

**Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на
основе графита «НИИГрафит»**



На правах рукописи

Романов Никита Сергеевич

**Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на
основе эксфолиированных наноллистов нитрида бора и графита**

2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук

Е. А. Данилов

Москва 2026

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор	12
1.1. Управление тепловыми режимами.....	12
1.1.1. Типы термоинтерфейсов	14
1.1.2. Требования к уровню свойств.....	18
1.2. Полимерные композиционные материалы	23
1.2.1. Способы получения полимерных композиционных материалов	23
1.2.1.1. Смешение через раствор.....	24
1.2.1.2. <i>In situ</i> полимеризация	24
1.2.1.3. Смешение в расплаве полимера	25
1.2.2. Природа связующего и наполнителя	26
1.2.3. Межфазное термическое сопротивление.....	28
1.2.4. Морфология частиц наполнителя.....	30
1.2.5. Ориентирование и 3D-структурирование частиц наполнителя	33
1.3. Ультразвуковая эксфолиация.....	37
1.3.1. Термодинамика жидкофазной эксфолиации	39
1.3.2. Выбор дисперсионной среды и вспомогательных веществ.....	41
1.4. Выводы по литературному обзору	46
2. Методическая часть	47
2.1. Методика получения эксфолиированных частиц и определения эффективной дисперсионной среды.....	47
2.2. Методики характеристики эксфолиированных частиц и определения параметров для эффективной ультразвуковой эксфолиации	53
2.3. Методики получения полимерных композиционных материалов	55
2.4. Методики характеристики полимерных композиционных материалов	57
3. Ультразвуковая жидкофазная эксфолиация слоистых кристаллов	59
3.1. Определение параметров растворимости наноллистов нитрида бора и эксфолиированного графита	59

3.2. Определение параметров для эффективной ультразвуковой эксфолиации..	67
3.2.1. Эксфолиация нитрида бора	71
3.2.2. Эксфолиация графита	80
3.2.3. Исследование термодинамических параметров процесса эксфолиации.....	89
3.3. Общие закономерности ультразвуковой эксфолиации нитрида бора и графита	92
4. Исследование тепло- и электрофизических свойств полимерных композиционных материалов.....	94
4.1. Влияние природы полимерной матрицы и способов подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности композиционных материалов	94
4.2. Полимерные композиционные материалы на основе силикона	96
4.2.1. Диэлектрические композиционные материалы на основе нитрида бора	96
4.2.2. Высокотеплопроводные композиционные материалы на основе графита	101
4.2.3. Влияние введения 2D-материалов на теплофизические свойства полимерных композиционных материалов	103
4.2.4. Сравнение свойств полученных термопрокладок с опубликованными литературными данными.....	106
4.2.5. Влияние температуры на теплофизические свойства полимерных композиционных материалов.....	108
Заключение	112
Перечень сокращений и условных обозначений	115
Список литературы	118

Введение

Актуальность темы исследования

Стремительное развитие интегральных схем и передовых технологий (интернета вещей, высокоточных сканирующих систем, 5G/6G и т.д.) [1–3], миниатюризация и повышение автономности электроники [4–6] приводят к росту удельного тепловыделения [5–7] и обостряют проблему рассеивания избыточного тепла, вырабатываемого электронными устройствами [8–10]. Повышение средней температуры электронного устройства и особенно локальные перегревы приводят к ухудшению эксплуатационных характеристик, а превышение определенной критической температуры может привести к выходу устройства из строя [3, 11–13].

Решением данной проблемы является использование термоинтерфейсов [2, 4–6], обеспечивающих плотное прилегание теплоотводящего устройства к тепловыделяющему компоненту и, тем самым, снижающих тепловое сопротивление в электронной сборке [14–17]. По сравнению с традиционными термоинтерфейсами, используемыми в системах теплоотвода (термопасты), термопрокладки обладают рядом преимуществ, такими как: низкая плотность и стоимость [5, 8, 15–16], технологичность в изготовлении и монтаже [18–20], высокие электроизоляционные характеристики [21–23], долговечность [24], а также возможность получения материалов с контролируемой анизотропией свойств [25–29]. Последнее особенно важно для лучшего распределения тепловых потоков в термоинтерфейсе [1, 9], что позволяет решить проблему «горячих точек» – зон локального перегрева с температурой, значительно превосходящей среднюю по устройству [25, 27], наличие которых определяет общую безотказность и эффективность электронных устройств [30, 31].

Для изготовления анизотропных ПКМ необходимо использовать анизометричные частицы (1D или 2D) и/или структурировать и ориентировать наполнитель в полимерной матрице (3D-структуры). Первый способ является наиболее простым, причем использование 2D-наполнителя более

предпочтительно за счет меньшей удельной площади поверхности и меньшего термического сопротивления на границе наполнитель-наполнитель за счет плоскостного контакта между частицами [32–33].

Среди всего многообразия 2D-материалов самыми распространенными для изготовления теплопроводных ПКМ являются графен и наноллисты нитрида бора (ННБ) [34–36]. Несмотря на более высокие значения коэффициента теплопроводности графена (3500–5300 Вт/м·К) [34, 35], его использование в качестве наполнителя для ПКМ в составе систем охлаждения ограничено из-за высокой электропроводности, что недопустимо в ряде приложений, таких как высоковольтная и высокочастотная силовая электроника, закрытые интегральные схемы [20, 28]. ННБ же, в свою очередь, обладают отличными диэлектрическими характеристиками [1, 4] и довольно высоким собственным коэффициентом теплопроводности (более 300 Вт/м·К) [8, 29, 36]. Одним из самых перспективных методов получения 2D-материалов представляется ультразвуковая (УЗ) жидкофазная эксфолиация [36–39], отличающаяся простотой аппаратного исполнения [40–42], универсальностью [43–44], масштабируемостью [45–46] и возможностью получения 2D-материалов с низкой дефектностью за счет отсутствия стадий химического воздействия (интеркаляции, окисления) [47–49].

Метод УЗ эксфолиации основан на обработке суспензий слоистых кристаллов УЗ. При этом, поскольку частицы дисперсной фазы состоят из кристаллов, в которых прочность (энергия) связи между отдельными слоями значительно ниже по сравнению с прочностью межатомных связей в слое, преимущественным процессом при обработке (помимо измельчения) является расслаивание (эксфолиация), сопровождающаяся повышением анизотричности частиц за счет понижения среднего числа слоев. Одним из важнейших факторов, влияющих на выход и качество получаемых ННБ и эксфолиированного графита (ЭГ) при УЗ эксфолиации, является выбор дисперсионной среды (ДС). На сегодняшний момент в литературе не приведено обобщающих представлений, объясняющих механизм УЗ эксфолиации, однако большинство исследователей

выбирают термодинамический подход на основе представлений о минимизации энергии Гиббса смешения частиц и ДС [50].

Таким образом, актуальной задачей является изучение термодинамики процесса эксфолиации, разработка простых и эффективных методов получения 2D-материалов, создание на их основе теплопроводных ПКМ и изучение их теплофизических и электрофизических свойств.

Степень разработанности темы

В литературе описано множество способов получения высокотеплопроводных ПКМ, а также изучено большое количество факторов, влияющих на теплофизические и электрофизические свойства получаемых ПКМ, в том числе природа и морфология наполнителя. Значительно меньшее внимание уделено получению анизотропных ПКМ для использования в качестве термоинтерфейсов и изучению влияния способа подготовки и гранулометрического состава слоистого наполнителя на их свойства. В связи с этим, актуальной задачей является получение анизотропных ПКМ на основе слоистых наполнителей, эксфолиированных под действием УЗ, и изучение влияния доли 2D-материалов в составе наполнителя на свойства ПКМ.

На данный момент в литературе представлено множество работ по изготовлению 2D-материалов различными методами. Однако работ по получению 2D-материалов с высоким выходом и их использованию в качестве наполнителя теплорассеивающих ПКМ практически нет. Вместе с тем, для использования 2D-материалов в качестве наполнителя ПКМ необходима разработка технологии, обеспечивающей выход эксфолиированного материала, превосходящий лучшие из опубликованных данных (7 %). В настоящее время усилия исследователей сосредоточены преимущественно на получении суспензий моно- и малослойных частиц гексагонального нитрида бора и графена, из-за чего выход наноллистов редко превышает 3 %, следовательно, и их концентрация в таких суспензиях невысока (0,1-0,3 г/л). В связи с этим, значительный научный и практический интерес представляет разработка режимов и условий проведения УЗ эксфолиации

для получения высококонцентрированных стабильных суспензий с высоким выходом нанолитов.

Цель работы

Разработка метода ультразвуковой эксфолиации для получения нанолитов нитрида бора и графита с высоким выходом (более 7 %) и высокотеплопроводных полимерных композиционных наноматериалов на их основе.

Задачи работы

- 1) выбор дисперсионной среды для проведения ультразвуковой эксфолиации, обеспечивающей высокий выход и латеральные размеры при малой толщине получаемых нанолитов;
- 2) определение влияния природы и концентрации дисперсной фазы, продолжительности эксфолиации на выход эксфолиированных частиц;
- 3) получение полимерных композиционных материалов с высокими коэффициентами теплопроводности и значениями анизотропии коэффициента теплопроводности;
- 4) получение полимерных композиционных материалов со смешанным наполнителем, состоящим из микрочастиц и нанолитов, с целью достижения высоких теплофизических свойств;
- 5) повышение термической стойкости и температурной стабильности теплофизических свойств полимерных композиционных материалов за счет применения высоких содержаний микрочастиц и нанолитов наполнителя.

Научная новизна

- 1) **Получены** суспензии нанолитов нитрида бора концентрации до 3,3 г/л с выходом до 10% в водно-спиртовых средах и нанолитов графита концентрацией до 1,4 г/л с выходом до 14% в этаноле, что превосходит лучшие опубликованные данные, которые составляют 1,86 г/л для нанолитов нитрида бора в смеси моноэтаноламин/вода и 1,0 г/л для нанолитов графита в N-метил-2-пирролидоне.
- 2) **Определены** параметры растворимости Хансена для нанолитов нитрида бора и графита, полученных методом ультразвуковой эксфолиации.

Определены оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред для проведения процесса ультразвуковой эксфолиации, а также термодинамические параметры (изменение энтропии смешения, энтальпии смешения и энергии Гиббса смешения) процесса эксфолиации.

3) **Установлены** зависимости выхода и концентрации нанолитов нитрида бора и графита от состава водно-спиртовой дисперсионной среды, начальной концентрации слоистого кристалла и продолжительности эксфолиации.

4) **Получены** полимерные композиционные материалы на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 63 Вт/м·К при анизотропии коэффициента теплопроводности до 18. На основе нитрида бора **получены** диэлектрические материалы с коэффициентом теплопроводности более 5,5 Вт/м·К с диэлектрической проницаемостью менее 3,3 и тангенсом угла диэлектрических потерь менее 0,02. Свойства разработанных материалов превосходят лучшие опубликованные литературные данные.

5) **Показано**, что теплофизические свойства материалов со смешанными наполнителями выше, чем материалов, полученных с использованием только микро- или наночастиц, при этом максимальному коэффициенту теплопроводности 72 Вт/м·К для пленок силикон/графит и 6,9 Вт/м·К для пленок силикон/нитрид бора соответствует содержание нанолитов 5 % от общего объема наполнителя.

Теоретическая и практическая значимость

1) Показана возможность получения высококонцентрированных суспензий нанолитов нитрида бора и графита с помощью эксфолиации в ультразвуковой ванне. Наиболее высокого выхода удалось достичь при продолжительности эксфолиации 24 часа, исходной концентрации частиц 10 г/л в этаноле для графита и в смеси вода/этанол для нитрида бора, что превосходит лучшие опубликованные данные.

2) Рассчитаны параметры растворимости Хансена для нанолитов нитрида бора и графита. На основе полученных значений определен оптимальный

состав водно-спиртовой дисперсионной среды для проведения эксфолиации и произведена оценка термодинамических параметров процесса эксфолиации.

3) Показано, что использование графита и нитрида бора, в т.ч. с добавлением наноллистов, в качестве наполнителя позволяет получить наполненные силиконы с уникальным комплексом тепло- и электрофизических свойств, что открывает пути для использования их в качестве термоинтерфейсов для охлаждения современных теплонагруженных электронных устройств.

Методология и методы исследования

Достоверность результатов работы подтверждается использованием стандартизованных методов исследования, сопоставлением полученных результатов с данными современной научной литературы, проведением измерений на статистически значимом объеме образцов, а также использованием широкого спектра современных физических и физико-химических методов анализа: метода лазерной вспышки, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, комбинированного метода лазерной дифракции и анализа изображений, динамического светорассеяния, спектроскопии электрического импеданса.

Положения, выносимые на защиту

1) Закономерности влияния природы дисперсионной среды, исходной концентрации гексагонального нитрида бора и графита при ультразвуковой эксфолиации и продолжительности процесса на морфологию (латеральные размеры, толщина) и выход получаемых наноллистов;

2) Результаты исследования термодинамики процесса эксфолиации и эффективности дисперсионных сред различной природы при эксфолиации гексагонального нитрида бора и графита;

3) Условия получения полимерных композиционных материалов на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 60 Вт/м·К и на основе

нитрида бора с коэффициентом теплопроводности более 5 Вт/м·К и закономерности влияния состава на их теплофизические свойства;

4) Повышение коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов за счет введения наноллистов в количестве 5 % от общего объема наполнителя на 16 % для пленок силикон/графит и на 23 % для пленок силикон/нитрид бора, и закономерности влияния состава смешанного наполнителя на теплофизические свойства получаемых композиционных материалов;

5) Закономерности влияния температуры на теплофизические свойства полученных композиционных материалов.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автором самостоятельно проводился эксперимент по получению и исследованию теплофизических свойств материалов; автор участвовал в планировании эксперимента и выборе научно-технических решений, анализе научно-технических источников и оригинальных экспериментальных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация результатов исследования

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 8 международных конференциях: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2021» (23-26 апреля 2021 г., Эльбрус), 13-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (24-26 ноября 2021 г., Троицк), 14-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (7-9 июня 2022 г., Троицк), 9-й Международной конференции «Saint-Petersburg OPEN 2022» (24-27 мая 2022 г., Санкт-Петербург), 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (7-9 июня 2023 г., Москва), 17-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (4-6 июня 2025 г., Троицк).

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus, 1 статья в журнале, индексируемом в базе данных РИНЦ, 8 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций, получено 2 патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы 143 страницы, включая 54 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 227 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Управление тепловыми режимами

С увеличением удельной мощности, плотности упаковки и уменьшением размеров логических элементов выделение тепла и, следовательно, средняя температура электронного устройства резко возрастает. Когда температура кристалла достигает критического значения, может возникнуть множество негативных эффектов, таких как [51]:

1) Снижение ресурса. Когда электронное устройство работает при температурах выше 70-80 °С, его ресурс снижается на 5 % за каждые дополнительный 1 °С, что приводит к экспоненциальному росту частоты отказов электронной аппаратуры [4, 14]. Как показано на рисунке 1, основной причиной выхода из строя является повышенная температура (не менее 55 %) [52].

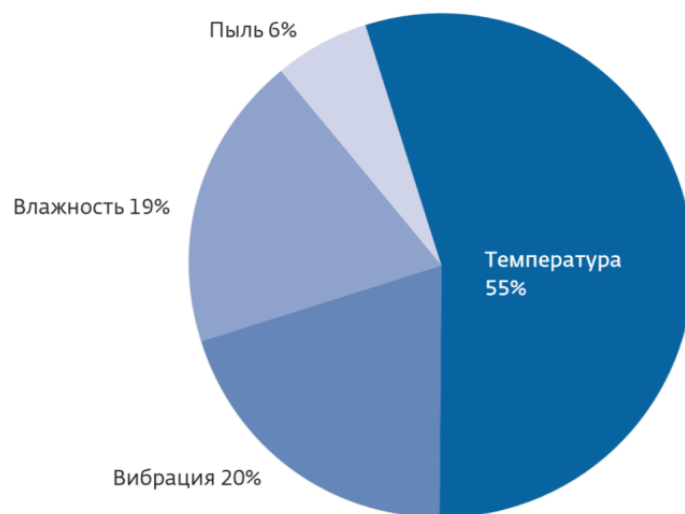


Рисунок 1 – Основные причины отказа электронной аппаратуры

2) Изменение эксплуатационных характеристик. С повышением температуры множество параметров отходят от номинальных значений [1, 31], например, с увеличением температуры увеличивается время задержки переключения биполярного транзистора с изолированным затвором или уменьшается напряжение пробоя [51].

3) Отказ. С увеличением температуры полупроводникового устройства уменьшается напряжение пробоя, что может привести к тепловому пробоя, а дальнейшее повышение температуры может привести к плавлению компонентов электронной сборки [3, 11–13].

Таким образом, во избежание выхода электронного устройства из строя необходимо рациональное управление тепловыми режимами. Наиболее распространенным способом охлаждения электронных устройств является монтаж различных систем охлаждения на поверхность этого устройства. В качестве систем охлаждения используют термоэлектрические элементы Пельтье, тепловые трубки, охлаждение с изменением фазового состояния, жидкостное, распылительное и микроканальное охлаждение [5, 51]. Несмотря на высокую эффективность теплоотвода перечисленных выше систем охлаждения, они все обладают существенными недостатками, такими как высокий уровень шума, высокое потребление энергии, значительные габариты, высокая стоимость и др. [14, 53]. В большинстве же приложений максимально высокая теплоотводящая способность не требуется (большинство электронных компонентов выделяют не более 500 Вт/см^2) [54, 55], и для охлаждения используются радиаторы (рисунок 2), отличающиеся своей простотой в монтаже и обслуживании, универсальностью и относительной компактностью [14, 53].

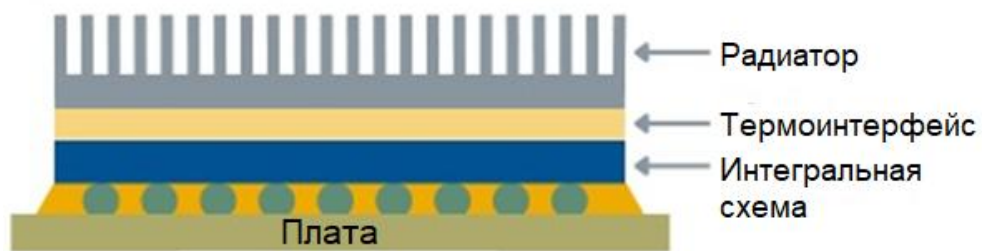


Рисунок 2 – Электронная сборка с радиатором

Присоединение системы охлаждения к корпусу электронного устройства позволяет снизить рабочую температуру этого устройства. Однако из-за шероховатостей соприкасающихся поверхностей фактическая площадь

теплопередачи составляет порядка 1–3 % от общей геометрической площади контакта (рисунок 3) [19, 29, 56, 57].

Для обеспечения надежного теплового контакта радиатора и тепловыделяющего элемента в систему охлаждения дополнительно устанавливают термоинтерфейс в виде слоя пасты (термопасты) или деформируемой пленки (термопрокладки). Использование термоинтерфейсов позволяет заполнить неровности контактных поверхностей, увеличить площадь теплопередачи и, таким образом, снизить термическое сопротивление [58].

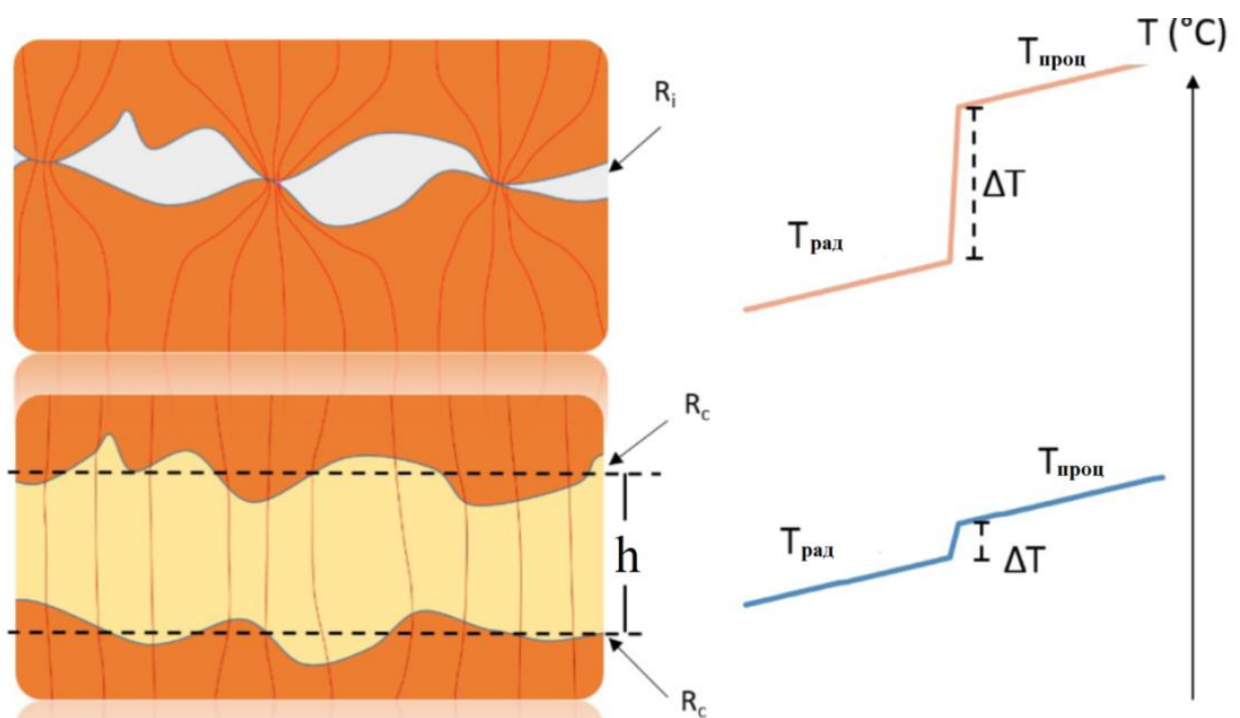


Рисунок 3 – Принцип работы термоинтерфейса

1.1.1. Типы термоинтерфейсов

Существует множество типов термоинтерфейсов, каждый из которых имеет свои уникальные свойства и области применения [1, 14, 26, 32]: углеродные термоинтерфейсы [58–60], термопасты [1, 14], термопрокладки [61–63], термоклей, материалы с изменением фазового состояния [60], металлические термоинтерфейсы [64], и др. Некоторые свойства основных типов термоинтерфейсов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые свойства основных типов термоинтерфейсов [1, 14, 26, 32, 58–64]

	Термо- пасты	Термо- прокладки	Материалы с измене- нием фазы	Углеродные	Метал- лические
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	1–5	1–6,5	1–5	100–1500 (в плоскости пленки)	20–80
Толщина, мкм	20–150	200–1000	20–150	50–500	25–200
Термическое сопротивление	Среднее	Среднее	Низкое	Высокое	Очень низкое
Возможность вытекания	Да	Нет	Да	Нет	Да
Прочность	Низкая	Высокая	Средняя	Высокая	Низкая
Возможность повторного использования	Нет	Да	Нет	Да	Нет
Легкость удаления	Средняя	Высокая	Средняя	Высокая	Низкая

Термопасты являются одними из самых распространенных термоинтерфейсов и представляют собой наполненный полимер на основе силиконового или углеводородного масла [1]. Термопасты обладают низкой вязкостью, что позволяет им эффективно заполнять неоднородности поверхности, обеспечивая низкое контактное сопротивление, а также низкой стоимостью [14, 26]. Однако термопасты зачастую не могут обеспечить необходимой электроизоляции между электронным устройством и радиатором и склонны к разделению фаз, вытеканию из зазора и высыханию, что негативно сказывается на надежности электронной сборки. Также процесс нанесения пасты трудоемок из-за сложности обеспечения равномерности и трудно поддается автоматизации [32, 59].

Материалы с изменением фазового состояния представляют собой наполненный полимер с низкой температурой плавления (парафины, жирные кислоты, альдиты, гликоли и др.). Данный тип термоинтерфейса при монтаже ведет себя как термопрокладка, а в процессе работы плавится, обеспечивая плотное прилегание компонентов электронной сборки. Таким образом, по сравнению с термопастами облегчается технологический процесс нанесения.

Однако также, как и термопасты, материалы с изменением фазового состояния подвержены вытеканию, изменению физических и химических свойств со временем, и обладают меньшим коэффициентом теплопроводности по сравнению с ними [1, 14, 32, 60].

Металлические термоинтерфейсы (припой) могут представлять собой как чистые металлы (In, Ga), сплавы (In/Ag, Sn/Ag/Cu, In/Sn/Bi и др.), так и композиционные материалы с металлом в качестве связующего и высокотеплопроводными частицами в качестве наполнителя. Высокая текучесть чистых металлов и их сплавов позволяет заполнять неоднородности поверхности, снижая контактное термическое сопротивление; однако, с другой стороны, данное свойство может привести к вытеканию и загрязнению электронных устройств. Во избежание этого в последнее время в жидкие металлы чаще добавляют частицы серебра, графена, алмаза, нитрида бора, меди и др. Коэффициент теплопроводности металлических термоинтерфейсов на порядок выше, чем у полимерных. Так, Жэнг и др. (Zhang et al.) [64] получили композиционный материал с $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20,5}\text{Sn}_{12,5}$ в качестве связующего и серебром, покрытым медью, в качестве наполнителя. Коэффициент теплопроводности композиционного материала составил 82,27 Вт/м·К при максимальном содержании наполнителя (25 об. %) и 25,01 Вт/м·К при оптимальном содержании (15 об. %), при котором сохраняется необходимая для заполнения пор текучесть. При сравнении данного композиционного материала с лучшими термопастами, представленными на рынке, в условиях, приближенных к реальным, удалось снизить температуру электронного устройства на 5 °С. Однако данный тип термоинтерфейсов намного дороже полимерных аналогов, требует оплавления при монтаже, что может привести к образованию пустот и растрескиванию материала в процессе эксплуатации [14, 26, 58].

Углеродные термоинтерфейсы в последнее время привлекают все большее внимание исследователей из-за рекордно высокого коэффициента теплопроводности. Например, Даи и др. (Dai et al.) [62] с помощью вакуумной фильтрации получили графеновый лист, сложенный затем специальным образом

и далее спрессованный, который обладал коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки $143 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, что на 1–2 порядка выше, чем у большинства углеродных термоинтерфейсов, описанных в литературе. Углеродные термоинтерфейсы получают в основном с помощью графитации полиимида, термического отжига восстановленного оксида графена и прессования терморасширенного графита. Данный тип термоинтерфейсов обладает высокой анизотропией и соответственно низким коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки, что больше подходит для использования в качестве распределителя тепла, нежели собственно термоинтерфейса. Также углеродные термоинтерфейсы хрупки, требуют жестких условий синтеза и обладают высоким контактным сопротивлением из-за повышенной твердости [14, 26, 58, 59].

И углеродные, и металлические термоинтерфейсы хорошо проводят ток, что ограничивает их применение в некоторых приложениях.

Термоклей. Связующее представляет собой полимер, обладающий высокой адгезией к материалам радиатора и корпуса электронного устройства. В основном используется эпоксидная смола (ЭС). Термоинтерфейсы данного типа образуют сильные межмолекулярные связи с обеими поверхностями и поэтому не требуют приложения внешнего давления. Теплопроводные адгезивы сходны по характеристикам с термопрокладками, однако являются менее прочными и обеспечивают высокую адгезию между поверхностями. Из недостатков использования термоклеев – в процессе сшивки при монтаже возможно большое различие КТР у термклея, поверхностей электронного устройства и радиатора, что может привести к разрушению материала [14, 32].

Термопрокладки представляют собой сшитый наполненный полимер (в основном используются силиконовые эластомеры), отличающийся мягкостью и гибкостью. За счет этих свойств термопрокладки намного проще в монтаже по сравнению с термопастами и показывают высокую эффективность в сборке с крупными зазорами и дефектами соприкасающихся поверхностей. Более того термопрокладки обладают достаточно высоким коэффициентом

теплопроводности и способны обеспечить необходимую электроизоляцию между радиатором и электронным устройством. Также с помощью подбора определенных наполнителей и методов их ориентирования возможно контролировать анизотропию коэффициента теплопроводности в широких пределах, что во многом определяет способность термоинтерфейса эффективно рассеивать тепло и устранять локальные перегревы [18]. Недостатками термопрокладок являются большая толщина термоинтерфейса и неравномерность толщины. Однако рациональным подбором методов получения термопрокладок данные недостатки можно нивелировать [1, 14, 32, 61].

Таким образом, термопрокладки являются перспективным термоинтерфейсом за счет своей универсальности и возможности регулировать свойства за счет выбора подходящих под конкретные цели наполнителя со связующим. Например, если нет жестких требований по электроизоляционным характеристикам, то возможно получить термопрокладки с коэффициентом теплопроводности, сравнимым с металлическими термоинтерфейсами. Так, Туерсун и др. (Tuersun et al.) [63] изготовили термопрокладку на основе силикона и графита с коэффициентом теплопроводности 46,3 Вт/м·К, которая обладала высокой эластичностью и низким термическим сопротивлением.

1.1.2 Требования к уровню свойств

Для эффективной работы электронного устройства необходимо, чтобы охлаждающие компоненты электронной сборки имели подходящие под конкретную область применения параметры, среди которых наиболее значимы следующие: коэффициент теплопроводности, термическое сопротивление, КТР, анизотропия коэффициента теплопроводности, толщина, механические свойства, стабильность свойств при эксплуатации и во времени, диэлектрические характеристики, стоимость и др.

Коэффициент теплопроводности и температуропроводность являются важнейшими параметрами, определяющим способность радиаторов и

термоинтерфейсов передавать и рассеивать тепло. Материалы с более низким коэффициентом теплопроводности (температуропроводностью) менее эффективно рассеивают тепло, что приводит к высокой разнице температур в сборке и перегреву электронного устройства. Для ПКМ коэффициент теплопроводности зависит от множества факторов: от природы, формы, дисперсности и содержания наполнителя в материале, его гранулометрического состава и распределения в полимерной матрице, смачивающих характеристик связующего по отношению к данному наполнителю, структуры межфазного слоя, природы и вязкости полимера, технологического процесса получения ПКМ и др. [15, 65].

Некоторые современные и распространенные методы исследования (например, метод лазерной вспышки) (особенно это актуально для пленочных термоинтерфейсов) измеряют непосредственно температуропроводность, которую можно пересчитать в коэффициент теплопроводности по формуле:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

где α – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$, λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$; C_p – теплоемкость, $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Использование температуропроводности возможно для сравнения материалов со схожими значениями теплоемкости и плотности, в ином случае удобнее использовать коэффициент теплопроводности. Однако высокое значение коэффициента теплопроводности не гарантирует высокую эффективность охлаждения электронной сборки – большую роль также играет термическое сопротивление системы охлаждения.

Общее *термическое сопротивление* представляет собой сумму из термического сопротивления термоинтерфейса и контактных термических сопротивлений на границе электронное устройство-термоинтерфейс и термоинтерфейс-радиатор:

$$R_{\text{общ}} = R_{\text{ТИМ}} + R_{\text{с1}} + R_{\text{с2}} \quad (2)$$

где $R_{\text{общ}}$ – общее термическое сопротивление, $\text{К}\cdot\text{м}^2/\text{Вт}$; $R_{\text{ТИМ}}$ – сопротивление термоинтерфейса, $\text{К}\cdot\text{м}^2/\text{Вт}$; $R_{\text{с1}}$ и $R_{\text{с2}}$ – контактные тепловые

сопротивления на границе электронное устройство-термоинтерфейс и термоинтерфейс-радиатор соответственно, $\text{K}\cdot\text{м}^2/\text{Вт}$.

Снизить контактное термическое сопротивление возможно за счет уменьшения шероховатости поверхностей, использования мягких термоинтерфейсов и приложения давления при монтаже, что позволяет увеличить фактическую площадь теплопередачи [14, 17]. Тепловое сопротивление термоинтерфейса возникает за счет рассеяния носителей тепла на дефектах и межфазных границах (для наполненных полимеров) наполнитель-связующее и наполнитель-наполнитель и зависит от его коэффициента теплопроводности и толщины. Чем выше коэффициент теплопроводности и меньше толщина, тем меньше термическое сопротивление [26, 62, 66].

В идеальном случае *толщина* термоинтерфейса должна быть минимальной и достаточной для заполнения всех неровностей поверхности (рисунок 4в), однако на практике это трудно реализуемо, и при термоциклировании может происходить образование пустот и разрушение термоинтерфейса из-за несовпадения КТР теплорассеивающего материала и прилегающих поверхностей. Толщина термоинтерфейсов зависит от размера частиц наполнителя, приложенного давления и количества нанесенного материала (рисунок 4), а для жидких термоинтерфейсов также и от их вязкости [32].

Коэффициент термического расширения. Во избежание нарушения сплошности термоинтерфейса или его разрушения необходимо использовать термоинтерфейс со значением КТР, близким к значению КТР корпуса электронного устройства, либо достаточно прочных и эластичных материалов для того, чтобы они были способны противостоять деформациям, возникающих при большой разнице КТР. Наиболее распространенные полимеры, используемые в промышленности, имеют КТР в интервале $25\text{--}200\cdot 10^{-6}$ 1/К. Добавлением частиц наполнителя возможно регулирование КТР для получения необходимого значения, в т.ч. близкого к нулю ($3\text{--}20\cdot 10^{-6}$ 1/К) [17, 23].

Диэлектрические характеристики. Помимо высокого коэффициента теплопроводности термоинтерфейсы в ряде применений (микроэлектроника,

радиосвязь, телекоммуникации и т.д.) [1, 8] должны иметь низкую диэлектрическую проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и высокое объемное сопротивление, чтобы уменьшить паразитные емкости и задержку сигнала во времени [67], а также исключить накопление статического заряда на поверхности электронного устройства и возникновение тока разряда [17, 20, 29].

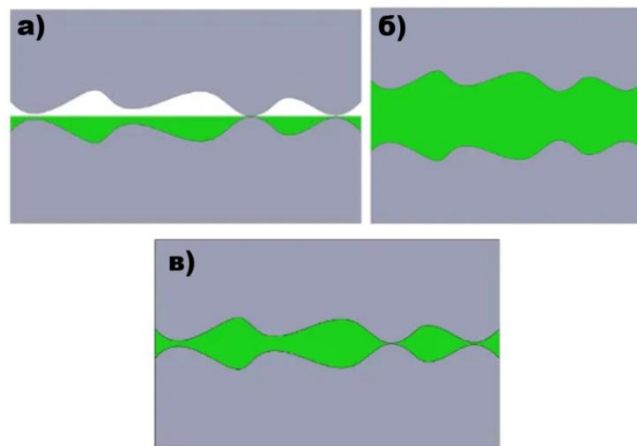


Рисунок 4 – Зависимость толщины термоинтерфейса от количества нанесенного материала:

(а) – недостаточное количество термоинтерфейса; (б) – избыточное; (в) – идеальное

Анизотропия коэффициента теплопроводности. Так как основной причиной отказа электронной аппаратуры является образование «горячих точек», то в первую очередь необходимо отвести тепло из данных зон. Термоинтерфейсы с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности позволяют оптимально распределить тепловые потоки в электронной сборке и, таким образом, устранить локальные перегревы и увеличить эффективность теплоотдачи (рисунок 5).

Использование слоистых наполнителей (графит, гексагональный нитрид бора, дисульфид молибдена и др.) с высоким аспектным отношением способствует увеличению анизотропии коэффициента теплопроводности термоинтерфейсов [17, 18, 30]. Например, Хан и др. (Han et al.) [30] с помощью двунаправленного замораживания получили ПКМ на основе ЭС и h-BN со значениями коэффициента теплопроводности 6,54 и 0,7 Вт/м·К в двух взаимоперпендикулярных направлениях (анизотропия более 9) при содержании

наполнителя 20 об. %, показав, что анизотропные ПКМ гораздо эффективнее справляются с локальными перегревами [67], чем изотропные (рисунок 6).

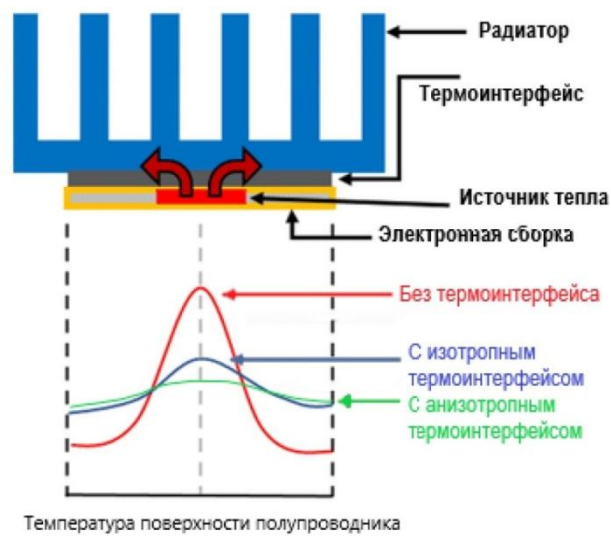


Рисунок 5 – Оптимальное распределение тепловых потоков в охлаждающей системе

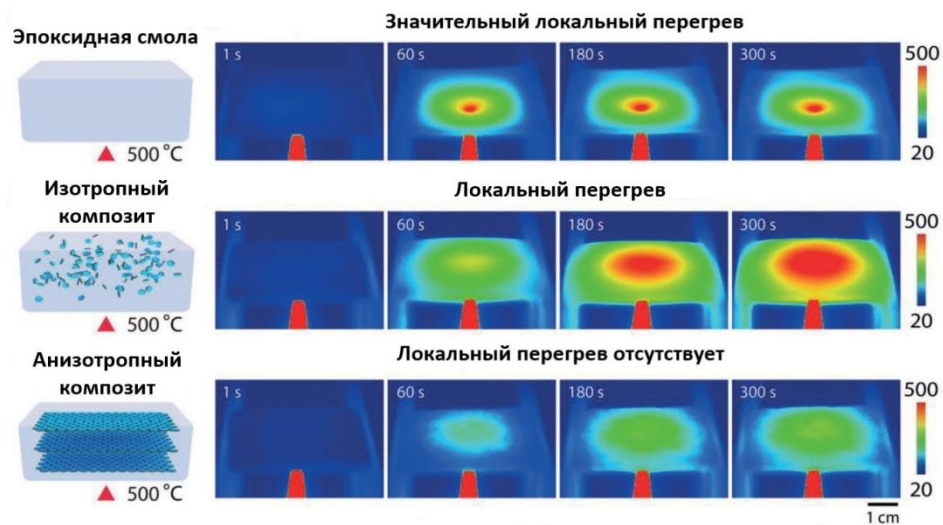


Рисунок 6 – Сравнение материалов с разной преимущественной ориентацией

Механические свойства. Основными механическими свойствами для термоинтерфейсов являются твердость и гибкость. Мягкие и гибкие термоинтерфейсы обеспечивают меньшее термическое сопротивление в электронной сборке, а также могут противостоять значительным перепадам температур [15, 17, 25].

Немаловажным параметром является также *стабильность свойств при эксплуатации во времени и по температуре*, т.к. электронная сборка часто подвергается перепадам температур и длительно работает при повышенной температуре, что часто приводит к старению полимера, окислению частиц наполнителя, разделению и миграции фаз в ПКМ и т.д. Достичь этого можно, используя химически инертные материалы с высокой температурой разложения, способные выдерживать множественное термоциклирование [68].

1.2. Полимерные композиционные материалы

Полимеры обычно используются в качестве матрицы при производстве термоинтерфейсов за счет высоких механических свойств, низкой плотности, легкости в обработке, отличных диэлектрических характеристик и т.д. [1, 3]. Однако, несмотря на все перечисленные достоинства, полимеры обладают низким коэффициентом теплопроводности (около 0,2 Вт/м·К) [6–8], что не может удовлетворить требованиям к системам охлаждения современной электроники [12, 69]. Решить эту проблему возможно введением в полимерную матрицу высокотеплопроводных наполнителей, которые помимо коэффициента теплопроводности улучшают диэлектрические характеристики, КТР, анизотропию коэффициента теплопроводности и др. свойства [1, 2]. Для того, чтобы получить материал в соответствии с вышеуказанными требованиями, необходимо учесть ряд факторов, которые определяют общую эффективность термоинтерфейса – способ получения ПКМ, природа наполнителя и связующего, содержание и распределение частиц наполнителя, межфазное термическое сопротивление (МТС), размер и форма частиц наполнителя [11, 24, 70, 71].

1.2.1. Способы получения полимерных композиционных материалов

Основными способами получения ПКМ, наполненных дисперсными частицами, являются смешение через раствор, *in situ* полимеризация, смешение в

расплаве полимера и 3D-печать. Первый метод чаще используется для получения пленочных ПКМ, а остальные для получения объемных ПКМ.

1.2.1.1. Смешение через раствор

Литье через раствор является самым распространенным методом получения полимерных композиционных пленок. Смешение компонентов происходит в растворе полимера с последующим литьем суспензии в форму необходимой конфигурации и удалением растворителя [72]. Данный метод прост в аппаратном исполнении и позволяет получать пленки с равномерной толщиной. Среди недостатков следует выделить малую производительность метода, возможность оседания частиц наполнителя в процессе сушки (что может привести к неравномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице), использование растворителей, зачастую токсичных, также есть некоторые трудности в получении толстых пленок и изделий сложной формы [73–76].

У данного метода есть несколько модификаций (центробежное литье [76–79], аэрозольное напыление [80], нанесение ракелем [81–84], метод переноса плавающей пленки, покрытие стержнем, покрытие окунанием и др. [85]), которые позволяют исключить некоторые его недостатки. О некоторых из них (вакуумная фильтрация, литье замораживанием) будет сказано в главе 1.2.5.

1.2.1.2. *In situ* полимеризация

Метод *in situ* полимеризации заключается в смешении наполнителя с мономером или с компонентом с низкой молекулярной массой с последующей его полимеризацией при нагревании, добавлении катализатора, облучении и др. (рисунок 7). Данный способ позволяет получать ПКМ на основе полимеров с малым временем жизни [72–75], а также улучшить взаимодействие наполнитель-связующее. Однако с помощью данного метода сложно получить ПКМ с высокой

анизотропией коэффициента теплопроводности без дополнительного ориентирования или структурирования частиц наполнителя.



Рисунок 7 – *In situ* полимеризация

Моханраман и др. (Mohanraman et al.) [86] с помощью данного метода получили ЭС со смесью ННБ (30 масс. %) и нанотрубок BN (1 масс. %) в качестве наполнителя с анизотропией коэффициента теплопроводности 2,3 при максимальном коэффициенте теплопроводности 3,43 Вт/м·К. Добавление нанотрубок BN позволило увеличить коэффициент теплопроводности ПКМ на 5 %.

1.2.1.3. Смешение в расплаве полимера

В данном методе смешивание компонентов происходит при температурах перехода полимера в вязкотекучее состояние [72–75]. Материал формуется и затем охлаждается для перехода полимера в твердое состояние. Чаще всего для смешения в расплаве используют экструзию (рисунок 8) или литье под давлением.

Процесс экструзии заключается в смешении компонентов с последующим выдавливанием смеси через формующую головку (фильеру) нужного поперечного сечения [87]. Преимуществами данного метода являются высокая производительность, отсутствие необходимости применения растворителей и возможность получения ПКМ с относительно высоким наполнением (25-

35 об. %), степенью ориентации частиц, а также для получения изделий сложных форм. Однако для получения пленок требуется использование значительных количеств материала (в разы больше, чем при литьевом методе), используется дорогостоящее оборудование, и в качестве связующего для будущего термоинтерфейса могут использоваться только полимеры, плавящиеся без заметного разложения. К тому же некоторые параметры, такие как температура расплава и время его пребывания в рабочем объеме экструдера довольно сложно контролировать [74].

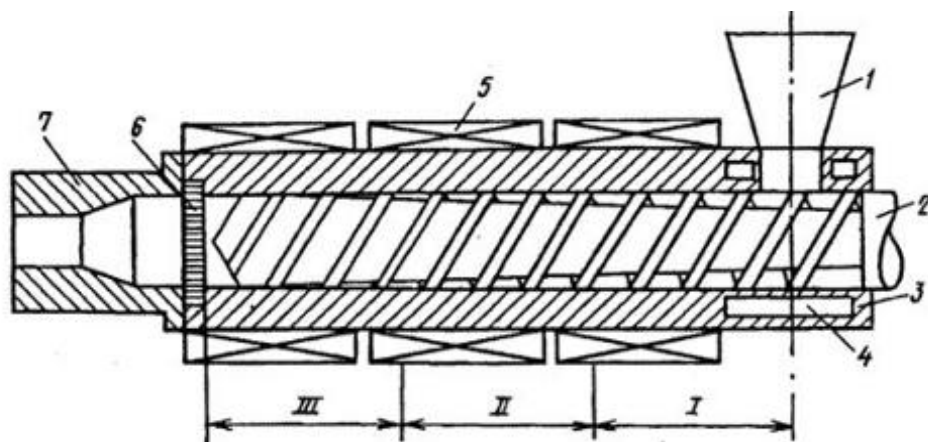


Рисунок 8 – Схема одношнекового экструдера: 1 – бункер; 2 – червяк (шнек); 3 – цилиндр; 4 – полость для циркуляции воды; 5 – нагреватель; 6 – решетка с сетками; 7 – формующая головка с адаптером; I – зона питания, II – зона плавления, III – зона дозирования

Фу и др. (Fu et al.) [88] методом экструзии получили силикон, наполненный углеродными волокнами, обладающий коэффициентом теплопроводности 18,5 Вт/м·К при содержании наполнителя 20 масс. %. Высокого значения коэффициента теплопроводности удалось достичь за счет ориентирования углеродных волокон в процессе экструзии.

1.2.2. Природа связующего и наполнителя

На сегодняшний день самыми распространенными материалами, используемыми в качестве термоинтерфейсов, являются наполненные

полимеры, так как они сочетают в себе теплопроводные свойства наполнителя и реологические свойства полимерной матрицы [32].

Главными критериями выбора полимерной матрицы являются ее вязкость, механические свойства, смачивающие характеристики и ее сродство с наполнителем. Самыми популярными полимерами являются силиконы и ЭС [32]. Однако исследуются и другие полимеры, такие как натуральные и синтетические каучуки [92], полиолефины [32] и др.

Перспективными связующими для получения пленочных термоинтерфейсов являются кремнийорганические эластомеры (силиконы), обладающие уникальным набором электрофизических (высокое объемное сопротивление, низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) и механических свойств, химической и термической стабильностью, низкими усадкой и газовыделением при сшивке [74, 93]. Благодаря эластичности и гибкости термопрокладки на основе силиконов обладают высокой эффективностью при сопряжении поверхностей даже с крупными воздушными зазорами [94, 95]. Например, Ю и др. (Yu et al.) [96] изготовили ПКМ на основе силикона и сферического h-BN методом *in-situ* полимеризации в поле центробежных сил при 15000 об./мин. При содержании наполнителя не более 40 масс. % полученный ПКМ обладал коэффициентом теплопроводности 4,0 и 3,2 Вт/м·К в двух взаимоперпендикулярных направлениях.

В качестве наполнителя обычно используют металлы, углеродные материалы и керамики [3, 7]. Добавление металлов (Ag, Ni, Ga, Cu и др.) и углеродных материалов (графен, УНТ, графит, алмаз и др.) позволяет получить ПКМ с высоким коэффициентом теплопроводности при низком содержании наполнителя. Однако ПКМ на их основе (кроме алмаза, который отличается дороговизной и трудностью в механической обработке) проводят электрический ток, что может быть недопустимо в некоторых областях применения [1, 7, 29, 97]. С другой стороны, керамические наполнители, помимо высокого коэффициента теплопроводности, обладают отличными диэлектрическими характеристиками. В

качестве керамических наполнителей часто используют AlN, Al₂O₃, SiC, h-BN и др. [4, 7, 23] Среди перечисленных наполнителей перспективным является h-BN за счет своего высокого собственного коэффициента теплопроводности (более 300 Вт/м·К) [4, 36], исключительных диэлектрических характеристик [1, 8, 12], низкой плотности и слоистой структуры [12, 29], что позволяет получать ПКМ с регулируемой анизотропией [65]. Например, Хамидинжад и др. (Hamidinejad et al.) [98] получили ПКМ полиэтилен/h-BN (содержание h-BN 23,2 об. %) на двухшнековом экструдере с последующим литьем под давлением – коэффициент теплопроводности ПКМ составил 10,11 Вт/м·К и 0,28 Вт/м·К в двух взаимноперпендикулярных направлениях (анизотропия составила 36,1), а диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь составили 2,9 и 0,006 соответственно [65]. Низкий коэффициент теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки может быть связан с низким содержанием наполнителя, из-за чего ориентация наполнителя происходит без стерических затруднений.

Также в качестве наполнителя возможно использование смеси частиц разной природы, т.к. это позволяет увеличить как коэффициент теплопроводности за счет синергетического эффекта, так и улучшить некоторые свойства ПКМ, например, диэлектрические за счет использования керамических наполнителей [17]. Так, Денг и др. (Deng et al.) [99] получили композиционный материал из силикона с гибридным наполнителем h-BN/многослойный графен в соотношении 1/10 с коэффициентом теплопроводности 0,69 Вт/м·К при содержании наполнителя 10 масс. %. Добавление h-BN позволило увеличить объемное электрическое сопротивление на 4 порядка с $\approx 10^7$ Ом·см до $\approx 10^{11}$ Ом·см.

1.2.3. Межфазное термическое сопротивление

При добавлении частиц наполнителя в полимерную матрицу неизбежно рассеивание фононов на границах наполнитель-связующее и наполнитель-наполнитель. Высокое МТС является основным фактором, препятствующим

созданию высокотеплопроводных ПКМ. При низком содержании наполнителя основным фактором, влияющим на коэффициент теплопроводности ПКМ, является взаимодействие на границе наполнитель-связующее, в то время как при высоких наполнениях доминирующим фактором становится взаимодействие на границе наполнитель-наполнитель. Результаты расчета неравновесной функции Грина показывают, что высокая прочность связи и близкие параметры кристаллических решеток на границах позволяют уменьшить МТС [10].

Эффективными подходами для снижения МТС являются: функционализация частиц наполнителя, гетерогенная полимеризация на поверхности наполнителя и использование наночастиц в качестве теплопроводящих мостиков между наполнителями. Как показывают литературные данные, ковалентная и нековалентная функционализация частиц наполнителя зачастую эффективна за счет улучшения взаимодействия наполнитель-связующее и связывания колебательных фононных спектров полимера и наполнителя [15]. Например, Жанг и др. (Zhang et al.) [100] модифицировали поверхность h-BN полиглицидилметакрилатом, что позволило увеличить коэффициент теплопроводности ПКМ на основе ЭС на $\approx 15\%$ до 1,192 Вт/м·К при содержании наполнителя 16 об. %.

Однако при избыточной функционализации возможно увеличение дефектности кристаллической решетки наполнителя, что приводит к значительному снижению коэффициента теплопроводности ПКМ [15]. Так, Янг и др. (Yang et al.) [101] показали, что увеличение количества $-\text{OH}$ и $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ групп на поверхности h-BN приводит к снижению его собственного коэффициента теплопроводности. Также при модификации наполнителя следует подбирать материалы таким образом, чтобы сила взаимодействия наполнителя со связующим и наполнителя с наполнителем была примерно одинаковой. В противном случае если взаимодействие наполнитель-наполнитель сильнее взаимодействия наполнитель-связующее, то будут образовываться агрегаты частиц наполнителя, разделенные между собой прослойкой полимерного связующего. Если же взаимодействие наполнитель-наполнитель слабее взаимодействия наполнитель-связующее, то частицы по возможности будут

изолироваться друг от друга. В обоих случаях коэффициент теплопроводности будет понижаться [31].

Гетерогенная полимеризация обычно включает в себя две стадии: активация поверхности наполнителя функциональными группами (например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) с последующей реакцией с полимером [15]. Таким образом Руан и др. (Ruan et al.) [102] изготовили ПКМ на основе полиимида и восстановленного оксида графена, функционализованного NH_2 -группами. Модификация восстановленного оксида графена позволила увеличить коэффициент теплопроводности ПКМ более чем на 20 %, достигнув значения 7,13 и 0,74 Вт/м·К в двух взаимоперпендикулярных направлениях по сравнению с 5,50 и 0,62 Вт/м·К.

В качестве теплопроводящих мостиков обычно используют УНТ, нанопроволоки Ag, Cu, наночастицы Cu, наноалмазы, нанотрубки BN, наночастицы Al_2O_3 и др. С помощью данного подхода Донгу и др. (Dong et al.) [103] удалось увеличить коэффициент теплопроводности ПКМ на основе полиимида и смеси ННБ и нанопроволок Ag на ≈ 45 % (4,75 Вт/м·К) при содержании наполнителя 20 масс. % по сравнению с ПКМ только с ННБ (3,25 Вт/м·К).

1.2.4. Морфология частиц наполнителя

Содержание наполнителя является одним из важнейших факторов, влияющих на коэффициент теплопроводности ПКМ. Когда содержание наполнителя низкое, распространение тепла в ПКМ затруднено за счет отсутствия теплопроводящих путей и рассеивания фононов на границе наполнитель-связующее (рисунок 9а) [32]. При увеличении содержания наполнителя доля границ наполнитель-наполнитель увеличивается и происходит значительное увеличение коэффициента теплопроводности ПКМ – это происходит при критическом содержании наполнителя, называемым порогом перколяции (рисунок 9б), который зависит от аспектного отношения, размера частиц наполнителя и множества других факторов и может составлять от сотых долей

об. % для частиц с высоким аспектным отношением до нескольких десятков об. % для сферических частиц микрометрового размера. Хотя эффект перколяции не всегда наблюдается в явном виде (как, например, для электропроводности в системах с электропроводным наполнителем) из-за того, что полимер не может считаться идеальным теплоизолятором, концепция «теплопроводящих путей» широко используется в научной литературе [32, 104].

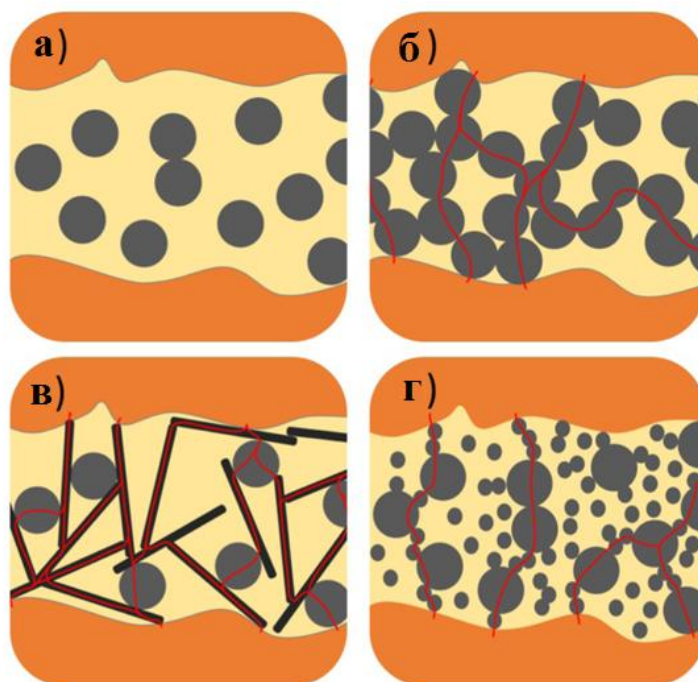


Рисунок 9 – Иллюстрация концепции перколяции: (а) ПКМ с содержанием наполнителя ниже порога перколяции; (б) ПКМ с содержанием наполнителя выше порога перколяции; (в) ПКМ с наполнителем с большим аспектным отношением; (г) ПКМ с частицами разных размеров

Увеличение содержания наполнителя целесообразно до определенного для каждого ПКМ уровня, т.к. при превышении этого уровня ПКМ становится твердым, хрупким, ухудшаются другие его механические характеристики, и увеличивается плотность и стоимость ПКМ. Также получение высоконаполненных ПКМ осложнено с технологической точки зрения – увеличивается вязкость раствора или расплава, наблюдается оседание и агрегация частиц наполнителя и т.д. Использование наполнителей с различной морфологией позволяет увеличить

эффективную степень наполнения ПКМ и добиться более высоких значений коэффициента теплопроводности при более низких содержаниях наполнителя (рисунок 9в) [15, 17, 32]. Так, Ли и др. (Li et al.) [105] получили материал на основе ЭС и целлюлозы в качестве связующего и смеси 0D Al_2O_3 и нановискеров BN (7 к 1) в качестве наполнителя. При содержании наполнителя 8,6 масс. % ПКМ достиг коэффициента теплопроводности 1,92 Вт/м·К.

Другим параметром, влияющим на эффективность будущих ПКМ, является форма частиц (аспектное отношение), который определяет тип контакта (точечный, плоскостной, линейный) теплопроводящих частиц, а также их характер распределения в связующем [8, 10]. При создании ПКМ обычно используют 1D+3D, 1D+2D, 2D+3D смеси, также возможно сочетание с 0D-частицами. Использование 2D-наполнителей позволяет регулировать анизотропию коэффициента теплопроводности ПКМ, обеспечивая плоскостной контакт между частицами, а использование 1D-наполнителей позволяет создавать теплопроводящие «мостики», увеличивая тем самым коэффициент теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки [15–17]. 0D-наполнитель (частицы с низким аспектным отношением) отличаются своей высокой удельной поверхностью и используются для заполнения промежутков между частицами. В то время как 3D-наполнитель, представляющий собой структурированные в полимерной матрице частицы наполнителя, позволяет сконструировать будущий теплопроводный скелет ПКМ [8, 10, 33]. Например, Хуи и др. (Hui et al.) [106] изготовили аэрогель из оксида графена и нитрида бора в соотношении 3:1 с последующей сушкой и инфильтрацией полученного аэрогеля н-октадеканом. Полученный ПКМ обладал коэффициентом теплопроводности 1,444 Вт/м·К.

Таким образом, использование смесей наполнителей с различными размером и формой может значительно облегчить образование теплопроводящих путей в полимерной матрице за счет заполнения промежутков между частицами и увеличения площади контакта между ними. 3D-структурирование наполнителя позволит получить ПКМ с заранее заданными теплофизическими свойствами.

1.2.5. Ориентирование и 3D-структурирование частиц наполнителя

Получить ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности можно несколькими способами. Одним из самых простых является использование слоистых частиц в качестве наполнителя. Однако анизотропия коэффициента теплопроводности при использовании слоистых наполнителей без применения специальных приемов редко превышает 2, поэтому для ее увеличения необходимо проводить подготовку наполнителя и/или ориентировать/структурировать частицы наполнителя в полимерной матрице [8].

При ориентировании/структурировании, помимо увеличения анизотропии, также удастся увеличить коэффициент теплопроводности ПКМ по сравнению с термоинтерфейсом со случайным распределением частиц в связующем, коэффициент теплопроводности которого редко превышает 5 Вт/м·К [107]. Самыми распространенными методами ориентирования являются горячее прессование (рисунок 11) [97, 108], вакуумная фильтрация (рисунок 12) [97, 109], электроспиннинг и электрофлокирование (рисунок 13) [112, 111], а также приложение магнитных [112, 113] или электрических [114] полей к материалу и др. [8, 15–17]. О некоторых других способах ориентирования (экструзия, покрытие ракелем, центробежное литье, 3D-печать) было сказано ранее.

Как правило, при ориентировании магнитными и электрическими полями не удастся достичь высоких значений анизотропии [112–114], а иногда коэффициент теплопроводности даже уменьшается, поскольку зачастую для лучшего ориентирования частиц наполнителя модифицируют поверхность наполнителя, что может негативно сказаться на взаимодействии наполнитель-связующее [113]. Например, Ши и др. (Shi et. al.) [113] получили многослойный графен, покрытый Fe_3O_4 , который затем использовали в качестве наполнителя для силикона. Исследование показало, что при ориентировании в магнитном поле можно добиться увеличения коэффициента теплопроводности ПКМ при содержании наполнителя 5 масс. % на 40% по сравнению с ПКМ со случайно распределенным наполнителем. Однако также было показано, что модификация поверхности

наполнителя с помощью Fe_3O_4 при больших концентрациях уменьшает коэффициент теплопроводности ПКМ за счет ухудшения контакта наполнитель-наполнитель и наполнитель-связующее.

При горячем прессовании образец помещается в пресс-форму специальной конфигурации, после чего форма нагревается и к образцу прикладывается давление (рисунок 10). За счет взаимодействия частиц наполнителя со стенками пресс-формы происходит ориентация анизометрических частиц.

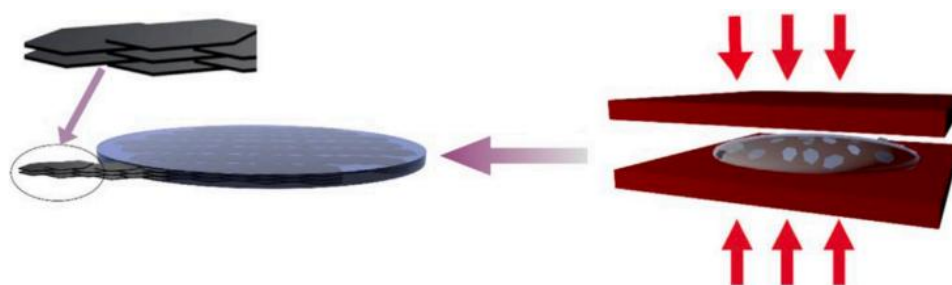


Рисунок 10 – Горячее прессование

Данным способом Вэнгу и др. (Wang et al.) [108] удалось достичь анизотропии коэффициента теплопроводности более 30 для ННБ (13,4 об. %) в матрице полистирола при максимальном значении коэффициента теплопроводности 8 Вт/м·К.

Вакуумная фильтрация заключается в пропускании раствора полимера с наполнителем через фильтр, в результате чего частицы наполнителя ориентируются в потоке жидкости (рисунок 11). Ху и др. (Hu et al.) [109] получили целлюлозное волокно методом вакуумной фильтрации, наполненное ННБ с ОН-группами (12,5 об. %) с анизотропией коэффициента теплопроводности 40 при максимальном коэффициенте теплопроводности 15 Вт/м·К.

Электроспиннинг (рисунок 12) заключается в распылении полимерных растворов или расплавов и вытягивании полимерных нитей посредством электростатических сил. Изменением диаметра электропряденого волокна можно регулировать коэффициент теплопроводности ПКМ. В дополнение к ориентации частиц наполнителя, а также полимерных волокон, электропряденные ПКМ имеют

меньшие расстояния между частицами наполнителей, что дополнительно улучшает коэффициент теплопроводности ПКМ [110].

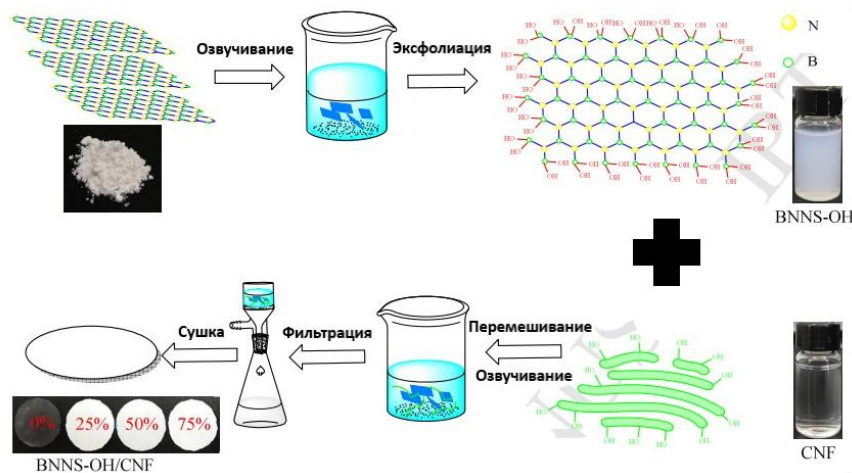


Рисунок 11 – Вакуумная фильтрация

Например, с помощью данного метода Хоссейн и др. (Hossain et al.) [111] изготовили ПКМ на основе поливинилбутираля и AlN/SiO_2 , который обладал коэффициентом теплопроводности в плоскости пленки $39,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ и коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки $1,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при содержании наполнителя 57 об. %.

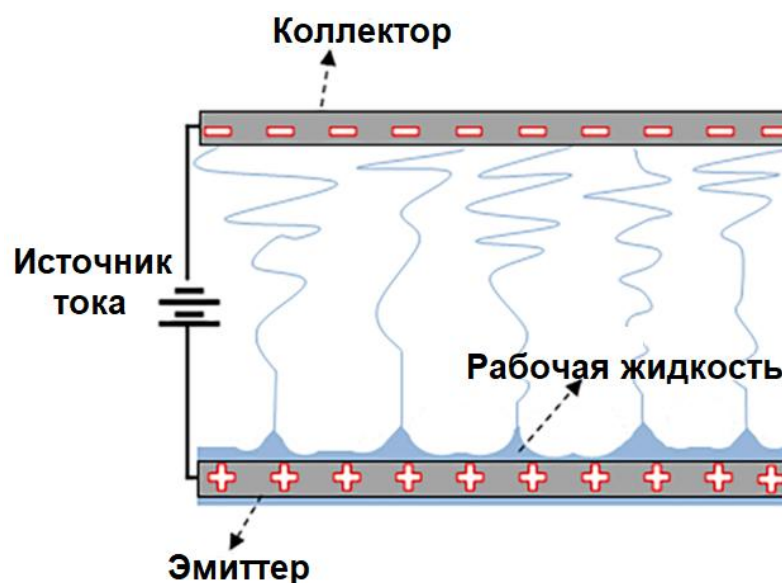


Рисунок 12 – Электроспиннинг

Однако при вышеперечисленных методах ориентирования, полученные ПКМ зачастую обладают избыточно высоким значением анизотропии и низким коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки. Поэтому все чаще исследователи начинают использовать различные методы 3D-структурирования для улучшения эффективности получаемых ПКМ. Широко используемыми в литературе методами 3D-структурирования являются литье замораживанием (рисунок 13) [30, 97, 115], ХОГФ [116], темплатный синтез [117], механическая нарезка [118] и др. [8, 10, 15–17].

Литье замораживанием подходит для ПКМ с содержанием наполнителя не более 15 об. % [97] и заключается в охлаждении суспензии наполнителя в растворителе (чаще всего вода) и сублимационной сушкой с последующей инфильтрацией связующего в 3D-скелет наполнителя (рисунок 13).

Таким методом Вэнгу и др (Wang et al.) [115] удалось получить полиуретан, наполненный смесью восстановленного оксида графена и графита с коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки 2,15 Вт/м·К и его анизотропии 1,5 при степени наполнения 25 масс. %. Также, Хан и др. (Han et al.) [16] с помощью литья замораживанием получили анизотропный материал на основе ННБ и ЭС. ПКМ обладал коэффициентом теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки 6,07 Вт/м·К и анизотропией коэффициента теплопроводности 12 при содержании наполнителя 15 об. %.

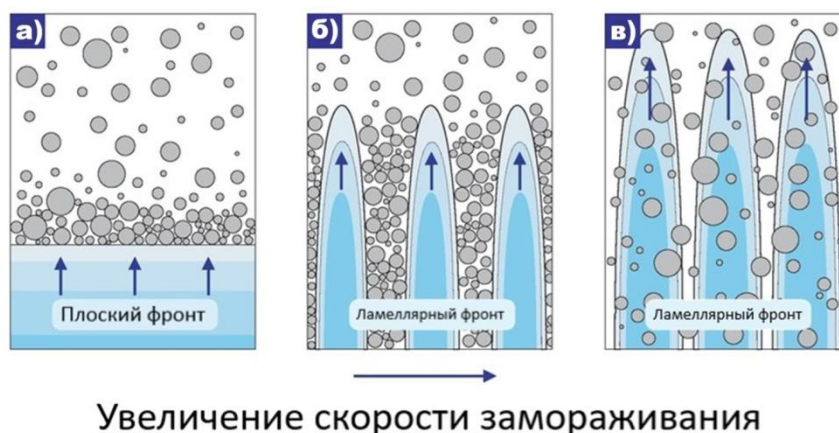


Рисунок 13 – Литье замораживанием

Темплатный синтез широко используется при создании 3D-структур для композиционных материалов и заключается в помещении материала в темплат определенной структуры с последующим его удалением, в результате чего получается материал, повторяющий структуру темплата. Далее 3D-скелет пропитывается необходимым связующим. В качестве темплата могут использоваться лед, неорганические соли, белки, пены различного состава и др. [17]. Вэнг и др. (Wang et al.) [117] использовали в качестве темплата эмульсию Пиккеринга на основе воды, стирола и h-BN. С помощью *in-situ* полимеризации удалось получить микросферы полистирол/h-BN, которые затем прессовали при температуре более 80 °С. Полученный ПКМ обладал коэффициентом теплопроводности 0,94 Вт/м·К при содержании наполнителя 33,3 масс. %.

1.3. Ультразвуковая эксфолиация

Добиться высоких значений коэффициента температуропроводности и теплопроводности можно, применяя теплопроводные наполнители с высоким аспектным отношением и малыми геометрическими размерами (рисунок 9) [119]. Слоистые кристаллы (графит, h-BN и др.) отвечают этим требованиям, более того, с помощью различных методов подготовки можно дополнительно увеличить их аспектное отношение (т.е. получить 2D-материалы), что благоприятно сказывается на теплофизических свойствах термоинтерфейса [7, 37, 119].

Для подготовки наполнителя используют методы, позволяющие получить частицы с высоким аспектным отношением, такие как механическая эксфолиация [42, 120], химическая эксфолиация [39–41, 45], электрохимическая эксфолиация [43, 44, 121], жидкофазная УЗ эксфолиация [36, 122], ХОГФ [46] и др. [37–38]. Наиболее распространенными и широко описанными методами подготовки наполнителя для ПКМ являются эксфолиация в шаровой мельнице (рисунок 14а), УЗ эксфолиация (рисунок 14в) и химическая эксфолиация (рисунок 14б).

Все эти способы является легко масштабируемыми и простыми в аппаратном оформлении, однако наиболее подходящим способом подготовки

для дальнейшего использования частиц в качестве наполнителя в ПКМ представляется УЗ-эксфолиация, так как этот метод почти не вносит дефектов в будущий 2D-материал, в отличие от эксфолиации в шаровой мельнице [43]; кроме того, при УЗ-эксфолиации не используются высокореакционноспособные токсичные вещества, в отличие от химической эксфолиации [36].

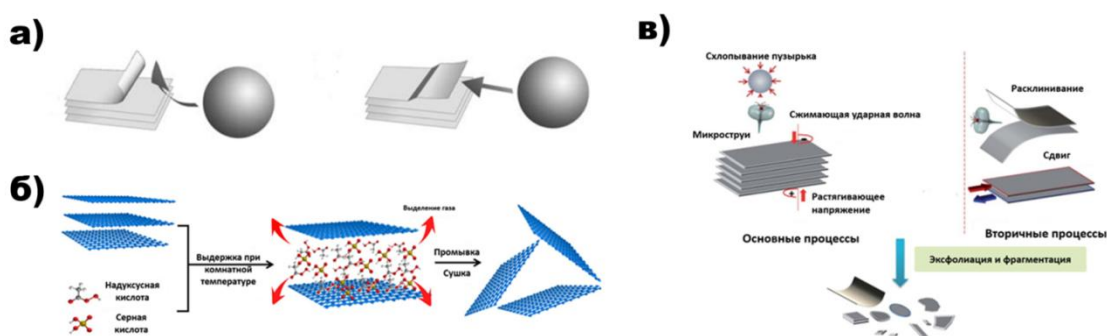


Рисунок 14 – Способы эксфолиации: а) механизм эксфолиации в шаровой мельнице;
 б) механизм УЗ эксфолиации; в) механизм химической эксфолиации

При обработке суспензий слоистых кристаллов УЗ происходит их разрушение за счет образования в суспензии кавитационных полостей из-за нарушения сплошности жидкости с последующим резким схлопыванием, в результате чего возникает локальный нагрев и образование ударных волн, которые эксфолируют (расслаивают) материал посредством расклинивания и сдвига (рисунок 14в) [43, 124]. Подбором различных параметров (типа, времени, мощности УЗ-воздействия, температуры и др.) можно добиться разрушения материала по относительно слабым ван-дер-ваальсовым связям между слоями двумерных кристаллов, сохраняя структуру материала в плоскости слоя [36].

Большое влияние на эффективность процесса УЗ-эксфолиации, стабильность получаемых суспензий и аспектное отношение 2D-материала имеют температура, продолжительность процесса, мощность УЗ-излучения, а также природа ДС и ПАВ [28] или интеркалятов [125].

1.3.1. Термодинамика жидкофазной эксфолиации

Одним из важнейших факторов, влияющих на выход и качество получаемых 2D-материалов при УЗ эксфолиации, является выбор ДС. При выборе ДС должна удовлетворять нескольким критериям: 1) способствовать эффективной эксфолиации с высоким выходом 2D-материала; 2) стабилизировать полученный материал после эксфолиации; 3) обладать низкой токсичностью и низкой температурой кипения. На сегодняшний момент не разработано теорий, объясняющих механизм жидкофазной УЗ-эксфолиации, поэтому большинство исследователей сосредоточено на изучении термодинамики процесса [50].

Для эффективной эксфолиации необходимо, чтобы энергия Гиббса смешения была отрицательной. Энергия Гиббса смешения рассчитывается по следующей формуле [126, 127]:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, Дж/м³; T – температура, К; $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения, Дж/м³К. Энтропийный фактор всегда способствует растворению, т.к. $\Delta S_{\text{см}} > 0$. Так, в истинных растворах за счет значительной величины энтропии смешения процесс растворения происходит самопроизвольно. Однако при смешении жидкости с 2D-материалом величины энтропии смешения зачастую недостаточно для преодоления энтальпийного фактора и обеспечения самопроизвольности процесса эксфолиации. Для обеспечения эффективной эксфолиации необходимо снижать влияние энтальпийного фактора, который в конденсированных системах в основном определяется межатомным взаимодействием компонентов. Таким образом, одними из основных параметров определяющих величину энтальпийного фактора, является поверхностная энергия слоистого кристалла и поверхностное натяжение ДС – они должны иметь близкое значение, что должно привести к минимуму $\Delta H_{\text{см}}$ [50]:

$$\Delta H_{\text{см}} \approx \frac{2}{s} \left(\sqrt{E_{\text{пов}}^{2D}} - \sqrt{E_{\text{пов}}^S} \right)^2 \varphi (1 - \varphi) \quad (4)$$

где $V_{\text{см}}$ – объем смеси; s – толщина слоистого материала; $\sqrt{E_{\text{пов}}^i}$ – квадратный корень поверхностной энергии компонента (значение поверхностной энергии жидкости примерно на 30 мДж/м² больше, чем ее значение поверхностного натяжения (при комнатной температуре) [128]); φ – объемная доля дисперсной фазы. Например, Коулман и др. (Coleman et al.) [129] показали, что эффективная эксфолиация с высоким выходом и высокой стабильностью получаемой суспензии может быть получена в НМП и ДМФА за счет близких значений поверхностных энергий. Данные жидкости обладают поверхностным натяжением ≈ 40 мДж/м², что примерно равно значению поверхностной энергии 70 мДж/м² [128] близкой к таковой для графена (68 мДж/м²) [129].

Однако, как показывают литературные данные, совпадение поверхностных энергий не гарантирует эффективного протекания процесса эксфолиации, т.к. некоторые жидкости, имея схожую поверхностную энергию со слоистым кристаллом, не способствуют образованию стабильных суспензий с высоким выходом [48, 130]. Поэтому необходимо учитывать другие критерии для выбора ДС – одним из которых являются параметры растворимости Гильдебранда, согласно которым энтальпию смешения можно выразить как:

$$\Delta H_{\text{см}} = \left(1 - \frac{d}{3}\right)(\delta_A - \delta_B)^2 \varphi(1 - \varphi) \quad (5)$$

где δ_A и δ_B – параметры растворимости Гильдебранда (квадратный корень плотности энергии когезии – количество энергии, необходимое для преодоления всех межмолекулярных сил в 1 см³ вещества) для дисперсной фазы и ДС соответственно [50, 131], d – размерность частиц (для 0D частиц равна 0, для 1D частиц равна 1, для 2D частиц равна 2) [132]. Так же, как и с поверхностной энергией, совпадение этих двух параметров по значению благоприятно сказывается на выходе 2D-материала. При получении соотношения (5) было сделано предположение об отсутствии специфических сил взаимодействия (полярные функциональные группы, водородные связи и др.) между ДС и дисперсной фазой. Таким образом, параметры растворимости Гильдебранда хорошо подходят для описания неполярных систем, что ограничивает их

применение в качестве универсального критерия для выбора ДС для эксфолиации [49, 133]. Для более точного выбора ДС используются параметры растворимости Хансена (HSP), которые учитывают определенные типы взаимодействий, а именно дисперсионные (δ_D), полярные (δ_P) и водородные связи (δ_H):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (6)$$

δ_D определяет атомные неполярные взаимодействия между мгновенным и наведенным диполями (силы Лондона), δ_P определяет межмолекулярные взаимодействия между двумя постоянными диполями, δ_H определяет межмолекулярное взаимодействие посредством водородных связей [133].

Таким образом, с учетом HSP формулу (5) можно записать в виде:

$$\Delta H_{\text{см}} = (1 - \frac{a}{3})\varphi(1 - \varphi)((\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2) \quad (7)$$

Очевидно, что существуют другие типы взаимодействий, определяющие когезию материала, например, металлические связи, электростатические взаимодействия, индукционное притяжение и др., которые учтены в работах других авторов [134–137], однако использование трех параметров позволяет заметно облегчить их использование, обеспечивая хорошую предсказательную способность и согласованность с экспериментальными данными [131].

1.3.2. Выбор дисперсионной среды и вспомогательных веществ

Как было указано выше, помимо подходящих термодинамических параметров ДС следует также учитывать ее токсичность и температуру кипения. Согласно литературным данным лучшими чистыми ДС для 2D-материалов (графен, h-BN, MoS₂) являются НМП и ДМФА [138, 139]. Применение ионных жидкостей в качестве ДС также позволяет получить 2D-материалы с большим аспектным отношением и с большим выходом [125].

Однако использование НМП, ДМФА или ионных жидкостей в качестве ДС при УЗ эксфолиации связано с некоторыми проблемами. Данные жидкости имеют высокую температуру кипения, что вызывает трудности при их удалении, и они токсичны, а последние к тому же дорогие. Поэтому исследования в последнее

время направлены на использование низкокипящих и мало- или нетоксичных соединений, таких как вода, этанол, изопропанол, их смеси и др. [125].

Использование ДС, одновременно функционализирующих поверхность 2D-материала, позволяет достичь более высоких выходов, чем при использовании жидкостей, не взаимодействующих со слоистым материалом [140–143]. Так, было показано, что ННБ и графен, несмотря на свою гидрофобность и сильное отличие в HSP с водой при обработке УЗ могут образовывать стабильные дисперсии с относительно высоким выходом. Все дело в том, что при обработке УЗ происходит гидролиз нитрида бора и графена, из-за чего полученный 2D-материал обладает малыми латеральными размерами и толщиной (рисунок 15) [133, 144], что может неблагоприятно сказаться на теплофизических свойствах ПКМ на их основе.

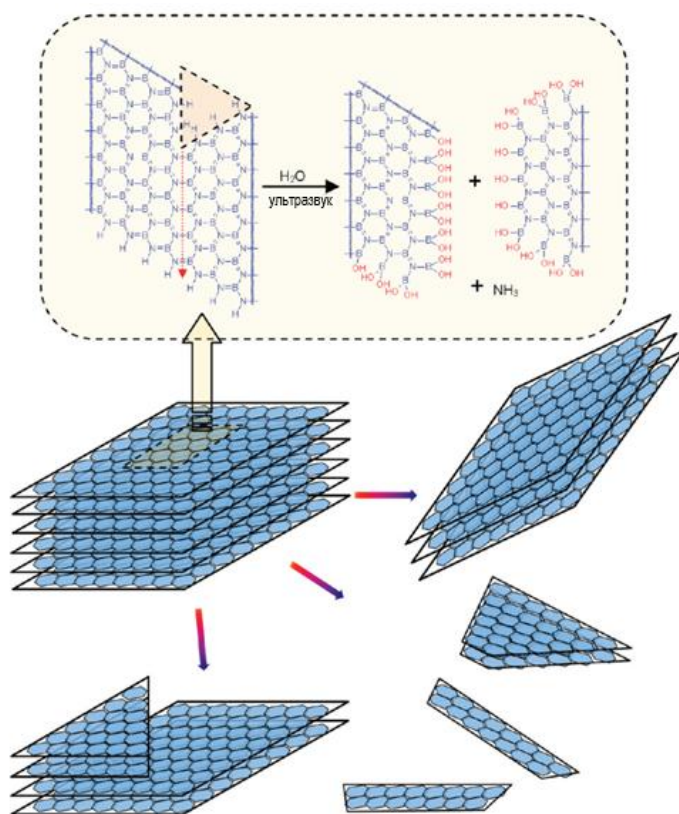


Рисунок 15 – Механизм эксфолиации при параллельном протекании гидролиза

Однако эксфолиация с использованием перечисленных выше низкокипящих жидкостей намного менее эффективна по сравнению с НМП, ДМФА и др., и часто

приводит к агрегации частиц. Для преодоления данной проблемы необходимо использовать ПАВ или другие вспомогательные вещества, которые изменяют межфазное натяжение между жидкостью и слоистым кристаллом, снижают энергию взаимодействия между слоями и/или предотвращают reagregацию эксфолиированных частиц [50].

Интеркаляцией слоистого кристалла можно добиться увеличения межплоскостного расстояния и, таким образом, уменьшения энергии взаимодействия между слоями, что облегчает последующую эксфолиацию, что важно для материалов с сильным межплоскостным взаимодействием, как, например, h-BN. Интеркаляцию можно осуществить различными способами: электрохимическим, газофазным или жидкофазным [145]. Распространенными интеркалятами являются металлоорганические соединения (бутиллитий, нафталениды щелочных металлов), щелочные металлы, анионы различных кислот, кислород и др. [39, 146–150]. Большинство из этих интеркалятов являются высокореакционноспособными соединениями чувствительными к кислороду воздуха и влаги [151].

Интеркаляция слоистых материалов зачастую является длительным процессом, требующим последующей очистки 2D-материалов от интеркалятов. Удобнее использовать вещества (ПАВ, полимеры), концентрирующиеся на поверхности слоистого кристалла, которые под действием УЗ способствуют эксфолиации и стабилизируют суспензию. Более того возможно подобрать ПАВ, улучшающий взаимодействие наполнитель-связующее в будущем ПКМ с 2D-материалом в качестве наполнителя. Также использованием ПАВ можно добиться изменения HSP слоистого кристалла, открывая, таким образом, новые пути для УЗ эксфолиации 2D-материалов с водой в качестве ДС [138].

Например, в работе [152] при сравнении катионных, анионных и неионогенных ПАВ для эксфолиации h-BN было показано, что использование последних (особенно с высокой молекулярной массой) позволяет добиться относительно большего выхода за счет того, что стерические затруднения играют большую роль в стабилизации частиц, чем электростатическое отталкивание

[125]. Однако использование ионогенных ПАВ позволяет получить более устойчивую во времени суспензию.

Исследования Гвардиа и др. (Guardia et al.) [152, 153] (см. рисунок 16, таблицу 2) показали, что при УЗ-обработке графита в УЗ-ванне, наибольший выход наблюдался при использовании неионогенного ПАВ Р-123, а для ННБ и MoS_2 удалось достичь более высокой концентрации эксфолиированных частиц при использовании Brij 30 и P-123 соответственно.

В качестве ПАВ используют полиароматические молекулы для улучшения стабильности получаемой суспензии за счет π - π взаимодействия, такие как натриевая соль 1,3-пирендисульфоновой кислоты, фталоцианин никеля пирен-сопряженная гиалуроновая кислота, и каликс[8]арен *n*-фосфоновой кислоты [154].

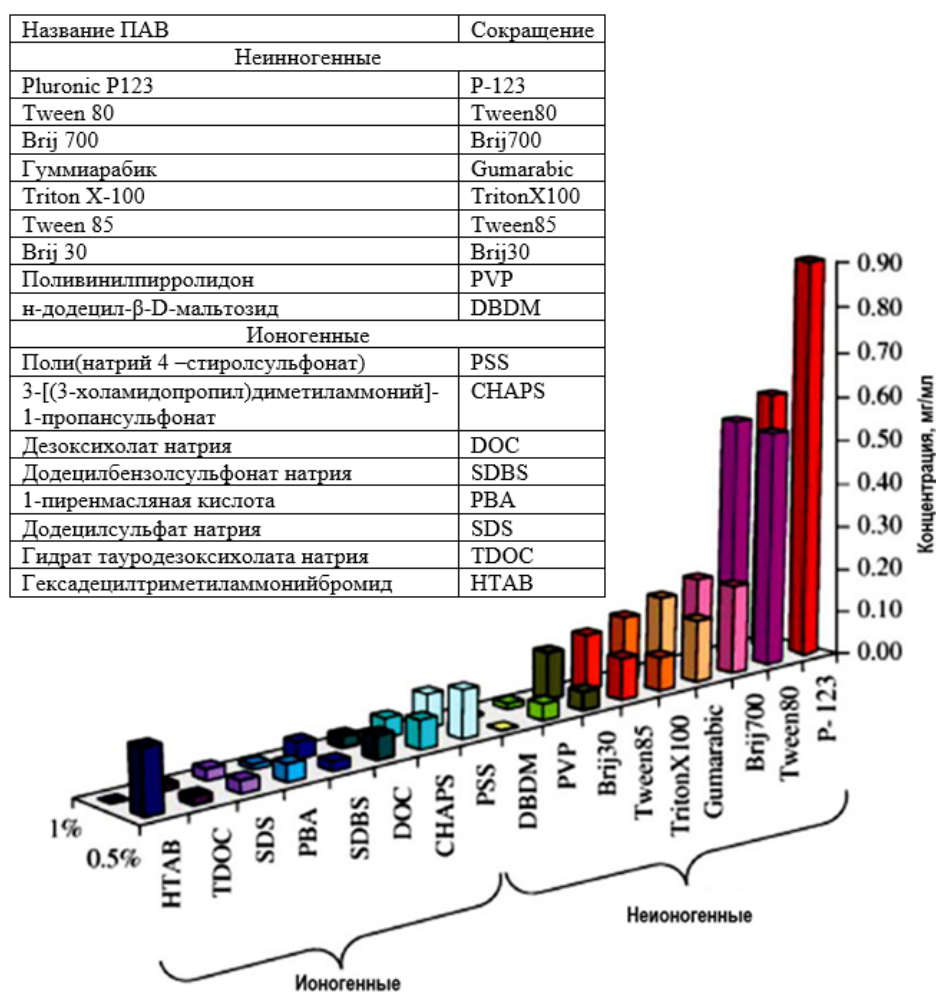


Рисунок 17 – Сравнение эффективности различных ПАВ при эксфолиации графита в водной среде

Таблица 2 – Влияние природы ПАВ на эффективность эксфолиации h-BN и MoS₂ в водной ДС

ПАВ	h-BN		MoS ₂	
	Концентрация ПАВ, мг/мл	Концентрация 2D-материала, мг/мл	Концентрация ПАВ, мг/мл	Концентрация 2D-материала, мг/мл
Неионогенные				
Brij 30	8	0,180	8	0,50
Brij 700	2	0,070	4	0,52
DBDM	2	0,046	10	1,2
Гуммиарабик	2	0,056	8	0,4
P-123	26	0,080	12	12
Поливинилпирролидон	1	0,110	2	0,22
Triton X-100	8	0,050	10	0,60
Tween80	6	0,080	6	1,5
Tween 85	12	0,050	2	0,25
Ионогенный				
Холат натрия	4	0,08	6	0,38

Для h-BN были получены водные суспензии с моноэтаноламином [138], ПВС [155] и полиэтиленгликолем с концевыми аминогруппами [156]. Лучших результатов удалось достичь при использовании ПАВ, содержащих атомы азота – 1,5 мг/мл (4 часа УЗ) для ДС моноэтаноламин-вода и 0,33-0,66 мг/мл для ДС вода-полиэтиленгликоль с концевыми аминогруппами. Также Дешмух и др. (Deshmukh et al.) [157] использовали в качестве ДС водные экстракты растений, с помощью которых удалось достичь 23% выхода ННБ. Относительно высокий выход авторы объясняют наличием в экстрактах растений полифенолов, которые, действуя как ПАВ, стабилизируют материал. Среди других «зеленых» ДС использовались раствор аммиака [158], сапонины [159], щелочной лигнин [160], черный щелок [161] и черный чай [162]. Также для улучшения устойчивости суспензий возможно использование различных веществ (мочевина, H₂SO₄, H₃PO₄, KMnO₄, SOCl₂, метансульфоновая кислота и др.), вступающих в реакцию со слоистым кристаллом, таким образом, функционализируя его поверхность [154].

1.4. Выводы по литературному обзору

Таким образом, для получения 2D-материалов с высоким выходом (более 7 %) и получения высокоэффективных теплопроводящих ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности на их основе для систем пассивного охлаждения электронных устройств необходимо:

1) Использовать высокотеплопроводные слоистые наполнители с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности (малослойный графен, графит, гексагональный нитрид бора, ННБ, дисульфид молибдена), а также их смеси;

2) Применять ультразвуковую эксфолиацию для подготовки наполнителя перед смешением (функционализация) и получения частиц с высоким аспектным отношением с помощью низкокипящих, «зеленых» ДС: вода, низкомолекулярные спирты, ацетон и их смеси, используя параметры растворимости Хансена для более точного подбора состава дисперсионной среды;

3) Использовать вспомогательные вещества для облегчения эксфолиации (мочевина, кислоты), увеличения стабильности суспензий (ПАВ, преимущественно неионогенные с большой молекулярной массой) и модифицирования поверхности частиц (-ОН и -NH₂ группы и др.) для уменьшения МТС в будущем ПКМ;

4) Применять специальные приемы и методы, позволяющие получать композиционные материалы с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности (горячее прессование, вакуумная фильтрация, экструзия и др.);

5) Использовать смеси частиц с различными формой и размерами для снижения порогов перколяции и образования теплопроводящих путей в полимерной матрице за счет заполнения промежутков между частицами и увеличения площади контакта между ними.

2. Методическая часть

2.1. Методика получения суспензий эксфолиированных частиц и определения эффективной дисперсионной среды

Методика определения параметров растворимости Хансена

Определение HSP для жидких растворителей и органических веществ (в основном полимеров) не представляет трудностей – используются методы статистической термодинамики, методы группового вклада и др. совместно с измерением теплоты парообразования (для жидкостей). Более того HSP основных органических и неорганических растворителей хорошо известны и представлены в справочниках [131]. Основной проблемой является определение HSP для слоистых кристаллов. Одним из способов их определения является диспергирование слоистого кристалла в 20–40 жидкостях с известными и в идеальном случае с сильно различающимися параметрами растворимости с последующим определением жидкостей, способствующих лучшему распределению дисперсной фазы в ДС (например, на основе интенсивности поглощенного суспензией света). Далее в координатах $[\delta_D; \delta_P; \delta_H]$ строится сфера таким образом, чтобы «хорошие» ДС находились внутри сферы, а «плохие» ДС за ее пределами. Координаты центра сферы будут соответствовать HSP слоистого кристалла. С помощью данного подхода были определены HSP для германена, силицена-германена, нитрида бора [163–165]. Гиллиам и др. (Gilliam et al.) [166] использовали более простой метод определения HSP слоистых кристаллов, основанный на измерении коэффициентов поглощения диборидов хрома и магния в различных жидкостях и вычисления HSP как средневзвешенных величин по формуле (8):

$$\langle \delta_i \rangle = \frac{\sum_s A_s \delta_{i,s}}{\sum_s A_s}, \quad (8)$$

где δ_i – HSP дисперсной фазы, $\delta_{i,s}$ – HSP ДС, A_s – коэффициент поглощения суспензии эксфолиированных частиц, i – D, Р или Н.

На основе последнего метода в данной работе были вычислены значения HSP для ННБ и ЭГ. Для установления эффективных ДС для проведения жидкофазной УЗ эксфолиации определяли HSP h-BN (АО «УНИХИМ с ОЗ», ТУ 2112-003-49534204-2002) и графита (марка ГСМ-2, ГОСТ 17022-81). Для этого графит и h-BN заданной концентрации (10 г/л) помещали в 50 мл исследуемой жидкости и затем проводили УЗ эксфолиацию в УЗ-ванне UZV-1514.2 (ООО «Новотех-ЭКО», РФ) на частоте ≈ 28 кГц в течение 1 часа. Полученную суспензию затем центрифугировали с помощью установки ЕВА 280 (Hettich, Австрия), используя ротор №35 при скорости вращения 5000 об./мин для удаления неэксфолиированных частиц. После центрифугирования отбирали фугат в количестве 2/3–3/4 от первоначального объема загрузки суспензии, который затем отстаивался сутки для осаждения случайно собранного осадка после центрифугирования. В силу того, что вязкости исследованных ДС значительно отличаются – для каждой жидкости была определена приведенная продолжительность центрифугирования (таблица 3) по формуле [166]:

$$t_{ц} = \frac{2\eta}{1,2}, \quad (9)$$

где η – вязкость данной ДС, мПа·с; 1,2 (мПа·с) и 2 (мин) – вязкость этанола и время центрифугирования калибровочной суспензии на основе этанола соответственно. Для оценки и сравнения влияния природы различных жидкостей на концентрацию и выход эксфолиированного материала была использована спектроскопия поглощения. Спектры поглощения полученных суспензий ННБ и ЭГ были получены с помощью оптического спектрофотометра Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Коэффициенты поглощения при 600 нм были использованы для вычисления HSP по формуле:

$$\delta_i = \frac{\sum_p A_{cp} \delta_{i,p}}{\sum_p A_{cp}}, \quad (10)$$

где A_{cp} – средний по трем различным сериям экспериментов коэффициент поглощения суспензии при 600 нм в данной ДС; $\delta_{i,p}$ – значения HSP для конкретной жидкости; i – индекс, отвечающий дисперсионной (D), полярной (P) и водородной (H) составляющей HSP соответственно.

Значение длины волны, используемое для получения коэффициента поглощения, было выбрано на участке спектра, где ни для одной исследуемой жидкости не наблюдалось пиков поглощения.

Исследованные жидкости для определения эффективной ДС

N,N-диметилацетамид (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2636-113-44493179-08), кислота уксусная (х.ч. ледяная, «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 61-75), бутилацетат (ч., «Реахим», Россия, ГОСТ 22300-76), толуол (ч.а., «Компонент-Реактив», Россия, ГОСТ 5789-78), тетрагидрофуран (ос.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-125-44493179-08), о-ксилол (ч.д.а., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ КОМП 2-081-08), ацетилацетон (ч., «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 10259-78), циклогексан (ч.а., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-029-44493179-99), ДМФА (х.ч., ООО «Альдоса», Россия, ГОСТ 20289-73), углерод четыреххлористый (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 20288-74), диметилсульфоксид (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2635-114-44493179-08), ацетонитрил (х.ч., «Химмед», Россия, ТУ 20.14.43-005-62112778-2020), N-ацетилкапролактam (ООО «Химбиотех», Россия), этиленгликоль (ос.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2632-143-44493179-11), н-гексан (х.ч., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ СОМР 2-008-06), ацетон (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2633-018-44493179-98), 2-метоксиэтанол (99.5 %, «Lear Chem Co, LTD», Китай,), 1,2-дихлорэтан (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-085-44493179-2002), НМП (ч.а., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ КОМП 2-208-10), 2-бутанон (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2633-084-44493179-02), дибутилфталат (ООО «Русэкохим», Россия), дихлорметан (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-019-44493179-98), вода

(дистиллированная в лаборатории, ГОСТ 58144-2019, контроль по pH и удельной электрической проводимости), этанол (ч., Россия, ГОСТ 5964-93), 1-бутанол (99.9 %, «VWR International», Франция), этилацетат (99.5 %, «Sigma-Aldrich», Франция), 1-пентанол (99.9%, «Pallav», Индия. – ISO 9001-2015), диэтиленгликоль (99 %, «Acros», Нидерланды).

В таблице 3 приведены значения HSP для жидкостей, использованных для определения эффективной ДС для проведения УЗ эксфолиации, а также значения вязкости и приведенного времени центрифугирования, полученные по формуле (9).

Таблица 3. Значения HSP для использованных жидкостей и приведенное время центрифугирования.

	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_P , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	Вязкость, мПа*с	Время центрифугирования (5000 об./мин), мин
1,2-Дихлорэтан	19	7,4	4,1	0,84	3,9
1-Бутанол	16	5,7	15,8	3,07	14,3
1-пентанол	15,9	4,5	13,9	3,6	16,7
N,N-диметилацетамид	16,8	11,5	10,2	0,92	4,3
N-ацетилкапролактан	18,9	8,7	4,8	44	204,7
N-метил-2-пирролидон	18	12,3	7,2	1,666	7,7
Ацетилацетон	16,1	11,2	6,2	0,76	3,5
Ацетон	15,5	10,4	7	0,325	1,5
Ацетонитрил	15,3	18	6,1	0,357	1,7
Бутилацетат	15,8	3,7	6,3	0,732	3,4
Вода	15,5	20,4	16,5	1,04	4,8
Гексан	14,9	0	0	0,31	1,4
Дибутилфталат	17,8	8,6	4,1	19	88,4
Диметилсульфоксид	18,4	16,4	10,2	2	9,3
Диметилформамид	17,4	13,7	11,3	0,92	4,3
Дихлорметан	18,2	6,3	6,1	0,43	2,0
Диэтиленгликоль	16,6	12	20,7	35	162,8
Метилэтилкетон	16	9	5,1	0,4	1,9
Метоксиэтанол	16,2	9,2	16,4	1,7	7,9
о-ксилол	17,8	1	3,1	0,809	3,8
Тетрагидрофуран	16,8	5,7	8	0,49	2,3

Продолжение таблицы 3

	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_p , МПа ^{1/2}	δ_n , МПа ^{1/2}	Вязкость, мПа*с	Время центрифугирования (5000 об./мин), мин
Толуол	18	1,4	2	0,586	2,7
Уксусная кислота	14,5	8	13,5	1,22	5,7
Циклогексан	16,8	0	0,2	0,894	4,2
Четыреххлористый углерод	17,8	0	0,6	0,97	4,5
Этанол	15,8	8,8	19,4	1,2	5,6
Этилацетат	15,8	5,3	7,2	0,458	2,1
Этиленгликоль	17	11	26	16,1	74,9

Методики приготовления наночастиц

Существуют два типа УЗ-воздействия – зондовый и в УЗ-ванне (возможно сочетание). При первом способе УЗ зонд погружается непосредственно в обрабатываемую суспензию, в то время как при втором способе суспензия помещается в емкость и УЗ-обработка происходит через материал емкости. Эти два способа существенно отличаются как по механизму, так и по эффективности и возможностям обработки. Зондовая УЗ-обработка позволяет получить суспензии 2D-материалов со значительно большей концентрацией при меньшем времени обработки (в 3–5 раз) по сравнению с эксфолиацией в УЗ-ванне. Однако при зондовой УЗ-эксфолиации чаще наблюдаются процессы фрагментации слоистых кристаллов, в результате чего частицы в суспензии получают с меньшими латеральными размерами и с большей дефектностью, что негативно сказывается на теплопроводящих и других свойствах получаемых 2D-материалов [50, 167, 168]. Таким образом, в данной работе для эксфолиации h-BN и графита была использована УЗ-ванна.

Приготовление водно-спиртовых суспензий ННБ и ЭГ для исследования параметров эксфолиации было осуществлено по методике, использованной при изучении влияния природы дисперсионной среды на эффективность эксфолиации. В полиэтиленовую емкость в 50 мл этанола, воды или их смеси в соотношении 1/2 и 2/1 соответственно помещали 0,25–2,5 г (5–50 мг/мл) h-BN или графита,

механически перемешивали и далее проводили обработку в УЗ-ванне UZV–1514.2. Время УЗ эксфолиации подбиралось на основе данных о размере, концентрации и выходе ННБ и ЭГ в серии экспериментов для частиц графита или h-BN, диспергированных в этаноле с концентрацией 10 г/л.

Далее суспензию обрабатывали УЗ в течение заданного времени и затем центрифугировали при скорости вращения 3000 об./мин в течение 10 мин с помощью установки ЕВА 280, используя ротор №35, для удаления неэксфолированных частиц и агломератов. Скорость и время центрифугирования были подобраны так, чтобы в течение длительного времени (≈ 3 дня) не наблюдалось значительного осаждения дисперсной фазы. После центрифугирования отбирали фугат в количестве $2/3$ – $3/4$ от первоначального объема загрузки суспензии, который затем отстаивался сутки для осаждения случайно собранного осадка после центрифугирования. Полученную суспензию далее направляли на характеризацию. Типичный вид суспензии представлен на рисунке 17 на примере суспензии ННБ в этаноле с исходной концентрацией h-BN 5 г/л после центрифугирования в течение 10 минут при 3000 об./мин. Видно, что ННБ после удаления агрегатов и неэксфолированных частиц h-BN с помощью центрифугирования образуют стабильные дисперсии с этанолом.



Рисунок 17 – Эффект Тиндаля, наблюдаемый в суспензии ННБ/этанол. Направление луча лазера справа налево

Для определения влияния способа подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности пленок были приготовлены ПКМ на основе поливинилиденфторида (ПВДФ). Для количественного сравнения были использованы исходный графит, графит, измельченный традиционным способом – помолом на виброистирателе ИВЧ-3 (Механобртехника, РФ) (ВГ) в течение 60 минут и графит, измельченный с помощью УЗ в жидкой фазе в течение 15 часов (ЭГ).

2.2. Методики характеристики эксфолиированных частиц и определения параметров для эффективной ультразвуковой эксфолиации

Измерение концентрации и выхода ННБ и ЭГ в суспензии после эксфолиации и центрифугирования производили с помощью оптического спектрофотометра Cary 60 UV-Vis в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Первым этапом измерения концентрации и выхода было приготовление суспензий из частиц ННБ и ЭГ и сушка суспензий в сушильном шкафу ES-460 (АО «Экротхим», Россия) при 100 °С для получения порошка эксфолиированных частиц. Далее из полученных высушенных 2D-частиц готовили суспензии на основе воды, этанола или их смеси с определенной концентрацией дисперсной фазы (0,02-0,2 г/л). Диапазон концентраций был выбран с учетом соблюдения закона Ламберта-Бугера-Бера. Затем измеряли коэффициент поглощения суспензий для построения зависимости оптической плотности (A/l) при длине волны 500 нм от концентрации ННБ и ЭГ (c). Тангенс наклона полученной прямой равен коэффициенту экстинкции (ε) суспензии. Далее концентрации получаемых суспензий вычислялись по закону Ламберта-Бугера-Бера:

$$c = \frac{A}{\varepsilon l} \quad (11)$$

Коэффициенты экстинкции для различных составов представлены в таблице 4. Высококонцентрированные суспензии (более 0,2 г/л) разбавлялись до значений концентраций, при которых соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера с последующим пересчетом концентрации с учетом кратности разбавления.

Для водной суспензии графита коэффициент экстинкции определить не удалось, т.к. УЗ эксфолиация графита в водной среде не привела к получению стабильной суспензии после центрифугирования.

Таблица 4 – Коэффициенты экстинкции для различных составов

Состав	H ₂ O	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 1/2	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 2/1	C ₂ H ₅ OH
Коэффициент экстинкции, мл/мг·м	ННБ			
	1448,4	2459,8	2955,0	1969,1
	ЭГ			
	---	1451,0	861,52	1181,2

Выход ННБ после центрифугирования определялся по формуле:

$$\omega = \frac{c}{c_0} \quad (12)$$

где ω – выход наночастиц; c_0 – начальная концентрация частиц.

Измерение латеральных размеров частиц h-BN, графита, ЭГ и ННБ проводили на приборе для определения размеров частиц комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений (Microtrac Flex, США). Преимуществом данного метода является то, что в процессе измерения размеров частиц методом лазерной дифракции происходит одновременная фиксация изображений частиц (рисунок 18) и цифровой анализ их геометрических характеристик, что позволяет увеличить точность метода лазерной дифракции, а также предоставляет возможность измерения частиц несферической формы в т.ч. высокоанизотропных частиц с большей точностью, чем при измерении только методом лазерной дифракции.

Для изучения морфологии поверхности и определения геометрических характеристик (толщина, латеральные размеры) полученных ННБ и ЭГ применяли просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Titan 80–300 (FEI, Нидерланды) при ускоряющем напряжении 200 кВ и остаточном давлении 10^{-5} Па, а также атомно-силовой микроскоп (АСМ, Bruker Dimension Icon, США) в полуконтактном режиме PeakForce при построчной частоте сканирования 1 Гц. Использовались коммерческие кремниевые кантилеверы ACTA-SS (AppNano,

США) с радиусом закругления < 5 нм, жесткостью ~ 50 Н/м и резонансной частотой 300 кГц. Для характеристики методом АСМ свежую суспензию ННБ или ЭГ наносили на поверхность свежего скола слюды и оставляли сушиться при комнатной температуре на ночь.

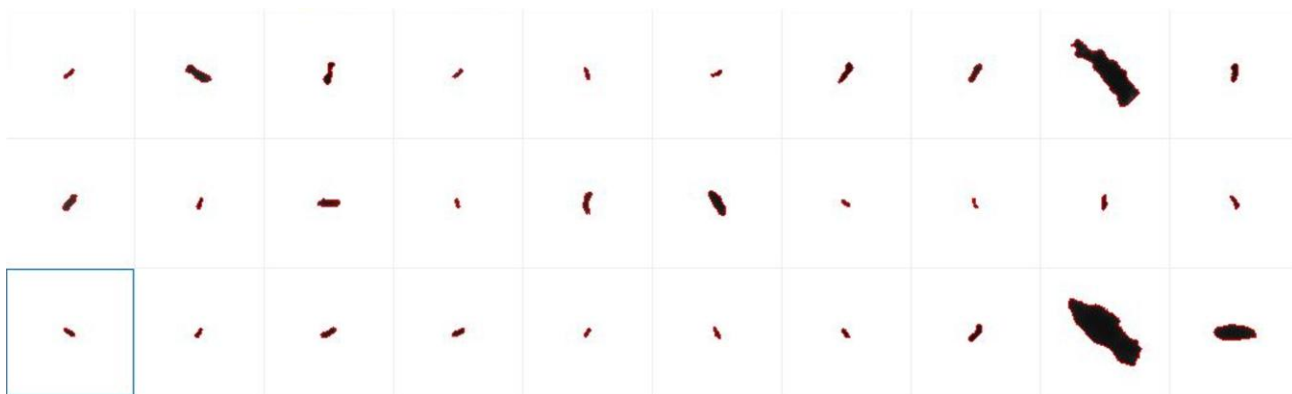


Рисунок 18 – Изображения частиц, зарегистрированных комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений на примере ЭГ/ C_2H_5OH

Рентгеновские дифрактограммы получали на порошковом дифрактометре (Bruker D8 Advance, Германия) при шаге сканирования $0,02^\circ$, длине волны $0,154$ нм (излучение $Cu-K_\alpha$) в диапазоне углов 2θ $10-90^\circ$. ИК-спектры для эксфолированных частиц регистрировали с помощью спектрофотометра ИК-Фурье (Optosky ATR8900+, Китай) в диапазоне волновых чисел $500-5000$ cm^{-1} .

2.3. Методики получения полимерных композиционных материалов

Для получения ННБ и ЭГ, используемого в качестве наполнителя для ПКМ, а также для масштабирования процесса проводили эксфолиацию непосредственно в самой УЗ-ванне: в $1,5$ л жидкости оптимального состава, помещали навески h-BN или графита и проводили УЗ эксфолиацию в течение 24 часов (полученного из эксперимента, описанного в главе 3.2). Далее суспензию центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 минут. Затем суспензия полностью высушивалась при температуре $100^\circ C$ в сушильном шкафу ES-460 для получения порошка.

Для определения влияния природы полимерной матрицы при изготовлении высокотеплопроводных ПКМ были исследованы силиконовый герметик Пентэласт 1130, двухкомпонентный силиконовый компаунд Пентэласт 711 (ООО «Пента Юниор», ТУ 2257-001-54736950-2001), фенолформальдегидная смола (ФФС) (СФ-012А ГОСТ 18694-2017) и ПВДФ марки Ф-2М (АО «ГалоПолимер», ТУ 6-05-1781-84).

ПКМ на основе h-BN и ФФС с содержанием h-BN 5–85 об. % были получены смешением через раствор в изопропанол (пропанол-2 (ч) 99.5%, ТУ 2632-009-002077870). На первом этапе проводилось растворение ФФС в изопропанол при соотношении ФФС:изопропанол 1:3 по массе на магнитной мешалке при 50 °С. После полного растворения ФФС добавляли h-BN в необходимом количестве и размешивали. Затем смесь помещали в сушильный шкаф при 100 °С до полного удаления растворителя. Высушенный материал измельчали в вибрационном истирателе в течение 1 минуты для получения гомогенного пресс-порошка. Конечный ПКМ был получен методом горячего прессования данного пресс-порошка при 180 °С в течение 60–90 минут при давлении 3–100 МПа (с повышением содержания наполнителя давление прессования повышали, подбор проводился экспериментально на основе значений теоретической и экспериментальной плотности, результаты подробно изложены в работе [65]).

Для получения образцов на основе ПВДФ в качестве наполнителя использовались h-BN, графит, ВГ и ЭГ и ДМФА в качестве растворителя. ПВДФ и ДМФА помещали в химический стакан и перемешивали на верхнеприводной мешалке при температуре 60 °С до полного растворения ПВДФ. Затем к раствору добавляли наполнитель и перемешивали до получения однородной смеси. Для равномерного распределения частиц наполнителя в объеме связующего применяли погружной диспергатор IKA Ultra Turrax T25 [18] при скорости вращения 13500 об./мин. в течение 6 минут. Далее полученную смесь вакуумировали при остаточном давлении около 10 кПа для удаления воздуха из смеси. Получение тонких пленок осуществлялось путем отливки на стеклянную

поверхность смеси ПВДФ, ДМФА и наполнителя в форму необходимой конфигурации с последующей сушкой для испарения растворителя. Сушка проводилась в две стадии – сначала при 100 °С в течение 1 часа для удаления воды и других легкокипящих растворителей и затем при 135 °С до полного испарения ДМФА.

Для приготовления силиконовых ПКМ использовали однокомпонентный силиконовый герметик Пентэласт 1130 или двухкомпонентный силиконовый компаунд Пентэласт 711 (ООО «Пента Юниор», ТУ 2257-001-54736950-2001) в качестве связующего [67, 94]. К наполнителю добавляли необходимое количество Пентэласт 1130 или двух компонентов Пентэласт 711 и далее проводилось смешивание в ступке до получения однородной массы. Полученную смесь помещали в специальную форму и проводили сшивку силикона в сушильном шкафу ES-460 при температуре 90 °С под небольшим давлением (4-6 МПа) в течение 1 часа [67, 94].

2.4. Методики характеристики полимерных композиционных материалов

Исследования микроструктуры ПКМ проводили методом СЭМ при помощи электронного микроскопа ТМ3000 (Hitachi, Япония). Исследовали поверхность разрушения (слома) предварительно замороженного в жидком азоте образца ПКМ с целью предотвращения изменения структуры при механической обработке [67]. Относительную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь ПКМ определяли с помощью анализатора импеданса E4990a Keysight (США) с предварительной металлизацией поверхности образцов слоем серебра (ок. 500 нм) (DST3, Nano-Structured Coatings Co., Иран), нанесенного методом магнетронного напыления, в соответствии со стандартом ASTM D150-18. Измерение объемного сопротивления проводили с помощью тераомметра ТОММ-01 (НПП «Норма», Россия).

Измерение температуропроводности (α) ПКМ проводили с помощью термоаналитического комплекса LFA 467 HyperFlash, Netzsch (Германия) в

диапазоне температур от 25 °С до 100 °С, на плоскопараллельных образцах цилиндрической формы с толщиной до 1,5 мм и диаметром 12,7 мм в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017 (ИСО 22007-4:2008). Суть метода заключается в облучении одной стороны термостатируемого образца кратковременным импульсом лазера с последующей регистрацией изменения температуры на обратной стороне образца (рисунок 19).

Измеряемый образец предварительно покрывали высокодисперсным графитом для увеличения поглощения поверхностью лазерного излучения. Измерения проводили в 2 взаимно ортогональных направлениях (в плоскости и по толщине пленки) в атмосфере азота. Значения λ вычисляли из данных по α по формуле (1) [67]. Средний коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{ср}}$ вычисляли как среднее арифметическое по трем направлениям (13):

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{2\lambda_{xy} + \lambda_z}{3} \quad (13)$$

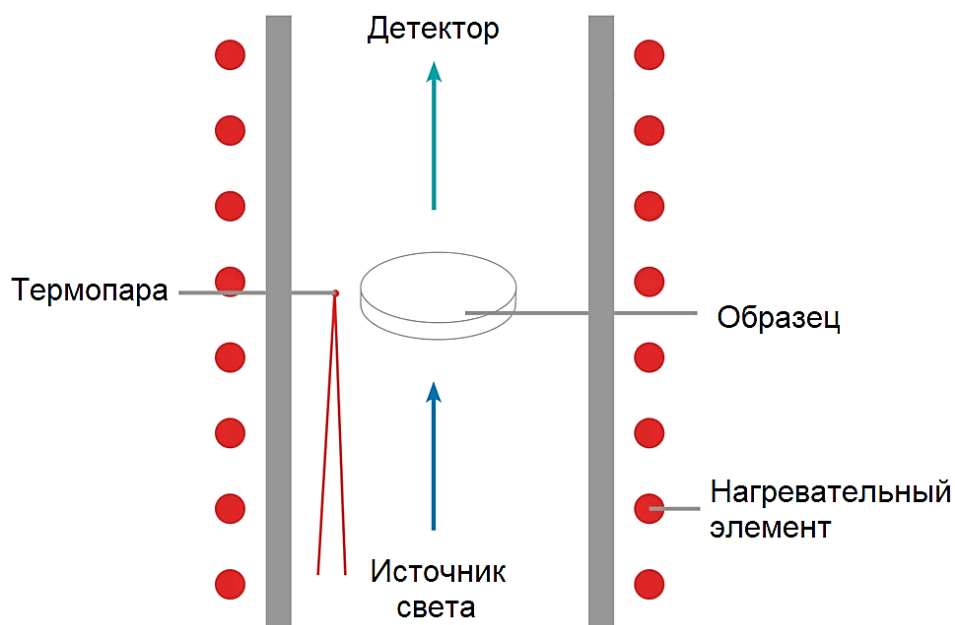


Рисунок 19 – Принцип работы установки лазерной вспышки

Измерение теплоемкости (C_p) ПКМ проводили методом ДСК с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter, Netzsch (Германия) в диапазоне температур от 25 °С до 200 °С, используя сапфир в качестве эталона.

3. Ультразвуковая жидкофазная эксфолиация слоистых кристаллов

3.1. Определение параметров растворимости наноллистов нитрида бора и эксфолиированного графита

Материалы со схожими HSP имеют высокое сродство друг с другом – чем ближе значения каждого из параметров друг к другу, тем выше степень взаимодействия [169], чего нельзя сказать об их сумме (параметре растворимости Гильдебранда), которая может быть схожей. Например, этанол и нитрометан обладают схожими общими параметрами растворимости (δ) (26,1 и 25,1 МПа^{1/2} соответственно), но различным поведением – этанол хорошо растворим в воде, в то время как нитрометан – нет [131].

Параметры растворимости Хансена в большинстве случаев хорошо описывают экспериментальные данные и для твердых тел – например, эксфолиация графена в 40 жидкостях показала, что при совпадении HSP ДС и дисперсной фазы удастся получить стабильные суспензии с высоким выходом [168–170]. Помимо графена, были исследованы возможности теории HSP для других слоистых материалов – h-BN, MoS₂, WS₂ [48]. Это подчеркивает необходимость оптимизации различных межфазных взаимодействий для увеличения эффективности эксфолиации. Помимо индивидуальных жидкостей теория HSP успешно предсказывает эффективность смесей жидкостей:

$$\delta_{\text{см}} = \sum \varphi_n \delta_n \quad (14)$$

Так, Жоу и др. (Zhou et al.) [170] использовали HSP для определения оптимальной концентрации этанола в системе этанол-вода для эксфолиации MoS₂, WS₂ и h-BN. Максимум выхода 2D-материала наблюдался для концентраций с минимальным значением радиуса растворимости (45, 35 и 55 об. % для MoS₂, WS₂ и h-BN соответственно).

Сравнение эффективности различных жидкостей для эксфолиации h-BN с точки зрения оптического поглощения центрифугированных суспензий приведены на рисунке 20.

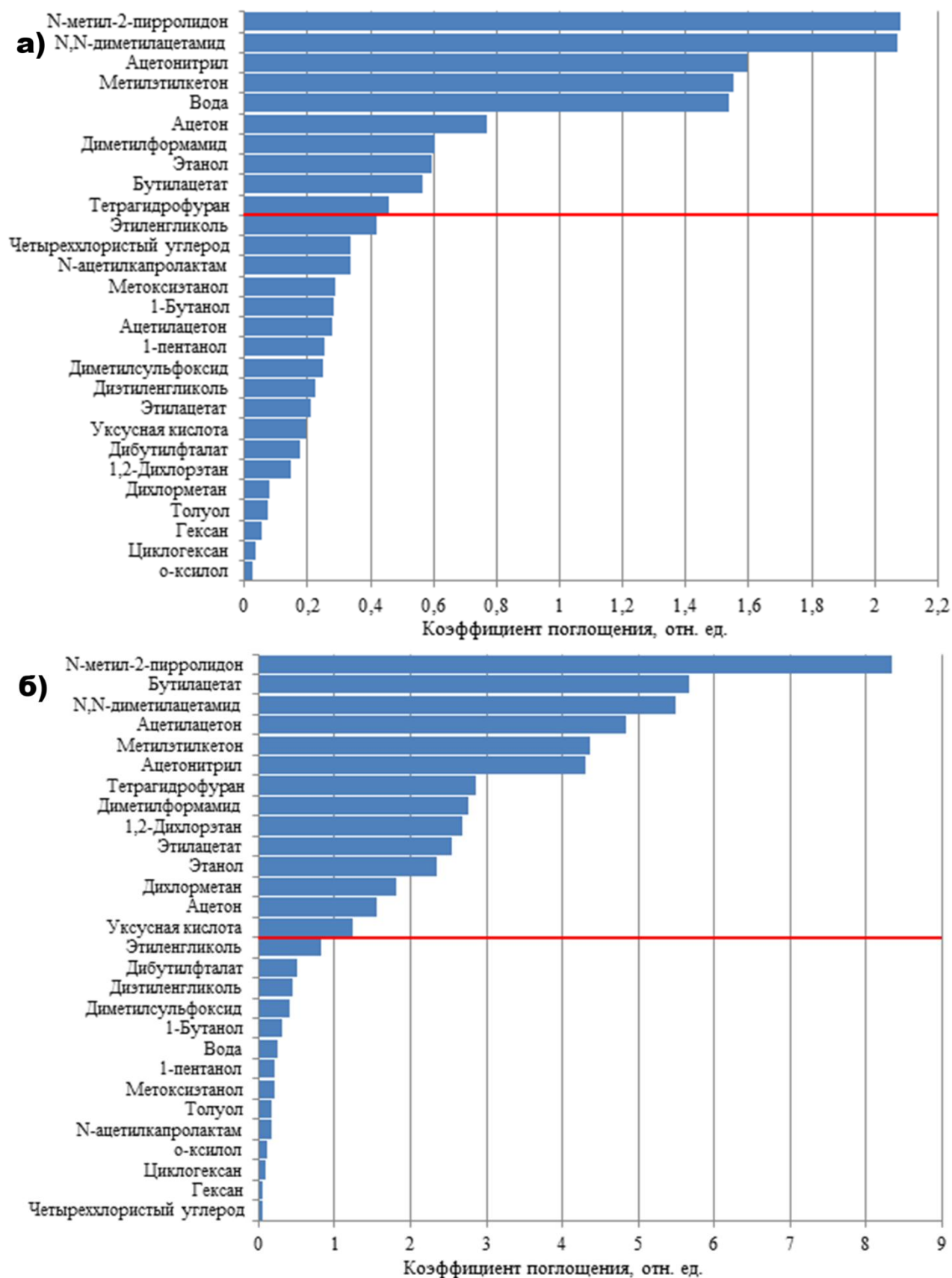


Рисунок 20 – Средний коэффициент поглощения суспензии: а) ННБ и б) ЭГ на основе различных ДС (красная линия условно отделяет «хорошие» ДС от «плохих»)

Видно, что ННБ и ЭГ склоны к образованию стабильных суспензий после эксфолиации при диспергировании в жидкостях с азотсодержащими функциональными группами – из исследованных сред самыми эффективными для проведения эксфолиации оказались НМП и N,N-диметилацетамид, что находится в согласии с литературными данными [48, 128, 165, 169, 171–176]. Среди эффективных ДС для эксфолиации как h-BN, так и для графита можно выделить и другие азотсодержащие соединения – ацетонитрил и ДМФА.

Также эффективными ДС показали себя ацетон, метилэтилкетон, бутилацетат и этанол. С другой стороны, неполярные и слабополярные соединения (четырёххлористый углерод, гексан, толуол и т.д.), спирты (1-бутанол, 1-пентанол, этиленгликоль и т.д.) за исключением этанола, показали низкую эффективность при использовании в качестве ДС для УЗ эксфолиации.

Такие жидкости, как N-ацетикапролактан и дибутилфталат, несмотря на низкие значения радиуса растворимости (R_a), также не позволили получить стабильные суспензии, что, скорее всего, связано с их высокой вязкостью, в результате чего происходит подавление кавитации в процессе эксфолиации [175].

Как видно из рисунка 20, графит по сравнению с h-BN имеет более широкий диапазон эффективных жидкостей для проведения эксфолиации, а также образует более концентрированные суспензии ЭГ. Среди ДС эффективных при диспергировании графита, но неэффективных при диспергировании h-BN можно выделить дихлорметан и 1,2-дихлорэтан, высокая дисперсионная составляющая энергии взаимодействия которых обеспечивает достаточно высокую адгезию к гидрофобной поверхности ЭГ [176]. Также высокой гидрофобностью поверхности ЭГ можно объяснить низкую эффективность воды в качестве ДС для эксфолиации графита, использование которой, с другой стороны, приводит к образованию суспензий ННБ с высокой концентрацией (несмотря на значительное различие в поверхностной энергии h-BN и поверхностного натяжения воды), что, может быть связано с химическим взаимодействием (гидролизом, функционализацией) частиц h-BN с водой в процессе эксфолиации [144], полярностью связи B-N, а также низким значением молярного объема воды [131].

На основе полученных данных об эффективности диспергирования h-BN и графита в различных жидкостях (кроме воды из-за трудностей, описанных в [131]) были построены зависимости коэффициентов поглощения суспензий от HSP чистых жидкостей (рисунок 21 и 22), а также определены HSP по формуле (8) и методике приведенной в главе 2.1 для ННБ, которые составили $[\delta_D=16,2; \delta_P=12,1; \delta_H=12,3]$ и для ЭГ, которые составили $[\delta_D=16,7; \delta_P=9,8; \delta_H=8,2]$.

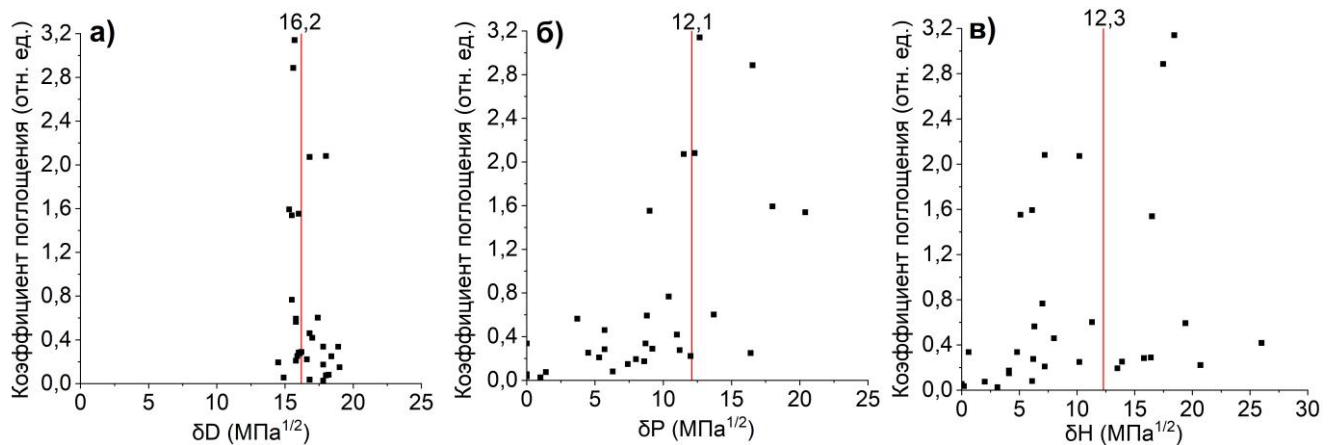


Рисунок 21 – Зависимость коэффициента поглощения суспензии ННБ от HSP чистых ДС.

Красные линии представляют собой расчётные значения HSP для ННБ

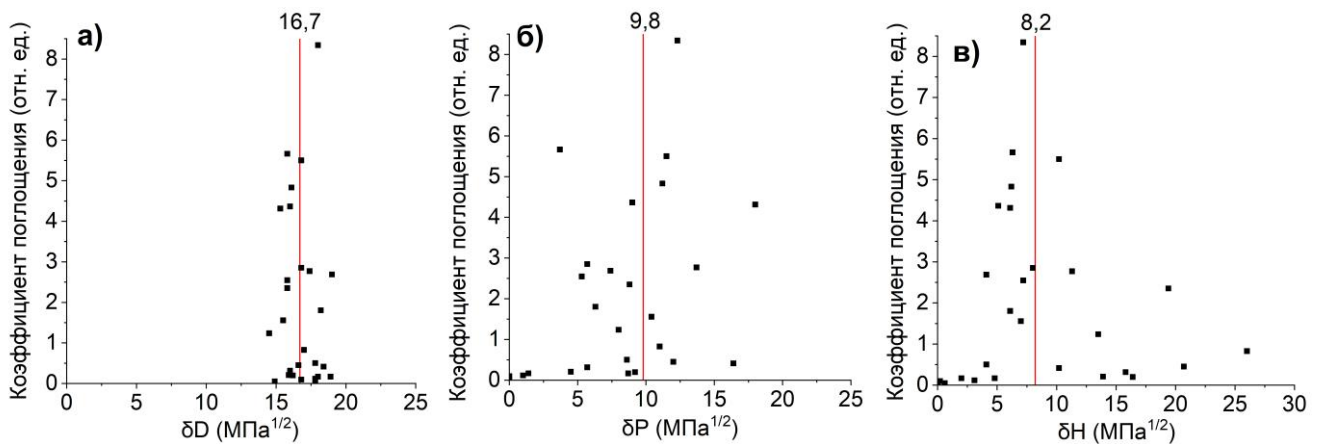


Рисунок 22 – Зависимость коэффициента поглощения суспензии ЭГ от HSP чистых ДС.

Красные линии представляют собой расчётные значения HSP для ЭГ

По полученным данным можно сказать, что рассчитанные значения для ЭГ и ННБ находятся довольно близко в координатах HSP, что объясняет схожесть их поведения при эксфолиации в одних и тех же ДС. Однако все же наблюдается некоторое различие, например, за счет более низких δ_r и δ_H лучшему диспергированию графита способствует использование менее полярных соединений в качестве ДС.

Полученные значения HSP для ННБ и ЭГ, а также описанные в литературе результаты, представлены в таблице 5, из данных которой видно, что значения δ_D находятся в довольно узком диапазоне для различных видов частиц ННБ и согласуются с полученными в данной работе значениями, в то время как для ЭГ наблюдается заметно меньшее значение, чем описанные в литературе [128, 169]. Значения δ_r и δ_H для ЭГ, полученные в данной работе хорошо согласуются со значениями полученными другими исследователями. С другой стороны, значения δ_r и δ_H для ННБ изменяются в широких пределах, что может быть связано с наличием на поверхности частиц функциональных групп различного происхождения или адсорбированных молекул различной природы.

Таблица 5 – Значения HSP для ННБ и ЭГ

Источник	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_r , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	Примечание
ННБ				
[48]	17,0–19,0	4,0–10,0	4,0–10,0	-
[166]	16,9–18,9	5,8–20,1	2,4–26,9	С учетом различных лигандов на поверхности h-BN
[172]	16,5–17,1	9,8–11,6	14,4–15,0	Значения для нанотрубок h-BN
[173]	16,8	10,7	9,0	Значения для нанотрубок h-BN
[174]	16,6	8,2	21,3	-
Настоящая работа	16,2	12,1	12,3	-
ЭГ				
[48]	18,0	10,0	7,0	-
[169]	18,0	9,3	7,7	-
[174]	18,0	7,8	6,9	Значения для УНТ
[177]	18,0	7,5	7,5	Значения для УНТ
Настоящая работа	16,7	9,8	8,2	-

Зная HSP слоистого кристалла, можно не только успешно предсказывать его диспергируемость в конкретной ДС, но также подбирать смеси жидкостей для проведения эксфолиации, используя радиус растворимости R , определяемый как:

$$R_a^2 = 4(\delta_{DA} - \delta_{DB})^2 + (\delta_{PA} - \delta_{PB})^2 + (\delta_{HA} - \delta_{HB})^2 \quad (15)$$

Чем ниже значение R_a , тем выше растворимость/диспергируемость [131].

При использовании смесей веществ в качестве ДС при УЗ эксфолиации удается повысить выход по сравнению с эксфолиацией в чистых жидкостях по отдельности. Например, Ни и др. (Nie et al.) [140] рассмотрели системы 2-пропанол/вода и 1-пропанол/вода при эксфолиации ННБ и показали, что в смесях жидкостей возможно образование кластеров, которые могут проникать в межслоевое пространство и, таким образом, способствовать эксфолиации (рисунок 23), увеличивая при этом эффективность процесса по сравнению с эксфолиацией в чистых жидкостях по отдельности.

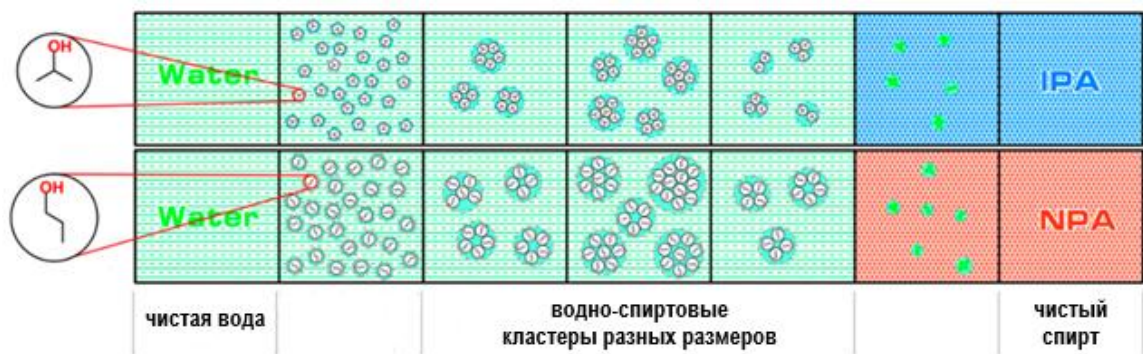


Рисунок 23 – Кластеры изомеров пропанола в воде

Хотя смеси н-пропанола с водой и изопропанола с водой обладают одинаковыми молекулярными массами и поверхностным натяжением для них наблюдается различная эффективность эксфолиации, так как они образуют кластеры различного размера (кластеры н-пропанола с тем же количеством молекул обладают большим размером).

Среди смешанных ДС для эксфолиации h-BN и графита особый интерес представляют смеси воды и этанола, т.к. они имеют низкую температуру кипения,

низкую стоимость и малую токсичность. Для данной системы были построены зависимости R_a от содержания этанола в системе вода/этанол (рисунок 24а) и зависимость коэффициента поглощения суспензий ННБ от содержания этанола в системе вода/этанол (рисунок 24б).

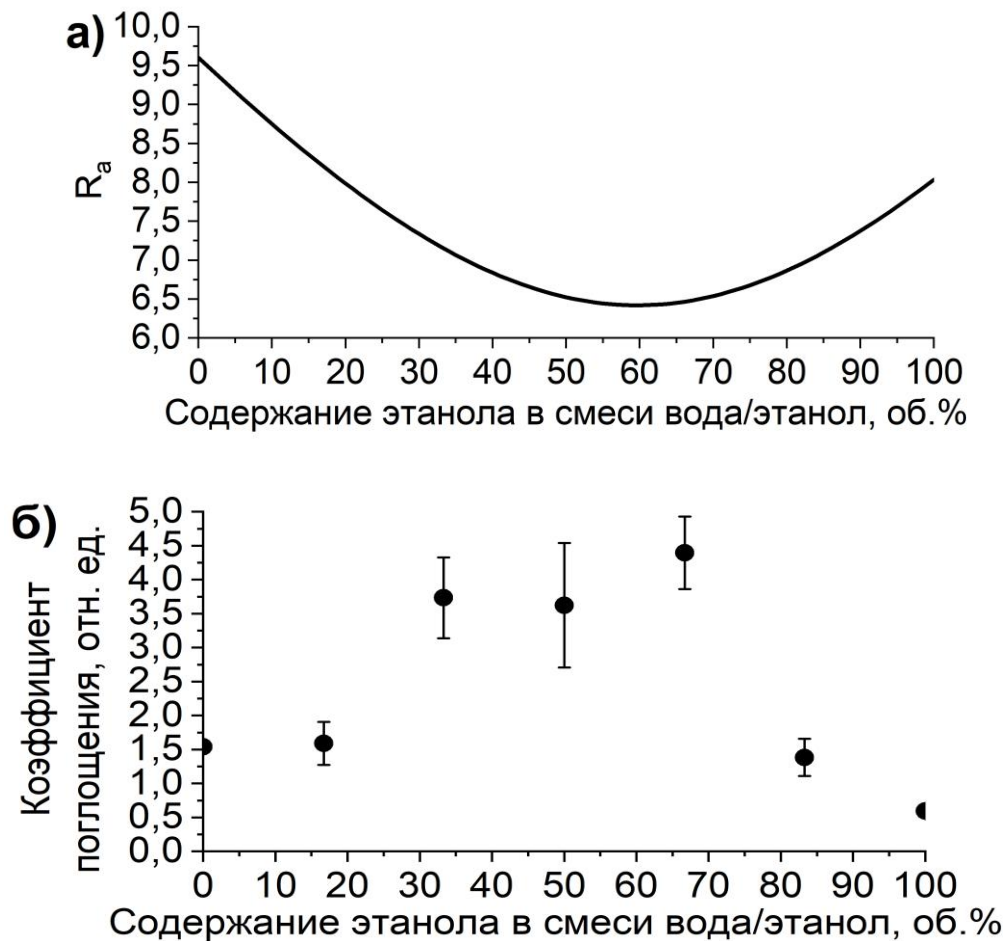


Рисунок 24 – Эксфолиация h-BN в смесях вода-этанол: а) расчетные значения R_a для системы вода/этанол при различном содержании этанола (об. %); б) зависимость коэффициента поглощения суспензий ННБ от содержания этанола в системе вода/этанол при УЗ воздействии в течение 1 часа (эксперимент)

Из данных рисунка 24а видно, что оптимальным содержанием этанола в системе этанол/вода является 61 об. %. Для исследованных систем из рисунка 24б наблюдается схожая с рисунком 24а зависимость – максимальный коэффициент поглощения суспензий наблюдается при содержании этанола около 66,7 об. %. Однако для чистых воды и этанола (молярные объемы 18,0 и 58,5 мл/моль

соответственно) наблюдается расхождение, которое может быть связано, как с различными молярными объемами (при прочих равных условиях большую диспергирующую способность проявляют жидкости с более низким молярным объемом [131]), так и с возможным химическим взаимодействием ННБ и ДС в процессе эксфолиации в чистой воде [144]. Таким образом, содержание этанола в системе вода/этанол 66,7 об. % позволяет получать более концентрированные суспензии ННБ по сравнению с чистыми водой и этанолом.

Для ЭГ наблюдается схожая с ННБ зависимость (рисунок 25) – минимуму радиуса растворимости соответствует водно-спиртовая смесь с содержанием этанола 66 об. % (рисунок 25а).

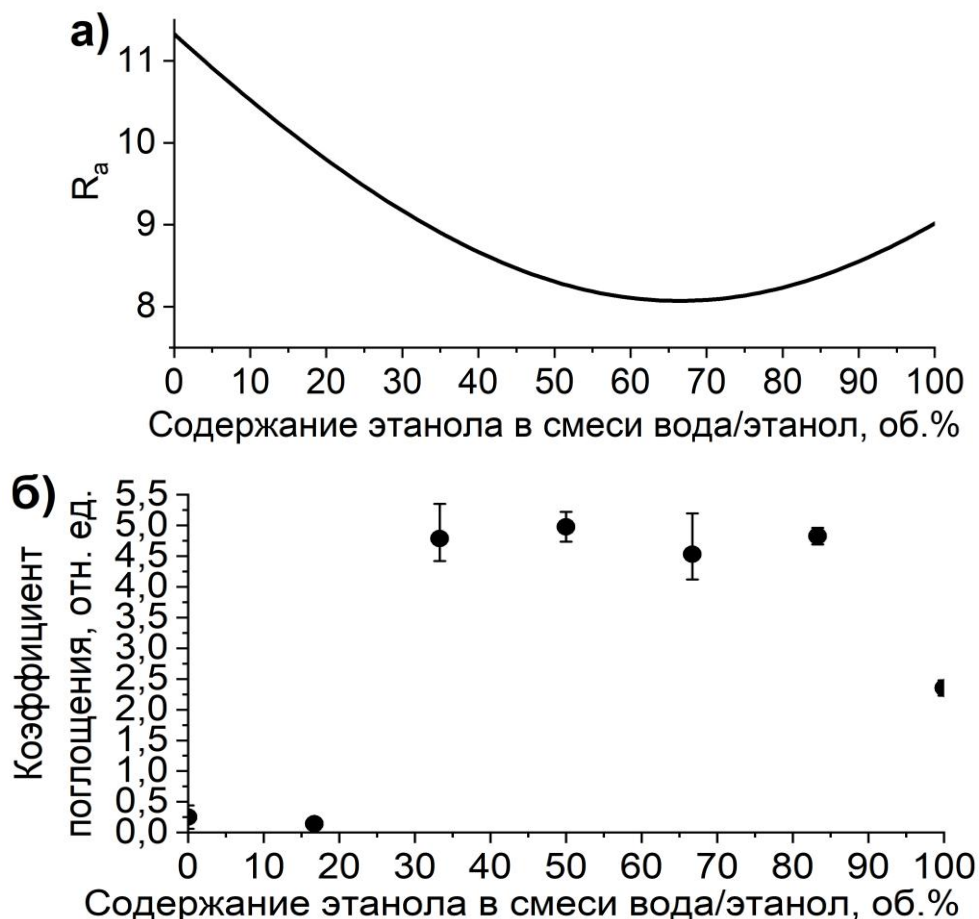


Рисунок 25 – Эксфолиация графита в смесях вода-этанол: а) расчетные значения R_a для системы вода/этанол при различном содержании этанола (об. %); б) зависимость коэффициента поглощения суспензий ЭГ от содержания этанола в системе вода/этанол при УЗ воздействии в течение 1 часа (эксперимент)

Причем максимальный коэффициент поглощения наблюдается в диапазоне концентраций этанола 33,3–83,3 об. % (рисунок 25б), что связано с пологим характером минимума радиуса растворимости (рисунок 25б). Видно, что водно-спиртовые смеси с низким содержанием этанола (16,7 об. % и менее) не приводят к образованию стабильных суспензий, в то время как эксфолиация в чистом этаноле приводит к образованию стабильных суспензий с приемлемым значением коэффициента поглощения.

Для дальнейшего исследования параметров, влияющих на эффективность эксфолиации h-BN и графита, были выбраны концентрации этанола 0, 33,3, 66,7 и 100 об. %.

3.2. Определение параметров для эффективной ультразвуковой эксфолиации

На рисунках 26 приведены гистограммы распределения размеров частиц графита и h-BN соответственно. Видно, что распределение для h-BN выражено бимодальное, большая часть частиц обладает размерами менее 50 мкм; в данном случае максимумы распределения приходятся на средние размеры 34 мкм и 5,5 мкм, в то время как для исходного графита распределение мономодальное с положением пика, находящимся при 203 мкм.

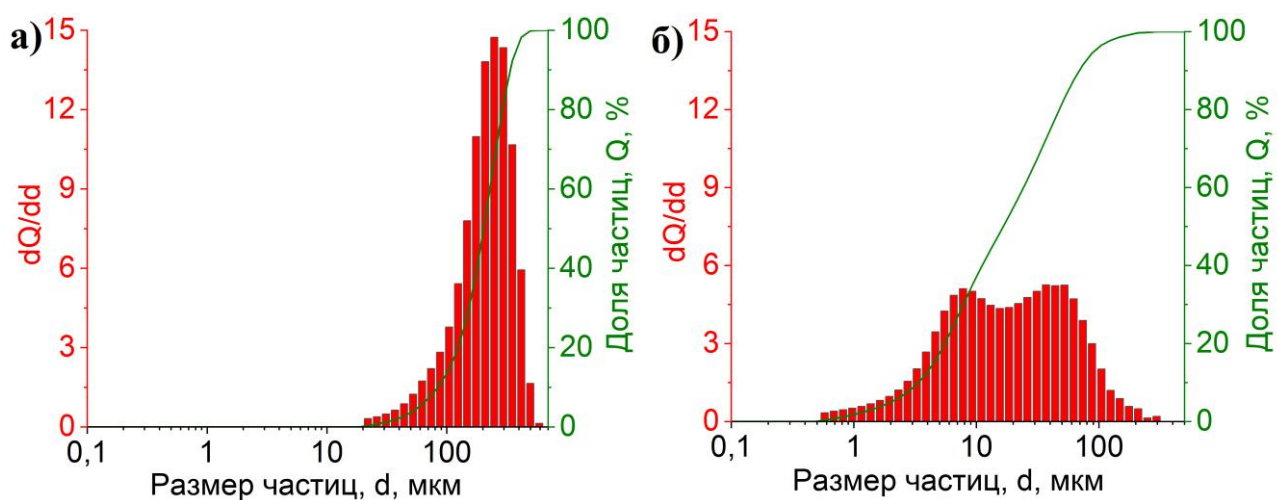


Рисунок 26 – Распределение частиц по размерам: а) графит; б) h-BN

Одним из важнейших параметров, влияющих на эффективность эксфолиации (концентрация суспензии эксфолиированных частиц) и морфологию частиц (толщина, латеральные размеры) является продолжительность эксфолиации. Очевидно, с увеличением времени обработки должен увеличиваться и выход – так, некоторые исследователи проводили эксфолиацию в течение до 500 часов [178]. Однако такая высокая продолжительность эксфолиации приводит к значительной фрагментации слоистых кристаллов и, следовательно, к маленьким латеральным размерам – более того увеличивает затраты энергии и времени [50]. Также Ли и др. (Li et al.) [179] сообщили, что чрезмерная продолжительность эксфолиации приводит к возникновению дефектов в 2D-материале. В целом, согласно литературным источникам, целесообразность увеличения времени эксфолиации выше 50 часов невысока [50].

На основе литературных данных был выбран диапазон продолжительности эксфолиации со схожими параметрами – от 15 минут до 30 часов. Большая продолжительность эксфолиации, как сказано выше, приводит к переизмельчению и возникновению дефектов в плоскости слоя будущего 2D-материала (нанолиста).

На рисунке 27 представлены зависимости концентрации ЭГ и ННБ соответственно от времени эксфолиации. Видно, что после 12–16 часов концентрация эксфолиированных частиц выходит на плато и практически не растет с увеличением продолжительности эксфолиации, причем форма зависимости типична для УЗ эксфолиации слоистых частиц [153].

Интересно, что распределение частиц ННБ и ЭГ в спиртовой среде мономодальное и бимодальное соответственно с одинаковым положением основных пиков для всех значений времени эксфолиации (рисунок 28 и 29) со средним латеральным размером частиц 145 и 580 нм для ЭГ и 530 нм для ННБ соответственно (максимальное отклонение от среднего значения не более 5 %).

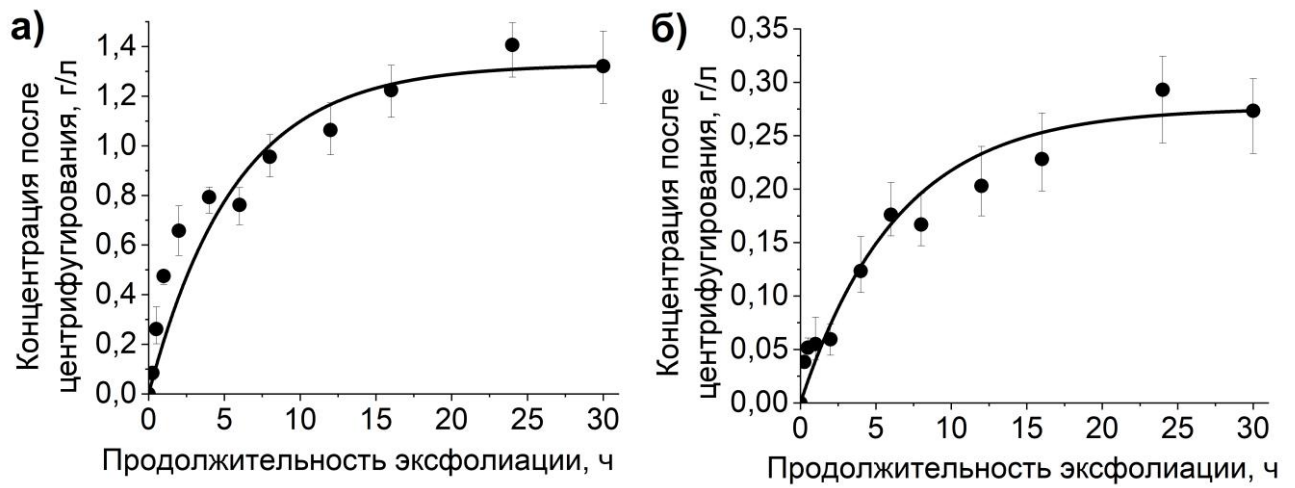


Рисунок 27 – Зависимость концентрации от продолжительности эксфолиации: а) ЭГ и б) ННБ

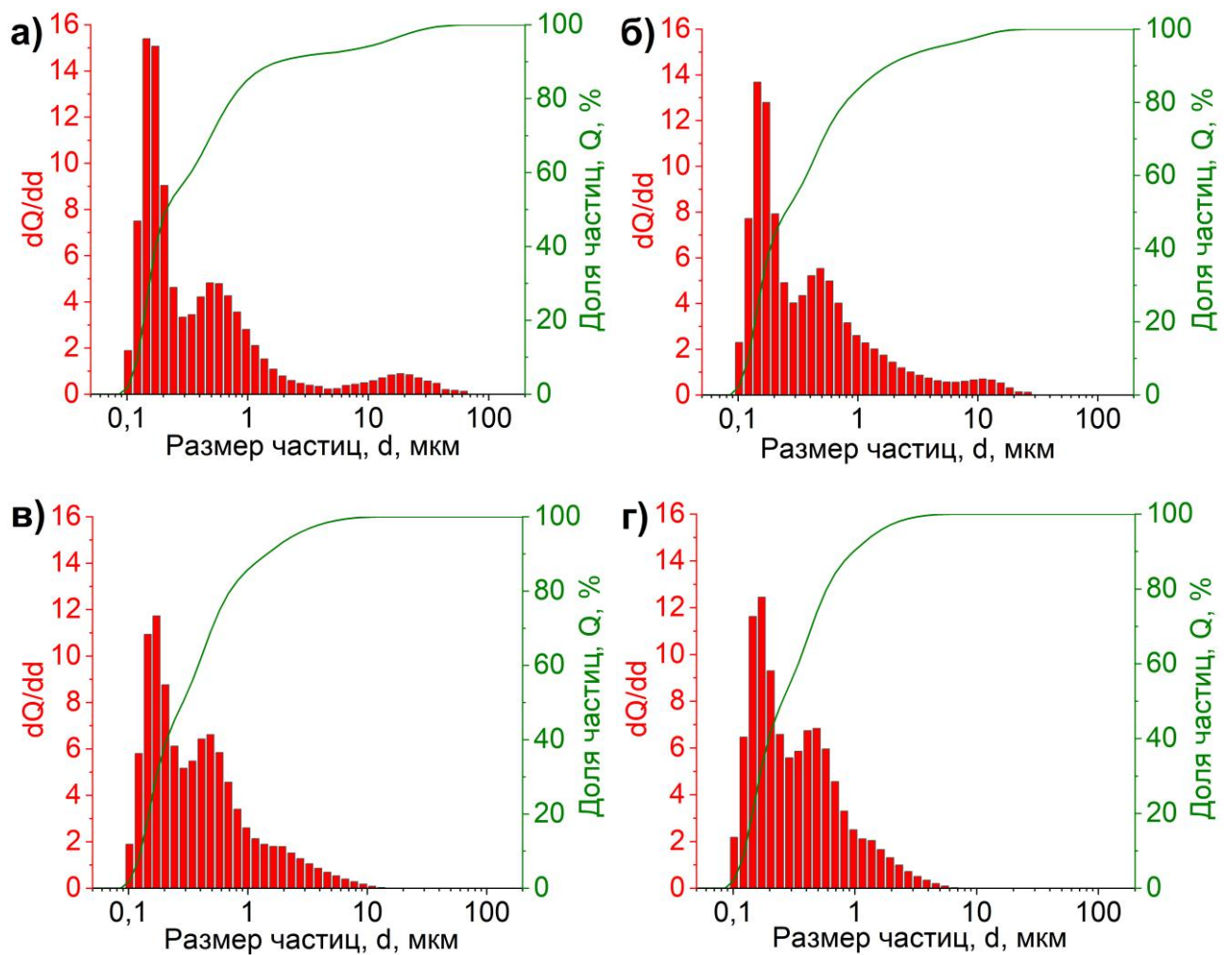


Рисунок 28 – Распределения частиц ЭГ по размерам в процессе УЗ обработки:

а) 1 час; б) 6 часов; в) 16 часов; г) 24 часа

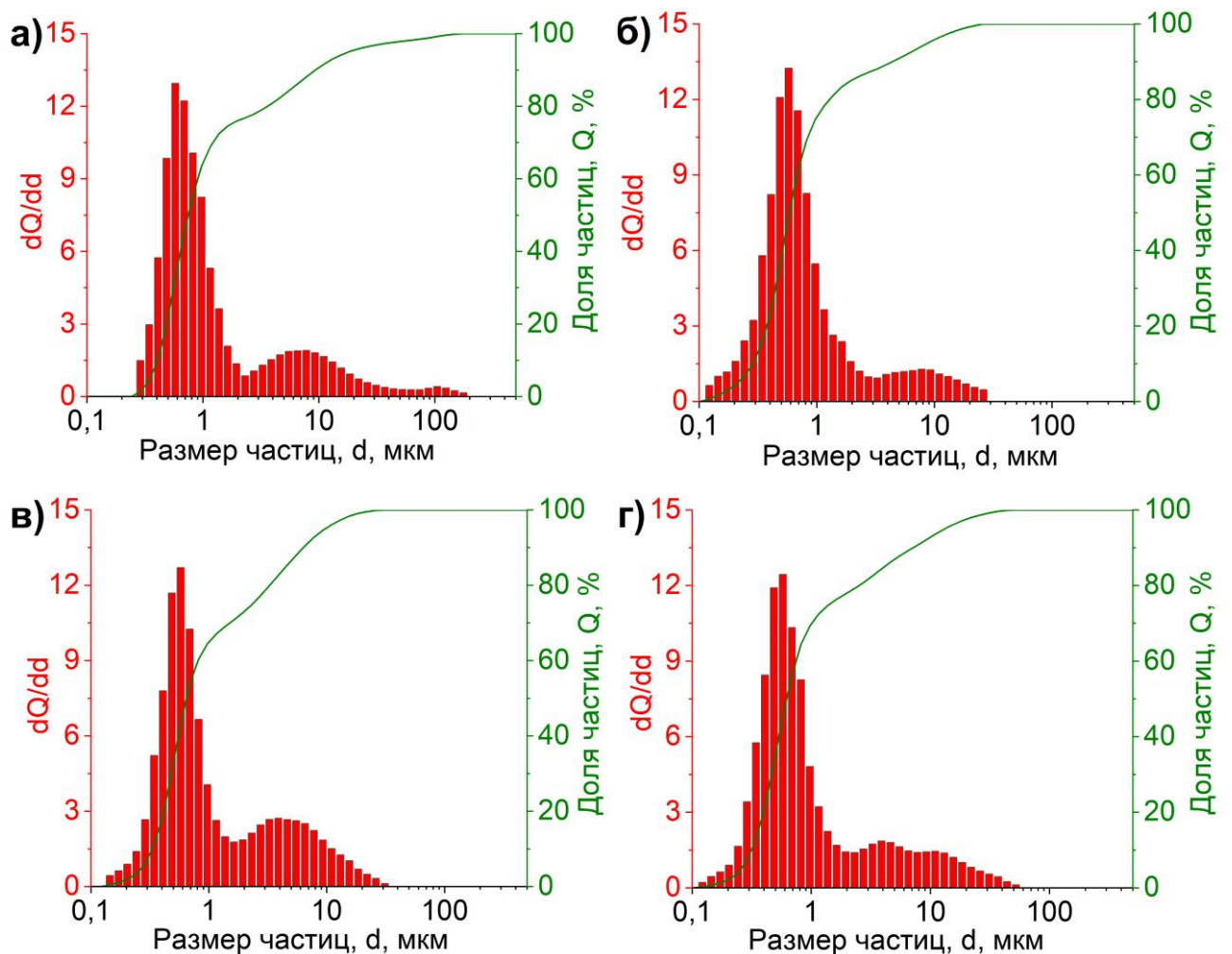


Рисунок 29 – Распределения частиц ННБ по размерам в процессе УЗ обработки:

а) 2 часа; б) 6 часов; в) 16 часов; г) 24 часа

Таким образом, измельчение h-BN и графита в этаноле до латеральных размеров, соответствующих стабильным надкристаллитным образованиям, происходит в течение короткого времени после начала УЗ обработки, и наращивание длительности проведения процесса сводится в основном к повышению выхода ННБ и ЭГ, т.е. именно эксфолиации частиц без заметного изменения латеральных размеров. Для дальнейшего изучения влияния природы ДС на эффективность эксфолиации была выбрана продолжительность эксфолиации 24 часа.

Стоит отметить, что кинетические закономерности и закономерности эволюции распределений частиц по размерам для случаев графита и h-BN носят принципиально общий характер.

3.2.1. Эксфолиация нитрида бора

Исследование латеральных размеров ННБ

На рисунке 30 показана зависимость латеральных размеров частиц при различных начальных концентрациях h-BN и различных содержаниях этанола в системе этанол-вода.

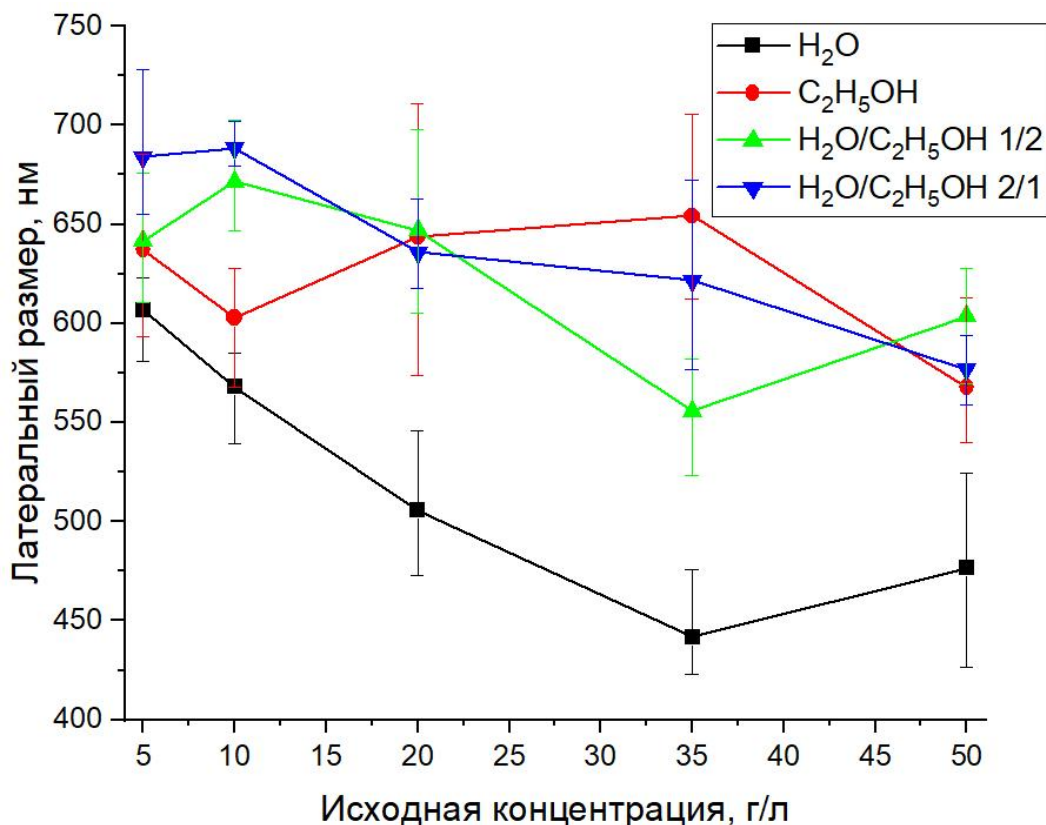


Рисунок 30 – Зависимость латеральных размеров ННБ от начальной концентрации h-BN при различных составах ДС

Можно заметить, что в целом с увеличением начальной концентрации h-BN средний размер частиц снижается, что может быть объяснено увеличением вероятности столкновений частиц в процессе эксфолиации, приводящих к повышенной фрагментации. Для чистой воды фрагментация частиц еще более заметна, что, скорее всего, связано с химическим взаимодействием на поверхности частиц и большим отличием поверхностной энергии воды и h-BN.

Выход ННБ и концентрация суспензий ННБ

Исследование влияния начальной концентрации h-BN и состава ДС на концентрацию ННБ в суспензии после центрифугирования (рисунок 31) показало, что увеличение начальной концентрации h-BN предсказуемо приводит к увеличению концентрации ННБ. Так, при использовании смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1 и концентрации h-BN 50 г/л удается получить суспензию с концентрацией ННБ 3,3 г/л, что является очень высокой концентрацией ННБ, полученных в результате УЗ эксфолиации (одна из самых высоких концентраций ННБ, полученных без ПАВ, известных в литературе составляет порядка 1,86 г/л в системе вода/моноэтаноламин) [138].

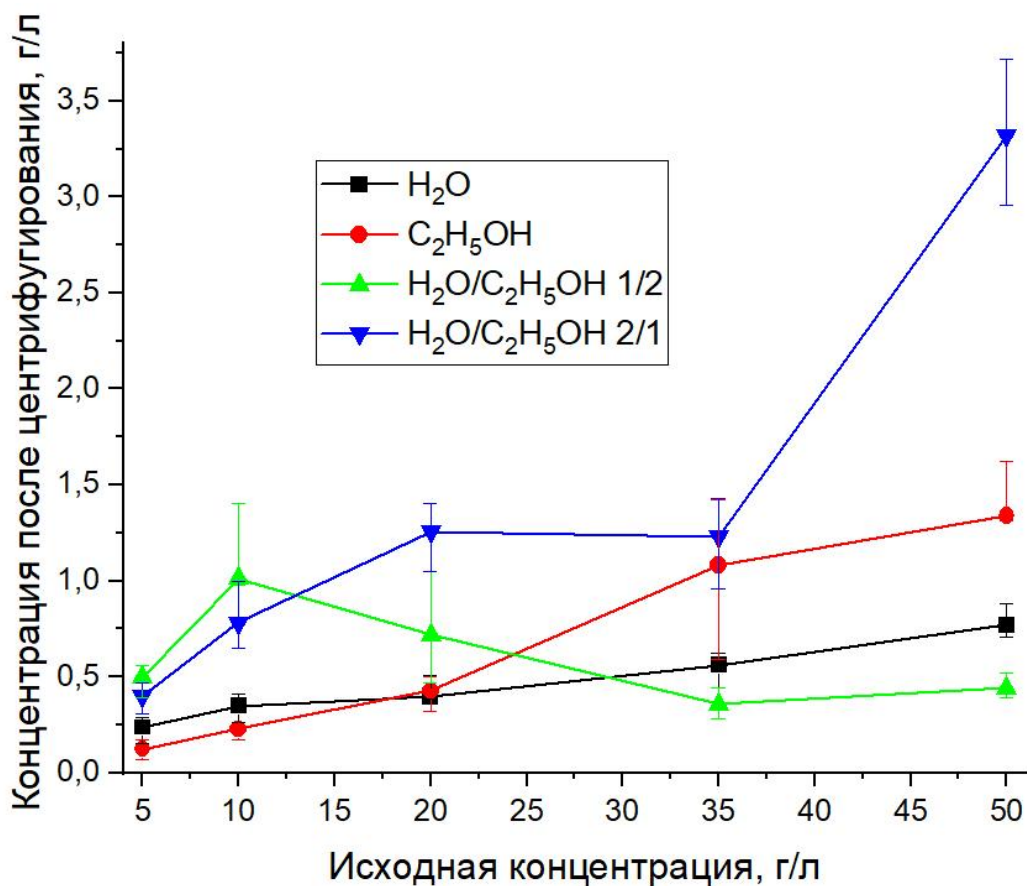


Рисунок 31 – Влияние начальной концентрации h-BN и состава ДС на концентрацию ННБ в суспензии после центрифугирования

Наблюдаемый максимум концентрации ННБ при начальных концентрациях h-BN 10 г/л для состава H₂O/C₂H₅ОН 1/2 можно объяснить, объединив уравнения (3) и (7):

$$\Delta G_{\text{см}} = (1 - \frac{d}{3})\varphi(1 - \varphi)((\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2) - T\Delta S_{\text{см}} \quad (16)$$

Из уравнения (15) видно, что при $\Delta S_{\text{см}} = f(\varphi \cdot f(\varphi))$ [180] наблюдается минимум $\Delta G_{\text{см}}$ при определенном уровне φ , который, по всей видимости, для данного состава составляет ≈ 10 г/л, при котором положительный энтальпийный фактор вносит меньший вклад в энергию Гиббса смешения, чем отрицательный энтропийный. Учитывая формулу (16) и принимая во внимание отсутствие заметного изменения энтропии ДС в процессе эксфолиации, то есть

$$\Delta S_{\text{см}} = \varphi \frac{\Delta Q_{BN}}{T}, \quad (17)$$

где ΔQ_{BN} – теплота эксфолиации нитрида бора, получаем следующую формулу:

$$\Delta G_{\text{см}} = (1 - \frac{d}{3})\varphi(1 - \varphi)((\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2) - \varphi\Delta Q_{BN} \quad (18)$$

Зная примерное положение минимума энергии Гиббса смешения, по формуле (18) можно оценить значение теплоты эксфолиации для состава H₂O/C₂H₅ОН 1/2, которое составило 2,5 кДж/г, что находится между значениями межслоевой когезионной прочности h-BN (5–29 Дж/г) [181] и прочности связи В-Н в плоскости слоя (15,7 кДж/г) [182]).

Из экспериментальных данных по относительному выходу ННБ (рисунок 32) видно, что максимального выхода удастся достичь при низких начальных концентрациях h-BN (не более 10 г/л), что, скорее всего, можно объяснить снижением эффективности эксфолиации при увеличении концентрации частиц в суспензии за счет препятствования ими распространения кавитации и снижения, приходящейся на одну частицу, энергии УЗ.

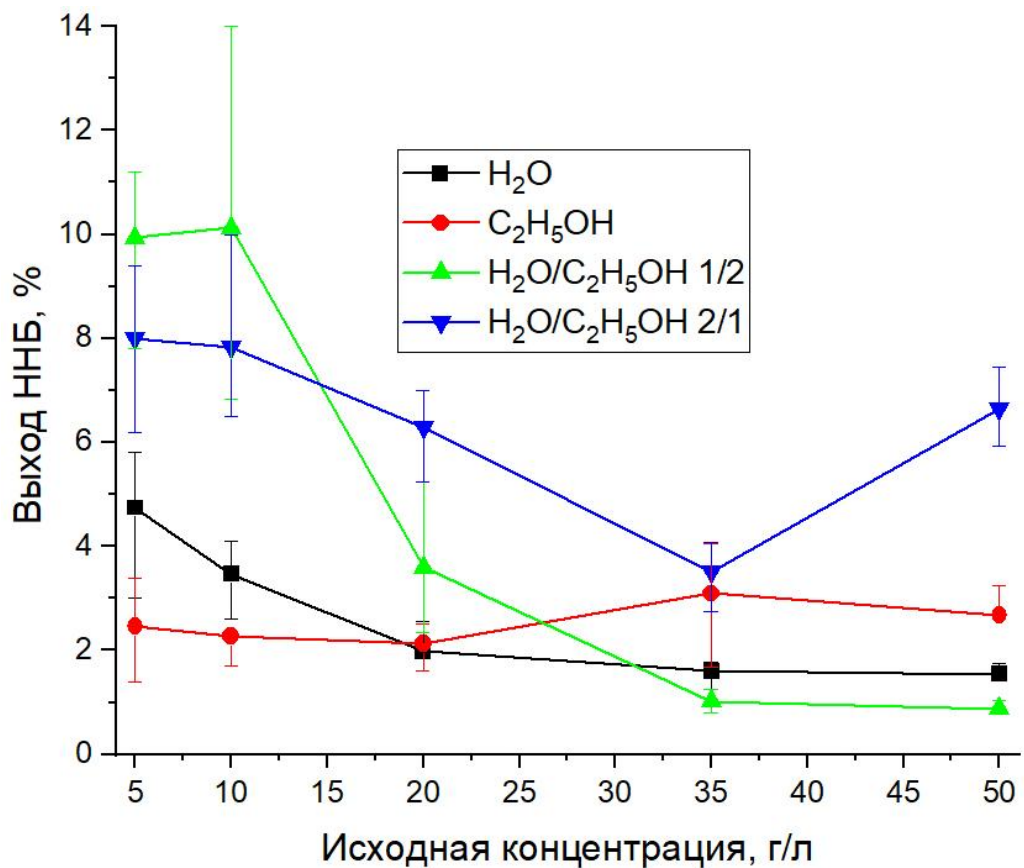


Рисунок 32 – Влияние начальной концентрации h-BN и состава ДС на выход ННБ

Таким образом, оптимальным составом ДС является H₂O/C₂H₅OH 1/2 и H₂O/C₂H₅OH 2/1 при начальной концентрации h-BN 10 г/л, т.к. при этих условиях наблюдается большие выход (8–10 %) и латеральные размеры частиц (≈ 680 нм) при приемлемой концентрации ННБ (0,8–1,0 г/л). Данные состав и концентрация будут использованы в дальнейшем для получения ПКМ на основе ННБ.

Исследование морфологии ННБ

Для изучения морфологии поверхности и определения латеральных размеров ННБ использовали метод ПЭМ (рисунок 33). Латеральные размеры полученных ННБ по данным ПЭМ составляют порядка 600 нм и менее. Эти значения согласуются с данными, полученными при измерении размера ННБ комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений, и являются типичными для ННБ, полученных методом УЗ эксфолиации без

применения ПАВ [48, 183]. Также из данных рисунка 33в видно, что полученные ННБ обладают упорядоченной слоистой структурой. Как видно из снимков на рисунке 33а и 33б, ННБ при осаждении в процессе пробоподготовки агрегируются. Однако расположение частиц ННБ говорит о том, что слои различных ННБ просто наложены друг на друга со сдвигом, а не соединены вандер-ваальсовой связью, т.е. процесс эксфолиации в данном случае как минимум частично необратим.

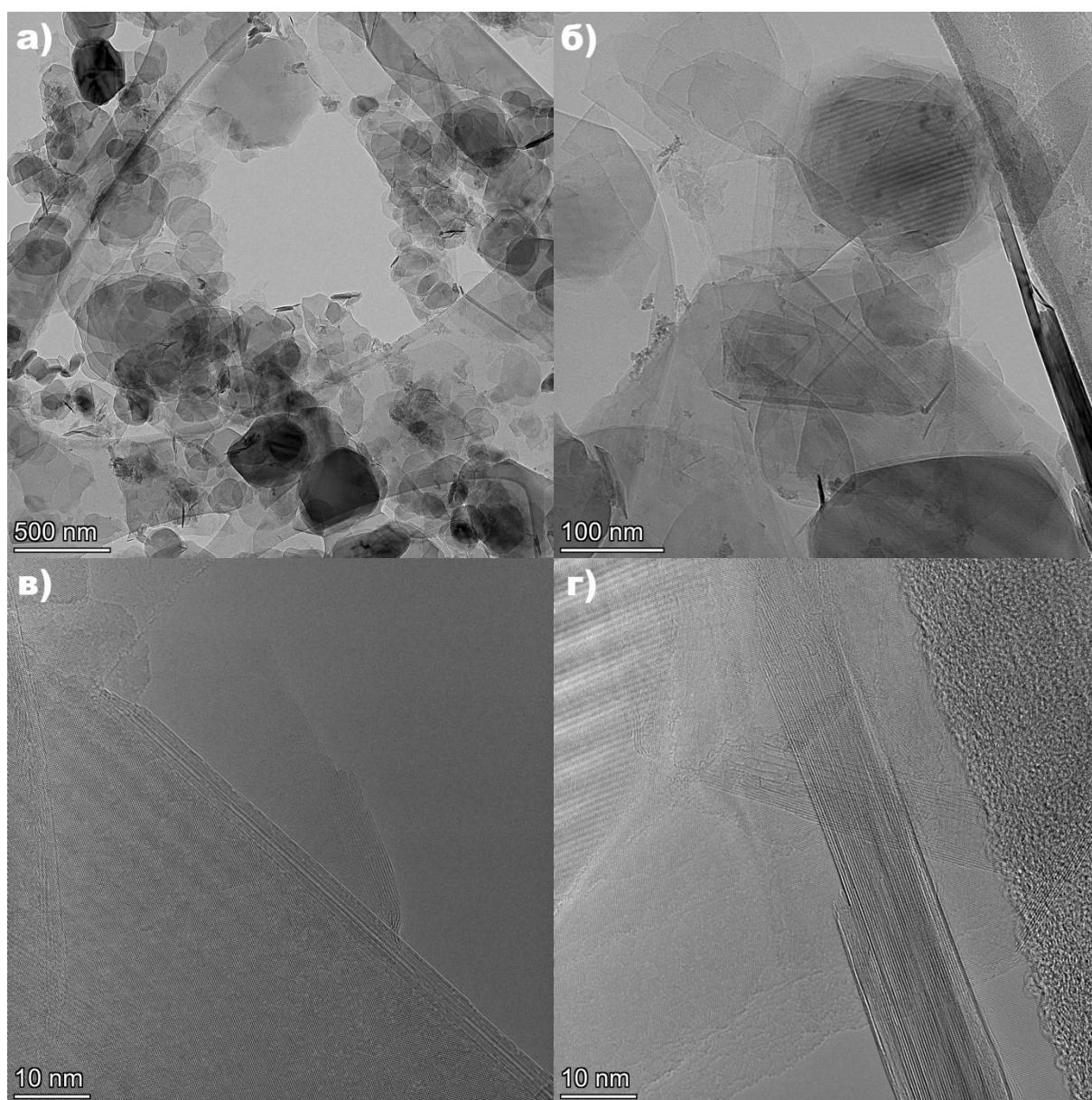


Рисунок 33 – ПЭМ-изображение ННБ, эксфолированных в $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1:
а) общий вид; б) общий вид; в) крупный план ННБ; г) боковая поверхность частицы ННБ

Можно заметить, что ННБ прозрачны для пучка электронов, что может говорить о малой толщине полученных ННБ. Так, на рисунке 33г видна частица толщиной около 15 нм. Значения толщины в свою очередь, согласуются с данными исследования методом АСМ (рисунок 34), которые показали, что большинство эксфолиированных ННБ имеют толщину менее 25 нм (не более 75 слоев).

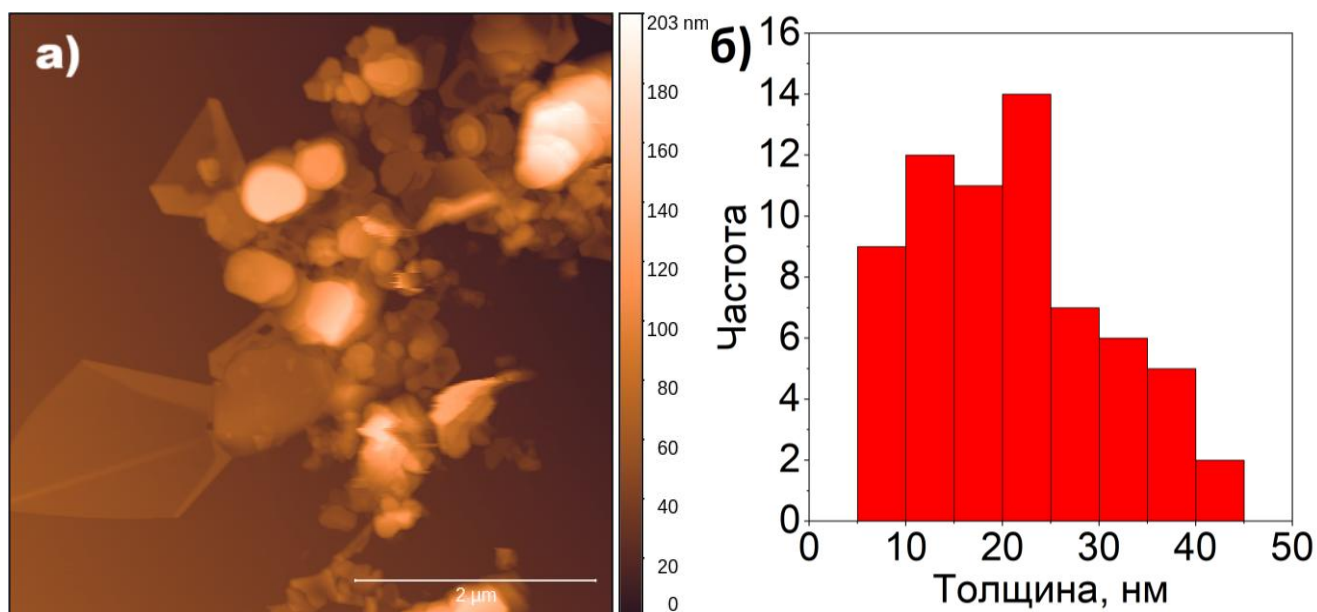


Рисунок 34 – Топография ННБ на поверхности слюды, а) поле 5×5 мкм; б) распределение частиц по толщинам

Исследование структуры ННБ

Дополнительно для характеристики ННБ были применены метод рентгеноструктурного анализа (рисунок 35) и ИК-спектроскопии (рисунок 36). Видно, что после эксфолиации интенсивность основного пика (002) на рентгенограмме высокая, что свидетельствует о сохранении структуры в плоскости слоя, причем интенсивность пика для среды эксфолиации $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2 в $\approx 1,5$ раза выше, чем для $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1, что может быть связано с повышенной фрагментацией частиц h-BN в последнем случае. Также на рентгенограмме не наблюдается смещения положения основного пика, что

говорит о том, что межплоскостное расстояние не изменилось по сравнению с исходным h-BN. Более того для эксфолиированных частиц наблюдается увеличение ширины на половине высоты пика, что может говорить об уменьшении размеров кристаллитов. Все вышеперечисленные факты говорят о том, что в процессе УЗ жидкофазного диспергирования происходит преимущественная эксфолиация слоистых частиц, а не измельчение и связанная с ним аморфизация за счет накопления дефектов [145].

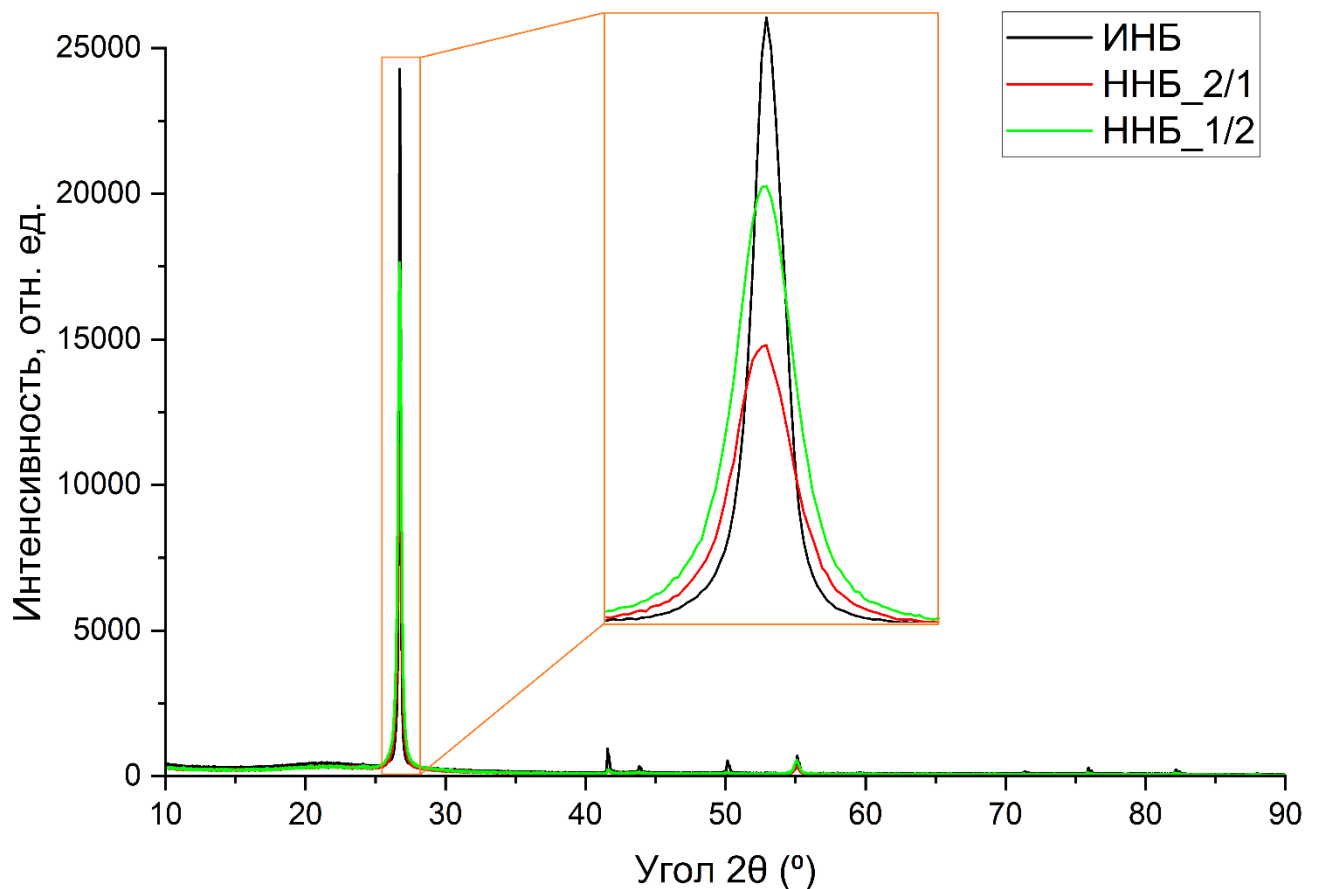


Рисунок 35 – Рентгеновская дифракционная картина h-BN (черная), ННБ в системе H₂O/C₂H₅OH 2/1 (красная линия), ННБ в системе H₂O/C₂H₅OH 1/2 (зелёная линия). На вставке показан вид рентгенограмм вблизи угла 2θ=26°

Оценка высоты кристаллитов для h-BN (51 нм) и ННБ (36 нм), что отвечает числу слоев 153 и 108 соответственно, сходится с данными, полученными независимыми методами, подтверждает тезис о том, что при длительной УЗ обработке h-BN на начальных этапах доминируют процессы измельчения

(снижения латеральных размеров от 5,5 до 0,58 мкм, т.е. приблизительно в 10 раз), и затем снижения толщины частиц, т.е. собственно эксфолиации.

Исследование с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 36) показало, что для ННБ после эксфолиации сохраняется положение основных пиков, связанных с асимметричными валентными колебаниями В-N (1371 см^{-1}) и внеплоскостными деформационными колебаниями В-N (818 см^{-1}), при этом ни в одном из спектров не наблюдается наличие пиков, отвечающих за колебания О-Н ($3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), В-О в плоскости (1090 см^{-1}) и В-О вне плоскости (940 см^{-1}) [184]. Что говорит об отсутствии стадий химического взаимодействия в процессе эксфолиации h-BN в водно-спиртовых смесях.

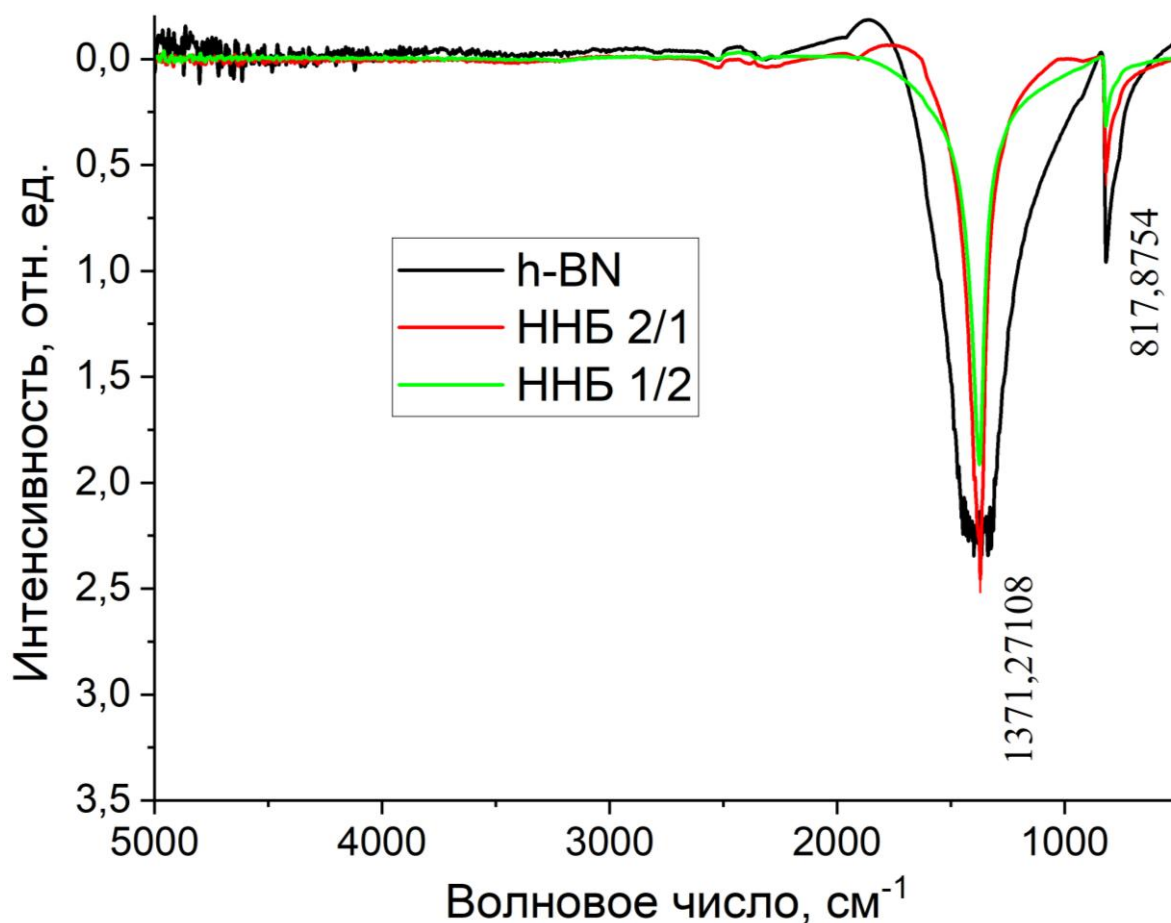


Рисунок 36 – ИК-спектр h-BN (черная), ННБ в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1 (красная линия), ННБ в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2 (зелёная линия)

Сравнение полученных результатов по ультразвуковой эксфолиации h-BN с опубликованными в литературе данными

В таблице 6 приведено сравнение литературных данных по УЗ эксфолиации h-BN без интеркаляции или добавления ПАВ.

Таблица 6 - Сравнение ННБ полученных при помощи УЗ эксфолиации при различных условиях

ДС	Условия (время обработки УЗ; центрифугирование)	Толщина	Латеральные размеры	Максимальная концентрация ННБ, г/л	Выход, %	Источник
$C_2H_5OH + H_2O$	24 ч 3000 мин ⁻¹ /10 мин	<25 нм	600 нм	3,3	10	Настоящая работа
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	20 ч; 14000 мин ⁻¹ /10 мин	3,5 нм	—	—	—	[49]
НМП, ДМФА, <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH и др.	24 ч 1500 мин ⁻¹ /45 мин	<12 нм	0,05-5 мкм	0,06	6	[129]
C ₂ H ₇ NO + H ₂ O	4 ч 3000 мин ⁻¹ /20 мин	<5 нм	1-2 мкм	1,86	42	[138]
(<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH; <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH) + H ₂ O	3 ч; 3000 мин ⁻¹ /22 мин	8-9 слоев	80-800 нм	0,022	<2	[141]
CH ₃ SO ₃ H	8 ч; 4000 мин ⁻¹ /90 мин	<3 нм	<500 нм	0,3	≈15	[142]
H ₂ O	8 ч; 3000g	<10 нм	<1 мкм	0,1	<5	[143]
C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	8 ч; 3000 мин ⁻¹ /20 мин	3-4 нм	—	0,075	<5	[169]
ДМФА	10 ч; 5000-8000 мин ⁻¹	<7 нм	≈1 мкм	0,025	<1	[184]
Ионные жидкости	8 ч; 3000 мин ⁻¹ /20 мин	4 слоя	1,2 мкм	1,86	1,6-36	[185]
SOCl ₂	20 ч; 2000-2500 мин ⁻¹ / 5 мин	5 нм	200-300 нм	0,4	20	[186]
HSO ₃ Cl + H ₂ O	16 ч; 3000 мин ⁻¹ /10 мин	<10 слоев	≈ 200 нм	0,75	19,1	[187]

Разработанная в данной работе технология ультразвуковой эксфолиации h-BN без применения ПАВ, интеркаляции или функционализации превосходит опубликованные в литературе данные, за исключением работ [138, 142, 185]. Однако в данных работах были использованы токсичные, высококипящие ДС (температура кипения более 170 °C), а также получены суспензии со значительно

меньшей концентрацией ННБ (0,3-1,86 г/л), по сравнению с суспензиями ННБ, полученными в данной работе (3,3 г/л).

3.2.2. Эксфолиация графита

Использование чистой воды в качестве ДС не привело к образованию стабильных суспензий ЭГ за счет большой разницы HSP для ЭГ и воды. Предварительное смачивание графита спиртом перед диспергированием в воде также не привело к образованию суспензии ЭГ в воде.

Исследование латеральных размеров ЭГ

На рисунке 37 показана зависимость латеральных размеров ЭГ при различных начальных концентрациях графита и состава водно-спиртовой смеси (приведены данные для обеих основных мод распределения, см. главу 3.2, рисунок 28).

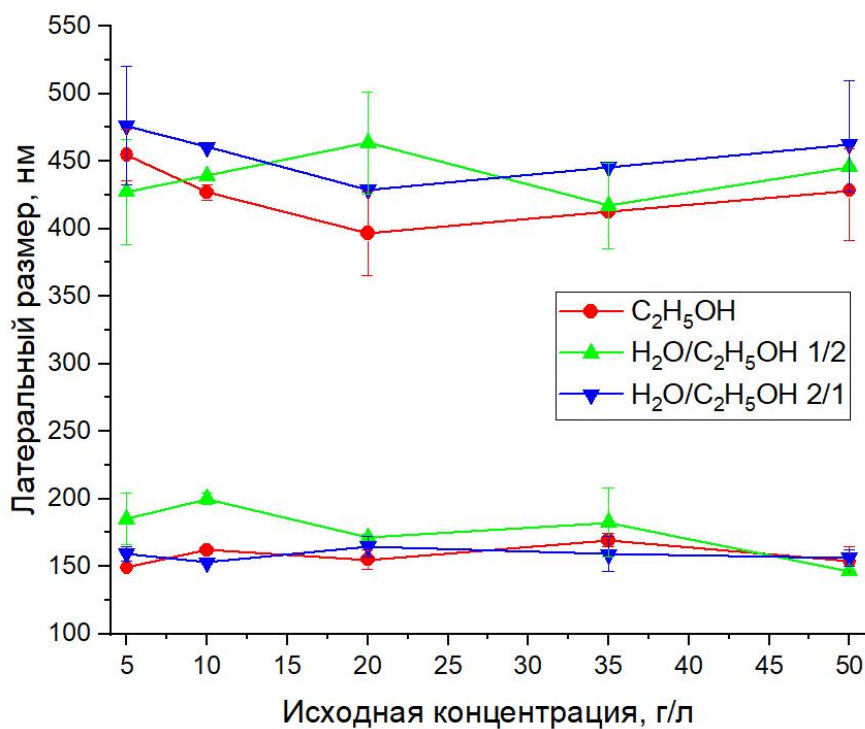


Рисунок 37 – Влияние начальной концентрации графита и состава ДС на латеральные размеры ЭГ (приведены данные для обеих мод распределения)

Видно, что латеральные размеры ЭГ практически не зависят от концентрации исходного графита и слабо зависят от состава ДС, что может быть связано с измельчением надкристаллитных образований по границам дефектов и достижением латеральных размеров, устойчивых к фрагментации под действием УЗ.

Выход ЭГ и концентрация суспензий ЭГ

Исследование влияния начальной концентрации графита и состава ДС на концентрацию ЭГ в суспензии после центрифугирования (рисунок 38) показало, что концентрация ЭГ, так же, как и ННБ увеличивается с увеличением исходной концентрации графита для систем $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1 и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2.

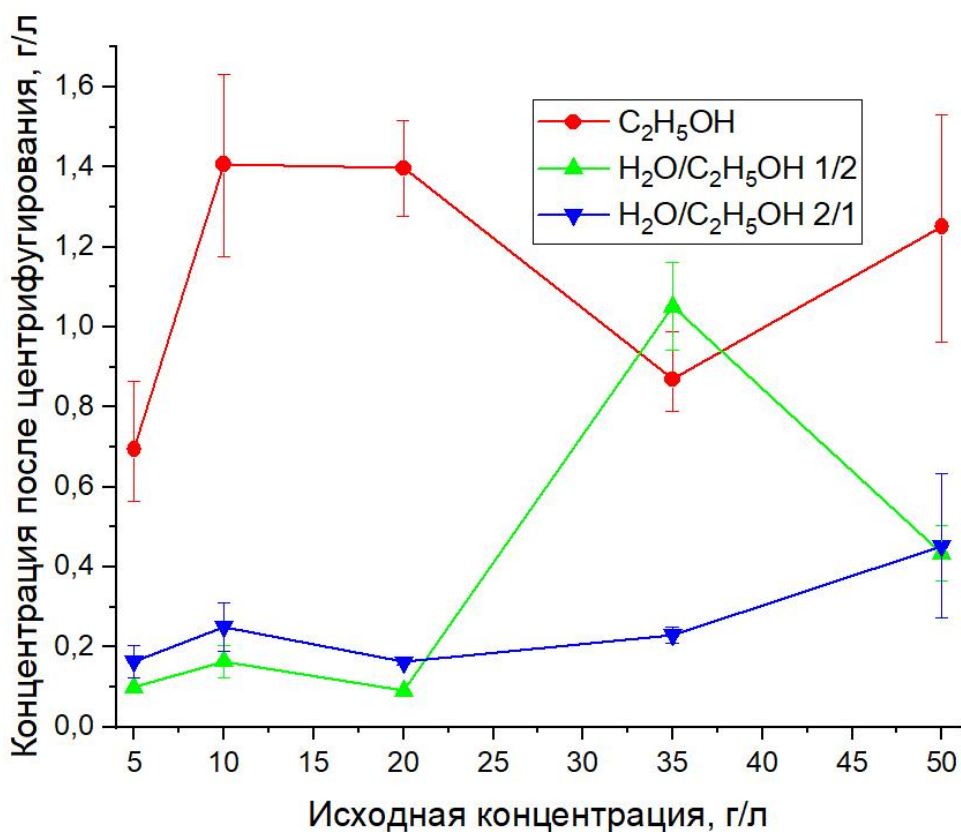


Рисунок 38 – Влияние начальной концентрации графита и состава ДС на концентрацию ЭГ в суспензии после центрифугирования

В свою очередь, эксфолиация в спиртовой среде позволила получить суспензии со значительно более высокой концентрацией ЭГ и выходом (рисунок 38) чем для смешанных систем, что находится в кажущемся противоречии с результатами, описанными ранее (рисунок 25).

Для объяснения такого поведения были проведены дополнительные исследования по кинетике эксфолиации графита в водно-спиртовых смесях (рисунок 39). Как видно из полученных данных, концентрация ЭГ в водно-спиртовых смесях проходят через максимум при продолжительности эксфолиации до 8 ч – максимальная концентрация ЭГ ненамного превосходит значения концентраций, полученных при эксфолиации в течение 1 ч, что использовалось ранее для определения радиуса растворимости. В то время как при эксфолиации графита в этаноле максимальная достигнутая концентрация (при продолжительности эксфолиации 24 ч) значительно превосходит значения, полученные при эксфолиации в течение 1 ч.

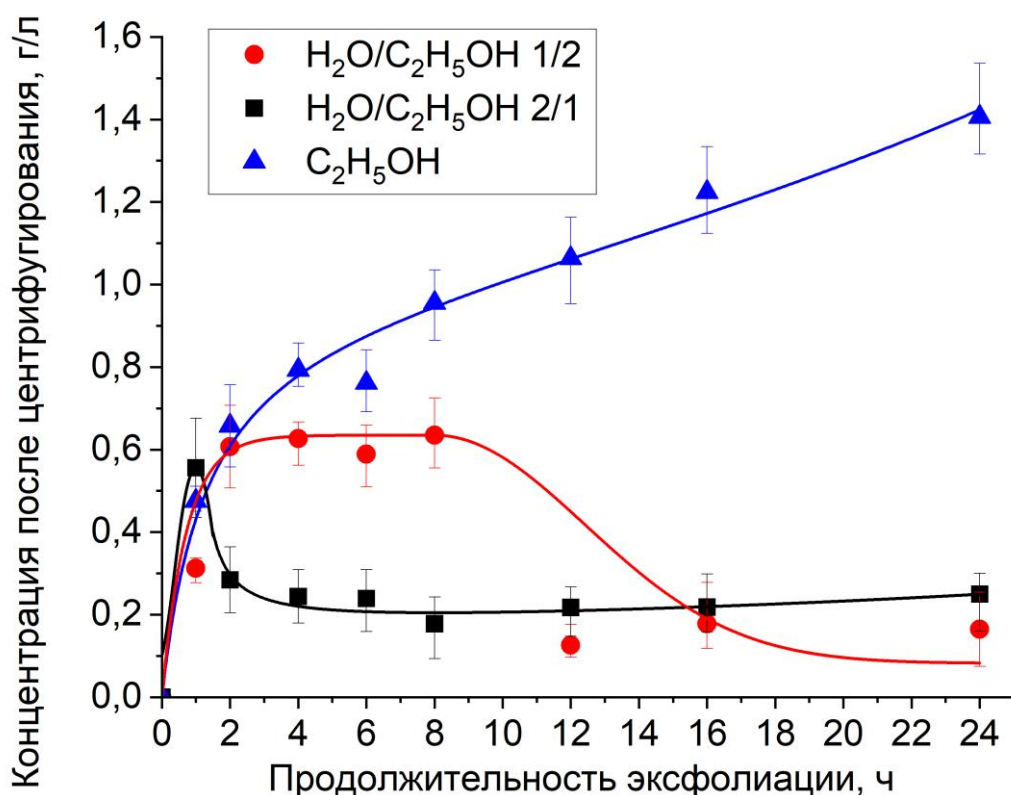


Рисунок 39 – Влияние состава ДС и продолжительности эксфолиации графита на концентрацию ЭГ

Причина такого поведения может заключаться в том, что после определенной продолжительности эксфолиации в водно-спиртовой смеси происходит образование слишком большого числа частиц ЭГ и соответственно увеличение поверхности раздела фаз, что приводит к снижению агрегативной устойчивости суспензии. Данное объяснение также подтверждается тем, что водно-спиртовые суспензии ЭГ при продолжительности эксфолиации соответствующей максимумам концентрации более устойчивы к осаждению (заметное осаждение наблюдается спустя 2 недели и более), чем суспензии эксфолиированные в течение большего времени (заметное осаждение наблюдается в течение 3 суток).

Некоторое снижение выхода ЭГ в этаноле при увеличении концентрации графита (рисунок 40) может быть связано, так же, как и в случае ННБ, с препятствованием распространения звуковых волн при высоких концентрациях частиц в системе.

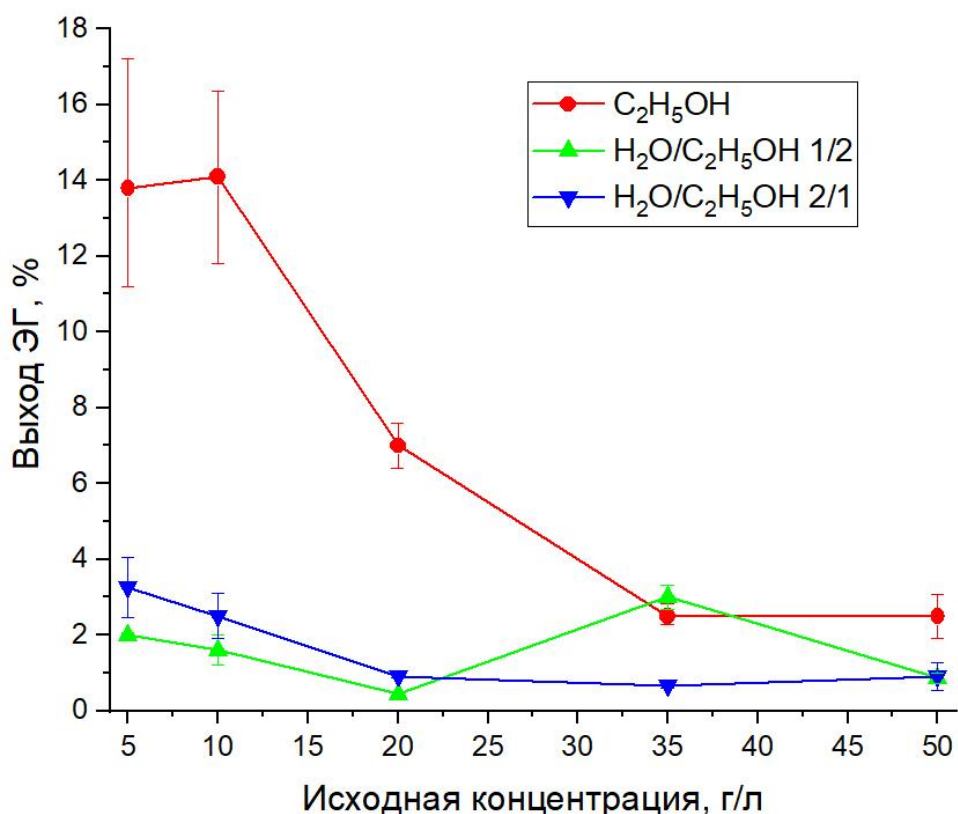


Рисунок 40 – Влияние начальной концентрации графита и состава ДС на выход ЭГ

Таким образом, оптимальной ДС для эксфолиации графита является этанол при начальной концентрации графита 10 г/л, т.к. при данных условиях наблюдается высокий выход ($\approx 14\%$), латеральные размеры частиц (основные пики, измеренные комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений ≈ 170 и 450 нм) при высокой концентрации ЭГ (1,4 г/л). Данные состав и концентрация будут использованы в дальнейшем для получения ПКМ на основе ЭГ.

Исследование морфологии ЭГ

Для изучения морфологии поверхности и определения латеральных размеров ЭГ использовали метод ПЭМ (рисунок 41). Латеральные размеры полученных ЭГ по данным ПЭМ находятся в согласовании со значениями, полученными при измерении размера ЭГ комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений.

Более того, видно, что заметная часть частиц ЭГ по форме представляет собой наноленты (рисунки 41а и 41б), это объясняет присутствие двух пиков на распределении частиц по размерам, полученных комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений (рисунки 28 и 37). Рисунок 41а показывает, что ЭГ при осаждении на подложки агломерируют. Однако относительно расположение отдельных частиц ЭГ может говорить о том, что слои различных ЭГ скорее наложены друг на друга со сдвигом, нежели соединены вандер-ваальсовыми связями. В целом наблюдаемая картина идентична таковой для ННБ.

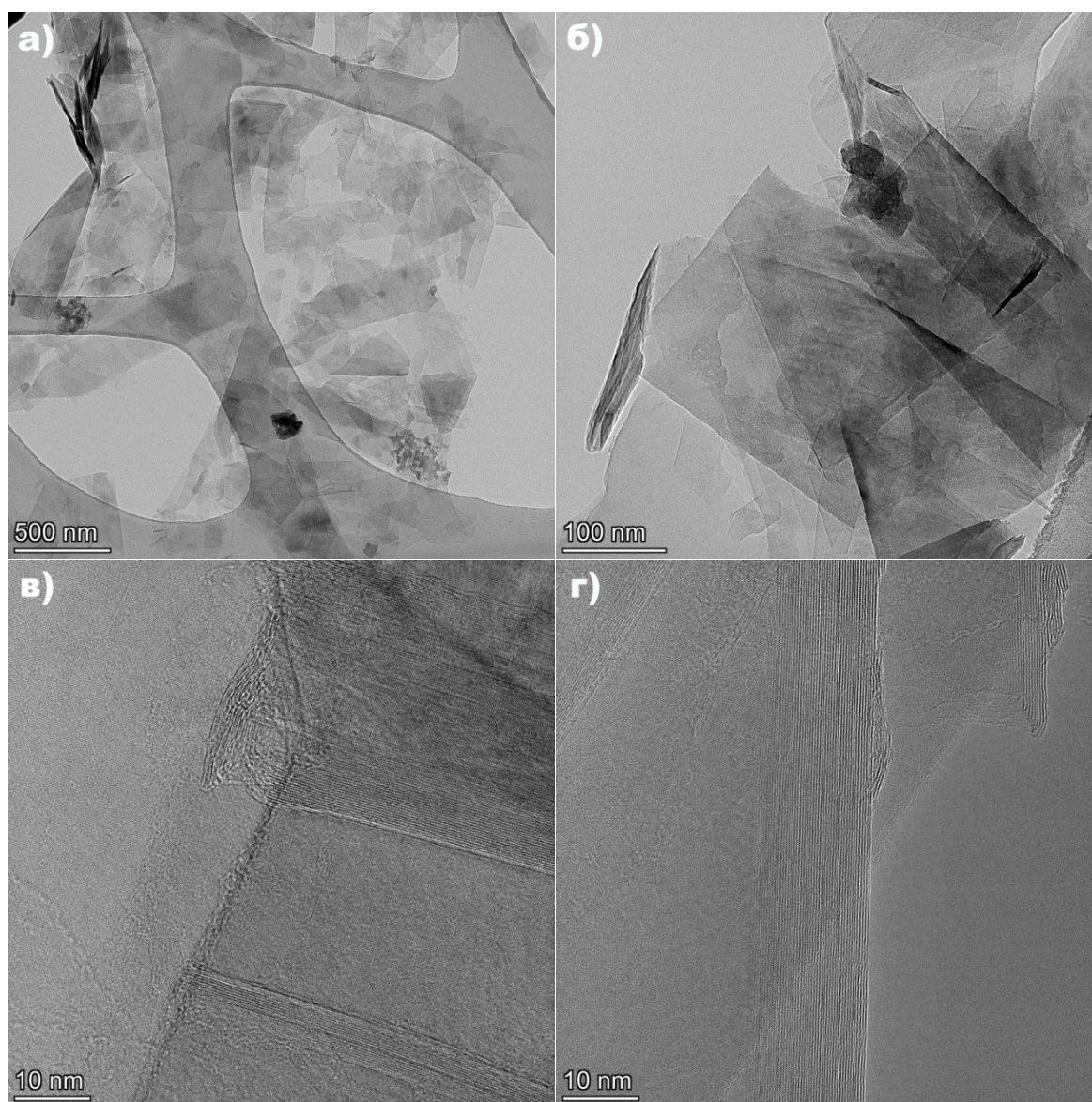


Рисунок 41 – ПЭМ-изображение ЭГ, эксфолированных в этаноле:

а) общий вид; б) общий вид; в) крупный план ЭГ; г) боковая поверхность частицы ЭГ

Также можно заметить, что ЭГ прозрачны для пучка электронов, что может говорить о нанометровой толщине полученных ЭГ – на рисунке 41г изображена частица с количеством слоев 45, что соответствует толщине частиц 15 нм. Исследование методом АСМ (рисунок 42) показало, что большинство ЭГ имеют толщину менее 40 нм, что соответствует 120 слоям.

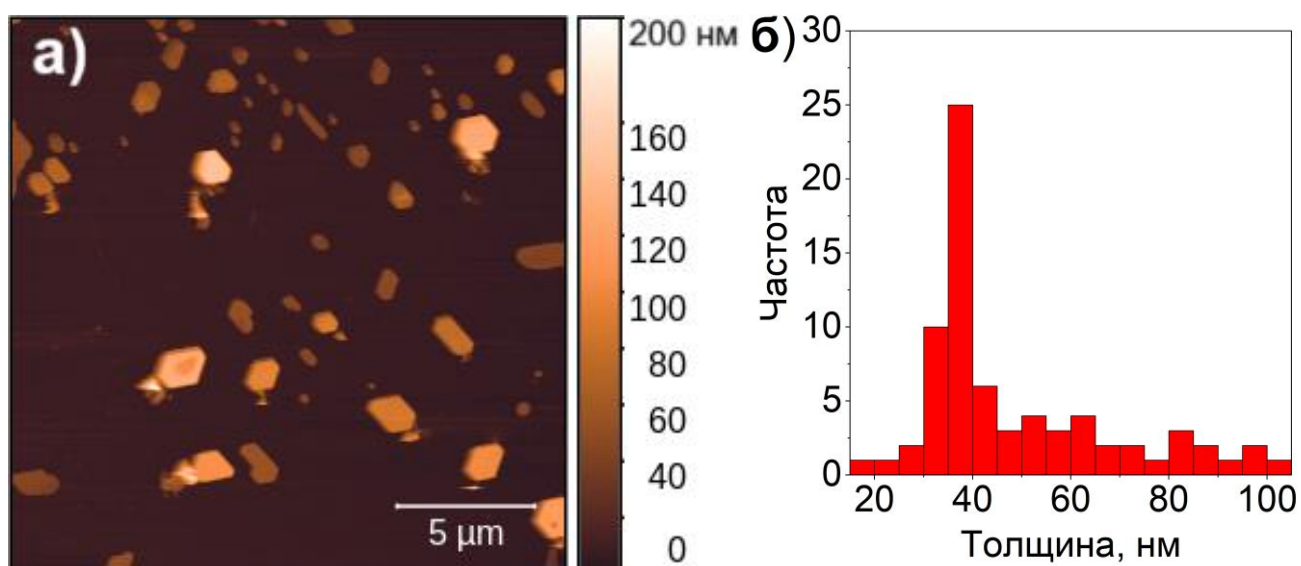


Рисунок 42 – Топография ННБ на поверхности слюды, а) поле 5×5 мкм; б) распределение частиц по толщинам

Исследование структуры ЭГ

В качестве дополнительного метода, подтверждающего эксфолиацию частиц графита, была использована рентгеновская дифракция (рисунок 43). Достаточно высокая интенсивность пика (002) у ЭГ показывает, что структура в плоскости слоя не нарушена, а положение пика свидетельствует о том, что межплоскостное расстояние в процессе эксфолиации не изменяется по сравнению с исходным графитом. С другой стороны, полуширина пика (002) у ЭГ несколько больше, чем у исходного материала, что указывает на уменьшение размеров кристаллитов [151].

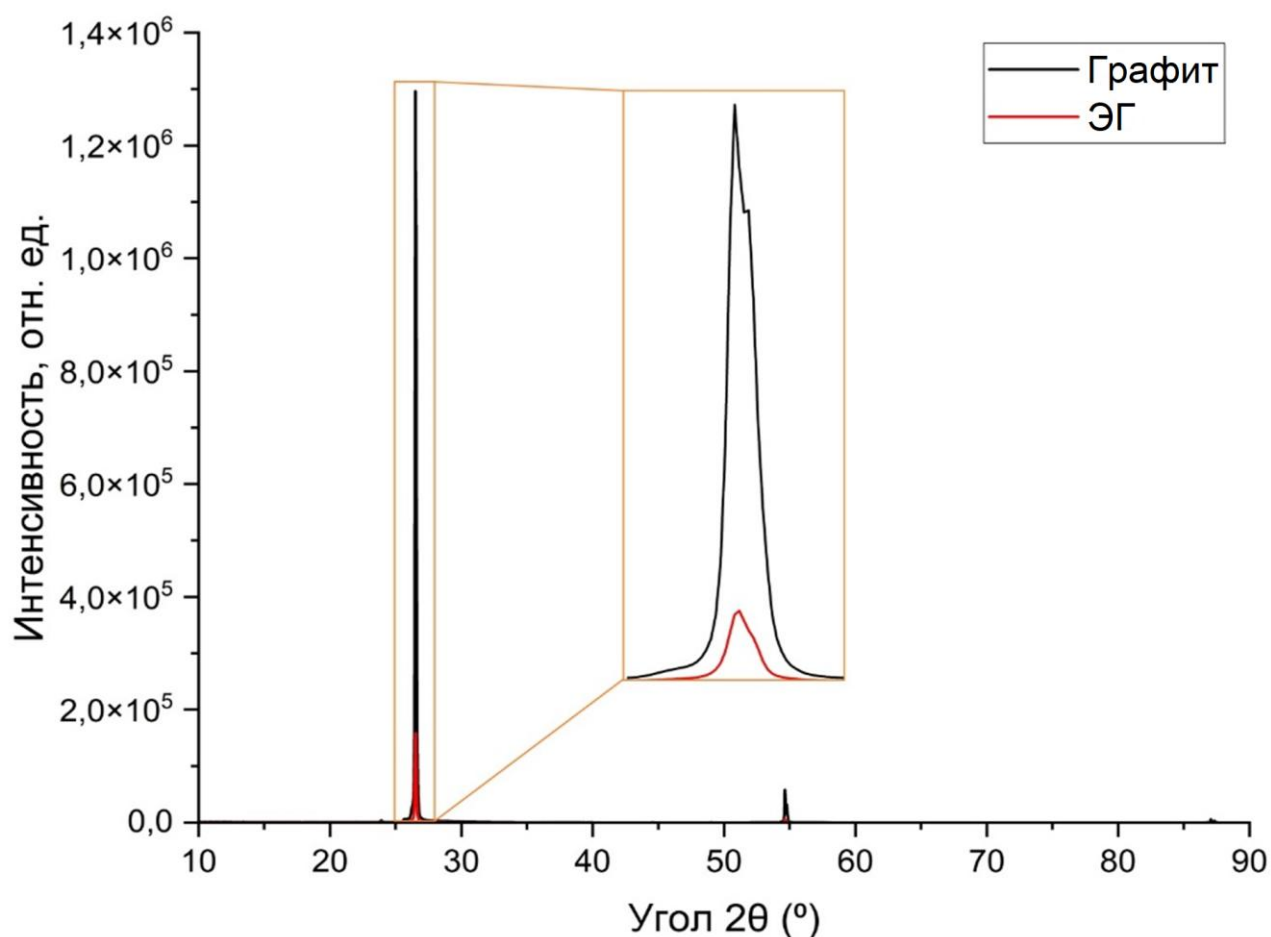


Рисунок 43 – Рентгеновская дифракционная картина графита (черная) и ЭГ в этаноле (красная).

На вставке показана рентгенодифракционная картина вблизи угла $2\theta=26^\circ$

Эти наблюдения в сочетании со значительным уменьшением относительной интенсивности линии (002) указывают на успешную эксфолиацию графита и отсутствие признаков интеркаляции и окисления в его структуре [94] (отсутствие окисления было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии – на ИК-спектрах не наблюдалось пиков, связанных с наличием кислородсодержащих функциональных групп у ЭГ).

Сравнение полученных результатов по ультразвуковой эксфолиации графита с опубликованными в литературе данными

В таблице 7 приведено сравнение результатов по УЗ эксфолиации графита без интеркаляции или добавления ПАВ с полученными в данной работе.

Таблица 7 - Сравнение ЭГ полученных при помощи УЗ эксфолиации при различных условиях

ДС	Условия (время обработки УЗ; центрифугирование)	Толщина	Латеральные размеры	Максимальная концентрация ННБ, г/л	Выход, %	Источник
C_2H_5OH	24 ч 3000 мин⁻¹/10 мин	40 нм	< 450 нм	1,4	14	Настоящая работа
НМП, ДМФА и др.	30 мин 500 мин ⁻¹ /90 мин	—	порядка нескольких мкм	0,01	2,5-8,3	[133]
$NH_3 + H_2O$	8 ч; 2000 мин ⁻¹ /30 мин	2 нм	0,2-2 мкм	0,058	<1	[157]
НМП	343 ч; 500 мин ⁻¹ /45 мин	<2 нм	0,3-1 мкм	1,0	≈ 36	[177]
$i-C_3H_7OH + C_2H_6O_2 + H_2O$	2 ч 5000 мин ⁻¹ /5 мин	—	—	0,07	3	[179]
$(CH_3OH, C_2H_5OH, i-C_3H_7OH, t-C_4H_9OH) + H_2O$	3 ч; 14500 мин ⁻¹ /20 мин	1-6 нм	0,1-1 мкм	—	—	[188]
НМП	2,5 ч; 1500 мин ⁻¹ /45 мин	5 слоев	0,92 мкм	—	<3	[189]
НМП	48 ч; 500-1500 мин ⁻¹ /45 мин	3-10 слоев	≈ 1 мкм	—	—	[190]
Ацетон + H_2O	2-12 ч; 500-4000 мин ⁻¹ /30 мин	50% <1 нм	0,6-0,8 мкм	0,21	<7%	[191]
$C_2H_5OH + H_2O$	30-180 мин; 1000 мин ⁻¹ /30 мин	2 нм	от сотен нм до единиц мкм	1,0	—	[192]
ДМСО, ДМФА, HSO_4	3 ч; 3000 мин ⁻¹ /60 мин	<21 нм	—	—	—	[193]

ЭГ, полученный в данной работе с помощью УЗ эксфолиации графита без применения ПАВ, интеркаляции или функционализации, имеет несколько меньшие латеральные размеры и большую толщину, чем у опубликованных в литературе данных, однако суспензии имеют заметно большую концентрацию и выход, что позволяет применять данную технологию для использования ЭГ в качестве наполнителя для ПКМ. В работе [177] был достигнут выход ЭГ 36 %, однако в качестве ДС был использован высококипящий НМП (температура кипения 202 °С), эксфолиация проводилась в течение 343 часов и была достигнута

концентрация ЭГ 1,0 г/л, что значительно снижает эффективность данной технологии для получения эксфолированного наполнителя для ПКМ.

3.2.3. Исследование термодинамических параметров процесса эксфолиации

Как было показано в главе 1.3.1. для увеличения эффективности эксфолиации необходимо минимизировать энергию Гиббса смешения ($\Delta G_{\text{см}}$). Согласно уравнению (4) этого можно добиться за счет увеличения энтропии смешения ($\Delta S_{\text{см}}$) и/или снижения энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{см}}$), при этом в случае эксфолиации слоистых частиц $\Delta S_{\text{см}}$ составляет малую величину и для суспензий с анизометричными частицами может быть рассчитана по уравнению [173]:

$$\Delta S_{\text{см}} = -\frac{k}{v_s} \left[(1-X) \ln(1-X) + \frac{Xv_s}{v_p} \left(\ln \frac{X}{Z} + (Z-1) \right) \right] \quad (19)$$

где k – константа Больцмана, Дж/К, v_s и v_p – объем молекулы ДС и частиц дисперсной фазы соответственно, м³, X – мольная доля дисперсной фазы, Z – аспектное отношение частиц.

Полученная по формуле (19) энтропия смешения представлена в таблице 8 и на рисунке 44а.

Таблица 8 - Значения энтропии смешения для водно-спиртовых суспензий ННБ и ЭГ

$\Delta S_{\text{см}}$ ННБ, мДж/(см ³ ·К)					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O	0,882	1,739	3,380	5,675	7,785
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 2/1	0,519	1,016	1,948	3,206	4,316
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 1/2	0,475	0,924	1,746	2,819	3,729
C ₂ H ₅ ОН	0,340	0,656	1,224	1,940	2,525
$\Delta S_{\text{см}}$ ЭГ, мДж/(см ³ ·К)					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 2/1	0,439	0,861	1,662	2,760	3,747
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 1/2	0,402	0,785	1,496	2,444	3,268
C ₂ H ₅ ОН	0,288	0,559	1,053	1,693	2,231

Для расчета $\Delta S_{\text{см}}$ были использованы полученные ранее данные по толщине и латеральным размерам – латеральные размеры 600 нм и толщина 25 нм для ННБ

и латеральные размеры 170 и 450 нм и толщина 40 нм для ЭГ. Объемы молекулы ДС были рассчитаны как отношение молекулярной массы к произведению плотности на число Авогадро – $\frac{M_s}{\rho N_A}$. Для водно-спиртовых смесей молекулярная масса была найдены по закону аддитивности, плотность была взята из [194].

По данным таблицы 8 видно, что $\Delta S_{см}$ для ННБ и ЭГ имеет малое значение (не более 10 мДж/(см³·К)), при этом $\Delta S_{см}$ для ННБ и ЭГ обладают практически одинаковыми значениями, что связано с достаточно большим размером частиц дисперсной фазы относительно размера молекулы ДС и говорит о том, что при образовании суспензии из 2D-материала изменение энтропии смешения в большей степени определяется природой ДС.

Для определения энергии Гиббса смешения были вычислены значения энтальпии смешения для водно-спиртовых суспензий по формуле (7). Полученные результаты представлены в таблице 9 и на рисунке 44б.

Таблица 9 - Значения энтальпии смешения для водно-спиртовых суспензий ННБ и ЭГ

$\Delta H_{см}$ ННБ, мДж/см ³					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O	208,606	415,310	823,085	1420,956	2002,721
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 2/1	112,178	223,332	442,613	764,117	1076,960
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 1/2	89,916	179,011	354,774	612,475	863,233
C ₂ H ₅ ОН	141,415	281,540	557,972	963,271	1357,650
$\Delta H_{см}$ ЭГ, мДж/см ³					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 2/1	304,606	606,481	1202,154	2075,865	2926,447
H ₂ O/C ₂ H ₅ ОН 1/2	259,382	516,439	1023,673	1767,667	2491,966
C ₂ H ₅ ОН	285,614	568,669	1127,203	1946,440	2743,991

Полученные значения $\Delta H_{см}$ для ННБ и ЭГ также обладают довольно маленькими значениями и по порядку величины находятся между теплотой смешения жидкостей и теплотой растворения неорганических солей. Видно, что значения $\Delta H_{см}$ для ЭГ для всех составов заметно больше, чем $\Delta H_{см}$ для ННБ, что объясняет меньшие значения выхода эксфолиированных частиц для водно-спиртовых суспензий ЭГ.

Расчет значений $\Delta G_{\text{см}}$ по формуле (3) по данным $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ (таблица 10, рисунок 44в) показал, что водные и водно-спиртовые суспензии ННБ обладают отрицательной $\Delta G_{\text{см}}$, т.е. процесс эксфолиации h-BN в данных ДС термодинамически выгодный. С другой стороны, для ЭГ наблюдаются положительные значения $\Delta G_{\text{см}}$ для всех исследованных составов, т.е. для образования суспензии ЭГ необходима затрата энергии (энергии УЗ), что частично объясняет ход зависимостей на рисунках 38 и 40, а также образование ЭГ в виде нанолент с меньшими размерами по сравнению с более крупными дискообразными частицами ННБ. Уменьшение же $\Delta G_{\text{см}}$ для водных и водно-спиртовых суспензий ННБ с ростом исходной концентрации объясняет зависимости на рисунке 31 – увеличение исходной концентрации h-BN (уменьшение $\Delta G_{\text{см}}$) приводит к образованию более концентрированных суспензий.

Таблица 10- Значения энергии Гиббса смешения для водно-спиртовых суспензий ННБ и ЭГ

$\Delta G_{\text{см}}$ ННБ, мДж/см ³					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O	-54,210	-102,831	-184,252	-270,106	-317,168
H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 2/1	-42,560	-79,517	-137,925	-191,136	-209,111
H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 1/2	-51,723	-96,214	-165,613	-227,600	-248,133
C ₂ H ₅ OH	40,085	86,033	193,218	385,068	605,119
$\Delta G_{\text{см}}$ ЭГ, мДж/см ³					
Концентрация, г/л	5	10	20	35	50
H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 2/1	173,901	349,807	706,926	1253,488	1809,774
H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 1/2	139,602	282,651	577,864	1039,472	1518,211
C ₂ H ₅ OH	199,825	402,229	813,435	1441,979	2079,076

Однако для спиртовых суспензий ННБ и ЭГ результаты расчета расходятся с полученными ранее экспериментальными данными. Более того термодинамический расчет не позволяет объяснить наличие экстремумов на зависимостях на рисунках 30 и 36, что говорит о необходимости рассмотрения процесса эксфолиации не только с термодинамической точки зрения, но также и с учетом его кинетических характеристик (что, как показано на рисунке 37, может

оказывать значительное влияние на эффективность эксфолиации). Помимо этого, при выводе формул (7) и (19) подразумевалось изменение термодинамических характеристик только в результате комбинаторных факторов (определяющих макросостояние системы через перестановку и сочетание микроскопических конфигураций), не учитывая эффекты изменения объема при смешении, конформационные, ориентационные и др. эффекты, которые для реальных систем могут составлять заметную величину [195–197].

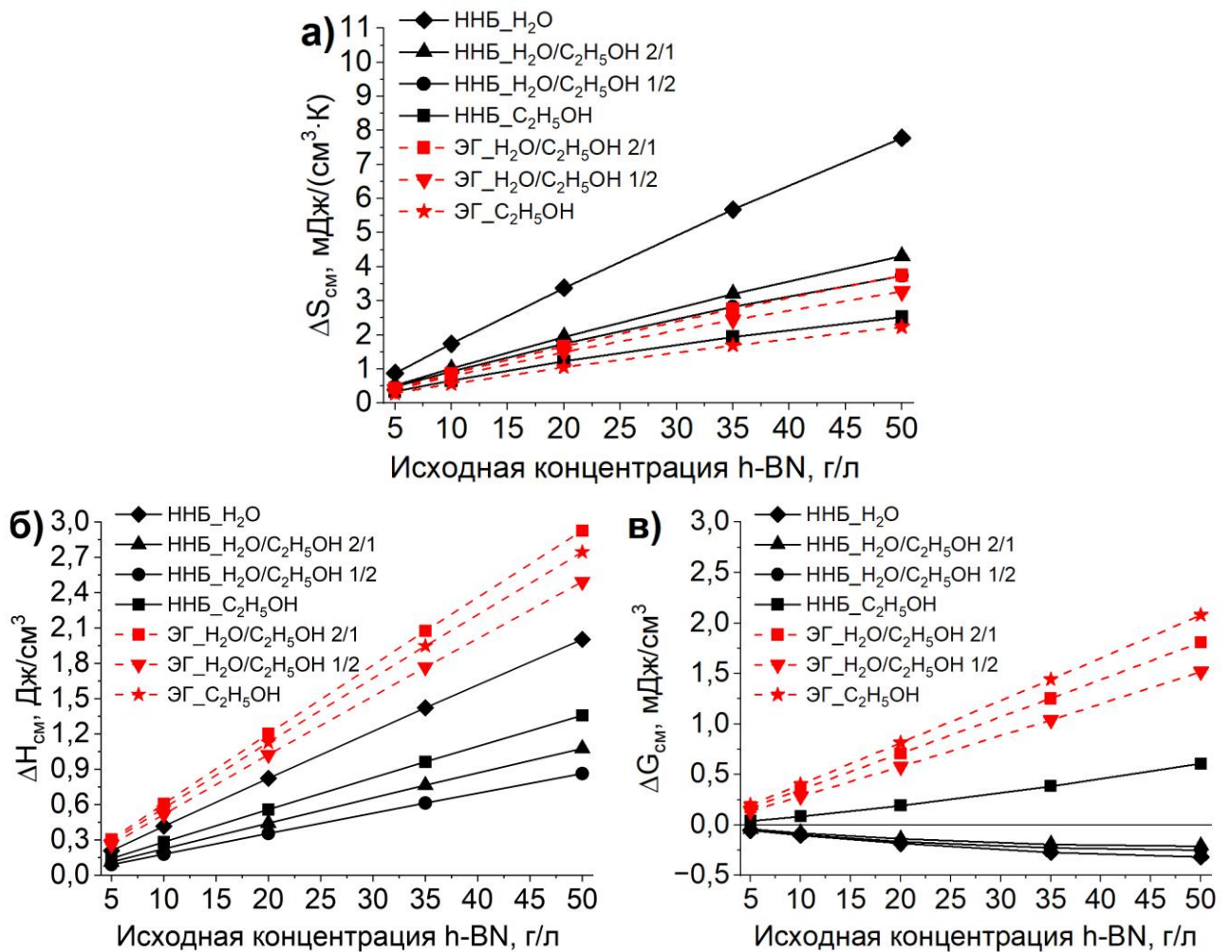


Рисунок 44 – Термодинамические параметры УЗ эксфолиации h-BN и графита в воде, этаноле и их смесях: а) энтропия смешения; б) энтальпия смешения; в) энергия Гиббса смешения. Черная линия соответствует h-BN, красная – ЭГ

Однако на данный момент количественный анализ этих эффектов представляет собой очень сложную задачу [195], поэтому в литературе для

термодинамической оценки протекания процесса УЗ эксфолиации часто используют формулы (7) и (19) из-за их простоты и наглядности [130, 132].

3.3. Общие закономерности ультразвуковой эксфолиации нитрида бора и графита

Закономерности УЗ эксфолиации h-BN и графита имеют множество схожих черт, как за счет подобной структуры (слоистые кристаллы гексагональной сингонии с близким значением межплоскостного расстояния), так и за счет близких значений HSP. Полученные ННБ и ЭГ обладают схожим поведением в большинстве исследованных ДС, имеют близкий оптимальный состав водно-спиртовой смеси, схожие кинетические закономерности и закономерности эволюции распределения частиц по размерам при эксфолиации в этаноле, а также общие закономерности зависимостей выхода и концентрации от начальной концентрации слоистого кристалла.

Однако при рассмотрении процессов УЗ эксфолиации h-BN и графита наблюдается немало различий, которые связаны с различной полярностью связи В-N и связи С-С, а также низкой смачиваемостью поверхности графита. Среди таких различий следует выделить: большую эффективность менее полярных ДС для графита и сильнополярных (воды) для h-BN, образование крупных частиц ННБ правильной формы диска, в то время как для ЭГ наблюдается образование более мелких нанолент и отсутствие агрегативной устойчивости ЭГ в водно-спиртовых смесях.

В целом, можно заметить, что УЗ эксфолиация графита в воде, этаноле и их смесях по сравнению с h-BN термодинамически менее предпочтительна, что приводит к заметной фрагментации частиц ЭГ и образованию мелких нанолент. Однако, оптимизация условий УЗ эксфолиации, проведенная в данной работе, позволила получить суспензии с высокой концентрацией, выходом и низкой дефектностью ЭГ, что обеспечило использование ЭГ в качестве наполнителя для ПКМ.

4. Исследование тепло- и электрофизических свойств полимерных композиционных материалов

4.1. Влияние природы полимерной матрицы и способов подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности композиционных материалов

На рисунке 45а представлено влияние природы полимерной матрицы на примере ПКМ на основе h-BN. Как видно из графика, наибольшего содержания наполнителя и соответственно максимальных значений коэффициента теплопроводности можно достичь, используя ФФС в качестве полимерной матрицы (при содержании h-BN 75 об. % средний коэффициент теплопроводности составляет 11,9 Вт/м·К), что связано с особенностями технологии изготовления ПКМ (смешение происходит в растворе) (более подробное исследование тепло- и электрофизических свойств ПКМ ФФС/h-BN описано в работе с участием автора [65]). Однако, несмотря на высокие значения коэффициента теплопроводности, данный ПКМ обладает высокой твердостью и больше подходит для изготовления композитных радиаторов, а не для получения гибких термопрокладок. Также можно отметить, что использование ПВДФ и силикона 711 в качестве полимерной матрицы не позволяет получать высокотеплопроводные термопрокладки – получение ПКМ с содержанием h-BN более 43 об. % и более 51 об. % соответственно затруднено и приводит к механическому разрушению образца, что, скорее всего, связано с низкой адгезией наполнителя к связующему. Кроме того, в данных системах не наблюдается выраженного эффекта перколяции. С другой стороны, силикон 1130 среди всех исследованных является наиболее подходящим полимерным связующим для изготовления гибких термопрокладок и обладающий лучшим коэффициентом теплопроводности при низких и средних наполнениях (до 47 об. %) по сравнению с описанными выше.

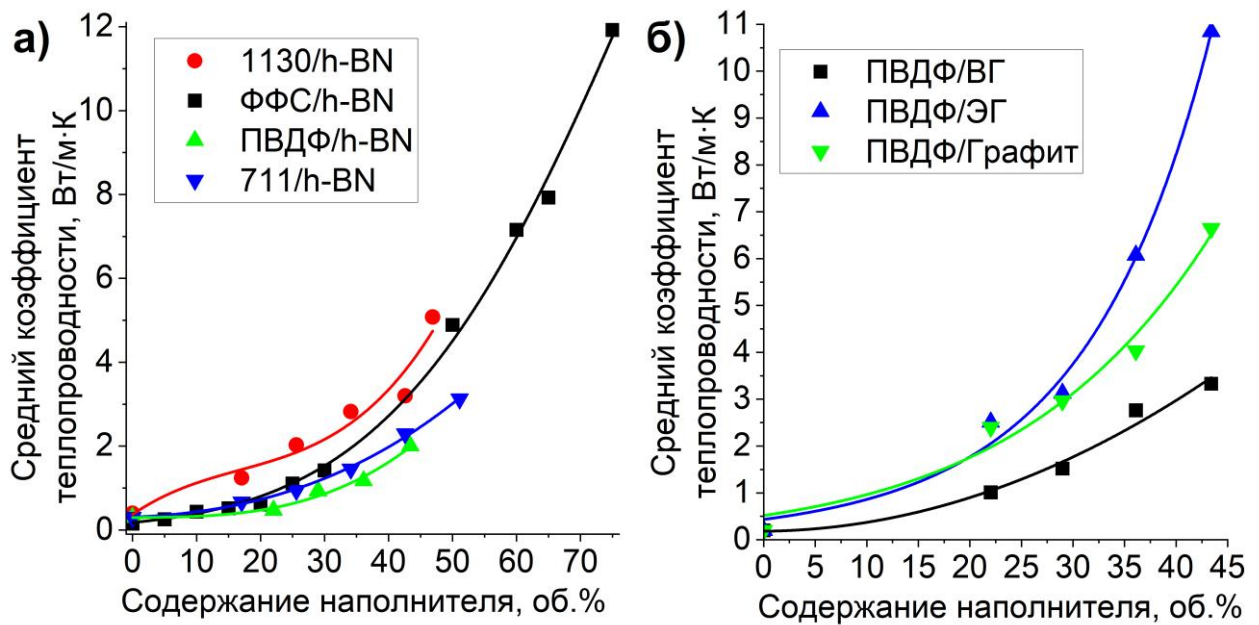


Рисунок 45 – Сравнение коэффициента теплопроводности ПКМ на основе различных матриц: а) силикон 1130 (красная линия), силикон 711 (синяя линия), ПВДФ (зеленая линия) и ФФС (черная линия), наполненные h-BN; б) ПВДФ, наполненный ВГ (черная линия), ЭГВ (синяя линия) и графитом (зеленая линия).

На рисунке 45б представлено влияние способа подготовки наполнителя на примере ПКМ на основе ПВДФ и графита. Из полученных данных можно сделать вывод, что ПКМ с ЭГ в качестве наполнителя обладают большими значениями коэффициента теплопроводности по сравнению с ПКМ на основе ВГ и необработанного графита. Это можно объяснить тем, что ЭГ обладает меньшими размерами и большим аспектным отношением. Также видно, что ПВДФ пленки на основе ВГ отличаются значительно меньшими значениями среднего коэффициента теплопроводности, что является следствием того, что ВГ обладает менее совершенной структурой по сравнению с графитом и ЭГ (вибрационное истирание – агрессивный и неселективный метод, который может вносить большое количество дефектов в структуру графита) [18]. В любом случае, очевидно, что использование эксфолиированных частиц графита приводит к повышению коэффициента теплопроводности ПКМ на их основе.

4.2. Полимерные композиционные материалы на основе силикона

4.2.1. Диэлектрические композиционные материалы на основе нитрида бора

Ряд областей применения термоинтерфейсов, в первую очередь, связанных с высокочастотными областями применения (микроэлектроника, радиосвязь, телекоммуникации и т.д.), предъявляет достаточно жесткие требования к диэлектрическим и электроизоляционным свойствам используемых материалов [198]. Используемые в данных областях ПКМ должны иметь низкую диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери и высокое объемное сопротивление, чтобы уменьшить паразитные емкости и задержку сигнала во времени [79]. На рисунке 46 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь для различных составов ПКМ 1130/h-BN.

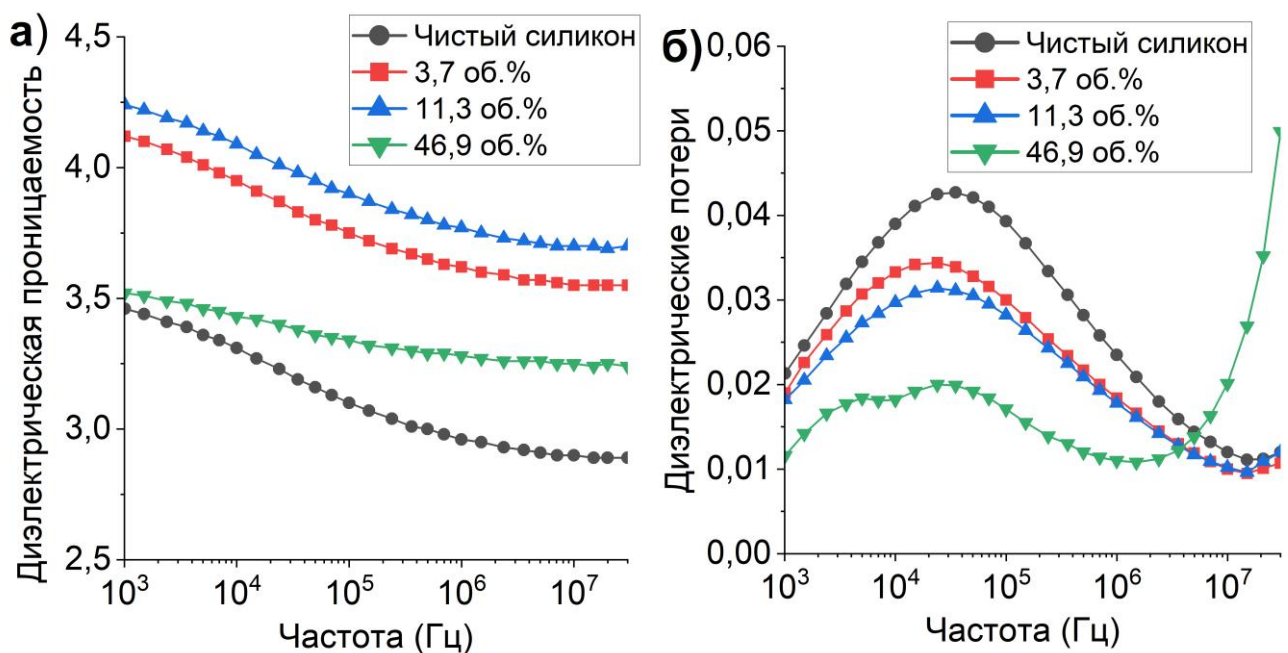


Рисунок 46 – Диэлектрические свойства ПКМ 1130/h-BN в зависимости от частоты тока:

а – диэлектрическая проницаемость; б – диэлектрические потери

Из приведенных зависимостей видно, что диэлектрические характеристики ПКМ 1130/h-BN при увеличении содержания наполнителя снижаются за счет введения h-BN с низкими собственными диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери достигают значений менее 3,3 (100 кГц) и менее 0,02 соответственно при содержании наполнителя более 41 об. %, что ниже, чем у описанных в литературе ПКМ [98, 100, 198–203], при этом изменение диэлектрической проницаемости с повышением частоты становится менее выраженным (рисунок 46а). Помимо низкой собственной диэлектрической проницаемости h-BN (3,38–6,61 в зависимости от метода измерения и кристаллографического направления [199]), полученные данные можно частично объяснить некоторым влиянием пористости и роли межфазных границ в данной композиционной системе, что приводит к эффективному снижению диэлектрической проницаемости [79].

Частотные зависимости диэлектрических потерь (рисунок 46б) как чистой силиконовой пленки, так и ПКМ имели максимум в области 100 кГц. Существование такого максимума описано для подобной [204] и многих других систем и связано с началом значительного влияния релаксационных явлений в формировании диэлектрических свойств (ср. с перегибом на частотной зависимости диэлектрической проницаемости для чистого силикона на рисунке 46а). Стоит отметить, что повышение содержания h-BN приводило к монотонному снижению абсолютной величины диэлектрических потерь и уменьшению интенсивности максимума, что является благоприятным фактом при использовании ПКМ в качестве диэлектрического материала в переменном электрическом поле [79].

Таким образом, введение высоких концентраций h-BN позволяет получать материалы с повышенной стабильностью значений диэлектрической проницаемости при различных частотах внешнего поля и близкой по значению к чистому полимеру, а также значительно снижает диэлектрические потери и выраженность релаксационного максимума в области средних частот [79].

Важной характеристикой термопрокладок является объемное сопротивление, которое, как видно из концентрационной зависимости (рисунок 47) проходит через максимум в области средних содержаний наполнителя (20–25 об. %) по сравнению с чистым силиконом [79].

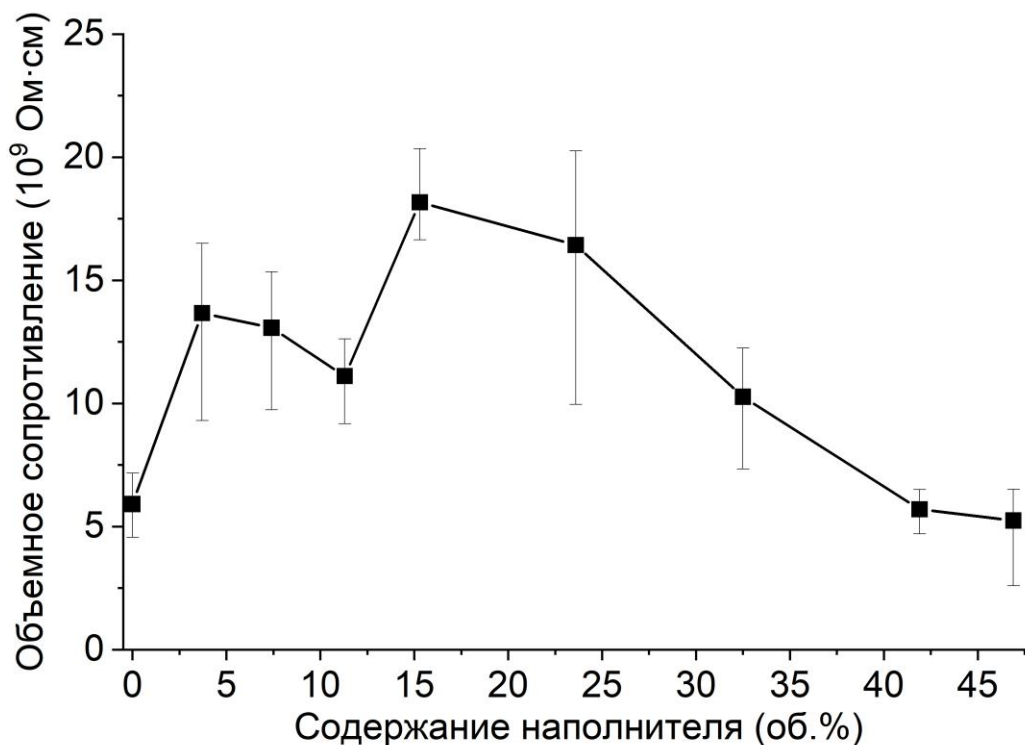


Рисунок 47 – Зависимость объемного сопротивления ПКМ 1130/h-BN от содержания наполнителя

Известно, что h-BN имеет более высокое объемное сопротивление относительно силикона при постоянном токе (до 10^{15} Ом·см [205]), чем может объясняться подъем кривой в области небольших концентраций h-BN. Дальнейшее снижение фактически до уровня чистого силикона можно объяснить ролью контактов между частицами h-BN в снижении сопротивления, поскольку на границах частиц сосредоточены атомы с ненасыщенными валентностями и поверхностными функциональными группами, проводимость по которым может составлять заметную величину [79, 206]. В любом случае, для всех исследованных содержаний наполнителя уровень объемного сопротивления удовлетворял общим

требованиям, предъявляемым к электроизоляционным материалам для систем охлаждения электроники (более 10^9 Ом·см) [67, 79, 105, 207].

На рисунке 48а приведены результаты измерения коэффициента теплопроводности перпендикулярно плоскости пленки и коэффициента теплопроводности в плоскости пленки ПКМ в зависимости от содержания наполнителя. Повышение концентрации наполнителя, в свою очередь, обеспечивает повышение значений коэффициента теплопроводности, при этом при концентрации 47 об. % наблюдается значительное увеличение коэффициента теплопроводности, что может объясняться образованием непрерывной сетки частиц теплопроводящего наполнителя, то есть достижением порога перколяции [67]. В работе с участием автора [79] оптимизированы параметры перколяционной модели и найдено значение порога перколяции 9,7 об. %, размерность перколяционной сетки 0,842.

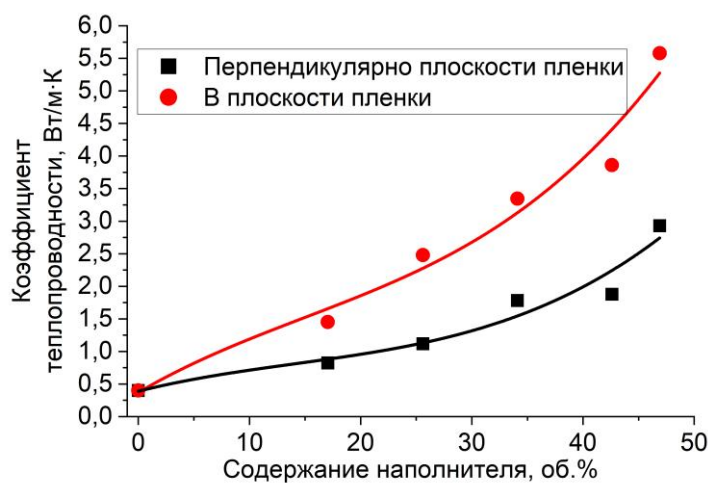


Рисунок 48 – Зависимость коэффициента теплопроводности ПКМ 1130/h-BN от содержания наполнителя

Коэффициент теплопроводности чистого силикона составляла 0,4 Вт/м·К вне зависимости от направления измерения, что является следствием его аморфной изотропной структуры. После добавления 47 об. % h-BN коэффициент теплопроводности значительно увеличился, достигнув 2,93 и 5,58 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки

соответственно, что составляет 730 % и 1400 % увеличения коэффициента теплопроводности по сравнению с чистым силиконом. Значительно большее значение коэффициента теплопроводности в плоскости пленки связано, как со слоистой природой частиц h-BN, так и с дополнительным ориентированием частиц в процессе прессования.

Тем не менее, для эффективного выхода на участок существенного повышения коэффициента теплопроводности требуется применение заметно больших содержаний наполнителя. Значительное количество наполнителя, необходимое для достижения высоких свойств можно объяснить недостаточным смачиванием связующим поверхности наполнителя, что способствует агломерации наполнителя (рисунок 49а) и мешает созданию эффективных путей коэффициента теплопроводности из-за хаотичного распределения частиц внутри агломерата [67].

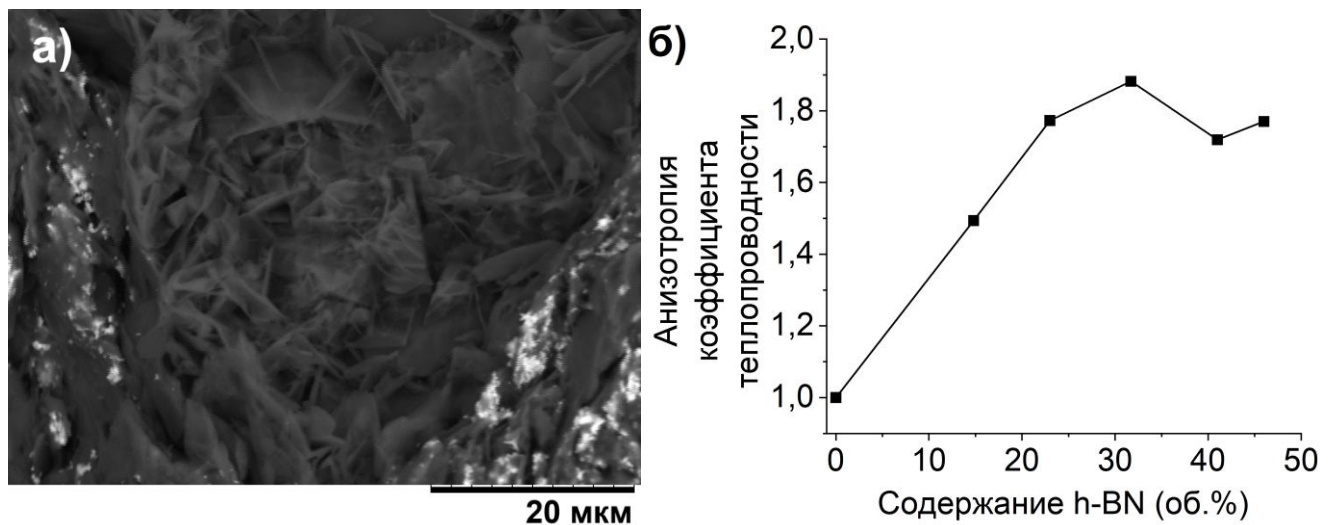


Рисунок 49 – а) Снимок СЭМ слома образца термопрокладки (содержание h-BN 47,4 об. %);
б) анизотропия коэффициента теплопроводности образцов 1130/h-BN

Несмотря на существенные различия в коэффициентах теплопроводности в латеральном и поперечном направлениях, величина анизотропии коэффициента теплопроводности оказалась заметно более низкой, чем, например, для ПКМ на основе ФФС и гораздо ниже, чем для монокристалла h-BN [208], что свидетельствует о частичной ориентации частиц наполнителя в непрерывной

эластомерной матрице (рисунок 49б). Стоит отметить, что при содержании h-BN более 30 об. % анизотропия коэффициента теплопроводности стабилизируется около значения 1,8 и далее с ростом содержания наполнителя не растет, что может быть косвенным признаком достижения перколяционного порога в системе и отвечает началу более резкого роста абсолютных значений коэффициента теплопроводности [79].

В результате эксперимента по получению образцов термопрокладок было установлено, что дальнейшее повышение концентрации для данной технологии и состава компаунда неблагоприятно сказывается на механических свойствах образцов. Таким образом, оптимальные тепло- и электрофизические свойства термопрокладок при приемлемой гибкости и деформируемости обеспечиваются при содержании наполнителя более 41 об. % [67] и составляют 2,93 и 5,58 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно.

4.2.2. Высокотеплопроводные композиционные материалы на основе графита

Хотя высокие диэлектрические характеристики важны для ряда применений, электроизоляционные ПКМ редко обладают высокими значениями коэффициента теплопроводности. Поэтому также важна разработка высокотеплопроводных термопрокладок для электронных компонентов не подверженных воздействию электрических шумов, накоплению статических зарядов и т.д. Использование графита в качестве наполнителя помогает достичь намного более высоких значений коэффициента теплопроводности, чем для керамических аналогов, более того, за счет повышенного аспектного отношения возможно достичь и больших значений анизотропии коэффициента теплопроводности.

На рисунке 50 представлена зависимость коэффициента теплопроводности пленок графит/1130 от содержания наполнителя. Так же, как и с пленками h-

BN/1130 коэффициент теплопроводности растет с увеличением концентрации наполнителя и после добавления 51 об. % графита коэффициент теплопроводности также значительно увеличивается и составляет 3,50 и 63,04 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно, что составляет 880 % и 15800 % увеличения коэффициента теплопроводности по сравнению с чистым силиконом. Высокое значение коэффициента теплопроводности в плоскости пленки по сравнению с ПКМ на основе h-BN связано с высоким аспектным отношением графита и его большим собственным значением коэффициента теплопроводности.

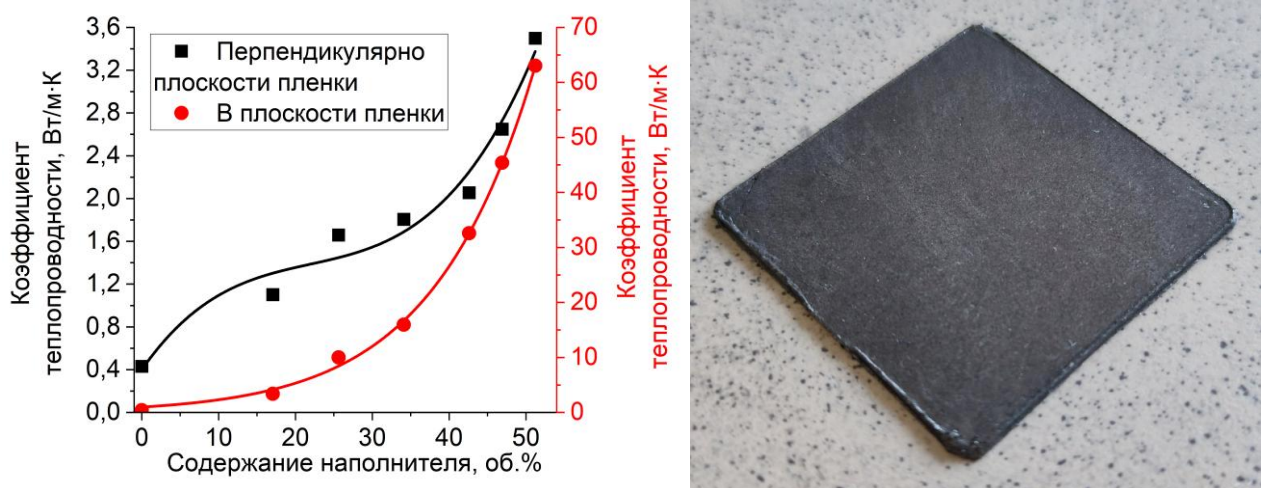


Рисунок 50 – Зависимость коэффициента теплопроводности ПКМ 1130/графит от содержания наполнителя

Однако в отличие от пленок на основе h-BN эффективная перколяция наблюдается при более низких значениях – около 43 об. %. Это может быть связано также с повышенным аспектным отношением частиц графита и их лучшей смачиваемостью силиконовой матрицей (рисунок 51а) (получены пленки с более высоким содержанием наполнителя по сравнению с h-BN), что дополнительно подтверждается высокими значениями анизотропии (рисунок 51б). Анизотропия коэффициента теплопроводности растет с увеличением содержания наполнителя, причем рост замедляется при достижении перколяции в системе, стремясь к постоянному значению.

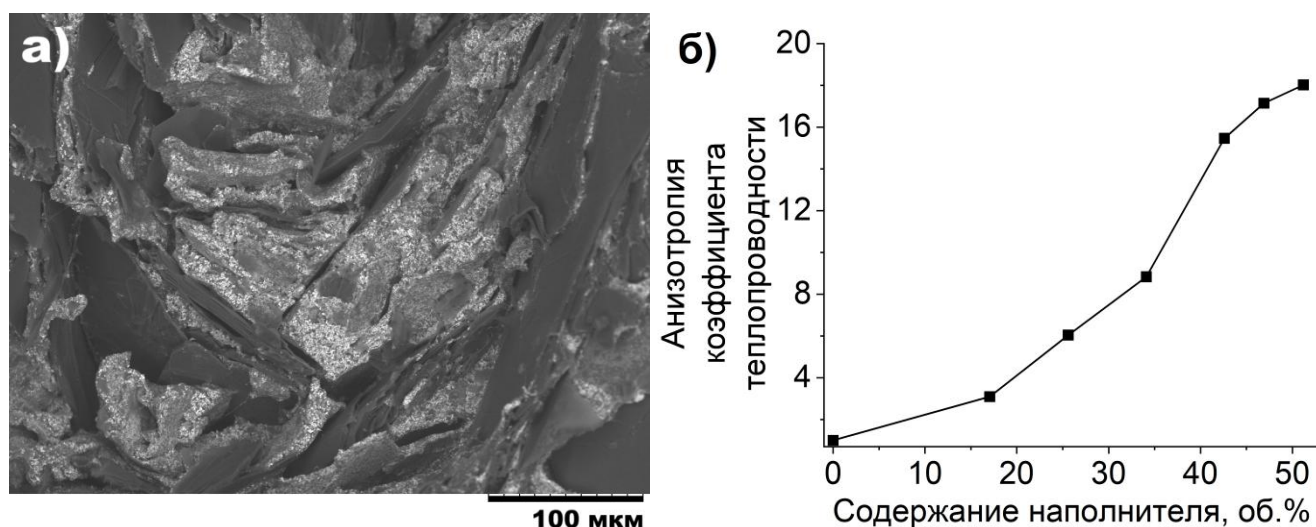


Рисунок 51 – а) Снимок СЭМ слома образца термопрокладки (содержание графита 47,4 об. %);
б) анизотропия коэффициента теплопроводности образцов 1130/графит

Таким образом, для коэффициента теплопроводности системы силикон/графит характерны те же общие закономерности, что и для системы силикон/h-BN, однако повышенная смачиваемость графита силиконом, анизометричность его частиц и более высокие собственные теплофизические свойства приводят к появлению материалов с более выраженной анизотропией коэффициента теплопроводности и более высоким уровнем коэффициента теплопроводности.

4.2.3. Влияние введения 2D-материалов на теплофизические свойства полимерных композиционных материалов

Использование частиц с мономодальным распределением частиц не всегда является оптимальной стратегией получения дисперснонаполненных ПКМ, т.к. частицы больших размеров ведут к высоким эффективным степеням наполнения, а частицы меньших размеров – к повышенному межфазному взаимодействию наполнитель-связующее и, соответственно, к повышенному МТС. Анализируя литературные данные, нельзя точно сказать, какое соотношение содержания частиц меньших размеров к частицам больших размеров (D_S/D_L) оптимальное, т.к.

количество работ с использованием смесей частиц мало, и они не носят систематического характера [10, 15–17].

На рисунке 52 представлена зависимость среднего коэффициента теплопроводности ПКМ от соотношения D_S/D_L при содержании силикона 53 об. % для 1130/ННБ/h-BN и 48,8 об. % для 1130/ЭГ/графит. Видно, что добавление небольшого количества ЭГ или ННБ (5–10 % от общего объема наполнителя) позволяет увеличить средний коэффициент теплопроводности ПКМ на ≈ 16 и ≈ 23 % по сравнению с ПКМ на основе графита и h-BN соответственно. Таким образом, при добавлении 10 % ННБ от общего объема нитрида бора 47 об. % коэффициент теплопроводности пленок 1130/ННБ/h-BN достигает 3,64 и 6,85 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно. Для системы 1130/ЭГ/графит при добавлении 5 % ЭГ от общего объема графита 51 % коэффициент теплопроводности пленок достигает 4,05 и 72,00 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно.

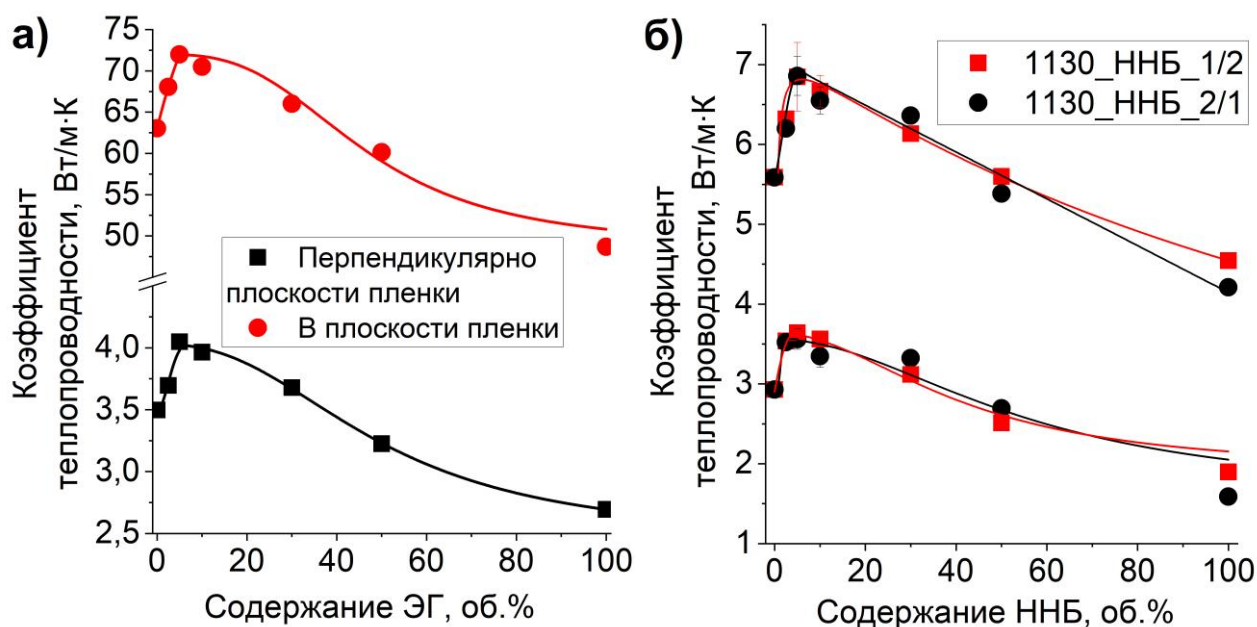


Рисунок 52 – Коэффициент теплопроводности ПКМ: а) 1130/ЭГ/графит и б) 1130/ННБ/h-BN (верхняя зависимость – в плоскости пленки, нижняя – перпендикулярно плоскости пленки) в зависимости от содержания 2D-материала (содержание силикона 52 об. % для 1130/ННБ/h-BN и 47,4 об. % для 1130/ЭГ/графит)

Повышение коэффициента теплопроводности можно объяснить, как созданием «мостиков» из 2D-частиц между частицами h-BN или графита, так и заполнением эксфолиированными частицами пустот и снижением общей пористости ПКМ [209]. Более того видно, что ПКМ с ННБ, полученными в различных ДС ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2 и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1) обладают практически одинаковыми значениями коэффициента теплопроводности, что связано со схожей морфологией частиц, полученных в различных средах.

Также можно заметить, что при содержании ЭГ или ННБ более 50 % от общего объема наполнителя средний коэффициент теплопроводности ПКМ снижается относительно базового уровня на основе необработанного наполнителя, достигая минимального значения при содержании 2D-частиц 100 %. Это может быть связано с повышенной удельной поверхностью 2D-частиц, что вместе с относительно высокой вязкостью силикона может приводить к агломерации частиц наполнителя и увеличению МТС. Например, в неопубликованной работе с участием автора ПКМ на основе менее вязкого силикона и ННБ (без добавления h-BN), полученного со схожими параметрами эксфолиации, показал увеличение среднего коэффициента теплопроводности и анизотропии коэффициента теплопроводности по сравнению с ПКМ на основе силикона и h-BN.

В таблице 11 приведено сравнение коэффициентов теплопроводности с известными на сегодняшний момент ПКМ на основе смешанного наполнителя. Видно, что полученные в данной работе материалы обладают большими значениями среднего коэффициента теплопроводности по сравнению с представленными в литературе. Более того, можно заметить, что большими значениями коэффициента теплопроводности обладают материалы со слоистым наполнителем по сравнению с изометричными частицами.

Таблица 11 – Влияние размера частиц на теплофизические свойства ПКМ

Источник	Наполнитель	Средние размеры, мкм	Оптимальное содержание малой фракции	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
Настоящая работа	Графит/ЭГ	200/0,3	5 об. %	72,00/4,05
	h-BN/ННБ	5,5/0,6	5 об. %	6,85/3,64
[210]	AlN	30 и 2	20 об. %	5,20
	AlN	12 и 2	30 об. %	4,60
[211]	AlN и Al ₂ O ₃	10 и 0,5	30 об. %	3,40
	Al ₂ O ₃ и AlN	0,1 и 10	30 об. %	2,84
[212]	Графен и BN	≈8 и ≈1	45 об. %	5,64
[84]	BN и наноалмаз	1 и 0,01	≈7 масс. %	15,49/1,23

Таким образом, использование небольшого количества эксфолиированных частиц в качестве добавки к наполнителю благоприятно сказывается на коэффициенте теплопроводности получаемых ПКМ и позволяет достичь 3,64 и 6,85 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно для пленок 1130/ННБ/h-BN и 4,05 и 72,00 Вт/м·К в направлении перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки соответственно для пленок 1130/ЭГ/графит.

4.2.4. Сравнение свойств полученных термопрокладок с опубликованными литературными данными

В таблице 12 приведено сравнение литературных данных по диэлектрическим ПКМ с полученными в данной работе. Из данных таблицы 12 видно, что полученный ПКМ на основе силикона марки 1130, h-BN и ННБ обладает превосходным комплексом тепло- и электрофизических свойств по сравнению с лучшими опубликованными данными, сочетая высокий коэффициент теплопроводности и низкие диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери.

Таблица 12 – Сравнение свойств диэлектрических ПКМ

Состав	Теплопроводность, Вт/м·К	Диэлектрические потери (100 кГц)	Диэлектрическая проницаемость (100 кГц)	Источник
Силикон/BN/ННБ (44,6/2,4 об.%)	6,9/3,6	0,02	3,3	Настоящая работа
Полиэтилен/BN (23,2 об.%)	10,11/0,28	0,003	3,0	[98]
ЭС/BN-ПАВ (16 об.%)	1,697	0,065 (8,2 ГГц)	3,39 (8,2 ГГц)	[100]
Силикон/BN-ОН (40 масс.%)	1,88	–	3,5	[198]
ЭС/ННБ/Al ₂ O ₃ (10 об.%)	0,47	0,014	3,8	[199]
ЭС/ННБ-ПАВ (40 масс.%)	0,946	0,015	6,0	[200]
Полистирол/BN (30 масс.%)	1,28	0,003	2,1	[201]
ЭС/3D-BN (15,4 об.%)	2,0	0,08	3,4	[202]
Силикон/BN (10 об.%)	0,74	0,04	4,0	[203]
Полиимид/BN (30 масс.%)	0,696	0,009	3,8	[213]
ЭС/BN (60 об.%)	6,11	0,006	4,0	[214]
ЭС/BN/Al ₂ O ₃ (10/70 масс.%)	1,72	0,06	4,75	[215]
Полиимид/BN@ПДА@Al ₂ O ₃ (25 масс.%)	6,41/1,01	0,01	3,2	[216]
Фторопласт/ННБ (30 масс.%)	4,65/1,94	0,01	3,6	[217]
Полиэфиримид/ННБ (14 масс.%)	1,0	0,008	3,4	[218]

В таблице 13 приведено сравнение литературных данных по высокотеплопроводным ПКМ с полученными в данной работе.

Таблица 13 – Сравнение свойств высокотеплопроводных ПКМ

Состав	Теплопроводность, Вт/м*К	Анизотропия коэффициента теплопроводности	Источник
Силикон/Графит/ЭГ (49,4/2,6 об.%)	72/4,1	17,6	Настоящая работа
ЭС/ННБ (15 об.%)	6,07/0,5	12	[30]
Полистирол/ННБ (13,4 об.%)	8/0,25	32	[108]
Поливинилпирролидон/Графит (60 масс.%)	8,9/3,9	до 2,3	[112]
Полиуретан акрилат/BN (30 об.%)	2,02/1,32	1,5	[114]
ЭС/Графен (0,92 об.%)	2,13/0,63	3,4	[115]

Продолжение таблицы 13

Состав	Теплопроводность, Вт/м*К	Анизотропия коэффициента теплопроводности	Источник
Природный каучук/Графен (5,78 об.%)	3,62/0,69	5,2	[219]
ПВДФ/УНТ (50 об.%)	2,15	–	[220]
Полидиметилсилоксан/УВ (20 масс.%)	2,73	–	[221]
Силикон/Ga (92,5 масс.%)	2,2	–	[222]
Целлюлозное нановолокно/Ag (2 об.%)	6	–	[223]
Полидиметилсилоксан /Cu/GaInSn (50 об.%)	10	–	[224]
Полидиметилсилоксан /ННБ (16 масс.%)	11,05/1,15	9,6	[225]
ЭС/AlN (47,26 об.%)	9,48/4,45	2,1	[226]

Видно, что ПКМ на основе графита и ЭГ также обладает уникальными теплофизическими свойствами по сравнению с лучшими опубликованными данными (таблица 13) и по значениям коэффициента теплопроводности превосходит ПКМ с металлическими наполнителями.

4.2.5. Влияние температуры на теплофизические свойства полимерных композиционных материалов

Из данных рисунка 53 видно, что ПКМ на основе графита и нитрида бора обладают высокой термической стабильностью в диапазоне температур от 25 до 500 °С и позволяют значительно увеличить температуру потери 2 % массы, которая для чистого полимера составила 294 °С, для ПКМ на основе h-BN (48,8 об. %) 366 °С, а для ПКМ на основе графита (48,8 об. %) 441 °С, что удовлетворяет требованиям к термоинтерфейсным материалам как для микроэлектроники (предельная температура эксплуатации 120–130 С), так и для силовой (300–350 С). Стоит обратить внимание, что кривая ДСК на всем интервале измерений вплоть до начала разложения линейна, что отвечает отсутствию фазовых переходов и химических процессов, которые могли бы привести к изменению механических свойств и пористости материалов [67].

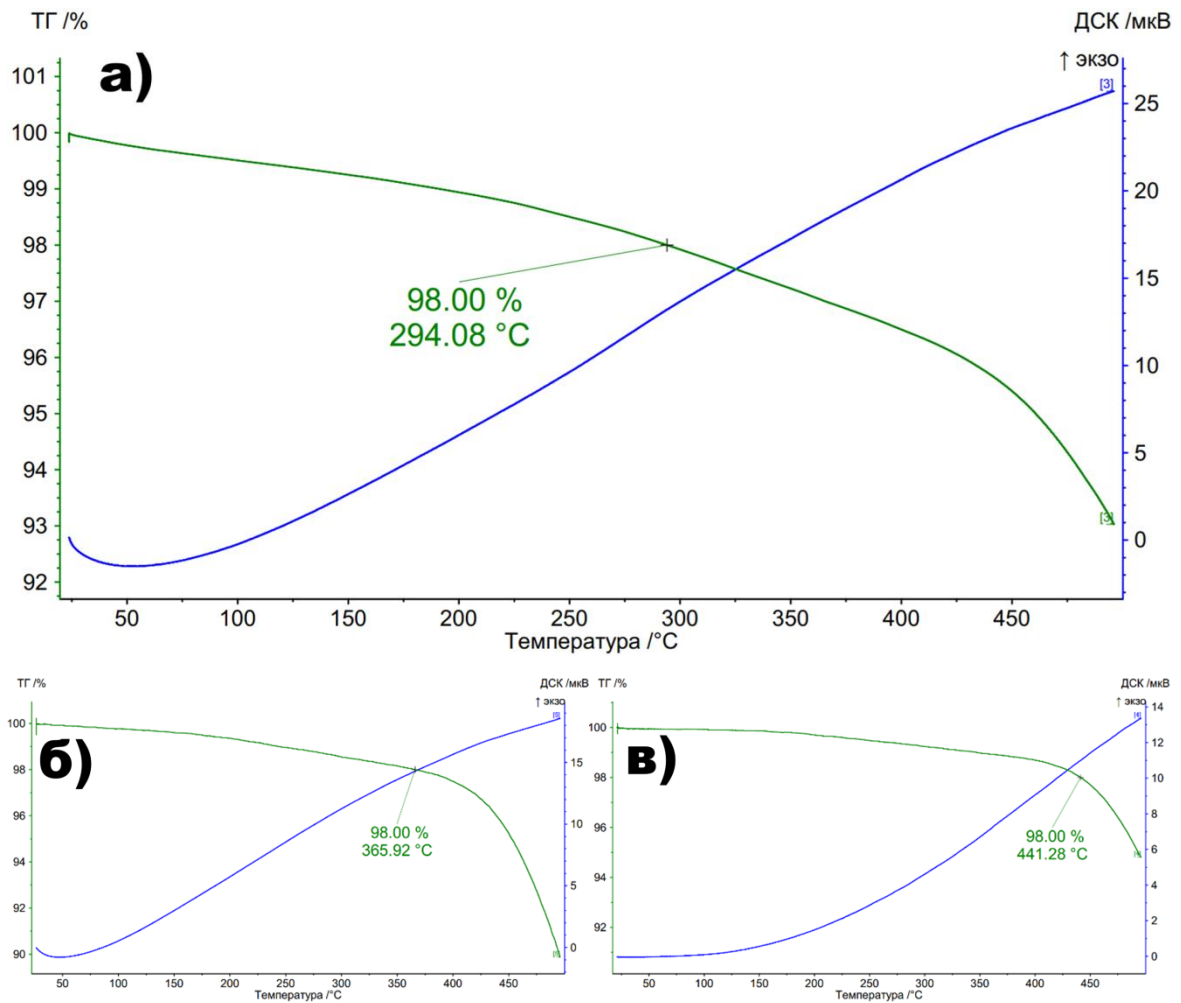


Рисунок 53 – Результаты ДСК и ТГ анализов: а) чистый силикон; б) 1130/h-BN с содержанием h-BN 46 об. %; в) 1130/графит с содержанием графита 46 об. %

Для определения эффективности теплопроводящих ПКМ для охлаждения электроники также необходимо учитывать изменение теплофизических свойств при повышении температуры. Чаще всего встречающиеся температуры в электронной технике разного типа являются:

25 °C – комнатная температура, позволяет проанализировать электро- и теплофизические свойства в самых часто встречающихся условиях и сравнить ПКМ различных составов;

50 °C – рабочая температура бытовой электроники в условиях повседневной умеренной нагрузки;

70–80 °С – рабочая температура силовой и бытовой электроники в условиях высокой производительности;

100 °С – рабочая температура, которая характерна для микроэлектроники в условиях предельных нагрузок [72].

Из данных рисунка 54 видно, что с повышением температуры в интервале 25–100 °С значения температуропроводности для ПКМ на основе различных наполнителей снижаются, причем это снижение оставляет не более 25 % для всех исследованных составов [65, 79]. Снижение температуропроводности с ростом температуры измерения соответствует процессу переноса, в котором рассеяние носителей (на контактах и дефектах) доминирует над тепловой генерацией носителей, что в целом отвечает теоретическим представлениям о теплопереносе в полупроводниках и диэлектриках при высоких температурах в условиях доминирования вклада трехмерных фононных колебаний [67, 227].

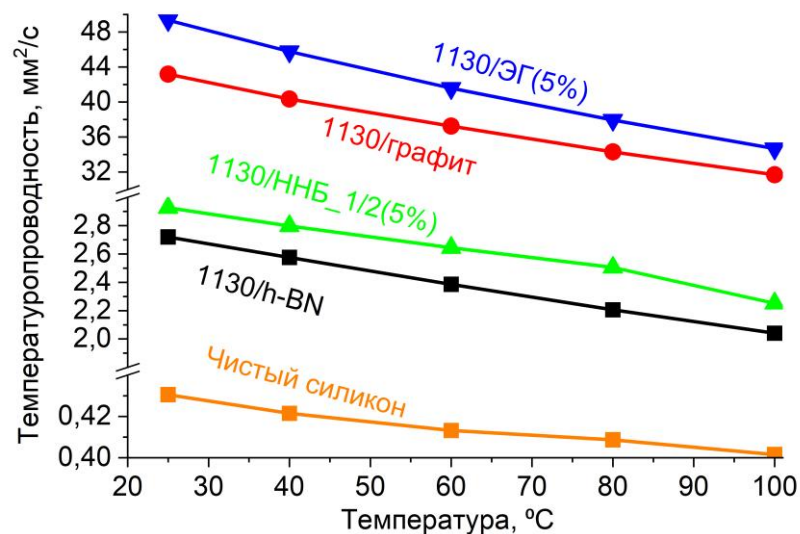


Рисунок 54 – Зависимость средней по трем направлениям температуропроводности чистого кремния, ПКМ 1130/h-BN/ННБ и ПКМ 1130/графит/ЭГ от температуры

В целом, снижение температуропроводности с ростом температуры для ПКМ оказалось более значительным по сравнению с чистым кремнием, что связано с повышением рассеяния фононов на границах матрица-наполнитель (эффект, аналогичный рассеянию на примесях в полупроводниках) [67].

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**:

1. Закономерности эксфолиации h-BN и графита во многом являются общими, что можно объяснить близкими поверхностными свойствами ННБ и ЭГ (HSP [$\delta_D=16,2$; $\delta_P=12,1$; $\delta_H=12,3$] для ННБ и [$\delta_D=16,7$; $\delta_P=9,8$; $\delta_H=8,2$] для ЭГ). В то же время меньшая полярность связей ЭГ способствует его успешной эксфолиации в менее полярных жидкостях (дихлорметан, 1,2-дихлорэтан и др.) и худшей эксфолиации в полярных ДС (вода) по сравнению с ННБ.

2. Оценка термодинамических параметров процесса ультразвуковой эксфолиации показывает, что эксфолиация h-BN в водной и водно-спиртовых средах термодинамически выгодна и увеличение исходной концентрации h-BN приводит к получению более концентрированных суспензий ННБ после центрифугирования, в то время как для эксфолиации графита необходим подвод энергии извне для протекания процесса, что объясняет более заметную фрагментацию частиц ЭГ в процессе УЗ эксфолиации по сравнению с ННБ.

3. Использование смеси вода/этанол в объемном соотношении 2/1 (которое соответствуют минимуму радиуса растворимости) в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации h-BN позволяет получить суспензии ННБ с высоким выходом (8-10 %) с латеральными размерами ≈ 650 нм и толщиной менее 25 нм. Стоит отметить, что для соотношения вода/этанол 1/2 получены схожие результаты, что можно связать с близкими значениями R_a для данных соотношений.

4. Использование водно-спиртовых смесей в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации графита не приводит к образованию стабильных суспензий ЭГ вследствие их низкой агрегативной устойчивости. Максимального выхода ЭГ (14 %) удастся достичь при использовании этанола в качестве ДС при концентрации графита 10 г/л. Полученные частицы ЭГ имеют

бимодальное распределение по латеральным размерам с максимумами 150 и 450 нм и толщину не более 40 нм.

5. Использование частиц h-BN в качестве наполнителя позволяет получать силиконовые ПКМ с высокими диэлектрическими характеристиками (объемное сопротивление более 10^9 Ом·см), а использование графита – высокотеплопроводные ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности (18 при коэффициенте теплопроводности в плоскости ориентации частиц 63 Вт/м·К, что превосходит большинство металлов).

6. Эксфолиированные с помощью ультразвука слоистые кристаллы (ННБ и ЭГ) в количестве до 10 масс. % в составе смешанного наполнителя могут значительно увеличить (на 23 % для ННБ и 16 % для ЭГ) коэффициент теплопроводности полимерных пленок на основе силикона при одинаковом общем содержании наполнителя по сравнению с ПКМ на основе h-BN или графита.

7. Температуропроводность наполненных силиконов плавно снижается при нагревании до 100 °С – снижение температуропроводности для всех исследованных материалов составило не более ~25 %. Температурная стабильность теплофизических свойств особенно важна при использовании данных пленок в качестве термоинтерфейсов для охлаждения электронных компонентов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективным является дальнейшее изучение влияния различных параметров УЗ эксфолиации, таких как мощность ультразвука, температура проведения эксфолиации, наличие перемешивания и т.д. Представляет интерес исследование возможности использования ПАВ различной природы, как для увеличения выхода наноллистов, уменьшения их толщины и стабилизации суспензии, так и для получения функционализированных 2D-материалов для использования в качестве наполнителя в ПКМ.

В части технологии изготовления высокотеплопроводных ПКМ перспективным является использование смешанного наполнителя на основе графита и h-BN для получения высокоанизотропных диэлектрических композиций, а также увеличение интенсивности смешения и/или проведения смешения компонентов через раствор для достижения более равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице.

Перечень сокращений и условных обозначений

0D – частицы с низким аспектным отношением и размерами менее 100 нм;

1130 – силикон марки 1130;

1D – частица, у которой размер по одному измерению на порядок и более превосходит размер по двум другим;

2D – частица, у которой толщина на порядок и более меньше латеральных размеров;

3D – структура из частиц, расположенных определенным образом;

711 – силикон марки 711;

h-BN – гексагональный нитрид бора (исходный, без дополнительной механической обработки);

HSP – параметры растворимости Хансена (Hansen solubility parameter(s));

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВГ – графит, измельченный на виброистирателе;

ДМФА – диметилформамид;

ДС – дисперсионная среда;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ИК – инфракрасный;

КТР – коэффициент термического расширения;

МТС – межфазное термическое сопротивление;

НМП – N-метил-2-пирролидон;

ННБ – нанолиты нитрида бора;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УЗ – ультразвук;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ФФС – фенолформальдегидная смола;

ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы;

ЭГ – эксфолиированный графит;

ЭС – эпоксидная смола;

α – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$;

δ_A и δ_B – параметры растворимости Гильдебранда для дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, $\text{МПа}^{1/2}$;

$\delta_i = \sqrt{E_{\text{пов}}^i}$ – квадратный корень поверхностной энергии, $\text{МПа}^{1/2}$;

δ_D – дисперсионная составляющая параметров растворимости Хансена, $\text{МПа}^{1/2}$;

δ_H – водородная составляющая параметров растворимости Хансена, $\text{МПа}^{1/2}$;

δ_P – полярная составляющая параметров растворимости Хансена, $\text{МПа}^{1/2}$;

ε_s – коэффициент экстинкции, $\text{мл}/\text{мг}\cdot\text{м}$;

η – вязкость, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$;

ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$;

φ – объемная доля дисперсной фазы;

ω – выход наночастиц;

A – коэффициент поглощения суспензии;

c – концентрация дисперсной фазы, $\text{г}/\text{л}$;

c_0 – начальная концентрация частиц, $\text{г}/\text{л}$;

C_p – теплоемкость, $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$;

d – размерность частиц;

$\Delta G_{\text{см}}$ – энергия Гиббса смешения, Дж ;

$\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, Дж ;

k – константа Больцмана, $\text{Дж}/\text{К}$;

l – ширина измерительной ячейки, см ;

ΔQ_{BN} – теплота эксфолиации нитрида бора, Дж ;

R_a – радиус растворимости, МПа;

R_{c1} – контактное тепловое сопротивление на границе электронное устройство-термоинтерфейс, $K \cdot m^2 / Bt$;

R_{c2} – контактное тепловое сопротивление на границе термоинтерфейс-радиатор, $K \cdot m^2 / Bt$;

R_{TIM} – сопротивление термоинтерфейса, $K \cdot m^2 / Bt$;

$R_{общ}$ – общее термическое сопротивление, $K \cdot m^2 / Bt$;

s – толщина слоистого материала, м;

$\Delta S_{см}$ – энтропия смешения, Дж/К;

T – температура, К;

$t_{ц}$ – время центрифугирования, с;

v_s – объем молекулы ДС;

v_{2D} – объем частиц дисперсной фазы;

$V_{см}$ – объем смеси, m^3 ;

X – мольная доля дисперсной фазы;

Z – аспектное отношение частиц

Список литературы

1. Zhang H. Recent Advances in Design and Preparation of Polymer-Based Thermal Management Material / H. Zhang, S. Tiezhu, M. Aijie // *Polymers* – 2021. – Vol. 13. – Is. 16. – 27 p.
2. Yenier Z. Improving thermal conductivity of polybutylene terephthalate composites with hybrid synthetic graphite and carbon fiber / Z. Yenier, A. Sibel, S. Yoldaş, A. Lutfiye, B. Ozgur, S. Mehmet // *Journal of Thermoplastic Composite Materials* – 2021. – Vol. 36. – Is. 2. – P. 595-614.
3. Zhou W. Advances in Liquid Crystal Epoxy: Molecular Structures, Thermal Conductivity, and Promising Applications in Thermal Management / W. Zhou, W. Yun, K. Fanrong, P. Weiwei, W. Yandong, Y. Mengxue, X. H. Xiangrong, L. Bo // *Energy & Environmental Materials* – 2024. – Vol. 7. – Is. 4. – 29 p.
4. Zhang Y. Recent progress in the development of thermal interface materials: a review / Y. Zhang, M. Jun, W. Ning, Y. Jie, P. Qingxiang // *Physical chemistry chemical physics: PCCP* – 2021. – Vol. 23. – Is. 5. – P. 753-756.
5. Sur A. A comprehensive review on microchannel heat exchangers, heat sink, and polymer heat exchangers: current state of the art / A. Sur, G. Vikas // *Frontiers in Heat and Mass Transfer* – 2022. – Vol. 18. – Is. 40. – P. 1-10.
6. Xu Y. A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites / Y. Xu, W. Xiaojia, H. Qing // *Composites Communications* – 2021. – Vol. 24. – Is. 1. – 11 p.
7. Pornea A.G. Preparations and Thermal Properties of PDMS-AlN-Al₂O₃ Composites through the Incorporation of Poly(Catechol-Amine)-Modified Boron Nitride Nanotubes / A.G. Pornea, D.K. Dinh, Z. Hanif, N. Yanar, K. Choi, M.S. Kwak, J. Kim // *Nanomaterials* – 2024. – Vol. 14. – Is. 10. – 16 p.
8. Ma H. Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: a review / H. Ma, G. Bin, W. Meiyu, Y. Zhenye, S. Jingbo, Z. Jingqi, F. Yakai // *Journal of Materials Science* – 2020. – Vol. 56. – Is. 2. – P. 1064-1086.

9. Zhang Z. Spatial Thermal Conductivity Variation of Particulate-Filled Thermal Interface Materials / Z. Zhang, P. Kulkarni, M.A. Daeumer, A.R. Gharaibeh, J. Chang, S.N. Schiffres // 21st IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (iTherm) – 2022. – P. 1-7.
10. Tan J. Thermal Conductive Polymer Composites: Recent Progress and Applications / J. Tan, Y. Zhang // Molecules – 2024. – Vol. 29. – Is. 15. – P. 3572-3602.
11. Zhai S. Effective thermal conductivity of polymer composites: Theoretical models and simulation models / S. Zhai, Z. Ping, X. Yaoqi, Z. Jianhua, S. Bo // International Journal of Heat and Mass Transfer – 2018. – Vol. 117. – P. 358-374.
12. Yuan Z. Development and Challenges of Thermal Interface Materials: A Review / Z. Yuan, M. Haoqi, A.H. Mohammed, F. Yakai // Macromolecular Materials and Engineering – 2021. – Vol. 306. – Is. 11. – 15 p.
13. Lin J. Controllable exfoliation of hexagonal boron nitride and tailored three-dimensional network for highly thermally conductive polymer composites / J. Lin, D. Jin, C. Bing, L. Jiayuan, Z. Hebai, H. Zhenguo, H. Jiafa, Z. Rongjian, L. Xuyun, H. Dechao // Journal of Applied Polymer Science – 2023. – Vol. 141. – Is. 10. – P. 1-17
14. Bahru R. A review of thermal interface material fabrication method toward enhancing heat dissipation / R. Bahru, F. Mohd, H.S. Abd, S. Norazuwana, A.M. Mohd // International Journal of Energy Research – 2020. – Vol. 45. – Is. 5. – P. 3548-3568.
15. Feng C. Emerging Flexible Thermally Conductive Films: Mechanism, Fabrication, Application / C. Feng, F. Wei, K. Sun, Y. Wang, H. Lan, H. Shang, F. Ding, L. Bai, J. Yang, W. Yang // Nano-Micro Letters – 2022. – Vol. 14. – Is. 1. – 24 p.
16. Niu H. Recent progress on thermally conductive and electrical insulating rubber composites: Design, processing and applications / H. Niu, Y. Ren, K. Małycha, H. Guo, K. Orzechowski, S. Bai // Composites Communications – 2020. – Vol. 22. – 12 p.
17. Mumtaz N. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials – A review / N. Mumtaz,

Y. Li, R. Artiaga, Z. Farooq, A. Mumtaz, Q. Guo, F. Un-Nisa // *Heliyon* – 2024. Vol. 10. – Is. 3. – 36 p.

18. Романов Н.С. Влияние способа измельчения графитового наполнителя на температуропроводность наполненных теплорассеивающих пленок / Н.С. Романов, Е.А. Данилов, С.А. Варламов, А.В. Ворхлик // Тринадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Москва, 24 – 26 ноября 2021 г.). Тезисы докладов. – Москва. – 2021. – 245 с. – С. 176-177.

19. Giovanni S. Experimental and Simulation Studies of Temperature Effect on Thermophysical Properties of Graphene-Based Polylactic Acid / S. Giovanni, R. Guarini, R. Kotsilkova, E. Ivanov, V. Romano // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – Is. 3. – 12 p.

20. Caglar K.M. An Overview of Modern Thermo-Conductive Materials for Heat Extraction in Electrical Machines / K.M. Caglar, S. Şahin, N.J. Baker // *IEEE Access* – 2020. – Vol. 8. – P. 212114-212129.

21. Jingchao L. Advanced flexible rGO-BN natural rubber films with high thermal conductivity for improved thermal management capability / L. Jingchao, X. Zhao, W. Wu, Z. Zhang, Y. Xian, Y. Lin, L. Zhang // *Carbon* – 2020. – Vol. 162. – P. 46-55.

22. Michal G. Importance of Melt Flow Direction during Injection Molding on Polymer Heat Sinks Cooling Efficiency / G. Michal, M. Zachar, J. Kominek, P. Kotrbáček, R. Brachna // *Polymers* – 2021. – Vol. 13. – Is. 8. – 13 p.

23. Muzammil I.H. Development and Evaluation of Thermal Properties of Polysulphone–CNT/GNP Nanocomposites / I.H. Muzammil, A.S. Hakeem, K. Raza, T.N. Baroud, M.A. Ehsan, S.D. Ali, M.S. Tahir Design // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11. – Is. 8. – 13 p.

24. Jan K. Influence of Ambient Temperature on Radiative and Convective Heat Dissipation Ratio in Polymer Heat Sinks / K. Jan, M. Zachar, M. Guzej, E. Bartuli, P. Kotrbáček // *Polymers* – 2021. – Vol. 13. – Is. 14. – 12 p.

25. Borba M.D. A review on polymer heat sinks for electronic cooling applications / M.D. Borba, D.C. Moreira, G. Ribatski // In Proceedings of the Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Campinas, Brazil, 25–28 November 2018.
26. Xing W. Recent Advances in Thermal Interface Materials for Thermal Management of High-Power Electronics / W. Xing, Y. Xu, C. Song, T. Deng // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12. – Is. 19. – 22 p.
27. Tao H. Bi-directional high thermal conductive epoxy composites with radially aligned boron nitride nanosheets lamellae / H. Tao, Y. Li, M. Chen, L. Wu // *Composites Science and Technology* – 2020. – Vol. 198. – 9 p.
28. Lee Y. The dielectrophoretic alignment of biphasic metal fillers for thermal interface materials / Y. Lee, K. Akyildiz, C. Kang, J.H. So, H.J. Koo // *Polymers* – 2023. – Vol. 15. – Is. 24. – 15 p.
29. Bagatella S. Thermally conductive and electrically insulating polymer-based composites heat sinks fabricated by fusion deposition modeling / S. Bagatella, A. Cereti, F. Manarini, M. Cavallaro, R. Suriano, M. Levi // *Polymers* – 2024. – Vol. 16. – Is. 3. – 18 p.
30. Han J. An Anisotropically High Thermal Conductive Boron Nitride/Epoxy Composite Based on Nacre-Mimetic 3D Network / J. Han, G. Du, G. Weiwei, B. Hao // *Advanced Functional Materials* – 2019. – Vol. 29. – Is. 13. – 9 p.
31. Zhang F. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: Design, preparation, properties, and mechanisms / F. Zhang, F. Yiyu, F. Wei // *Materials Science and Engineering: R: Reports* – 2020. – Vol. 142. – 34 p.
32. Hansson J. Novel nanostructured thermal interface materials: a review / J. Hansson, M.J.N. Torbjörn, Y. Lilei, L. Johan // *International Materials Reviews* – 2018. – Vol. 63. – P. 22-45.
33. Guo Y. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review / Y. Guo, R. Kunpeng, S. Xuetao, Y. Xutong, G. Junwei // *Composites Science and Technology* – 2020. – Vol. 193. – 25 p.

34. Dai W. Ultralow Interfacial Thermal Resistance of Graphene Thermal Interface Materials with Surface Metal Liquefaction / W. Dai, X. Ren, Q. Yan, S. Wang, M. Yang, L. Lv, J. Ying, L. Chen, P. Tao, L. Sun, C. Xue, J. Yu, C. Song, K. Nishimura, N. Jiang, C. Lin // Nano-Micro Letters – 2022. – Vol. 15. – 14 p.
35. Jiang Y. Improved Electrical and Thermal Conductivities of Graphene–Carbon Nanotube Composite Film as an Advanced Thermal Interface Material / Y. Jiang, S. Song, M. Mi, L. Yu, L. Xu, P. Jiang, Y. Wang // Energies – 2023. – Vol. 16. – Is. 3. – P. 1-11.
36. Guerra V. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers / V. Guerra, W. Chaoying, T. McNally // Progress in Materials Science – 2019. – Vol. 100. – P. 170-186.
37. Rasul M.G. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials / M.G. Rasul, A. Kiziltas, B. Arfaei, R. Shahbazian-Yassar // npj 2D Materials and Applications – 2021. – Vol. 5. – P. 1-18.
38. Shanmugam V. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials / V. Shanmugam, R.A. Mensah, K. Babu, S. Gawusu, A. Chanda, Y. Tu, R.E. Neisiany, M. Försth, G. Sas, O. Das // Particle & Particle Systems Characterization – 2022. – Vol. 39. – Is. 6. – 22 p.
39. Akash Singla G. A mini review on two dimensional (2D) materials for energy storage applications / G. Akash Singla, T. Hameed, J.P. Kumar // E3S Web of Conferences – 2024. – Vol. 509. – 9 p.
40. Uddin M.M. Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook / M.M. Uddin, M.H. Kabir, M.A. Ali, M.Z. Hossain, M.U. Khandaker, S.K. Mandal, A. Arifutzzaman, D. Jana // RSC Advances – 2023. – Vol. 13. – P. 33336-33375.
41. Yue X. Wet-chemical Synthesis of Elemental 2D Materials / X. Yue, J. Qi, M. Cong, Q. He // Chemistry, an Asian journal – 2024. – Vol. 19. – Is. 9. – 13 p.
42. Li L.H. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling / L.H. Li, Y. Chen, G. Behan // J Mater Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 11862-11866.

43. Lin Y. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene / Y. Lin, J.W. Connell // *Nanoscale* – 2012. – Vol. 4. – Is.22. – P. 6908-6939.
44. Sahu D. Graphene, Graphene-Derivatives and Composites: Fundamentals, Synthesis Approaches to Applications / D. Sahu, H. Sutar, P. Senapati, R. Murmu, D. Roy // *Journal of Composites Science* – 2021. – Vol. 5. – Is. 181. – 30 p.
45. Liu M. One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature / M. Liu, X. Zhang, W. Wu, T. Liu, Y. Liu, B. Guo, R. Zhang // *Chemical Engineering Journal* – 2019. – Vol. 355. – P. 181-185.
46. Kumbhakar P. Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review / P. Kumbhakar, J.S. Jayan, A.S. Madhavikutty, P.R. Sreeram, S. Appukuttan, C.S. Tiwary // *iScience* – 2023. – Vol. 26. – Is. 5. – 24 p.
47. Chen J. Mille-Feuille Inspired Thermally Conductive Polymer Nanocomposites with Overlapping BN Nanosheets for Thermal Management Applications / J. Chen, H. Wei, H. Bao // *ACS applied materials & interfaces* – 2019. – Vol. 11. Is. 34. – P. 31402-31410.
48. Coleman, J.N. Liquid exfoliation of defect-free graphene // *Accounts of chemical research* – 2013. – Vol. 46. – Is. 1. – P. 14-22.
49. Xue Y. Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets / Y. Xue, Q. Liu, G. He // *Nanoscale Research Letters* – 2013. – Vol. 8. – Is. 49. – P. 1-7.
50. Chavalekvirat P. Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials and Its Electrochemical Applications in the Data-Driven Future / P. Chavalekvirat, W. Hirunpinyopas, K. Deshsorn, K. Jitapunkul, P. Iamprasertkun // *Precision Chemistry* – 2024. – Vol. 2. – Is. 7. – P. 300-329.
51. Yu Z. A comprehensive review on microchannel heat sinks for electronics cooling / Z. Yu, M. Li, B. Cao // *International Journal of Extreme Manufacturing* – 2023. – Vol. 6. – Is. 2. – 31 p.

52. Потапов С. Композитные теплопроводящие материалы для изделий электроники // Электроника – 2015. – №9. – С.102-107.
53. Siddique A. A comprehensive review on a passive (phase change materials) and an active (thermoelectric cooler) battery thermal management system and their limitations / A. Siddique, S. Mahmud, B.V. Heyst // Journal of Power Sources – 2018. – Vol. 401. – P. 224-237.
54. Lv L. Managing high heat flux up to 500 W/cm² through an ultra-thin flat heat pipe with superhydrophilic wick / L. Lv, J. Li // Applied Thermal Engineering – 2017. – Vol. 122. – P. 593-600.
55. Elliott J.W. Optimising integrated heat spreaders with distributed heat transfer coefficients: A case study for CPU cooling / J.W. Elliott, M.T. Lebon, A.J. Robinson // Case Studies in Thermal Engineering – 2022. – Vol. 38. – Is. 4. – 12 p.
56. Chung D.D.L. Performance of Thermal Interface Materials // Small – 2022. – Vol. 18. – Is. 16. – 5 p.
57. Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions // Proceedings IEEE – 2006. – Vol. 94. – Is. 8. – P. 1571-1586.
58. Guo X. A review of carbon-based thermal interface materials: Mechanism, thermal measurements and thermal properties / X. Guo, S. Cheng, W. Cai, Y. Zhang, X. Zhang // Materials & Design – 2021. – Vol. 209. – 20 p.
59. Xiong J. Development of polyvinyl alcohol-based carbon nano fiber sheet for thermal interface material / J. Xiong, S. Chen, Y. Choi, K. Matsugi // Scientific Reports – 2021. – Vol. 11. – 8 p.
60. Liu C. Phase Change Materials Application in Battery Thermal Management System: A Review / C. Liu, D. Xu, J. Weng, S. Zhou, W. Li, Y. Wan, S. Jiang, D. Zhou, J. Wang, Q. Huang // Materials – 2020. – Vol. 13. – Is. 20. – 39 p.
61. Liu M. Preparation of Thermally Conductive Silicone Rubber-Based Ultra-Thin Sheets with Low Thermal Resistance and High Mechanical Properties / M. Liu, S. Tong, X. Guo, J. Ye, J. Liu, C. Bao // Processes – 2023. – Vol. 11. – Is. 4. – 12 p.
62. Dai W. Metal-Level Thermally Conductive yet Soft Graphene Thermal Interface Materials / W. Dai, T. Ma, Q. Yan, J. Gao, X. Tan, L. Lv, H. Hou, Q. Wei, J.

Yu, J. Wu, Y. Yao, S. Du, R. Sun, N. Jiang, Y. Wang, J. Kong, C. Wong, S. Maruyama, C. Lin // ACS nano – 2019. – Vol. 13. – Is. 10. – P. 11561-11571.

63. Tuersun Y. Fabrication and Pilot-Production of Ultrahigh Thermal Conductivity Vertical Graphite-Silicone Pads with Very Low Cost / Y. Tuersun, W. Lin, X. Huang, W. Qiu, P. Luo, M. Huang, S. Chu // SSRN Electronic Journal – 2022. – Vol. 194. – P. 72-80.

64. Zhang J. Investigation on Thermal Conductivity Silver-coated Copper/GaInSn Composite Thermal Interface Materials / J. Zhang, M. Sun, S. Du, Z. Xie, H. Guo // Journal of Physics: Conference Series – 2023. – Vol. 2639. – Is. 1. – 9 p.

65. Danilov E.A. Temperature Dependencies of Thermal Properties of Dielectric Polymer Composite Materials Based on Hexagonal Boron Nitride and Phenol-Formaldehyde Resin / E.A. Danilov, N.S. Romanov, E.M. Gurova, V.M. Samoilov // Inorganic Materials: Applied Research – 2025. Vol. 16. – Is. 5. – P. 1313-1323.

66. Fan G. Thermal Performance of Liquid Metal Pastes Containing low Content of Metal Particles for Thermal Interface Materials in IC Module Electronics / G. Fan, J. Kurish, S. Tagliaferri, K. Green, C. Labarbera // IMAPSource Proceedings – 2023. – Vol. 1. – 5 p.

67. Романов Н.С. Теплофизические и диэлектрические свойства эластомерных пленок на основе силикона, наполненного гексагональным нитридом бора / Н.С. Романов, Е.А. Данилов, Е.М. Гурова, Е.А. Гришухина, В.М. Самойлов // Материаловедение – 2025. – № 6. – С. 31-40.

68. Su J. Effect of Thermal Interface Materials on Thermal Performance and Reliability of Large Size Flip Chips / J. Su, S. Lu, C. Wang, W. Zhu, L. Wang // 2023 24th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT) – 2023. – P. 1-6.

69. Do N.B.D. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Polymer Composites with Hexagonal Boron Nitride – A Comparison of Three Processing Methods: Injection Moulding, Powder Bed Fusion and Casting / N.B.D. Do, K. Imenes,

K.E. Aasmundtveit, H-V. Nguyen, E. Andreassen // *Polymers* – 2023. – Vol. 15. – Is. 6. – P. 1552-1563.

70. Chen G. Crosslinking effect of borax additive on the thermal properties of polymer-based 1D and 2D nanocomposites used as thermal interface materials / G. Chen, A.A. Yadav, I. Jung, J. Lee, K.S. Choi, S. Kang // *Scientific Reports* – 2022. – Vol. 12. – 10 p.

71. Shi S. Carbon Fiber/Phenolic Composites with High Thermal Conductivity Reinforced by a Three-Dimensional Carbon Fiber Felt Network Structure / S. Shi, Y. Wang, T. Jiang, X. Wu, B. Tang, Y. Gao, N. Zhong, K. Sun, Y. Zhao, W. Li, J. Yu // *ACS Omega* – 2022. – Vol. 7. – P. 29433-29442.

72. Joy J. An overview of boron nitride based polymer nanocomposites / J. Joy, E. George, P. Haritha, S. Thomas, S. Anas // *Journal of Polymer Science* – 2020. – Vol. 58. – Is. 22. – P. 3115-3141.

73. Gonzalez-Ortiz D. Nanostructured boron nitride-based materials: synthesis and applications / D. Gonzalez-Ortiz, C. Salameh, M. Bechelany, P. Miele // *Materials Today Advances* – 2020. – Vol. 8. – P. 100-107.

74. Oliveira A.D., Beatrice C.A. Chapter 6 Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller – 2019. – P. 104-128.

75. Tarhini A. Advances in Preparation Methods and Conductivity Properties of Graphene-based Polymer Composites / A. Tarhini, A.R. Tehrani-Bagha // *Applied Composite Materials* – 2023. – Vol. 30. 1737-1762.

76. He P. Electronic devices based on solution-processed two-dimensional materials / P. He, J. Cao, H. Ding, X. Zhao, Z. Li // 2020. – P. 351-384

77. Mustafa H.A. Modeling and the main stages of spin coating process: A review / H.A. Mustafa, D.A. Jameel // *Journal of Applied Science and Technology Trends* – 2021. – Vol. 42. – Is. 3. – 9 p.

78. Song N. Highly Anisotropic Thermal Conductivity of Layer-by-Layer Assembled Nanofibrillated Cellulose/Graphene Nanosheets Hybrid Films for Thermal Management / N. Song, D. Jiao, S. Cui, X. Hou, P. Ding, L. Shi // *ACS applied materials & interfaces* – 2017. – Vol. 9. – Is. 3. – P. 2924-2932.

79. Romanov N.S. Obtaining and Thermophysical Properties of Thermal Liners Based on Silicone Elastomer Filled with Hexagonal Boron Nitride / N.S. Romanov, E.A. Danilov, E.M. Gurova, E.A. Grishukhina // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* – 2024. – Vol. 97. – Is. 6. – P. 1605-1612.

80. Abdellah A. Spray-coating deposition for large area organic thin-film devices / A. Abdellah, D. Baierl, B. Fabel, P. Lugli, G. Scarpa // *NSTI-Nanotech* – 2009. – Vol. 2. – P. 447-450.

81. Choudhary K. Comparison of the Mechanical Properties of a Conjugated Polymer Deposited Using Spin Coating, Interfacial Spreading, Solution Shearing, and Spray Coating / K. Choudhary, A.X. Chen, G.M. Pitch, R. Runser, A.D. Urbina, T.J. Dunn, M. Kodur, A.T. Kleinschmidt, B.G. Wang, J.A. Bunch, D.P. Fenning, A.L. Ayzner, D.J. Lipomi // *ACS applied materials & interfaces* – 2021. – Vol. 13. – Is. 43. – P. 51436-51446.

82. Jiao J. Solvent engineering for the formation of high-quality perovskite films:a review / J. Jiao, C. Yang, Z. Wang, C. Yan, C.W. Fang // *Results in Engineering* – 2023. – Vol. 18. – Is. 10. – 14 p.

83. Pallavolu M.R. Status review on the Cu_2SnSe_3 (CTSe) thin films for photovoltaic applications / M.R. Pallavolu, A.N. Banerjee, V.R. Minnam Reddy, S.W. Joo, H.R. Barai, C. Park // *Solar Energy* – 2020. – Vol. 208. – P. 1001-1030.

84. Kechen Z. A combination of nanodiamond and boron nitride for the preparation of polyvinyl alcohol composite film with high thermal conductivity / Z. Kechen, G. Liu, W. Cao, Z. Su, J. Zhao, J. Han, B. Dai, C. Kangli, J. Zhu // *Polymer* – 2020. – Vol. 206. – 9 p.

85. Mathai S. Polymer-Based Nanocomposite Coating Methods: A Review / S. Mathai, P.S. Shaji // *Journal of Scientific Research* – 2022. – Vol. 14. – Is. 3. – P. 973-1002.

86. Mohanraman R. Synergistic Improvement in the Thermal Conductivity of Hybrid Boron Nitride Nanotube/Nanosheet Epoxy Composites / R. Mohanraman, P. Steiner, C. Kocabas, I.A. Kinloch, M.A. Bissett // *ACS Applied Nano Materials* – 2024. – Vol. 7. – P. 13142-13146.

87. Техника переработки пластмасс / Под ред. Н. И. Басова и В. Броя. – Совместное издание СССР и ГДР (Издательство «Дейтчер Ферлаг Фюр Грундштоффиндустри, г. Лейпциг). – М.: Химия, 1985. – 528 с.

88. Fu L. Compressible thermal interface materials with high through-plane thermal conductivity from vertically oriented carbon fibers / L. Fu, N. Kong, M. Huang, Y. Tian, Y. Yan, B. Wen, C. Ye, D. Huang, F. Han // *Journal of Alloys and Compounds* – 2024. – Vol. 987. – 9 p.

89. Wu C. Manufacturing Technologies of Polymer Composites – A Review / C. Wu, F. Xu, H. Wang, H. Liu, F. Yan, C. Ma // *Polymers* – 2023. – Vol. 15. – Is. 712. – 25 p.

90. Pezzana L. 3D Printing of PDMS-Like Polymer Nanocomposites with Enhanced Thermal Conductivity: Boron Nitride Based Photocuring System / L. Pezzana, G. Riccucci, S.M. Spriano, D. Battezzatore, M. Sangermano, A. Chiappone // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11. – Is. 2. – 16 p.

91. Park S. 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications / S. Park, W. Shou, L. Makatura, W. Matusik, K.K. Fu // *Matter* – 2022. – Vol. 5. – Is. 1. – P. 43-76.

92. An D. Enhanced thermal conductivity of natural rubber based thermal interfacial materials by constructing covalent bonds and three-dimensional networks / D. An, X. Duan, S. Cheng, Z. Zhang, B. Yang, Q. Lian, J. Li, Z. Sun, Y. Liu, C. Wong // *Composites Part A-applied Science and Manufacturing* – 2020. – Vol. 135. – 10 p.

93. Namitha L.K. Aluminum nitride filled flexible silicone rubber composites for microwave substrate applications / L.K. Namitha, S. Ananthakumar, M.T. Sebastian // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2015. – Vol. 26. – P. 891-897.

94. Романов Н.С. Получение анизотропных высокотеплопроводных силиконовых термопрокладок для охлаждения электронных устройств / Н.С. Романов, Е.М. Гурова, Е.А. Данилов // *Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита – 2023: Сборник статей.* – Москва: Научные технологии, 2023. – С. 160-170.

95. Stadler R. Methods for durability testing and lifetime estimation of thermal interface materials in batteries / R. Stadler, A. Maurer // *Batteries* – 2019. – Vol. 5. – Is. 1. – 34 p.
96. Yu K. Hypergravity-Induced Accumulation: A New, Efficient, and Simple Strategy to Improve the Thermal Conductivity of Boron Nitride Filled Polymer Composites / K. Yu, T. Yuan, S. Zhang, C. Bao // *Polymers* – 2021. – Vol. 13. – Is. 3. – 17 p.
97. Wan Y.J. Recent advances in polymer-based electronic packaging materials / Y.J. Wan, G. Li, Y. Yao, X. Zeng, P. Zhu // *Composites Communications* – 2020. – Vol. 19. – P. 154-167.
98. Hamidinejad M. An Insight into the Directional Thermal Transport of Hexagonal Boron Nitride Composites / M. Hamidinejad, A. Zandieh, J.H. Lee, J. Papillon, B. Zhao, N. Moghimian, E. Maire, T. Filleter, C.B. Park // *ACS applied materials & interfaces* – 2019. – Vol. 11. – Is. 44. – P. 41726-41735
99. Deng B. Thermally Conductive and Electrically Insulated Silicone Rubber Composites Incorporated with Boron Nitride–Multilayer Graphene Hybrid Nanofiller / B. Deng, Y. Shi, X. Zhang, W. Ma, H. Liu, C. Gong // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12. – 14 p.
100. Zhang H. Preparation of poly glycidyl methacrylate (PGMA) chain-grafted boron nitride/epoxy composites and their thermal conductivity properties / H. Zhang, X. Zhang, K. Zheng, X. Tian // *RSC Advances* – 2021. – Vol. 11. – P. 22343-22351.
101. Yang N.Q. Effect of chemical functionalization on the thermal conductivity of 2D hexagonal boron nitride / N.Q. Yang, X. Zeng, J. Lu, R. Sun, C. Wong // *Applied Physics Letters* – 2018. – Vol. 113. – Is. 17. – 6 p.
102. Ruan K. Significant Reduction of Interfacial Thermal Resistance and Phonon Scattering in Graphene/Polyimide Thermally Conductive Composite Films for Thermal Management / K. Ruan, Y. Guo, C. Lu, X. Shi, T. Ma, Y. Zhang, J. Kong, J. Gu // *Research* – 2021. – Vol. 2021. – 13 p.
103. Dong J. Largely improved thermal conductivity of PI/BNNS nanocomposites obtained by constructing a 3D BNNS network and filling it with

AgNW as the thermally conductive bridges / J. Dong, L. Cao, Y. Li, Z.H. Wu, C. Teng // *Composites Science and Technology* – 2020. – Vol. 196. – 32 p.

104. Forero-Sandoval I.Y. Electrical and thermal percolation in two-phase materials: A perspective / I.Y. Forero-Sandoval, A.P. Franco-Bacca, F. Cervantes-Alvarez, C.L. Gómez-Heredia, J.A. Ramírez-Rincón, J. Ordonez-Miranda, J.J. Alvarado-Gil // *Journal of Applied Physics* – 2022. – Vol. 131. – Is. 23. – 12 p.

105. Li Z. Boron nitride whiskers and nano alumina synergistically enhancing the vertical thermal conductivity of epoxy-cellulose aerogel nanocomposites / Z. Li, D. Pan, Z. Han, D.J. Kumar, J. Ren, H. Hou, Z.M. El-Bahy, G.A. Mersal, B. Xu, Y. Liu, C. Liu, M.M. Ibrahim // *Advanced Composites and Hybrid Materials* – 2023. – Vol. 6. – P. 1-12.

106. Hui S. N-Octadecane Encapsulated by Assembled BN/GO Aerogels for Highly Improved Thermal Conductivity and Energy Storage Capacity / S. Hui, R. Ji, H. Zhang, C. Huang, F. Xu, L. Sun, Y. Xia, X. Lin, L. Ma, H. Peng, B. Li, Y. Wang, E. Yan, P. Huang // *Nanomaterials* – 2023. – Vol. 13. – Is. 16. – 13 p.

107. Feng C. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review / C. Feng, L. Yang, J. Bai, L. Bao, R. Liu, Z. Yang, M. Lan, H. Yang // *Composites Communications* – 2020. – Vol. 22. – 10 p.

108. Wang X. Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets / X. Wang, P. Wu // *ACS applied materials & interfaces* – 2017. – Vol. 9. – Is. 23. – P. 19934-19944.

109. Hu Z. An aqueous-only, green route to exfoliate boron nitride for preparation of high thermal conductive boron nitride nanosheet/cellulose nanofiber flexible film / Z. Hu, S. Wang, G. Chen, Q. Zhang, K. Wu, J. Shi, L. Liang, M. Lu // *Composites Science and Technology* – 2018. – Vol. 168. – P. 287-295.

110. Iranshahi K. Electrohydrodynamics and its applications: Recent advances and future perspectives / K. Iranshahi, T. Defraeye, R.M. Rossi, U.C. Müller // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 2024. – Vol. 232. – Is. 5. – 32 p.

111. Hossain M.S. Formation of aluminum nitride nanofibers using electrospinning and their application to thermal conductive sheets / M.S. Hossain, K. Takahashi, A. Ohgoshi, K. Nakane // *Journal of Materials Science* – 2023. – Vol. 58. – P. 16669-16679.
112. Chung S. Improved thermal conductivity of carbon-based thermal interface materials by high-magnetic-field alignment / S. Chung, H. Kim, S.W. Jeong // *Carbon* – 2018. – Vol. 140. – P. 24-29.
113. Shi Y. Magnetically aligning multilayer graphene to enhance thermal conductivity of silicone rubber composites / Y. Shi, W. Ma, L. Wu, D. Hu, J. Mo, B. Yang, S. Zhang // *Journal of Applied Polymer Science* – 2019. – Vol. 136. – 8 p.
114. Kim K. Filler orientation of boron nitride composite via external electric field for thermal conductivity enhancement / K. Kim, H. Ju, J. Kim // *Ceramics International* – 2016. – Vol. 42. – P. 8657-8663.
115. Wang Z. Vertically Aligned and Interconnected Graphite and Graphene Oxide Networks Leading to Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Composites / Z. Wang, Y. Cao, D. Pan, S. Hu // *Polymers* – 2020. – Vol. 12. – Is. 5. – 15 p.
116. Shan B. Preparation of graphene/aligned carbon nanotube array composite films for thermal packaging applications / B. Shan, G. Yuan, H. Li, J. Liu // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2019. – Vol. 58. – 4 p.
117. Wang R. Highly Thermally Conductive Polymer Composite Originated from Assembly of Boron Nitride at Oil Water Interface / R. Wang, H. Cheng, Y. Gong, F. Wang, X. Ding, R. Hu, X. Zhang, J. He, X. Tian // *ACS applied materials & interfaces* – 2019. – Vol. 11. – Is. 45. – P. 4218-42826.
118. Yang H. (2024). Electrically insulating thermal interface material with ultrahigh thermal conductivity enabled by vertical boron nitride fibers / H. Yang, Y. Tuersun, P. Luo, Y. Chen, X. Huang, Q. Huang, X. Chen, S. Chu // *AIP Advances* – 2024. – Vol. 14. – Is. 9. – 7 p.
119. Akhtar S.S. An Integrated Approach to Design and Develop High-Performance Polymer-Composite Thermal Interface Material // *Polymers* – 2021. – Vol. 13. – Is. 5. – 23 p.

120. Асланов Л.А. Эксфолиация кристаллов / Л.А. Асланов, С.Ф. Дунаев // Успехи химии – 2018. – Т. 87. – № 9. – С.882–903.
121. Братков И.В. Исследование процесса электрохимического расслаивания графита / И.В. Братков, Т.Ф. Юдина, А.Г. Мельников, А.В. Братков // Известия вузов. Химия и химическая технология – 2018. – Т. 67. – № 11. – С.96–102.
122. Рубаник В.В. Получение графеновых структур и нанополимеров с использованием ультразвуковых колебаний / В.В. Рубаник, В.О. Савицкий, В.В. Рубаник, В.Ф. Луцко, И.В. Никифорова, Х.Т. Буй, Д.Ф. Доан // Вектор науки ТГУ – 2021. – № 3. – С.74–83.
123. Корнилов Д.Ю. Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока : дис... д-р техн. наук : 05.16.08 / Корнилов Денис Юрьевич : науч. рук. С.П. Губин : РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2020. – 256 с.
124. Савинский Н.Г. Анализ продуктов электрохимической эксфолиации графита методами резерфордовского обратного рассеяния и рентгеновской дифрактометрии / Н. Г. Савинский, Н. С. Мелесов, Е. О. Паршин, С. В. Васильев, В. И. Бачурин, А. Б. Чурилов // Известия РАН. Серия физическая – 2020. – Т. 84. – № 6. – С.887–891.
125. Xu Y. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges / Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, W. Cai // Nanomaterials (Basel). – 2018. – Vol. 8. – Is. 11. – 32 p.
126. Smith R.J. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions / R.J. Smith, P.J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U.S. Khan, S. De, A. O'Neill, G.S. Duesberg, J.C. Grunlan, G.P. Moriarty, J. Chen, A.I. Minett, V. Nicolosi, J.N. Coleman // Advanced Materials – 2011. – Vol. 23. – Is. 34. – 5 p.
127. Bergin S.D. Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents / S.D. Bergin, V. Nicolosi, P. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A.H. Windle, P.M. Ryan, N. Niraj, Z. Wang, L.E. Carpenter, W.J. Blau, J.J. Boland, J.P. Hamilton, J.N. Coleman // Advanced Materials – 2008. – Vol. 20. – 6 p.

128. Lyklema J. The surface tension of pure liquids. Thermodynamic components and corresponding states // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 1999. – Vol. 156. – P. 413-421.

129. Coleman J.N. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials / J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U.S. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I.V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H. Kim, K. Lee, G. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G.P. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi // *Science* – 2011. – Vol. 331. – P. 568-571.

130. Hernández Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernández, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.B. Boland, P. Niraj, G.S. Duesberg, S. Krishnamurti, R. Goodhue, J.C. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman // *Nature nanotechnology* – 2008. – Vol. 3. – Is. 9. – P. 563-568.

131. Hansen, C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition // CRC Press – 2007.

132. Hughes J. Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional solutes and to incorporate dipolar interactions / J. Hughes, D. Aherne, J. Coleman // *Journal of Applied Polymer Science* – 2013. – Vol. 127. – P. 4483-4491.

133. Du W., Jiang X., Zhu L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene // *Journal of Materials Chemistry* – 2013. – Vol. 1. – P. 10592-10606.

134. Barton, A.F. CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters // Routledge – 1983.

135. Sorensen, P. Application of the acid/base concept: Describing the interaction between pigments, binders and solvents // *Journal of Paint Technology* – 1975. – Vol. 47. – P. 31-39.

136. Karger B.L. Expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents and adsorbents / B.L. Karger, L.R. Snyder, C.H. Eon // *Journal of Chromatography A* – 1976. – Vol. 125. – P. 71-88.

137. Paolucci V. Sustainable Liquid-Phase Exfoliation of Layered Materials with Nontoxic Polarclean Solvent / V. Paolucci, G. D'Olimpio, L. Lozzi, A.M. Mio, L. Ottaviano, M. Nardone, G. Nicotra, P. Le-Cornec, C. Cantalini, A. Politano // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* – 2020. – Vol. 8. – P. 18830-18840.

138. Zhang B. High-Efficient Liquid Exfoliation of Boron Nitride Nanosheets Using Aqueous Solution of Alkanolamine / B. Zhang, Q. Wu, H. Yu, C. Bulin, H. Sun, R. Li, X. Ge, R. Xing // *Nanoscale Res Lett* – 2017. – Vol. 12. – Is. 1. – 7 p.

139. Moosa A.A. Graphene preparation and graphite exfoliation / A.A. Moosa, M.S. Abed // *Turkish Journal of Chemistry* – 2021. – Vol. 45. – P. 493-519.

140. Nie X. Co-Solvent Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride: Effect of Raw Bulk Boron Nitride Size and Co-Solvent Composition / X. Nie, G. Li, Z. Jiang, W. Li, T. Ouyang, J. Wang // *Nanomaterials* – 2020. – Vol. 10. – 14 p.

141. Cao L. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase / L. Cao, S. Emami, K. Lafdi // *Materials Express* – 2014. – Vol. 4. – P. 165-171.

142. Wang Y. Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole / Y. Wang, Z. Shi, J. Yin // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – Vol. 21. – P. 11371-11377.

143. Lin Y. Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water / Y. Lin, T.V. Williams, T. Xu, W. Cao // *J. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 115. – P. 2679-2685.

144. Rajapakse M. Intercalation as a versatile tool for fabrication, property tuning, and phase transitions in 2D materials / M. Rajapakse, B. Karki, U.O. Abu, S. Pishgar, M.K. Musa, S.S. Riyadh, M. Yu, G. Sumanasekera, J. Jasinski // *2D Materials and Applications* – 2021. – Vol. 5. – P. 1-21.

145. Wang N. A universal method for large-yield and high-concentration exfoliation of two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets / N. Wang, G. Yang, H. Wang, C. Yan, R. Sun, C. Wong // *Materials Today* – 2019. – Vol. 27. – P. 33-42.

146. Gonzalez Ortiz D. Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) in Liquide Phase by Ion Intercalation / D. Gonzalez Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany, P. Miele // *Nanomaterials (Basel)* – 2018. – Vol. 8. – Is. 9. – 12 p.

147. Gudarzi M.M. Chlorosulfuric acid-assisted production of functional 2D materials / M.M. Gudarzi, M. Asaad, B. Mao, G. Pintér, J. Guo, M. Smith, X. Zhong, T. Georgiou, R. Gorbachev, S. Haigh, K. Novoselov, A. Kretinin // *2D Materials and Applications* – 2021. – Vol. 5. – P. 1-8.

148. González-Domínguez J.M. Production of ready-to-use few-layer graphene in aqueous suspensions / J.M. González-Domínguez, V. León, M.I. Lucío, M. Prato, E. Vázquez // *Nat Protoc.* – 2018. – Vol. 13. – Is. 3. – P. 495-506.

149. Fan X. Controlled Exfoliation of MoS₂ Crystals into Trilayer Nanosheets / X. Fan, P. Xu, Y.C. Li, D. Zhou, Y. Sun, M.A. Nguyen, M. Terrones, T.E. Mallouk // *J Am Chem Soc.* – 2016. – Vol. 138. – Is. 15. – P. 5143-5149.

150. Guardia L. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants / L. Guardia, M.J. Fernández-Merino, J.I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. VillarRodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *Carbon* – 2011. – Vol. 49. – P. 1653-1662.

151. Smith McWilliams A.D. Understanding the Exfoliation and Dispersion of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Surfactants: Implications for Antibacterial and Thermally Resistant Coatings / A.D. Smith McWilliams, C. Martínez-Jiménez, A. Matatyaho Ya'akobi, C.J. Ginestra, Y. Talmon, M. Pasquali, A.A. Martí // *ACS Applied Nano Materials* – 2021. – Vol. 4. – Is. 1. – P. 142-151.

152. Guardia L. Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants / L. Guardia, J.I. Paredes, R. Rozada, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 14115-14127.

153. Sun Y. Advances in Studies of Boron Nitride Nanosheets and Nanocomposites for Thermal Transport and Related Applications / Y. Sun, M. Meziani, K. Sheriff, P. Parajuli, P. Priego, S. Bhattacharya, A.M. Rao, J.L. Quimby, R. Qiao, P. Wang, S.J. Hwu, Z. Wang // *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* – 2021. – Vol. 23. – Is. 1. – 23 p.
154. Khan U. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets / U. Khan, P. May, A. O'Neill, A.P. Bell, E. Boussac, A. Martin, J. Semple, J.N. Coleman // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – Is. 2. – P. 581-587.
155. Lin Y. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets / Y. Lin, T.V. Williams, J.W. Connell // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2010. – Vol. 1. – Is. 1. – P. 277-283.
156. Deshmukh A. R. Ultrasound-assisted facile green synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets and their applications / A.R. Deshmukh, J.W. Jeong, S.J. Lee, G.U. Park, B.S. Kim // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7. – P. 17114-17125.
157. Ma H. Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution / H. Ma, Z. Shen, M. Yi, S. Ben, S. Liang, L. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, S. Ma // *Journal of colloid and interface science* – 2017. – Vol. 503. – P. 68-75.
158. Peng Y. Exfoliation of 2D materials by saponin in water: Aerogel adsorption / Y. Peng, A. Kashale, Y. Lai, F. Hsu, I.P. Chen // *photodegradation organic dye. Chemosphere* – 2021. – Vol. 274. – 9 p.
159. Liu W. Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites / W. Liu, R. Zhou, D. Zhou, G. Ding, J.M. Soah, C.Y. Yue, X. Lu // *Carbon* – 2015. – Vol. 83. – P. 188-197.
160. Ding J. Ultrahigh performance heat spreader based on gas-liquid exfoliation boron nitride nanosheets / J. Ding, H. Zhao, Q. Wang, W. Peng, H. Yu // *Nanotechnology* – 2017. – Vol. 28. – 19 p.
161. Ismail Z. Black tea assisted exfoliation using a kitchen mixer allowing one-step production of graphene / Z. Ismail, N.F. Abu Kassim, A.H. Abdullah, A.S.Z. Abidin, F.S. Ismail, K. Yusoh // *Mater. Res. Express* – 2017. – Vol. 4. – 11 p.

162. Nakano H. Synthesis of Si–Ge Nanosheets and Their Dispersion of Organic Solvents with Focus on the Hansen Solubility Parameters / H. Nakano, D. Nakamura // ACS Omega – 2022. – Vol. 7. – P. 18834-18839.

163. Nakamura D. Liquid-Phase Exfoliation of Germanane Based on Hansen Solubility Parameters / D. Nakamura, H. Nakano // Chemistry of Materials – 2018. – Vol. 30. – Is. 15. – P. 5333-5338.

164. Inagaki Y. Enhancement of Mechanical Properties of High-Thermal-Conductivity Composites Comprising Boron Nitride and Poly(methyl methacrylate) Resin through Material Design Utilizing Hansen Solubility Parameters / Y. Inagaki, M. Murase, H. Tanaka // ACS Applied Materials & Interfaces – 2024. – Vol. 16. – Is. 20. – P. 26653-26663.

165. Gilliam M.S. Evaluating the Exfoliation Efficiency of Quasi-2D Metal Diboride Nanosheets Using Hansen Solubility Parameters / M.S. Gilliam, A. Yousaf, Y. Guo // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids – 2021. – Vol. 37. – Is. 3. – P. 1194-1205.

166. Han J.T. Extremely Efficient Liquid Exfoliation and Dispersion of Layered Materials by Unusual Acoustic Cavitation / J.T. Han, J.I. Jang, H. Kim, J.Y. Hwang, H. Yoo, J.S. Woo, S. Choi, H. Kim, H.J. Jeong, S.Y. Jeong, K. Baeg, K. Cho, G. Lee // Scientific Reports – 2014. – Vol. 4. – 7 p.

167. Shen J. Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components / J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan // Nano letters – 2015. – Vol. 15. – Is. 8. – P. 5449-5454.

168. Hernández Y. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery / Y. Hernández, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids – 2010. – Vol. 26. – Is. 5. – P. 3208-3213.

169. Zhou K. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues / K. Zhou, N. Mao, H. Wang, Y. Peng, H. Zhang // Angewandte Chemie – 2011. – Vol. 50. – Is. 46. P10839-10842.

170. Torres Castillo C.S. Chemical affinity and dispersibility of boron nitride nanotubes / C.S. Torres Castillo, C. Bruel, J.R. Tavares // *Nanoscale Advances* – 2020. – Vol. 2. – Is. 6. – P. 2497-2506.

171. Tiano A.L. Thermodynamic approach to boron nitride nanotube solubility and dispersion / A.L. Tiano, L.J. Gibbons, M.N. Tsui // *Nanoscale* – 2016. – Vol. 8. – Is. 7. – P. 4348-4359.

172. Chalmpes N. First synthesis of 2D materials by hypergolic reactions and evaluation of their dispersions for ink formulation: hexagonal boron nitride and fluorinated carbon nanosheets / N. Chalmpes, A.B. Bourlinos, A.W. Alsmaeil // *Materials Research Express* – 2024. – Vol. 11. – Is. 3. – P. 1-10.

173. Bergin S.D. Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube-solvent mixtures / S.D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. Streich, J.P. Hamilton, J.N. Coleman // *ACS nano* – 2009. – Vol. 3. – Is. 8. – P. 2340-2350.

174. Jie T. Research progress on preparation of graphene by liquid exfoliation method / T. Jie, G. Li, S. Song, Z. Yi, Y. Xianglu, W. Wei // *Nature Nanotechnology* – 2009. – Vol. 4. – Is. 9. – P. 564-569.

175. Hamieh T. Temperature-controlled surface adhesion in graphene materials: experimental trends, surfaces, and interfaces physical chemistry. *RSC Advances* – 2025. – Vol. 15. – P. 27941-27950.

176. Coleman, J.N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene // *Advanced Functional Materials* – 2009. – Vol. 19. Is. 23. – P. 3680-3695

177. Khan U.S. High-concentration solvent exfoliation of graphene / U.S. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J.N. Coleman // *Small* – 2010. – Vol. 6. – Is. 7. – P. 864-871.

178. Li X. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications / X. Li, H. Zhu // *Journal of Materiomics* – 2015. – Vol. 1. – P. 33-44.

179. Liang K. Influence of ternary hydroalcoholic solvent on direct exfoliation concentration of graphite / K. Liang, W. Yang // *AIP Advances* – 2018. – Vol. 8. – Is. 6. – P. 1-9.

180. Kovtyukhova N.I. Atomically Thin Layers of Graphene and Hexagonal Boron Nitride Made by Solvent Exfoliation of Their Phosphoric Acid Intercalation Compounds / N.I. Kovtyukhova, N. Peréa-López, M. Terrones // *ACS nano* – 2017. – Vol. 11. – Is. 7. – P. 6746-6754.
181. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition / J.A. Dean (Издательство McGraw-Hill, Inc.) – New York, St. Louis, San Francisco, 1999. – 1561 p.
182. Zhang H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials // *ACS nano* – 2015. – Vol. 9. – Is. 10. – P. 9451-9469.
183. Zhang H.X. Preparation of PP/2D-Nanosheet Composites Using MoS₂/MgCl₂- and BN/MgCl₂-Bisupported Ziegler–Natta Catalysts / H.X. Zhang, B.G. Shin, D.E. Lee, K.B. Yoon // *Catalysts* – 2020. – Vol. 10. – Is. 6. – 15 p.
184. Zhi C. Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties / C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg // *Advanced Materials* – 2009. – Vol. 21. – P. 2889–2893.
185. Morishita T. A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation / T. Morishita, H. Okamoto, Y. Katagiri, M. Matsushita, K. Fukumori // *Chemical communications* – 2015. – Vol. 51. – No. 60. – P. 12068–12071.
186. Sun W. High-Yield Production of Boron Nitride Nanosheets and Its Uses as a Catalyst Support for Hydrogenation of Nitroaromatics / W. Sun, Y. Meng, Q. Fu, F. Wang, G. Wang, W. Gao, X. Huang, F. Lu // *ACS Appl. Mater. Interf* – 2016. – Vol. 8. – P. 9881–9888.
187. Morishita T., Okamoto H. Facile Exfoliation and Noncovalent Superacid Functionalization of Boron Nitride Nanosheets and Their Use for Highly Thermally Conductive and Electrically Insulating Polymer Nanocomposites / T. Morishita, H. Okamoto // *ACS Appl. Mater. Interf* – 2016. – Vol. 8. – P. 27064–27073.
188. Halim U. A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction / U. Halim, C.R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin // *Nature Comm* – 2013. – Vol. 4. – 7 p.

189. Arao Y. High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication / Y. Arao, M. Kubouchi // *Carbon* – 2015. – Vol. 95. – P. 802–808.
190. Khan R. 2D nanosheets and composites for EMI shielding analysis / R. Khan, Z.M. Khan, H.B. Aqeel, S. Javed, A. Shafqat, I. Qazi, M.A. Basit, R. Jan // *Sci Rep.* – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – 7 p.
191. Yi M. Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters / M. Yi, Z. Shen, X. Zhang, S. Ma // *J. Phys. D: Appl. Phys* – 2013. – Vol. 46. – 9 p.
192. Chia J.S.Y. A novel one step synthesis of graphene via sonochemical-assisted solvent exfoliation approach for electrochemical sensing application / J.S.Y. Chia, M.T.T. Tan, P.S. Khiew, J.K. Chin, H. Lee, D.C.S. Bien, C.W. Siong // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 249. – P. 270–278.
193. Gürünlü B. Graphene Synthesis by Ultrasound Energy-Assisted Exfoliation of Graphite in Various Solvents / B. Gürünlü, Ç. Taşdelen-Yücedağ, M. Bayramoğlu // *Crystals* – 2020. – Vol. 10. – Is. 11. – 12 p.
194. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Л.: Химия – 1978. – 280 с.
195. Mo S. Increasing entropy for colloidal stabilization / S. Mo, X. Shao, Y. Chen, Z. Cheng // *Sci Rep* – 2016. – Vol. 6. – 7 p.
196. Gharagheizi F. A New Improved Method for Estimating Hansen Solubility Parameters of Polymers / F. Gharagheizi, M. Torabi Angaji // *Journal of Macromolecular Science, Part B* – 2006. – Vol. 45. – Is. 2. – P. 285–290.
197. Delmas G. Thermodynamics of polyisobutylene-n-alkane systems / G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky // *Journal of Polymer Science* – 1962. – Vol. 57. – P. 79-98.
198. Yu X. Hydroxy silicone oil modified boron nitride for high thermal conductivity and low dielectric loss silicone rubber composites: experimental and molecular simulation studies / X. Yu, B. Qiao, F. Cai, J. Xiao, W. Yang, S. Wu // *RSC Advances* – 2023. – Vol. 13. – Is. 16. – P. 11182-11191.

199. Wang Z. Simultaneously enhanced dielectric properties and through-plane thermal conductivity of epoxy composites with alumina and boron nitride nanosheets / Z. Wang, G. Meng, L. Wang, L. Tian, S. Chen, G. Wu, B. Kong, Y. Cheng // *Scientific Reports* – 2021. – Vol. 11. – Is. 1. – 11 p.

200. Long H. Significantly improve the thermal conductivity and dielectric performance of epoxy composite by introducing boron nitride and POSS / H. Long, W. Liao, R. Liu, R. Zeng, Q. Li, L. Zhao // *Nanomaterials* – 2024. – Vol. 14. – Is. 2. – P. 1-14.

201. Zhou W. Lightweight porous polystyrene with high thermal conductivity by constructing 3D interconnected network of boron nitride nanosheets / W. Zhou, Y. Zhang, J. Wang, H. Li, W. Xu, B. Li, L. Chen, Q. Wang // *ACS applied materials & interfaces* – 2020. – Vol. 12. – Is. 41. – P. 46767-46778.

202. Wang Z. The investigation of the effect of filler sizes in 3D-BN skeletons on thermal conductivity of epoxy-based composites / Z. Wang, T. Zhang, J. Wang, G. Yang, M. Li, G. Wu // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12. – Is. 3. – 10 p.

203. Liu P. Effects of 2D boron nitride (BN) nanoplates filler on the thermal, electrical, mechanical and dielectric properties of high temperature vulcanized silicone rubber for composite insulators / P. Liu, L.T. Li, L. Wang, T. Huang, Y. Yao, W. Xu // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – Vol. 774. – P. 396-404.

204. Pierret A. Dielectric permittivity, conductivity and breakdown field of hexagonal boron nitride / A. Pierret, D. Mele, H. Graef, J. Palomo, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Li, B. Toury, C. Journet, P. Steyer // *Materials Research Express* – 2022. – Vol. 9. – Is. 6. – 6 p.

205. Kim H.T. High thermal conductivity ceramics and their composites for thermal management of integrated electronic packaging // *Heat Transfer-Models, Methods and Applications* – 2018. – Vol. 16. – P. 333-359.

206. Jia P. Strategies for optimizing interfacial thermal resistance of thermally conductive hexagonal boron nitride/polymer composites: A review / P. Jia, L. An, L. Yu, Y. Pan, H. Fan, L. Qin // *Polymer Composites* – 2024. – Vol. 45. – Is. 12. – P. 10587-10618.

207. Xu C. Robust biomimetic nacreous aramid nanofiber composite films with ultrahigh thermal conductivity by introducing graphene oxide and edge-hydroxylated boron nitride nanosheet / C. Xu, C. Wei, Q. Li, Z. Li, Z. Zhang, J. Ren // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11. – 16 p.

208. Sichel E. K. Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride / E.K. Sichel, R.E. Miller, M.S. Abrahams, C.J. Buiocchi // *Physical Review B* – 1976. – Vol. 13. – Is. 10. – P. 1-7.

209. Zhu Z. Enhanced thermal conductivity of polyurethane composites via engineering small/large sizes interconnected boron nitride nanosheets / Z. Zhu, C. Li, E. Songfeng, L. Xie, R. Geng, C. Lin, L. Li, Y. Yao // *Composites Science and Technology* – 2019. – Vol. 170. – 8 p.

210. Bae J.W. The properties of AlN-filled epoxy molding compounds by the effects of filler size distribution / J.W. Bae, W. Kim, S. Cho, S. Lee // *Journal of Materials Science* – 2000. – Vol. 35. – P. 5907-5913.

211. Choi S. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers / S. Choi, J. Kim // *Composites Part B-engineering* – 2013. – Vol. 51. – P. 140-147.

212. Nouri-Borujerdi A. Thermal and electrical conductivity of a graphene-based hybrid filler epoxy composite / A. Nouri-Borujerdi, S. Kazemi-Ranjbar // *Journal of Materials Science* – 2021. – Vol. 56. – P. 15151-15161.

213. Gu J. Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities via in-situ polymerization-electrospinning-hot press method / J. Gu, Z. Lv, Y. Wu, Y. Guo, L. Tian, H. Qiu, W. Li, Q. Zhang // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* – 2017. – Vol. 94. – P. 209–216.

214. Xu X. 3D boron nitride foam filled epoxy composites with significantly enhanced thermal conductivity by a facial and scalable approach / X. Xu, R. Hu, M. Chen, J. Dong, B. Xiao, Q. Wang, H. Wang // *Chemical Engineering Journal* – 2020. – Vol. 397. – 39 p.

215. Lee Sanchez W.A. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites Filled with Al₂O₃/Boron Nitride Hybrids for Underfill Encapsulation Materials / W.A.

Lee Sanchez, C.Y. Huang, J.X. Chen, Y.C. Soong, Y.N. Chan, K.C. Chiou, T.M. Lee, C.C. Cheng, C.W. Chiu // *Polymers (Basel)* – 2021. – Vol. 13. – No. 1. – 17 p.

216. Duan G. Bioinspired construction of BN@polydopamine@Al₂O₃ fillers for preparation of a polyimide dielectric composite with enhanced thermal conductivity and breakdown strength / G. Duan, Y. Cao, J. Quan, Z. Hu, Y. Wang, J. Yu, J. Zhu // *Journal of Materials Science* – 2020. – Vol. 55. – No. 19. – P.8170–8184.

217. Zhang X. Anisotropic Thermally Conductive Perfluoroalkoxy Composite with Low Dielectric Constant Fabricated by Aligning Boron Nitride Nanosheets via Hot Pressing / X. Zhang, X. Cai, X. Xie, C. Pu, X. Dong, Z. Jiang, T. Gao, Y. Ren, J. Hu, X. Zhang // *Polymers (Basel)* – 2019. – Vol. 11. – Is. 10. – 12 p.

218. Li H. High-performance insulation materials from poly(ether imide)/boron nitride nanosheets with enhanced DC breakdown strength and thermal stability / H. Li, Z. Xie, L. Liu, Z. Peng, Q. Ding, L. Ren, D. Ai, W. Reainthippayasakul, Y. Huan // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* – 2019. – Vol. 26. – Is. 3. – P. 722–729.

219. Wu Z. Synergistic Effect of Aligned Graphene Nanosheets in Graphene Foam for High-Performance Thermally Conductive Composites / Z. Wu, C. Xu, C. Ma, Z. Liu, H. Cheng, W. Ren // *Advanced materials* – 2019. – Vol. 31. – Is. 19. – 8 p.

220. Cao M. Continuous network of CNTs in poly(vinylidene fluoride) composites with high thermal and mechanical performance for heat exchangers / M. Cao, C. Du, H. Guo, S. Song, X. Li, B. Li // *Composites Science and Technology* – 2019. – Vol. 173. – P.33–40.

221. Wei J. Enhanced thermal conductivity of polydimethylsiloxane composites with carbon fiber / J. Wei, M. Liao, A. Ma, Y. Chen, Z. Duan, X. Hou, M. Li, N. Jiang, J. Yu // *Composites Communications* – 2020. – Vol. 17. – P.141–146.

222. Jeong S.H. Mechanically stretchable and electrically insulating thermal elastomer composite by liquid alloy droplet embedment / S.H. Jeong, S. Chen, J. Huo // *Scient Rep.* – 2015. – Vol. 5. – 10 p.

223. Shen Z. Highly Thermally Conductive Composite Films Based on Nanofibrillated Cellulose in Situ Coated with a Small Amount of Silver Nanoparticles /

Z. Shen, J. Feng // ACS applied materials & interfaces – 2018. – Vol. 10. – Is. 28. – P.24193–24200 .

224. Ralphs M.I. In Situ Alloying of Thermally Conductive Polymer Composites by Combining Liquid and Solid Metal Microadditives / M.I. Ralphs, N.Kemme, P.B. Vartak, E. Joseph, S. Tipnis, S. Turnage, K. Solanki, R. Wang, K. Rykaczewski // ACS applied materials & interfaces – 2018. – Vol. 10. – Is. 2. – P.2083–2092.

225. Hong H. Anisotropic Thermal Conductive Composite by the Guided Assembly of Boron Nitride Nanosheets for Flexible and Stretchable Electronics / H. Hong, Y.H. Jung, J.S. Lee, C. Jeong, J. Kim, H. Ryu, H. Kim, Z. Ma, T. Kim // Advanced Functional Materials – 2019. – Vol. 29. – 10 p.

226. Wei Z. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by constructing aluminum nitride honeycomb reinforcements / Z. Wei, X. Wenqi, B. Ge, Z. Zhang, W. Yang, H. Xia, B. Wang, H. Jin, N. Gao, Z. Shi // Composites Science and Technology – 2020. – Vol. 199. – 23 p.

227. Кругляк Ю. А., Штефан Н. З. Перенос тепла фононами в обобщенной транспортной модели. Вестник Одесского государственного экологического университета – 2017. – Т. 22. – С. 107-119.