

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*

**АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЕКЗОТЕРМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ
ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ «ПОЛІАМІД 6-ДІОКСИД
КРЕМНІЮ»**

**EXPERIMENTAL OBTAINING CRYSTALLIZATION EXOTHERMS
FOR NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 6 FILLED WITH
SILICON DIOXIDE MICROPARTICLES**

***Анотація.** Виконано експериментальні дослідження щодо отримання екзотерм кристалізації для полімерних наноккомпозитів на основі поліаміду 6 наповненого наночастинками діоксиду кремнію. Виявлено ефекти впливу на характеристики процесу кристалізації таких факторів, як масова частка наповнювача та швидкість охолодження композиту.*

Ключові слова: поліамід 6, наночастинки діоксиду кремнію, полімерні нанокомпозити.

Summary. Experimental studies have been conducted to obtain crystallization exotherms for polymer nanocomposites based on polyamide 6 filled with silicon dioxide nanoparticles. The effects of such factors as filler mass fraction and cooling rate of composites on the crystallization process characteristics have been identified.

Key words: polyamide 6, silicon dioxide nanoparticles, polymer nanocomposites.

Вступ. В останні роки полімерні мікро- та нанокомпозити набувають все більш широкого використання в енергетиці, нанoeлектроніці, машинобудуванні, авіаційній та оборонній промисловості тощо, за рахунок їх унікальних характеристик, таких як мала густина, висока електропровідність, термічна та корозійна стійкість. Це зумовлює актуальність дослідження теплофізичних властивостей та структури полімерних мікро і нанокомпозитів [1-20]. Використання полімерних композитів потребує великого обсягу знань, які стосуються теплофізичних властивостей. Полімерні мікро- та нанокомпозити складаються з різних матриць та наповнювачів. До однієї із таких матриць належить поліамід 6. Цей полімер володіє високою міцністю і підвищеною стійкістю до зносу та має широкий діапазон робочих температур, що забезпечує підвищену довговічність, надійність та зниження масогабаритних характеристик деталей з даних матеріалів.

В даній статті застосовувалась експериментальна методика аналізу процесів кристалізації. Експериментальні дослідження полягали у побудові екзотерм кристалізації досліджуваних композиційних матеріалів при варіюванні низки визначальних параметрів.

Для одержання полімерних нанокомпозитів використовувався метод, який базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру із застосуванням дискового екструдера. Опис даного методу та принципова схема екструдера наводиться в [21]. Побудова експериментальних екзотерм кристалізації нанокомпозиту при їх охолодженні з розплаву, здійснювалась у такий спосіб. Зразок, розміщений у комірці нагрівався до температури, яка перевищує температуру плавлення полімеру на 50 K, витримувався при даній температурі протягом 180 с і далі охолоджувався при заданій швидкості його охолодження. Тепловий потік Q_n , який відводиться від нанокомпозиту визначався із застосуванням приладу Перкіна-Елмера DSC-2.

Обговорення результатів досліджень. Характерні результати виконаних експериментальних досліджень наведено на рис. 1. В табл. 1 представлено відповідні дані щодо температури початку T_N , кінця T_K , кристалізації, температурного інтервалу кристалізації ΔT та максимального значення питомого теплового потоку $Q^{\max}$ і температури T_M , за якої досягається це значення потоку.

Таблиця 1

Характеристики процесу кристалізації поліаміду 6 та полімерних композитів на його основі, наповнених наночастинками SiO_2 , при вмісті наповнювача $\omega = 4,0\%$ і різних швидкостях V_t охолодження з розплаву полімера

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 наночастинками SiO_2					
0,5	469,6	465,4	461,2	8,4	6,6
2,0	463,0	458,1	452,5	10,5	2,9
5,0	458,4	453,1	447,8	10,6	2,4
20,0	449,6	443,5	435,5	14,1	1,8

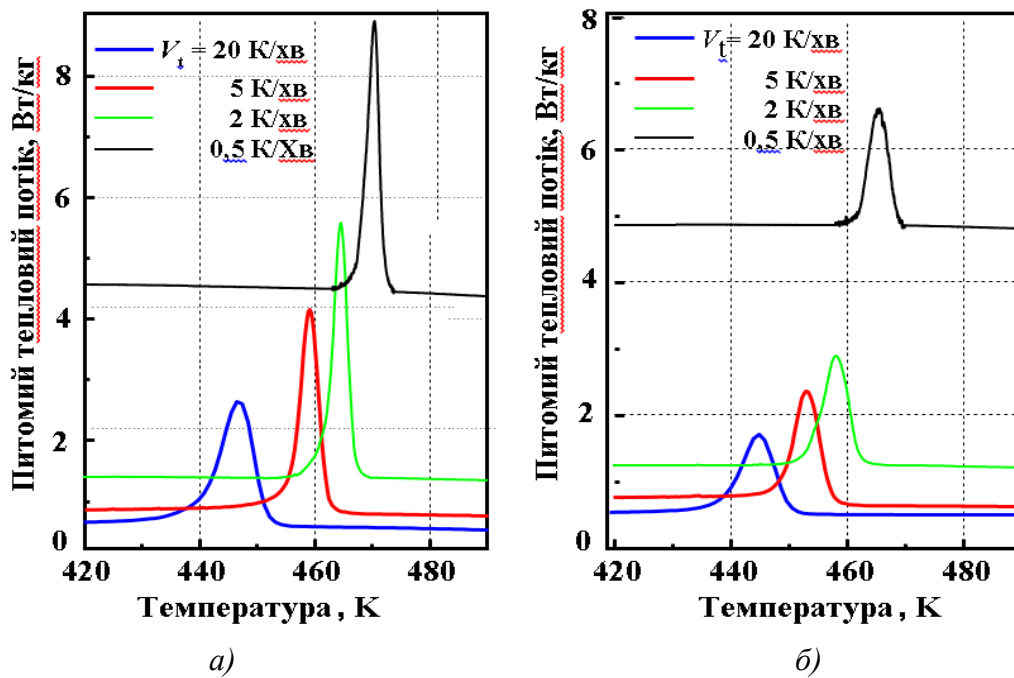


Рис. 1. Екзотерми кристалізації поліаміду 6 та полімерних композитів на його основі при вмісті наповнювача $\omega=4,0$ % і фіксованих швидкостях V_c їх охолодження з розплаву для полімерної матриці: *a* – матриця поліамід 6; *б* – наповнювач наночастинки діоксиду кремнію (SiO_2)

Рисунок 2 ілюструє залежність від швидкості охолодження V_c вказаних характеристик процесу кристалізації, а саме $Q^{\max}$, T_M , T_N , T_K та ΔT для досліджуваної матриці та нанокомпозитів. В таблиці 2 наводяться результати експериментальних досліджень характеристик процесу кристалізації полімерних нанокомпозитів, наповнених наночастинками SiO_2 , при варіюванні вмісту наповнювача ω в діапазоні 0,2...4,0%.

Таблиця 2

Характеристики процесу кристалізації полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповнених наночастинками SiO_2 , для швидкості охолодження $V_c=5$ 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	463,0	458,9	454,0	9,0	4,01
0,3	461,9	457,5	452,8	9,1	3,85
1,0	460,2	455,7	450,9	9,3	3,24
4,0	458,4	453,1	447,8	10,6	2,40

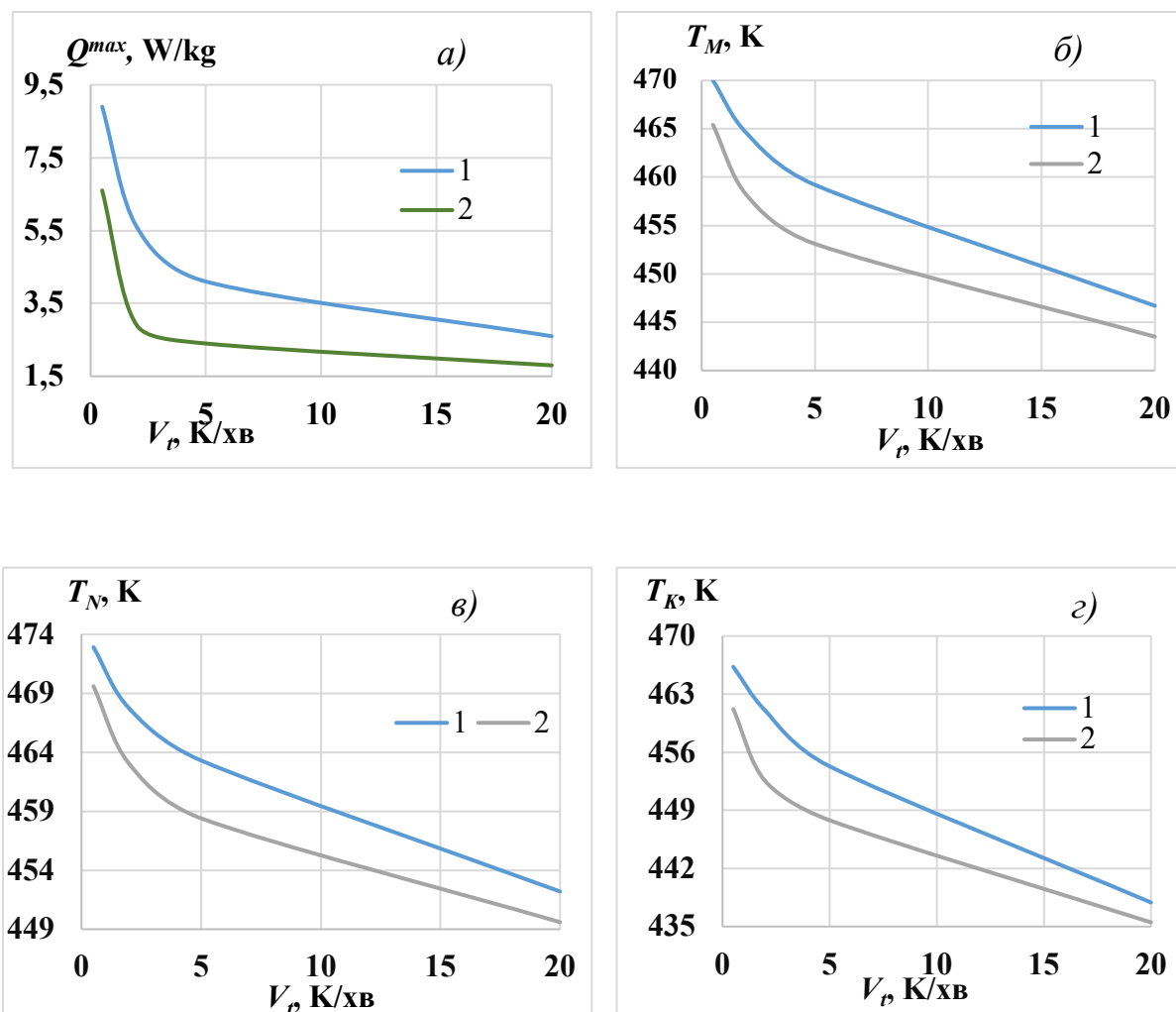


Рис. 2. Залежність характеристик процесу кристалізації полімерної матриці та нанокомпозиту на її основі від швидкості охолодження з розплаву V_t при вмісті наповнювача $\omega=4$ %: 1 – матриця поліамід 6; 2 – наповнювач наночастинки SiO₂: а – максимальне значення теплового потоку Q^{max} ; б – температура, що відповідає потоку Q^{max} ; в – температура початку кристалізації T_N ; з – температура кінця кристалізації T_K

Наведені на рис. 1, 2 та в табл. 1, 2 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 %.

При побудові екзотерм кристалізації для досліджуваних нанокомпозитів і поліаміду 6 має місце зниження температури початку T_N та кінця T_K кристалізації, температури T_M , а також теплового потоку Q^{max} зі зростанням швидкості охолодження V_t (рис. 1, 2, табл. 1). Найбільше

зниження цих значень відбувається в області менших значень V_t . Що стосується зниження даних температур у досліджуваному діапазоні зміни V_t , то воно є відносно невеликим. Для температури T_N воно становить близько 20 К. Інші закономірності спостерігаються для величини теплового потоку $Q^{\max}$ зі зростанням швидкості охолодження V_t . При збільшенні V_t від 0,5 К/хв до 20 К/хв величина $Q^{\max}$ зменшується для поліаміду 6 в 3,4 рази для нанокompозиту на його основі, при наповненні наночастинками діоксиду кремнію у 3,7 рази. В досліджуваному діапазоні зміни швидкості охолодження V_t більшими виявляються значення T_N , T_K , T_M та потоку $Q^{\max}$ для полімерної матриці, і дещо меншими для нанокompозитів наповнених наночастинками SiO_2 . Але відмінності між вищевказаними температурами для матриці та нанокompозиту є незначними. Так, при $V_t=0,5$ К/хв температура T_K для поліаміду 6 перевищує відповідну температуру для композита, наповненого наночастинками SiO_2 , лише на 5,1 К. Для теплового потоку $Q^{\max}$ мають місце більші відмінності, різниця в порівнюваних значеннях становить 26 %. Вплив масової частки наповнювача ω на величини T_N , T_K , T_M , ΔT та $Q^{\max}$ є аналогічним залежності цих величин від швидкості охолодження V_t (табл. 2).

Висновки. Виконано експериментальні дослідження з побудови екзотерм кристалізації композиційних матеріалів на основі поліаміду 6 при його наповненні наночастинками діоксиду кремнію за умов варіювання швидкості охолодження композиту з розплаву полімера V_t та масової частки наповнювача ω .

Література

1. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Aloshko S., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Mankus I., Nedbaievska 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>.

2. 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>.

3. 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>.

4. 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. P. 61-69. <https://isg-konf.com/theoretical-foundations-in-research-in-engineering/> (дата звернення: 05.08.2024).

5. 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.

6. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г., Навродська Р.О., Полозенко Н.П., Кутняк О.М., Малецька О.Є., Пархоменко О.Ю. Вплив тривалості змішування компонентів нанокомпозиту на величину його теплоємності. *Міжнародний науковий*

журнал «Інтернаука». 2022. № 5. С. 51-55. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-5-8009>.

7. 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. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2215021>.

8. 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>.

9. 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>

10. N. Fialko, R. Dinzhos, Sherenkovskii Ju., Prokopov V., Meranova N., Fedosenko L., Yurchuk V., Dashkovska I., Popruzhuk I., Klishch A. Thermophysical properties and structure of the polymer matrix of micro- and nano-composites based on polyethylene. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2022. № 10(129). С. 19-22. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-10-8253>.

11. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г., Федосенко Л.П., Кутняк О.М., Юрчук В.Л., Попружук І.О., Кліщ А.В. Теплопровідність полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату та ступінь кристалічності полімерної матриці. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2022. № 11(130). С. 32-37. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-11-8279>.

12. 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>.

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*. 2023. 751:1. P. 109-120. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073535>.

14. 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.

15. 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. Екзотерми кристалізації для полімерних композитів при їх наповненні вуглецевими нанотрубками. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2022. № 7. С. 70-74. <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-7-8092>

16. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Прокопов В.Г. Теплопровідність і питома теплоємність мікро- і нанокомполітів на основі поліаміду 6. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2022. № 12. С.58-62. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-12-8291>.

17. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Федосенко Л.П., Юрчук В.Л., Кутняк О.М., Попружук І.О., Кліщ А.В., Хміль Д.П. Ступінь кристалічності полімерної матриці мікро- і нанокомполітів на основі поліаміду 6. *Міжнародний науковий журнал*

"Інтернаука". 2022. № 13. С. 53-57. doi: <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2022-13-8307>.

18. 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. doi: <https://doi.org/10.31472/tpe.2.2019.3>.

19. 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. Vol. 3, № 12(129). P. 62-68. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.306965>.

20. 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 нанокompозитів 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>.

21. 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. Vol. 4, № 5(112). P. 21-26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>.