

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

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

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*

Кутняк Ольга Миколаївна

*науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Kutnyak Olha

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

Дашковська Ірина Леонідівна

*молодший науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Dashkovska Iryna

*Junior Senior Researcher
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ 6 ПРИ ЙОГО
НАПОВНЕНІ НАНОЧАСТИНКАМИ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ
STUDY OF STRUCTURE FORMATION OF POLYMER
NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 6 WHEN FILLED
WITH SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES**

***Анотація.** На основі аналізу експериментально отриманих екзотерм кристалізації, виконано теоретичні дослідження з визначення механізмів структуроутворення полімерних наноккомпозитів «поліаміду 6 – діоксид кремнію» в широкому діапазоні зміни швидкості їх охолодження та вмісту наповнювача.*

Ключові слова: *структурування, полімерні нанокомпозити, механізм кристалізації, діоксид кремнію.*

Summary. *Based on the analysis of experimentally obtained crystallization exotherms, theoretical studies were carried out to determine the mechanisms of structure formation of polymer nanocomposites “polyamide 6 – silicon dioxide” in a wide range of changes in their cooling rate and filler content.*

Key words: *structure formation, polymer nanocomposites, crystallization mechanism, silicon dioxide.*

Вступ. Високий рівень фізико-механічних властивостей нанокомпозитів зумовлює перспективність використання цих матеріалів для різних технічних застосувань. При цьому значний інтерес становлять дослідження властивостей полімерних нанокомпозитів і закономірностей їх структурування.

Одна із важливих тенденцій дослідження характеристик і структурування полімерних нанокомпозитів полягає в розширенні номенклатури полімерних матриць і наповнювачів. В рамках даної роботи дослідженню підлягали нанокомпозити на основі поліаміду 6. Даний матеріал наразі характеризується низкою переваг таких як велика зносостійкість і міцність, відносно широкий діапазон робочих температур тощо.

Дослідженню процесів кристалізації різних полімерних нанокомпозитів присвячена значна кількість робіт (дивитись наприклад [1-8]). Однак у більшості цих робіт не розглядаються залежності процесу кристалізації від низки визначальних факторів, таких як швидкість охолодження з розплаву полімеру, концентрація наповнювачів тощо.

Мета роботи – виявлення особливостей структурування полімерних нанокомпозиційних матеріалів на основі поліаміду 6,

наповненого наночастинками діоксиду кремнію, в широкому діапазоні варіювання низки визначальних факторів.

При розрахунковому визначенні параметрів структуроутворення розгляду підлягали дві стадії процесу кристалізації – початкова стадія кристалізації (стадія нуклеації) і стадія кристалізації в усьому об’ємі нанокомпозиту. Розрахункова методика, її загальні положення висвітлені в [9].

На першій стадії кристалізації визначалися приведений транспортний бар’єр K_m та приведений параметр нуклеації a_m з використанням рівняння нуклеації.

При кристалізації в усьому об’ємі композиту, на другій стадії кристалізації, дослідження проводились виходячи з уявлень про наявність двох механізмів кристалоутворення. Перший механізм пов’язаний з кристалізацією на флуктуаціях густини полімеру і стосується кристалізації саме полімерної матриці. Другий з вказаних механізмів стосується кристалізації, центрами якої є наночастинки наповнювача діоксиду кремнію. Для опису та аналізу кінетики кристалізації застосовувалось модифіковане рівняння Колмогорова – Аврамі.

Параметри структуроутворення для нанокомпозитів, що розглядалися, визначалися на основі виконаних раніше експериментальних досліджень з побудови екзотерм кристалізації. Дані експериментів одержано при зміні швидкості охолодження від 0,5 К/хв до 20,0 К/хв та масової частки наповнювача від 0,2 % до 4 %.

В табл. 1 подаються результати розрахункових досліджень для першої стадії структуроутворення, одержані на основі рівняння нуклеації для двох значень параметра форми m ($m=1$, $m=2$). В табл. 1 прийнято такі позначення: a_1 , a_2 – приведений параметр нуклеації, K_1 , K_2 – приведений транспортний бар’єр; R_1 , R_2 – коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних.

Таблиця 1

Параметри структуроутворення на початковій стадії кристалізації полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповнених наночастинками SiO₂, при швидкості охолодження з розплаву $V_t=5$ К/хв і різних вмістах наповнювачів ω

ω , %	a_1 , К	K_1 , 1/с	R_1	a_2 , 10 ⁻⁶ К	K_2 , 1/с	R_2
Поліамід 6						
0	0,168	0,425	0,9991	2,51	1,68	0,9996
Поліамід 6, наповнений наночастинками SiO ₂						
0,2	0,202	0,380	0,9920	2,96	1,66	0,7791
0,3	0,256	0,349	0,9912	3,24	1,61	0,7825
1,0	0,284	0,327	0,9956	3,51	1,57	0,7821
4,0	0,312	0,305	0,9955	3,79	0,24	0,7832

Рис. 1 ілюструє характер зміни приведених параметрів нуклеації a_1 і a_2 в залежності від масової частки наповнювача для досліджуваних нанокомпозитів.

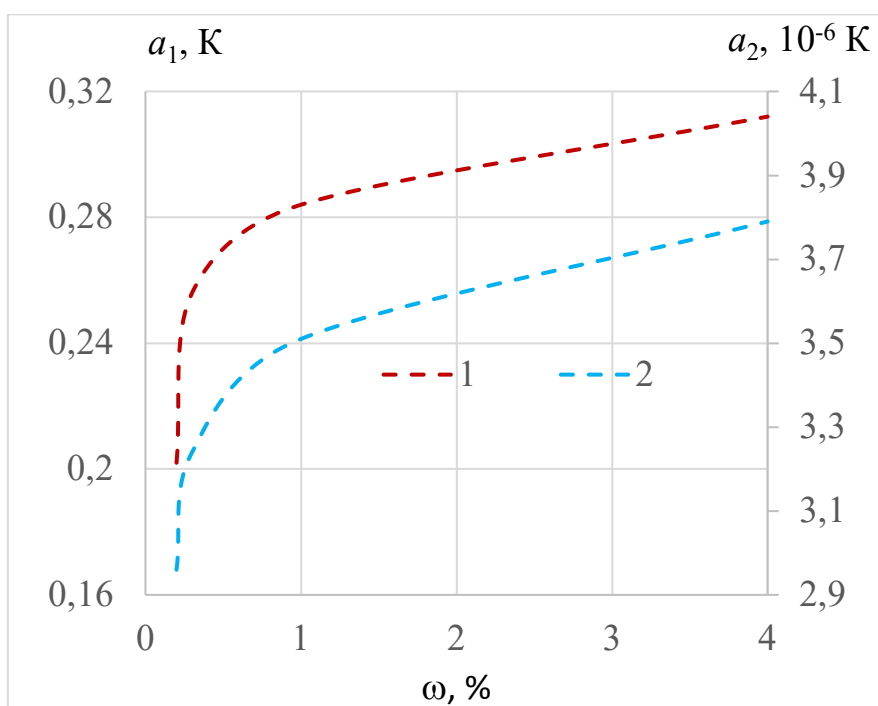


Рис. 1. Залежність від масової частки наповнювача ω приведених параметрів нуклеації a_1 і a_2 для полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповнених наночастинками SiO₂: 1 – параметр нуклеації a_1 ; 2 – параметр нуклеації a_2

В таблиці 2 подаються дані розрахункових досліджень для стадії структуроутворення в об'ємі нанокомпозиту.

Таблиця 2

Параметри структуроутворення на стадії кристалізації в об'ємі полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповнених наночастинками SiO₂, для різних швидкостей охолодження з розплаву V_t при вмісті наповнювача $\omega=4\%$

V_t , K/хв	Рівняння Колмогорова – Аврамі			Модифіковане рівняння Колмогорова – Аврамі					
	n	$K_n, 10^{-5} K^{-n}$	$\chi^2, 10^{-5}$	f	n'	$K'_{n'}, 10^{-5} K^{-n'}$	n''	$K''_{n''}, 10^{-5} K^{-n''}$	$\chi^2 \cdot 10^5$
Поліамід 6, наповнений наночастинками SiO ₂									
0,5	3,12	56	32	0,78	3,12	90	5,2	85	9
2	3,14	60	43	0,77	3,14	79	5,3	90	8
5	3,21	25	50	0,77	3,21	62	5,5	75	7
20	3,24	20	45	0,75	3,24	50	5,5	65	5

Як вже зазначалося, дослідження проводилися, виходячи з уявлень про наявність двох механізмів кристалізації. В табл. 2 надрядкові індекси «'» і «''» відносять величини до першого і другого з цих механізмів. Величина f в табл. 2 позначає відносну частку механізму структуроутворення, пов'язаного з кристалізацією власне полімерної матриці, величина χ^2 – дисперсію.

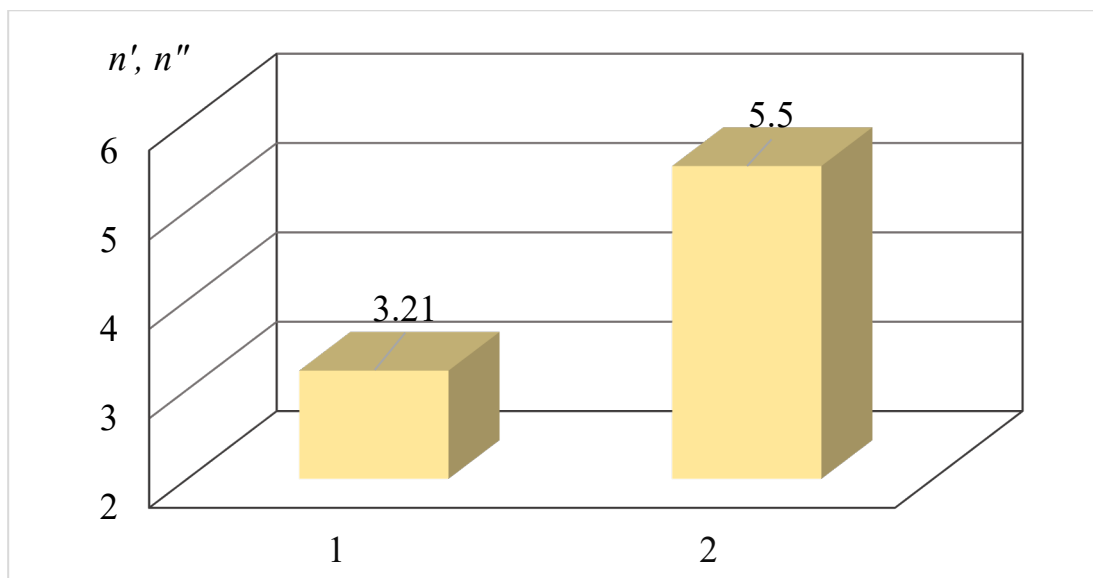


Рис. 2. Значення псевдопараметрів форми n' , n'' для полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповненого наночастинками SiO₂, при вмісті наповнювача $\omega=4\%$ і швидкості охолодження з розплаву полімера $V_t=5$ К/хв: 1 – псевдопараметр n' ; 2 – псевдопараметр n''

На рис. 2 для прикладу наведено значення псевдопараметрів форми n' , n'' для досліджуваних нанокомпозитів.

Дані, представлені на рис. 2 відповідають швидкості охолодження з розплаву $V_f=5$ К/хв і масовій частці наповнювача $\omega=4$ %.

Дослідження закономірностей структуроутворення композитів на першій стадії кристалізації (стадії нуклеації) потребує визначення таких двох основних характеристик як приведений транспортний бар'єр K_m та приведений параметр нуклеації a_m . Також аналізу підлягають розмірності кристалоутворення, що пов'язані з параметром m . Наведені в табл.1 результати свідчать про задовільне узгодження експериментальних та розрахункових даних. Як видно з табл.1 коефіцієнт кореляції R_2 при $m=2$ є суттєво меншим ніж відповідний коефіцієнт R_1 при $m=1$. Згідно з наведеними даними мають місце два механізми структуроутворення на початковій стадії кристалізації композитів, що досліджуються: площинний, двовимірний ($m=1$) і об'ємний, тривимірний, ($m=2$). При цьому перевищення величини R_1 над R_2 вказує на деяке превалювання площинного механізму.

Зі зростанням вмісту наповнювача ω в нанокомпозиті, характер зміни приведенного параметра нуклеації a_m і приведенного транспортного бар'єра K_m , при $m=1$ та $m=2$ є схожим (табл. 1). Збільшення ω приводить до підвищення значень a_m і до зменшення величини K_m . Зростання a_m , як відомо, пов'язане зі збільшенням швидкості кристалізації на її початковій стадії, а зниження K_m – зі зменшенням обмежень щодо транспорту сегментів матриці через поверхню ламель-кристал. Також можна відмітити, що параметри нуклеації a_1 і a_2 для поліаміду 6 наповненого SiO_2 суттєво змінюється в області відносно низьких значень ω від 0,2 % до 1 %. Подальше зростання вмісту наповнювача спричиняє суттєво менший вплив на ці параметри.

На другій стадії кристалізації, кристалізації в об'ємі композиту, результати аналізувались в плані двох механізмів кристалоутворення. Перший пов'язується з кристалізацією саме полімерної матриці і реалізується на флуктуаціях густини полімеру (про що свідчить псевдопараметр форми $n' \approx 3$). Другий механізм стосується кристалізації, центрами якої є частинки наповнювача, SiO_2 . Цей механізм є механізмом напруженої матриці.

Виконані дослідження розширюють коло полімерних нанокомпозитів, для яких виявлено закономірності їх структуроутворення. При цьому у вказаних дослідженнях встановлено залежності характеристик процесу структуроутворення нанокомпозитних матеріалів від таких факторів, як масова частка наповнювача та швидкість охолодження композиту.

Висновки. На основі результатів експериментів з побудови екзотерм кристалізації для нанокомпозитів на основі полімеру 6 наповненого наночастинками діоксиду кремнія встановлено закономірності структуроутворення на двох стадіях кристалізації – початковій (стадії нуклеації) і стадії кристалізації в усьому об'ємі композиту:

- для першої стадії кристалізації згідно з рівнянням нуклеації показано наявність двох механізмів кристалізації – площинного та об'ємного. При цьому встановлено, що має місце деяке превалювання площинного механізму над об'ємним;

- для другої стадії кристалізації виконано аналіз одержаних даних експериментальних досліджень в межах стандартного і модифікованого рівнянь Колмогорова-Аврамі. Встановлено, що на даній стадії кристалізації відбувається за двома механізмами. Перший з цих механізмів пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці і реалізується на флуктуаціях густини полімеру. Другий механізм стосується кристалізації, центрами якої слугують частинки наповнювача. Показано, що перший з вказаних

механізмів відповідає об'ємному механізму. Щодо другого механізму кристалізації, то для досліджуваних композитів має місце механізм напруженої матриці.

Література

1. 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.

2. 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 нанокompозитов на основе полиэтилена при его наполнении углеродными нанотрубками. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Т. 28, № 6. С. 74-81.

3. Фіалко Н.М., Навродская Р.О., Дінжос Р.В., Шевчук С.І. Водогрійні конденсаційні теплоутилізатори із застосуванням нанокompозиційних матеріалів для газоподавальних опалювальних котлів. *Науковий вісник НЛТУ*. 2018. 28, № 2. С. 124-128.

4. 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.

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

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 нанокompозиційних матеріалів.

Інститут технічної теплофізики НАН України. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В., 2020. 142 с. (8,5 ум. арк.).

7. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Дінжос Р.В., Шевчук С.І., Мєранова 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. (7,5 ум. арк.).

8. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Структурообразование полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната в процессах их кристаллизации. *Промышленная теплотехника*. 2015. № 37(3). С. 5-15.

9. 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>.

10. 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>.

11. 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. Applied physics*. 2022. Vol. 2 No. 5 (116). P. 25-30. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.255830>.

12. 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>.

13. 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>.

14. 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. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.263417>.

15. Fialko N., Dinzhos R., Meranova N., Sherenkovskii J., Polozenko N. Thermophysical properties of polymer micro- and nanocomposites when they are obtained by different methods. Theoretical foundations in research in Engineering: collective monograph. Andrushchak I. – etc. International Science Group. Boston: Primedia eLaunch, 2022. 181 p. URL: <https://isg-konf.com/theoretical-foundations-in-research-in-engineering/>; Розділ 5.1. P. 61-69. (0,92 ум.арк.). doi: <https://doi.org/10.46299/ISG.2022.MONO.TECH.3.5.1>.

16. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Прокопов В.Г., Меранова Н.О. Теплофізичні властивості полімерних мікро- і нанокомпозитів та їх зв'язок зі структурними характеристиками полімерної матриці. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2022. № 3. С. 33-42. doi: <https://doi.org/10.31472/tpe.3.2022.4>.

17. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г., Навродська Р.О., Полозенко Н.П., Альошко С.О., Кутняк О.М., Пархоменко О.Ю. Залежність теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів на основі полікарбонату від масової частки наповнювача. *Міжнародний науковий журнал «Інтернаука»*. 2022. № 6(125). С. 60-64. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-6-8053>.

18. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г., Навродська Р.О., Полозенко Н.П., Кутняк О.М., Альошко С.О., Пархоменко О.Ю. Дослідження залежності густини нанокомпозитів від тривалості змішування компонентів у розплаві полімеру. *Міжнародний науковий журнал «Інтернаука»*. 2022. № 6(125). С. 56-59. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-6-8045>.

19. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г., Навродська Р.О., Полозенко Н.П., Альошко С.О., Кутняк О.М., Махровський В.М. Особливості кристалізації полімерних композитів, наповнених мікрочастинками алюмінію. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2022. № 8(127). С. 61-65. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-8-8110>.