

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, проректор з наукової роботи
Чорноморський національний університет імені Петра Могили*

Dinzhos Roman

*Doctor of Technical Sciences, Professor
Vice-rector for scientific work Petro Mohyla Black Sea National University*

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*

Прокопов Віктор Григорович

*доктор технічних наук, професор,
провідний науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Prokopov Viktor

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

Косева Нелі Стаянова

*кандидат хімічних наук, професор
Лабораторія фосфоровмісних мономерів та полімерів
Інститут полімерів Болгарської академії наук*

Koseva Neli

*PhD, Professor
Laboratory of Phosphorus-Containing Monomers and Polymers
Institute of Polymers of the Bulgarian Academy of Sciences*

Федосенко Леонід Петрович

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

Fedosenko Leonid

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

Полозенко Ніна Петрівна

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

Polozenko Nina

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

Хміль Дмитро Петрович

*доктор філософії, молодший науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Khmil Dmytro

PhD, Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Кутняк Ольга Миколаївна

науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Kutnyak Olha

Scientific Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Чехаровська Марина Ігорівна

старший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Chekharovska Maryna

Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПОБУДОВИ ЕКЗОТЕРМ
КРИСТАЛІЗАЦІЇ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ 6,
НАПОВНЕНОГО ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ
EXPERIMENTAL STUDIES OF THE CONSTRUCTION OF
CRYSTALLIZATION EXOTHERMS OF NANOCOMPOSITES BASED
ON POLYAMIDE 6 FILLED WITH CARBON NANOTUBES**

***Анотація.** Наведено результати експериментальних досліджень з побудови екзотерм кристалізації наноккомпозитів на основі поліаміду 6, наповненого вуглецевими нанотрубками. Встановлено залежність різних характеристик процесу кристалізації від швидкості охолодження*

композиту з розплаву полімера. Проаналізовано вплив масової частки наповнювача на параметри кристалізації.

Ключові слова: екзотерми кристалізації, вуглецеві нанотрубки, полімерні нанокомпозити.

Summary. The results of experimental studies of the construction of crystallization exotherms of nanocomposites based on polyamide 6 filled with carbon nanotubes are presented. The dependence of different characteristics of the crystallization process on the cooling rate of the composite in the polymer melt is established. The effect of the mass fraction of the filler on the crystallization parameters is analyzed.

Key words: crystallization exotherms, carbon nanotubes, polymer nanocomposites.

Вступ. Полімерні нанокомпозити є перспективним матеріалом для різних інженерних застосувань з огляду на комплекс їх унікальних фізико-механічних і технологічних властивостей [1-22]. Використання полімерних композиційних матеріалів, зокрема, для виготовлення елементів енергетичного обладнання забезпечує підвищення надійності, довговічності цього обладнання, зниження його масогабаритних характеристик тощо.

Дана робота присвячена експериментальним дослідженням закономірностей кристалізації полімерних нанокомпозитів на основі поліаміду 6, наповненого вуглецевими нанотрубками, при його охолодженні з розплаву полімера.

Результати досліджень. Дослідження особливостей процесів кристалізації полімерних нанокомпозиційних матеріалів виконувалось на основі застосування експериментальної методики. Дослідний зразок нагрівався до температури, що перевищує температуру плавлення на 50 К, витримувався при цій температурі протягом 180 с. Далі температура зразка знижувалась при заданій швидкості його охолодження. Визначення

питомого теплового потоку Q_n , що відводиться від полімерного нанокompозиційного матеріалу, здійснювалося в атмосфері сухого азоту методом диференціальної скануючої калориметрії із застосуванням приладу Перкіна-Елмера DSC-2 з модифікованим програмним забезпеченням.

На рис. 1, 2 та в табл. 1, 2 наведено результати експериментів з побудови екзотерм кристалізації для нанокompозитів на основі поліаміду 6, наповненого вуглецевими нанотрубками. Дослідження проводилися при варіюванні вмісту наночастинок ВНТ ω від 0,2 до 4,0% та при різних швидкостях охолодження V_t нанокompозиту з розплаву.

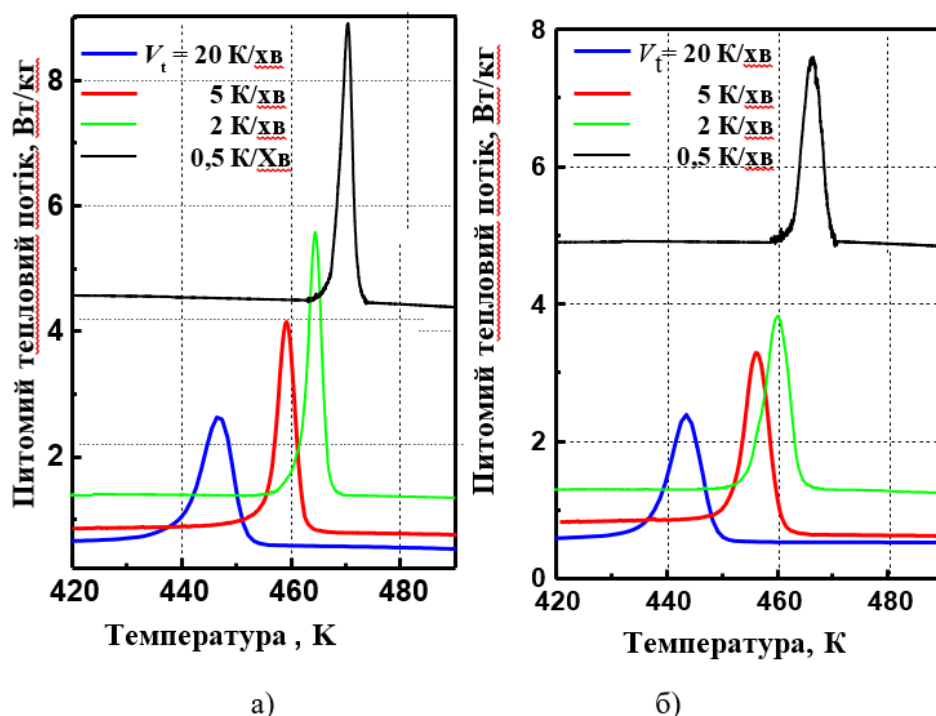


Рис. 1. Екзотерми кристалізації поліаміду 6 (а) та полімерних композитів на його основі, наповнених ВНТ (б), при вмісті наповнювача $\omega=4,0$ % і фіксованих швидкостях V_t їх охолодження з розплаву

Як свідчать результати виконаних експериментів з побудови екзотерм кристалізації, для досліджуваних нанокompозитів і полімерної матриці спостерігається зниження температур початку T_N і кінця T_K кристалізації, температури T_M та теплового потоку $Q^{\max}$ з підвищенням швидкості охолодження V_t (рис. 1, 2, табл. 1). При цьому характер залежності цих величин від швидкості охолодження V_t має певні особливості. А саме, їх

найбільш різке зниження спостерігається в області відносно малих значень V_t . При збільшенні швидкості охолодження ці відмінності між вищевказаними температурами для матриці стають незначними. Так, при $V_t=0,2$ К/хв температура T_M для поліаміду 6 перевищує відповідну температуру для досліджуваного композита на 4,2 К, а для $V_t=20,0$ К/хв – лише на 2,0 К.

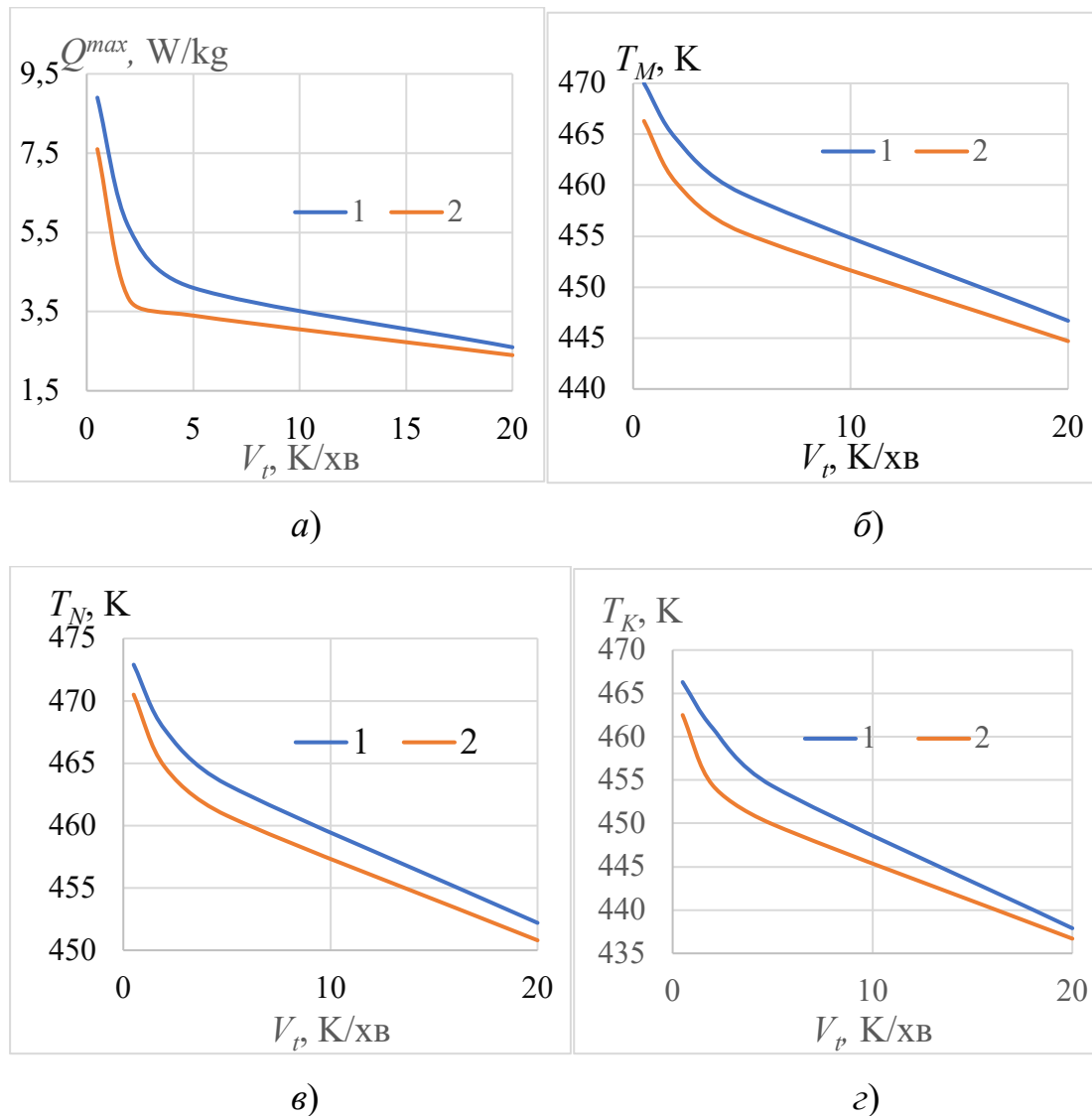


Рис. 2. Залежність характеристик процесу кристалізації полімерної матриці та нанокompозиту на її основі від швидкості охолодження з розплаву V_t при вмісті наповнювача $\omega=4$ %: 1 – матриця поліамід 6; 2 – наповнювач вуглецеві нанотрубки: а – максимальне значення теплового потоку Q^{max} ; б – температура, що відповідає потоку Q^{max} ; в – температура початку кристалізації T_N ; з – температура кінця кристалізації T_K

Щодо зниження вищевказаних температур у досліджуваному діапазоні зміни V_t , то це зниження є відносно незначним. Так, для температури T_N воно становить близько 20 К для всіх розглянутих матеріалів.

Таблиця 1

Характеристики процесу кристалізації поліаміду 6 та полімерного композиту на його основі, наповненого вуглецевими нанотрубками, при вмісті наповнювача $\omega=4,0$ % і різних швидкостях V_t охолодження з розплаву

V_t , К/хв	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	$Q^{\max}$, Вт/кг
Поліамід 6					
0,5	472,9	470,0	466,3	6,6	8,9
2,0	467,7	464,5	461,0	6,7	5,6
5,0	463,3	459,2	454,3	9,0	4,1
20,0	452,2 437,9	446,7	437,9	14,3	2,6
Поліамід 6, наповнений вуглецевими нанотрубками					
0,5	470,5	466,3	462,5	8,0	7,6
2,0	464,7	460,2	454,4	10,3	3,8
5,0	460,8	455,4	449,9	10,9	3,4
20,0	450,8	444,7	436,7	14,1	2,4

Таблиця 2

Характеристики процесу кристалізації полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповнених вуглецевими нанотрубками, для швидкості охолодження $V_t=5$ К/хв при різних вмістах наповнювачів ω

ω , %	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	$Q^{\max}$, Вт/кг
0,2	463,1	459,0	454,2	8,9	4,10
0,3	462,9	458,6	453,6	9,3	4,02
1,0	461,5	457,2	452,1	9,4	3,89
4,0	460,8	455,4	449,9	10,9	3,40

Інша картина має місце для величини теплового потоку $Q^{\max}$. Зі зростанням V_t значення $Q^{\max}$ зазнає суттєвих змін. При збільшенні швидкості охолодження від 0,5 К/хв до 20 К/хв величина $Q^{\max}$ зменшується для поліаміду 6 в 3,4 рази, а для нанокомпозиту на його основі, наповненого ВНТ, – у 3,2 рази.

Співвідношення температур T_N , T_K , T_M та потоку $Q^{\max}$ для полімерної матриці і досліджуваних нанокомпозитів при фіксованих значеннях V_t характеризуються такими закономірностями. В розглянутому діапазоні зміни V_t більшими є значення вказаних величин для полімерної матриці. При цьому відмінності між вищевказаними температурами для матриці і нанокомпозитів є незначними. Суттєво більші відмінності мають місце для потоку $Q^{\max}$. Для вказаних умов різниця в значеннях $Q^{\max}$ дорівнює 2,3 Вт/кг, що становить 26 % від значення $Q^{\max}$ для полімерної матриці.

Згідно з одержаними даними інтервал температур кристалізації ΔT зі збільшенням швидкості охолодження V_t зростає як для поліаміду 6, так і для нанокомпозиту, наповненого вуглецевими нанотрубками. Це пояснюється фактом більш інтенсивного зниження температури кінця кристалізації T_K у порівнянні з температурою її початку T_N з ростом швидкості охолодження V_t .

Результати виконаних досліджень свідчать про те, що характер впливу масової частки наповнювача ω на величини T_N , T_K , T_M , ΔT та $Q^{\max}$ є аналогічними впливу швидкості охолодження V_t (табл. 2). При цьому зростанню ω від 0,2 % до 4,0 % відповідають менші зміни в значеннях вказаних величин, ніж збільшення швидкості V_t у досліджуваному діапазоні.

Висновки.

1. Для нанокомпозитів на основі поліаміду 6, наповненого вуглецевими нанотрубками, виконано експериментальні дослідження з побудови екзотерм кристалізації.

2. Встановлено залежність різних характеристик процесу кристалізації від швидкості охолодження V_t композиту з розплаву полімера та від масової частки наповнювача ω . Зокрема, показано, що характер впливу масової частки наповнювача ω на температури початку T_N і кінця T_K кристалізації та величину теплового потоку $Q^{\max}$ є аналогічним впливу швидкості охолодження V_t .

Література

1. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii J., Meranova N., Prokopov V., Babak V., Korzhyk V., Izvorska D., Lazarenko M., Makhrovskiy V. Influence on the thermophysical properties of nanocomposites of the duration of mixing of components in the polymer melt. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Vol. 2, No. 5 (116): Applied physics. P. 25-30. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255830>.
2. Hnatiuk K.I., Lazarenko M.M., Alekseev S.A., Razghonova K.S., Yablochkova K.S., Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lazarenko M.V., Alekseev A.N. Investigation of relaxation processes and phase transitions in the silica gel-undecylenic acid system using IR spectra in a wide temperature range. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. P. 1-10. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2066800>.
3. Sobchuk A.O., Lazarenko M.M., Yablochkova K.S., Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lazarenko M.V., Andrusenko D.A., Gryn S.V., Brytan A.V., Alekseev A.M. Effects of molecular structure on the dielectric relaxation of substituted cellulose derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. № 5/4. P. 1-12. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073535>.
4. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Babak V., Korzhyk V., Lazarenko M., Polozenko N., Parkhomenko O., Makhrovskiy V. Establishing the influence of the type of micro- and nanofillers on the thermophysical properties of highly heat conductive polymer composites based on polyamide 6. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. 4 (5 (118)). P. 15-20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.263417>.
5. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Navrodska R., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N. Study of the temperature regime effect of obtaining nanocomposites on their heat-conducting properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. № 5 (112). P. 21-26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>.

6. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Прокопов В.Г., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Навродська Р.О. Теплофізичні властивості і структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів. *Інститут технічної теплофізики НАН України*. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В. 2020. 142 с.

7. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Дінжос Р.В., Шевчук С.І., Меранова Н.О., Гнедаш Г.О. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів в теплоутилізаційних технологіях. *Інститут технічної теплофізики НАН України*. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В., 2020. 128 с.

8. Bulavin L.A., Zabashta Yu.F., Vergun L.Yu., Alekseev A.N., Yablochkova K.S., Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lazarenko M.V., Andrusenko D.A., Lazarenko M.M. Nanoclusters and sol–gel transition in water solutions of rigid-chain polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. 765:1. P. 82-89. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2215021>.

9. Zabashta Yu. F., Lazarenko M. M., Alekseev O. M., Ushcats M. V., Hnatiuk K. I., Dinzhos R. V., Fialko N. M., Vergun L. Yu., Bulavin L. A. Features of nanocrystal melting. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. 752:1. P. 31-41. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091270>.

10. Sobchuk A.O., Lazarenko M.M., Yablochkova K.S., Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lazarenko M.V., Andrusenko D.A., Gryn S.V., Brytan A.V. & Alekseev A.M. Effects of molecular structure on the dielectric relaxation of substituted cellulose derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. 751:1. P.109-120. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073535>.

11. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Косєва Н.С., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Навродська Р.О. Теплота кристалізації високотеплопровідних полімерних композитів на основі поліетилену при його наповненні мікрочастинками міді. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2019. № 2. С. 19-26.

12. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М., Клепо В.В. Вплив нанонаповнювача на механізм кристалізації систем на основі поліпропілену та аеросил. *Полімерний журнал*. 2019. 41 (2). С. 116-122.

13. Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Прокопов В.Г. Меранова Н.О., Навродская Р.А., Юрчук В.Л., Иваненко Г.В. Особенности процесса структурообразования нанокомпозитов на основе полиэтилена при его наполнении углеродными нанотрубками. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Т. 28, № 6. С. 74-81.

14. Фіалко Н. М., Дінжос Р.В., Навродська Р.О., Меранова Н.О., Шеренковський Ю.В. Закономірності кристалізації полімерних мікрокомпозиційних матеріалів при різних методах їх отримання. *Промислова теплотехніка*. 2018. 40, № 2. С. 5-11.

15. Фіалко 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>.

16. Долинский А.А., Фіалко 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>.

17. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Alosko S., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Mankus I., Nedbaievskia 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 (114). P. 34-39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.245274>.

18. 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. P. 21-26. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>

19. 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, 2018. Issue 4. P. 185-188. URL: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2018/4/185.full.pdf> (дата звернення: 25.07.2024).

20. Фиялко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О. Влияние длительности процесса смешения компонентов в расплаве полимера на теплопроводность нанокомполитов. *Modern directions of scientific research development: 12th International scientific and practical conference* (May 18-20, 2022). Chicago, USA, 2022. P. 251-257.

21. Фиялко Н.М., Динжос Р.В., Прокопов В.Г., Меранова Н.О., Шеренковский Ю.В., Клищ А.В., Попружук И.О. Особенности процесса кристаллизации полимерных микрокомполитов с использованием различных методов их получения. *Intellektuelles Kapital – Die Grundlage Für Innovative Entwicklung Intellectual Capital is the Foundation of Innovative Development. Monographic series «European Science»*. Book 6. Part 3. ScientificWorld-NetAkhatAV. Karlsruhe 2021. P. 40-48. doi: <https://doi.org/10.30890/2709-2313.2021-06-03>.

22. Fialko N., Meranova N., Sherenkovskii J., Navrodska R., Babak V., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N., Konoreva O., Dinzhos R. Establishing patterns in the structure formation of polymer nanocomposites based on polyamide 6 during their crystallization processes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. 3(12 (129)). P. 62-68. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.306965>.

