми.

Порівняльний аналіз властивостей отриманих в ході промислових випробувань композицій із лабораторно отриманими аналогами (ТПУ М4 і ПЕТГ М4) підтвердив покращення як електропровідних, так і механічних характеристик за рахунок зменшення кількості етапів переробки (Табл. 5.3).

Одним із ключових чинників підвищення ефективності стало зменшення термодеструктивного впливу повторного плавлення компаунду: у лабораторних умовах філамент екструдувався з попередньо отриманого компаунду, в той час як у промислових умовах реалізовано одноетапну екструзію без попереднього

охолодження та подрібнення. Це дозволило зберегти структурну цілісність полімеру, забезпечивши зниження розгалуження ланцюгів і агрегації ВНТ.

Таблиця 5.3. – Властивості ЕПК на основі NC7000 та Omyafiber 800, отриманих за двоетапною та одноетапною технологією

Композиція		ТПУ М4	ПЕТГ М4	ТПУ П4	ПЕТГ П4
Склад					
ТПУ Laripur 9025, %		73	0	73	0
ПЕТГ KN200, %		0	73	0	73
ВНТ NC7000, %		7	7	7	7
К.к. Omyafiber 800, %		20	20	20	20
Параметри АВ					
Т екструзії, °С		250	270	250	270
Т екструзії першого шару, °С		260	280	260	280
Коефіцієнт екструзії		1.05	1.05	1.05	1.05
Продуктивність, мм ³ /с		10	10	10	10
Швидкість екструзії, мм/с		50	50	50	50
Висота головки над шаром, мм		1	1	1	1
Т столу, °С		90	80	90	80
Діаметр сопла, мм		0.8	0.8	0.8	0.8
Ширина екструзії, мм		0.6	0.6	0.6	0.6
Висота шару, мм		0.4	0.4	0.4	0.4
Щільність заповнення, %		100	100	100	100
Властивості					
Густина, кг/дм ³	Компаунд	1.41	1.42	-	-
	Філамент	1.42	1.42	1.42	1.42
	АВ	1.42	1.42	1.42	1.42
ПТР, г/10 хв	Компаунд	0.2	3.2	-	-
	Філамент	0.4	3.3	0.2	3.2
	АВ	0.4	4.3	0.3	3.5
Видовження при розриві, %	Компаунд	260	30	-	-
	Філамент	270	31	279	32
	АВ	240	26	251	29
Міцність при розриві, Мпа	Компаунд	30	29	-	-
	Філамент	31	28	31	29
	АВ	31	28	31	28
Поверхневий опір, Ом/□	Компаунд	0.18	1.00	-	-
	Філамент	0.82	1.10	0.20	0.98
	АВ	1.10	2.00	0.85	1.23
Об'ємний опір, Ом·м	АВ	12.6	29	9.4	16.1

Зокрема, питомий об'ємний опір зменшився для ТПУ з 12.6 Ом·м (ТПУ М4) до 9.4 Ом·м (ТПУ П4), що становить покращення на ~25%, а для ПЕТГ — із 29 Ом·м (ПЕТГ М4) до 16.1 Ом·м (ПЕТГ П4), тобто зниження більш ніж на 44%. Поверхневий опір адитивних виробів із ТПУ зменшився з 1.10 Ом/□ до 0.85 Ом/□, що свідчить про формування розвиненої перколяційної сітки нанотрубок. У випадку ПЕТГ відповідне зниження становило від 2.00 Ом/□ до 1.23 Ом/□. Усі зразки зберегли рівномірний діаметр філаменту (1.42 кг/дм³) та однорідну структуру без ознак деградації.

Крім електропровідності, було досягнуто покращення показників деформаційної здатності: видовження при розриві зросло з 240% до 251% для ТПУ, та з 26% до 29% для ПЕТГ, що відповідно становить приріст на 4.6% та 11.5%. При цьому міцність при розриві залишалася стабільною (31 МПа для ТПУ та 28 МПа для ПЕТГ), що свідчить про збереження механічної цілісності навіть при зниженні опору.

Таким чином, запропонована технологічна схема довела свою придатність для масштабованого промислового виробництва філаментів ЕПК без втрати функціональних характеристик. Практична цінність полягає у можливості скорочення виробничого циклу, зменшення енергоспоживання та покращення експлуатаційних параметрів виробів, що критично важливо для застосування у виробництві елементів RCS-поглинаючих структур та функціонального друку.

5.2. Застосування ЕПК в якості конструктивних елементів радіолокаційних антен

У межах даної роботи було запропоновано використання електропровідних полімерних композитів, отриманих на основі термопластичних матриць із додаванням вуглецевих нанотрубок та функціональних неорганічних наповнювачів, як конструктивних матеріалів для радіолокаційних антен. Такий підхід відкриває перспективи створення легких, технологічно адаптованих і одночасно функціональних елементів антен, зокрема рефлекторів, обтічників або

елементів решітчастих конструкцій із частковими властивостями поглинання або екранування.

Застосування ЕПК на основі термопластичних поліуретанів та поліетилентерефталату з гліколем, модифікованих ВНТ у концентрації 7 мас. %, дозволило досягти ефективного поєднання електропровідності та механічної міцності. Зокрема, зразки ТПУ П4 та ПЕТГ П4, виготовлені за розробленою одноетапною технологією, демонстрували об'ємний опір на рівні 9,4 Ом·м та 16,1 Ом·м відповідно, що є достатнім для відводу накопичених електростатичних зарядів, екранування побічного випромінювання та зниження рівня паразитного відбиття в конструкції антенних систем.

За результатами досліджень із моделювання та експериментального випробування плоских композитних зразків було встановлено, що ефективність втрати потужності відбитого сигналу (приглушення) у зразках товщиною 10 мм, виготовлених із застосуванням ВНТ та наповнювача на основі карбонату кальцію, досягала до -40,9 дБ на частотах 10–13 ГГц (зразок ПЕТГ П4), що на 12–17 % перевищувало ефективність базових зразків з аналогічним наповненням, але без модифікованої структури. Найбільш ефективними за співвідношенням «маса/ефективність» виявилися зразки з типом заповнення $0^{\circ}/90^{\circ}$ та щільністю 5 %, що формували періодичну структуру з розміром комірки близько 3,1 см — близькою до довжини хвилі сигналу діапазону X (Рис. 5.2).



Рисунок 5.2. – Конструктивні елементи радіолокаційних антен

Отримані матеріали мають низьку густину ($1,42 \text{ г/см}^3$), високий рівень еластичності (видовження при розриві до 279 %) та достатню механічну міцність (до 31 МПа), що дозволяє їх використовувати не лише як пасивне покриття, але і як елементи жорстких або напівжорстких конструкцій. Матеріали добре піддаються 3D-друку, екструзії або литтю під тиском, що є критично важливим для виготовлення антен з довільною геометрією, зокрема для безпілотних літальних апаратів, де обмеження по вазі, геометрії та електромагнітній сумісності особливо жорсткі.

Наукова новизна запропонованого підходу полягає у цілеспрямованому поєднанні полімерної матриці, провідного наповнювача (ВНТ) та наповнювачів, що контролюють діелектричні характеристики (OmyaFiber 800), із застосуванням структурованого заповнення, узгодженого з довжиною хвилі. Такий підхід дозволяє не лише поглинати частину ЕМ-хвилі, а й ефективно зменшувати вторинні відбиття за рахунок деструкції хвильової фронтальності. Практична значимість дослідження полягає у створенні основ для імплементації ЕПК у перспективні архітектури малогабаритних антен, інфрачервоних детекторів, а також радіопрозорих конструкцій зі спрямованою електромагнітною селективністю.

Таким чином, ЕПК, розроблені в межах цієї роботи, можуть слугувати як матеріали нового покоління для інтегрованих антенних систем, об'єднуючи функції механічної жорсткості, електропровідності та хвильового поглинання без необхідності додаткових металевих чи вуглецевих елементів у конструкції.

5.3. Застосування ЕПК в якості нагрівальних елементів для використання у літій-іонних елементах живлення

У межах цієї роботи було запропоновано використання електропровідного полімерного композиту ТПУ П4 як функціонального матеріалу для виготовлення гнучких нагрівальних елементів, призначених для попереднього підігріву літій-іонних акумуляторів у низькотемпературних умовах експлуатації. Актуальність такого підходу зумовлена зниженням ємності, внутрішнім опором та ефективності літій-іонних елементів живлення при температурах нижче 0°C , що особливо

критично для електромобілів, безпілотних систем, портативної техніки та космічних пристроїв. Створення вбудованого нагрівального шару, що поєднує механічну гнучкість, еластичність і стабільну електропровідність, дозволяє забезпечити локальне нагрівання до робочих температур без залучення окремих обігрівальних блоків або складної електроніки.

В якості матеріалу-основи було обрано композицію ТПУ П4 — це електропровідний полімерний композит, отриманий одноетапним методом шляхом безпосереднього формування філаменту на базі Laripur 9025 з додаванням 7 % вуглецевих нанотрубок NC7000 та 20 % карбонату кальцію OmyaFiber 800. У результаті було досягнуто об'ємного електричного опору $9,4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ та поверхневого опору $0,85 \text{ Ом}/\square$, що на 25,4 % та 22,7 % нижче відповідних показників лабораторної композиції ТПУ М4. Зменшення опору стало можливим завдяки мінімізації кількості етапів переробки, відсутності повторного плавлення та зниженню ризику деструкції або агрегації провідного наповнювача під час екструзії.

Для демонстрації функціональності матеріалу у якості нагрівального елементу було виготовлено дослідні зразки із серпантиноподібною геометрією товщиною 1,6 мм та шириною 10 мм, які забезпечували рівномірний розподіл струму по всій довжині та зменшення локальних перегрівів (Рис. 5.3). Зразки були надруковані на основі ТПУ П4 методом FFF 3D-друку з параметрами, що наведено у таблиці 5.4. При підключенні постійного джерела струму з напругою 12 В зразки демонстрували рівномірне нагрівання до температури $60\text{--}70^\circ\text{C}$ протягом 1–2 хвилин. Теплова стабільність досягалася завдяки високій механічній гнучкості та низькому рівню термічного розширення ТПУ-матриці.



Рисунок 5.3. - Нагрівальний елемент для використання у літій-іонних елементах живлення

Таблиця 5.4. - Параметри FFF 3D-друку зразків на основі ТПУ П4

Параметр	Значення
Температура екструзії (сопла)	250 °C
Температура першого шару	260 °C
Температура платформи	90 °C
Швидкість друку	50 мм/с
Коефіцієнт екструзії	1.05
Діаметр сопла	0.8 мм
Ширина екструзії	0.6 мм
Висота шару	0.4 мм
Щільність заповнення	100 %
Тип заповнення	Серпантин / 0°–90°
Попередня обробка філаменту	Сушіння при 60 °C протягом 12 год
Охолодження виробу після друку	Природне, 20–25 °C

Матеріал показав високу циклічну стабільність: після 100 термоциклів нагрівання-охолодження зміна опору становила лише 3–4 %, що свідчить про стабільність електропровідної сітки з ВНТ та відсутність деградаційних процесів у структурі композиту. Механічні властивості також залишались на високому рівні — видовження при розриві становило 251 %, а міцність — 31 МПа.

Наукова новизна полягає у вперше запропонованому практичному застосуванні гнучкого електропровідного ТПУ-композиту, отриманого за

одноетапною схемою, у вигляді інтегрованого функціонального нагрівального елементу. Встановлено, що за умови оптимального співвідношення між вуглецевими нанотрубками та діелектричним наповнювачем можна сформувати перколяційну структуру, здатну стабільно перетворювати електричну енергію в тепло без руйнування полімерної матриці.

Практичне значення результатів полягає у створенні нового класу гнучких та структурних нагрівальних матеріалів, що не потребують додаткових провідників або металевих елементів. Такі нагрівальні елементи можуть бути інтегровані в корпуси акумуляторів, транспортні засоби, портативні пристрої або спецодяг, забезпечуючи автономний підігрів у складних температурних умовах. Простота виготовлення, повторюваність та екологічна безпечність обраної системи робить її придатною для масштабування у виробничих умовах.

5.4. Впровадження результатів науково-дослідної роботи в освітньо-наукову діяльність

Результати науково-дослідної роботи, представлені в дисертаційній роботі, були безпосередньо інтегровані в освітньо-наукову діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну. Зокрема, впровадження здійснено шляхом вдосконалення методики вимірювання електропровідності електропровідних полімерних композиційних матеріалів різних типів. Удосконалена методика враховує особливості дослідження матеріалів з різною морфологією, типом наповнювача (зокрема, технічним вуглецем, вуглецевими нанотрубками та їх гібридними комбінаціями), вмістом функціональних добавок та напрямками переробки (екструзія, адитивне виробництво тощо). В результаті отримано підхід, що забезпечує відтворюваність, надійність та репрезентативність вимірювань для композитів з низьким та середнім рівнем електропровідності (від 10^0 до 10^8 Ом/□).

Зазначена методика була використана при проведенні лабораторних занять з низки дисциплін магістерського рівня підготовки здобувачів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Зокрема, вона була інтегрована в навчальні модулі

таких дисциплін: «Інноваційні полімерні матеріали», «Функціональні полімерні композити» та «Полімерні матеріали спеціального призначення». Студенти мали змогу безпосередньо працювати з реальними зразками ЕПК, виготовлених в рамках дисертаційного дослідження, вивчати їх електричні характеристики, вплив структурних параметрів на опір, а також проводити інтерпретацію результатів за допомогою сучасного наукового апарату. Таким чином, досягнута інтеграція результатів дослідження з підготовкою фахівців нового покоління в галузі полімерних технологій.

Крім того, сама дисертаційна робота виконувалась у рамках реалізації ініціативної науково-дослідної теми «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» (державний реєстраційний номер 0123U100731), яка виконується в період 2023–2027 рр. під керівництвом д.т.н., проф. Сиви Н. В. Це дозволило забезпечити послідовність наукового супроводу, науково-методичну підтримку досліджень та їх безперервність у межах стратегічних наукових пріоритетів кафедри. Таким чином, наукова робота стала не лише вагомим внеском у розвиток матеріалознавства полімерних композитів, але й забезпечила зміцнення науково-освітнього середовища кафедри шляхом впровадження передових наукових здобутків у практичну підготовку студентів.

Висновки до розділу 5

У результаті прикладної частини дисертаційної роботи було успішно продемонстровано можливість практичного застосування розроблених електропровідних полімерних композитів у виробничих, інженерних та освітньо-наукових сферах. Запропонована технологія одноетапного одержання філаменту з електропровідних композицій, зокрема ТПУ П4 і ПЕТГ П4, дозволила уникнути повторного нагріву та грануляції, що зменшило термічне навантаження на полімерну матрицю і наповнювачі. Завдяки цьому об'ємний опір знизився на 25,4 % для ТПУ (з 12,6 до 9,4 Ом·м) та на 44,5 % для ПЕТГ (з 29 до 16,1 Ом·м), а поверхневий опір адитивних виробів — на 22,7 % для ТПУ (з 1,10 до 0,85 Ом/□) і 38,5 % для ПЕТГ (з 2,00 до 1,23 Ом/□). Одночасно зменшення термомеханічної

деструкції забезпечило покращення деформаційних характеристик: видовження при розриві збільшилось на 4,6 % для ТПУ та на 11,5 % для ПЕТГ, при стабільній міцності на розрив (31 МПа для ТПУ і 28 МПа для ПЕТГ).

На основі електропровідних композицій з вуглецевими нанотрубками та мікронізованим карбонатом кальцію було розроблено та апробовано новий клас матеріалів, придатних для використання у складі радіолокаційних антен. Було встановлено, що зразки товщиною 10 мм зі структурою типу $0^{\circ}/90^{\circ}$ та щільністю заповнення 5 %, виготовлені з композиції ПЕТГ П4, забезпечують зниження інтенсивності відбитого сигналу на рівні $-40,9$ дБ у діапазоні частот 10–13 ГГц. Такий результат перевищує ефективність немодифікованих аналогів на 12–17 %, що є критичним для інтеграції матеріалів у антенні системи зі зниженим рівнем вторинного відбиття.

Ще одним напрямом запропонованого практичного використання розроблених ЕПК стало виготовлення гнучких нагрівальних елементів для літій-іонних акумуляторів. Зразки з композиції ТПУ П4, надруковані методом FFF-друку, показали стабільний нагрів до $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ при подачі напруги 12 В, з мінімальним зміщенням електричного опору після 100 термоциклів (зміна лише на 3–4 %). Завдяки високій гнучкості, стабільності перколяційної структури та добрій адгезії до поверхонь, матеріал є перспективним для вбудованих підігрівальних рішень у транспорті, енергетиці та спецтехніці.

Результати наукового дослідження знайшли широке застосування у підготовці здобувачів наукового ступеня та в навчальних програмах спеціальності 161 — «Хімічні технології та інженерія». Методики вимірювання електропровідності, оцінки структури та властивостей ЕПК, а також результати досліджень матеріалів з різним типом наповнення інтегровані в дисципліни «Функціональні полімерні композити» та «Інноваційні полімерні матеріали». Залучення студентів до роботи з реальними зразками ЕПК у лабораторних курсах забезпечило розвиток практичних компетенцій, а сама наукова тематика була пов'язана з виконанням держбюджетної теми кафедри, забезпечуючи її методологічну та стратегічну наступність.

Таким чином, практичне застосування результатів дисертаційної роботи дозволило створити комплексну технологічну, функціональну та освітню платформу для подальшого розвитку галузі електропровідних полімерних композитів. Розроблені підходи та матеріали є масштабованими, енергоефективними та адаптованими до індустріальних умов, що забезпечує їх високу перспективність для впровадження в різних галузях техніки, оборонного комплексу, енергетики та матеріалознавства.

ВИСНОВКИ

На основі результатів дисертаційної роботи було вирішено важливе науково-практичне завдання, що полягало у створенні нових, більш ефективних, електропровідних полімерних композиційних матеріалів. Результати досліджень дозволили істотно розширити наукові уявлення про взаємодію полімерних матриць з електропровідними та діелектричними модифікуючими наповнювачами, а також запропонувати ефективні технологічні рішення для отримання матеріалів із покращеними властивостями та розширеними сферами практичного застосування.

Висновки:

1. Вперше було розроблено одноетапну технологічну схему отримання електропровідних полімерних матеріалів, яка дозволила уникнути повторного нагріву та грануляції, що сприяло зменшенню термічного навантаження на полімерну матрицю та наповнювачі. Завдяки цьому було досягнуто суттєвого покращення електричних та механічних властивостей: об'ємний опір зменшився на 25,4% для ТПУ (з 12,6 до 9,4 Ом·м) та на 44,5% для ПЕТГ (з 29 до 16,1 Ом·м), поверхневий опір адитивних виробів – на 22,7% для ТПУ (з 1,10 до 0,85 Ом/□) і на 38,5% для ПЕТГ (з 2,00 до 1,23 Ом/□). Одночасно було зафіксовано підвищення видовження при розриві на 4,6% для ТПУ та на 11,5% для ПЕТГ при збереженні стабільної міцності на розрив (31 МПа для ТПУ і 28 МПа для ПЕТГ).
2. Встановлено синергічний вплив різних типів наповнювачів на електричні властивості отриманих композитів. Доведено, що використання карбонату кальцію (Omyafiber 800) у поєднанні з вуглецевими нанотрубками дозволяє сформувати більш щільну та ефективну електропровідну сітку, що забезпечило зниження питомого поверхневого опору до діапазону 0,85–1,23 Ом/□, що в десятки разів менше за аналогічні композиції без додавання карбонату кальцію.
3. Встановлено, що оптимальна товщина комірчастих структур (10 мм) і тип заповнення (0°/90° з щільністю заповнення 5%) забезпечують максимальне

- поглинання електромагнітного випромінювання в діапазоні 10 ГГц. В результаті отримано зниження інтенсивності відбитого сигналу до 43,11 дБ для композицій на основі ТПУ М8, що підтверджує ефективність розроблених матеріалів як засобів радіоелектронного захисту.
4. Вперше було встановлено, що критичний вміст технічного вуглецю Vulcan XC72 для утворення перколяційної структури в матриці ТПУ становить $17 \pm 2 \%$, тоді як у ПЕТГ — 20–23 %. У випадку вуглецевих нанотрубок NC7000 критичний вміст у ТПУ становить $4,5 \pm 0,7 \%$, а в ПЕТГ — 6,0–6,8 %. Це свідчить про вищу здатність гнучкої матриці термопластичного поліуретану до орієнтації та фіксації провідних шляхів.
 5. У ході досліджень показано, що лише завдяки оптимізації технологічних параметрів FFF-друку — без зміни складу композицій — вдалося зменшити поверхневий опір надрукованих виробів на 17–35 % залежно від системи. Наприклад, для композицій на основі ТПУ з Vulcan XC72 опір зменшився з 104 до 86–92 Ом/□, а для систем із вуглецевими нанотрубками з 2,20 до 1,40–1,50 Ом/□.
 6. Розкрито новий механізм впливу температури столу на електропровідність першого шару: підвищення температури столу від 40 до 100 °C знижує поверхневий опір першого шару на 15–25 %, завдяки зменшенню швидкості охолодження й збереженню перколяційної сітки.
 7. Виявлено зростання як поверхневого, так і об'ємного опору з підвищенням температури навколишнього середовища, що свідчить про наявність позитивного температурного коефіцієнту у досліджених ЕПК. Зміна об'ємного опору на 1 °C становить у ТПУ-композитах у середньому 0,03–0,06 Ом·м/°C, тоді як у ПЕТГ-композитах цей показник досягає 0,07–0,09 Ом·м/°C.
 8. Встановлено, що додавання декабромдифенілетану до композицій електропровідних полімерних композитів (ЕПК) на основі термопластичного поліуретану (ТПУ) та ПЕТГ, що містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), призводить до підвищення електропровідності завдяки галогенній природі

антипірена. Так, введення 20 % декабромдифенілетану у ТПУ-композиції з ВНТ зменшує поверхневий опір з 0,38 Ом/□ до 0,09 Ом/□, що становить зростання провідності на 76 %. Для композицій на основі ПЕТГ аналогічне введення спричиняє зниження поверхневого опору з 1,3 Ом/□ до 0,57 Ом/□ (покращення на 56 %). Окрім цього, декабромдифенілетан забезпечує ефективні антипіренні властивості, суттєво знижуючи горючість матеріалів та підвищуючи їхню термічну стабільність, що розширює потенційні сфери застосування ЕПК.

9. Використання карбонільного заліза у складі електропровідних композитів значно підвищує електропровідність матеріалів за рахунок формування додаткових провідних шляхів. Додавання 20 % карбонільного заліза до композиції ТПУ з вуглецевими нанотрубками знижує об'ємний опір з 12,6 Ом·м до 6,9 Ом·м, що відповідає зниженню на 45,2 %. Аналогічні композиції на основі ПЕТГ демонструють ще більш виражений ефект: об'ємний опір зменшується з 29 Ом·м до 13 Ом·м (на 55,2 %). Це робить карбонільне залізо перспективним наповнювачем для одержання високопровідних полімерних композицій, зокрема для їх використання як функціональних елементів електротехнічних виробів.
10. Встановлено суттєвий вплив орієнтації шарів при адитивному виробництві на анізотропію електричних властивостей ЕПК. Орієнтація шарів у напрямку 0° забезпечує значно нижчий поверхневий опір порівняно з орієнтацією шарів $\pm 45^\circ$ та 0°/90°. Зокрема, для композиції ТПУ з ВНТ при орієнтації шарів 0° поверхневий опір становив 1,18 Ом/□, тоді як при орієнтації шарів $\pm 45^\circ$ – 2,20 Ом/□, що свідчить про суттєву анізотропію властивостей з різницею майже у 2 рази. Це пов'язано зі специфікою розподілу провідних часток вздовж напрямку екструзії, що сприяє формуванню більш суцільних провідних шляхів саме в цьому напрямку. Подібний ефект спостерігається і для композицій на основі ПЕТГ з ВНТ, де орієнтація шарів 0° демонструє найменший об'ємний опір (1,99 Ом/□ проти 2,60 Ом/□ при $\pm 45^\circ$, що відповідає 23,5 % зниженню). Отримані результати дозволяють

рекомендувати орієнтацію шарів 0° при виготовленні електропровідних функціональних елементів методом адитивного виробництва для забезпечення максимальних електричних характеристик.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ashley S. Rapid prototyping systems. *Mechanical Engineering*. 1991. № 113 (4). P. 34.
2. Cooper K. G. Rapid Prototyping Technology: Selection and Application. New York : Marcel Dekker, 2001. 264 p.
3. Wohlers T. T. Wohlers Report 2010: Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report. Wohlers Associates, 2010. 250 p.
4. Grimm T. User's Guide to Rapid Prototyping. Society of Manufacturing Engineers, 2004. 404 p.
5. Rasiya G., Shukla A., Saran K. Additive manufacturing-a review. *Materials Today: Proceedings*. 2021. № 47. P. 6896-6901. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.181>.
6. Srivastava M., Maheshwari S., Kundra T. K., Rathee S. Estimation of the Effect of Process Parameters on Build Time and Model Material Volume for FDM Process Optimization by Response Surface Methodology and Grey Relational Analysis. *Advances in 3D Printing & Additive Manufacturing Technologies* / D. Wimpenny, P. Pandey, L. Kumar (eds). Singapore: Springer, 2017. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-10-0812-2_3.
7. Shaikh A., Salokhe O. Multi Objective Optimization of Fused Deposition Modeling Parameters for PC/ABS Blend Material Parts using GRA. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*. 2020. № 9. P. 1107-1116. DOI: <https://doi.org/10.35940/ijitee.C8009.019320>.
8. Halloran J. W., Tomeckova V., Gentryetal S. Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics. *Journal of the European CeramicSociety*. 2011. № 31 (14). P. 2613–2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.003>.
9. Pham D. T., Ji C. Design for stereolithography. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 2000. № 214 (5). P. 635-640. DOI: <https://doi.org/10.1243/0954406001523650>.

10. Kim H., Choi J., Wicker R. Scheduling and process planning for multiple material stereolithography. *Rapid Prototyping Journal*. 2010. № 16 (4). P. 232–240. DOI: <https://doi.org/10.1108/13552541011049243>.
11. Szilvoei-Nagy M., Matyasi G. Analysis of STL files. *Mathematical and Computer Modelling*. 2003. № 38 (7–9). P. 945–960. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0895-7177\(03\)90079-3](https://doi.org/10.1016/S0895-7177(03)90079-3).
12. Iancu C., Iancu D., Stamcioiu A. From Cad model to 3D print via ”STL” file format. *Fiabilitate și Durabilitate*. 2010. № 1 (5). P. 73-80.
13. Kim G. D., Oh Y. T. A benchmark study on rapid prototyping processes and machines: Quantitative comparisons of mechanical properties, accuracy, roughness, speed, and material cost. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2008. № 222 (2). P. 201-215. DOI: <https://doi.org/10.1243/09544054JEM724> .
14. Facchini L., Magalini E., Robotti P., Molinari A. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V produced by electron beam melting of pre-alloyed powders. *Rapid Prototyping Journal*. 2009. № 15 (3). P. 171-178. DOI: <https://doi.org/10.1108/13552540910960262>.
15. Corbel S., Evenou F., Baros F., Martinet N., Carré M. C., Donner M. Microstructured Reactors Designed by Stereolithography and Characterized by Fluorescent Probes. *International Journal of Photo energy*. 2008. № 1. P. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2008/757510> .
16. Singh R. Process capability study of polyjet printing for plastic component. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2011. № 25 (4). P. 1011–1015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12206-011-0203-8> .
17. Tabernero I., Paskual A., Álvarez P., Suárez A. Study on Arc Welding Processes for High Deposition Rate Additive Manufacturing. *Procedia CIRP*. 2018. № 68. P. 358-362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.12.095>.
18. Mekonnen B. G., Bright G., Walker A. A Study on State of the Art Technology of Laminated Object Manufacturing (LOM). *CAD/CAM, Robotics and Factories of the Future* / D. K. Mandal, C. S. Syan (eds). (Lecture Notes in

- Mechanical Engineering. Springer). New Delhi, 2016. DOI: https://doi.org/10.1007/978-81-322-2740-3_21.
19. Krznar M., Dolinsek S. Selective laser sintering of composite materials technologie. *Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium*. 2010. № 21 (1). P. p1527.
 20. Kruth J. P., Wang X., Laoui T., Froyen L. Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*. 2003. № 4 (23). P. 357-371. DOI: <https://doi.org/10.1108/01445150310698652>.
 21. NASA Langley's Technology Gateway. NASA / EBF3 - Electron Beam Free Form Fabrication, 2008. *YouTube*. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=WrWHwHuWrzk> (date of access: 04.06.2025).
 22. Negi S., Nambolan A. A., Kapil S., Joshi P. S., R., M., Karunakaran K. P., Bhargava P. Review on electron beam based additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*. 2019. № 3 (26). P. 485-498. DOI: <https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2019-0182>.
 23. Semetay C. Laser engineered net shaping (LENS) modelling using welding simulation concepts : ProQuest Dissertations and Theses. Lehigh University, 2007. 125 p.
 24. Xiong Y. Investigation of the laser engineered net shaping process for nanostructured cermets : ProQuest Dissertations. University of California, 2009. *Dissertation Abstracts International*. № 70-05, Section B. P. 3127. 150 p.
 25. Wallich P. 3-D Printers Proliferate. *IEEE Spectrum*. 2010. URL: <https://spectrum.ieee.org/3d-printers-proliferate> (date of access: 04.06.2025).
 26. Sharma P., Joshi D., Dhanopia A., Sharma M. A review of rapid prototyping and its applications. *SKIT Research Journal*. 2020. № 10 (1). P. 89-97.
 27. PrometalRCT. Rapid Prototyping and Digital Sand Casting Services *YouTube*. 2010. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=Z8MaVaqNr3U> (date of access: 04.06.2025).

28. Rahmati S. Direct Rapid Tooling. *Comprehensive Materials Processing*. Elsevier Ltd, 2014. № 10. P. 303-344. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01013-X>.
29. Tortul F. 3D printed shoes awarded most creative at Mittelmoda. *Freedom of Creation*. 2010. URL: <http://www.freedomofcreation.com/for/3d-printed-shoesawarded-mostcreative-at-mittelmoda> (date of access: 05.06.2025).
30. Herbert N., Simpson D., Spence W. D., Ion W. A preliminary investigation into the development of 3-D printing of prosthetic sockets. *Journal of Rehabilitation Research and Development*. 2005. № 42 (2). P. 141–146. DOI: <http://dx.doi.org/10.1682/jrrd.2004.08.0134>.
31. Pimpin, Alongkorn, and Werayut Srituravanich. "Review on micro-and nanolithography techniques and their applications." *Engineering journal* 16.1 (2012): 37-56. DOI: <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.1.37>.
32. Piner R. D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin C. A. "Dip-pen" nanolithography. *Science*. 1999. № 283 (5402). P. 661–663. DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.283.5402.661>.
33. Taylor A. D., Kim E.Y., Humes V. P., Kizuka J., Thompson L.T. Inkjet printing of carbon supported platinum 3D catalyst layers for use in fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007. № 171 (1). P. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.024>.
34. Liu C., Ying P. Theoretical study of novel B-C-O compounds with nondiamond isoelectronic. *Chinese Physics B*. 2022. № 31 (2). 026201. DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac0cd2>.
35. Zhang Q., Liu Z., Jiang X., Peng Y., Zhu C., Li Z. Experimental investigation on performance improvement of cantilever piezoelectric energy harvesters via escapement mechanism from extremely Low-Frequency excitations. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022. № 53. Part B. 102591. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102591>.
36. Loh X.J., Wu Y.-L., Joseph Seow W.T., Irzuan Norimzan M.N., Zhang Z.-X., Xu F.-J., Kang E.-T., Neoh K.-G., Li J. Micellization and phase transition

- behavior of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)–poly(ϵ -caprolactone)–poly(N-isopropylacrylamide) triblock copolymers. *Polymer*. 2008. № 49 (23). P. 5084-5094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.061> .
37. Gan L. H., Roshan Deen G., Loh X. J., Gan Y. Y. New stimuli-responsive copolymers of N-acryloyl-N0-alkyl piperazine and methyl methacrylate and their hydrogels. *Polymer*. 2001. № 42. P. 65-69. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00296-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00296-2) .
 38. Loh X. J. Poly(DMAEMA-co-PPGMA): dual-responsive “reversible” micelles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. № 127 (2). P. 992-1000. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.37530> .
 39. Федорів Т., Слепцов О. Дослідження адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences, 2025, 351(3), стр.520-527. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-67>
 40. Manapat J. Z., Chen Q., Ye P., Advincula R. C. 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017. № 302 (9). 1600553. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201600553> .
 41. Vigna L., Fasoli A., Cocuzza M., Pirri F. C., Bozano L. D., Sangermano M. A flexible, highly sensitive, and selective chemiresistive gas sensor obtained by in situ photopolymerization of an acrylic resin in the presence of MWCNTs. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019. № 304 (2). DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201800453E> .
 42. Fantino E., Chiappone A., Roppolo I., Manfredi D., Bongiovanni R., Pirri C.F., Calignano F. 3D printing of conductive complex structures with in situ generation of silver nanoparticles. *Advanced Materials*. 2016. № 28 (19). P. 3712-3717. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505109> .
 43. Fantino E., Chiappone A., Calignano F., Fontana M., Pirri F., Roppolo I. In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric

- Structures. *Materials*. 2016. № 9 (7). 589. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma9070589> .
44. Bai J., Goodridge R. D., Hague R. J. M., Song M. Improving the mechanical properties of laser-sintered polyamide 12 through incorporation of carbon nanotubes. *Polymer Engineering & Science*. 2013. № 53 (9). P. 1937-1946. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.23459> .
 45. 44. Bai J., Goodridge R. D., Yuan S., Zhou K., Chua C.K., Wei J. Thermal Influence of CNT on the Polyamide 12 Nanocomposite for Selective Laser Sintering. *Molecules*. 2015. № 20 (10). P. 19041-19050. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules201019041>.
 46. Gan X., Wang J., Wang Z., Zheng Z., Lavorgna M., Ronca A., Fei G., Xia H. Simultaneous realization of conductive segregation network microstructure and minimal surface porous macrostructure by SLS 3D printing. *Materials & Design*. 2019. № 178. 107874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107874>
 47. Yuan S., Shen F., Chua C.K., Zhou K. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: materials and applications. *Progress in Polymer Science*. 2019. № 91. P. 141-168. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.11.001>.
 48. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Савченко Б. М., Осауленко С. І. Розробка технології електропровідних гібридних композиційних покриттів. Технології та інжиніринг. 2022. № 4. С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.4.5> .
 49. Ящук Є. С., Сова Н. В., Слепцов О. О., Федорів Т. Р. Осауленко С. І. Повторна переробка співполімеру поліетилентерефталату в процесі адитивного виробництва. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 5 (10). С. 80-87. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.8> .
 50. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Вплив полімерних матриць на електричні властивості композитних покриттів. *Технології та інжиніринг*.

51. Свістільнік Р. Ф., Савченко Б. М., Федорів Т. Р. Створення полімерних гібридних струмопровідних покриттів. *Хімія та сучасні технології* : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених (23-24 листопада 2021 р.) : у 6 томах. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. С. 137-138. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentskinaukovizahodu> (дата звернення: 05.06.2025).
52. Hong R., Zhao Z., Leng J., Wu J., Zhang J. Two-step approach based on selective laser sintering for high performance carbon black/polyamide 12 composite with 3D segregated conductive network. *Composites Part B: Engineering*. 2019. № 176. 107214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107214> .
53. Wang Y., Rouholamin D., Davies R., Ghita O. R. Powder characteristics, microstructure and properties of graphite platelet reinforced poly ether ether ketone composites in high temperature laser sintering (HT-LS). *Materials & Design*. 2015. № 88. P. 1310-1320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.094> .
54. Ko S.H., Pan H., Lee D., Grigoropoulos C. P., Park H. K. Nanoparticle selective laser processing for a flexible display fabrication. 2010. *Japanese Journal of Applied Physics*. № 49 (5). 05EC03. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.05EC03> .
55. Kwon J., Cho H., Eom H., Lee H., Suh Y. D., Moon H., Shin J., Hong S., Ko S. H. Low-temperature oxidation-free selective laser sintering of Cu nanoparticle paste on a polymer substrate for the flexible touch panel applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. № 8 (18). P. 1575-11582. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12714> .
56. Suh Y., Kwon J., Lee J., Lee H., Jung S., Kim D., Cho H., Yeo J., Ko S. H. Maskless Fabrication of Highly Robust, Flexible Transparent Cu Conductor by Random Crack Network Assisted Cu Nanoparticle Patterning and Laser Sintering.

- Advanced Electronic Materials.* 2016. № 2 (12). DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600277>.
57. Ming L., Yang H., Zhang W., Zeng X., Xiong D., Xu Z., Wang H., Chen W., Xu X., Wang M., Duan J., Cheng Y.-B., Zhang J., Bao Q., Wei Z., Yang S. Selective laser sintering of TiO₂ nanoparticle film on plastic conductive substrate for highly efficient flexible dye-sensitized solar cell application. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. № 2 (13). P. 4566-4573. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA14210H>.
 58. Theodorakos I., Zacharatos F., Geremia R., Karnakis D., Zergioti I. Selective laser sintering of Ag nanoparticles ink for applications in flexible electronics. *Applied Surface Science*. 2015. № 336. P. 157-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.120>.
 59. Nabipour M., Akhoundi B., Bagheri Saed A. Manufacturing of polymer/metal composites by fused deposition modeling process with polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. № 137 (21). 48717. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.48717>.
 60. Christ J. F., Aliheidari N., Ameli A., Pötschke P. 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Materials & Design*. 2017. № 131. P. 394-401. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.011>.
 61. Browne M. P., Redondo E., Pumera M. 3D printing for electrochemical energy applications. *Chemical Reviews*. 2020. № 120 (5). P. 2783-2810. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00783>.
 62. Gao W. L., Pumera M. 3D printed nanocarbon frameworks for Li-ion battery cathodes. *Advanced Functional Materials*. 2021. № 31 (11). 10. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202007285>.
 63. Redondo E., Munoz J., Pumera M. Green activation using reducing agents of carbon-based 3D printed electrodes: turning good electrodes to great. *Carbon*. 2021. № 175. P. 413-419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.107>.

64. Novotny F., Urbanova V., Plutnar J., Pumera M. Preserving fine structure details and dramatically enhancing electron transfer rates in graphene 3Dprinted electrodes via thermal annealing: toward nitroaromatic explosives sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. № 11 (38) P. 35371-35375. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06683>.
65. Iffelsberger C., Jellett C. W., Pumera M. 3D printing temperature tailors electrical and electrochemical properties through changing inner distribution of graphite/polymer. *Small*. 2021. № 17 (24). 9. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202101233>.
66. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). P. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>.
67. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>.
68. Miao Z. Y., Seo J., Hickner M. A. Solvent-cast 3D printing of polysulfone and polyaniline composites. *Polymer*. 2018. № 152. P. 18-24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.055>.
69. Guo S.-Z., Yang X., Heuzey M.-C., Therriault D. 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor. *Nanoscale*. 2015. № 7 (15). P. 6451-6456. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR00278H>.
70. Bedell M. L., Navara A. M., Du Y., Zhang S., Mikos A. G. Polymeric Systems for Bioprinting. *Chemical Reviews*. 2020. № 120 (19). P. 10744-10792. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00834>.
71. Rocha V. G., Saiz E., Tirichenko I. S., García- Tuñón E. Direct Ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. № 8 (31). P. 15646-15657. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA04181E>.

72. Zhang Y., Shi G., Qin J., Lowe S. E., Zhang S., Zhao H., Zhong Y. L. Recent Progress of Direct Ink Writing of Electronic Components for Advanced Wearable Devices. *ACS Applied Electronic Materials*. 2019. № 1 (9). P. 1718-1734. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00428>.
73. Kim J., Kumar R., Bandodkar A. J., Wang J. Advanced materials for printed wearable electrochemical devices: a review. *Advanced Electronic Materials*. 2017. № 3 (1). 1600260. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600260>.
74. Савченко Б. М., Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Електропровідні композитні покриття. Отримання та властивості. *Композиційні матеріали* : зб. матеріалів XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С 85-89. URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/50ea43ff-083a-4681-b180-55b3291d4a5e/content>.
75. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Слепцов О. О. Вплив полімерної основи на електричні властивості захисних покриттів. *Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання* : колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції, м. Київ, 18 жовтня 2023 року / за ред. В. П. Плавач, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2023. С. 158-161.
76. Svistilnik R. F., Fedoriv T. R., Limaz Ya. Ye. Application of carbon composite coatings for the creation of electromagnetic radiation reflection surfaces. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry* : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry. P. 127-128.
77. Darabi M. A., Khosrozadeh A., Mbeleck R., Liu Y., Chang Q., Jiang J., Cai J., Wang Q., Luo G., Xing M. Skin-inspired multifunctional autonomic-intrinsic conductive self-healing hydrogels with pressure sensitivity, stretchability, and 3D printability. *Advanced Materials*. 2017. № 29 (31). 1700533. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201700533>.

78. Guo S., Heuzey M.-C., Therriault D. Properties of polylactide inks for solvent-cast printing of three-dimensional freeform microstructures. *Langmuir*. 2014. № 30 (4). P. 1142-1150. DOI: <https://doi.org/10.1021/la4036425>.
79. Holness F. B., Price A. D. Direct ink writing of 3D conductive polyaniline structures and rheological modelling. *Smart Materials and Structures*. 2017. № 27 (1). 015006. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa981c>.
80. Haney R., Tran H. P., Trigg E., Koerner H., Dickens T., Ramakrishnan S. Printability and performance of 3D conductive graphite structures. *Additive Manufacturing*. 2020. № 37. 101618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101618>.
81. Kazemzadeh Farizhandi A. A., Khalajabadi S. Z., Krishnados V., Noshadi I. Synthesized biocompatible and conductive ink for 3D printing of flexible electronics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020. № 10. 103960. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103960>.
82. Wei M., Zhang F., Wang W., Alexandridis P., Zhou C., Wu G. 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *Journal of Power Sources*. 2017. № 354. P. 134-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.042>.
83. Munoz J., Redondo E., Pumera M. Chiral 3D-printed bioelectrodes. *Advanced Functional Materials*. 2021. № 31 (16). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202010608>.
84. Ng S., Iffelsberger C., Sofer Z., Pumera M. Tunable room-temperature synthesis of ReS₂ bicatalyst on 3D-and 2D-printed electrodes for photo- and electrochemical energy applications. *Advanced Functional Materials*. 2020. № 30 (19). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201910193>.
85. Chu X., Chen G., Xiao X., Wang Z., Yang T., Xu Z., Huang H., Wang Y., Yan C., Chen N., Zhang H., Yang W., Chen J. Air-Stable Conductive Polymer Ink for Printed Wearable Micro-Supercapacitors. *Small*. 2021. № 17 (25). 2100956. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202100956>.

86. Shi Q., Zhu C., Du D., Lin Y. Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Chemical Society Reviews*. 2019. № 48 (12). P. 3181-3192. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00671G>.
87. Browne M. P., Sofer Z., Pumera M. Layered and two dimensional metal oxides for electrochemical energy conversion. *Energy & Environmental Science*. 2019. № 12 (1). P. 41-58. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8EE02495B>.
88. Browne M. P., Mills A. Determining the importance of the electrode support and fabrication method during the initial screening process of an active catalyst for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. № 6 (29). P. 14162-14169. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA02908C>.
89. Ambrosi A., Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews*. 2016. № 45 (10). P. 2740-2755. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>.
90. Shiva Kumar S., Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis e a review. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. № 2 (3). P. 442-454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
91. Doyle R. L., Godwin I. J., Brandon M. P., Lyons M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. № 15 (33). P. 13737-13783. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP51213D>.
92. Foster C., Down M., Zhang Y., Ji X., Rowley-Neale S. J., Smith G. C., Kelly P. J., Banks C. E. 3D printed graphene based energy storage devices. *Scientific Reports*. 2017. № 7 (1). 42233. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep42233>.
93. Su X., Li X., Ong C. Y. A., Herng T. S., Wang Y., Peng E., Ding J. Metallization of 3D printed polymers and their application as a fully functional watersplitting system. *Advanced Science*. 2019. № 6 (6). 1801670. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201801670>.
94. Ambrosi A., Pumera M. Multimaterial 3D-printed water electrolyzer with earth-abundant electrodeposited catalysts. *ACS Sustainable Chemistry &*

- Engineering Journal*. 2018. № 6 (12). P. 16968-16975. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04327>.
95. Zhao C., Wang C.Y., Gorkin R., Beirne S., Shu K.W., Wallace G.G. Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors. *Electrochemistry Communications*. 2014. № 41. P. 20-23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.013>.
96. Zhang Y. P., Liu T. K., Dong D. D., Jiang X. G., Deng C. M., Liu M. A novel nickel electrode with gradient porosity distribution for alkaline water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. № 45 (46). P. 24248-24252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.297>.
97. Pohanka M. Three-dimensional printing in analytical chemistry: principles and applications. *Analytical Letters*. 2016. № 49 (18). P. 2865-2882. DOI: <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1166370>.
98. Huang X.L., Chang S., Siang W., Lee V., Ding J., Xue J. M. Three-dimensional printed cellular stainless steel as a high-activity catalytic electrode for oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. № 5 (34). P. 8176-18182. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA03023A>.
99. Cardoso R. M., Kalinke C., Rocha R. G., Dos Santos P. L., Rocha D. P., Oliveira P. R., Janegitz B. C., Bonacin J. A., Richter E. M., Munoz R. A. A. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: a critical review. *Analytica Chimica Acta*. 2020. № 1118. P. 73-91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>.
100. Савченко Б. М., Сова Н. В., Федорів Т. Р., Слєпченко Р. Ю. Адитивні технології виробництва електропровідних полімерних композитів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС- 2023) : тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Т. 1. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. С. 339. URI: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/28061> (дата звернення: 05.06.2025).*

101. Benedetti T. M., Nattestad A., Taylor A.C., Beirne S., Wallace G.G. 3D printed electrodes for improved gas reactant transport for electrochemical reactions. *Additive Manufacturing*. 2018. № 5 (3). P. 215-219. DOI: <https://doi.org/10.1089/3dp.2017.010>.
102. Wirth D. M., Sheaff M. J., Waldman J. V., Symcox M. P., Whitehead H. D., Sharp J. D., Doerfler J. R., Lamar A. A., LeBlanc G. Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis. *Analytical Chemistry*. 2019. № 91 (9). P. 5553-5557. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01331>.
103. Ambrosi A., Pumera M. Self-contained polymer/metal 3D printed electrochemical platform for tailored water splitting. *Advanced Functional Materials*. 2018. № 28 (27). 1700655. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201700655>.
104. Browne M. P., Novotný F., Sofer Z., Pumera M. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. № 10 (46). P. 40294-40301. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>.
105. Li P., Zhang Y., Zheng Z. Polymer-assisted metal deposition (PAMD) for flexible and wearable electronics: principle, materials, printing, and devices. *Advanced Materials*. 2019. № 31 (37). 1902987. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902987>.
106. Zhang W., Feng P., Chen J., Sun Z., Zhao B. Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage system. *Progress in Polymer Science*. 2019. № 88. P. 220-240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001>.
107. Yao F., Pham D. T., Lee Y. H. Carbon-based materials for lithium-ion batteries, electrochemical capacitors, and their hybrid devices. *ChemSusChem*. 2015. № 8 (14). P. 2284-2311. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201403490>.
108. Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B. Z. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Letters*. 2010. № 10 (12). P. 4863-4868. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl102661q>.

109. Chi K., Zhang Z., Xi J., Huang Y., Xiao F., Wang S., Liu Y. Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. № 6 (18). P. 16312-16319. DOI: <https://doi.org/10.1021/am504539k>.
110. Tanwilaisiri A., Xu Y., Zhang R., Harrison D., Fyson J., Areir M. Design and fabrication of modular supercapacitors using 3D printing. *Journal of Energy Storage*. 2018. № 16. P. 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.12.020>.
111. Lyu Z. Y., Lim G.J.H., Koh J. J., Li Y., Ma Y. W., Ding J., Wang J. L., Hu Z., Wang J., Chen W., Chen Y. F. Design and manufacture of 3D-printed batteries. *Joule*. 2021. № 5 (1). P. 89-114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.11.010>.
112. Kim C., Ahn B. Y., Wei T.-S., Jo Y., Jeong S., Choi Y., Kim I.-D., Lewis J. A. Highpower aqueous zinc-ion batteries for customized electronic devices. *ACS Nano*. 2018. № 12 (12). P. 11838-11846. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02744>.
113. Sun K., Wei T. S., Ahn B. Y., Seo J. Y., Dillon S. J., Lewis J. A. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. *Advanced Materials*. 2013. № 25 (33). P. 4539-4543. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301036>.
114. Chen C., Jiang J., He W., Lei W., Hao Q., Zhang X. 3D printed high-loading lithium-sulfur battery toward wearable energy storage. *Advanced Functional Materials*. 2020. № 30 (10). P. 1909469. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201909469>.
115. Wei T. S., Ahn B. Y., Grotto J., Lewis J. A. 3D Printing of Customized Li-Ion Batteries with Thick Electrodes. *Advanced Materials*. 2018. № 30 (16). P. 703027. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201703027>.
116. Shen K., Mei H., Li B., Ding J., Yang S. 3D printing sulfur copolymer-graphene architectures for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*. 2018. № 8 (4). P. 1701527. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701527>.
117. Chan B.Q., Low Z.W., Heng S.J., Chan S.Y., Owh C., Loh X.J. Recent Advances in Shape Memory Soft Materials for Biomedical Applications. *ACS*

- Applied Materials & Interfaces*. 2016. № 8 (16). P. 10070-10087. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01295>.
118. Kai D., Prabhakaran M.P., Chan B.Q., Liow S.S., Ramakrishna S., Xu F., Loh X.J. Elastic poly(ϵ -caprolactone)-polydimethylsiloxane copolymer fibers with shape memory effect for bone tissue engineering. *Biomedical Materials*. 2016. № 11 (1). 015007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/11/1/015007>.
 119. Kai D., Tan M.J., Prabhakaran M.P., Chan B.Q.Y., Liow S.S., Ramakrishna S., Loh X.J. Biocompatible electrically conductive nanofibers from inorganicorganic shape memory polymers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016. № 148. P. 557-565. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.035>.
 120. Chan B.Q.Y., Liow S. S., Loh X. J. Organic-einorganic shape memory thermoplastic polyurethane based on polycaprolactone and polydimethylsiloxane. *RSC Advances*. 2016. № 6 (41). P. 34946-34954. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA04041A>.
 121. Chan B.Q.Y., Heng S.J.W., Liow S.S., Zhang K., Loh X. J. Dual-responsive hybrid thermoplastic shape memory polyurethane. *Materials Chemistry Frontiers*. 2017. № 1 (4). P. 767-779. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6QM00243A>.
 122. Ang J.Y., Chan B.Q.Y., Kai D., Loh X. J. Engineering porous water-responsive poly(PEG/PCL/PDMS urethane) shape memory polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017. № 302 (9). 1700174. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201700174>.
 123. Zarek M., Layani M., Cooperstein I., Sachyani E., Cohn D., Magdassi S. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Advanced Materials*. 2016. № 28 (22). P. 4449-4454. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201503132>.
 124. Jiang Y., Leng Q.Y., Yan Y., Ng E.L.L., Chee H.L., Wang F., Chan S.Y., Loh X.J., Wang J., Chan B.Q.Y. 4D printing of single-network shape memory polyurethanes with two-way actuation properties. *ACS Applied Polymer*

- Materials*. 2022. № 4 (11). P. 8574-8583. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01491>.
125. Chan B.Q.Y., Chong Y.T., Wang S., Lee C.J.J., Owh C., Wang F., Wang F. Synergistic combination of 4D printing and electroless metallic plating for the fabrication of a highly conductive electrical device. *Chemical Engineering Journal*. 2022. № 430. 132513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132513>.
126. Yampolskiy M., King W.E., Gatlin J., Belikovetsky S., Brown A., Skjellum A., Elovici Y. Security of additive manufacturing: attack taxonomy and survey. *Additive Manufacturing*. 2018. № 21. P. 431-457. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.015>.
127. C.O.I.M. LARIPUR® LPR9025 Special Adipate Ester Polyurethane. *SOGHAN*. URL: <https://www.lookpolymers.com/pdf/COIM-LARIPUR-LPR9025-Special-Adipate-Ester-Polyurethane.pdf> (date of access: 04.06.2025).
128. SkyGreen. *SK chemicals*. URL: <https://www.skchemicals.com/en/products/SKYGREEN.aspx> (date of access: 04.06.2025).
129. Таблиця показників якості технічного вуглецю ТОВ «КЗТВ». URL: <http://kztv.com.ua/wp-content/uploads/cb-2023-ukr.PDF> (дата звернення: 05.06.2025).
130. VULCAN® XC72 Conductive Carbon Black. *CABOT*. URL: <https://www.cabotcorp.com/~media/files/product-datasheets/datasheet-vulcan-xc72pdf.pdf> (date of access: 05.06.2025).
131. Technical Data Sheet NC7000 V08. *Nanosyl*. 2016. URL: <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/attachment/technical-data-sheet-nc7000-v08/> (date of access: 05.06.2025).
132. Omyafiber. Minerals and specialty materials. *Omya*. URL: <https://www.omya.com/en/products/polymers/omyafiber> (date of access: 05.06.2025).
133. Залізо карбонільне порошок. *Grand Lada – інтернет-магазин*. URL: <https://grandlada.com/ua/zhelezo-karbonilnoe->

poroshok/309/?srsltid=AfmBOop4Khqh63hZkiTiSPXU9qDD3Z7u-19EDUd5d0JWNTKuzuDCmTJ5 (дата звернення: 29.03.2025).

134. Mflam DBDE Декабромдіфенілетан : відомості про продукт. *MEI WANG*. URL: <http://ua.mflam.com/bromine-flame-retardant/decabromodiphenylethane.html> (дата звернення: 05.06.2025).

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А – Акт впровадження в освітньо-наукову діяльність



АКТ впровадження в освітньо-наукову діяльність результатів дисертаційної роботи Федоріва Тараса Романовича

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Федоріва Т.Р. впроваджено в навчальний процес і освітньо-наукову діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

Зокрема:

1. Вдосконалено методику вимірювання електропровідності електропровідних полімерних композиційних матеріалів різних типів. Вдосконалена методика використана при проведенні лабораторних занять з дисциплін:
 - а. Інноваційні полімерні матеріали (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - б. Функціональні полімерні композити (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
 - с. Полімерні матеріали спеціального призначення (викладається для магістрів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія).
2. Дисертаційні дослідження виконано за участі у виконанні госпдоговору № 1179 від 16.11.2022 – 10.11.2023 ТОВ "АЙ ДАБЛ-Ю ХОУМ" «Розробка технології виготовлення покриття спеціального призначення, що здатне відбивати електромагнітне випромінювання», а також госпдоговору №1187 від 30 листопада 2022 до 20.11.2023 ТОВ «КОМПАУНД ПОЛІМЕР ЮКРЕЙН» «Науково-технологічне консультування та розробка інноваційних технологій отримання функціональних полімерних композитів для адитивного виробництва»

Зав. кафедри хімічних технологій
та ресурсозбереження,
д.т.н., проф.

Вікторія ПЛАВАН

ДОДАТОК Б – Акт про застосування електропровідних композитних матеріалів ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ»

ЗАТВЕРДЖЕНО

Директор ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ»



Віколов Віктор Миколайович

АКТ

Про застосування електропровідних композитних матеріалів при виготовленні корпусних елементів антен GNSS з підвищеною стійкістю до радіоперешкод

Ми, нижче згадані: Директор ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ» Віколов Віктор Миколайович, д.т.н., проф. Савченко Богдан Михайлович, асп. Федорів Тарас Романович склали цей акт в тому, що на виробничих потужностях ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ» було виготовлено корпусні елементи антен GNSS для безпілотних літальних апаратів з підвищеною стійкістю до радіоперешкод.

Виробництво здійснювалось із застосуванням сировини та технологічних режимів, рекомендованих Федорівим Т. Р.

Переробка була успішною і проходила у стабільних режимах. Характеристики процесу переробки наведено у Додатку І.

За результатами мікроскопічних і механічних випробувань визначено, що одержані корпуси на основі термопластичного поліуретану Laripur 9025, модифікованого вуглецевими нанотрубками NanoCyl 7000 та наповненого карбонатом кальцію Omyafiber 800 мають рівномірну структуру, мінімальну кількість дефектів і стабільні показники щільності.

Технологію одержання випробуваних корпусних елементів включено до виробничого плану ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ».

Надана Федорівим Т. Р. технологічна схема одержання композитних фільтрувальних елементів визнається перспективною для промислового застосування.



Директор ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДІНГ»

Віколов Віктор Миколайович

проф., Савченко Б.М.

асп. Федорів Т.Р.

ДОДАТОК 1 – Характеристики процесу одержання корпусних елементів радіолокаційних антен

Склад композиції:

1. Термопластичний поліуретан Laripur 9025 – 73%
2. Вуглецеві нанотрубки NanoCyl 7000 – 7%
3. Наповнювач на основі карбонату кальцію Omya fiber 800 – 20%

Режими переробки:

Зона 1	50
Зона 2	170
Зона 3	180
Зона 4	190
Зона 5	205
Зона 6	210
Зона 7	210
Зона 8	215
Зона 9	225
Зона 10	225
Зона 11	220
Зона 12	225
Зона 13	220
Зона 14	215
Розплав	214
Ванна охолодження	20
Частота тягнучого пристрою, Гц	18.0
Частота основного двигуна, Гц	50
Тиск розплаву, бар	135
Продуктивність, кг/год	32.4

Режими друку:

Т екструзії, °C	250
Т екструзії першого шару, °C	260
Коефіцієнт екструзії	1.05
Продуктивність, мм ³ /с	10
Швидкість екструзії, мм/с	50
Висота головки над шаром, мм	1
Т столу, °C	90
Діаметр сопла, мм	0.8
Ширина екструзії, мм	0.6
Висота шару, мм	0.4
Щільність заповнення, %	100

Федорів Т.Р.

Савченко Б.М.

Віколов В.М.

Резальтати:

1. Встановлено, що надані Київським національним університетом технологій та дизайну (далі – КНУТД) технологічні режими для виготовлення композитних корпусів радіолокаційних антен дають змогу отримувати вироби високої якості, що підтверджено серією виробничих випробувань.
2. За результатами мікроскопічних і механічних випробувань визначено, що одержані деталі на основі композитного термопластичного поліуретану Laripur 9025, модифікованого вуглецевими нанотрубками NanoCyl 7000 та наповненого карбонатом кальцію Omyafiber 800 мають рівномірну структуру, мінімальну кількість дефектів і стабільні показники радіопоглинання. Це свідчить про відповідність розроблених технологічних режимів вимогам чинних нормативних документів.
3. На основі розробленої технології впроваджено одноетапне виготовлення корпусних елементів радіолокаційних антен безпілотних літальних апаратів на основі композитних електропровідних матеріалів із ТПУ-сировини з високими якісними показниками в промислових масштабах.

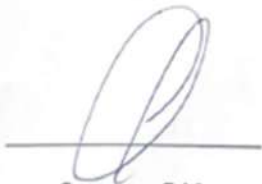
ТОВ «ВІПІДІ ХОЛДИНГ»



Віколов Віктор Миколайович



Федорів Т.Р.



Савченко Б.М.



Віколов В.М.

ДОДАТОК В - Список опублікованих праць здобувача

1. Федорів Т., Слепцов О. Дослідження адитивного виробництва електропровідних полімерних композитів. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*. 2025. № 351(3). С. 520-527. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-67>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між параметрами адитивного виробництва та електричними властивостями отриманих зразків.
2. Ящук Є. С., Сова Н. В., Слепцов О. О., Федорів Т. Р. Осауленко С. І. Повторна переробка співполімеру поліетилентерефталату в процесі адитивного виробництва. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 5 (10). С. 80-87. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.8>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між технологічними параметрами адитивного виробництва та механічними властивостями зразків.
3. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Вплив полімерних матриць на електричні властивості композитних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 5 (16). С. 115-122. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.5.10>. – особистий внесок автора полягає у встановленні залежності між типом використаного базового полімеру електричними властивостями композитних матеріалів, отриманих на їх основі.
4. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Савченко Б. М., Осауленко С. І. Розробка технології електропровідних гібридних композиційних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 4. С. 60-70. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.4.5>. – особистий внесок автора полягає у встановленні електричних властивостей полімерних композитів за поєднання різних типів вуглецевих наповнювачів.
5. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). Р. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>. – особистий внесок автора

полягає у виконанні експериментальної частини дослідження зміни механічних властивостей полімерних матеріалів при повторній термомеханічній переробці.

6. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 77-82. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>. – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу повторної термомеханічної переробки на механічні властивості полімерних матеріалів.
7. Савченко Б. М., Сова Н. В., Федорів Т. Р., Слєпченко Р. Ю. Адитивні технології виробництва електропровідних полімерних композитів. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС- 2023) : тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Т. 1. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2023. С. 339. URL: <http://ir.stu.cn.ua/123456789/28061> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні раціональних параметрів температури екструзії та товщини шару в процесі адитивного виробництва для забезпечення високих показників провідності електропровідних полімерних композитів.
8. Свістільнік Р. Ф., Савченко Б. М., Федорів Т. Р. Створення полімерних гібридних струмопровідних покриттів. Хімія та сучасні технології : тези доповідей X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених (23-24 листопада 2021 р.) : у 6 томах. Т. 2. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2021. С. 137-138. URL: <https://udhtu.edu.ua/studentiskinaukovizahodu> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу вмісту електропровідного технічного вуглецю на поверхневий опір електропровідних покриттів.

9. Савченко Б. М., Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р. Електропровідні композитні покриття. Отримання та властивості. Композиційні матеріали : зб. матеріалів XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.) / укладач: Л. І. Мельник. Львів-Торунь : Liha-Pres, 2023. С 85-89. URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/50ea43ff-083a-4681-b180-55b3291d4a5e/content> (дата звернення: 05.06.2025). – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу вмісту вуглецевих нанотрубок на поверхневий опір електропровідних покриттів.
10. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Слепцов О. О. Вплив полімерної основи на електричні властивості захисних покриттів. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання : колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції, м. Київ, 18 жовтня 2023 року / за ред. В. П. Плавач, А. О. Касич, О. О. Бутенко. Київ : КНУТД, 2023. С. 158-161. – особистий внесок автора полягає у встановленні впливу способу переробки термопластичних полімерних матриць на електричні властивості виробів.
11. Svistilnik R. F., Fedoriv T. R., Limaz Ya. Ye. Application of carbon composite coatings for the creation of electromagnetic radiation reflection surfaces. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry., May 22th, 2024, P. 127-128. – особистий внесок автора полягає у встановленні кореляції між поверхневим опором композитних покриттів та їх здатністю до зменшення інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання.