Co-funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union

Применение наноматериалов в полимерных композициях

к.т.н. Любимов А.Г.
Кафедра полимерных композиционных материалов
(Белорусский государственный технологический университет)

Варианты распределения наночастиц в полимере

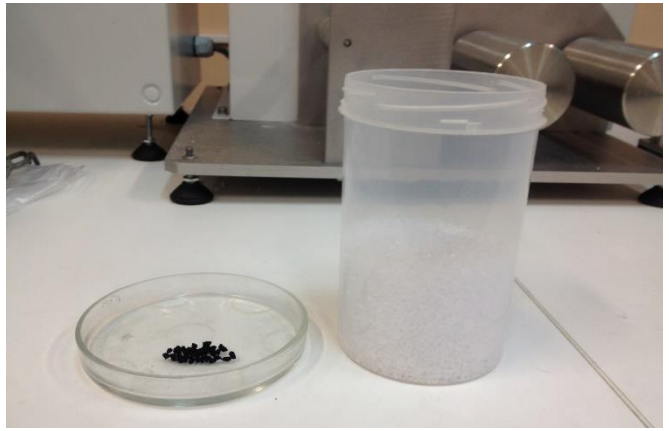
Смешение в расплаве

Достоинства

- Простота реализации

Недостатки

- Сложность дозирования наночастиц
- Сложность качественного диспергирования в матрице



Полимерная композиция 200 г полистирола, 0.03 масс.% МУНТ

Смешение в растворе

Достоинства

- Хорошее распределение
- Удобно проводить диспергирование

Недостатки

- Большой расход растворителя
- Сложность подбора растворителя (смеси растворителей)
- Необходимость испарения растворителя

Смешение в мономере, с последующей полимеризацией (поликонденсацией)

Достоинства

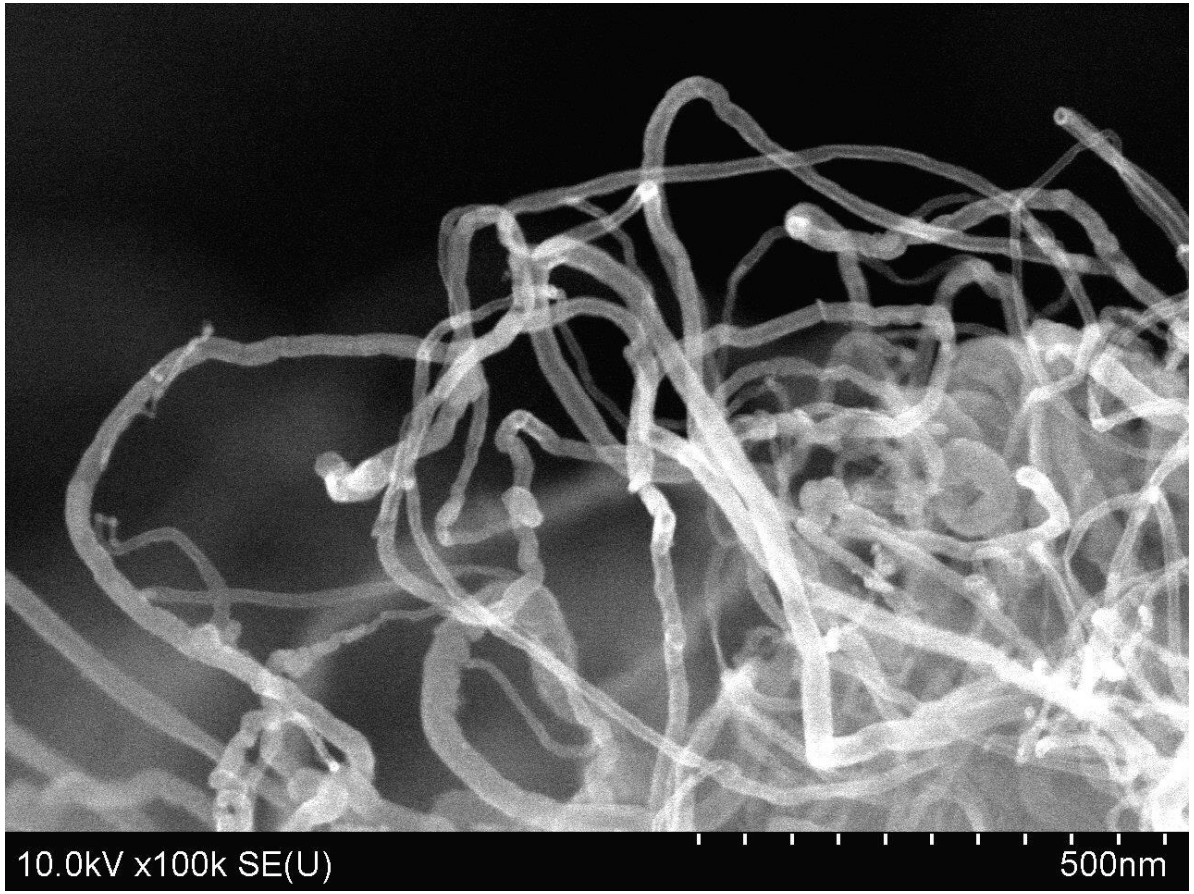
- Наилучшее распределение
- Отсутствие посторонних веществ

Недостатки

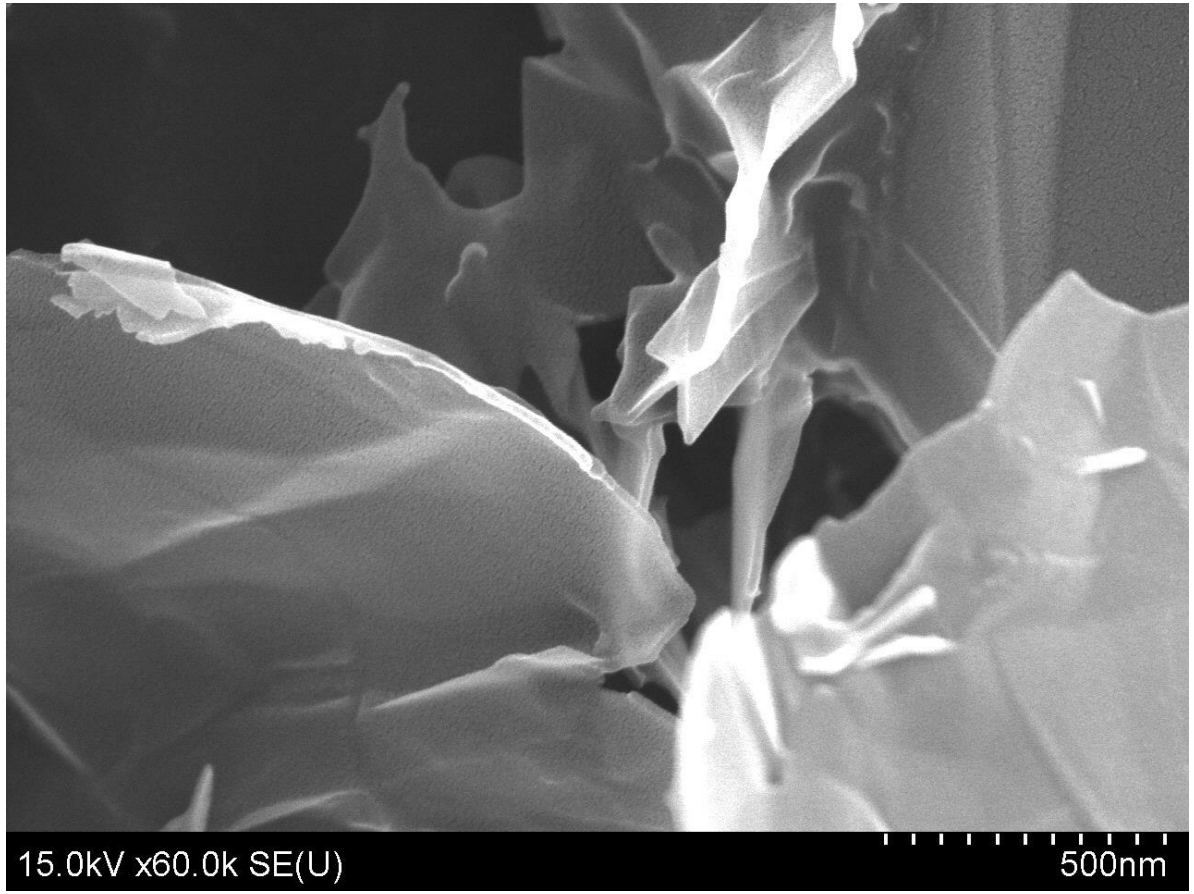
- Усложнение технологического процесса получения нанокомпозита

Этапы получения нанокомпозиционного материала на основе полистирола

Тип углеродных наночастиц

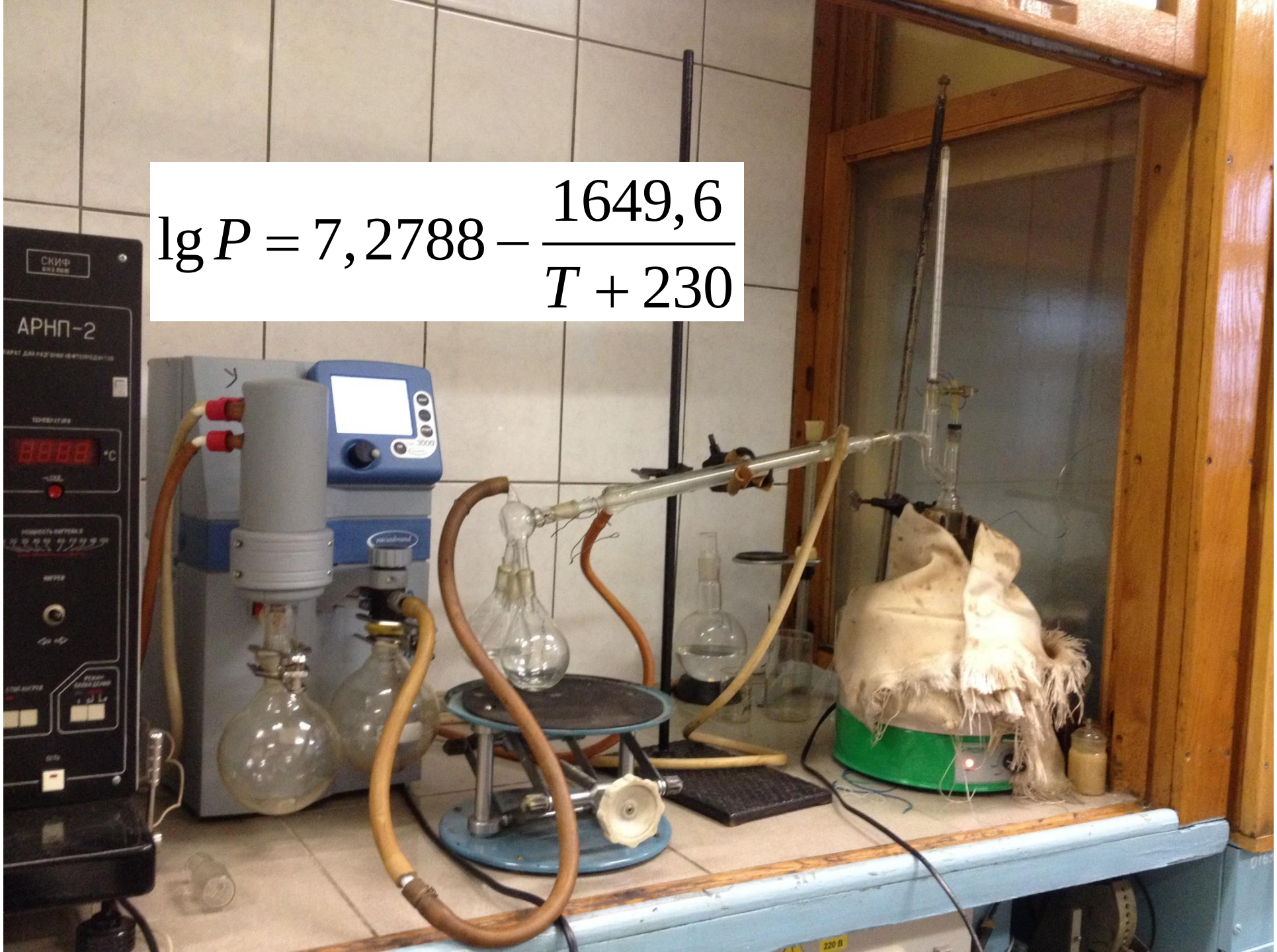


Многостенные углеродные нанотрубки



Графеновые нанопластинки

$$\lg P = 7,2788 - \frac{1649,6}{T + 230}$$

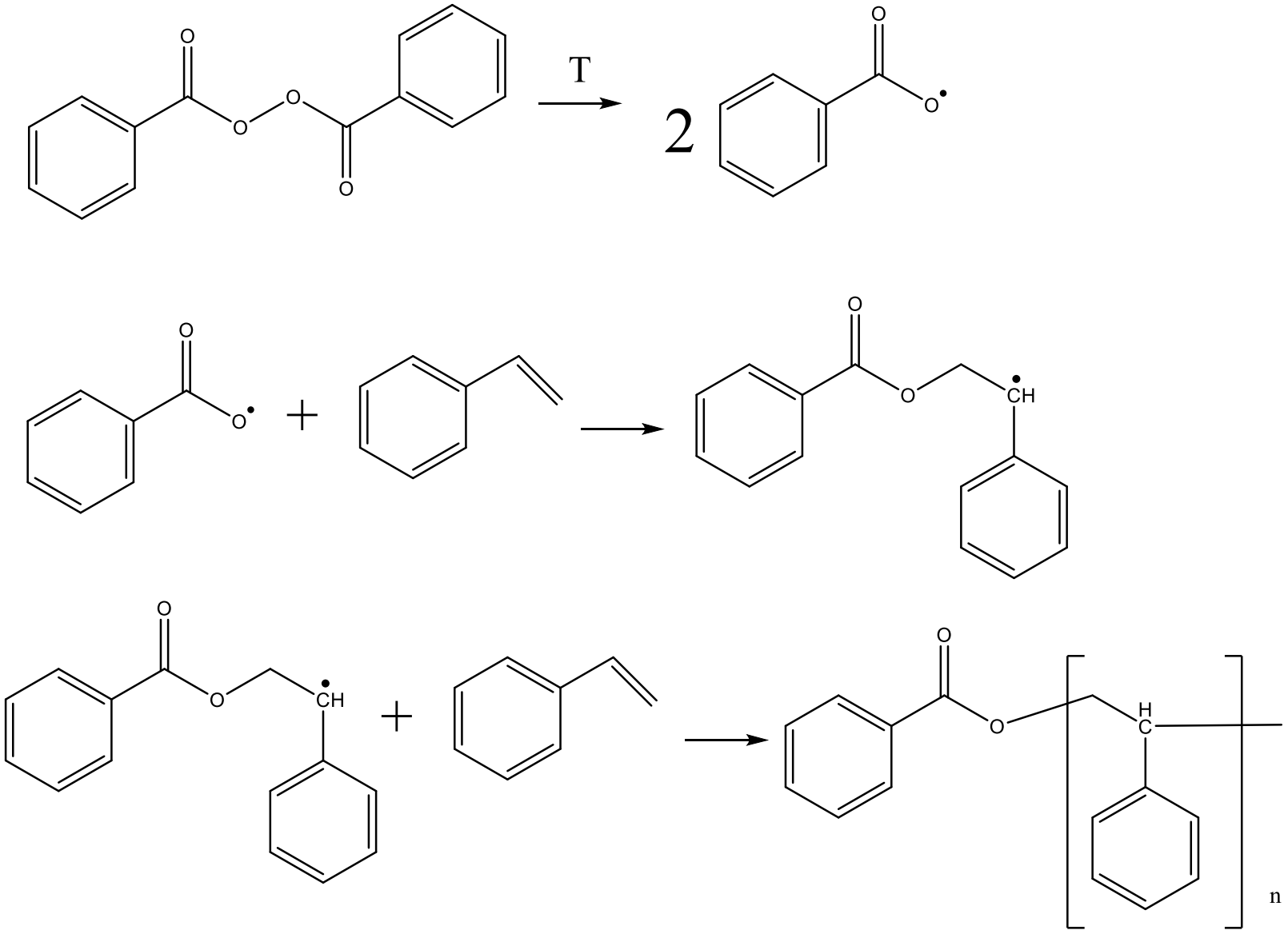


Диспергирование наночастиц в мономере

В результате проведенных исследований определено:

- Диспергирование лучше проводить объединив ультразвук и механическое перемешивание. При диспергировании только ультразвуком значительная часть наночастиц оседает на стенках сосуда.
- Диспергирование проводить при температуре 0°С. При диспергировании выше 0°С происходит налипание частиц на волновод.
- Навеска наночастиц вводится не вся сразу, а порциями. При введении сразу всей навески усложняется процесс разрушения агломератов.

Механизм протекания реакции полимеризации



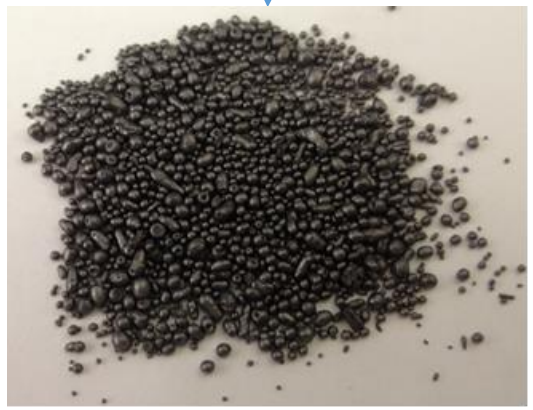
Обоснование выбора метода синтеза

Синтез суспензионным методом

Введение графита в дисперсионную среду (вода)

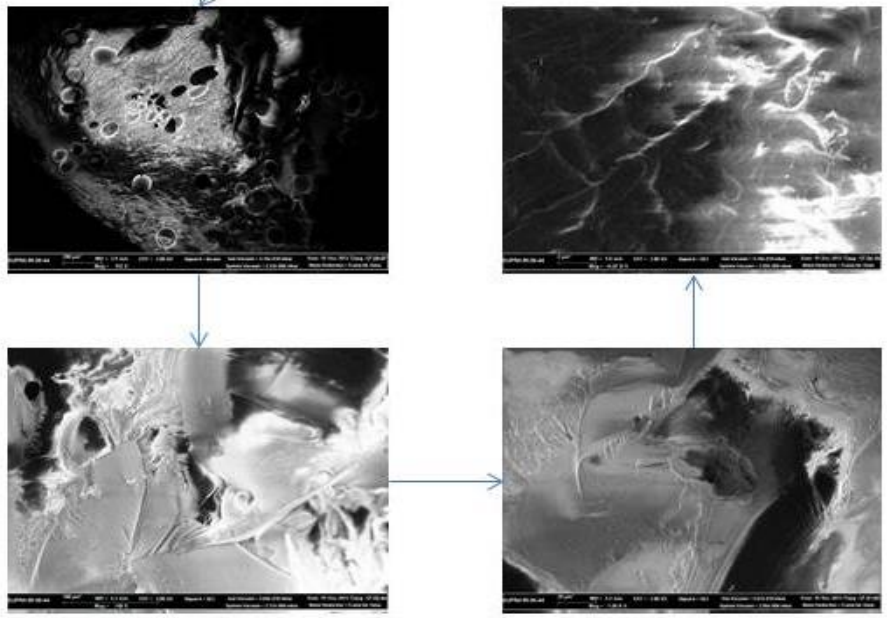
Наночастицы не переходят в полимер

Введение графита в дисперсную среду (стирол)



Синтез в массе

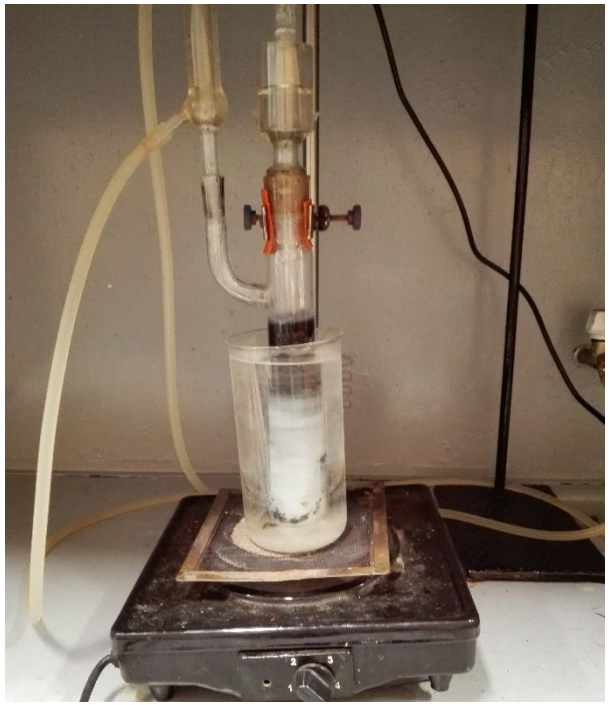
При синтезе в массе происходит разрушение дисперсии стирол-наночастицы. Это приводит к неравномерному распределению наночастиц в полимерной матрице.



Синтез в эмульсии

Применение эмульаготоров улучшает распределение наночастиц в полимерной матрице, однако молекулы эмульгатора экранируют наночастицы, что приводит к невозможности создания перколяционного слоя и как следствие не возможности улучшения электрофизических характеристик материала. Поэтому данный метод синтеза не рассматривался в данной работе

Синтез полистирола



Синтез суспензионным методом

Синтезированные гранулы
ПС + 0,5 % MWCNT

Измельчение необходимо для получения однородной насыпной плотности материала для дальнейшего процесса компаундирования

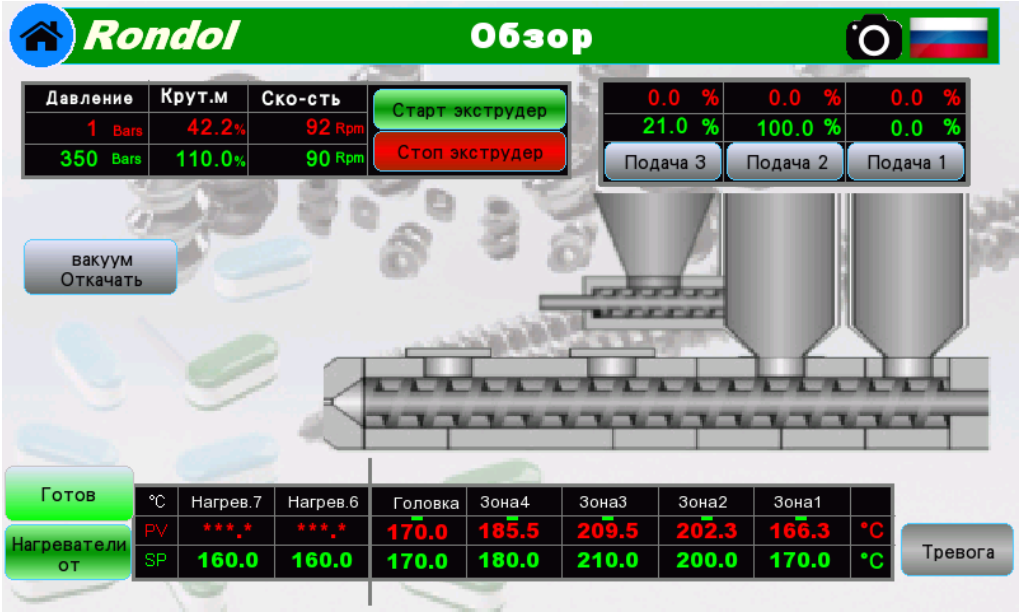
Параметры синтеза

1. Температура 85-90С
2. Время синтеза 4-5 ч.
3. Инициатор пероксид бензоила 2-5 мас.%
4. Среда - водный раствор поливинилового спирта

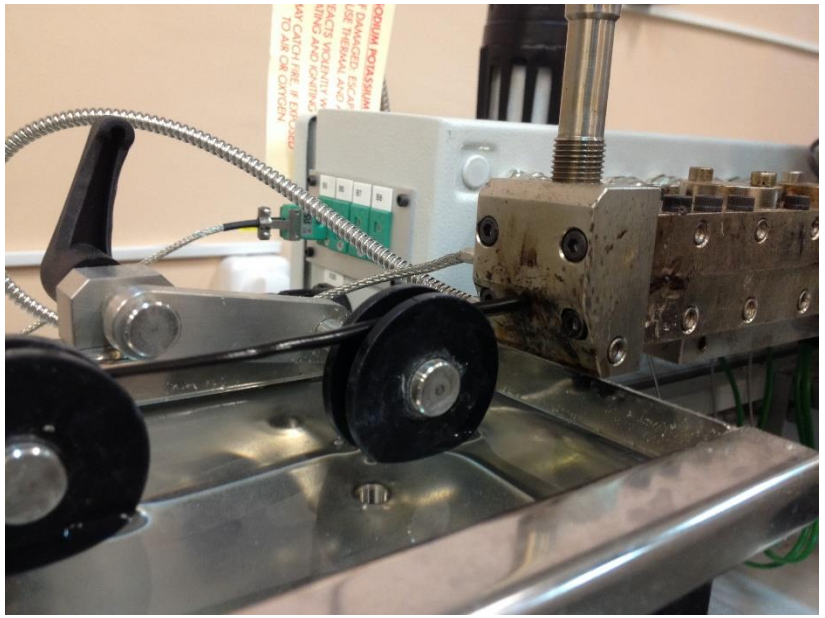
Особенность синтеза

При увеличении концентрации наночастиц в композиции необходимо увеличивать количество инициатора. Предположительно это связано с тем, что наночастицы адсорбируют часть инициатора и блокируют активные центры полимеризации

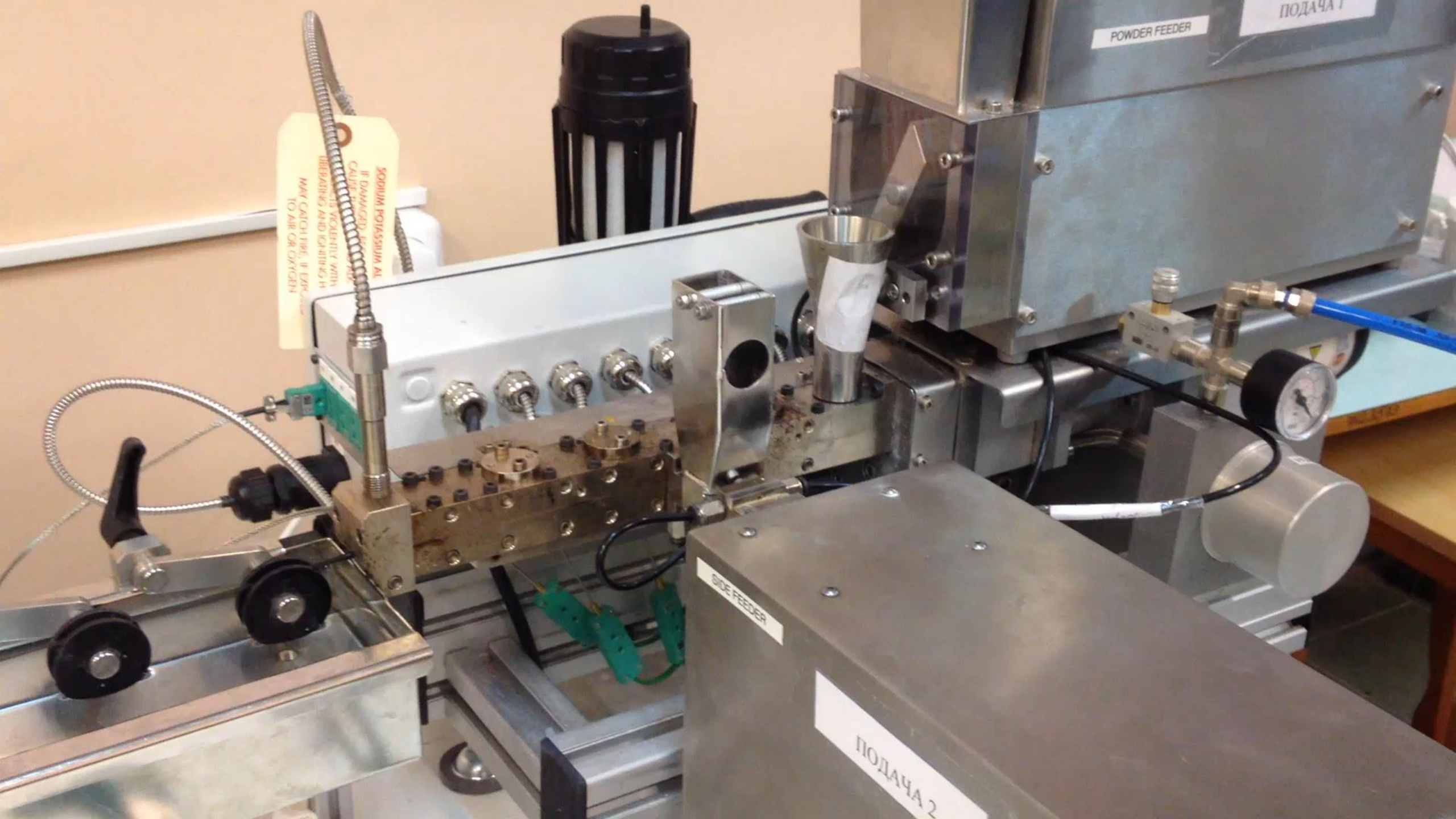
Получение компаунда



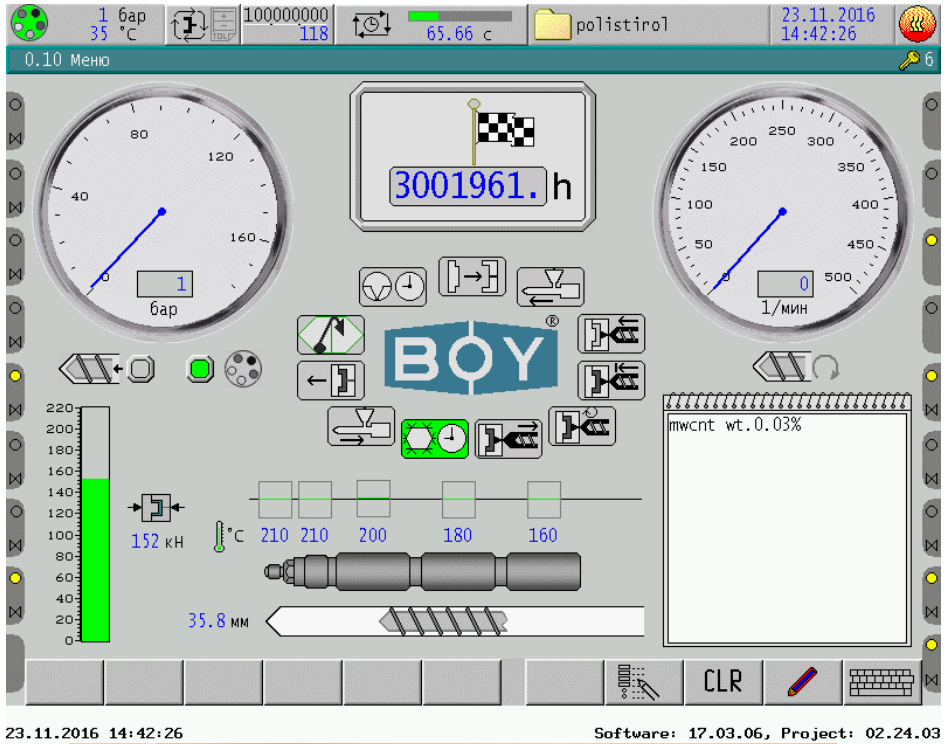
Компаунд: ПС + 0,5 % MWCNT

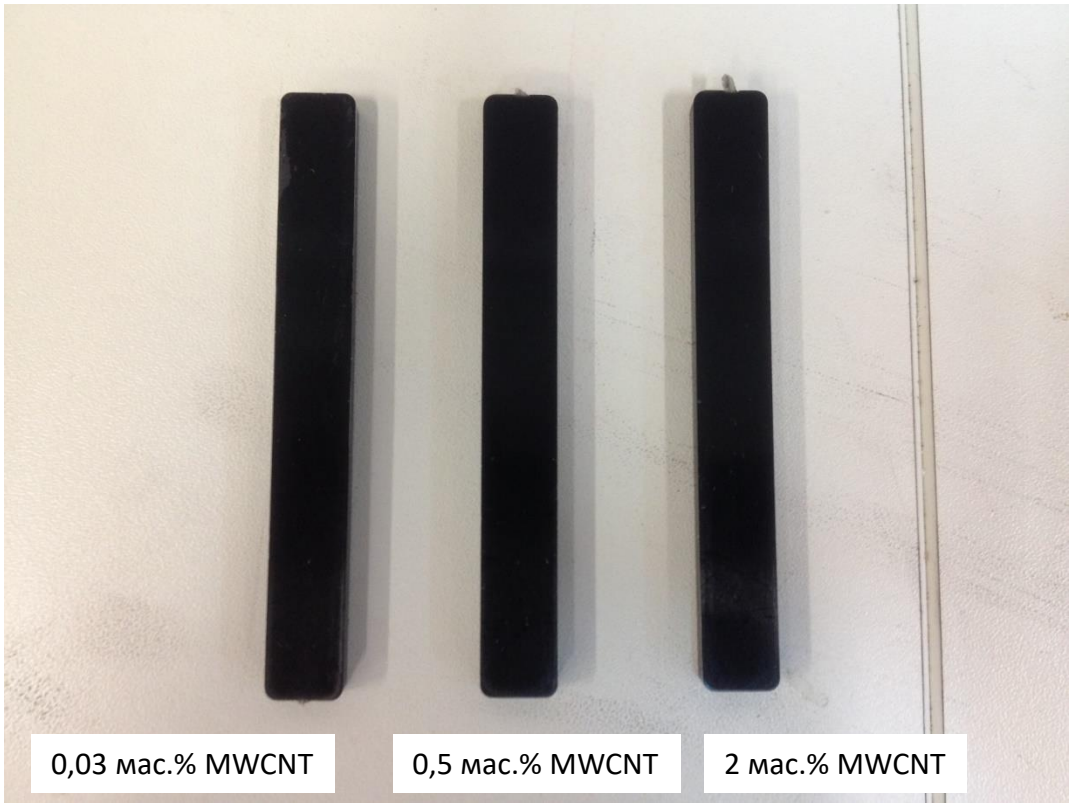


Порошок синтезированного полистирола содержит в своем составе пустоты воздуха, полимер имеет разброс по молекулярной массе, различную плотность и гранулометрический состав. Для устранения этих недостатков необходим процесс экструзии, в процессе которого материал уплотняется, а расплав дополнительно гомогенизируется, таким образом получается однородный гранулометрический состав. В процессе экструзии получается компаунд материала пригодный для дальнейшего процесса получения экспериментальных образцов

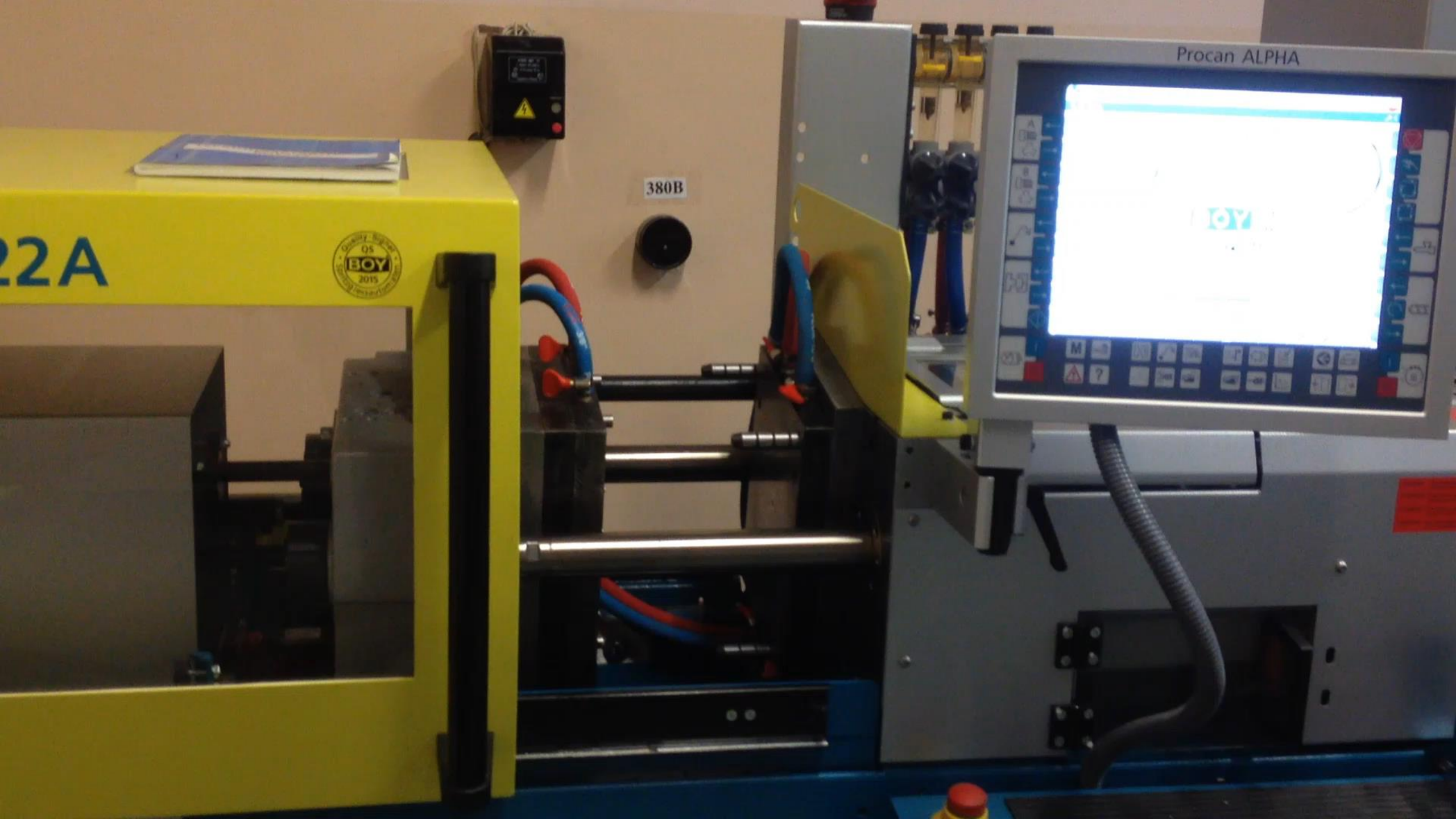

POWDER FEEDER
ПОДАЧА 1
SIDE FEEDER
ПОДАЧА 2

Получение экспериментальных образцов



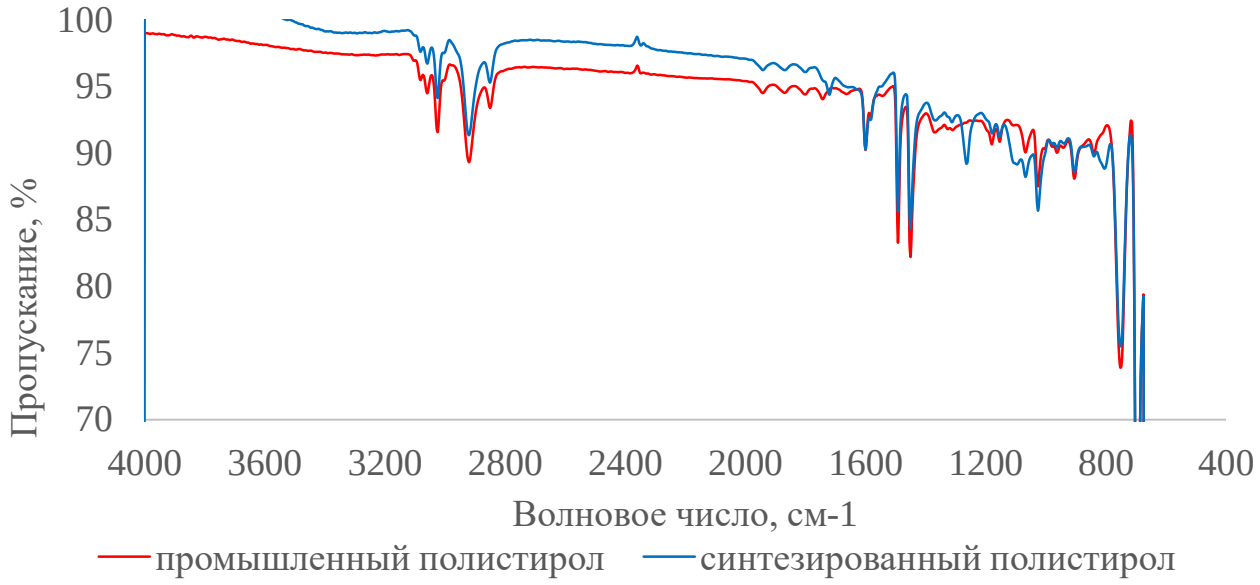


Полученный в процессе экструзии компаунд применяется в процессе литья под давлением. В процессе которого материал попадает в материальный цилиндр термопластавтомата, расплавляется, продвигается шнеком в зону впрыска и впрыскивается под давлением в литьевую форму, где расплав остывает и приобретает форму образца для дальнейших механических испытаний.

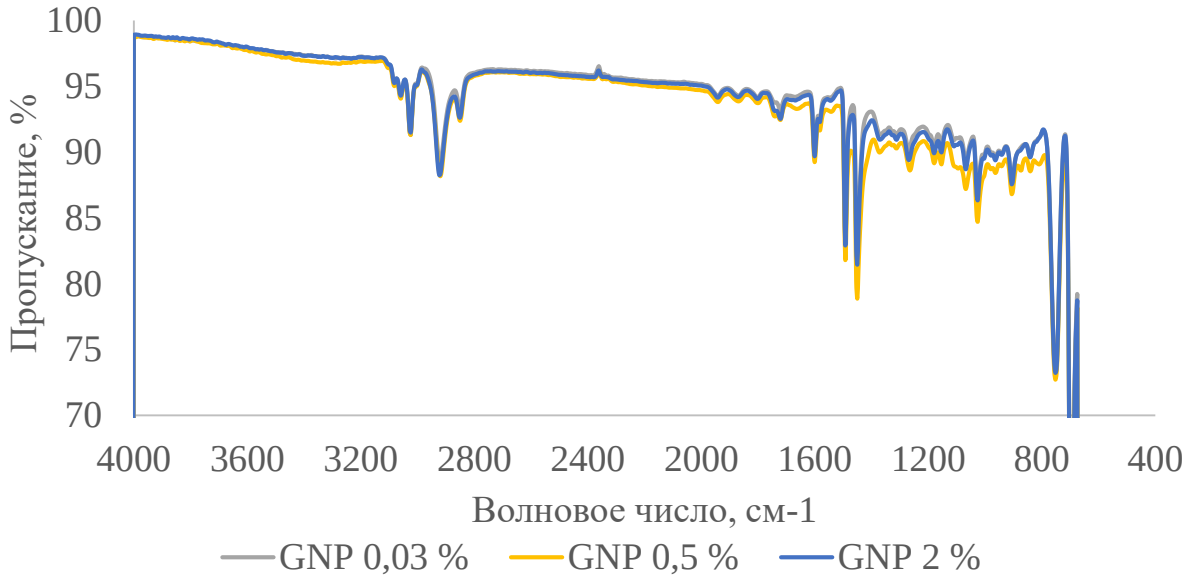

22A
BOY
380B
Procan ALPHA

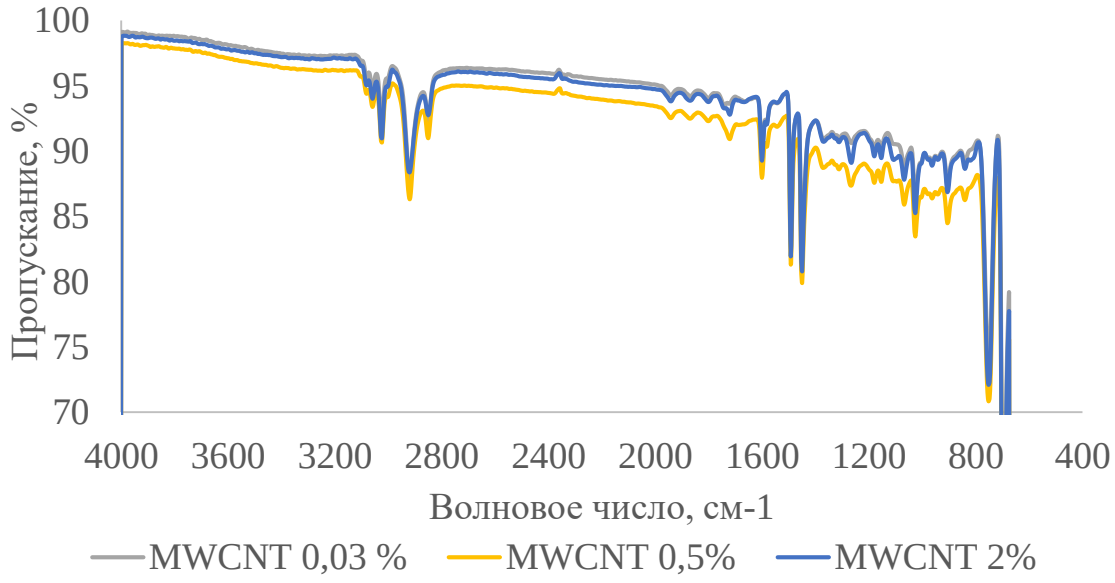
Nicolet iN10 Infrared Microscope

Определение характеристик материала

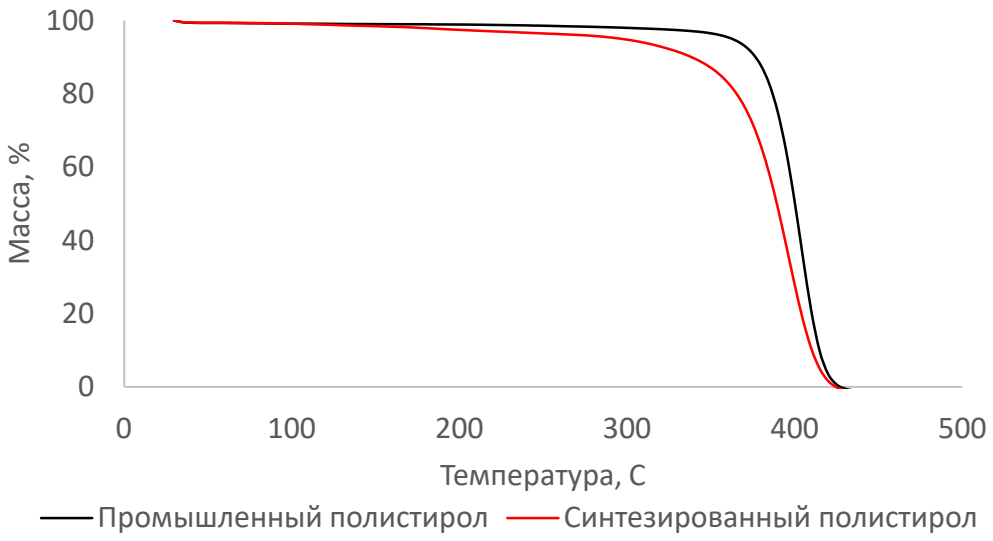


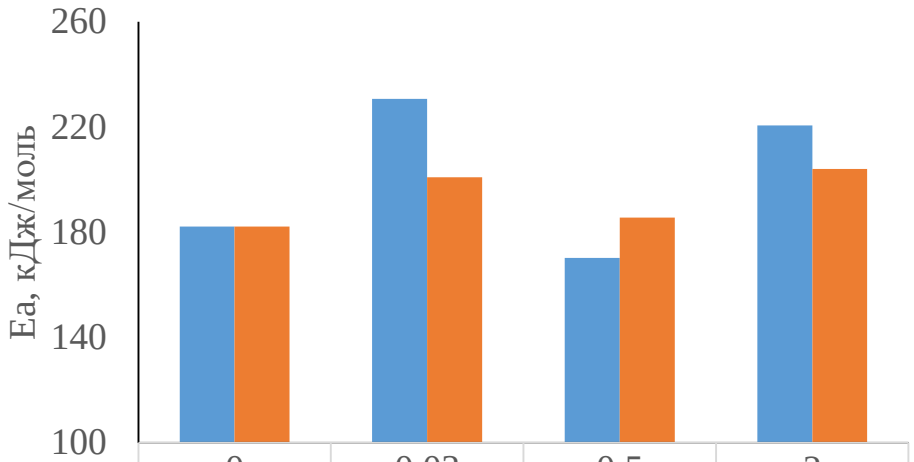
По результатам ИК-спектроскопии синтезированный полистирол имеет такое же химическое строение как и промышленный полистирол общего назначения. Нанокомпозиты на основе полистирола имеют такое же химическое строение



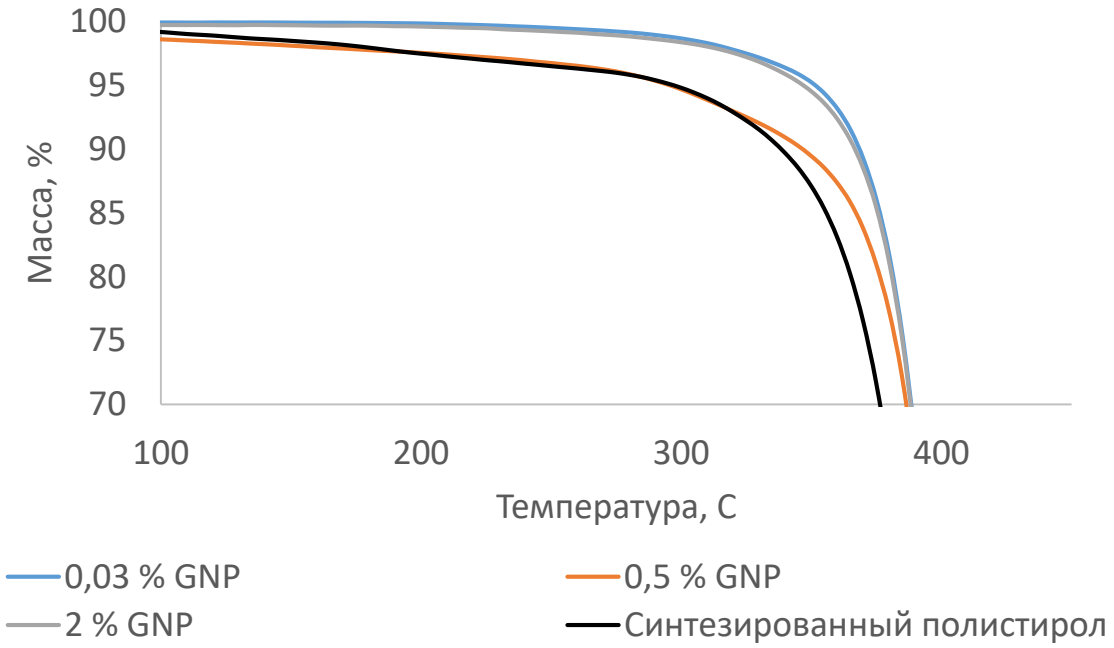


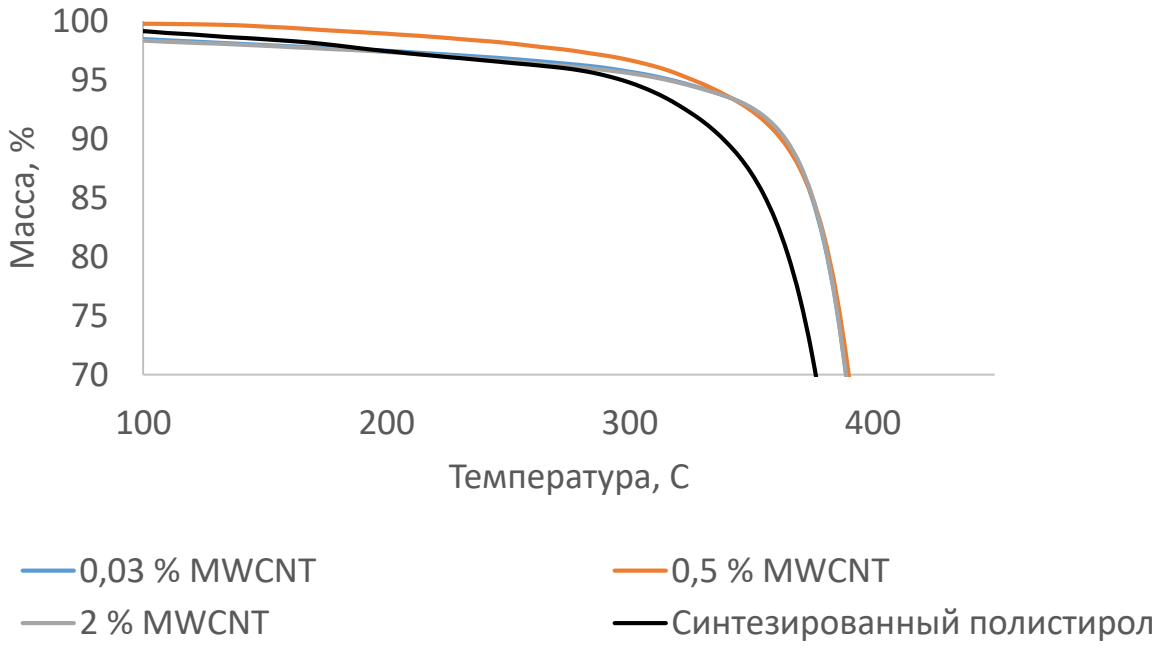
METTLER - TOLEDO TGA / DSC 1





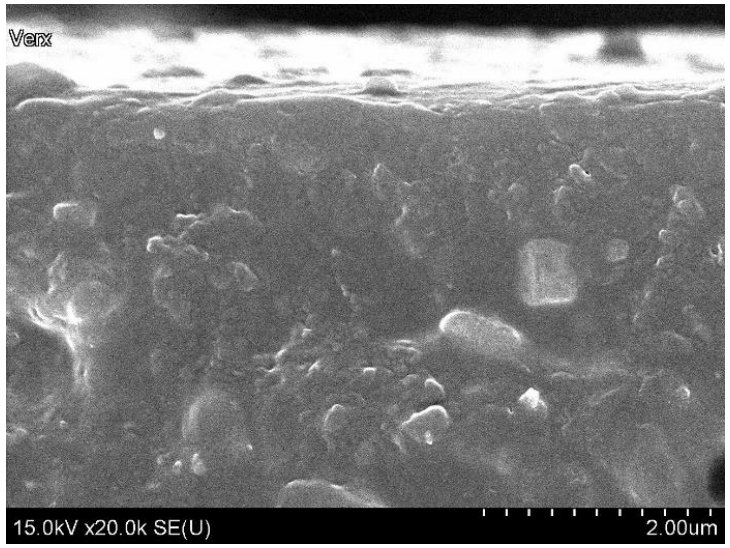
	0	0.03	0.5	2
GNP	182	231	170	221
MWCNT	182	201	186	204

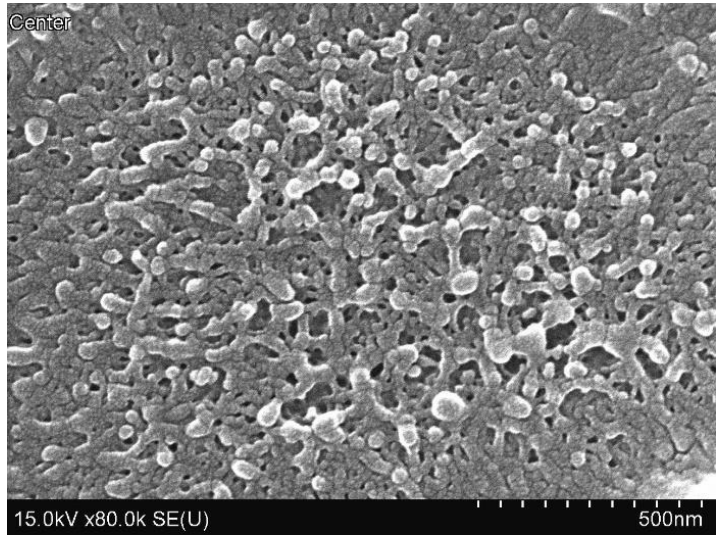


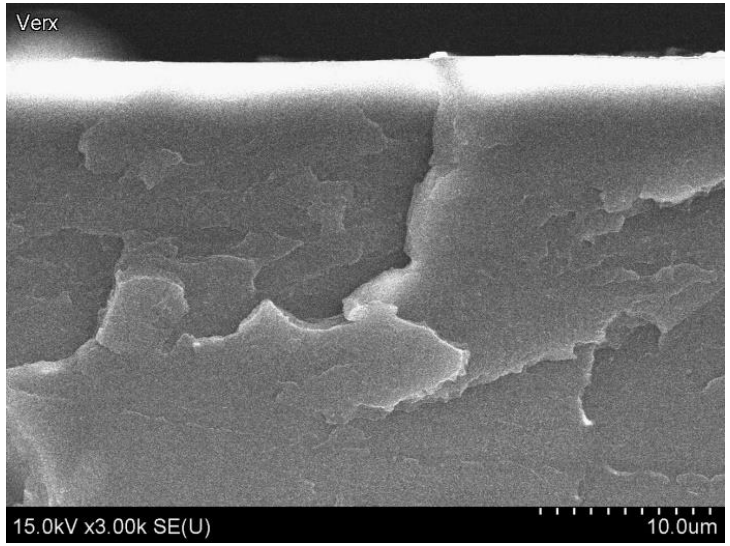


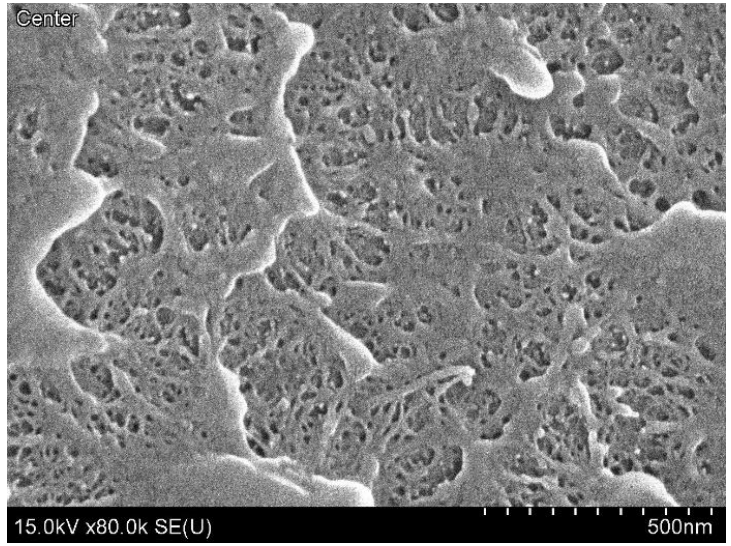
На микрофотографиях обозначается Verx

На микрофотографиях обозначается Centr



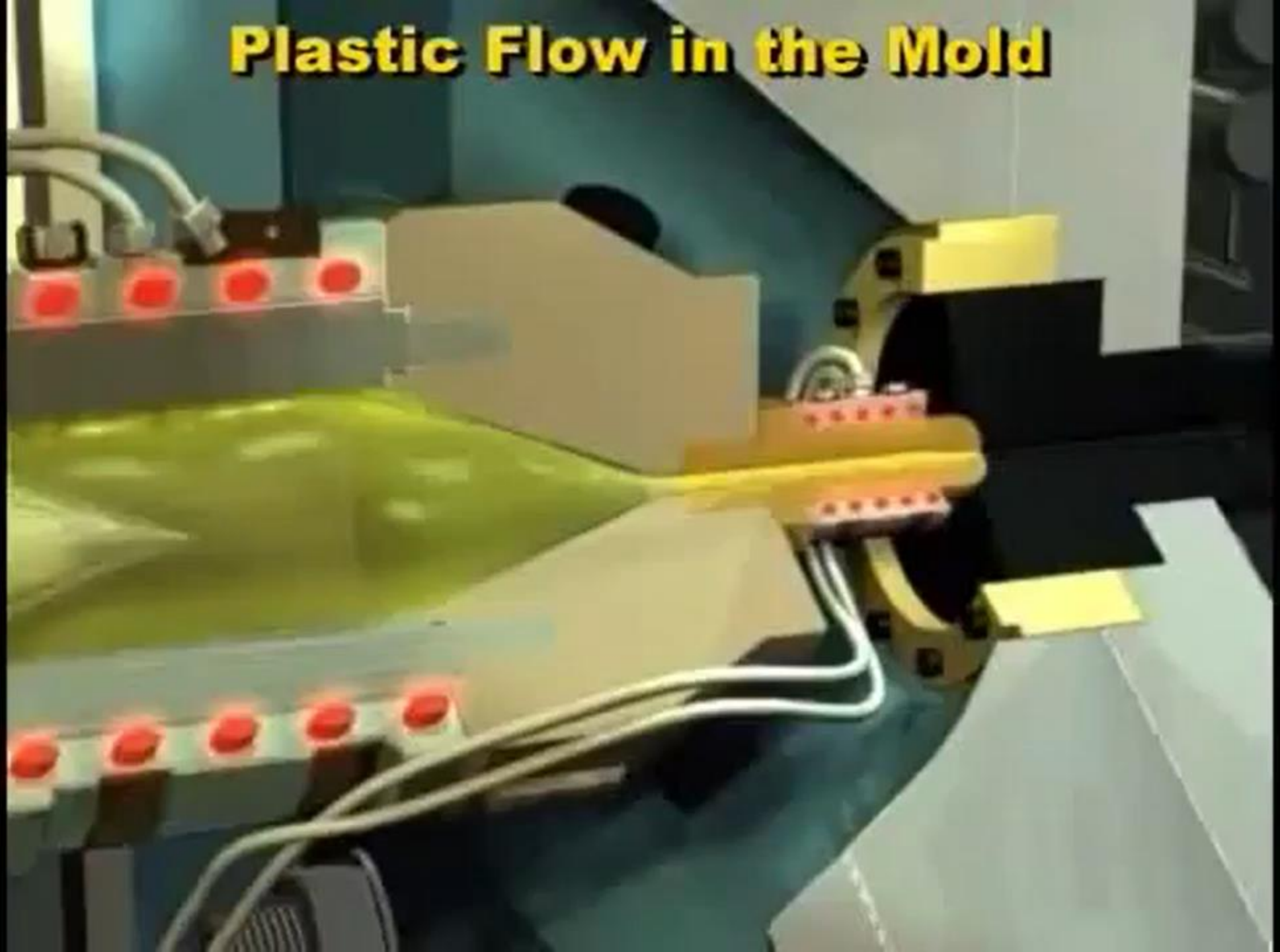






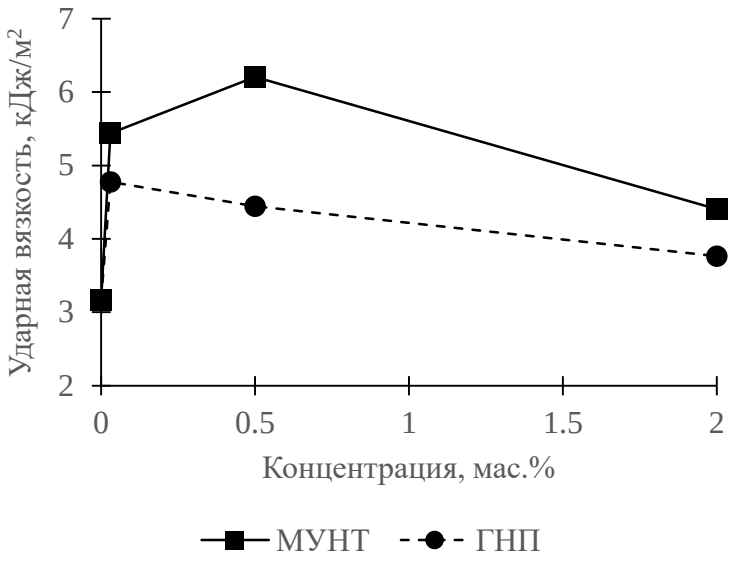
в образцах присутствует поверхностный слой в несколько микрометров почти не содержащий частиц

Plastic Flow in the Mold



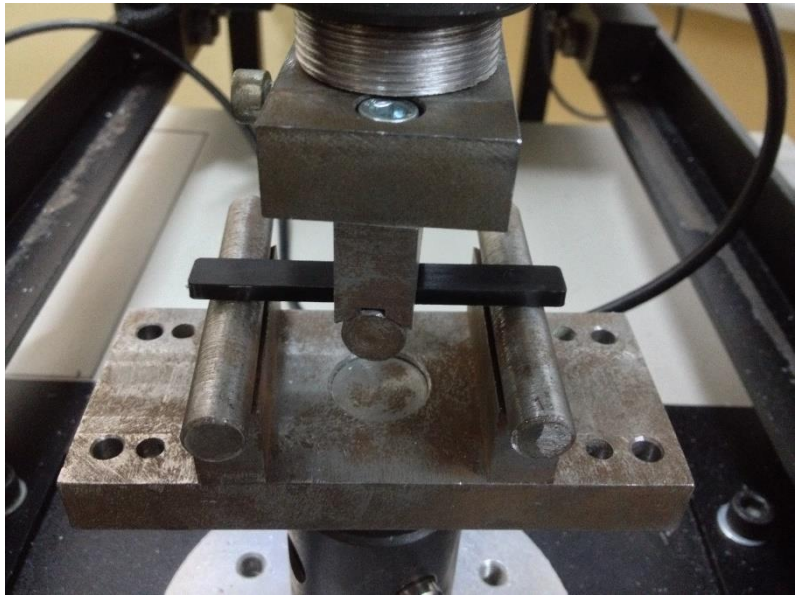
150.0
Prepare the next specimen and then press NEXT

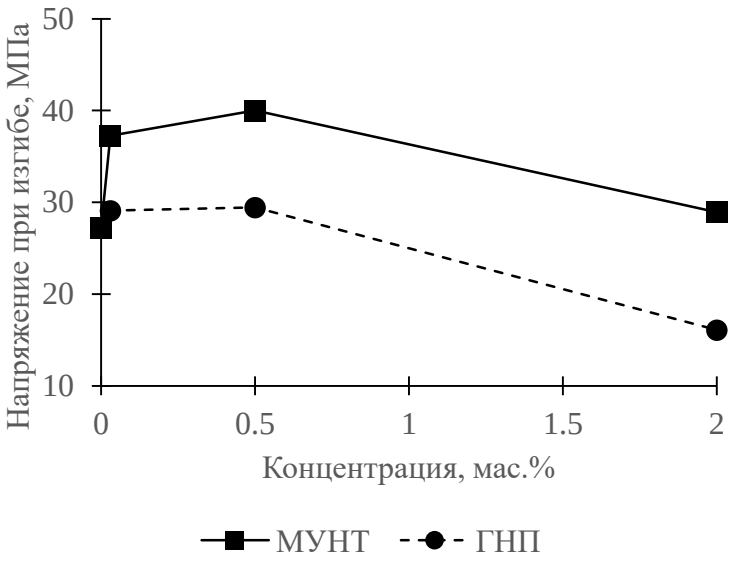
DC IN
DATA OUT
Mitutoyo
ABSOLUTE
0.001
ON/OFF
MODE
Mitutoyo
DELL

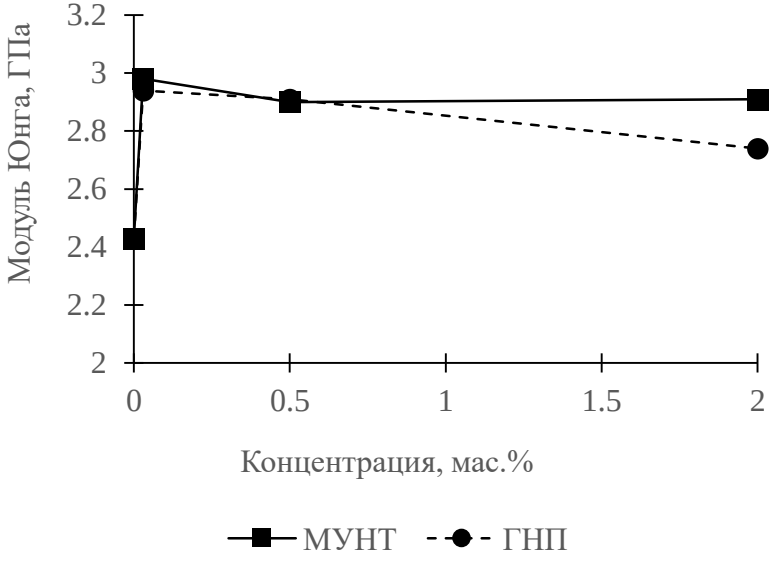


Исходя из результатов исследования можно сделать заключение, что имеется оптимальная концентрация наночстиц в полимере, выше которой происходит снижение механических характеристик материала. Эта концентрация зависит от природы наночастиц (GNP или MWCNT), а также от их распределения по объему полимерной матрицы.

Вероятно при большой концентрации наночастиц (2 мас. %) из-за большой удельной поверхности не хватает полимера, для получения монолитного материала. Также возрастает вероятность образования агломератов наночастиц, которые могут являться концентраторами напряжений.







Часть 2
«Подбор технологических параметров изготовления изделий из филамента на основе *ABS* и *PLA* модифицированного технологическими отходами производства углеродной нити и изучение их электрофизических свойств»

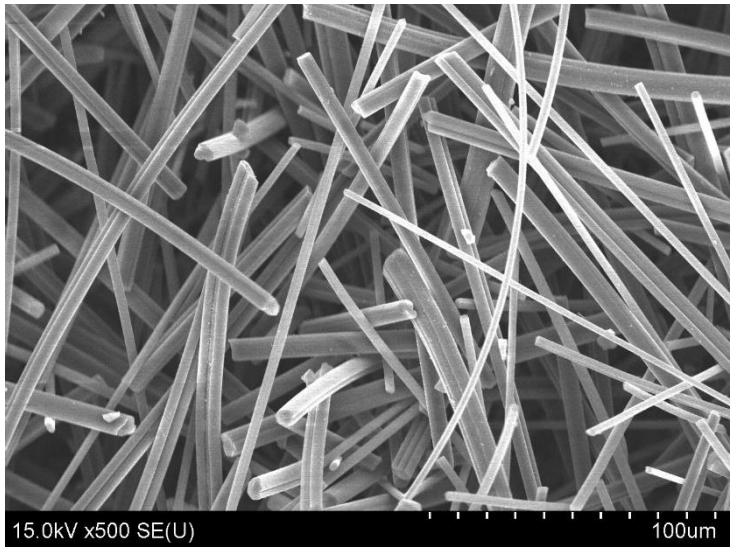
Цель исследования : Получение материала и подбор технологических параметров для получения экранирующих элементов, по FDM технологии.

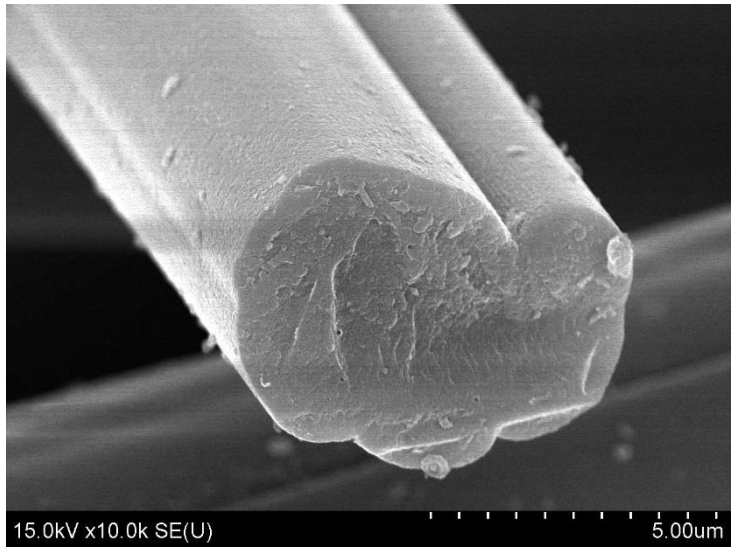
Задачи:

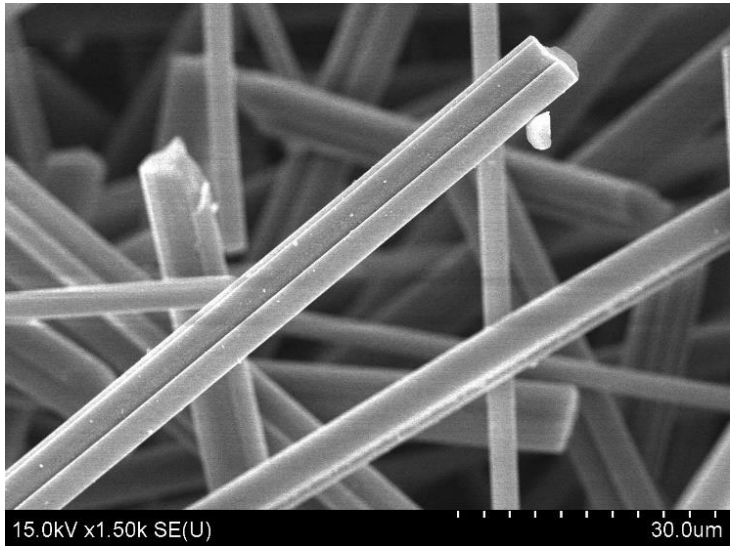
- Анализ современных подходов по получению электропроводящих полимерных материалов;
- Обоснование выбора полимерной матрицы и наполнителя;
- Подбор технологических параметров процесса экструзии и печати;
- Определение электрофизических характеристик напечатанных материалов.

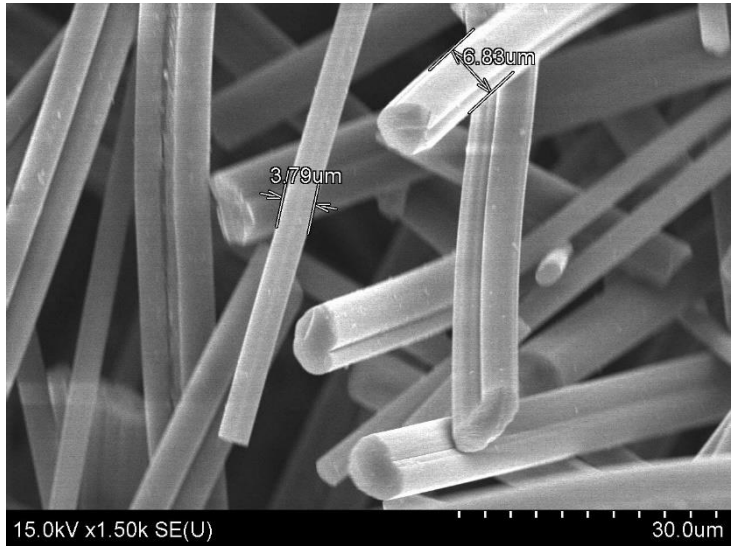
Характеристика материала углеродного измельченного «М»

Наименование показателя	Значение
Насыпная плотность, г/ дм^3	205
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	0,053
Содержание золы, %	0,8
Содержание углерода, %	95-97
Удельная плотность волокна, г/ см^3	1,45-1,50
Диаметр волокна, мкм	5-7









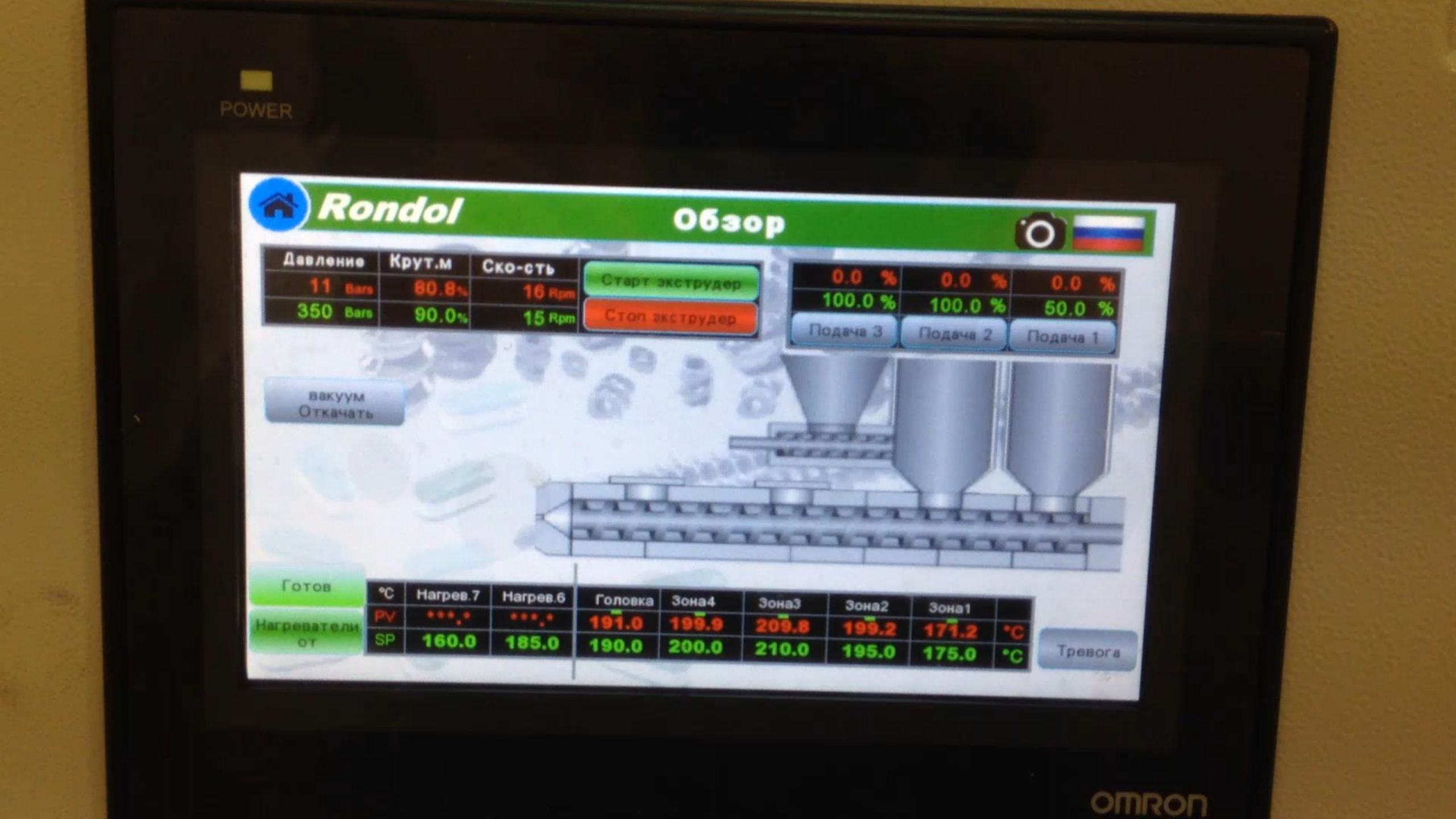
Физико-механические свойства полимеров

Полилактид

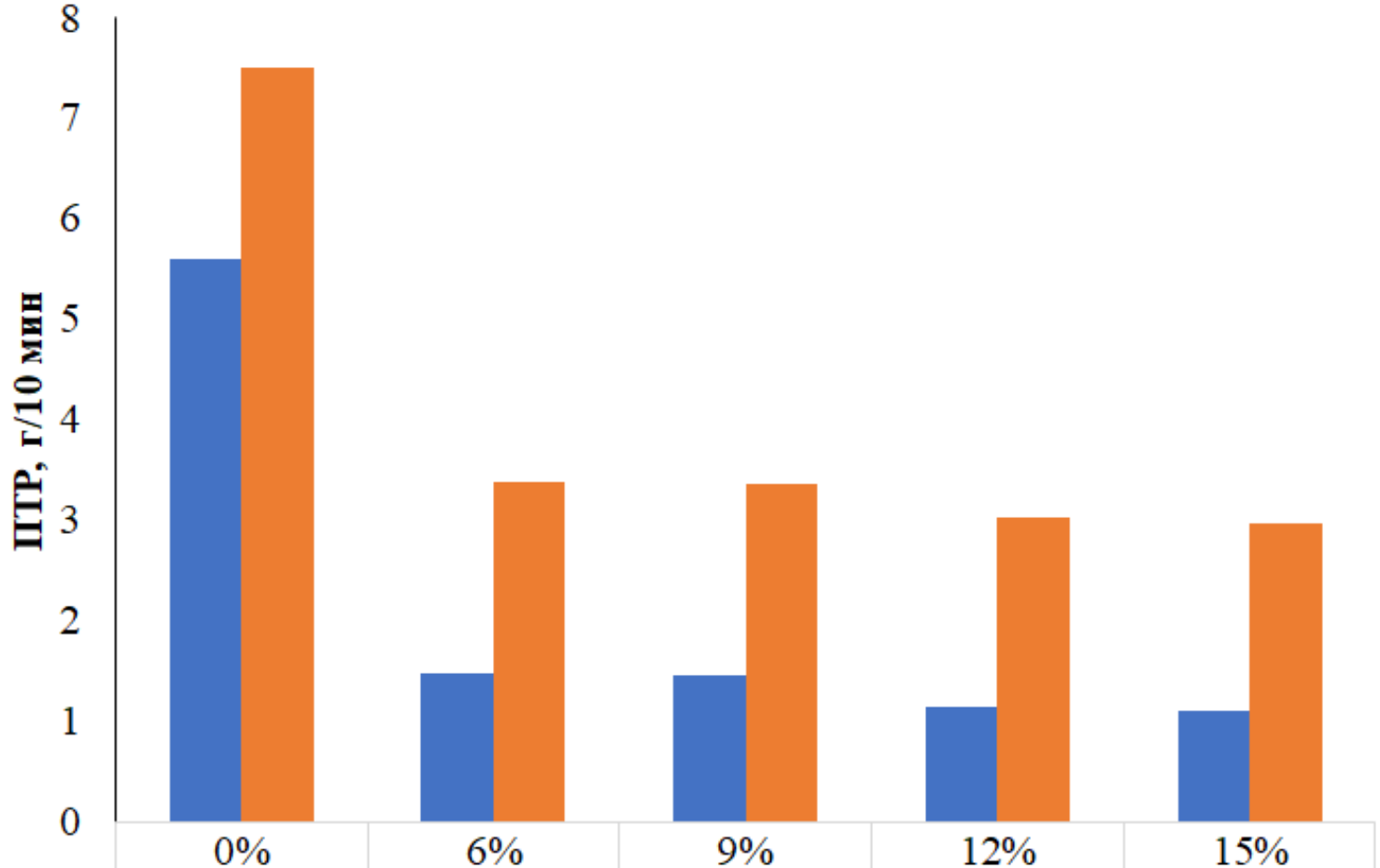
Наименование показателя	Ingeo 3D850
Физические свойства	
Удельный вес, г / см3	1.24
ПТР, г / 10 мин	7-9
Относительная вязкость	4.0
Пик температуры плавления, (°C)	165-180
Температура стеклования, (°C)	55-60
Механические свойства (кристаллические)	
Предел прочности при растяжении, фунт / кв. дюйм (Мпа)	7,440 (51)
Относительное удлинение при растяжении, %	3.31
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, фут-фунт/дюйм (Дж/м)	2.21 (118)
Прочность на разрыв, фунт / кв. дюйм (МПа)	7,290 (50)
Модуль упругости при растяжении, фунт / кв. дюйм (МПа)	335,790 (2315)
Температура тепловой деформации 66 фунтов на квадратный дюйм (0.45 МПа)	80-90
Ясность	непрозрачный (когда кристаллический)

АБС

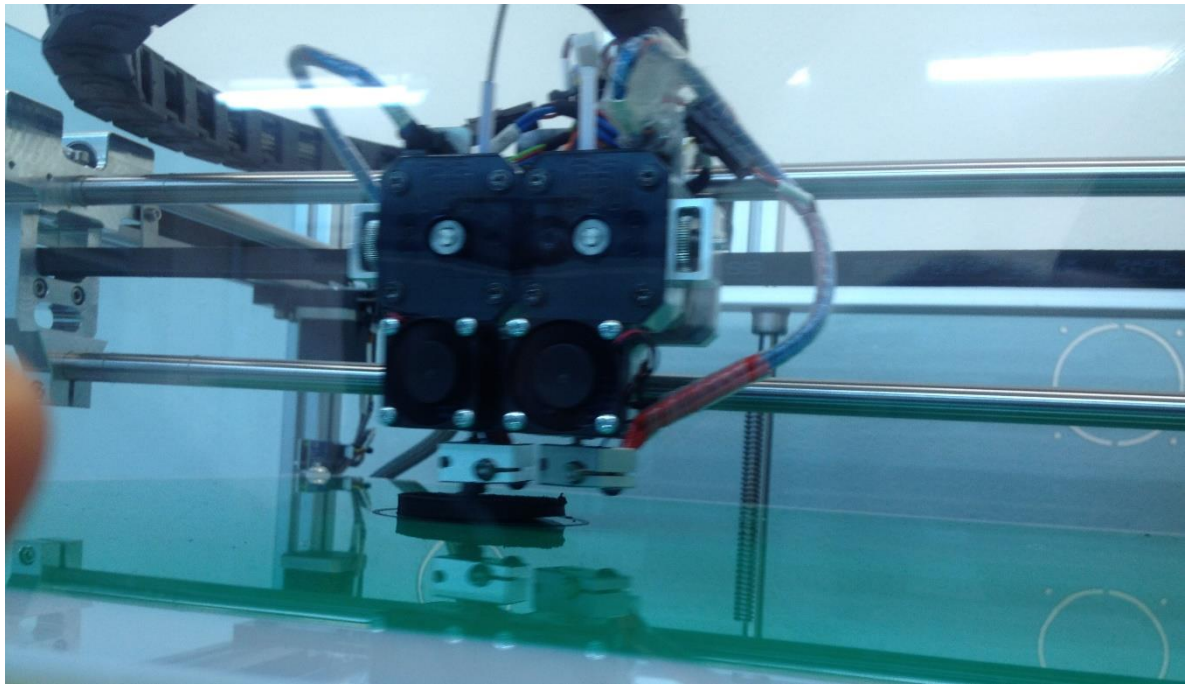
Наименование показателя	*MG 47 F*
Плотность, г / см³	1,04
ПТР, г/10 мин	5,6
Разрушающее напряжение, тип I, 5 мм/мин, МПа	44
Относительное удлинение, тип I, 5 мм / мин, %	2
Модуль упругости при растяжении, 5 мм / мин, МПа	2270
Модуль упругости при изгибе, 1,3 мм / мин, 50 мм, МПа	2300
Твердость по Роквеллу	112
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом, 23°C), Дж/м	320
Ударная вязкость по Шарпи (с надрезом, 23°C), кДж / м²	26
Ударная вязкость по Шарпи (с надрезом, -30°C), кДж / м²	9

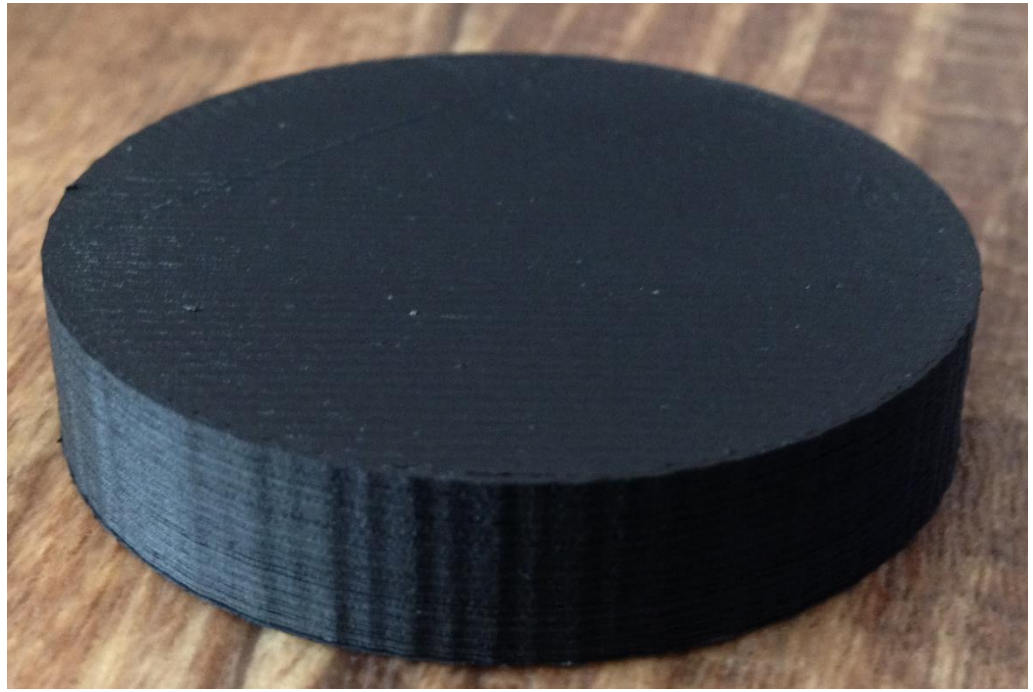

POWER
Rondol
Обзор
Давление
Крут.м
Ско-сть
11 Bars
80.8%
16 Rpm
350 Bars
90.0%
15 Rpm
Старт экструдер
Стоп экструдер
0.0 %
0.0 %
0.0 %
100.0 %
100.0 %
50.0 %
Подача 3
Подача 2
Подача 1
вакуум
Откачать
Готов
Нагреватели
от
°C
Нагрев.7
Нагрев.6
Головка
Зона4
Зона3
Зона2
Зона1
PV
***.*
***.*
191.0
199.9
209.8
199.2
171.2
°C
SP
160.0
185.0
190.0
200.0
210.0
195.0
175.0
°C
Тревога
OMRON

Показатель текучести расплава образцов



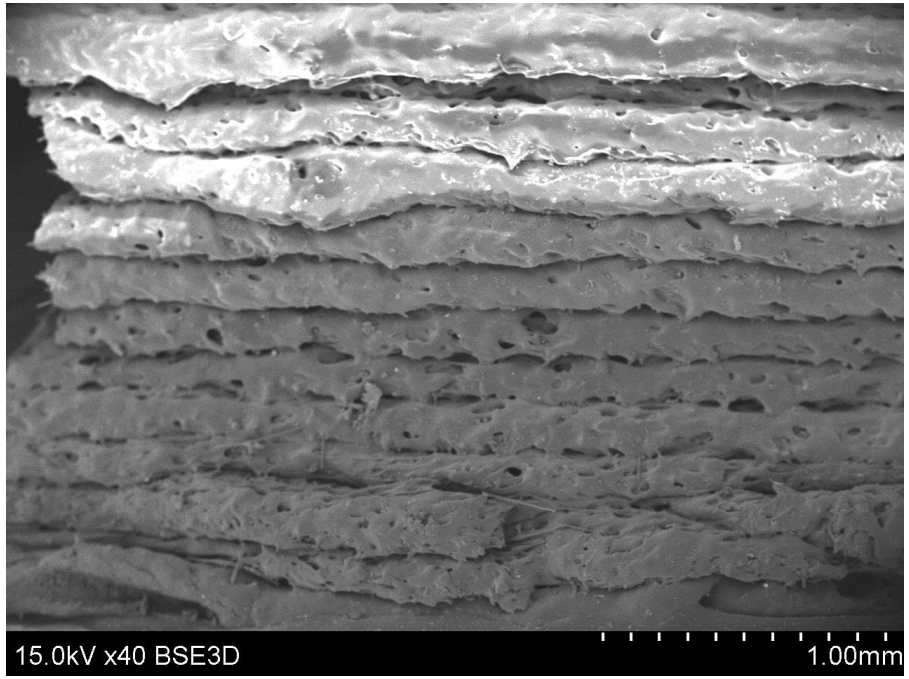
	0%	6%	9%	12%	15%
АБС	5,6	1,48	1,4604	1,1388	1,1064
ПЛА	7,5	3,38	3,36	3,04	2,98

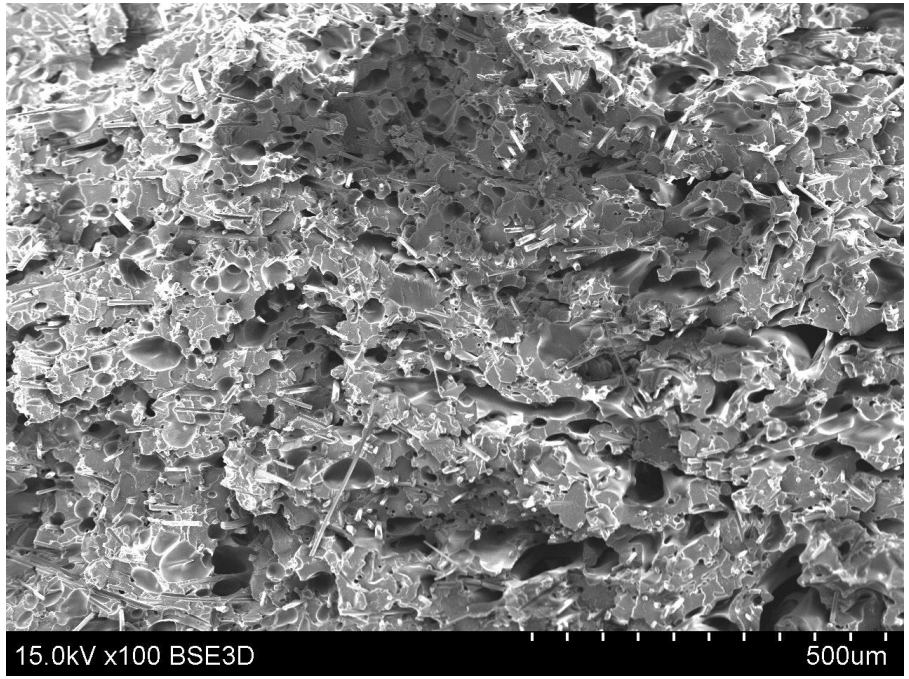


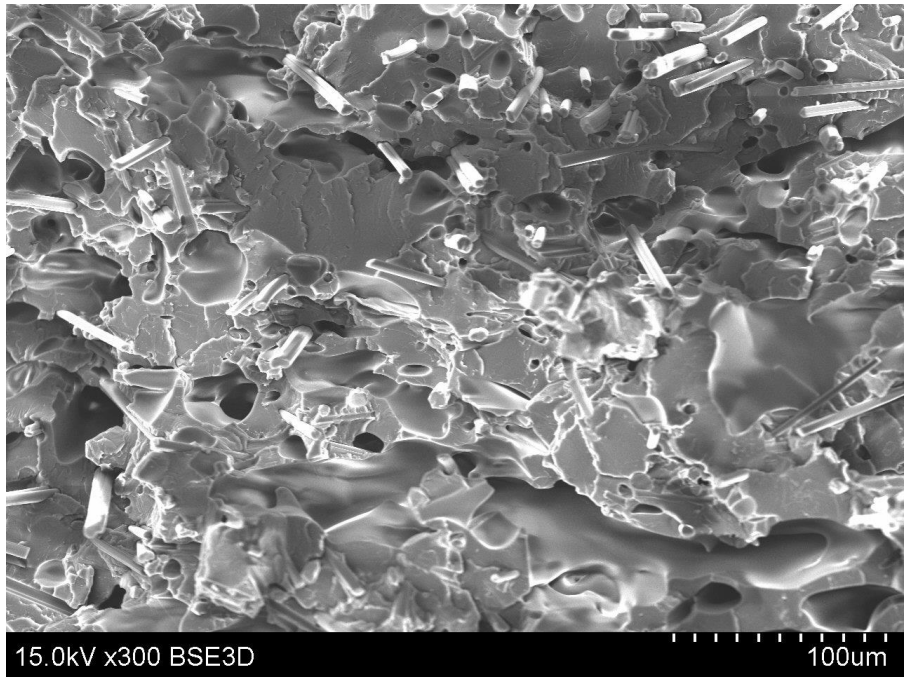


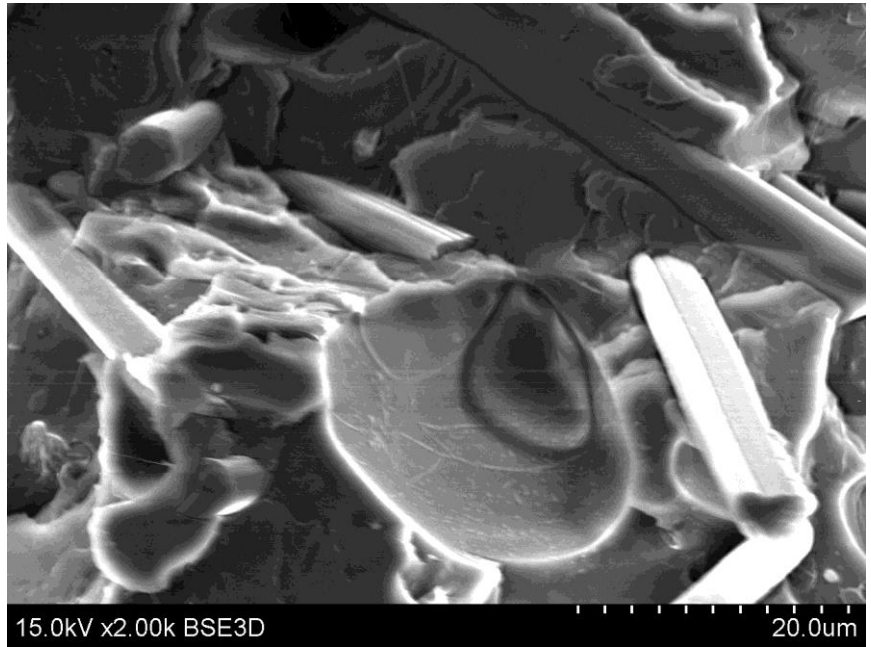
Печать проводилась при следующий параметрах:

- температура первого слоя 210 °С;
- температура последующих слоев 180 °С;
- скорость 3000 мм/ мин;
- диаметр сопла 0,3 мм;

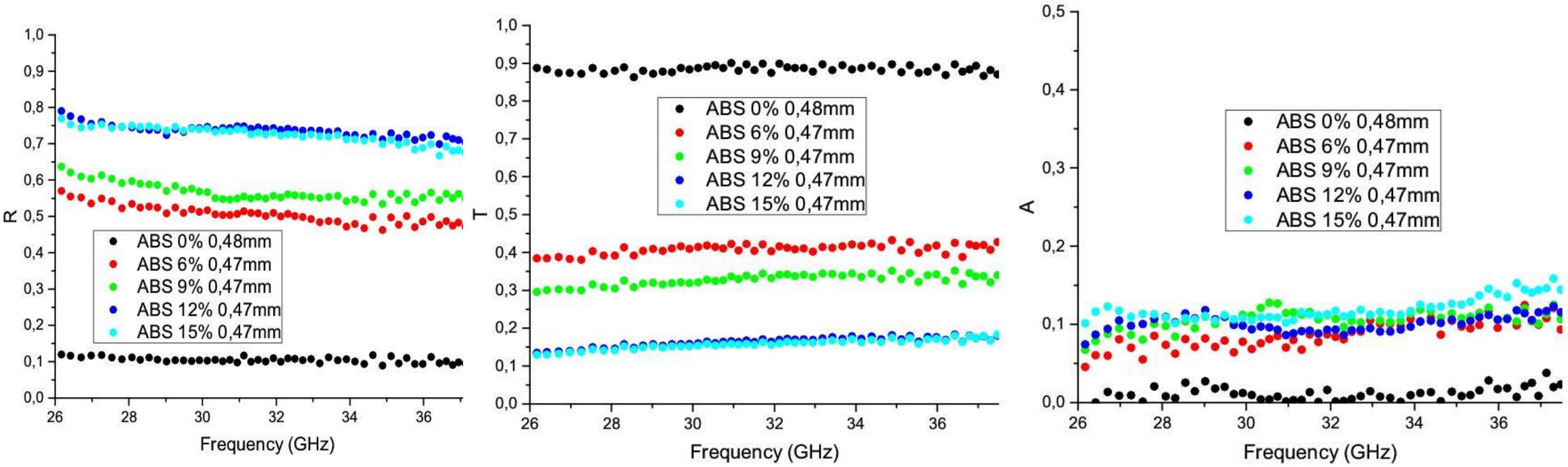

15.0kV x40 BSE3D
1.00mm


15.0kV x100 BSE3D
500um

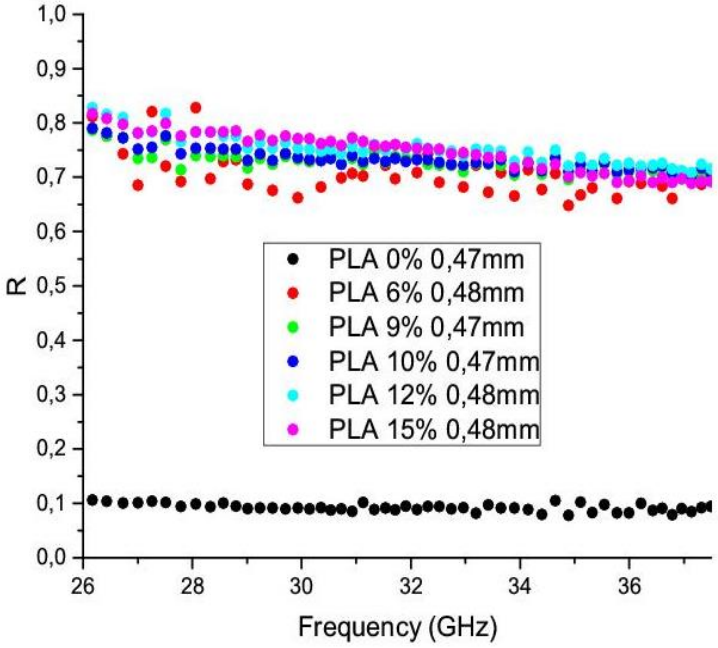

15.0kV x300 BSE3D
100um

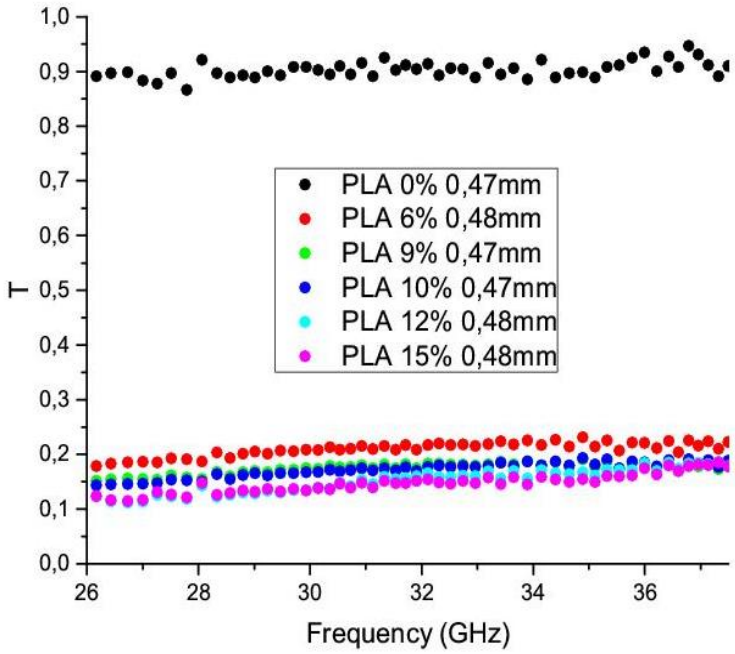

15.0kV x2.00k BSE3D
20.0um

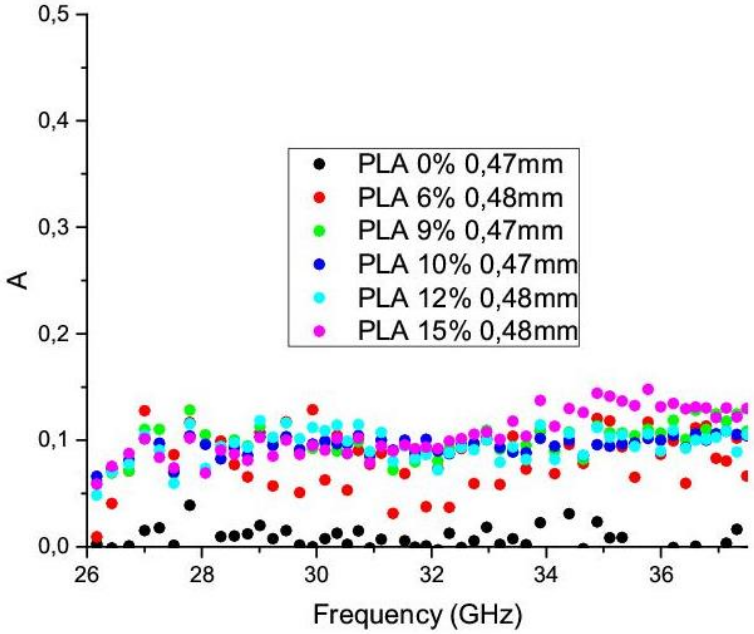
Частотные зависимости коэффициентов *R*,*T*,*A*(отражения, пропускания и поглощения) композита на основе *ABS*-матрицы с различными концентрациями



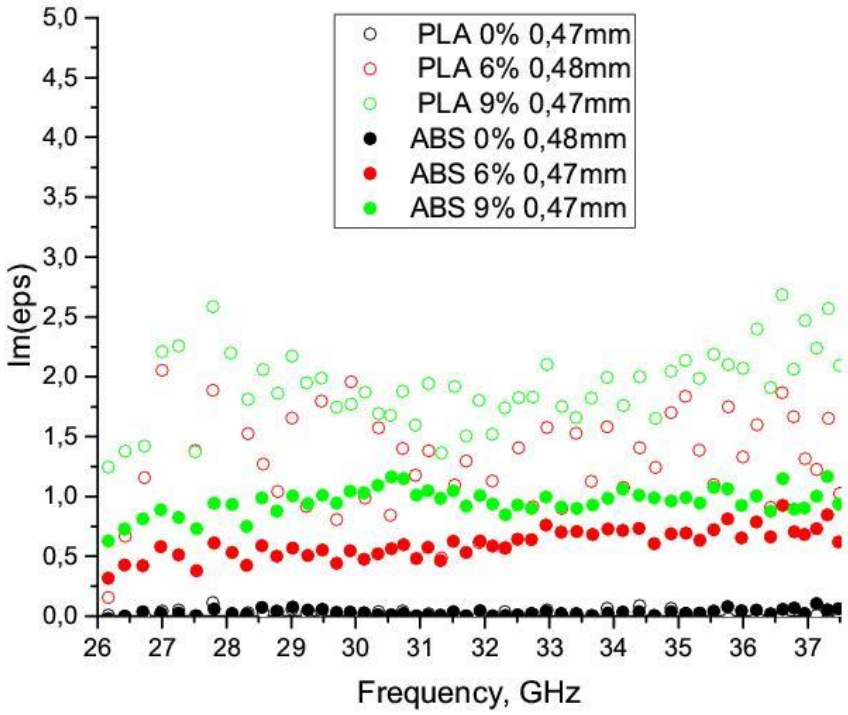
Частотные зависимости коэффициентов *R*,*T*,*A*(отражения, пропускания и поглощения) композита на основе *PLA*-матрицы с различными концентрациями

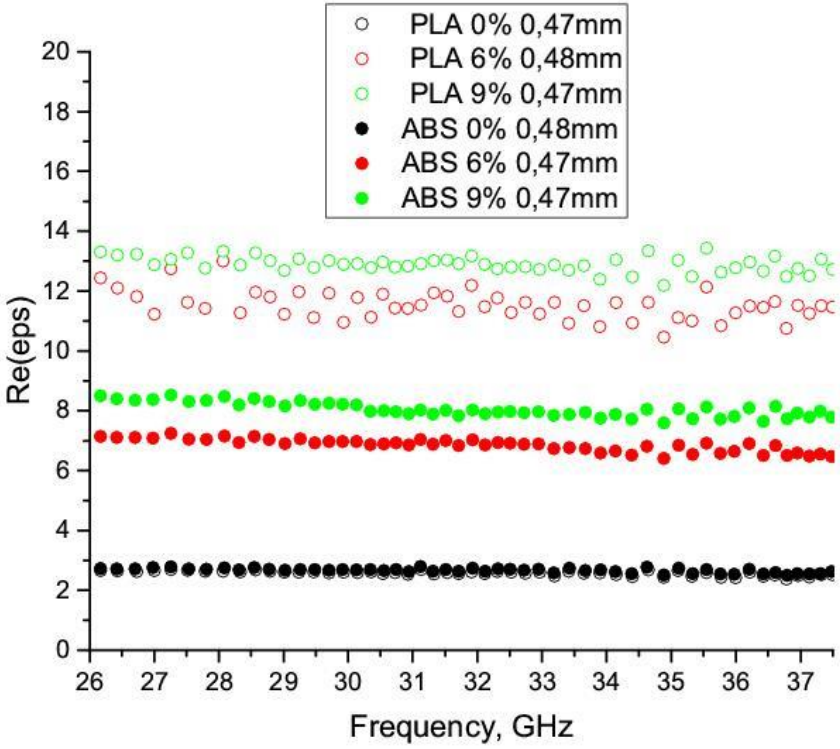
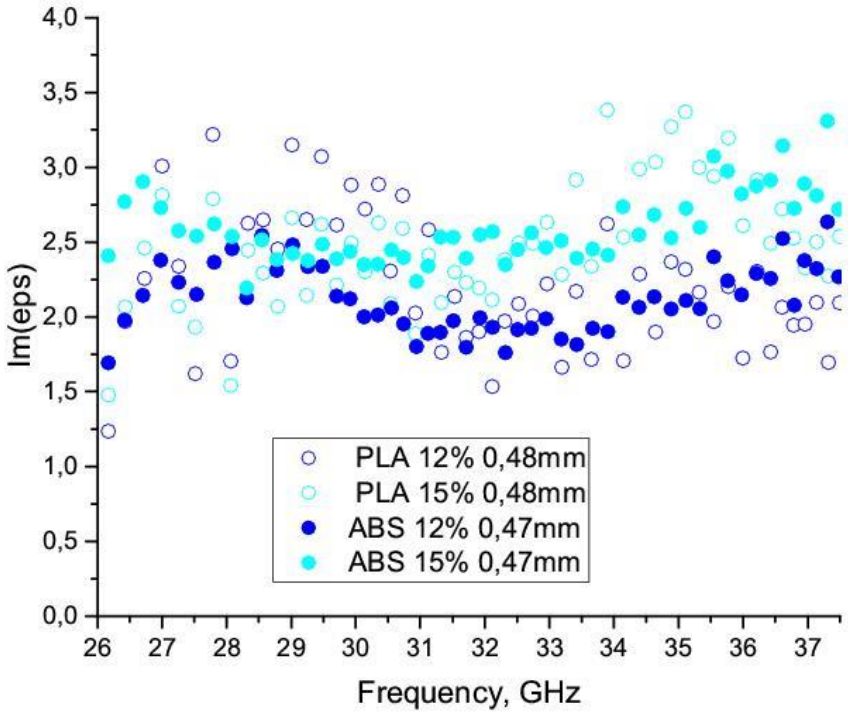
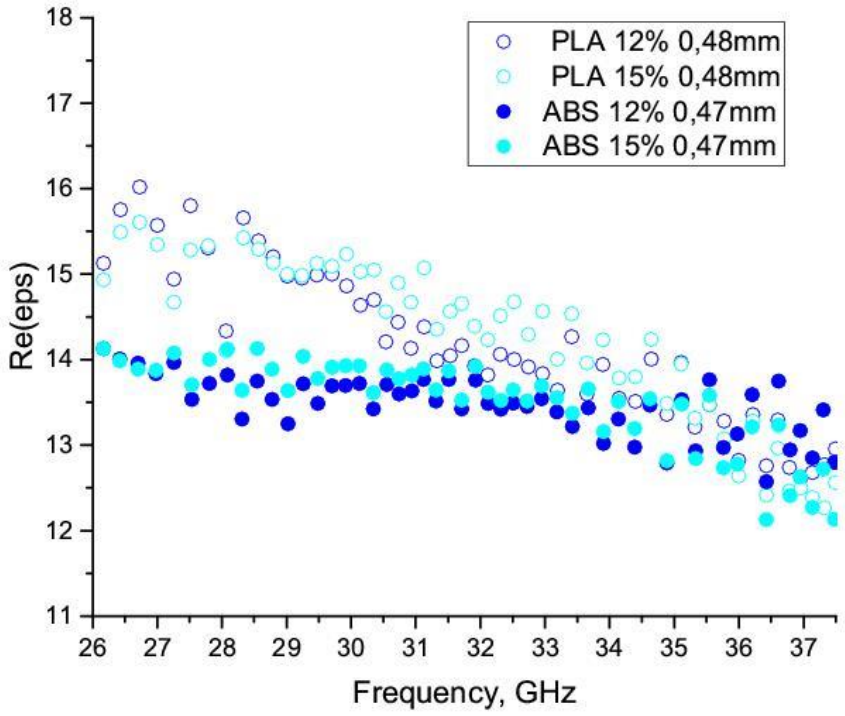






Комплексная диэлектрическая проницаемость композиционных материалов на основе *ABS* и *PLA*-матриц с концентрациями функционального наполнителя 0, 6 и 9 %





Комплексная диэлектрическая проницаемость композиционных материалов на основе *ABS* и *PLA*-матриц с концентрациями функционального наполнителя 12 и 15 %