

PHYSICS OF DEVICES, ELEMENTS AND SYSTEMS

ФІЗИКА ПРИЛАДІВ, ЕЛЕМЕНТІВ І СИСТЕМ

УДК 541.64:542.06:678

DOI:10.30837/rt.2022.3.210.12

*В.М. БОРИЦОВ, д-р техн. наук, О.М. ЛІСТРАТЕНКО, канд. техн. наук,
М.А. ПРОЦЕНКО, канд. техн. наук, І.Т. ТИМЧУК, канд. техн. наук, О.В. КРАВЧЕНКО,
О.В. СУДДЯ, М.І. СЛІПЧЕНКО, д-р фіз.-мат. наук, Б.М. ЧІЧКОВ, д-р техн. наук*

ВИСОКОТЕПЛОПРОВІДНІ КОМПОЗИТНІ ПОЛІМІДНІ МАТЕРІАЛИ

Вступ

Проблема відведення тепла, що виділяється під час роботи напівпровідникових приладів та пристроїв (наприклад, мікросхем, компонентів комп'ютерної техніки, світлодіодних джерел світла тощо), в останні роки стає домінуючою [1, 2]. Тепло, що виділяється, необхідно відводити в навколишній простір, в іншому випадку напівпровідникові прилади перегріваються, що різко знижує надійність їх роботи. Традиційно ця проблема вирішувалася за рахунок застосування матеріалів з високим коефіцієнтом теплопровідності (головним чином металів, їх сплавів, оксидів та нітридів).

Альтернативою застосування металів та їх сплавів як тепловідвідних елементів стали теплопровідні полімерні матеріали (ТПМ). Однак основною перешкодою при цьому є низька теплопровідність високомолекулярних матеріалів. Для більшості полімерних матеріалів, що випускаються промисловістю, коефіцієнт теплопровідності становить (0,1–0,3) Вт/(м·К). Тобто традиційні полімерні матеріали є теплоізолюючими матеріалами, які не здатні проводити тепло. Підвищення коефіцієнтів теплопровідності та температуропровідності полімерних матеріалів можливе за рахунок модифікації властивостей базових полімерів шляхом введення мікро-, субмікро- або нанорозмірних наповнювачів з високою теплопровідністю. У якості таких наповнювачів в теперішній час використовуються порошки металів (Ag, Al, Cu, Fe та інш.), графіт, нітриди і оксиди металів [3, 4]. Застосування ТПМ дозволяє відмовитися від використання металів під час виготовлення тепловідвідних елементів конструкцій. Заміна дорогих металів теплопровідними полімерними композиціями дозволяє значно знизити собівартість електронних приладів та пристроїв, а також суттєво зменшити їхню вагу [5]. Залежно від сфери застосування ТПМ з високою теплопровідністю повинні мати або хороші електроізоляційні властивості, або високу електропровідність. Наприклад, електроізоляційні ТПМ застосовуються як елементи теплопровідних підкладок і друкованих плат, що знаходяться під напругою, а електропровідні ТПМ – як елементи приладів та пристроїв, що підлягають заземленню в процесі експлуатації [6]. Застосування наповнювачів у вигляді різних вуглецевмісних матеріалів (графіт, технічний вуглець, вуглецеві нанотрубки) дозволяє отримати ТПМ з високою тепло- та електропровідністю [7]. З іншого боку, наповнення полімерних матриць порошками нітридів, карбідів або оксидів металів з високим коефіцієнтом теплопровідності, таких як, наприклад, AlN, SiC, ZnO і SiO₂ забезпечує хороші діелектричні властивості ТПМ разом з високою теплопровідністю [8, 9].

Розробка перспективних технологій створення полімерно-неорганічних наноконкомпозитних матеріалів – одна з областей сучасного матеріалознавства, що найбільш динамічно розвиваються. Заміна традиційних полімерних матеріалів композитами на основі тих же полімерів, що наповнені різними наночастинками (НЧ), дозволяє досягти суттєвого підвищення рівня властивостей матеріалів – підвищити механічну міцність та жорсткість матеріалу, термостійкість, покращити низку інших властивостей. Теплопровідні полімерні композиційні матеріали, що містять неорганічні наповнювачі, широко застосовуються в електро- та теплотехніці, електроніці. Композиційні матеріали, як правило, отримують шляхом механічного або ультразвукового змішування полімеру та наповнювача, що пройшов попередню обробку органомодифікуючими сполуками для надання йому органофільних властивостей.

Серед полімерних композиційних матеріалів поліімідні матеріали, незважаючи на відносно високу вартість, займають одне з лідируючих місць завдяки термостійкості та високим показникам міцності, тому розробка нових композиційних матеріалів на основі поліімідних зв'язуючих завжди буде викликати відчутний науковий і промисловий інтерес. На сьогодні поліімідні матеріали мають широкий спектр можливих застосувань як матеріали, що тривало працюють у вузлах машин та приладів, а також як ізоляційні покриття. Поліімідні матеріали можуть бути використані при температурах (+250 – +500)°С (залежно від часу та навколишнього середовища), при криогенних температурах, при впливі проникаючої радіації з поглиненими дозами до 10⁴ Мрад і більше, при високих механічних навантаженнях та при поєднанні цих умов. Вони ефективно застосовуються в електротехніці та радіоелектроніці, авіаційній, ракетно-космічній та інших галузях промисловості, оскільки можуть суттєво знизити вагу та габаритні розміри виробів, підвищити їх надійність, питому потужність та робочу температуру. Аналіз науково-технічних даних та практичних робіт з розробок термостійких полімерних матеріалів, зокрема, поліімідів, показав перспективність використання термопластичних поліамідокислот (ПАК) та лаків, на основі яких одержують вільні поліімідні (ПІ) плівки з використанням мономерів різної хімічної будови.

Однак безперервно зростаючі вимоги до матеріалів призводять до необхідності розширення типового асортименту плівок, що випускаються, і створення нових видів поліімідних систем зі спеціальними властивостями, у тому числі з високими електроізоляційними і, в той же час, теплопровідними характеристиками [10].

Таким чином, метою виконаної роботи (огляду) було проведення пошуку та аналізу даних та результатів теоретичних і експериментальних досліджень, матеріалів дисертацій, літературних джерел та патентів у галузі поліімідних композиційних матеріалів. Узагальнення отриманих даних та рекомендацій щодо створення нових перспективних теплопровідних електроізоляційних поліімідних матеріалів, у тому числі в гнучких поліімідних лакофольгових шаруватих матеріалах. Особливо пошуку рекомендацій, що перевірені на практиці щодо створення композитних поліімідних плівок із суттєво збільшеною теплопровідністю від типових значень 0,12 Вт/(м·К) до 5 – 10 Вт/(м·К), що дозволяють використовувати їх також як термоінтерфейси для комутуючих плат та кабелів у різних радіоелектронних пристроях. У тому числі у приймачах детекторів електромагнітних випромінювань, у світлодіодних джерелах світла та сонячних модулях як космічного, так і наземного застосування, для забезпечення оптимальних теплових режимів.

1. Предмет та методи досліджень

1.1. Композити на основі полімерних матриць та методи їх отримання

Ненаповнені полімери, як було зазначено раніше, у їх природному стані є утеплювачами, теплопровідність яких становить 0,1 – 0,3 Вт/(м·К). Низько та середньо наповнені полімери мають теплопровідність 0,3 – 2 Вт/(м·К), що є недостатнім значенням ефективного розсіювання тепла, необхідного для багатьох технічних застосувань. Основна відмінність між низько-, середньо- та високонаповненими системами полягає в механізмі перенесення тепла. У низько- та середньонаповнених системах наповнювачі мікронного розміру не створюють безперервних шляхів для теплового потоку, так що передача тепла в таких композитах визначається, головним чином, полімерною матрицею. У високо наповнених системах частинки пов'язані одна з одною, створюючи безперервну сітку, через структуру якої здійснюється передача тепла.

Основна ідея ефективного управління теплофізичними характеристиками композитного матеріалу при високих ступенях наповнення полягає у максимізації теплопровідних шляхів поряд з мінімізацією граничного теплового опору наповнювач-наповнювач і наповнювач-матриця. Високонаповнені (> 50 об. %) полімерні композити можуть мати теплопровідність до 32 Вт/(м·К), і, отже, можуть бути ефективними, з практичної точки зору, теплопровідними матеріалами [2, 11, 12].

Схематичне зображення залежності теплопровідності полімерних композитів від вмісту наповнювача наводиться на рис. 1 [12].

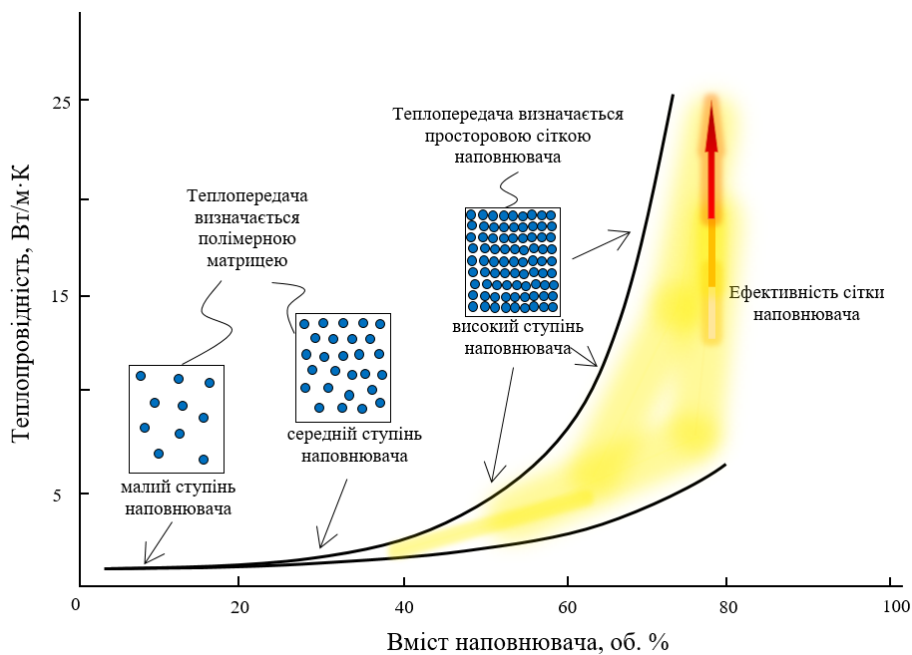


Рис. 1. Схематична залежність теплопровідності полімерних композитів від вмісту наповнювача

Якщо здатність твердих тіл проводити тепло пов'язана з їхньою структурою, складом та в основному характеризується коефіцієнтом теплопровідності, то розсіювання тепла відбувається на межі розділу фаз повітря – тверде тіло. Закони теплопередачі в режимі так званої природної конвекції такі, що є деяка конкретна межа кількості тепла, яка може бути поглинена з одиниці поверхні, що тепло віддає навколишньому повітрю. Ця кількість тепла не залежить від теплопровідності матеріалу, що віддає тепло (чи то деревина, метал, пластмаса або папір). Для охолодження в цілому це означає, що підвищення коефіцієнта теплопровідності має сенс лише до того моменту, поки кількість тепла, що транспортується через тіло, не досягне значення, яке може бути максимально прийнято (розсіяно) повітрям на останньому етапі, що лімітує. Відповідно до розрахунків, «ефективно» працююча величина коефіцієнта теплопровідності коливається в районі 5 – 10 Вт/(м·К). Подальше збільшення вже надмірно і не призводить до збільшення теплотримання загалом (рис. 2) [2].

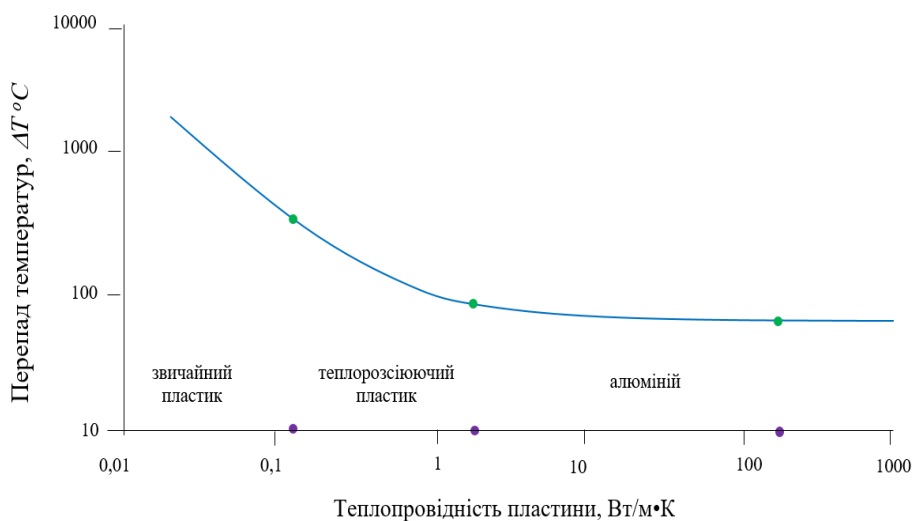


Рис. 2. Вплив теплопровідності матеріалів пластин із різною теплопровідністю на нерівномірність її температурного поля

Тим самим підтверджено, що теплопровідний потенціал міді, алюмінію та інших високотеплопровідних дорогих матеріалів використовується в режимі природного охолодження у кращому випадку лише на одну десяту своїх можливостей, а їх застосування є технічно надмірним. Саме корпуси, монтажні плати та інші численні деталі з полімерів є по суті об'єднуючим, інтегруючим середовищем для взаємодії тепловиділяючих радіоелектронних та інших функціональних елементів. Тому зрозуміло прагнення розробників використовувати більш дешеві полімери, у тому числі полііміди, для охолодження електронних пристроїв.

Глибина впливу наповнювача на властивості матеріалу зростає по мірі збільшення концентрації частинок в матриці. Однак на практиці такі концентрації, особливо наночастинок, вдається варіювати в досить вузьких межах: зазвичай концентрації наночастинок, що вводяться в полімер, складають одиниці відсотків. В силу високої поверхневої активності наночастинок вони характеризуються вираженою тенденцією до агрегації та агломерації з утворенням кластерів, стопок (наношари) та пачок-джгутів (частки циліндричної форми) окремих наночастинок. Утворення таких агрегатів призводить до гетерогенізації структури матеріалу та різкого зниження ефективності впливу нанонаповнювача на його властивості.

Відповідно, найважливішим етапом будь-яких технологій виготовлення нанокмпозитних матеріалів є процес введення наночастинок наповнювача в об'єм матричного полімеру та їх змішування. Завданням, яке необхідно вирішити при організації цього процесу, є забезпечення однорідного розподілу наночастинок, які вносяться в об'єм матриці. Від того, наскільки успішно вирішено це завдання, залежить гранична концентрація нанонаповнювача, яку вдається створити у нанокмпозитному матеріалі без втрати позитивного ефекту.

Розрізняють два основні механізми змішування: просте та диспергуюче. Під простим змішуванням розуміють процес, в результаті якого відбувається статистично випадковий розподіл частинок вихідних компонентів в об'ємі суміші без зміни їх початкових розмірів. Диспергуюча суміш – це процес змішування, який супроводжується зміною (зменшенням) початкових розмірів частинок компонентів, який пов'язаний з їх дробленням, руйнуванням агрегатів, деформуванням і розпадом дисперсної фази і т.д.

Основне завдання диспергуючого змішування зруйнувати агрегати твердих частинок і розподілити їх в об'ємі рідкого полімеру.

При створенні полімерних нанокмпозитів із вже готовим нанонаповнювачем використовуються три основні методи:

- змішання в розчині (для розчинних в органічних розчинниках полімерів);
- змішання в розплаві (для термопластичних полімерів);
- in-situ полімеризація.

Добре відомо, що дуже складно ефективно диспергувати наночастинки в розчиннику простим перемішуванням. Обробка високопотужним ультразвуком є досить ефективною для формування дисперсії НЧ. Ультразвукова обробка широко використовується при диспергуванні, емульгуванні, дробленні та активації частинок. За допомогою ультразвуку можна ефективно зруйнувати агрегати та клубки НЧ. Дослідження на різних дисперсіях агломератів наночастинок з різним вмістом твердої частини продемонстрували значні переваги ультразвуку в порівнянні з іншими технологіями, такими як роторні мішалки, поршневі гомогенізатори, кульові млини та колоїдні млини. Для змішування в розчині полімерна матриця повинна бути розчинна, щонайменше, в одному розчиннику. Це проблематично для багатьох полімерів.

Змішування в розплаві є методом, який має достатньо поширене застосування і є досить простим методом, особливо часто він використовується у випадку термопластичних полімерів. У процесі формування з розплавом НЧ механічно диспергують в полімерній матриці за допомогою змішувача з великою силою зсуву при високій температурі. Цей підхід є простим та сумісним з існуючими промисловими технологіями. Сили зсуву руйнують агрегати НЧ і запобігають їх утворенню. Недоліком цього способу є те, що цей спосіб дає дисперсію НЧ у полімерній матриці, яка значно гірша порівняно з дисперсією, яка може бути досягнута за

допомогою змішування в розчині. Крім того, НЧ повинні бути меншими через високу в'язкість композитів при більш високому вмісті НЧ.

При використанні методу In-situ полімеризації НЧ диспергуються у мономері з подальшою полімеризацією. Причому вищий відсоток наповнювачів може бути легко диспергований, і вони утворюють сильну взаємодію з полімером матриці. Цей метод застосовується для приготування композитів з полімерами, які не можуть бути оброблені змішуванням у розчині або змішування в розплаві, наприклад, нерозчинні та термічно нестійкі полімери [13].

1.2. Матеріали порошків мікро- та наночастинок для створення електроізолюючих теплопровідних полімерних композиційних матеріалів

Для підвищення теплопровідності полімерних матеріалів при збереженні необхідних їх властивостей, у тому числі високих електроізоляційних характеристик, найчастіше при створенні полімерних композитів та нанокompозитів використовуються порошки мікро- та наночастинок наступних широко відомих та застосовуваних у промисловому виробництві діелектричних теплопровідних матеріалів, таких як BN, AlN, CN, TiO₂ та Al₂O₃ та ін. (табл. 1).

Таблиця 1

Теплопровідність наповнювачів

Тип наповнювача	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К
Нітрид бору	180
Нітрид алюмінію	285
Нітрид вуглецю	50 – 110
Оксид алюмінію	20
Оксид титану	3 – 8

Практична можливість суттєвого збільшення теплопровідності електроізоляційних полімерних композитних матеріалів, у тому числі поліімідів, при введенні їх в об'єм як наповнювачів діелектричних теплопровідних матеріалів підтверджується наведеними нижче прикладами:

- введення частинок нітриду бору (НБ). У роботі [14] досліджували теоретичними та експериментальними методами теплопровідність полімерних нанокompозитів, що містять гексагональний НБ (ГНБ). При невпорядкованому розташуванні 6,3 об. % ГНБ підвищення теплопровідності становило 300 %. При цьому орієнтування, функціоналізація чи покриття даних частинок поліімідом (ПГНБ) сприяє ще більшому підвищенню теплопровідності. Полімерні композиційні матеріали (ПКМ), що містять 60 об. % частинок ПГНБ, мають теплопровідність 3,3 Вт/(м·К), у той час як без покриття – 2,6 Вт/(м·К);

- введення частинок нітриду алюмінію. У роботі [15] повідомляється, що теплопровідність композиційного епоксидного матеріалу, що містить 50 об. % необробленого нітриду алюмінію (AlN), становила 1,25 Вт/(м·К);

- введення частинок Al₂O₃ і НБ. У роботі [16] представлено результати досліджень впливу розмірів та геометрії частинок змішаних наповнювачів різних складів на термічні та механічні властивості гібридних композитних систем. Вивчено вплив системи, що складається з полігональних частинок Al₂O₃ та пластин НБ, на теплопровідність ПКМ. ПКМ, що містить 30 об. % гібридного наповнювача Al₂O₃+НБ (1 мкм), мав значно більшу теплопровідність (0,57 Вт/(м·К)), ніж наповнений;

- введення частинок TiO₂ та НБ. У роботі [17] вивчено теплофізичні властивості полііміду на основі діангідриду трициклодецентетракарбонової кислоти та 4,4'-діамінодифенілового ефіру та його плівкових композицій, у тому числі з частинками нітриду бору та діоксиду титану. Визначено значення теплопровідності для поліімідних плівок із наповнювачем частинок нітриду бору та частинок TiO₂ з розмірами частинок до 10 мкм. Теплопровідність

плівок III + нітрид бору (40 мас. %) складала 1,24 Вт/(м·К), а теплопровідність плівок III+TiO₂ складала близько 1,12 Вт/(м·К);

- введення частинок нітриду вуглецю. У роботі [18] дослідники розглядають варіант наповнювача – нітрид вуглецю. Як і графен – це речовина з двовимірною структурою, проте на відміну від нього нітрид вуглецю має істотно меншу електропровідність. Завдяки унікальній шаруватій структурі, багаточисельним функціональним групам та відповідній забороненій зоні нанолісти нітриду вуглецю (CNNS) використовуються для покращення теплопровідності поліімідної плівки до 2,04 Вт/(м·К).

1.3. Поліімідні композиційні матеріали та методи введення мікро- та наночастинок у поліімідну матрицю

На даний час на основі ароматичних поліімідів різними дослідницькими групами розроблено ряд ізолюючих теплопровідних поліімідних композиційних плівок з теплофізичними характеристиками, що в кілька разів перевершують вихідні поліімідиди, у тому числі розроблені ефективні технології їх створення із застосуванням наповнювачів мікро і наночастинок різних діелектриків з високою теплопровідністю.

У роботі [17] виготовляли поліімідні композитні плівки на основі діангідриду трициклодецентетракарбонової кислоти та 4,4'-діамінодифенілового ефіру, у тому числі з нітридом бору та діоксидом титану. Сумішові композиції з нітридом бору та діоксидом титану (розмір частинок до 10 мкм) отримували гомогенізацією добавок, що модифікують, в кількості 1 – 40 мас. % при кімнатній температурі протягом години в розчинах поліімідиду N,N'-диметилацетаміди концентрацією 20 мас. %. Потім із розчинів відливали плівки товщиною 55 – 65 мкм на скляних підкладках.

У роботі [18] показаний зручний спосіб введення наночастинок нітриду вуглецю в полімерну матрицю. Розчин наночастинок та поліамінової кислоти в диметилформаміді наносять на скляну підкладку, яку потім нагрівають до 60°C протягом чотирьох годин. При нагріванні підкладки розчинник випаровується, залишаючи на поверхні тонку плівку. Цю плівку відпаляють у печі при температурах від 60 до 250°C. При цьому відбувається процес імідизації – формування остаточного полімеру поліімідиду. Дослідники з'ясували, що в процесі випаровування розчину та імідизації наночастинок нітриду вуглецю взаємодіють з полімерною матрицею та самоорієнтуються у горизонтальній площині. Орієнтація наночастинок має велике значення – саме правильно збудовані частинки нітриду вуглецю дозволяють створити шлях для проходження тепла плівкою. Отримані дослідниками плівки показали відчутне зростання коефіцієнта теплопровідності в горизонтальній площині поліімідного матеріалу – 2,04 Вт/(м·К) для зразка з 20 мас. % вмістом наночастинок, проти 0,18 Вт/(м·К) у чистого поліімідиду. Показано, що нанокompозитні плівки III/CNNS зберігають високі електроізоляційні властивості та термічну стабільність. Ця робота розширює сферу застосування CNNS та забезпечує простий та ефективний підхід до проектування поліімідних матеріалів з високою теплопровідністю.

У [19] для створення плівкових композитів на основі лаку АД 9103 (ТУ 6-19-283-85) використовувалися неорганічні наповнювачі TiO₂ (рутил, розмір частинок 30 – 40 нм) та Al₂O₃ (корунд, розмір частинок 40 – 80 нм). Поліімідні плівкові композити виготовляли у три етапи:

1. Приготування композицій з різними масовими співвідношеннями полімер/наповнювач змішуванням розчину поліпіромелітамідокислоти в диметилформаміді.
2. Ультразвукова обробка сумішевих композицій на генераторі УЗД-3,5 протягом 20 хвилин.
3. Нанесення сумішевих композицій на скляні підкладки та затвердіння за заданим температурним режимом.

Режими затвердіння сумішевих композицій для отримання плівкових композитів були обрані відповідно до даних для формування поліімідних плівок на основі АД 9103:

- 80 °С – 1 год, 100 °С – 1 год, 150 °С – 1 год, 200 °С – 1 год, 250 °С – 1 год, нагрівання до 320 °С;

- швидкість нагрівання до заданих температур, 5 °С/ хв;
- вміст неорганічних наповнювачів становило 3 та 10 мас. %.

У роботі [20] об'єктами дослідження були плівки на основі жорстколанцюгових поліімідів. Поліімід на основі лаку марки АД-9103 ІС, що промислово випускається (ТУ 6-19-247-84). Як наповнювач використовували алмазну шихту (АШ), яка отримана детонаційним синтезом із суміші вибухових речовин.

Для отримання композитних поліімідних плівок лак АД-9103 ІС змішували з АШ в кількості 5 і 10 мас. %. Диспергування сумішевих композицій проводили на ультразвуковому лабораторному генераторі «ЛУЗД-1.5/1П» протягом 25 хвилин. Раніше проведені експерименти показали, що мінімальний оптимальний час диспергування сумішевих композицій з АШ становить 25 хвилин, оскільки менший час обробки призводить до формування плівки з дефектами, які утворені агрегованими частинками високодисперсного наповнювача. Такі дефекти ведуть до зниження властивостей міцності плівкових зразків, а подальше збільшення часу диспергування не впливає значимо на якість одержуваних плівок. Для отримання поліімідних композитних плівок суміші, які приготовлені, аплікатором наносили на скляну підкладку, потім сушили при поступовому нагріванні до 300 °С зі швидкістю 5 °С/хв. Після цього термостатували ПІ плівки при 200 °С протягом однієї години.

У роботі [21] описані способи одержання нанокompозитних матеріалів на основі поліімідних матриць та нанорозмірних наповнювачів. Як було зазначено раніше, всі способи отримання нанокompозитів спрямовані в кінцевому підсумку на підвищення однорідності розподілу наночастинок в об'ємі полімеру і за рахунок цього на отримання якісних нанокompозитів з розширеним діапазоном концентрацій наночастинок, які можуть бути введені в полімер до початку інтенсивних процесів агрегації.

Однак реально для кожного виду нанонаповнювача існує певна межа цієї концентрації, перевищення якого не призводить до подальшого підвищення рівня властивостей матеріалу. У цій роботі запропоновано рішення, спрямоване на подальше розширення діапазону концентрацій наночастинок, введення яких у полімерні матриці не призводить до розвитку агрегаційних процесів. Зазначений технічний результат досягається в запропонованому способі отримання нанокompозитних матеріалів на основі поліімідних матриць і нанорозмірних наповнювачів – наночастинок як мінімум двох типів: наночастинок сферичної геометрії, нановолокон, нанотрубок і наноконусів/дисків, за рахунок спільного або послідовного введення певних кількостей цих наночастинок в об'єм матричного полімеру. При цьому концентрація наночастинок кожного типу залишається досить низькою для того, щоб вони залишалися однорідно розподіленими в об'ємі полімеру та не утворювали агрегатів. А сумарна концентрація наночастинок є досить високою для того, щоб забезпечити значний вигравш у властивостях отриманого нанокompозиту. Для приготування однорідних дисперсій наночастинок у розчиннику перед їх введенням у розчин полімеру використовують ультразвукові методи диспергування. Суміші розчину полімеру та дисперсії наночастинок гомогенізуються за допомогою механічних пристроїв, які перемішують, лопастного типу протягом 24 годин при швидкості 1000 об/хв.

Плівки, які відлиті з нанокompозитних розчинів на плоскі підкладки за допомогою фільтр-шаблонів з регульованим зазором, піддають сушінню протягом двох годин при 80 або 90 °С з наступною термообробкою в режимі нагрівання до 250 °С зі швидкістю 3 °С/хв або до 360 °С зі швидкістю 5 °С/хв з наступною витримкою при цій температурі протягом 30 або 20 хвилин відповідно. Для виготовлення нанокompозитного матеріалу можуть бути використані різні види наночастинок. В якості полімерних матриць при приготуванні нанокompозитів за методом, що описується, можуть бути використані різні полііміди, зокрема термопластичні ароматичні полііміди, що містять чотири і більше ароматичних циклів в елементарній ланці. В результаті реалізації перерахованих технічних рішень вдається ввести у полімер

наночастинки в сумарних концентраціях, що перевищують максимальні концентрації наночастинок одного типу, які можуть бути дисперговані в полімері до початку їх інтенсивної агрегації. За рахунок цього досягається більш суттєве зростання величин необхідних характеристик матеріалу, ніж реалізованих при введенні наночастинок одного типу в концентрації, що дорівнює сумі концентрацій різних наночастинок, що вводяться відповідно до запропонованого способу.

У роботі [22] повідомляється, що зменшення розміру частинок наповнювачів у композиційному матеріалі до нанорозмірів не призводить до істотної зміни теплопровідності порівняно з матеріалами-прототипами, що використовують мікронні та субмікронні частинки наповнювача (при близьких значеннях наповнювача). Зменшення розміру наночастинок менш ніж 20 нм призводить до значного зниження значення коефіцієнта теплопровідності. Зокрема, повідомляється, що при дослідженні суміші мікронних і нанорозмірних частинок наповнювача теплопровідності композитів збільшуються. При цьому розмір мікро- і наночастинок наповнювачів у суміші, що використовується, впливає на властивості композиту не так помітно, як їх масове співвідношення в суміші. Було встановлено, що відношення розміру мікрочастинок до розміру наночастинок не повинно перевищувати 1000, але і не повинно бути менше 100, так як за цих умов досягається оптимальний розподіл наночастинок між мікрочастинками і утворюється достатньої кількості теплопровідних шляхів. Варіювання кількості наповнювача в матеріалі дозволило встановити, що високі теплопровідні та діелектричні властивості досягаються при утриманні частинок наповнювача в композиті не менше 55 мас. % та зростають при подальшому збільшенні вмісту наповнювача. Збільшення вмісту наповнювача понад 90 мас. % призводить до погіршення деформаційно-міцнісних властивостей (погіршуються характеристики міцності та пластичності). Максимальна теплопровідність спостерігалася для варіанта композиційного матеріалу, в якому як наповнювач використовується суміш мікро- і наночастинок порошків наповнювачів з переважним вмістом мікрочастинок. Оптимальний варіант загального наповнення сумішами порошків полімерної матриці становив щонайменше 80 %. При складі сумішей порошків 80 % із середніми розмірами частинок до 10 мкм та 20 % із середніми розмірами частинок до 100 нм матеріали мали теплопровідність до 5,3 Вт/(м·К), а при складі сумішей порошків 20 % із середніми розмірами частинок до 10 мкм та 80 % із середніми розмірами частинок до 100 нм, композиційні матеріали (КМ) мали теплопровідність до 4,3 Вт/(м·К). При складі сумішей порошків 70 % із середніми розмірами частинок до 10 мкм та 30 % із середніми розмірами частинок до 20 нм КМ мали теплопровідність до 8,5 Вт/(м·К), а при складі сумішей порошків 30 % із середніми розмірами частинок до 10 мкм та 70 % із середніми розмірами частинок до 20 нм КМ мали теплопровідність до 4,1 Вт/(м·К).

Теплопровідні нанокompозити виготовлялися шляхом змішування полімеру та порошків наповнювача із застосуванням попередньої обробки наповнювачів органомодифікуючими сполуками для надання їм органофільних властивостей. Такий підхід дозволяє максимально розширити діапазон концентрацій наночастинок, введення яких у полімерні матриці не призводить до розвитку процесів агрегації.

Висновки

У процесі проведення пошуку та аналізу науково-технічної інформації було розглянуто різні способи підвищення теплопровідності полімерних матеріалів, у тому числі, композиційних поліімідних плівок. Однак, незважаючи на те, що основна ідея ефективного управління теплофізичними характеристиками полімерних матеріалів при високих ступенях наповнення мікро- та наночастинок полягає у максимізації теплопровідних шляхів поряд з мінімізацією граничного теплового опору «наповнювач-наповнювач» та «наповнювач-матриця», вирішувати це завдання на практиці досить не просто. Пов'язано це, перш за все, з тим, що матеріалів наповнювачів, що володіють високою теплопровідністю і високими електроізолюючими властивостями, не так вже й багато. Крім того, вартість субдисперсних і нанодис-

перших теплопровідних порошків також досить висока, а способи їх введення в матрицю полімерів, а особливо поліімідну матрицю, досить складні і трудомісткі, що суттєво підвищує вартість композитних теплопровідних поліімідних матеріалів.

Вплив наповнювача на властивості матеріалу зростає зі збільшенням концентрації частинок в матриці. Однак на практиці ці концентрації вдається варіювати в досить вузьких межах через різке зниження якості композиційних плівок, що виготовляються. Особливо це стосується наночасток. Відповідно, найважливішим етапом будь-яких технологій виготовлення композитних теплопровідних матеріалів є процес введення мікро-, субмікро- або нанорозмірних наповнювачів з високою теплопровідністю наповнювача в об'єм матричного полімеру та їх змішання. Головним завданням, яке необхідно вирішити при організації цього процесу, є забезпечення однорідного розподілу частинок, що вводяться, в обсязі матриці. Від того, наскільки успішно буде вирішено це завдання, залежить гранична концентрація наповнювача, яку вдається створити в композитному матеріалі без втрати позитивного ефекту.

Проведений аналіз експериментальних даних із різних джерел підтверджує, що в даний час вже досягнуто суттєвих практичних результатів у підвищенні теплопровідних властивостей експериментальних лабораторних зразків композиційних поліімідних плівок. Коефіцієнти теплопровідності таких плівок можуть бути в межах від 1,12 до 8,5 Вт/(м·К) і більше.

Однак при цьому сучасні теплопровідні електроізолюючі поліімідні плівки, що промислово випускаються, наприклад, теплопровідна поліімідна плівка DuPont™ Kapton® МТ та її китайський аналог теплопровідна плівка типу KYPI – МТ компанії Suzhou (Сучжоу) Kyung industrial materials Co.ltd., мають теплопровідність лише від 0,36 до 0,46 Вт/(м·К). А високо-ефективна теплопровідна поліімідна плівка DuPont™ Kapton® МТ+ має найвищу теплопровідність серед усіх поліімідних плівок, представлених на ринку, яка не перевищує 0,75 – 0,8 Вт/(м·К). Але при цьому вони зберігають високу напругу електричного пробоя, механічну стійкість та гнучкість [23 – 25].

Отже, завдання створення недорогих, але високоякісних, теплопровідних поліімідних композиційних матеріалів, що промислово випускаються, з досить високими показниками теплопровідності (5 – 10 Вт/(м·К)) і без погіршення їх характеристик міцності і пластичності в даний час є актуальною і технічно затребуваною. Такі поліімідні композити дозволять ще більше покращити електроізолюючі та теплові характеристики електродвигунів та трансформаторів, а також замінити керамічні плати та створити гнучкі теплопровідні ланцюги у різних радіоелектронних пристроях. У тому числі у приймачах детекторів електромагнітних випромінювань та у світлодіодних джерелах світла, у сонячних модулях як космічного, так і наземного застосування та багатьох інших галузях науки та техніки.

Список літератури:

1. Yoo Y. Thermal conductive carbon filled polymer composites / Y. Yoo [et al.] // Proc. 18th Intern. Conf. Comp. Mat. Korea, August 21-26. 2011. P. 3 20.
2. A. Krivatkin, Yu. Saunenko. Heat-dissipating plastics a challenge to aluminum // Semicond. light. technol. 2010. № 1. P. 54–56 [in Russian].
3. Yung K.C. Effect of AlN content on the performance of brominated epoxy resin for printed circuit board substrate / K.C. Yung [et al.] // Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2007. V. 43, № 13. P. 1662–1674.
4. Khumalo V.M. Polyethylene/synthetic boehmite alumina nanocomposites: Structure, thermal and rheological properties / V.M. Khumalo, J. Karger-Kocsis, R. Thomann // Express Polymer Letter. 2010. V. 4, № 5. P. 264–274.
5. Han Z. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites : a review / Z. Han, A. Fina // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36, № 7. P. 914–944.
6. V. Kosnyrev. Thermal Conductive Materials of the Bergquist Company // Power Electron. 2008. № 2. P. 118–122 [in Russian].
7. Piao M. Preparation and characterization of expanded graphite polymer composite films for thermoelectric applications / M. Piao [et al.] // Physica Status Solidi (b) 2013. V. 250, № 12. P. 2529–2534.
8. Lebedev S.M. Novel polymeric composites with nonlinear current-voltage characteristic / S.M. Lebedev, O.S. Gefle, A.E. Strizhkov // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2013. V. 20, № 1. P. 289–295.
9. Wang X. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties / X. Wang [et al.] // Nanoscale Research Letters 2012. V. 7. P. 662–669.

10. A.S. Egorov, et al. Investigation of the processes of modification of polyimide systems intended for the creation of composite multilayer materials // Plastic masses. 2019. № 5-6. P. 6-8 [in Russian].
11. Yanfei Xu, Xiaoxue Wang, Jiawei Zhou, Bai Song, Zhang Jiang, Elizabeth M. Y. Lee, Samuel Huberman, Karen K. Gleason, Gang Chen. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity // Science Advances. 2018.
12. L.K. Oliferov. Mechanochemical synthesis of functional nanostructured polymer-based composites : Dis. Ph.D. (2016). P. 154 [in Russian].
13. A.S. Egorov. Development of technology for new composite materials modified with silicon carbide and carbon nanotubes : Dis. Ph.D. (2018). P.301 [in Russian].
14. Thermal conductivity of carbon nanotube and hexagonal boron nitride polymer composites / Tabkh Paz Majid, Shajari Shaghayegh, Mahmoodi Mehdi, Park Dong-Yeob, Suresh Hamsini, Park Simon S. // Composites. B. 2016. 100. P. 19-30.
15. Synergetic effect of thermal conductive properties of epoxy composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and aluminum nitride / Teng Chih-Chun, Ma Chen-Chi M., Chiou Kuo-Chan, Lee Tzong-Ming // Composites. B. 2012. 43. № 2. P. 265-271.
16. E.A. Nikolaeva, A.N. Timofeev, K.V. Mikhailovsky, Methods for increasing the thermal conductivity coefficients of polymers and polymer composite materials // Information technology bulletin. 2018; 15 (1): 156-168 [in Russian].
17. B.A. Zhubanov, et al., Thermophysical properties of alicyclic polyimide // Chem. J. of Kazakhstan. №3. 2014. p. 15-24 [in Russian].
18. Wang Y., Zhang X., Ding X., Zhang P., Shu M., Zhang Q., Gong Y., Zheng K., Tian X. Imidization-induced Carbon Nitride Nanosheets Orientation towards Highly Thermally Conductive Polyimide Film with Superior Flexibility and Electrical Insulation // Composites Part B, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108267>.
19. K.B. Vernigorov. Influence of structural features of dispersed-filled polyimides on their resistance to high-energy oxygen plasma : Abstract. Dis. Ph.D. (2012). P. 24 [in Russian].
20. S.V. Kryuchkova et al. Influence of the diamond charge on the stability of polyimide films to the effect of atomic oxygen // Vestn. Moscow un-that. ser. 2. chem. 2017. V. 58. №5. P. 223-229 [in Russian].
21. R.U. Patent 2,636,084 (2017) [in Russian].
22. R.U. Patent 2,600,110 (2016) [in Russian].
23. Теплопровідна поліімідна плівка DuPont™ Kapton® MT, <https://www.dupont.com/products/kapton-mt.html> // Офіційний сайт (дата звернення 03.08.2022).
24. Теплопровідна електроізольуюча поліімідна плівка типу KYPI- MT, <http://ru.kying.com> // Офіційний сайт (дата звернення 03.08.2022).
25. Теплопровідна поліімідна плівка DuPont™ Kapton® MT +, <https://www.dupont.com/products/kapton-mt-plus.html>. // Офіційний сайт (дата звернення 03.08.2022).

Надійшла до редколегії 30.05.2022

Відомості про авторів:

Борщов Вячеслав Миколайович – д-р техн. наук, професор, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», перший заступник директора – головний конструктор; Україна; e-mail: viatcheslav.borshchov@cern.ch; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5579-8932>

Лістратенко Олександр Михайлович – канд. техн. наук, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», провідний науковий співробітник; Україна; e-mail: sasha.listratenko.12@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7643-5295>

Проценко Максим Анатолійович – канд. техн. наук, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», начальник відділення – заступник головного конструктора; Україна; e-mail: max.protsenko.1978@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9313-1701>

Тимчук Ігор Трохимович – канд. техн. наук, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», головний технолог; Україна; e-mail: ihortymchuk78@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6436-7253>

Кравченко Олександр Вікторович – ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», заступник начальника відділу; Україна; e-mail: kravcenkoaleksandr671@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7145-4304>

Суддя Олександр Валерійович – ТОВ «Науково-виробниче підприємство «ЛТУ», науковий співробітник; Україна; e-mail: 4e1195@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2403-979X>

Сліпченко Микола Іванович – д-р фіз.-мат. наук, професор, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ, провідний науковий співробітник; Україна; e-mail: naukovets.big@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4242-4800>

Чічков Борис Миколайович – д-р техн. наук, професор, Інститут квантової оптики, Ганноверський університет імені Лейбніца, завідувач лабораторії нановиробництва; Германія; e-mail: chichkov@iqo.uni-hannover.de; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8129-7373>