

Визначення впливу вуглецевих нанотрубок на мікроструктуру та функціональні властивості полімерних нанокомпозитних матеріалів на основі полікарбонату

Е. А. Лисенков, Л. П. Клименко

Полімерні нанокомпозити мають широке застосування у різних високотехнологічних сферах виробництва. Завдяки поєднанню еластичності матриці та міцності неорганічного наповнювача вони мають поліпшені функціональні характеристики порівняно із ненаповненими полімерами. Стаття присвячена визначенню впливу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на мікроструктуру та властивості полімерних нанокомпозитних матеріалів на основі полікарбонату. У результаті проведеної роботи було виготовлено серію композитних матеріалів за допомогою поршневого екструдера. Було досліджено їх мікроструктуру та функціональні характеристики, використовуючи методи оптичної мікроскопії, теплофізичного, електричного та механічного аналізу. Встановлено, що ВНТ формують у полімерній матриці кластери, які утворюють перколяційну сітку при вмісті 0,5-0,8 %. Така особливість структуроутворення ВНТ забезпечила стрибкоподібне зростання функціональних характеристик отриманих матеріалів. Показано, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі до 3 % теплопровідність стрімко зростає до 1,22 Вт/(м·К). Аналогічний ефект спостерігається і для електропровідності, яка зростає на сім порядків з 10^{-12} до 10^5 См/см при 3 % вмісті ВНТ у системі, проявляючи перколяційну поведінку. При введенні ВНТ, майже на 15 % знижується ступінь кристалічності полімерної матриці, завдяки тому, що розвинена поверхня нанотрубок створює стеричні перешкоди для макромолекул полікарбонату. Такий ефект майже нівелює армувальний вплив нанотрубок, тому механічна міцність на розрив при введенні 3 % ВНТ зростає лише на 21 % у порівнянні із ненаповненою матрицею. За своїми функціональними характеристиками отримані матеріали є перспективними для створення на їх основі філаментів для 3D друку.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, теплопровідність, електропровідність, міцність на розрив, полікарбонат.

1. Вступ

Полімерні нанокомпозити, як новий клас матеріалів, які складаються із полімерної матриці та диспергованого у ній неорганічного нанорозмірного наповнювача, є предметом інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1]. Завдяки поєднанню еластичності матриці та міцності неорганічного наповнювача вони мають поліпшені функціональні характеристики порівняно із ненаповненими полімерами. Для створення нових нанокомпозитних матеріалів використовують багато природних полімерів, синтетичних полімерів, біополімерів та еластомерів та різні за типом, природою та властивостями неорганічні

наночастинки. Однак оптимальний підбір пари полімер-наночастинка, поєднання яких забезпечують необхідні кінцеві властивості нанокомпозитів, залежать від області застосування таких матеріалів [1].

Протягом останніх двох десятиліть технології 3D друку з використанням полімерних філаментів привертають значну увагу науковців [2–7]. Як матеріал для такої технології використовують класичні термопластичні полімери, наприклад, полімолочна кислота (PLA) [2], акрилонітрилбутадієнстирол (АБС) [3], полікарбонат (ПК) [4], поліамід (нейлон) [5] тощо. Однак процес виготовлення деталей за допомогою технології 3D друку з використанням класичних полімерів має свої проблеми, основною з яких є обмежені властивості полімерних матеріалів. Як відомо, властивості надрукованого об'єкту напряду залежать від властивостей полімерного філаменту. Тому виникла потреба у розробці нових матеріалів з поліпшеними механічними, фізичними, електричними, магнітними властивостями для виготовлення функціональних компонентів для різних галузей промисловості. Для вирішення цієї проблеми для створення філаментів використовують нанокомпозитні полімерні матеріали [6].

Тому актуальною задачею є створення нанокомпозитних полімерних матеріалів на основі класичних полімерних матриць, модифікованих неорганічним нанонаповнювачем. У подальшому це дозволить створити на їх основі філаменти, поліпшити якість друку та підвищити необхідні властивості надрукованого об'єкту.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На кінцеві властивості композитних полімерних матеріалів значною мірою впливають розміри частинок наповнювача. Так, у роботі [7] автори вивчали вплив розмірів мікрочастинок наповнювача на в'язкість та механічні властивості композитів на основі термопластичного еластомеру та порошку сталі. Встановлено, що введення частинок більшого діаметру погіршувало механічні характеристики матеріалу та робило неможливим використання таких матеріалів для друку. Причиною цього були великі агрегати частинок наповнювача, які створювали дефекти у полімерній матриці. У подальшому зусилля науковців були направлені на введення наповнювача меншого розміру для його рівномірного розподілу у полімері. Так, у роботі [8] вивчали вплив мікро- та нанорозмірних частинок на механічні властивості полімерних матеріалів на основі АБС. Показано, що введення нанонаповнювача (SiO_2 та вуглецеві нанотрубки) підвищують термостійкість та покращують міцність матеріалів порівняно із введенням мікронаповнювачів (ZrB_2 та Al). Автори зробили припущення, що введення нанорозмірного наповнювача є більш ефективним для покращення функціональних характеристик матеріалів, проте механізм армувального впливу наповнювача залишається повністю не вивченим.

Окрім розмірів частинок наповнювача на властивості композитних полімерних матеріалів значно впливає їх тип. Для створення таких систем застосовують наноматеріали на основі вуглецю, керамічні та металеві порошки, склоподібні наповнювачі, мінерали тощо [9]. Однак для забезпечення необхідних фізичних властивостей матеріалів тип наповнювача необхідно підбирати індиві-

дуально для вирішення конкретної задачі. Одними з найбільш перспективних є нанорозмірні вуглецеві матеріали (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен, наноалмази), які забезпечують покращені механічні, електричні та теплові властивості [10]. Але залишилися недостатньо невисвітленими питання щодо виготовлення матеріалів, які містять вуглецеві нанонаповнювачі. Причиною цього можуть бути труднощі, що пов'язані з розподілом неорганічного наповнювача всередині полімерної матриці та його агрегаційною здатністю. Для вуглецевих наноматеріалів, введених у полімерну матрицю, характерне явище перколяції, яке полягає у стрибкоподібному зростанні властивостей матеріалу при введенні критичного вмісту наповнювача. Так, наприклад, введення ВНТ у матрицю поліетиленоксиду приводить до зростання електропровідності більш ніж на два порядки [11]. При цьому спостерігається перколяційна поведінка, при якій кластери з ВНТ при вмісті 0,5 % утворюють всередині полімерної матриці електропровідну сітку. Проте, зростання електропровідності є незначним у порівнянні з іншими системами. Причиною цього може бути інтенсивна агрегація ВНТ у матриці поліетиленоксиду. На відміну від систем на основі поліетиленоксиду, для системи PLA-ВНТ спостерігали досить великий стрибок електропровідності [12]. Так, електропровідність такої системи зростала із 10^{-9} до 10^{-2} См/см, при цьому поріг перколяції становив 0,25-0,5 %. Однак перколяційної поведінки для інших, окрім електропровідності, властивостей системи не було встановлено. Введення ВНТ стрибкоподібно змінює і теплопровідність нанокompatитних матеріалів. Наприклад, у роботі [13] при введенні 0,6 % ВНТ, теплопровідність матеріалу на основі поліетиленоксиду зросла з 0,3 до 0,8 Вт/(м·К), проявляючи перколяційну поведінку. Окрім цього, введення ВНТ чинить і армуючий вплив на полімерну матрицю, однак зростання механічних властивостей є менш вираженим, порівняно із електропровідністю. У роботі [14] вивчали механічні властивості матеріалів на основі АБС та вуглецевих нанотрубок. Показано, що введення 3 % ВНТ до полімерної матриці приводить до зростання модуля Юнга у системі на 10 %. Однак стрибкоподібної (перколяційної) поведінки механічних властивостей автори не спостерігали. Причиною цього, ймовірно, є недосконалість методів введення нанонаповнювача у полімерну матрицю.

Отже, існуючі дослідження присвячені вивченню мікроструктури і властивостей нанокompatитних систем, наповнених вуглецевими нанотрубками, не дають відповіді на багато питань, присвячених створенню матеріалів із покращеними характеристиками. Подальшого розвитку потребують дослідження із визначення впливу нанонаповнювача на функціональні властивості полімерних систем при застосуванні нових методів виготовлення таких нанокompatитних матеріалів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є визначення впливу вуглецевих нанотрубок на мікроструктуру та функціональні властивості полімерних нанокompatитних матеріалів на основі полікарбонату, виготовлених за допомогою поршневого екструдера. Це дасть можливість встановити вміст нанотрубок, при якому функціональні характеристики набувають найвищих значень, та створити матеріали, що будуть перспективними як філаменти для 3D друку.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити мікроструктуру матеріалів на основі полікарбонату та вуглецевих нанотрубок;
- встановити вплив наповнювача на електричні властивості виготовлених матеріалів;
- дослідити вплив наповнювача на теплофізичні характеристики отриманих матеріалів;
- встановити особливості впливу наповнювача на фізико-механічні характеристики створених матеріалів.

4. Матеріали та методи дослідження

4. 1. Досліджувані матеріали, що використовувались в експерименті

Полікарбонат (ПК) ($M_w \sim 45,000$), виробництва компанії Merk (Німеччина). Температура плавлення лежить в межах 490–520 К, температура склування 416 К густина при 25 °С становить 1,2–1,22 г/см³. ПК нетоксичний, стійкий до впливу тепла та хімічних речовин.

Як наповнювач використовували вуглецеві нанотрубки виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна). ВНТ, які використовувалися для отримання полімерних нанокомпозитів були багатошаровими та виготовлені методом CVD (хімічного пороосадження) [15]. Наповнювач містив невелику кількість мінеральних домішок, вміст яких складав не більше 0,1 %. Вуглецеві нанотрубки мали питому поверхню рівну 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжину (5÷10) мкм та відношення довжини до діаметру $L/d \approx 250 \pm 170$.

4. 2. Методика виготовлення досліджуваних матеріалів

Композитні зразки були виготовлені методом екструдювання (механічного перетирання у розплаві) за допомогою поршневого екструдера з подальшим охолодження за н. у. [16]. Вміст наповнювача варіювали в межах (1÷3) мас. % (далі – %). Основною перевагою поршневих екструдерів над шнековими є можливість варіювати час змішування частинок наповнювача з розплавленою полімерною матрицею, після чого можна сформувані досліджувані зразки у вигляді або пластини, або нитки.

Методика отримання досліджуваних матеріалів на основі полікарбонату та вуглецевих нанотрубок приведена нижче. Попередньо всі вихідні компоненти полімерного композитного матеріалу змішували механічним способом. Після цього отриману суміш компонентів завантажували у циліндричну основу екструдера (рис. 1). Установка нагрівалася до температури 570 К. Під час обертання поршневої частини екструдера у розплаві полімерного композиту створюються дуже високі зсувні напруження, при цьому руйнуються агрегати із ВНТ.

Експериментально встановлено, що найбільш рівномірне змішування частинок наповнювача у матриці відбувається протягом 10 хв. Через цей час відкривали отвір 4 та збільшували тиск поршнем на композит. При цьому розплав полімерного композиту проходив крізь отвір діаметром ~2 мм), формуючи зразки ниткоподібної форми.

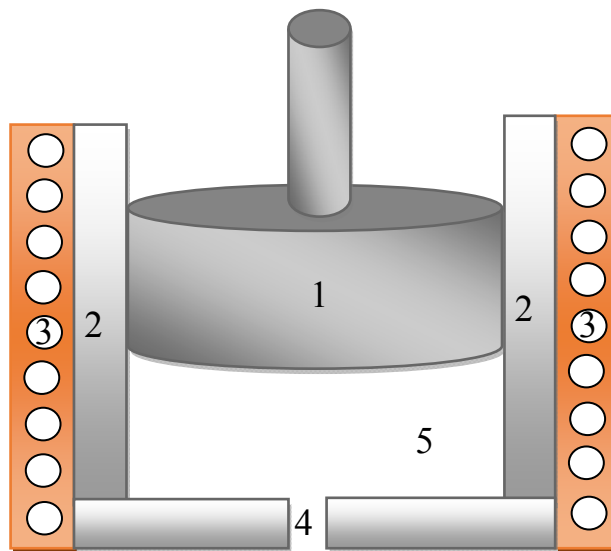


Рис. 1. Схематичне зображення поршневого екструдера: 1 – поршень, який обертається; 2 – циліндрична основа; 3 – нагрівач; 4 – отвір для отримання ниткоподібного матеріалу; 5 – порошкоподібний композит

4.3. Методи дослідження функціональних властивостей отриманих композитних матеріалів

Дослідження мікроструктури отриманих матеріалів проводили за допомогою цифрового оптичного мікроскопа SIGETA MB-303 (Україна), який обладнано цифровою відеокамерою SIGETA DCM-800 (Україна). Для проведення досліджень матеріали у розплавленому стані поміщали між двох плоскопаралельних скляних пластинок, зазор між якими становив 80 мкм. Для отримання інформації про фрактальність структури кластерів із ВНТ, отримані мікрознімки обробляли використовуючи програму ImageJ v1.41. Кластерний аналіз проводили з використанням алгоритму Хошена-Копельмана [17].

Для дослідження теплопровідності використовували метод динамічної калориметрії, реалізований на приладі ИТ-λ-400 (Казахстан). Для збільшення точності було модифіковано вимірювальну комірку шляхом монтування декількох додаткових термопар. Дослідження проводили при температурі 303 К. Похибка вимірювання складала 5 %, що відображено на графіку залежності теплопровідності від вмісту наповнювача.

Теплофізичні дослідження виконували в сухій атмосфері повітря за допомогою модернізованого приладу Perkin Elmer DSC-2 (Німеччина). Інтервал температур становив від 265 К до 550 К, швидкість нагрівання 2 К/хв, метод дослідження – модульована диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК).

Електропровідність досліджуваних матеріалів вимірювали використовуючи вимірювач іммітансу E7-20 (Білорусь) Зразок поміщали у вимірювальну комірку, яка складалась із двох електродів. Дослідження проводили при змінному струмі на частоті 1 кГц та температурі 293 К.

У роботі проведено дослідження руйнівних напружень при розтязі згідно (міцність на розрив). Розміри зразків, що досліджували: довжина $l=100\pm 2$ мм, діаметр $d=2\pm 0,3$ мм. Дослідження впливу вмісту наповнювача на міцність на розрив

проводили із використанням автоматизованої розривної машини УМ–5 (Україна) (модифікованої високоточними датчиками тиску та переміщення) за швидкості навантаження $v=5$ Н/с. Похибка вимірювання становила не більше 3 %.

5. Результати досліджень впливу наповнювача на мікроструктуру та функціональні властивості матеріалів на основі полікарбонату

5. 1. Дослідження мікроструктури нанокомпозитних матеріалів на основі полікарбонату та вуглецевих нанотрубок

Полімерні системи, які містять вуглецеві нанотрубки мають свої особливості мікроструктури. Перш за все, це пов'язано з тим, що між ВНТ діють потужні сили притягання, тому вони схильні утворювати агрегати. Ще однією особливістю таких систем є утворення перколяційної сітки із агрегатів. Всі ці особливості можна встановити, використовуючи метод оптичної мікроскопії високої роздільної здатності.

Мікрознімки для систем ПК-ВНТ при вмісті нанотрубок від 0,1 % до 1 % при $T=303$ К приведені на рис. 2.

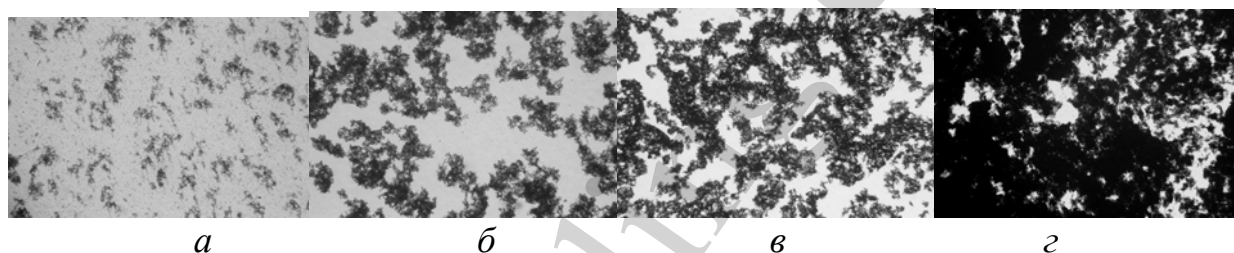


Рис. 2. Мікрознімки систем полікарбонат-вуглецеві нанотрубки. Вміст наповнювача: *a* – 0,1 %; *б* – 0,5 %; *в* – 0,8 %; *г* – 1 %. Збільшення становить $\times 40$

З рис. 2 видно, що при вмісті ВНТ до порогу перколяції (0,1–0,5 %), нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При концентраціях поблизу порогу перколяції ($\approx 0,8$ %), ВНТ починають формувати великі агломерати.

Для оцінки ступеня заповнення простору та морфології кластерів із нанотрубок розраховували значення фрактальної розмірності d_f . У даному дослідженні фрактальну розмірність розрахована за алгоритмом “box-counting”, шляхом підрахунку числа квадратів, розміром L , необхідних для перекриття агрегатів з периметром N [18]:

$$N \propto L^{d_f}. \quad (1)$$

Основною вимогою програми обробки зображень є бінарність зображень, тому всі мікрознімки переводили у чорно-білий формат. При цьому отримували значення фрактальної розмірності для двовимірних об'єктів (d_f^2). Для переходу до тривимірних об'єктів у роботі [18] було запропоновано формулу:

$$d_f^3 = d_f^2 + 1, \quad (2)$$

де d_f^3 – фрактальна розмірність тривимірних агрегатів; d_f^2 – фрактальна розмірність двовимірних агрегатів.

5. 2. Вплив вуглецевих нанотрубок на електричні властивості систем на основі полікарбонату

Більшість полімерних систем, які містять ВНТ характеризуються стрибкоподіюною зміною властивостей, зокрема електропровідності. Тому їх поведінку часто описують у рамках скейлінгового підходу теорії критичної перколяції. [19]. Використовуючи підхід теорії перколяції, концентраційну залежність електропровідності систем ПК-ВНТ можна описати скейлінговим рівнянням [20]:

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_c)^t \text{ при } \varphi > \varphi_c, \quad (3)$$

де σ – електропровідність нанокompозитного матеріалу;

φ – концентрація ВНТ;

φ_c – поріг перколяції, (критична концентрація ВНТ);

t – критичний індекс електропровідності.

На рис. 3 зображена концентраційна залежність електропровідності для досліджуваних систем ПК-ВНТ при частоті струму 1 кГц.

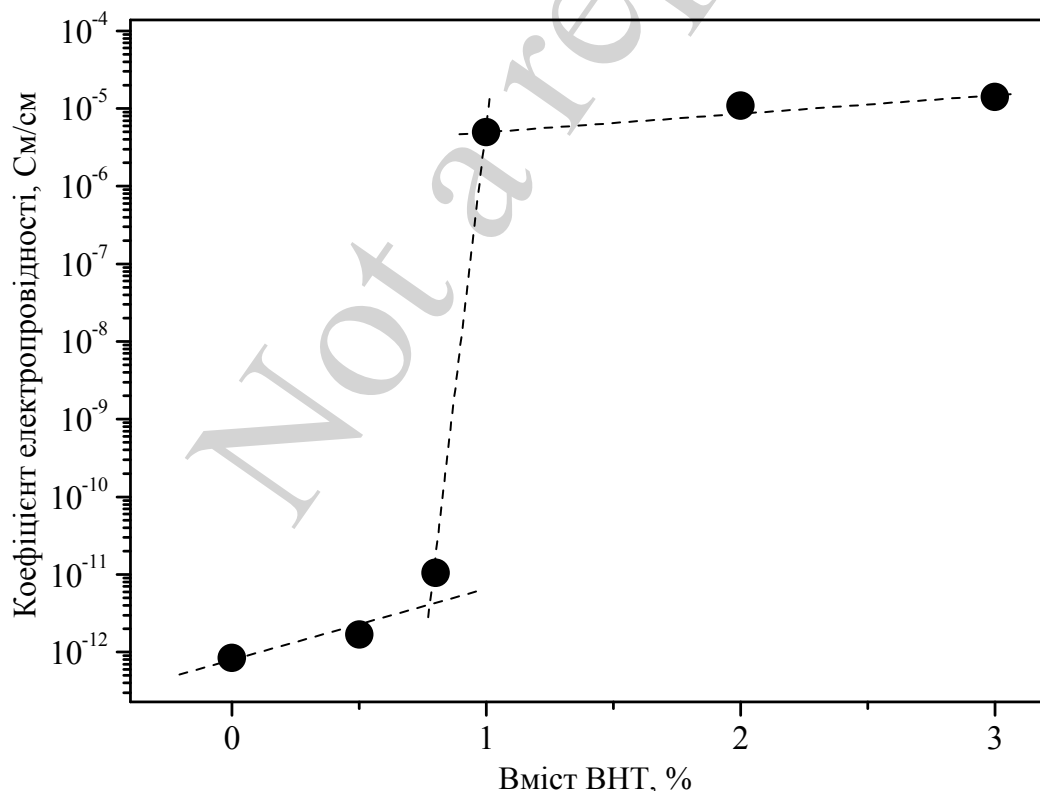


Рис. 3. Залежність електропровідності системи полікарбонат-вуглецеві нанотрубки від вмісту наповнювача при температурі 293 К

З рис. 3 видно, що у діапазоні концентрацій від 0,5 до 1 % електропровідність системи змінюється стрибкоподібно. Така зміна властивостей, більш ймо-

вірно, пов'язана з явищем перколяції. При вмісті 1 % вуглецевих нанотрубок у системі електропровідність на сім порядків вища за електропровідність до порогу перколяції.

5. 3. Вплив вуглецевих нанотрубок на теплофізичні властивості систем на основі полікарбонату

Метод диференціальної сканувальної калориметрії дає детальну інформацію про зміну теплофізичних характеристик та ступені кристалічності полімерної матриці при введенні наповнювача у систему. На рис. 3 приведені результати калориметричних досліджень для отриманих матеріалів. Дослідження проводили найбільш інформативному інтервалі температур від 265 до 550 К. З рис. 4 видно, що введення ВНТ має вплив на теплофізичні характеристики нанокомпозитних матеріалів. На графіках залежності $C_p(T)$ (рис. 4) для всіх досліджуваних систем спостерігається один ендотермічний максимум, що відповідає за плавлення кристалічної фази ПК [21].

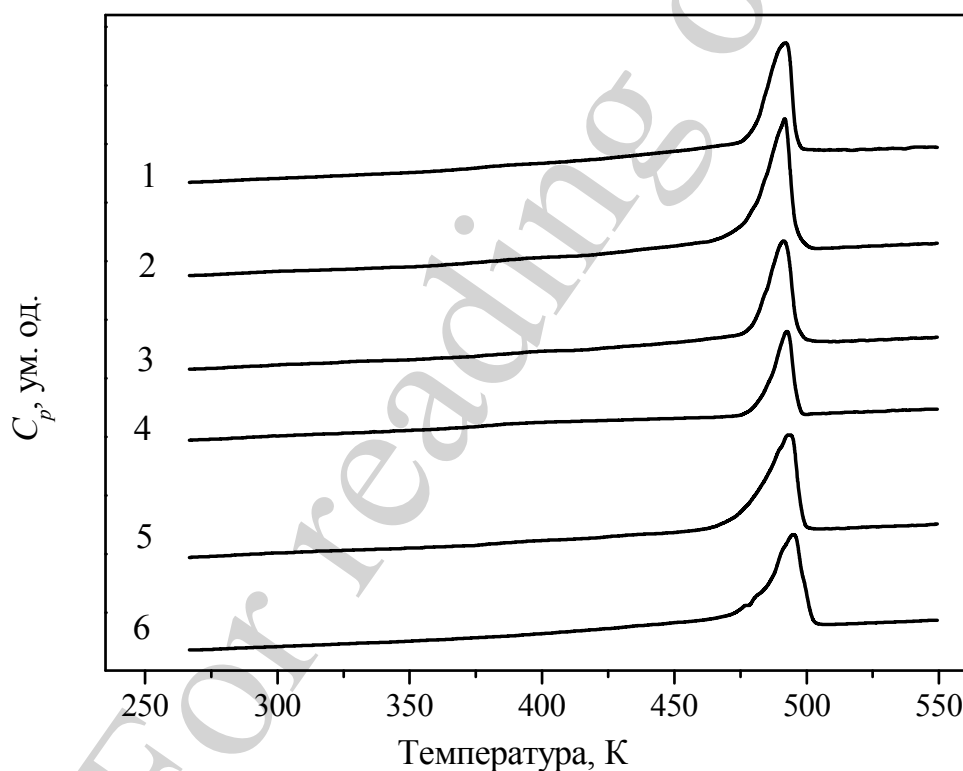


Рис. 4. Калориметричні криві для полімерних нанокомпозитів полікарбонат–вуглецеві нанотрубки

Вміст ВНТ складає: 1 – 0 %; 2 – 0,5 %; 3 – 0,8 %; 4 – 1 %; 5 – 2 %; 6 – 3 %.

В табл. 1 наведені основні теплофізичні характеристики матеріалів полікарбонат–ВНТ.

З рис. 4 та табл. 1 видно, що ВНТ впливають на полімерну матрицю ПК. Так, температура плавлення нанокомпозитів зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. У присутності ВНТ, які виступають в ролі центрів зародкоутворення кристалітів, формуються кристаліти меншого розміру, для плавлення яких

затрачається більше енергії. При цьому прослідковується підсилюючий ефект нанотрубок на структуру полімерної матриці ПК.

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики нанокompозитів на основі полікарбонату

Назва	T_m , К	ΔH_m , Дж/г	χ_c , %
ПК	490,3	60,9	45,4
ПК+0,5 % ВНТ	490,5	57,8	43,1
ПК+0,8 % ВНТ	491,7	54,3	40,5
ПК+1 % ВНТ	492,7	48,2	35,9
ПК+2 % ВНТ	494,3	45,5	33,9
ПК+3 % ВНТ	495,2	41,0	30,6

Для встановлення співвідношення між часткою кристалічної та аморфної фази у частково-кристалічному полімері, наприклад, полікарбонаті, використовують ступінь кристалічності (χ_c). Ступінь кристалічності розраховується за допомогою даних отриманих із різних методик, наприклад рентгеноструктурного аналізу чи інфрачервоної спектроскопії. Проте найбільш точно ступінь кристалічності можна розрахувати, використовуючи дані теплофізичних досліджень за формулою (4) [22]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

де ΔH_m – виміряна ентальпія плавлення, $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100 % кристалічного полімеру (для ПК, $\Delta H_{m,c}=134,3$ Дж/г [23]).

На рис. 5 приведені концентраційні залежності коефіцієнта теплопровідності для матеріалів на основі ПК–ВНТ. З рис. 5 видно, що залежність $\lambda(\varphi)$ є нелінійною. Зростання коефіцієнта теплопровідності є стрибкоподібним. Таке стрімке зростання пов'язане з введенням ВНТ, які мають на порядки більшу теплопровідність порівняно із полімерною матрицею [24].

Стрибокподібну зміну властивостей системи, зокрема і теплопровідності, описують у рамках скейлінгового підходу теорії критичної перколяції. Використовуючи підхід теорії перколяції, концентраційну залежність коефіцієнта теплопровідності отриманих нанокompозитних матеріалів (λ_{eff}) можна описати за допомогою скейлінгового рівняння [25]:

$$\lambda_{eff} \propto (\varphi - \varphi_c)^k, \quad \text{при } \varphi > \varphi_c, \quad (5)$$

де φ – вміст теплопровідного наповнювача (ВНТ); φ_c – критична концентрація нанотрубок (поріг перколяції); k – критичний індекс теплопровідності.

На рис. 6 приведена залежність міцності на розрив від вмісту вуглецевих нанотрубок. Із залежності міцності від концентрації ВНТ видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача міцність на розрив системи зростає. При цьому при вмісті 3 % у матеріалі міцність на розрив зростає на 21 %.

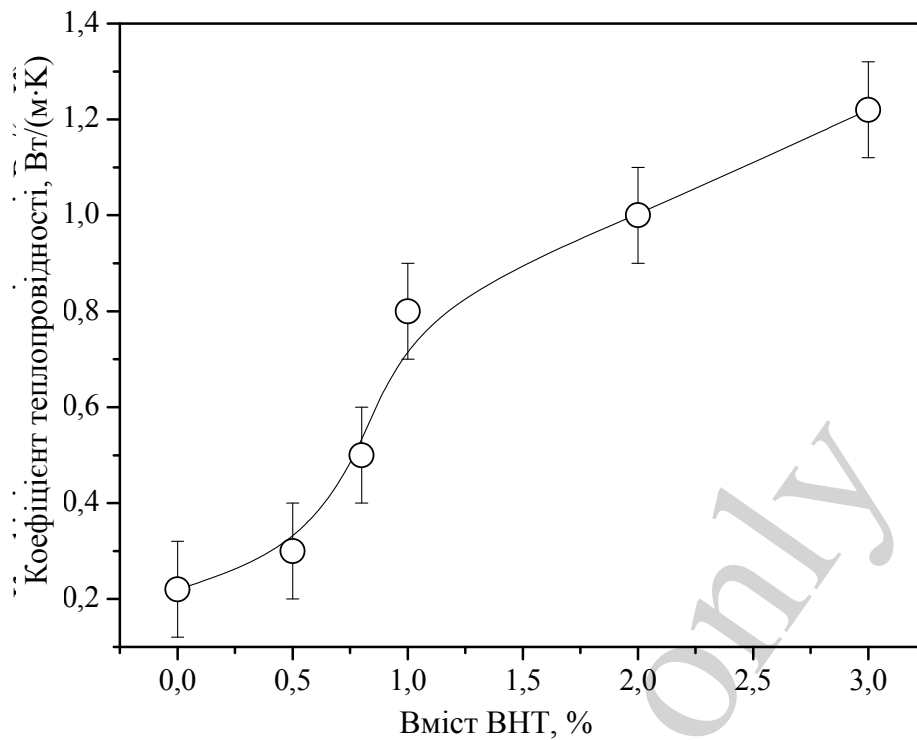


Рис. 5. Залежність теплопровідності від вмісту вуглецевих нанотрубок

5. 4. Вплив вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні характеристики створених матеріалів на основі полікарбонату

Встановити особливості впливу наповнювача на фізико-механічні характеристики створених матеріалів

Для вивчення впливу наповнювача на механічні характеристики системи ПК-ВНТ проводили дослідження міцності на розрив отриманих матеріалів.

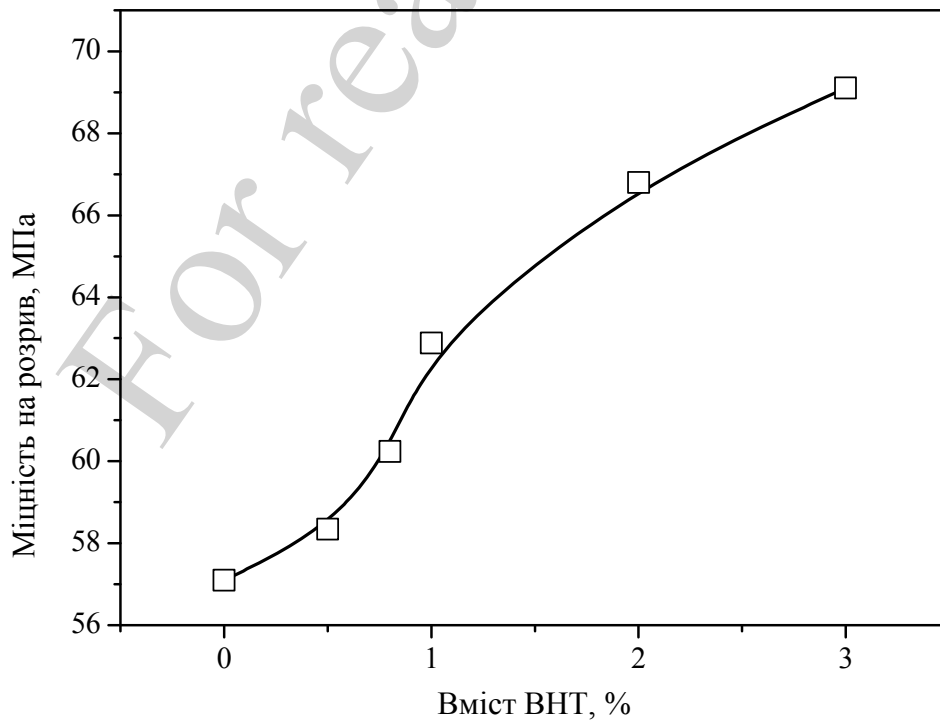


Рис. 6. Залежність міцності на розрив від вмісту вуглецевих нанотрубок для систем на основі полікарбонату

6. Обговорення результатів впливу наповнювача на функціональні властивості полімерних композитних матеріалів

Особливості структурування ВНТ у полімерній матриці відіграють ключову роль у набутті кінцевих властивостей створеного матеріалу. Тому їх встановлення є дуже важливим етапом у дослідженні матеріалу полікарбонат-вуглецеві нанотрубки. Як видно з рис. 2 структури, які утворюють кластери із ВНТ значно залежать від вмісту нанотрубок. На мікроснімках спостерігаються агрегати, які при низьких концентраціях наповнювача існують розрізнено, а при високих – формують сітку по всьому матеріалу. При досягненні перколяційної концентрації (0,8 %), утворюється неперервний перколяційний кластер (рис. 2). Видно, що при концентраціях більших за (1 %), кластери із ВНТ укрупнюються, утворюючи сітку. Порівняно із іншими типами наповнювачів, низьке значення порогу перколяції (менше 1 %) є досить типовим для матеріалів, які містять ВНТ. Це пояснюється анізотрією форми вуглецевих нанотрубок, які мають велике значення відношення довжини до діаметру [26].

Із аналізу фрактальної розмірності встановлено, фрактальна розмірність підвищується зі зростанням вмісту наповнювача у матеріалі. Значення d_f змінюється у межах від 2 (випадок плоских агрегатів) до 3 (випадок щільних агрегатів). При 3 % вмісті ВНТ, фрактальна розмірність систем становить 2,9, що вказує на утворення щільних та шорстких агрегатів із нанотрубок.

Електричні властивості нанокомпозитів залежить від типу наночастинок, їх форми, розмірів, методу введення і способу розташування у полімерній матриці [19]. Проте найбільший вплив на майже всі властивості полімерних матеріалів має вміст наповнювача. При наповненні полімерної матриці, її властивості можуть різко змінюватися при певних критичних концентраціях наповнювача. Така поведінка властивостей нанокомпозитів зі зміною вмісту наповнювача добре описується у рамках теорії перколяції [27].

Для визначення критичного індексу та порогу перколяції, концентраційну залежність електропровідності (рис. 3) промодельовали за допомогою (3). За результатами моделювання встановлено, що поріг перколяції становив 0,8 %, а $t=2,23\pm 0,12$. Значення критичного індексу вказує на формування всередину матеріалу тривимірної сітки з ВНТ. Значення ϕ_c є дуже близьким зі значеннями порогу перколяції для подібних систем полікарбонат–ВНТ (0,5 %) [28] та систем поліетер–ВНТ (0,45 %) [29].

Розраховане значення індексу t за своїм значенням виявилось дещо вищим за теоретичне значення $t\approx 2$. Відповідно до роботи [27], якщо у непровідному середовищі статистично розподілені частинки електропровідного наповнювача утворюють перколяційний кластер, то $t\approx 2$. У даному випадку значення критичного індексу t дуже близьке до теоретичного, що свідчить про рівномірність розподілу нанотрубок всередині полімерної матриці.

З рис. 4 та табл. 1 видно, що ВНТ впливають на полімерну матрицю ПК. Так, температура плавлення нанокомпозитів зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. У присутності ВНТ, які виступають в ролі центрів зародкоутворення кристалітів, формуються кристаліти меншого розміру, для плавлення яких

затрачається більше енергії. При цьому прослідковується підсилюючий ефект нанотрубок на структуру полімерної матриці ПК.

Значення ступеня кристалічності для досліджуваних систем, розраховані за (4), приведені в табл. 1. Дана тенденція зміни кристалічності матриці протилежна зміні температури плавлення системи. Показано, що введення ВНТ у полімерну матрицю, призводить до зниження кристалічності ПК на 15 %, що в подальшому може вплинути на механічні властивості отриманих матеріалів.

У порівнянні зі стрибком електропровідності на декілька порядків при вмісті ВНТ до 3 %, теплопровідність системи ПК-ВНТ зростає у декілька разів і досягає значення 1,22 Вт/(м·К). Досягненню значень теплопровідності нанокompозиту, співрозмірних із величиною теплопровідності нанотрубок, перешкоджає наявність розвиненої міжфазної границі „полімер-наповнювач”, і визначальною є втрата енергії за рахунок низької теплопровідності контактів [30]. Різке зростання коефіцієнта теплопровідності при концентрації 0,8 % ВНТ пов'язано з процесом перколяції, при якому нанотрубки формують у полімерній матриці теплопровідну сітку.

Застосовуючи метод найменших квадратів та (5) для опису експериментальних даних концентраційної залежності теплопровідності (рис. 5) визначили значення порогу перколяції ϕ_c та критичного індексу k . Значення порогу перколяції теплопровідності для системи ПК-ВНТ, становить 0,8 %, а $k=0,38\pm 0,06$. Значення порогу перколяції виявилось меншим ніж для більшості систем полімер-ВНТ.

Саме через зниження кристалічності полімерної матриці пригнічується армувальний вплив вуглецевих нанотрубок на полімерну матрицю. На рис. 6 показано, що зі зростанням вмісту наповнювача, міцність на розрив досліджуваних систем зростає, проте це зростання незначне і становить всього 21 %. Можна зробити припущення, що всередині матеріалу існують два конкуруючі процеси: утворення армуючої сітки з наповнювача та руйнування міцної кристалічної структури ПК.

Полімерні нанокompозити на основі полікарбонату та ВНТ є перспективними для створення матеріалів для 3D друку. Їх перспективність пов'язана з поліпшеним комплексом їх характеристик у порівнянні із ненаповненим ПК. Отримані матеріали є більш термостійкими, мають вищу тепло- та електропровідність та механічну міцність.

Проведені дослідження стосуються вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на мікроструктуру та деякі функціональні властивості полімерних композитів. У даній роботі лише оцінюється перспективність використання створених нанокompозитних матеріалів як філаментів для технологій 3D друку. Інші важливі саме для філаментів характеристики, такі як температурна та концентраційна залежності в'язкості розплаву, показник текучості розплаву, швидкість тверднення будуть темою наших наступних публікацій.

Подальший розвиток даного дослідження полягатиме у експериментальному підтвердженні можливості використання матеріалів ПК-ВНТ як філаментів. Також планується безпосереднє виготовлення таких філаментів, 3D друк різних об'єктів та дослідження комплексу їх фізико-механічних властивостей. Значний

інтерес становитиме також створення філаментів на основі інших кластичних термопластичних полімерних матриць, наповнених вуглецевими нанотрубками.

7. Висновки

1. Встановлено, що ВНТ, введені до складу матриці ПК, при вмісті 0,8 % формують перколяційну сітку, яка пронизує весь об'єм матеріалу. Так, зміна структури приводить до значного зростання функціональних характеристик отриманих матеріалів.

2. Виявлено, що введення 3 % наповнювачів приводить до значного зростання електропровідності (близько 7 порядків), теплопровідності (більш ніж у 5 разів) та механічної міцності на розрив (близько 20 %) досліджуваних матеріалів. Таке стрімке зростання пояснюється їх перколяційною поведінкою.

3. Показано, що введення наповнювачів приводить до підвищення температур плавлення систем на основі ПК. Це є наслідком нуклеаційної функції ВНТ, що виступають у ролі центрів зародкоутворення кристалічної фази. Ступінь кристалічності полімерної матриці знижується на 15 %, що приводить до пригнічення ефекту армування матриці та стрімкого зростання механічної міцності.

4. Показано, що функціональні характеристики матеріалу на основі ПК та 3 % ВНТ є значно вищими ніж у ненаповненій матриці. Розроблені матеріали мають покращені функціональні характеристики у порівнянні із не модифікованим полікарбонатом. Сукупність покращених властивостей робить перспективним використання таких композитних матеріалів для створення філаментів для 3D друку.

Подяка

Дане дослідження фінансувалося з Державного бюджету України в рамках наукового проекту № 0121U100658 "Створення нових багатфункціональних нанокompозитних полімерних матеріалів, що містять вуглецеві нанотрубки" на замовлення Міністерства освіти і науки України.

Література

1. Muhammed Shameem, M., Sasikanth, S. M., Annamalai, R., Ganapathi Raman, R. (2021). A brief review on polymer nanocomposites and its applications. *Materials Today: Proceedings*, 45, 2536–2539. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.254>
2. Gomez-Gras, G., Jerez-Mesa, R., Travieso-Rodriguez, J. A., Lluma-Fuentes, J. (2018). Fatigue performance of fused filament fabrication PLA specimens. *Materials & Design*, 140, 278–285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.072>
3. Kaur, G., Singari, R. M., Kumar, H. (2021). A review of fused filament fabrication (FFF): Process parameters and their impact on the tribological behavior of polymers (ABS). *Materials Today: Proceedings*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.274>
4. Fang, L., Yan, Y., Agarwal, O., Seppala, J. E., Hemker, K. J., Kang, S. H. (2020). Processing-structure-property relationships of bisphenol-A-polycarbonate samples prepared by fused filament fabrication. *Additive Manufacturing*, 35, 101285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101285>

5. Zhang, X., Fan, W., Liu, T. (2020). Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications. *Composites Communications*, 21, 100413. doi: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100413>
6. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110, 442–458. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
7. Kukla, C., Gonzalez-Gutierrez, J., Duretek, I., Schuschnigg, S., Holzer, C. (2017). Effect of Particle Size on the Properties of Highly-Filled Polymers for Fused Filament Fabrication. *AIP Conference Proceedings*, 1914, 190006. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5016795>
8. Çanti, E., Aydın, M., Yıldırım, F. (2018). Production and Characterization of Composite Filaments for 3D Printing. *Journal of Polytechnic*, 21 (2), 397–402. doi: <https://doi.org/10.2339/politeknik.389591>
9. Angelopoulos, P. M., Samouhos, M., Taxiarchou, M. (2021). Functional fillers in composite filaments for fused filament fabrication; a review. *Materials Today: Proceedings*, 37, 4031–4043. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.069>
10. Chen, J., Liu, B., Gao, X., Xu, D. (2018). A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *RSC Advances*, 8 (49), 28048–28085. doi: <https://doi.org/10.1039/c8ra04205e>
11. Lysenkov, E. A., Klepko, V. V. (2016). Analysis of Percolation Behavior of Electrical Conductivity of the Systems Based on Polyethers and Carbon Nanotubes. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8 (1), 01017-1–01017-7. doi: [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01017)
12. Mora, A., Verma, P., Kumar, S. (2020). Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107600. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107600>
13. Lysenkov, É. A., Klepko, V. V. (2015). Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 88 (4), 1008–1014. doi: <https://doi.org/10.1007/s10891-015-1278-3>
14. Tsiakatouras, G., Tsellou, E., Stergiou, C. (2014). Comparative study on nanotubes reinforced with carbon filaments for the 3D printing of mechanical parts. *World Transactions on Engineering and Technology Education*, 12 (3), 392–396. URL: [http://www.wiete.com.au/journals/WTE%26TE/Pages/Vol.12,%20No.3%20\(2014\)/11-Tsiakatouras-G.pdf](http://www.wiete.com.au/journals/WTE%26TE/Pages/Vol.12,%20No.3%20(2014)/11-Tsiakatouras-G.pdf)
15. Melezhik, A. V., Sementsov, Y. I., Yanchenko, V. V. (2005). Synthesis of Fine Carbon Nanotubes on Coprecipitated Metal Oxide Catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78 (6), 917–923. doi: <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0420-y>
16. Lysenkov, E., Klymenko, L. (2021). Determining the effect of dispersed aluminum particles on the functional properties of polymeric composites based on polyvinylidene fluoride. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12 (111)), 59–66. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.228731>
17. Hoshen, J., Kopelman, R. (1976). Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Physical Review B*, 14 (8), 3438–3445. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.14.3438>

18. Feder, J. (1988). *Fractals*. Springer, 284. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2124-6>
19. Bauhofer, W., Kovacs, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69 (10), 1486–1498. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>
20. Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45 (4), 574–588. doi: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.45.574>
21. Larosa, C., Patra, N., Salerno, M., Mikac, L., Merijs Meri, R., Ivanda, M. (2017). Preparation and characterization of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, 2026–2031. doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.203>
22. Kong, Y., Hay, J. N. (2003). The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. *European Polymer Journal*, 39 (8), 1721–1727. doi: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(03\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(03)00054-5)
23. Grebowicz, J. S. (1996). Thermal properties of polycarbonate grade bisphenol A. *Journal of Thermal Analysis*, 46 (3-4), 1151–1166. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01983626>
24. Kumanek, B., Janas, D. (2019). Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. *Journal of Materials Science*, 54 (10), 7397–7427. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0>
25. Lysenkov, E. A., Dinzhos, R. V. (2019). Theoretical Analysis of Thermal Conductivity of Polymer Systems Filled with Carbon Nanotubes. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11 (4), 04004-1–04004-6. doi: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04004](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04004)
26. Lysenkov, E. A., Klepko, V. V., Yakovlev, Yu. V. (2015). Influence of the Filler's Size on the Percolation Behavior in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7 (1), 01031. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/1447
27. Stauffer, D., Aharony, A. (1994). *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, 192. doi: <https://doi.org/10.1201/9781315274386>
28. Zhi, X., Zhang, H.-B., Liao, Y.-F., Hu, Q.-H., Gui, C.-X., Yu, Z.-Z. (2015). Electrically conductive polycarbonate/carbon nanotube composites toughened with micron-scale voids. *Carbon*, 82, 195–204. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.062>
29. Klepko, V. V., Lysenkov, E. A. (2015). Features of Percolation Transition in Systems on the Basis of Oligoglycols and Carbon Nanotubes. *Ukrainian Journal of Physics*, 60 (9), 944–949. doi: <https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0944>
30. Han, Z., Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36 (7), 914–944. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>