

Технічні науки

УДК 538.9:536.6

Фіалко Наталія Михайлівна

*доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України, завідувач відділу
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Fialko Nataliia

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Head of Department
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Дінжос Роман Володимирович

*доктор технічних наук, професор
Кафедра фізики і математики
Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського*

Dinzhos Roman

*Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Physics and Mathematics
V.O. Sukhomlynskyi National University of Mykolaiv*

Шеренковський Юлій Владиславович

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Sherenkovskiy Julii

*Candidate of Technical Sciences (PhD),
Senior Scientific Researcher, Leading Researcher
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Меранова Наталія Олегівна

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник*

Інститут технічної теплофізики НАН України

Meranova Nataliia

*Candidate of Technical Sciences (PhD),
Senior Scientific Researcher, Leading Researcher
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Федосенко Леонід Петрович

доктор технічних наук, провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Fedosenko Leonid

*Doctor of Technical Sciences,
Senior Scientific Researcher, Leading Researcher
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Юрчук Володимир Леонідович

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Yurchuk Volodymyr

*Candidate of Technical Sciences (PhD), Senior Researcher
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Кутняк Ольга Миколаївна

науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Kutnyak Olha

*Scientific Researcher of
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Попружук Ілля Олегович

молодший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Popruzhuk Illia

Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Кліщ Андрій Володимирович

молодший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Klishch Andriy

Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Хміль Дмитро Петрович

молодший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Khmil Dmytro

Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

**СТУПІНЬ КРИСТАЛІЧНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ МІКРО- І
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ 6
CRYSTALLINITY DEGREE OF A POLYMERIC MATRIX OF MICRO-
AND NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 6**

Анотація. Виявлено залежність між теплопровідними властивостями полімерних мікро- і наноккомпозитів на основі поліаміду 6 і ступенем кристалічності полімерної матриці. Показано, що зменшення величини ступеня кристалічності призводить до збільшення

теплопровідності композитів. Встановлено, що більшим значенням вмісту наповнювачів відповідають нижчі значення ступеня кристалічності матриці.

Ключові слова: композити на основі поліаміду 6, ступінь кристалічності, коефіцієнт теплопровідності, масова доля наповнювача.

Summary. A relationship between the thermal conductivity properties of polymeric micro- and nanocomposites based on polyamide 6 and the degree of crystallinity of the polymer matrix has been revealed. It is shown that a decrease in the degree of crystallinity leads to an increase in the thermal conductivity of the composites. It has been established that a higher content of fillers corresponds to lower values of the degree of crystallinity of the matrix.

Key words: composites based on polyamide 6, degree of crystallinity, thermal conductivity coefficient, mass fraction of filler.

Вступ. Широке використання полімерних мікро- і нанокомпозитів в інженерній практиці неможливе без повної та детальної інформації про їх теплофізичні властивості. Цій темі присвячена значна кількість досліджень [1-11]. Але ряд питань залишається до кінця нез'ясованим. Зокрема, важливим є визначення впливу на теплопровідність зазначених матеріалів однієї з основних структурних характеристик - ступеня кристалічності полімерної матриці. А значення останнього залежить від виду і масової долі наповнювача.

Постановка задачі та методика проведення дослідження. Досліджуваними матеріалами в проведеній роботі були полімерні мікро- та нанокомпозити на основі поліаміду 6, для виготовлення яких застосовувався метод, змішування компонентів у розплаві полімеру за допомогою спеціального дискового екструдера [12]. Вміст наповнювачів змінювався від 0,3% до 10 %, температура композиційних матеріалів – від

305 до 500 К.

Мета дослідження - аналіз зв'язку теплопровідності полімерних мікро- та нанокомпозитів на основі поліаміду 6 зі ступенем кристалічності їх полімерної матриці. Проведено експериментальне дослідження теплофізичних та структурних характеристик полімерних мікро- та нанокомпозиційних матеріалів на основі поліаміду 6 при його наповненні вуглецевими нанотрубками (ВНТ), мікрочастинками міді або алюмінію.

Визначений діапазон зміни масової частки наповнювачів ω ($0,3 < \omega \leq 10,0$ %) відповідає наявності суттєвої залежності теплопровідності композитів від вмісту наповнювачів. Інформацію щодо отримання наповнювачів, їх розміру та виробників наведено в [13]. Основні характеристики наповнювачів, що були використані у дослідженні, наступні. Метод отримання ВНТ – хімічне парофазне осідання. Зовнішній діаметр ВНТ - 20 нм, довжина - 1,5 мкм, товщина стінки - 5 нм. Метод отримання мікрочастинок – подрібнення у кульовому млині до частинок розміром 0,5 ... 1,0 мкм.

Результати досліджень. На основі даних, отриманих в процесі дослідження, встановлено взаємозалежність ступеня кристалічності полімерної матриці та теплопровідності полімерних мікро- та нанокомпозитів, а також вплив матеріалу та масової частки наповнювача на ступень кристалічності полімерної матриці.

Залежність між коефіцієнтом теплопровідності λ композиту та ступенем кристалічності полімерної матриці χ композита на основі поліаміду 6 у другій та третій зонах ($2 < \omega \leq 3,0$ % і $3,0 < \omega \leq 10,0$ % відповідно) може бути виражена співвідношенням (1).

$$\lambda = a - b\chi \quad (1)$$

Слід зазначити, що наявність взаємозв'язку між λ і χ для розглянутих композитів, очевидно, пов'язана з тим, що значення обох цих величин значною мірою визначається законами формування перколяційних

структур з частинок наповнювача.

В таблиці 1 представлені значення коефіцієнтів рівняння (1) для двох зазначених областей змін масової долі ω при використанні ВНТ, Cu та Al як наповнювача.

Таблиця 1

Значення параметрів а і б у рівнянні (1) для різних наповнювачів та різних зон змін їх масової долі ω у полімерних мікро- та нанокомпозитах

Номер зони зміни ω	Параметр	Наповнювач		
		ВНТ	Cu	Al
2	<i>a</i>	951,65	1241,5	923,02
	<i>b</i>	23,03	27,90	20,54
3	<i>a</i>	193,3	218,9	435,0
	<i>b</i>	3,930	4,338	9,477

Ступінь кристалічності поліаміду 6 в одержуваних композиційних матеріалах визначалася на основі експериментальних залежностей теплоємності композитів від температури за формулою [14]

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де ΔH_m , ΔH_{mc} – ентальпії плавлення композиту та повністю кристалічного полімеру відповідно.

На рис.1 представлені результати розрахунків за формулою (2) ступеня кристалічності χ поліаміду 6 у досліджуваному діапазоні змін масової частки наповнювачів ω .

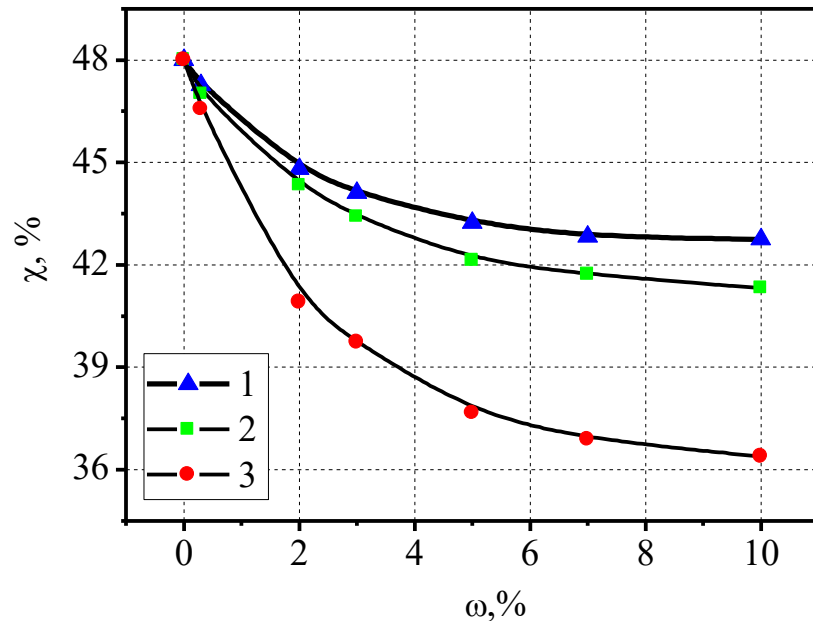


Рис. 1. Залежність ступеня кристалічності поліаміду 6 від масової частки наповнювача ω (%) для композитів, наповнених різними наповнювачами: 1 - мікрочастинки Al; 2 - мікрочастинки Cu; 3 - вуглецеві нанотрубки

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити деякі висновки щодо особливостей залежності $\chi = f(\omega)$. Можна виділити три зони, які відрізняються інтенсивністю зменшення ступеня кристалічності зі збільшенням ω . Перша зона, яка відповідає низьким значенням ω (менше, ніж приблизно 2 %), характеризується дуже різким зменшенням ступеня кристалічності матриці. Тобто наявність відносно невеликої кількості частинок наповнювача, які не утворюють виражених перколяційних структур, призводить до різкого зниження ступеня кристалічності χ . У другій зоні, що відповідає діапазону масової частки наповнювача приблизно від 2% до 3 %, зміна ступеня кристалічності χ із збільшенням ω проходить менш інтенсивно. І далі, у третій зоні ($\omega > 3$ %), інтенсивність зменшення χ із збільшенням ω продовжує падати. Це, імовірно, пояснюється тим, що збільшення ступеня розгалуження сітки у цій зоні має менший вплив на утворення кристалічних структур.

Висновки. На основі результатів експериментальних досліджень визначено вплив матеріалу та масової частки наповнювача на ступінь

кристалічності полімерної матриці. Встановлено, що зменшення ступеня кристалічності зі зростанням масової частки наповнювача є найбільш істотним при використанні як наповнювача ВНТ, менш значним – міді, і найменшим – алюмінію.

Виявлено взаємозв'язок ступеня кристалічності полімерної матриці та теплопровідності полімерних мікро- та нанокомпозитів на основі поліаміду 6. Відзначається, що характер залежності $\chi=f(\omega)$ обумовлений тим, що при зростанні масової частки наповнювача збільшується ступінь розгалуженості перколяційних сіток, які є стеричними перешкодами для утворення кристалічних структур полімерної матриці.

Показано, що має місце певна кореляція між ступенем кристалічності χ мікро- і нанокомпозитів, що розглядаються, і їх коефіцієнтом теплопровідності λ . Наявність цієї залежності пояснюється тим, що значення обох величин (χ і λ) у значній мірі визначаються закономірностями формування перколяційних структур частинок наповнювача.

Література

1. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и нанокомпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2017. №2. С. 36-45. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.2.2017.06>
2. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства. Промышленная теплотехника. 2015. №4. С. 5-12. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2015.01>
3. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Прокопов В.Г., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Навродська Р.О. Теплофізичні властивості і

- структурування полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В., 2020. 142 с.
4. Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2015. №7. С. 172-176.
 5. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М., Клепко В.В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрубок. Фізика інженерії поверхні. 2014. Т.12. №4. С. 446-453. URL: <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/1458/3.pdf>
 6. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Navrodska R., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N. Establishing Patterns in the Effect of Temperature Regime when Manufacturing Nanocomposites on Their Heat-Conducting Properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. 4 №5 (112). P. 21–26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>.
 7. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Alosko S., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Mankus I., Nedbaievskaya L. Establishment of regularities of influence on the specific heat capacity and temperature conductivity of polymer nanocomposites of a complex of defining parameters. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. 6 №12 (114). P. 34-39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.245274>
 8. Fialko N. M., Dinzhos R. V., Sherenkovskiy Yu. V., Meranova N. O., Navrodskaia R. O. Thermal conductivity of polymer micro- and nanocomposites based on polyethylene with various methods of their preparation. Industrial heat engineering. 2017. 39. 4. S. 21-26. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>; URL: <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/146>

9. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические характеристики высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов. Промышленная теплотехника. 2015. №5. С. 5-15. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.5.2015.01>
10. Fialko N., Dinzhos R., Navrodska R., Prokopov V., Sherenkovsky Yu., Meranova N. Thermalphysical properties of polymer micro- and nanocomposites. International journal for science, technics and innovations for the industry. International scientific journal «Machines. Technologies. Materials». Publisher: SCIENTIFIC TECHNICAL UNION OF MECHANICAL ENGINEERING. “INDUSTRY 4.0”, Sofia, Bulgaria, year XII, ISSUE 4/2018, P. 185-188. URL: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2018/4/185.full.pdf>
11. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О. Влияние длительности процесса смешения компонентов в расплаве полимера на теплопроводность нанокомпозитов. 12th International scientific and practical conference “Modern directions of scientific research development” (May 18-20, 2022), Chicago, USA. 2022. P. 251-257. URL: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/05/MODERN-DIRECTIONS-OF-SCIENTIFIC-RESEARCH-DEVELOPMENT-18-20.05.22.pdf>
12. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii J., Meranova N., Navrodska R., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N. Establishing patterns in the effect of temperature regime when manufacturing nanocomposites on their heat-conducting properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. Vol. 4. № 5(112). P. 21–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>
13. Фиалко Н. М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю. В., Меранова Н. О., Навродская Р. О. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных способах их

получения. Промышленная теплотехника. 2017. 39. 4. С. 21-26. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>

14. Dolinskiy A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodsкая R.A. Influence of receipt methods of polymeric micro- and nanocomposites on their thermophysical properties. Heat Industrial Engineering. 2015. 37. 4. P. 5-13. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2015.01>