

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА/GRADUATION THESIS

Разработка и исследование композитного материала на основе
полидиметилсилоксана для теплофизических применений / Research and development
of a composite material based on polydimethylsiloxane for thermophysical applications

Автор/ Author

Антонов Евгений Вадимович

Направленность (профиль) образовательной программы/Major

Материалы фотоники 2019

Квалификация/ Degree level

Магистр

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor

Дорогин Леонид Михайлович, PhD, физико-математические науки, Университет ИТМО,
научно-исследовательский центр перспективных функциональных материалов и лазерных
коммуникационных систем, ведущий инженер

Группа/Group

L42271c

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster

факультет наноэлектроники

Направление подготовки/ Subject area

16.04.01 Техническая физика

Обучающийся/Student

Документ подписан	
Антонов Евгений Вадимович	
31.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Антонов
Евгений
Вадимович

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Дорогин Леонид Михайлович	
31.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Дорогин
Леонид
Михайлович

(Фамилия И.О./ name)

and surname)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Полидиметилсилоксан	6
1.1 Свойства полидиметилсилоксана	7
1.2 Применение полидиметилсилоксана.....	8
2 Получение и свойства композиционных материалов на основе полидиметилсилоксана.	13
2.1 Изготовление композиционных материалов	13
2.2 Измерение теплопроводности изготовленных композиционных материалов.	18
2.3 Оптические свойства изготовленных композиционных материалов.	28
2.4 Сборка экспериментальной установки для измерения адгезии мягких материалов и ее проверка.	29
2.5 Работа адгезии изготовленных композиционных материалов.	40
2.6 Механические свойства изготовленных композиционных материалов.	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	53

ВВЕДЕНИЕ

Полидиметилсилоксан (ПДМС) является наиболее широко используемым полимером на основе кремния благодаря его универсальности и ряду привлекательных свойств. [6, 37]. Производство ПДМС включает сшивание в жидкой фазе для получения гидрофобного и механически гибкого материала в твердой форме. Это позволяет добавлять различные наполнители, влияющие на свойства получаемого материала.

Одно из таких свойств, которое может быть изменено наполнителями (добавками) в обоих направлениях – это теплопроводность [18, 46]. Может потребоваться как увеличение теплопроводности (в случае использования ПДМС в качестве термоинтерфейса в электронике), так и снижение теплопроводности (теплоизоляция в строительстве или космической промышленности) [17]. Возможными наполнителями для теплоизоляции являются аэрогель кремнезема и полые стеклянные микросферы (HGM) [23, 25, 43].

Чаще всего полидиметилсилоксановый эластомер получают при комнатной температуре или путем внешнего нагрева. Однако в особых случаях (в медицине) может быть полезно отверждение эластомерного материала локально или без внешнего нагрева. Микроволновый нагрев неэффективен для чистого ПДМС из-за неполярной природы этого эластомера. Добавки с более высокой химической полярностью к ПДМС могут способствовать внутреннему нагреву. СВЧ-нагрев отличается от других аналогов рядом преимуществ, таких как возможность использования в вакууме, возможность обработки выбранной детали локально и экономия энергии [19].

Актуальность данной работы следует из небольшого количества работ по снижению теплопроводности полидиметилсилоксана, хотя это может быть востребовано в космической промышленности или строительстве, а также активная разработка методов ускорения сшивки эластомеров. Одним из возможных вариантов снижения теплопроводности может быть использование

полых стеклянных микрокапсул в структуре ПДМС, а для ускорения сшивания – использование наночастиц серебра.

Целью моей работы было тестирование возможности с помощью микро- и наноразмерных добавок изменения некоторых функциональных свойств композитных эластомеров на основе ПДМС, а именно тепловые, механические, оптические и поверхностные свойства.

Дополнительной целью работы было испытание осуществимости локального (целевого) сшивания (отверждения) композитного эластомерного материала на основе ПДМС с использованием микроволнового электромагнитного излучения.

Для достижения целей были поставлены следующие задачи:

- *Литературный обзор* свойств полидиметилсилоксана и теоретических основ механических, адгезионных и индивидуальных функциональных свойств мягких материалов.
- *Изготовление композитных материалов* на основе ПДМС с модификациями в виде добавления наночастиц серебра, стеклянных микрокапсул и микроволнового облучения при сшивании.
- *Измерение теплопроводности* полученных образцов, содержащих стеклянные микрокапсулы.
- *Сборка и верификация экспериментальной установки* (Адгезионный Тестер) для измерения силы адгезии мягких веществ.
- *Измерение работы адгезии* изготовленных эластомерных композитов с использованием модели контактной механики Джонсона-Кендала-Робертса (JKR).
- *Анализ полученных результатов* измерений адгезии и теплопроводности, а также анализ экспериментальных данных по спектроскопии и упругим свойствам, полученных от коллег.

1 Полидиметилсилоксан

Полимеры – это вещество или материал, состоящий из очень длинных (больших) молекул или макромолекул, состоящих из множества повторяющихся субъединиц. Полимеры, как натуральные, так и синтетические, создаются путем полимеризации множества небольших молекул (мономеров). Следовательно, их большая молекулярная масса по сравнению с низкомолекулярными соединениями создает уникальные физические свойства, такие как вязкоупругость. Типичные полимерные молекулы могут содержать от 10 000 до 200 000 мономеров [48].

В структуре полимера можно выделить мономерное звено – повторяющийся структурный фрагмент, содержащий несколько атомов. Полимеры состоят из большого количества повторяющихся групп (звеньев) одинаковой структуры. Макроскопические физические свойства полимерного материала связаны с взаимодействиями между этими полимерными цепями.

Полимеры характеризуются широким спектром механических характеристик, которые сильно зависят от их структуры. Помимо структурных параметров, на механические свойства полимерных материалов большое влияние оказывают внешние факторы: термическая обработка и другие условия окружающей среды при изготовлении материала, температура, частота (степень) нагружения при эксплуатации материала.

Полидиметилсилоксан (ПДМС, диметилполисилоксан, диметикон, Е900) является наиболее широко используемым органическим полимером на основе кремния (рис. 1). ПДМС относится к группе полимерных кремнийорганических соединений (силикон). Это вязкое вещество без запаха, вкус и цвет также отсутствуют [44].

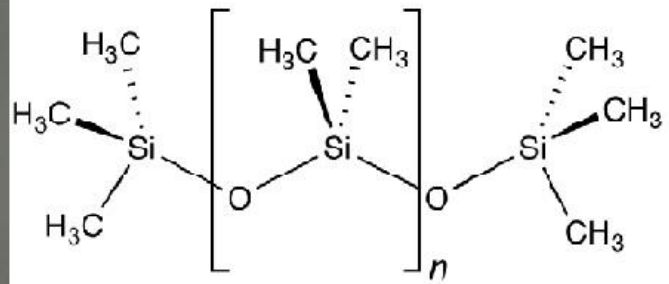


Рисунок 1 – Фотография мягкого материала ПДМС с характерными «нитями» адгезии при отделении от другого материала, здесь стекло (слева) и его химическая формула (справа)

Длина цепи полимера может быть разной, поэтому полимер может иметь разные физические свойства, находиться в твердой и жидкой формах. Вязкость увеличивается с увеличением длины цепи, поэтому жидкость может быть очень жидкой (водянистой) или густой (похожей на масло). Химический процесс увеличения молекул ПДМС и их сшивания в твердый материал хорошо известен и широко применяется. Благодаря своей химической структуре такой ПДМС является прозрачным вязкоупругим материалом.

1.1 Свойства полидиметилсилоксана

Среди основных свойств материалов на основе ПДМС можно выделить широкий диапазон рабочих температур, гидрофобность, низкую проводимость, стойкость к окислению и термическую стабильность. ПДМС также является нетоксичным и экологически чистым веществом. Следует отметить, что благодаря контролируемой текучести и невысокой стоимости вещество может выступать в качестве матрицы в композитных материалах [17].

При наличии поперечных связей в полимере из-за длинных полимерных цепей материалы на основе ПДМС проявляют вязкоупругость.

В отсутствие сшивания это вязкая жидкость, вязкость которой зависит от длины цепей. Таким образом, он может проявлять как свойства

«растекания», так и эластичность, при этом эти свойства можно «настраивать» в соответствии с потребностями.

Показатель преломления материалов на основе ПДМС составляет 1,403 (при 25 °С), но он может отличаться на краях образцов, что позволяет использовать это вещество в качестве волноводов.

Прозрачен в видимом и инфракрасном диапазонах, поглощая только в диапазоне 200-280 нм (UV - С, средний ультрафиолет).

Часто в академических исследованиях в качестве эластомера на основе ПДМС используется коммерческий набор Sylgard 184 (Dow Inc., США) [49] (см. Таблицу 1).

Таблица 1 – Основные свойства эластомерного набора Sylgard 184 [49]

Соотношение компонентов смеси (основа и отвердитель)	10:1
Смешанная динамическая вязкость, сП	3500
Теплопроводность, Вт/м·К	0,15
Цвет	Оптически прозрачный
Показатель преломления	1,41
Рейтинг РТИ, °С	150
Дюрометр по Шору	43
Плотность, г/см ³	1,03
Время отверждения	10 мин при 150 °С 20 мин при 125 °С 35 мин при 100 °С 48 часов при 25 °С
Класс воспламеняемости	94V-0
Электрическая прочность, кВ/мм	19
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$2,9 \cdot 10^{14}$
Предел прочности при растяжении, МПа	6,7

1.2 Применение полидиметилсилоксана

Полимеры используются практически во всех сферах жизни современного человека, от электроники до пищевых добавок. Однако сложности с использованием полимеров в фотонике связано с низким показателем преломления, который является одной из ведущих характеристик материалов для фотоники [4].

Но, несмотря на все это, использование органических материалов в фотонных устройствах на основе кремния позволяет реализовать новые и более сложные функции, которые в противном случае чрезвычайно трудно (если не невозможно) достичь с использованием полностью неорганического подхода (рис. 2).

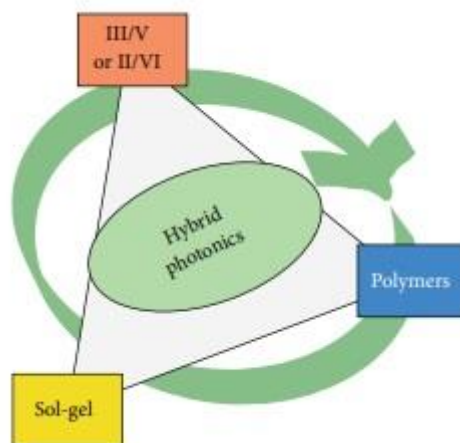


Рисунок 2 – Диаграмма классов материалов и их связь с определением темы гибридной фотоники

Полидиметилсилоксан благодаря своей полимерной природе имеет аморфную структуру и изолирующие свойства. Однако прозрачность, простота изготовления, гибкость и биосовместимость этого вещества позволяют использовать его в некоторых устройствах.

ПДМС довольно активно изучается как термоинтерфейс. Обнаружено много информации о повышении теплопроводных свойств за счет добавления теплопроводных наполнителей в полидиметилсилоксановую матрицу. Например, в [16] для увеличения теплопроводности ПДМС нитрид бора (BN)

и углеродные нанотрубки (CNT) были включены в качестве теплопроводных наполнителей, где горизонтально расположенные и плотно упакованные частицы BN улучшили теплопроводность на 700% и прочность на порядок, но CNT не вызвали его роста, а только ухудшили термическую стабильность. Использование углеродных нанотрубок в качестве наполнителей, только других модификаций, также рассматривается, где их лучшая комбинация увеличивает теплопроводность ПДМС по сравнению с чистым в 7,73 раза. В [46] при включении CNT с концентрацией 4,2% при вертикальном выравнивании наблюдалось увеличение теплопроводности на 1082% по сравнению с исходным. Также в [22] добавлены многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) вместе с оксидом алюминия в качестве теплопроводящего наполнителя в ПДМС, где с увеличением MWCNT композит показал проводимость на уровне полупроводника. Благодаря трубкам снижается порог перколяции, что увеличивает теплопроводность. В [20] было исследовано влияние дисперсии ПДМС с MWCNT на тепловые свойства. В [21] были проанализированы ПДМС с MWCNT, покрытые слоем диоксида кремния, и необработанные MWCNT, где были обнаружены лучшие теплопроводность и предел прочности на разрыв, вероятно, из-за лучшей смачиваемости ПДМС. В статье [10] представлено производство и характеристика нанокомпозитов из полидиметилсилоксана и углеродного нановолокна (УНВ). При концентрации УНВ 15% теплопроводность увеличилась на 84%, термическое сопротивление также увеличилось на 60 °. Также изучено влияние на тепловые свойства композитов на основе диоксида кремния и графита, входящих в различные полимерные матрицы [26]. Было обнаружено, что этот композит превосходит композит ПДМС с BN по теплоотдаче и распределению, а также по термостабильности. Технический углерод (СВ) также был исследован в качестве армирующего материала в [2]. Концентрация наполнителя линейно влияет на увеличение теплопроводности композитов, а также на реологические свойства. В другом источнике [11] ПДМС был изготовлен с наполнителем из форполимера и исследовано его

использование в качестве датчика и нагревательного элемента. В [29] рассматриваемый силикон был использован для изготовления тепловой трубки. Теоретические модели теплопроводности были рассмотрены в [33], где также сравнивается теплопроводность чистых полимеров с композитными материалами.

Карбид кремния в виде керамики и серебро в качестве металла имеют 611 и 429 Вт/(м·К) соответственно, в то время как полипропилен и эпоксидная смола имеют только 0,12 и 0,19 Вт/(м·К) [10]. Следует отметить возможную анизотропию теплопроводности в таких ситуациях. Возможно использование смеси наполнителей, таких как керамика и графен. Тепло, переносимое керамическими наполнителями, в основном передается через фононы из-за отсутствия свободных электронов [26], что с уменьшением рассеяния фононов увеличивает теплопроводность. Также можно использовать армирующие материалы для повышения термостойкости и термостойкости [7].

Помимо этого, были затронуты тема и методы повышения теплоизоляционных свойств полидиметилсилоксана. Так, в [17] рассматривается прямая зависимость теплоизоляционных свойств от оптимизации распределения пористости. Увеличение длины цепи ПДМС с модифицированной твердостью в [45] положительно сказалось на теплоизоляционных свойствах (на 25%) и термической стабильности.

Одним из наиболее перспективных наполнителей для теплоизоляции в целом является аэрогель кремнезема [24] из-за его низкой плотности (0,003–0,1 г / см³), высокой пористости (> 99%) и низкой теплопроводности (0,013–0,04 Вт / м³). К). Чтобы предотвратить поглощение жидкости материалом матрицы на этапе изготовления композита, аэрогель должен быть либо высокогидрофобным, либо гидрофильным (в зависимости от состава матрицы), например, путем химической обработки или же в процесс производства должны быть введены дополнительные этапы для сохранения пор [23]. В противном случае добавление аэрогеля может даже привести к увеличению теплопроводности конечного продукта [40]. Несмотря на

высокую эффективность наполнителей кремнеземного аэрогеля, введение дополнительных стадий усложняет процесс, что не всегда приемлемо для изготовления на месте в нелабораторных условиях. Хрупкое поведение при относительно низких внешних силах – еще один ограничивающий фактор при использовании кремнеземных аэрогелей. Еще один кандидат в качестве наполнителя для теплоизоляционных композитов – полые стеклянные микросферы (ПСМ). Подобно кремнеземным аэрогелям, НГМ имеют низкую плотность и отличные теплоизоляционные свойства. Герметизация газа внутри замкнутых твердых сфер предотвращает их заполнение матричным материалом [40].

2 Получение и свойства композиционных материалов на основе полидиметилсилоксана.

В ходе данной работы были изготовлены и исследованы композитные материалы на основе полидиметилсилоксана с добавлением стеклянных микросфер, а также исследованы существующие композитные материалы с добавлением серебра и/или подвергнутые микроволновому облучению в процессе сшивания. Исследованы тепловые, оптические, адгезионные и механические свойства изготовленных материалов.

2.1 Изготовление композиционных материалов

Твердый ПДМС был изготовлен с использованием эластомерного набора Sylgard 184, который состоит из двух жидких компонентов: основы и отвердителя. Соотношение основы и отвердителя, согласно документации производителя, составляет 10:1 [49]. Данный продукт был выбран в качестве основы (матрицы), используемой во многих научных работах [35, 37], что сделало его широко используемым модельным эластомером. Концентрация добавляемых веществ (наполнителей) в данной работе варьировалась в диапазоне от 0 до 10%, что позволяло сохранить вязкоупругость конечного материала.

Точный химический состав эластомерного набора Sylgard 184 является коммерческой тайной, но основной состав и реакцию сшивания можно увидеть на рисунке 3. Базовая жидкость представляет собой молекулу полидиметилсилоксана, содержащую около 60 мономеров диметилсилоксана и этиленовые хвосты. Связующий агент состоит из катализатора на основе платины (Pt) в небольших количествах и модифицированных молекул ПДМС, состоящих примерно из 10 мономеров, в которых отсутствует треть метильных групп (замещенных водородом), что создает «вакансии» в основной цепи полимера [30, 32].

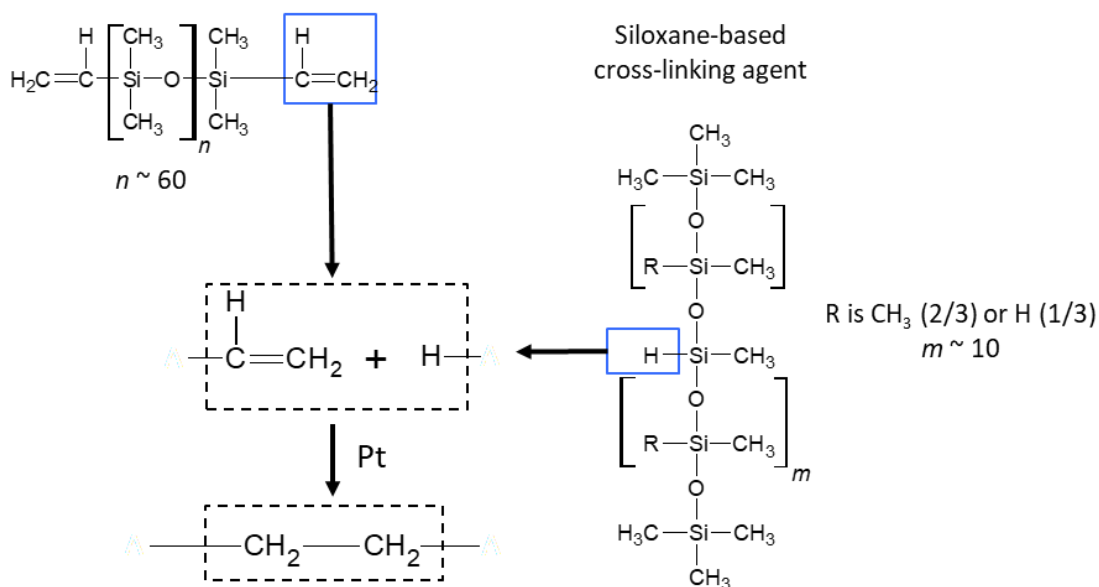


Рисунок 3 – Химическая реакция сшивания ПДМС

После смешивания базы с отвердителем происходит химическая реакция, во время которой этилен на конце цепи основного полимера связывается с водородом в основной цепи отверждающего полимера. Таким образом, длинные полимерные цепи от основы соединяются поперечно друг с другом по всему объему с помощью связующего полимера [1]. Вещество переходит из жидкого вязкого состояния в твердое вязкоупругое состояние (рисунок 4). Происходит отверждение полимера – необратимое превращение жидких олигомеров в твердые нерастворимые полимеры с трехмерной структурой.

В этом же файле-таблице в дальнейшем фиксируется ход различных технологических этапов производства материала, а также его конечный объем и вес.

Процесс изготовления включает несколько основных этапов:

❖ Взвешивание – база и отвердитель, а также добавляемое вещество (при необходимости) отбираются необходимыми взвешенными порциями в емкость для смешивания. Необходимые веса рассчитываются по скорректированному алгоритму (рисунок 5).

❖ Смешивание – полученный раствор перемешивают в миксере заданное время (от 0,5 до 5 минут), в результате чего компоненты равномерно перемешиваются по всему объему раствора.

❖ Дегазация – раствор переливают в форму/чашку Петри и помещают в металлический контейнер, в котором с помощью насоса создается вакуум для удаления воздуха из объема раствора (около 40 минут).

❖ Сшивание – раствор оставляется для завершения химических реакций сшивания. В зависимости от задачи его можно подвергать воздействию микроволнового излучения или теплового излучения для ускорения процесса сшивания. После этой процедуры образец полностью затвердевает, что позволяет приступить к планируемому исследованию.

Вид изготовленного материала, готового к исследованию, можно увидеть на рисунке 6.

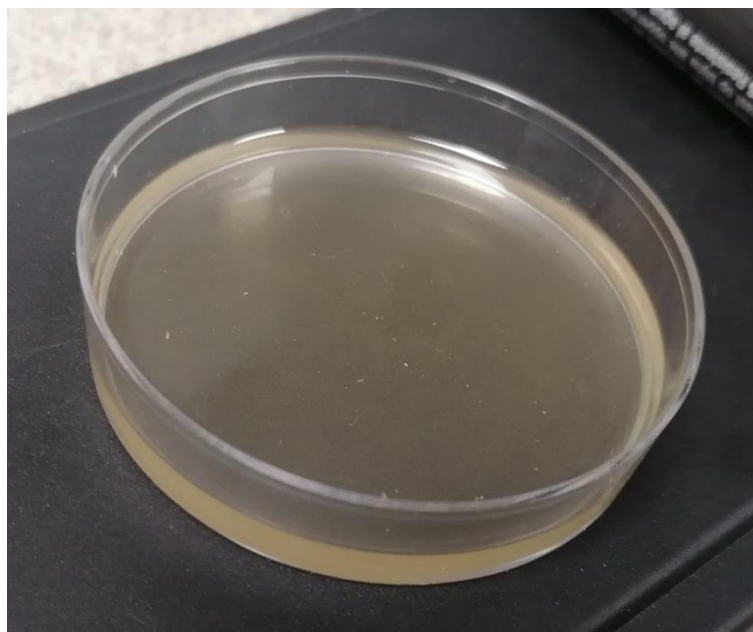


Рисунок 6 – Фотография образца композиционного материала на основе ПДМС с наполнителем из наночастиц серебра

Всего в рамках данной работы было изготовлено 18 образцов при различных факторах. А именно – соотношение базы и отвердителя, тип наполнителей и их процентное содержание в образце, а также тепловая и микроволновая обработка при сшивании. В таблице 2 приведены параметры процесса изготовления материалов, использованных в данной работе. Чтобы изучить влияние одного параметра, другие параметры были уменьшены до нуля или оставались неизменными.

Таблица 2 – Образцы готовых материалов и параметры их изготовления.

Название	Соотношение отвердителя: основа	Вес наполнителей, %		Микроволновое облучение		Нагрев в муфельной печи	
		Микросферы оксида кремния	Наночастицы серебра	Мощность, МГц	Время, ч	Температура, °С	Время, ч
P-I	1:10	0	0	0	0	0	0
P-30	1:30	0	0	0	0	0	0
P-TC	1:10	0	0	0	0	140	1
MS-1	1:10	1	0	0	0	140	1
MS-2,5	1:10	2,5	0	0	0	140	1
MS-5	1:10	5	0	0	0	140	1
MS-7,5	1:10	7,5	0	0	0	140	1

MS-10	1:10	10	0	0	0	140	1
S-I	1:10	0	0,04	0	0	0	0
P-1	1:10	0	0	2450	1	0	0
S-1	1:10	0	0,04	2450	1	0	0
P-2	1:10	0	0	2450	2	0	0
S-2	1:10	0	0,04	2450	2	0	0
P-3	1:10	0	0	2450	3	0	0
S-3	1:10	0	0,04	2450	3	0	0
P-4	1:10	0	0	2450	4	0	0
S-4	1:10	0	0,04	2450	4	0	0

Средняя масса образцов для измерения адгезии составляла 5-8 г, образцов для измерения теплопроводности – 26-33 г.

2.2 Измерение теплопроводности изготовленных композиционных материалов.

Теплопроводность – молекулярный перенос тепла между непосредственно контактирующими телами или частицами одного и того же тела с разными температурами (рис. 7), при котором происходит обмен энергией движения структурных частиц (молекул, атомов, свободных электронов).

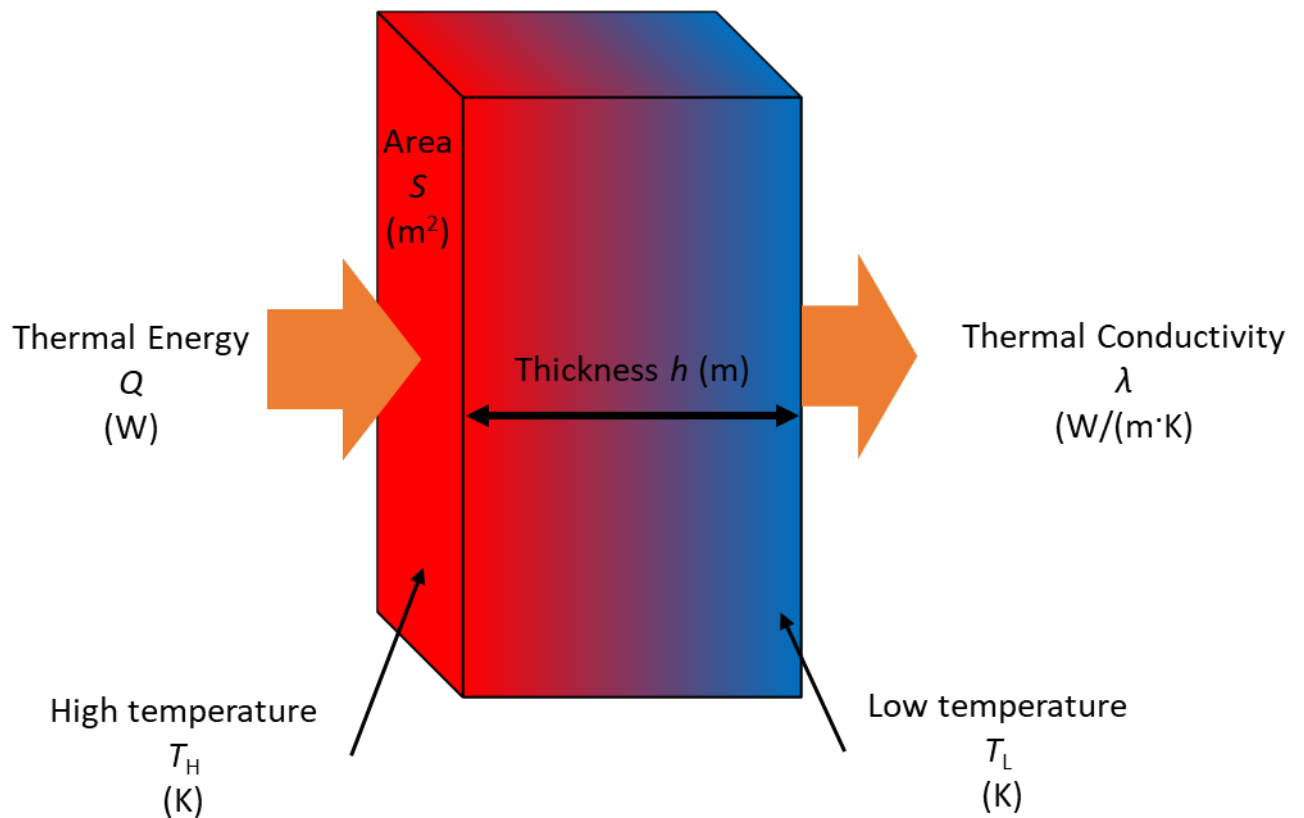


Рисунок 7 – Схематическое изображение теплового потока внутри твердого тела, иллюстрирующее явление теплопроводности и связанных с ним термодинамических величин.

Другими словами, теплопроводность – это способность материала проводить тепло. Если есть разница температур внутри тела, то тепловая энергия переходит от более горячей его части к более холодной (1).

$$\lambda = \frac{Q \cdot S}{h \cdot (T_H - T_L)} = \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right], \quad (1)$$

где Q – тепловая энергия от горячей грани к холодной, S – площадь горячей и холодной граней, h – толщина образца (между гранями), T_H – температура более горячей грани, T_L – температура более холодной грани.

Передача тепла происходит за счет передачи энергии при столкновении молекул вещества. Процесс теплообмена происходит до тех пор, пока

температура внутри тела не станет одинаковой. Этот процесс может происходить в твердых, жидких и газообразных веществах.

Полидиметилсилоксан плохо проводит тепло по сравнению с металлами ($\lambda \approx 0,2$ Вт/м·К). Однако добавки, используемые в различных композитах (например, с металлическим наполнителем) на основе ПДМС, могут влиять на это свойство [26].

В то же время по теме снижения теплопроводности материалов на основе ПДМС не так много литературных данных. Вероятно, это связано с исходной относительно низкой теплопроводностью [2]. Тем не менее, можно поставить задачу уменьшения этого значения. Возможные методы включают образование пор в материале, введение в его объем теплоизоляционных или теплоотражающих материалов [17].

Как уже было сказано, одной из перспективных добавок для снижения теплопроводности являются полые стеклянные микросферы (HGM), так как они обладают малой плотностью и теплопроводностью [40]. Микросферы отличаются высокой удельной прочностью на сжатие и жесткостью, а также невысокой стоимостью [39]. Благодаря прочности твердых сфер, газ внутри них не заполняется матрицей [43]. Таким образом, при изготовлении композитного материала с микрокапсулами мы получаем образец с подобием пор в объеме (рисунок 8).

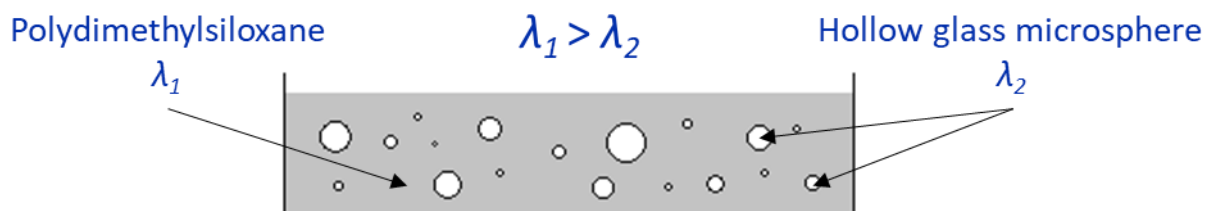


Рисунок 8 – Схема строения композиционного материала на основе полидиметилсилоксана с наполнителем из полых стеклянных микросфер. λ_1 и λ_2 обозначают среднюю теплопроводность полидиметилсилоксана и полых стеклянных микросфер (плотно упакованный порошок).

Поэтому я использовал НГМ в качестве наполнителя, чтобы снизить теплопроводность материала ПДМС. Рассмотрено влияние добавления микрокапсул оксида кремния на теплопроводность композитного материала.

Теплопроводность некоторых хорошо известных материалов представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Теплопроводность и плотность некоторых материалов по сравнению с ПДМС

Материал	Плотность, кг / м ³	Теплопроводность, Вт / (м · К)
Железо	7874	74
Теплопроводящий композитный материал на основе ПДМС [21]	1180	1,7
Бетон	2400	1,51
Вода	997	0,561
Линолеум	1600	0,33
Полиэтилен	1500	0,3
ПДМС	965	0,15
ДСП	600	0,12
Дуб	500	0,09
Гипсокартон	150	0,05
Полиуретановая пена	80	0,041
Пенополистирол	33	0,031

Как видно, исходный полидиметилсилоксан по теплопроводности близок к ДСП.

Для измерения теплопроводности я использовал измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 (рис. 9), изготовленный в Челябинске (Россия) компанией «Стройприбор».



Рисунок 9 – Фотография измерителя теплопроводности ИТП-МГ4

Принцип измерения теплопроводности прибора основан на методе стационарного теплового потока [50]. Этот стационарный относительный метод измеряет количество теплового потока, проходящего через образец, и который возникает из-за известного нам перепада температур на гранях образца (Рисунок 10). Погрешность измерения этого метода составляет 10%.

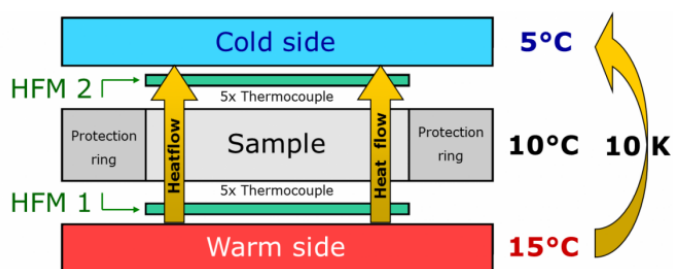


Рисунок 10 – Принцип измерения теплопроводности методом стационарного теплового потока

Экспериментальная установка состоит из блока управления нагревателем и холодильником на элементах Пельтье, теплосчетчика

(микровольтметр и цифровой вольтметр), платиновых датчиков температуры, устройства преобразования сигналов первичных датчиков (дифференциальный термоэлектрический термометр) и источника питания. (Рисунок 11). Блок питания обеспечивает стабилизированное напряжение постоянного тока на нагревательный элемент. Охлаждение элементов Пельтье осуществляется вентилятором. Принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно лицевым граням образца, измерения толщины образца, плотности теплового потока и температуры. противоположных лицевых сторон. Кроме того, поскольку метод является относительным, обязательно использовать несколько стандартных образцов, с которыми сравнивается измеренный образец.

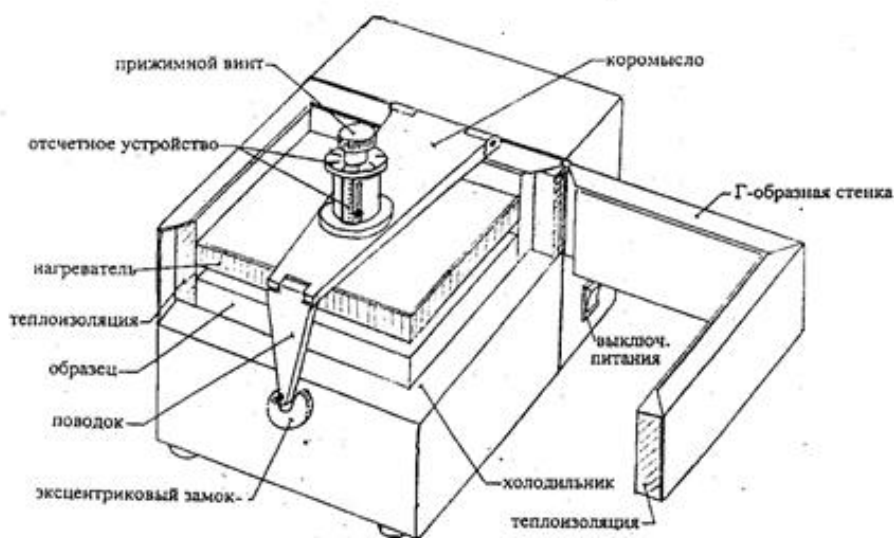


Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки ИТП-МГ4

Приборы позволяют определять теплопроводность и термическое сопротивление материалов при средней температуре образца от $+15^{\circ}$ до $+42,5^{\circ}\text{C}$, обеспечивая автоматическое регулирование температур холодильника и нагревателя и их термостатирование при испытаниях.

Информация, полученная в ходе измерений, автоматически архивируется и маркируется датой и временем измерения [50].

Для измерения теплопроводности использовался следующий протокол. Ставим образец, закрываем установку, крышка «навинчивается на образец» до щелчка, создавая давление 2,5 кПа (погрешность <2,5%). Устройство намотки имеет показания давления. Перед экспериментом измеряется толщина образца от каждого края и каждой грани и берется среднее арифметическое значение h . Перед запуском в измерительном приборе задаются толщина h , температура нагревателя T_H и температура холодильника T_R соответственно. Эксперимент длится около 20 минут, не считая предварительного нагрева или охлаждения элементов. В конце эксперимента прибор отображает теплопроводность λ и тепловое сопротивление R_H (свойство объекта или материала сопротивляться тепловому потоку), автоматически рассчитываемые прибором с использованием уравнений (2-3).

$$\lambda = \frac{h \cdot q}{T_H - T_R} = \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right], \quad (2)$$

$$R_H = \frac{T_H - T_R}{q} - 2 \cdot R_K = \left[\frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}} \right], \quad (3)$$

где q – плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец, T_H – температура горячей кромки измеряемого образца, T_X – температура холодной кромки измеряемого образца, R_K – тепловое сопротивление между поверхностью образца и рабочей поверхностью пластины прибора (учитывается при калибровке приборов с использованием образцов с известной теплопроводностью).

Для минимизации влияния окружающей среды на формирование структуры ПДМС, а также для достижения необходимого размера образца для измерения теплопроводности в существующей установке (10×10 см) я использовал подложку из политетрафторэтилена вместо чашки Петри.

Согласно эскизу, форма для образца состояла из трех кусков Тефлона, при этом боковые части были сплошными, а центральная часть имела вырез в центре для заполнения образовавшейся полости и формирования формы образца. Эта конструкция была прикручена по углам листов (рис. 12).

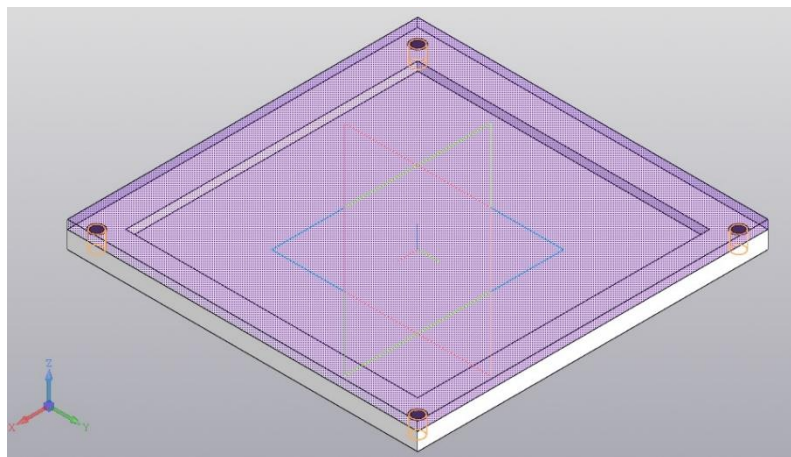


Рисунок 12 – Первоначальный эскиз фторопластовой формы для образцов эластомерных композиционных материалов

При изготовлении формы ее конструкция была немного изменена по сравнению с первоначальным эскизом. Изменения включали увеличение размера на 2 см, чтобы минимизировать влияние границ образца, добавление болтов по всему периметру формы для улучшения герметичности и добавление железных пластин по краям тефлона из-за его высокой мягкости и деформация при извлечении формы (Рисунок 13).

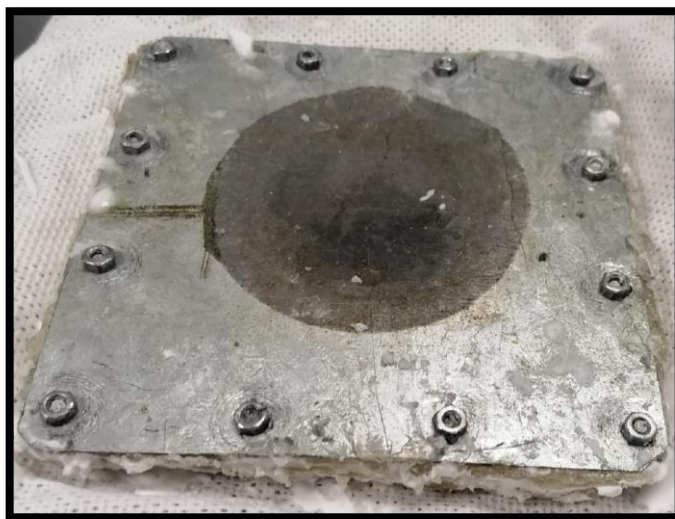


Рисунок 13 – Фотография изготовленной формы для образцов, испытанных на свойства теплопроводности.

Для этого исследования теплопроводности было изготовлено 7 образцов, 2 из которых были «нетронутыми» (без добавления микрокапсул), а остальные содержали микрокапсулы в разном процентном соотношении (таблица 4).

Таблица 4 – Образцы композиционных материалов на основе ПДМС и результаты измерений их теплопроводности.

Имя образца	Содержание микрокапсул, % масс.	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Тепловое сопротивление R_n , (м ² ·К)/Вт
P-TC	0	0,136±0,001	0,023
MS-1	1	0,113±0,003	0,030±0,001
MS-2,5	2,5	0,082±0,004	0,036±0,003
MS-5	5	0,075±0,002	0,043±0,001
MS-7,5	7,5	0,069±0,002	0,047±0,001
MS-10	10	0,059±0,001	0,050±0,001

Как видно из таблицы 4, увеличение содержания микросфер приводит к монотонному снижению теплопроводности материала. Для наглядности рассчитан коэффициент корреляции (4).

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}} = -0,895, \quad (4)$$

где x – значение теплопроводности λ , а y – концентрация микросфер в материале.

Коэффициент корреляции составил -0,895, что означает значительную отрицательную корреляцию между переменными [15].

Также, как видно из рисунка 14, значительное падение (на 39,8% по сравнению с исходным образцом) теплопроводности присутствует даже при 2,5% содержания микросфер, и падение на 56,3% до исходного при 10% масс. содержания микросфер.

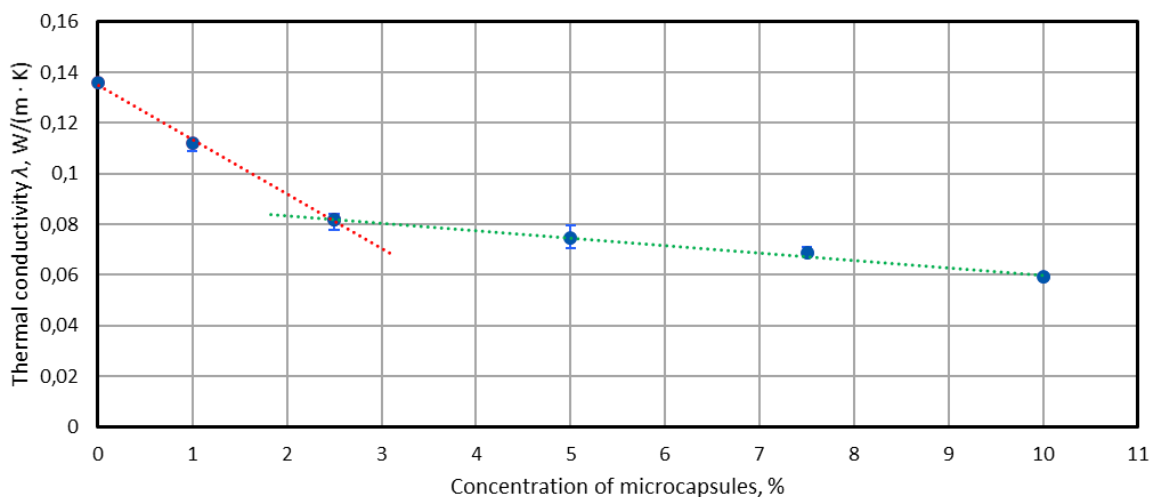


Рисунок 14 – График зависимости коэффициента теплопроводности от концентрации стеклянных микрокапсул для изготовленных композиционных материалов на основе ПДМС

Таким образом, с добавлением микрокапсул полученный композит по теплопроводности становится сопоставимым с дубом (при содержании микросфер 2,5%) и гипсокартоном (при содержании микросфер 10%).

2.3 Оптические свойства изготовленных композиционных материалов.

Получены спектры поглощения излучения имеющихся образцов. Наибольший интерес для этого исследования представляют спектры материала без добавок, но обработанного микроволновым излучением в течение 4 часов (рис. 15) со спектром чистого материала, а также композиционных материалов с различными наполнителями и с исходным материалом для сравнения (рис. 16).

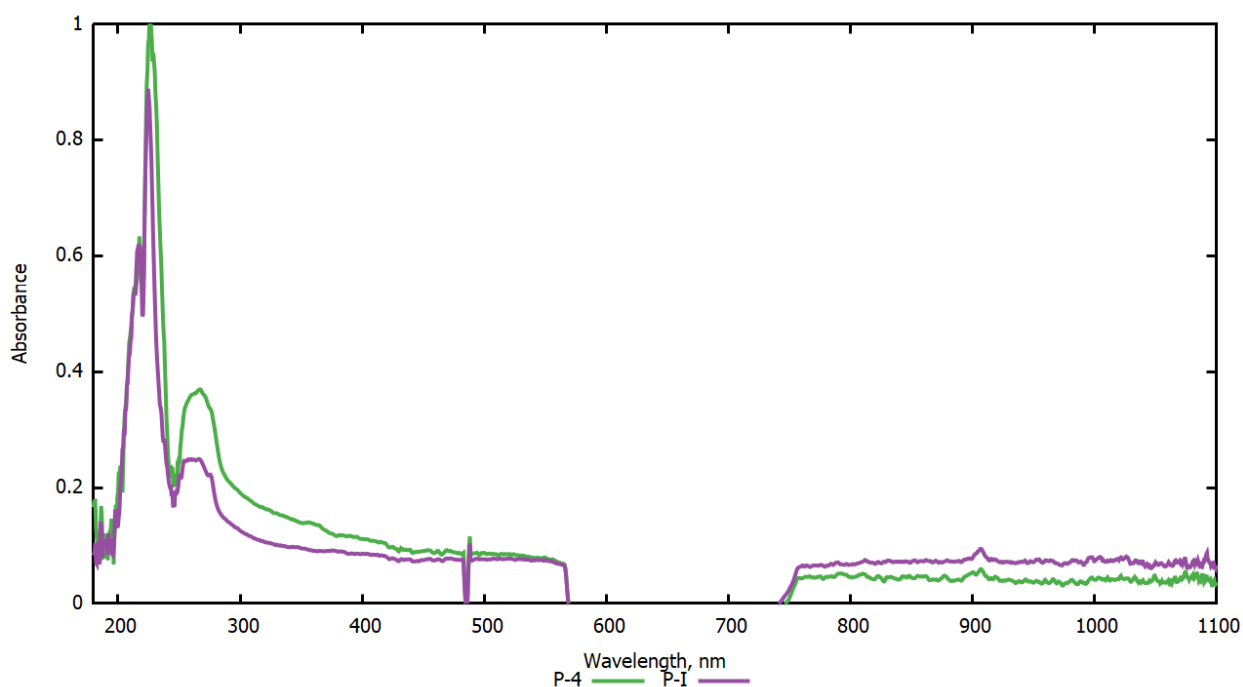


Рисунок 15 – График поглощения изготовленного чистого материала на основе ПДМС и материала на основе ПДМС, обработанных в течение 4 часов с помощью микроволновой печи

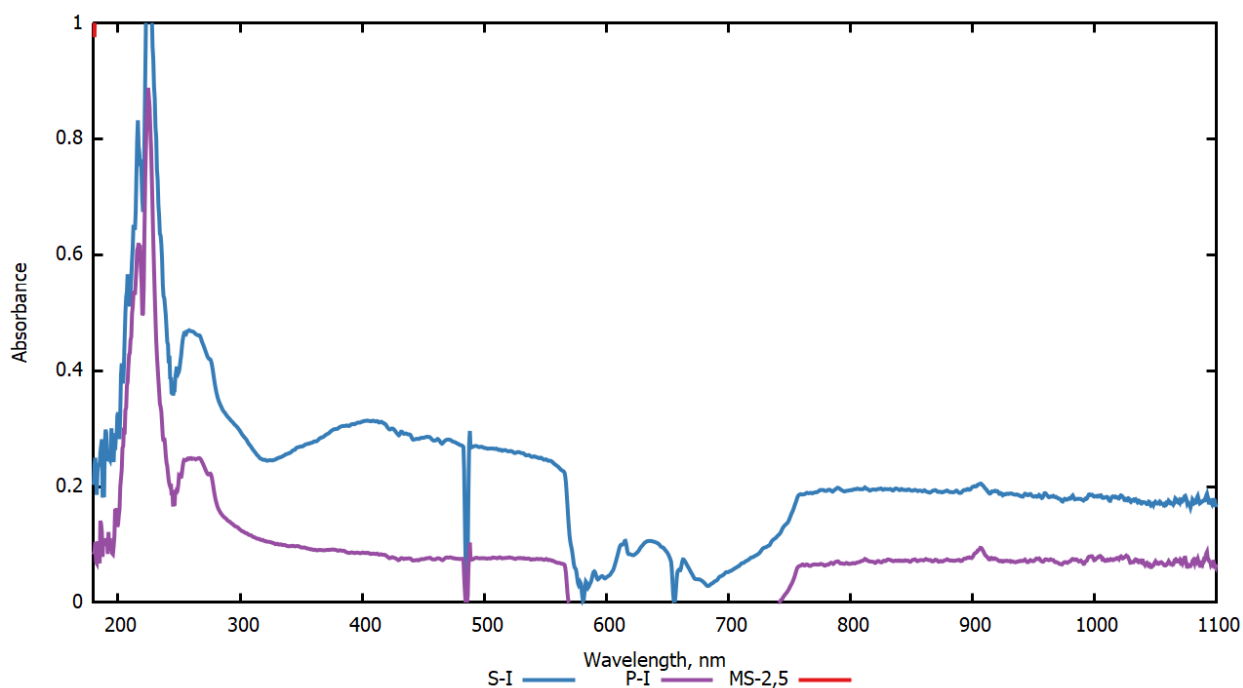


Рисунок 16 – График поглощения чистого материала на основе ПДМС и композиционных материалов на основе ПДМС с различными наполнителями

Как видно, после СВЧ-обработки спектр поглощения композиционного материала несколько увеличился. Также при добавлении наночастиц серебра спектр поглощения значительно увеличился во всем исследованном диапазоне длин волн.

2.4 Сборка экспериментальной установки для измерения адгезии мягких материалов и ее проверка.

Адгезия - привлекательное взаимодействие поверхностей разнородных твердых тел и/или жидкостей. Это одно из трибологических явлений (рис. 17), случай, характеризующийся атомными (молекулярными) взаимодействиями между веществами (помимо явлений механической, термической, электромагнитной, металлургической, квантовой природы и т. д.) [41].

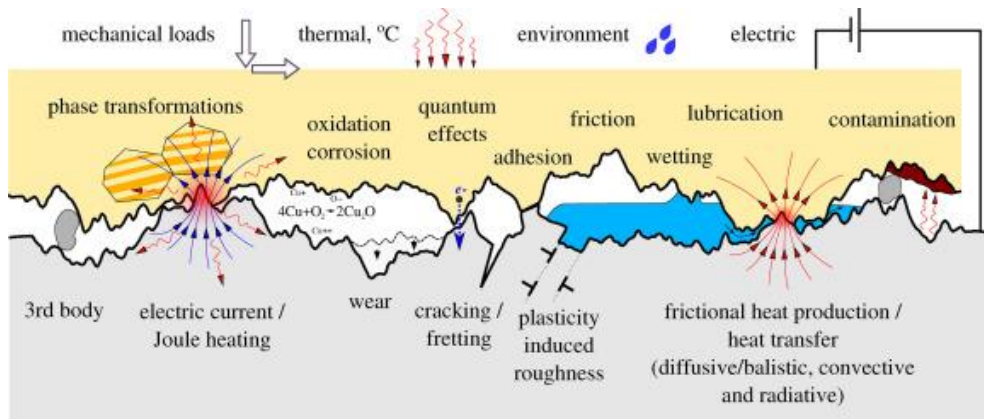


Рисунок 17 – Схема, представляющая трибологические взаимодействия: два различных твердых тела с шероховатой поверхностью и соответствующей микроструктурой материала приводятся в механический контакт и подвергаются воздействию различных механических, термических, электрических условий и условий окружающей среды. [41]

Адгезия обусловлена межмолекулярными взаимодействиями (ван-дер-ваальсовыми, полярными, иногда взаимной диффузией) в поверхностном слое и характеризуется определенной работой, необходимой для разделения поверхностей (рис. 18). Адгезия происходит на границе твердой и твердой фаз, а также в случаях твердое тело-жидкость, жидкость-жидкость.

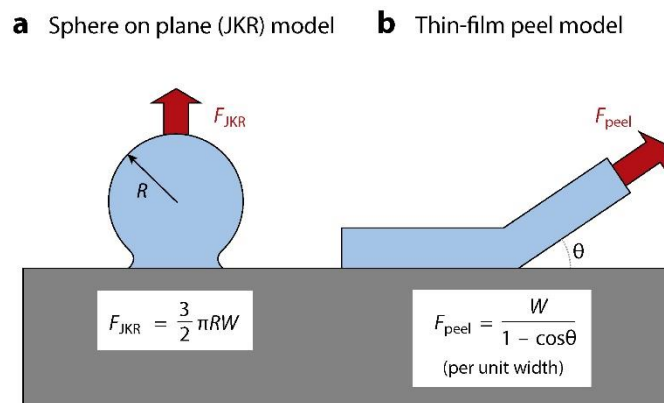


Рисунок 18 – Модели механических испытаний на отрыв (а) и отрыв (б) при адгезионном взаимодействии между контактирующими материалами. Уравнение модели отрыва (а) JKR, связывающее максимальную силу отрыва F_{JKR} с работой адгезии w и радиусом шарика R . Уравнение модели

отслаивания тонкой пленки (b), связывающее силу отслаивания F_{peel} с работой адгезии w и угол отслаивания θ [3]

Прочность сцепления зависит от многих факторов, в том числе от площади соприкасающихся поверхностей, характеристик поверхности веществ. Наиболее частыми эффектами адгезии являются капиллярность, смачиваемость/несмачиваемость, поверхностное натяжение, мениск жидкости в узких сосудах.

Как уже упоминалось, ПДМС часто используется в электронных устройствах. [5, 9]. Использование этого материала в качестве матрицы в сложных конструкциях предъявляет повышенные требования к адгезионным свойствам, поскольку это один из факторов, определяющих прочность и долговечность устройств, например из-за возможных термических напряжений [14, 34, 42]. Отдельно стоит отметить значительный эффект адгезии в микрофлюидных системах, гибкой электронике и трибологических устройствах, где ПДМС является наиболее часто используемым гибким гидрофобным субстратом. [8, 27, 36]. В целом материалы на основе ПДМС обладают высокой гидрофобностью и механической прочностью, поэтому было бы полезно проверить влияние добавленных компонентов на эти параметры.

Для исследования ранее изготовленных материалов на предмет адгезионного взаимодействия с другими материалами была поставлена задача собрать экспериментальную установку для измерения работы адгезии.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 19.

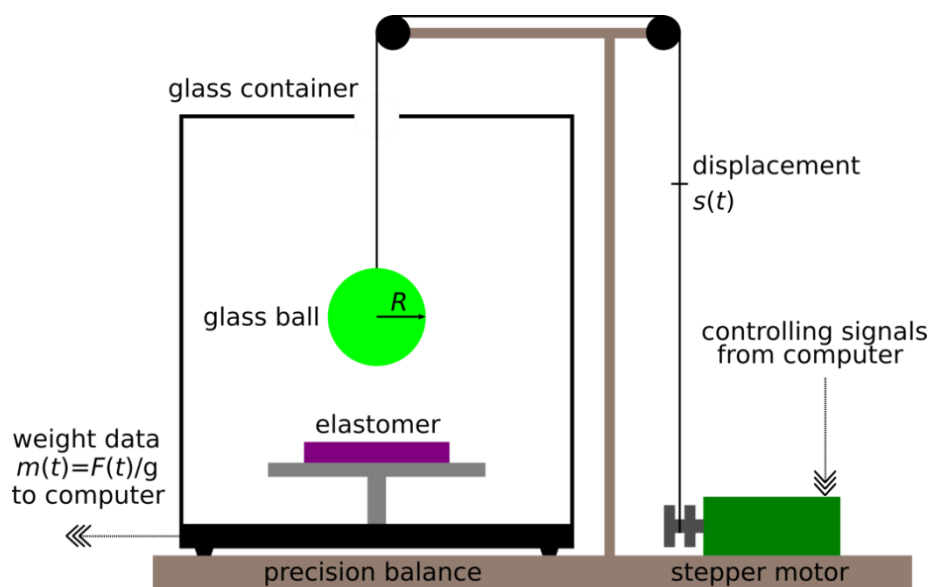


Рисунок 19 – Схема экспериментальной установки для измерения адгезии мягких материалов

Образец находится на весах, и взаимодействие (адгезия) образца с датчиком отражается на показаниях весов как сила в дополнение к весу образца. За источник силы взаимодействия принимается вес образца при отсутствии внешнего воздействия зонда (показание эффективных весов «0»). Стеклянный сферический зонд, подвешенный над образцом и не соприкасающийся с ним, постепенно (шаг за шагом) опускается, пока он не войдет в контакт с образцом. После этого зонд поднимается, поддерживая некоторое время контакт с образцом. В этом случае на весах может быть зафиксировано отрицательное значение веса, которое становится максимальным (по абсолютной величине) в момент отрыва образца от сферы. Это пиковое отрицательное значение веса представляет собой разрывную силу контакта, которая затем используется для определения (эффективной) работы адгезии контактирующих материалов.

Существует несколько используемых моделей упругого контакта между объектами определенной геометрии без шероховатости поверхности.

Классическая модель Герца описывает механический контакт гладких сферических упругих тел без сцепления и служит основой для нескольких других моделей контактной механики (рис. 20).

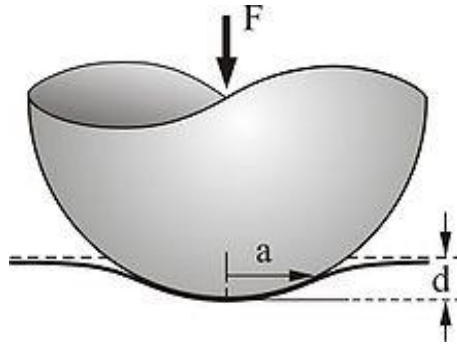


Рисунок 20 – Схема контакта двух упругих тел - сферы и полупространства для модели Герца

Контактная механика Герца в простейшем случае сферы на полупространстве может быть описана следующими уравнениями (5-6)

$$a = \sqrt{Rd} \quad (5)$$

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} d^{3/2} \quad (6)$$

где a – радиус контакта, F – приложенная сила, R – радиус сферы, контактирующей с полупространством, d – общая глубина вдавливания, а E^* – эффективный модуль упругости, определяемый как (7) :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}, \quad (7)$$

где ν_1, ν_2 – коэффициенты Пуассона, а E_1, E_2 – модули упругости для каждого тела.

При определении решений контактных задач Герца принимаются следующие допущения:

- Деформации небольшие и находятся в пределах упругости.

- Поверхности твердые и не соответствуют друг другу (это означает, что площадь контакта намного меньше типичных размеров контактирующих тел).

- Каждое тело можно рассматривать как упругое полупространство.
- Поверхности без трения.

Дополнительные сложности возникают, когда некоторые или все эти допущения нарушаются, и такие проблемы с контактом обычно называют проблемами, не относящимися к Герцу.

Решение для адгезионного эластичного контакта было предложено Джонсоном, Кендаллом и Робертсом («теория JKR») [47]. Дерягин, Мюллер и Топоров предложили альтернативную теорию адгезии, известную как «теория ДМТ». [12]. Теории JKR и ДМТ верны, но они применимы к различным типам контактных систем.

Обычно для маленьких твердых сфер применима теория ДМТ; и для больших гибких сфер хорошо подошла бы теория JKR. Поэтому теория JKR часто используется для описания адгезионных контактов, и, в частности, поэтому эта теория была выбрана нами для измерения работы адгезии.

Чтобы учесть эффект адгезии в контакте Герца, Джонсон, Кендалл и Робертс сформулировали теорию адгезионного контакта JKR, используя баланс между накопленной упругой энергией и потерями поверхностной энергии. Модель JKR учитывает влияние контактного давления и адгезии только в зоне контакта (рис. 21).

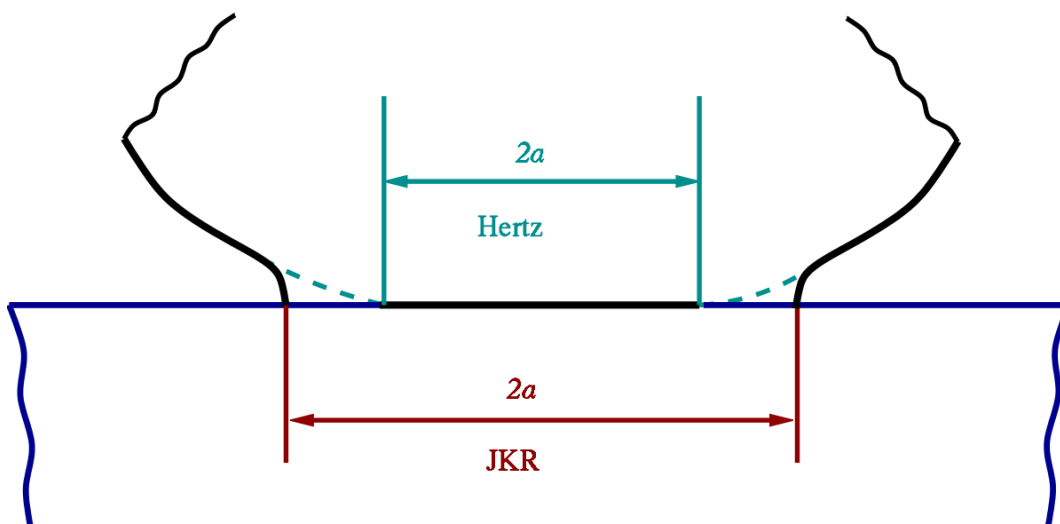


Рисунок 21 – Схема контактной механики для сравнения модели Герца (вверху) и модели JKR (внизу). a обозначает радиус контакта в обоих случаях

В случае контакта JKR взаимодействие можно описать следующими уравнениями (8-9):

$$a = \left(\frac{9 w \pi R^2}{8 E^*} \right)^{1/3} \quad (8)$$

$$F = \frac{3\pi}{2} w R \quad (9)$$

где w – работа сцепления между контактирующими поверхностями, a – радиус контакта, F – сила контакта (те же обозначения, что и для модели Герца, см. уравнение (5)).

Собственно, эту формулу (9) я использовал для определения работы адгезии композиционных материалов на основе полидиметилсилоксана.

На точность измерения влияет несколько факторов: скорость датчика по сравнению с инерцией системы взвешивания (весов); чистота поверхности; воспроизводимость «истории» взаимодействия (время, глубина погружения в контакт и т. д.).

Для получения устройства, работающего по заданному алгоритму, были использованы следующие компоненты:

- Весы CAS XE для измерения усилия отрыва.
- Стекланный шар как зонд.
- Нейлоновый трос для подвешивания зонда.
- Регулятор напряжения.
- Платы контроллера Arduino Leonardo (3 шт.) - для источника напряжения двигателя, для управления устройством и для связи с весами.
- Шаговый двигатель NEMA 17.
- Микрошаговый драйвер DM542 для повышения точности движений шагового двигателя.

Основные трудности заключались в сборке электроники и настройке установочных частей программой контроллера, а также в подключении платы Arduino к микрошаговому драйверу.

Для разработки прошивки использовалась Arduino IDE версии 1.8.13. Основная суть прошивки заключалась в сборе данных с весов, одновременной подаче управляющих импульсов на двигатель и выводе данных в порт персонального компьютера для сбора данных.

Контакты 3, 11 и 13 были выбраны для управления двигателем. Соответственно, они были подключены к драйверу на выводах ENBL+, PUL+ и DIR+ соответственно.

Для удобства я поместил драйвер вместе с материнской платой Arduino в пластиковую коробку. После этого выходные контакты драйвера были подключены к аналогичным контактам двигателя с помощью драйвера (рисунок 22) согласно схемам.



Рисунок 22 – Драйвер шагового двигателя

После этого драйвер был подключен к стабилизатору напряжения для питания схемы. Я подключил его к контроллеру Arduino и настроил весы для передачи данных. Наконец, установка была собрана и готова к измерениям (рис. 23).

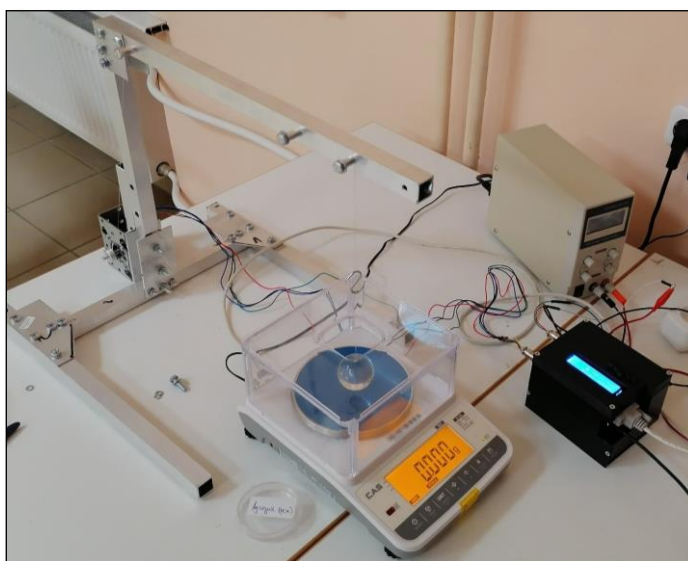


Рисунок 23 – Установка для измерения адгезии в готовом собранном состоянии

Для проверки точности измерений, проводимых прибором, был проведен эксперимент с образцом, свойства которого уже были проверены ранее. [38]. Для обработки данных я использовал программы gnuplot [51] и Microsoft Excel.

Эксперимент проводился следующим образом: дальность движения полного цикла опускания мяча составила 12800 микрошагов (0,01995 м). Скорость опускания шара была минимальной и составляла 30,53 микрошагов/сек ($4,68 \cdot 10^{-5}$ м/сек). Задержка в контакте (до начала отрыва) составляла 2 секунды, задержка перед началом новой итерации цикла была установлена 1 секунда. Мяч опускался до нагрузки 6-7 грамм (показания на весах), после чего поднимался. Перед каждым запуском процесса стеклянный шар протирался специальной высокоточной салфеткой, пропитанной ацетоном. Радиус шара 1,25 см. В среднем за эксперимент совершалось 5 контактных погружений.

Задачей эксперимента была проверка собранной экспериментальной установки, взяв за основу литературные данные из статьи [38]. Согласно источнику, работа адгезии образца 1:10 составляла от 0,24 до 0,29 Дж/м² для разных образцов одного и того же состава (Рисунок 24).

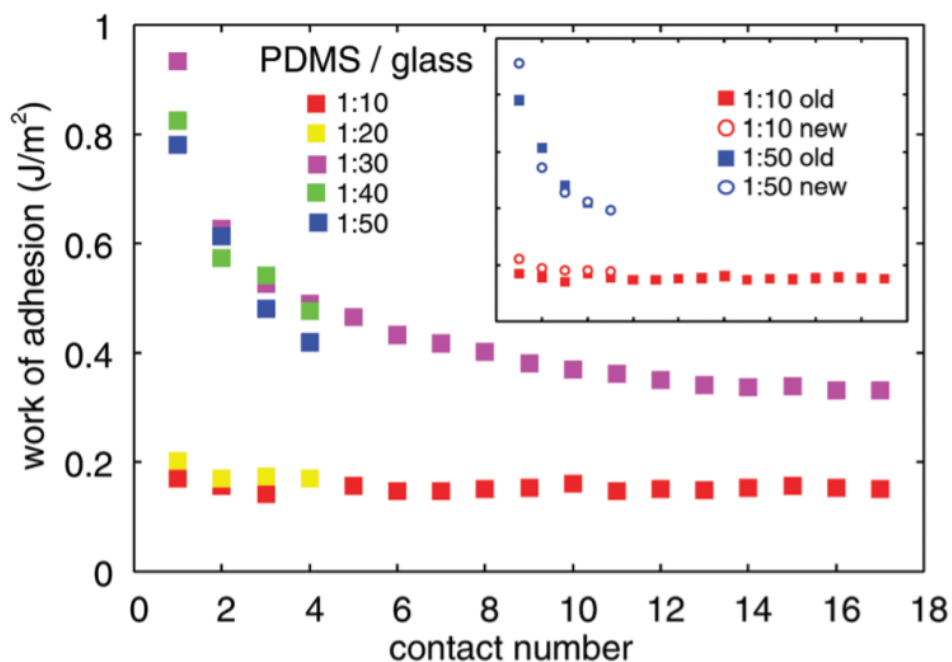


Рисунок 24 – Справочные данные адгезионных работ [38]

Полученный мной результат (рис. 25) $0,26 \text{ Дж/м}^2$ попадает в этот диапазон, что позволяет говорить о достоверности экспериментальных данных, полученных на вновь собранной установке.

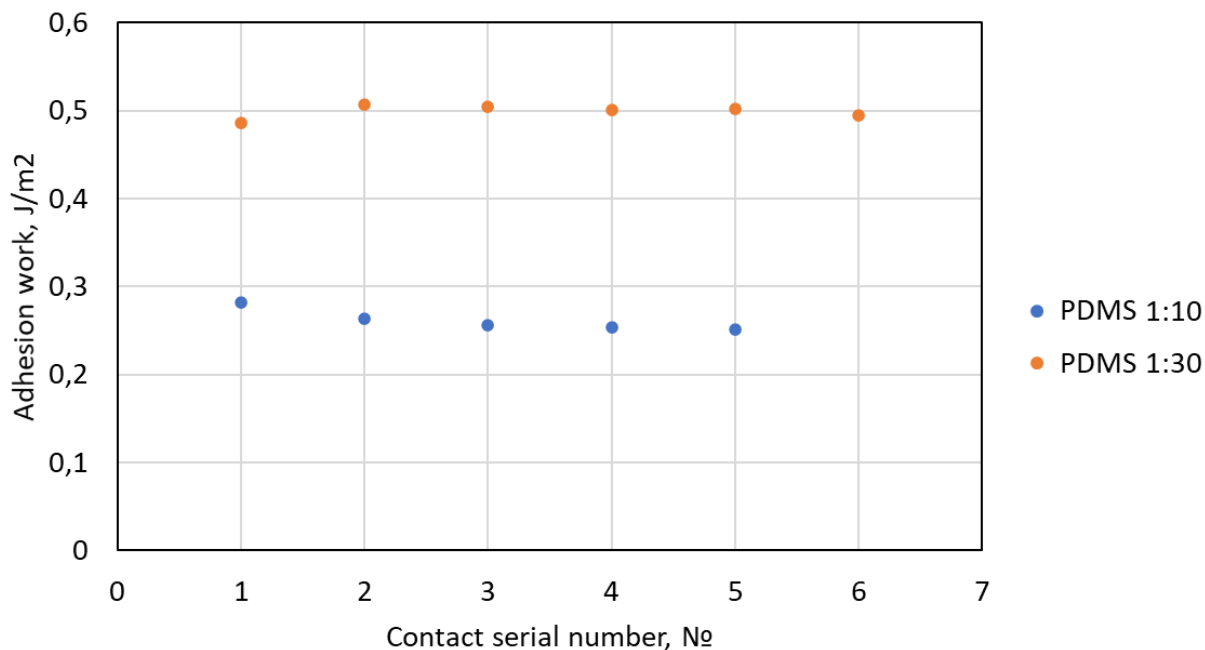


Рисунок 25 – График работы адгезии в зависимости от количества последовательных контактов во время повторяющегося эксперимента по

отрыву, рассчитанный с помощью модели JKR на основе экспериментальных данных испытаний адгезии для двух типов эластомеров (ПДМС 1:10 и ПДМС 1:30) относительно стекла

2.5 Работа адгезии изготовленных композиционных материалов.

Полученные композитные материалы на основе ПДМС были исследованы мною на адгезионные свойства на специализированной экспериментальной установке.

Как уже упоминалось, для расчета силы сцепления использовалась модель JKR. На участках отрицательного значения веса, полученных на графиках (рис. 26), необходимо было выбрать максимальную силу отрыва в каждом контакте, которая была связана с критической силой взаимодействия F модели JKR.

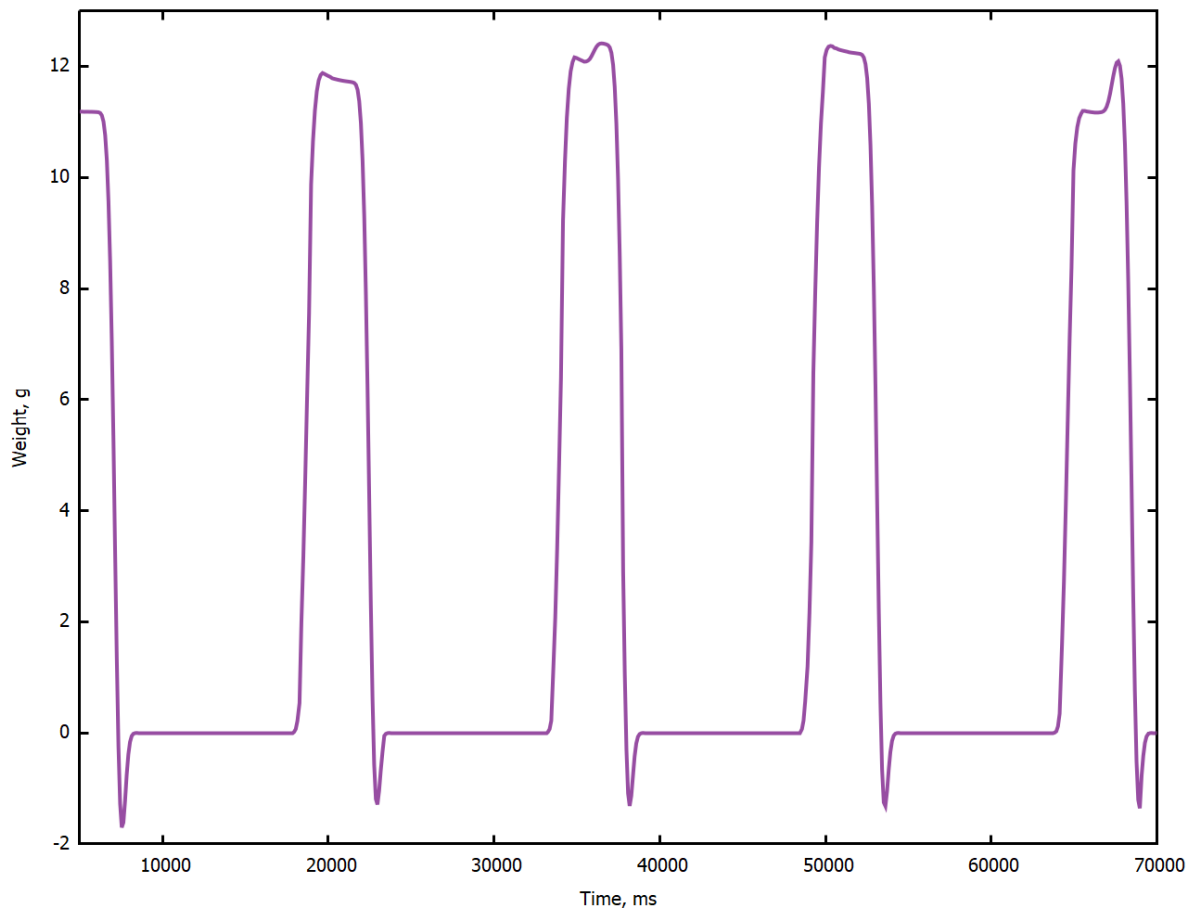


Рисунок 26 – График зависимости веса от весов от времени

После этого, зная силу взаимодействия и радиус зонда, по уже упомянутой формуле (9) вычисляли работу адгезии w . Результаты измерений представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Измеренная работа адгезии изготовленных композиционных материалов на основе ПДМС

Образец	Зависимость работы адгезии от продолжительности микроволновой обработки, Дж/м ²				
	Нет обработки	1 час	2 часа	3 часа	4 часа
Безупречный (P-I, P-1, P-2, P-3, P-4)	0,35	0,34	0,27	0,29	0,23
С серебром (S-I, S-1, S-2, S-3, S-4)	1,44	>1,39	0,67	0,62	0,73
С микросферами (MS-1)	0	-	-	-	-

На основании таблицы 8 можно сделать следующие общие выводы:

1. При добавлении наночастиц серебра (без микроволновой обработки) работа адгезии увеличивается (~4 раза по сравнению с исходным материалом).
2. При микроволновой обработке (чистый материал, без серебряного наполнителя) работа адгезии снижается (в 1,52 раза после 4 часов обработки по сравнению с исходной для исходного образца).
3. В композитах, содержащих наночастицы серебра, при микроволновой обработке работа адгезии уменьшается сильнее, чем у исходного соединения (в 1,97 раза против 1,52 раза).
4. Для композиционного материала на основе ПДМС с добавлением полых стеклянных микросфер (не менее 1%) работа адгезии резко снижается (опускается ниже предела обнаружения).

Также согласно графику (рисунок) можно наблюдать постепенное уменьшение работы адгезии с каждым последующим контактом в ходе непрерывного эксперимента, а также влияние наночастиц серебра и излучения на работу адгезии (рисунок 27). Происходит снижение работы адгезии из-за

«загрязнения» контакта, что также можно назвать «адгезионным износом». О таком эффекте «заражения» ранее сообщали Тивари и др. В [38].

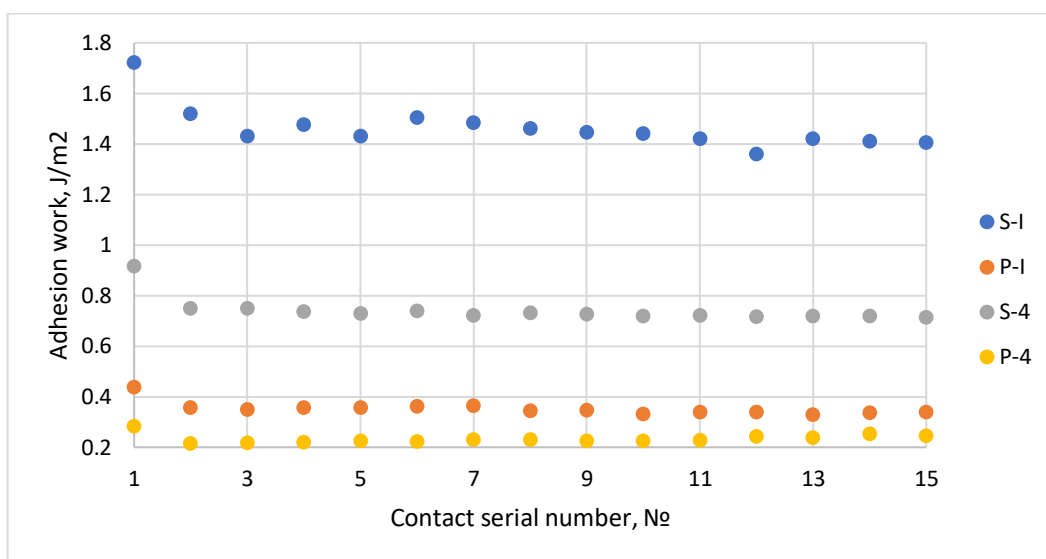


Рисунок 27 – График прилипания образца к каждому контакту

2.6 Механические свойства изготовленных композиционных материалов.

Вязкоупругость - это механическое свойство материалов, сочетающее в себе эластичность твердого тела и вязкость жидкости. Эластичные материалы деформируются, когда они подвергаются нагрузкам, и мгновенно (быстро) восстанавливаются при снятии напряжения. В вязкоупругих материалах существует сильная зависимость механических напряжений от скорости деформации. В то время как эластичность обычно является результатом увеличения среднего межатомного расстояния в твердом теле, вязкость обычно является результатом диффузии атомов или молекул в аморфных материалах (рис. 28).

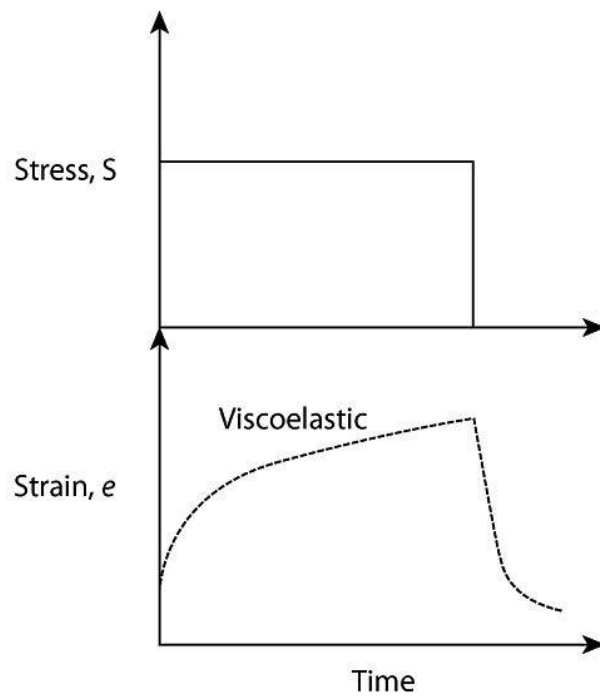


Рисунок 28 – Графики зависимости напряжения / деформации от времени, типичные для вязкоупругих материалов в эксперименте с постоянным напряжением

В нашем случае композитный материал на основе ПДМС при сшивании постепенно переходит из вязкого в вязкоупругое состояние. В этом случае температура обработки и скорость сшивки влияют на свойства образца [влияние температуры обработки на свойства]. Таким образом, по результатам исследования модуля вязкоупругости можно сделать вывод о продолжительности молекулярной сшивки. При использовании специальных средств обработки материала, например, микроволнового облучения, можно сделать качественные выводы о степени сшивки (плотности сшивки) в зависимости от времени обработки (рис. 29).

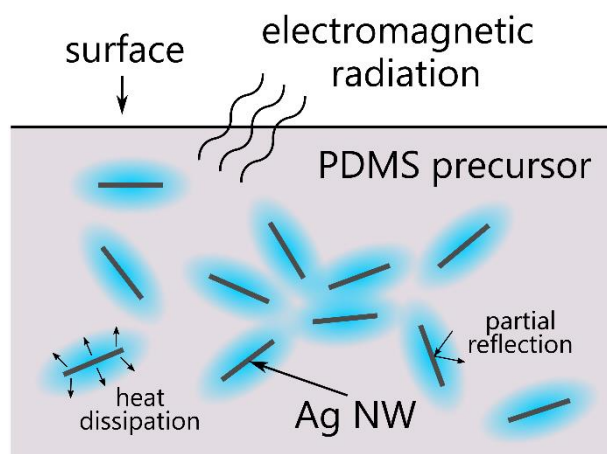


Рисунок 29 – Отверждение силиконового компаунда под действием микроволнового излучения

Мне были предоставлены данные динамического механического анализа (DMA) материалов, содержащих наночастицы серебра и/или облученных микроволновым излучением во время сшивки, от коллег из Исследовательского центра Юлиха (Forschungszentrum Jülich, Юлих, Германия), которые я использовал для своего анализа. Для измерения использовался прибор динамического механического анализа Q800 (DMA), произведенный TA Instruments (рис. 30).



Рисунок 30 – Фотография устройства динамического механического анализа (DMA) Q800 (DMA) от TA Instruments

Инструмент работает в режиме натяжения, то есть прямоугольная резиновая полоса, зажатая с двух сторон, вибрационно удлиняется (Рисунок 31). [52].

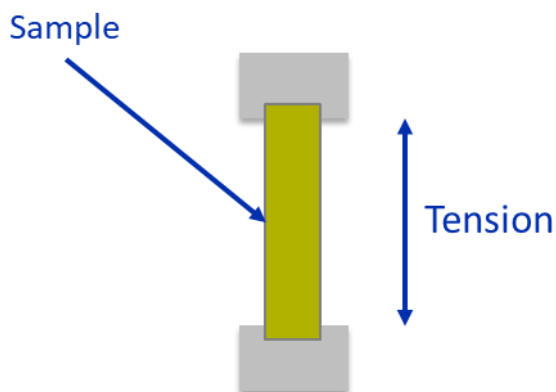


Рисунок 31 – Схема прикладного механического динамического анализа

Применяется синусоидальное напряжение, затем регистрируются (измеряются) напряжения и деформации в материале, что позволяет определить комплексный модуль вязкоупругости E . Диапазон частот механического возбуждения до ~ 102 Гц. Диапазон температур от -150 до $+150$ °С.

Комплексный модуль вязкоупругости сначала измеряется в режиме деформации низкой деформации с постоянной амплитудой с амплитудой деформации $0,04\%$ и на разных частотах («частотная развертка»), начиная с 28 Гц, и изменяется ступенчато до достижения $0,25$ Гц (10 частотных точек : $28,0$; $25,0$; $14,0$; $7,9$; $4,4$; $2,5$; $1,4$; $0,79$; $0,44$ и $0,25$ Гц) [13]. Эксперимент начался с быстрого охлаждения образца до -140 °С, затем измерения модуля вязкоупругости при заданной температуре на всех частотах, перечисленных выше, а затем температура постепенно повышалась на 5 °С в цикле. Процедуру повторяли до достижения 120 °С, поэтому был получен модуль вязкоупругости $Re(E)$ от температуры (Рис. 32).

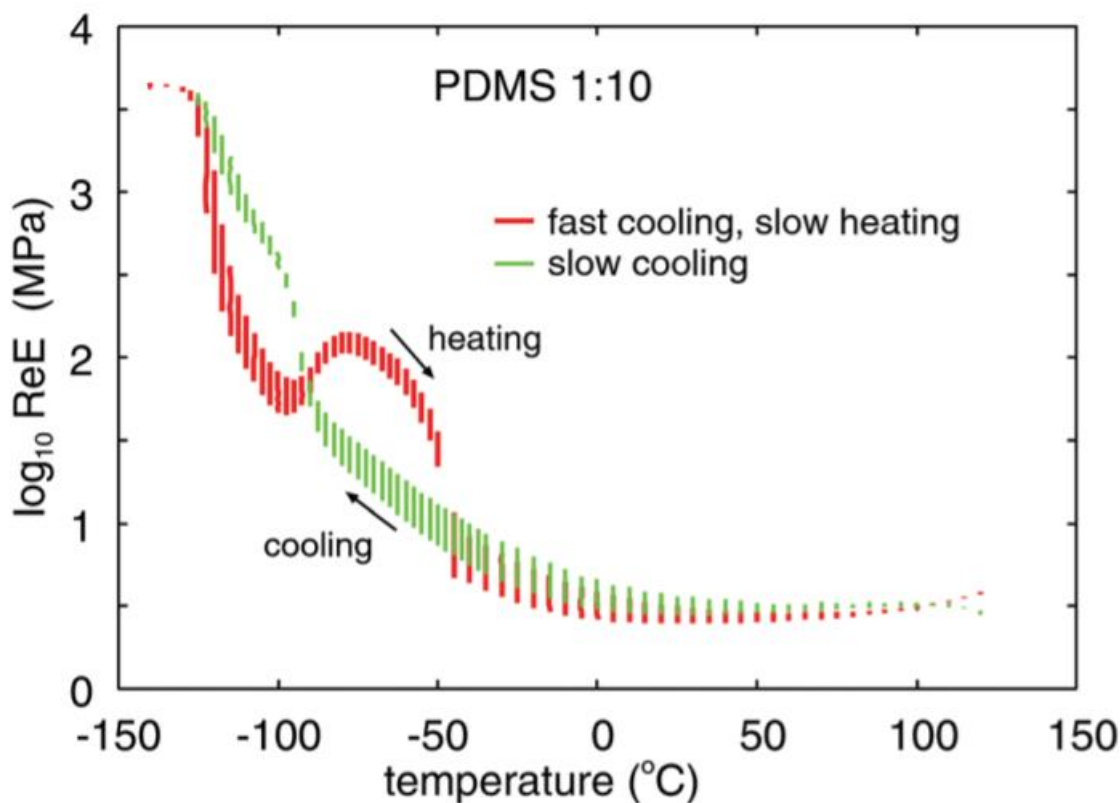


Рисунок 32 – Логарифм действительной части модуля вязкоупругости $\text{Re}(E)$ как функции температуры T , измеренной методом прямого доступа к памяти для исходного соединения ПДМС 1:10. [38]

Для получения функции действительной части модуля вязкоупругости $\text{Re}(E)$ угловой частоты ω использовался метод частотно-температурного сдвига [31]. Он основан на принципе суперпозиции время-температура. Согласно этому принципу, модули упругости типичных аморфных полимеров увеличиваются с увеличением скорости нагружения, но уменьшаются с увеличением температуры. Кривые мгновенного модуля упругости как функции времени не изменяют форму при изменении температуры, а (обычно) сдвигаются влево или вправо, поэтому эталонная кривая при заданной температуре может использоваться в качестве справочной информации для прогнозирования кривые при разных температурах, применяя операцию сдвига [28]. В результате экспериментальные данные были преобразованы в зависимость вязкоупругости в широком диапазоне частот.

Из статьи известны литературные данные DMA по эластомерному материалу Sylgard 184 ПДМС 1:10, 1:20, 1:30 без наполнителей (рис. 33). [38].

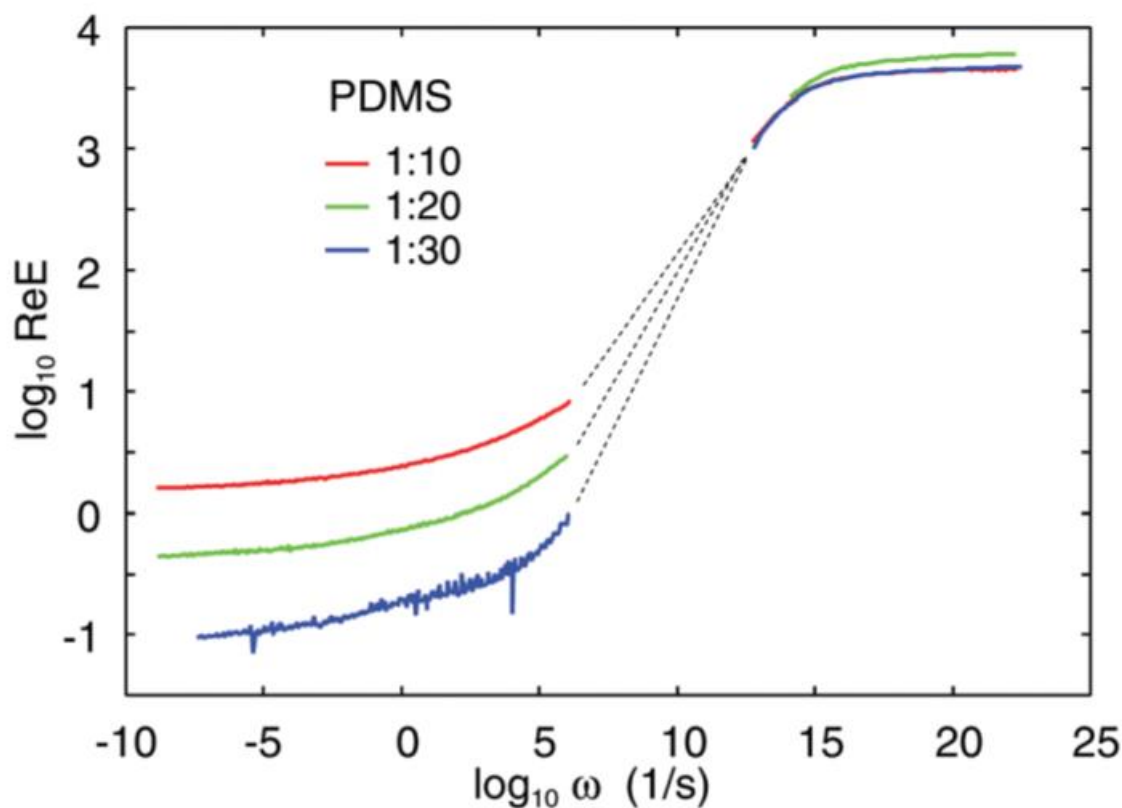


Рисунок 33 – Данные прямого доступа к памяти (из [38]) реальной части модуля вязкоупругости $\text{Re}(E)$, где E в МПа, как функции частоты для исходного материала ПДМС, обработанного с использованием метода частотно-температурного сдвига.

Стоит отметить пунктирную линию на сюжете. Существует гистерезис (разница в отклике материала в зависимости от истории эксперимента) материала в зависимости от скорости нагрева или охлаждения (рис. 32). Этот гистерезис может происходить из-за частичной кристаллизации, происходящей в материале ПДМС при $T \approx -50$ °С. Когда было выполнено быстрое охлаждение, это не позволяло материалу кристаллизоваться; однако в ходе эксперимента с постепенным (медленным) охлаждением материал кристаллизовался. [38]. Температурный диапазон, в котором проявляется

гистерезисный отклик, не подходит для метода наложения времени и температуры, и поэтому был исключен из графика.

В моем случае немецкие коллеги получили данные прямого доступа к памяти при различных температурах аналогичным образом для моего композитного материала на основе ПДМС с 0,04% наночастиц серебра, обработанного микроволновым излучением в течение 4 часов, и предоставили мне данные для обработки (рис. 34).

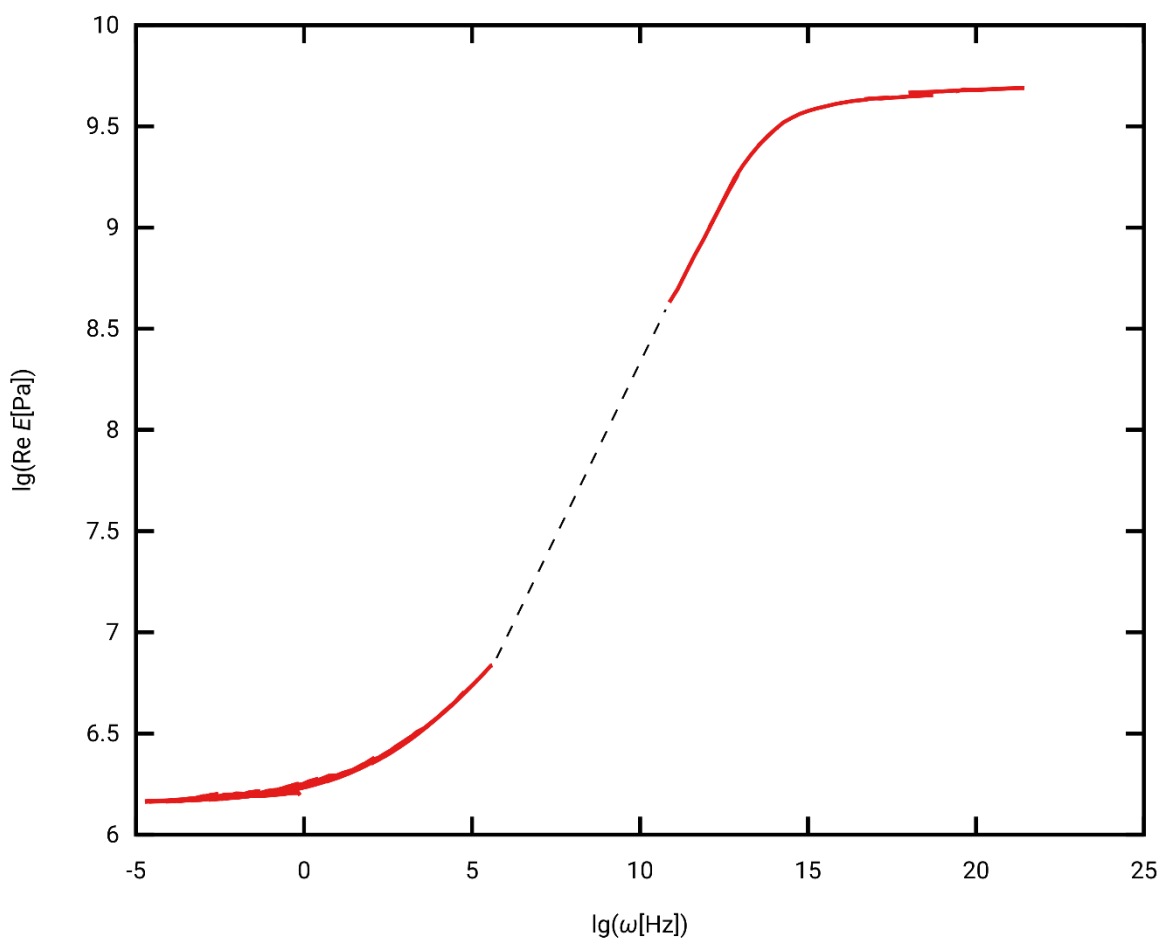


Рисунок 34 – Действительная часть модуля вязкоупругости $\text{Re}(E)$ композиционного материала на основе ПДМС с 0,04% наночастиц серебра, обработанного микроволновым излучением в течение 4 часов, как функция угловой частоты ω , полученная методом частотно-температурного сдвига

Как видно из рисунков 33 и 34, модуль вязкоупругости образца, обработанного микроволновым излучением в течение 4 часов и содержащего

наночастицы серебра, при ω , равном нулю, меньше, чем у аналогичного чистого материала (1,78 МПа и 2,82 МПа, соответственно). В целом кривая вязкоупругости изготовленного мной материала имеет типичную форму для эластомерных материалов ПДМС.

Мои коллеги также выполнили эксперименты по развертке деформации, используя динамический механический анализ (DMA) с амплитудой деформации до 50% при постоянной температуре (20 °С) и постоянной низкой частоте (1 Гц) для образцов без наполнителя и с содержанием серебра и, возможно, подвергали микроволновому облучению (Рисунок 35).

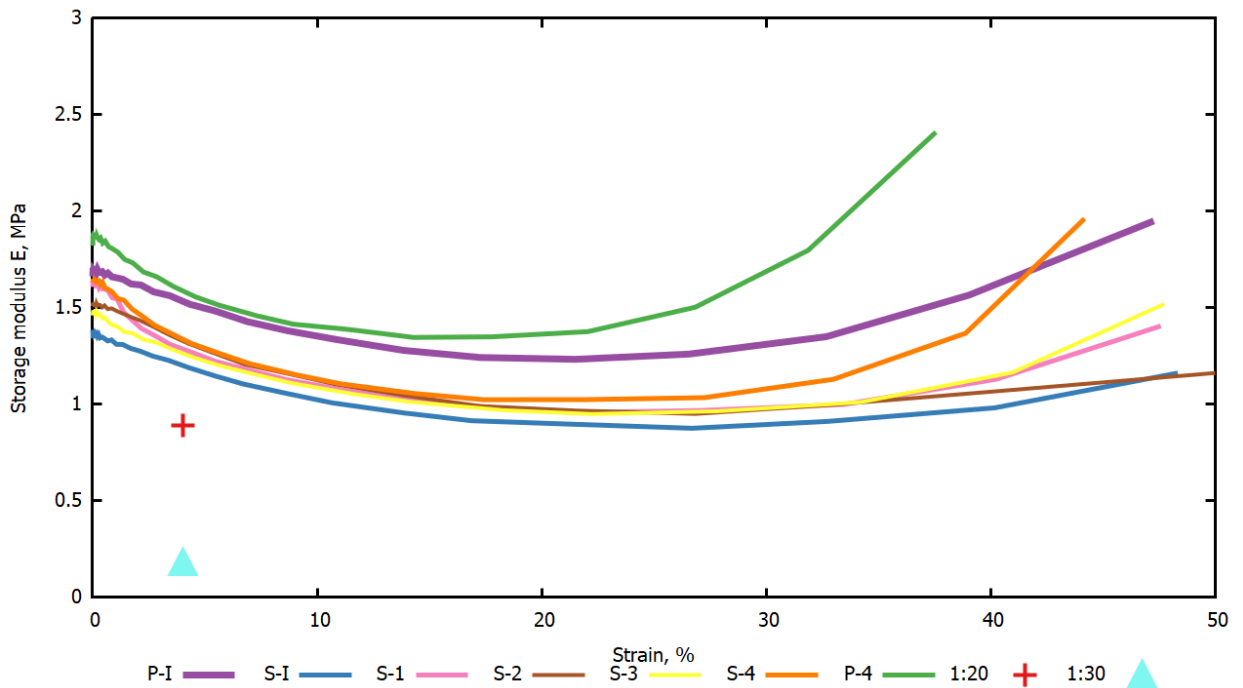


Рисунок 35 – Развертка деформации с помощью динамического механического анализа (DMA) стандартных соединений ПДМС 1:10 и AgNW/ПДМС. Результаты измерения модуля упругости $Re(E)$ как функции деформации при постоянной температуре окружающей среды (20 °С)

Рисунок 56 показывает, что микроволновое облучение увеличивает эластичность композита как для чистого, так и для содержащего наночастицы

серебра. С точки зрения динамики, функции аналогичны функциям эластомерных материалов.

Основываясь на анализе всех результатов прямого доступа к памяти, можно сделать следующие выводы:

1) при добавлении серебра (перед микроволновой или другой обработкой) наблюдается размягчение на 19,2% для P-I и S-I;

2) после СВЧ-обработки материал с содержанием серебра приближается по своим параметрам к чистому ПДМС материалу;

3) после обработки микроволновым излучением наблюдается усиление модуля упругости (за 4 часа обработки на 8,2% для нетронутого и на 4% для композитного материала с серебром).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы был проведен анализ существующей литературы по использованию композиционных материалов на основе полидиметилсилоксана в электронных системах, а также теплоизоляционного материала.

В ходе работы было изучено и применено лабораторное оборудование для изготовления и исследования термических, оптических, адгезионных и механических свойств композитов.

Изготовлены и исследованы композитные эластомеры на теплоизоляционные свойства; удалось добиться снижения теплопроводности на 39,8% по сравнению с исходным материалом ПДМС с добавлением 2,5% стеклянных микрокапсул.

Проверена возможность локального нагрева эластомеров за счет добавления наночастиц серебра. В случае микроволновой обработки модуль упругости немного увеличился (на 4% по сравнению с образцом без обработки), что указывает на более быструю реакцию сшивания и отверждения композитного материала, а также на то, что локальный нагрев радикально не влияет на вязкоупругость. свойства полученного материала.

Также были исследованы адгезионные и оптические свойства образцов. При добавлении наночастиц серебра адгезия увеличивалась (в 4 раза по сравнению с исходной); при воздействии микроволнового излучения адгезия снизилась (при 4-часовом облучении в 1,5 раза по сравнению с исходной), что также косвенно подтверждает ускоренное отверждение. композитные материалы с НГМ не показали заметного адгезионного взаимодействия.

Таким образом, возможно получить более теплоизоляционный материал из полидиметилсилоксана с помощью добавления в него наполнителя в виде полых стеклянных микросфер. Возможно снизить теплопроводность более чем в два раза, однако (при концентрациях от 1%) при этом значительно изменяются функциональные свойства материала, такие как оптические и поверхностные.

В дальнейшем можно изучить влиянием данного наполнителя на механические свойства композитного материала и порог концентрации наполнителя, после которого утрачиваются прозрачность и работа адгезии материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ag W. C. Solid and liquid silicone rubber - material and processing guidelines C. 105.
2. Al-Khudary N. [и др.]. Measurement of the Thermal Conductivity of Polydimethylsiloxane Polymer Using the Three Omega Method // Key Engineering Materials. 2014. (613). С. 259–266.
3. Autumn K., Niewiarowski P. H., Puthoff J. B. Gecko Adhesion as a Model System for Integrative Biology, Interdisciplinary Science, and Bioinspired Engineering // Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics. 2014. № 1 (45). С. 445–470.
4. Bettotti P. Hybrid Materials for Integrated Photonics // Advances in Optics. 2014. (2014). С. 1–24.
5. Cai D. [и др.]. Thermally stable luminescence of Mn²⁺ in Mn doped CsPbCl₃ nanocrystals embedded in polydimethylsiloxane films // Journal of Luminescence. 2018. (202). С. 157–162.
6. Cambié D. [и др.]. Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment // Chemical Reviews. 2016. № 17 (116). С. 10276–10341.
7. Chen D. [и др.]. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin // Composites Science and Technology. 2015. (117). С. 307–314.
8. Chen L. [и др.]. PDMS-Based Capacitive Pressure Sensor for Flexible Transparent Electronics // Journal of Sensors. 2019. (2019). С. 1–6.
9. Chen L.-C., Lin W.-W., Chen J.-W. Fabrication of GaN-Based White Light-Emitting Diodes on Yttrium Aluminum Garnet-Polydimethylsiloxane Flexible Substrates // Advances in Materials Science and Engineering. 2015. (2015). С. 1–5.
10. Chowdhury S. [и др.]. Poly dimethylsiloxane/carbon nanofiber nanocomposites: fabrication and characterization of electrical and thermal properties // International Journal of Smart and Nano Materials. 2016. № 4 (7). С. 236–247.

11. Chuang H.-S., Wereley S. Design, fabrication and characterization of a conducting PDMS for microheaters and temperature sensors // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2009. № 4 (19). С. 045010.
12. Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Yu. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. № 2 (53). С. 314–326.
13. Dorogin L. [и др.]. Adhesion between rubber and glass in dry and lubricated condition // *The Journal of Chemical Physics*. 2018. № 23 (148). С. 234702.
14. Fereidoon A., Memarian F., Ehsani Z. Effect of CNT on the Delamination Resistance of Composites // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2013. № 8 (21). С. 712–724.
15. Gmurman V. E. Теорія веројатностей і математи́чeskaja statistika / V. E. Gmurman, Izd. 9., stereotip-е изд., Moskva: Vysšaja škola, 2003. 478 с.
16. Ha J.-U. [и др.]. Improvement of Thermal Conductivity of Poly(dimethyl siloxane) Composites Filled with Boron Nitride and Carbon Nanotubes // *Polymer Korea*. 2013. № 6 (37). С. 722–729.
17. Hao J.-H., Chen Q., Hu K. Porosity distribution optimization of insulation materials by the variational method // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. (92). С. 1–7.
18. He X. [и др.]. Enhancing thermal conductivity of polydimethylsiloxane composites through spatially confined network of hybrid fillers // *Composites Science and Technology*. 2019. (172). С. 163–171.
19. Herren B. [и др.]. Enhanced Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-Based Elastomer Nanocomposites Prepared by Microwave Curing // *Polymers*. 2019. № 7 (11). С. 1212.
20. Hong J. [и др.]. Effect of dispersion state of carbon nanotube on the thermal conductivity of poly(dimethyl siloxane) composites // *Current Applied Physics*. 2010. № 1 (10). С. 359–363.

21. Hong J. [и др.]. Improvement of thermal conductivity of poly(dimethyl siloxane) using silica-coated multi-walled carbon nanotube // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. № 1 (101). С. 297–302.
22. Hong J. [и др.]. Thermal and electrical conduction behavior of alumina and multiwalled carbon nanotube incorporated poly(dimethyl siloxane) // *Thermochimica Acta*. 2011. № 1–2 (512). С. 34–39.
23. Kim H. M. [и др.]. Silica aerogel/epoxy composites with preserved aerogel pores and low thermal conductivity // *e-Polymers*. 2015. № 2 (15). С. 111–117.
24. Kim H. M. [и др.]. Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. (75). С. 39–45.
25. Kim S. Y. [и др.]. Silica aerogel/polyimide composites with preserved aerogel pores using multi-step curing // *Macromolecular Research*. 2014. № 1 (22). С. 108–111.
26. Kim Y. [и др.]. Roles of silica-coated layer on graphite for thermal conductivity, heat dissipation, thermal stability, and electrical resistivity of polymer composites // *Polymer*. 2018. (148). С. 295–302.
27. Le T. N. [и др.]. Design and Fabrication of a PDMS-Based Manual Micro-Valve System for Microfluidic Applications // *Advances in Polymer Technology*. 2020. (2020). С. 1–7.
28. Li R. Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. № 1–2 (278). С. 36–45.
29. Lin Y.-H., Kang S.-W., Wu T.-Y. Fabrication of polydimethylsiloxane (PDMS) pulsating heat pipe // *Applied Thermal Engineering*. 2009. № 2–3 (29). С. 573–580.

30. Lisensky G. C. [и др.]. Replication and Compression of Surface Structures with Polydimethylsiloxane Elastomer // *Journal of Chemical Education*. 1999. № 4 (76). С. 537.
31. Lorenz B., Puyckhout-Hintzen W., Persson B. N. J. Master curve of viscoelastic solid: Using causality to determine the optimal shifting procedure, and to test the accuracy of measured data // *Polymer*. 2014. № 2 (55). С. 565–571.
32. Mazurek P., Vudayagiri S., Skov A. L. How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review // *Chemical Society Reviews*. 2019. № 6 (48). С. 1448–1464.
33. Ngo I.-L., Jeon S., Byon C. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. (98). С. 219–226.
34. Ohkubo Y., Endo K., Yamamura K. Adhesive-free adhesion between heat-assisted plasma-treated fluoropolymers (PTFE, PFA) and plasma-jet-treated polydimethylsiloxane (PDMS) and its application // *Scientific Reports*. 2018. № 1 (8). С. 18058.
35. She H., Chaudhury M. K. Estimation of Adhesion Hysteresis Using Rolling Contact Mechanics // *Langmuir*. 2000. № 2 (16). С. 622–625.
36. Shin S.-Y. [и др.]. Fabrication of PDMS-based triboelectric nanogenerator for self-sustained power source application: PDMS-based Triboelectric Nanogenerator // *International Journal of Energy Research*. 2016. № 3 (40). С. 288–297.
37. Sosnin I. M., Vlassov S., Dorogin L. M. Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review // *Reactive and Functional Polymers*. 2021. (158). С. 104781.
38. Tiwari A. [и др.]. The effect of surface roughness and viscoelasticity on rubber adhesion // *Soft Matter*. 2017. № 19 (13). С. 3602–3621.
39. Trofimov A., Pleshkov L., Back H. Hollow glass microspheres for high strength composite cores // *Reinforced Plastics*. 2006. № 7 (50). С. 44–50.

40. Vahtrus M. [и др.]. Mechanical and thermal properties of epoxy composite thermal insulators filled with silica aerogel and hollow glass microspheres // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. 2017. № 4 (66). С. 339.

41. Vakis A. I. [и др.]. Modeling and simulation in tribology across scales: An overview // Tribology International. 2018. (125). С. 169–199.

42. Vlassov S. [и др.]. Adhesion and Mechanical Properties of PDMS-Based Materials Probed with AFM: A Review // REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE. 2018. № 1 (56). С. 62–78.

43. Vlassov S. [и др.]. Thermal Conductivity of PDMS Filled with Hollow Glass Microspheres. 2020.

44. Wolf M. P., Salieb-Beugelaar G. B., Hunziker P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications // Progress in Polymer Science. 2018. (83). С. 97–134.

45. Zhang C. [и др.]. Thermal insulation and stability of polysiloxane foams containing hydroxyl-terminated polydimethylsiloxanes // RSC Advances. 2018. № 18 (8). С. 9901–9909.

46. Zhang Y.-F. [и др.]. Enhanced thermal properties of PDMS composites containing vertically aligned graphene tubes // Applied Thermal Engineering. 2019. (150). С. 840–848.

47. Surface energy and the contact of elastic solids // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1971. № 1558 (324). С. 301–313.

48. polymer под ред. М. Ниц [и др.], Research Triagle Park, NC: IUPAC, 2009.

49. SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit | Dow Inc. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.dow.com/en-us/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html> (дата обращения: 19.05.2021).

50. Измерители теплопроводности ИТП-МГ4 «100», ИТП-МГ4 «250», ИТП-МГ4 «300» [Электронный ресурс]. URL:

<http://www.stroypribor.com/izmeriteli-teploprovodnosti-itp-mg4-100-itp-mg4-250.html> (дата обращения: 19.05.2021).

51. gnuplot homepage [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gnuplot.info/> (дата обращения: 19.05.2021).

52. Q800 DMA – TA Instruments [Электронный ресурс]. URL: <https://www.tainstruments.com/q800-dma/> (дата обращения: 19.05.2021).