

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ



Науковий вісник НЛТУ України
Scientific Bulletin of UNFU

<https://nv.nltu.edu.ua>

<https://doi.org/10.15421/40280614>

Article received 5.06.2018 p.

Article accepted 25.06.2018 p.

УДК 536.242



ISSN 1994-7836 (print)
ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author

N. M. Fialko
nmfialko@ukr.net

**Н. М. Фіалко¹, Р. В. Дінжос², Ю. В. Шеренковський¹, В. Г. Прокопов¹, Н. О. Меранова¹, Р. А. Навродська¹,
В. Л. Юрчук¹, Г. В. Іваненко¹**

¹ Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ, Україна

² Николаевский национальный университет им. В. А. Сухомлинского, г. Николаев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ЕГО НАПОЛНЕНИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Установлены закономерности структурообразования при кристаллизации полимерных нанокompозитов на основе полиэтилена, наполненного углеродными нанотрубками. Выявлены эффекты влияния на данные закономерности таких факторов, как массовая доля наполнителя ω , скорость охлаждения V_f и метод получения композитов. Рассмотрению подлежали нанокompозиты, полученные методом, базирующимся на смешении компонентов в сухом виде и в расплаве полимера. Выполнено сопоставление экспериментальных экзотерм кристаллизации для исследуемых композитов при указанных методах их получения. С использованием экзотерм кристаллизации и уравнения нуклеации получены данные об особенностях структурообразования на начальной стадии кристаллизации композитов. Установлено, что на данной стадии имеет место плоскостной и объемный механизмы структурообразования при некотором преобладании последнего. Выявлено, что для рассматриваемых полимерных нанокompозиционных материалов, полученных смешением компонентов в сухом виде, указанное преобладание является относительно небольшим и незначительно зависит от массовой доли наполнителя. Для композитов, полученных на основе смешения компонентов в расплаве полимера, преобладание объемного механизма над плоскостным существенно увеличивается при повышении массовой доли наполнителя. Выполнен анализ закономерностей структурообразования на стадии кристаллизации в объеме композитов в целом в предположении наличия двух механизмов кристаллообразования, первый из которых связан с кристаллизацией на флуктуациях плотности полимера, второй – с кристаллизацией, в которой роль ее центров выполняют частички наполнителя. Установлено, что механизм кристаллизации на флуктуациях плотности полимеров является объемным при использовании обоих методов получения композитов и не зависит от скорости их охлаждения и массовой доли наполнителя. Показано, что на механизм кристаллизации на частичках наполнителя существенное влияние оказывают как метод получения композитов, так и величины V_f и ω . Выявлено, что при использовании метода смешения компонентов в сухом виде данный механизм является объемным. Для нанокompозитов, полученных методом смешения компонентов в расплаве полимера, он зависит от массовой доли наполнителя и трансформируется от объемного к стержневому с ростом массовой доли наполнителя.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты; экзотермы кристаллизации; размерность структурообразования; углеродные нанотрубки.

Інформація про авторів:

Фіалко Наталія Михайлівна, д-р техн. наук, професор, завідувач відділу, член-кореспондент НАН України.

Email: nmfialko@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-0116-7673>

Дінжос Роман Володимирович, канд. фіз.-мат. наук, доцент, кафедра фізики та математики. Email: dinzhosrv@gmail.com;

<https://orcid.org/0000-0003-1105-2642>

Шеренковський Юлій Владиславович, канд. техн. наук, ст. науковий співробітник, пров. науковий співробітник.

Email: j_sher@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-1765-7319>

Прокопов Віктор Григорович, д-р техн. наук, професор, пров. науковий співробітник. Email: nmfialko@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0002-9026-8742>

Меранова Наталія Олегівна, канд. техн. наук, ст. науковий співробітник, пров. науковий співробітник.

Email: mnata1956@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7223-8753>

Навродська Раїса Олександрівна, канд. техн. наук, ст. науковий співробітник, пров. науковий співробітник. Email: navrodska-

ittf@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7476-2962>

Юрчук Володимир Леонідович, канд. техн. наук, ст. науковий співробітник. Email: nmfialko@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0003-2718-7568>

Іваненко Геннадій Володимирович, канд. техн. наук, ст. науковий співробітник. Email: Fortune_pig@ukr.net;

<https://orcid.org/0000-0001-9492-8333>

Цитування за ДСТУ: Фіалко Н. М., Дінжос Р. В., Шеренковський Ю. В., Прокопов В. Г., Меранова Н. О., Навродська Р. О., Юрчук В.

Л., Іваненко Г. В. Особенности процесса структурообразования нанокompозитов на основе полиэтилена при его наполнении углеродными нанотрубками. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 6. С. 74–80.

Citation APA: Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., Sherenkovskiy, Yu. V., Prokopov, V. G., Meranova, N. O., Navrodska, R. O., Jurchuk, V. L., & Ivanenko, G. V. (2018). Some peculiarities of the process of structural formation of nanocomposites based on polyethylene with its filling by carbon nanotubes. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(6), 74–80. <https://doi.org/10.15421/40280614>

Введение. Современные технологии получения полимерных микро- и нанокомпозитов дают возможность создавать материалы с определенным сочетанием физических свойств, ориентированные на конкретное применение. В качестве характерных свойств данных материалов можно отметить их повышенную коррозионную стойкость, широкий диапазон теплопроводящих свойств, относительно низкий удельный вес и пр. (Dolinskiy et al., 2015a; 2015b; 2015c; 2015d; Fialko, Dinzhos & Navrodskaya, 2016; Fialko et al., 2017a; 2017b; Dinzhos, Fialko & Lysenkov, 2014). Это позволяет использовать данные материалы при создании теплообменного оборудования различного назначения, в частности, для утилизации тепловых выбросов энергетических и технологических объектов (Dolinskiy et al., 2014; Zimin & Fialko, 2008; Fialko et al., 2000a; 2000b; 2003; 2012; 2014).

Создание полимерных микро- и нанокомпозитов требует проведения всесторонних исследований закономерностей формирования их структуры, изучения характеристик процесса кристаллизации из расплава при варьировании в широких пределах основных определяющих параметров.

В настоящей статье данные вопросы рассматриваются применительно к полимерным нанокомпозитам на основе полиэтилена, в которых в качестве наполнителя используются углеродные нанотрубки (УНТ).

Методика проведения исследований. Экспериментально-расчетная методика исследования процессов кристаллизации включала два этапа. Первый этап состоял в построении экспериментальных экзотерм кристаллизации композита при его охлаждении из расплава с заданной постоянной скоростью. При этом образец, помещенный в ячейку, нагревался до температуры, превышающей температуру плавления полимера на 50 К, выдерживался при данной температуре 180 с и далее охлаждался до температуры 400 К при фиксированной скорости его охлаждения ($V_t = 0,00833 \dots 0,333$ К/с). Удельный тепловой поток, отводимый от композита, определялся в атмосфере сухого азота методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора Перкина-Элмера DSC-2 с модифицированным программным обеспечением от IFA GmbH. Второй этап заключался в теоретическом определении на основе полученных экспериментальных данных характеристик процесса кристаллизации:

а) на стадии зарождения отдельных структурно-упорядоченных подобластей с использованием уравнения нуклеации

$$\ln \left\{ V_t \left[(m+1) T_N - T_M \right] \frac{T_M^m}{T_N^2 \Delta T^{m+1}} \right\} = \ln \frac{K_m}{a_m} - \frac{a_m T_M^m}{T_N \Delta T^m}; \quad (1)$$

б) на стадии формирования таких структур во всем объеме композита с применением стандартного и модифицированного уравнений Колмогорова-Аврами:

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-K_n \tau^n), \quad (2)$$

$$\alpha(\tau) = f \left[1 - \exp(-K_n \tau^n) \right] + (1-f) \cdot \left[1 - \exp(-K_n'' \tau^{n''}) \right], \quad (3)$$

где: a_m – приведенный параметр нуклеации; f – относительная объемная доля кристаллической фазы, соответствующая кристаллизации на флуктуациях плотности полимера; K_m – приведенный транспортный барьер; K_n – эффективная константа скорости; m – безразмерный параметр формы; n – псевдопараметр формы; T – температура; T_N, T_K – температура начала и конца кристаллизации; ΔT – температурный интервал кристаллизации; T_M – температура расплава, соответствующая максимальному значению удельного теплового потока; α – относительная объемная доля кристаллической фазы; τ – приведенное время, $\tau = V_t \cdot t$; t – время; верхние индексы "'' и "'''' отвечают механизму кристаллизации на флуктуациях плотности полимера и наночастицах наполнителя.

Относительно экспериментальных методов получения полимерных композитов, то в работе применялись два метода: метод I, основанный на смешении компонентов, которые находятся в сухом виде, с применением магнитной мешалки и ультразвукового диспергатора при дальнейшем горячем прессовании полученной композиции, и метод II, который базируется на смешении компонентов в расплаве полимера с применением дискового экструдера при дальнейшем придании композиции необходимой формы методом горячего прессования.

Используемые в качестве наполнителя углеродные нанотрубки изготавливались методом химического парафазового осаждения (англ. Chemical vapor deposition – CVD). Внешний диаметр УНТ составлял 20 нм, длина – 1,5 мкм, толщина стенок – 5 нм. При исследовании массовая доля УНТ ω изменялась от 0,2 до 4,0 %.

Анализ результатов исследований. Типичные результаты первого этапа исследований, связанного с экспериментальным получением экзотерм кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов и изучением их характеристик, представлены на рисунке и в табл. 1. Из приведенных данных следует, что наибольшее влияние на характеристики процесса кристаллизации оказывает скорость охлаждения V_t . С ростом V_t снижаются температуры начала T_N и конца T_K кристаллизации. При этом в исследуемом диапазоне изменения V_t значения T_N уменьшаются примерно на 15 К, а T_K – на 20 К, температурный интервал кристаллизации ΔT возрастает примерно на 5 К. Увеличение скорости охлаждения сказывается также на положении (T_M) и величине максимума удельного теплового потока Q_{II}^{\max} (см. рисунок и табл. 1), приводя к снижению температуры T_M на 16–18 К и существенному уменьшению Q_{II}^{\max} (в 4,3–6,3 раза).

Табл. 1. Характеристики процесса кристаллизации полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, наполненных углеродными нанотрубками, при различных методах их получения

$\omega, \%$	T_N, K	T_M, K	T_k, K	$\Delta T, K$	$Q_n^{\max}, \text{Вт/кг}$	$\omega, \%$	T_N, K	T_M, K	T_k, K	$\Delta T, K$	$Q_n^{\max}, \text{Вт/кг}$
Метод I						Метод II					
$V_t = 0,00833 \text{ К/с}$											
0,2	382,2	376,2	372,7	9,5	13,7	0,2	382,1	376,2	372,6	9,5	13,8
0,3	382,1	376,1	372,5	9,6	13,4	0,3	382,3	376,6	373,7	8,6	15,8
1,0	380,6	376,0	371,2	9,4	12,8	1,0	380,8	376,3	372,3	8,5	15,1
4,0	380,3	375,9	371,0	9,3	12,7	4,0	380,6	375,5	372,1	8,5	15,0
$V_t = 0,0333 \text{ К/с}$											

0,2	379,2	373,2	368,2	11,0	10,3	0,2	379,3	373,3	368,4	10,9	10,4
0,3	379,1	373,1	368,3	10,8	10,5	0,3	379,1	373,3	369,2	9,9	11,6
1,0	377,9	373,4	367,0	10,9	9,7	1,0	377,9	373,4	368,2	9,7	10,8
4,0	377,7	373,2	366,9	10,8	9,6	4,0	377,7	373,1	367,9	9,8	10,7
$V_f = 0,0833 \text{ K/c}$											
0,2	375,8	369,5	363,5	12,3	5,7	0,2	375,6	369,4	363,4	12,2	5,6
0,3	375,6	369,4	363,5	12,1	5,6	0,3	375,6	370,4	365,1	10,5	6,7
1,0	374,7	368,2	362,5	12,2	5,5	1,0	374,7	370,5	364,1	10,6	6,5
4,0	374,3	368,0	362,3	12,0	5,4	4,0	374,5	370,3	363,8	10,7	6,4
$V_f = 0,3333 \text{ K/c}$											
0,2	366,5	358,8	351,8	14,7	2,5	0,2	366,5	359,0	352,0	14,5	2,3
0,3	366,4	358,7	351,6	14,8	2,4	0,3	366,4	360,7	354,0	12,4	3,7
1,0	365,6	358,1	350,9	14,7	2,1	1,0	365,6	360,5	353,3	12,3	3,3
4,0	365,4	357,9	350,6	14,8	2,0	4,0	365,3	360,2	352,9	12,4	3,2

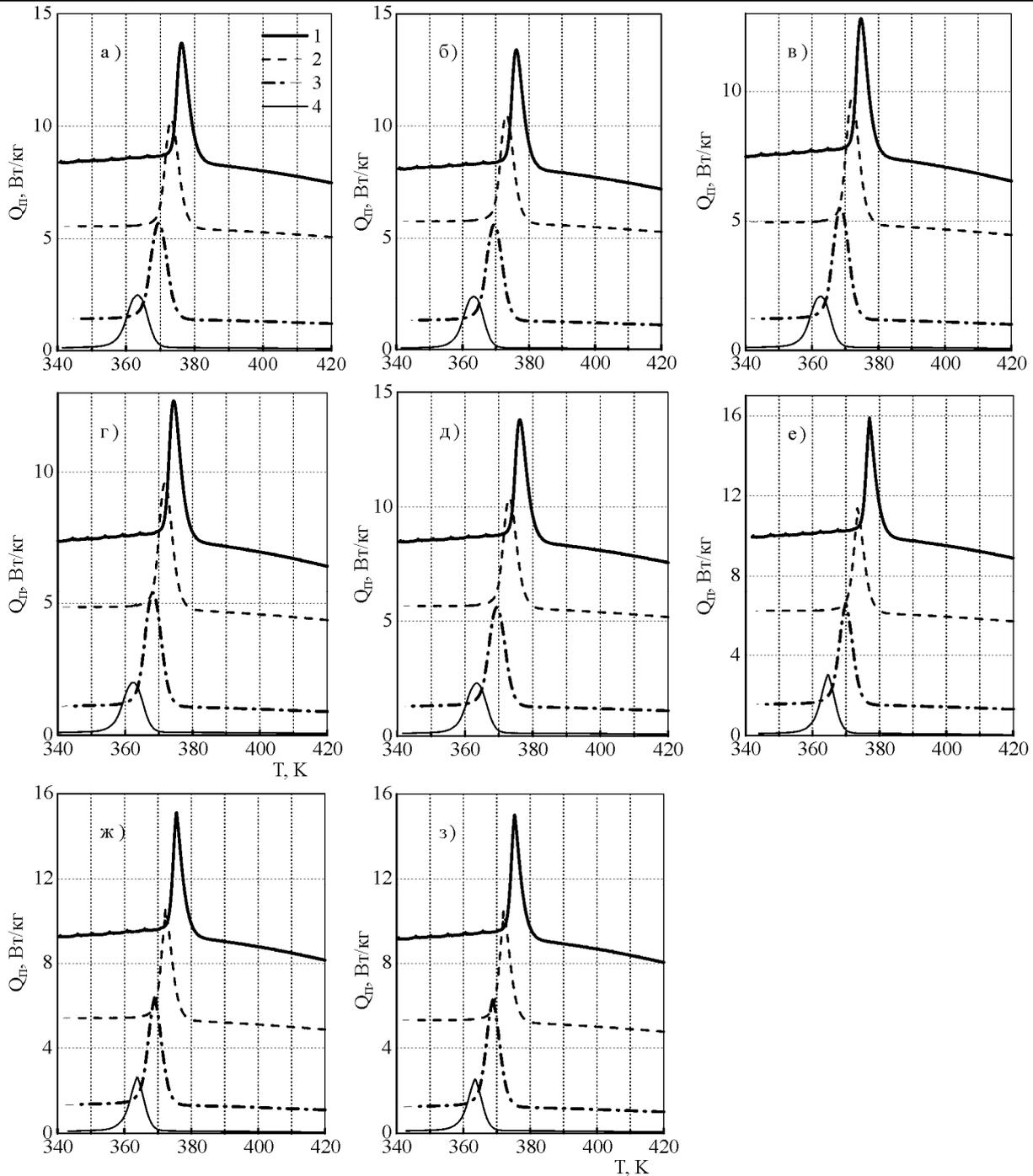


Рисунок. Экзотермы кристаллизации полимерных нанокompозитив на основе полиэтилена, наполненных УНТ, при их массовой доле $\omega = 0,2 \%$ (а, д), $0,3 \%$ (б, е), $1,0 \%$ (в, ж), $4,0 \%$ (г, з) в условиях получения композитов методом I (а-г) и методом II (д-з) для различных скоростей их охлаждения из расплава: 1 – $V_f = 0,00833 \text{ K/c}$; 2 – $0,0333 \text{ K/c}$; 3 – $0,0833 \text{ K/c}$; 4 – $0,333 \text{ K/c}$

Отмеченные тенденции характерны для рассматриваемых нанокompозитив независимо от методов их получения. Что же касается влияния собственного метода

на характеристики экзотерм кристаллизации, то оно в целом невелико. Температура начала кристаллизации T_N практически не зависит от метода получения компо-

зита (отличия не превышают 0,3 К), температура конца кристаллизации T_K для метода II несколько выше, чем для метода I (отличия составляют 0,1...2,4 К). Соответственно, температурный интервал кристаллизации ΔT для метода II уже, чем для метода I.

Температура T_M , соответствующая максимуму удельного теплового потока Q_{II}^{max} , для метода II выше, чем для метода I; наибольшие отличия имеют место при больших скоростях охлаждения и составляют 2,3...2,4 К при массовой доле наполнителя $\omega \geq 0,3\%$. Влияние метода получения композита на величину Q_{II}^{max} оказывается наибольшим при малой скорости охлаждения ($V_t = 0,00833$ К/с); при этом для метода II значения Q_{II}^{max} выше, чем для метода I на 2,3...2,4 Вт/кг. Для других приведенных в табл. 1 скоростей V_t эти отличия меньше и составляют 1,0...1,2 Вт/кг при значениях $\omega \geq 0,3\%$ и не превышают 0,2 Вт/кг при $\omega = 0,2\%$.

Отметим некоторые особенности влияния массовой доли наполнителя ω на характеристики экзотерм кристаллизации, представленные в табл. 1 и на рисунке. Как следует из полученных данных, увеличение ω при неизменных остальных параметрах приводит в целом к некоторому снижению температур T_N , T_M , T_K . Изменение же интервала температур кристаллизации ΔT зависит от используемого метода получения композитов и составляет 0,1...0,3 К для метода I и 1,0...2,2 К для метода II. Влияние ω на максимальное значение удельного теплового потока Q_{II}^{max} также зависит от метода получения композитов. Если для метода I зависимость Q_{II}^{max} от ω является в целом монотонно убывающей, то для метода II она приобретает экстремальный характер, достигая максимума при $\omega = 0,3\%$ во всем исследуемом диапазоне изменения скорости V_t . Величина этого максимума превосходит значение Q_{II}^{max} при $\omega = 0,2\%$ в 1,1...1,6 раза.

На базе полученных экспериментальных данных, как уже отмечалось, были проведены теоретические исследования по определению характеристик структурообразования полимерных нанокомпозитов на различных стадиях их кристаллизации. На начальной стадии для этой цели использовалось уравнение нуклеации (1) и определялись входящие в него параметры: приведенный коэффициент нуклеации a_m , приведенный транспортный барьер K_m и безразмерный параметр формы m . Полученные данные представлены в табл. 2 для обоих рассматриваемых методов получения нанокомпозитов, различных значений массовой доли наполнителя ω и двух значений параметра формы m , отвечающих различным механизмам структурообразования – двумерному, плоскостному ($m = 1$) и трехмерному, объемному ($m = 2$). Приведенные в табл. 2 значения коэффициентов корреляции R_m свидетельствуют об удовлетворительном согласовании расчетных и экспериментальных данных. Анализ представленных в табл. 2 данных позволяет сделать вывод о том, что на стадии нуклеации реализуются оба отмеченных выше механизма структурообразования, причем поскольку для всех рассматриваемых вариантов коэффициент R_2 превышает R_1 , то преобладающим для исследуемых условий оказывается объемный механизм кристаллизации.

Следует отметить влияние на степень преобладания объемного механизма структурообразования над плоскостным таких факторов, как метод получения нано-

композитов и массовая доля наполнителя ω . При использовании метода I увеличение ω приводит к незначительному изменению коэффициентов R_1 и R_2 (см. табл. 2). При этом значения R_1 уменьшаются, а R_2 – увеличиваются, так что степень преобладания объемного механизма структурообразования на плоскостным несколько возрастает.

Табл. 2. Параметры структурообразования на начальной стадии кристаллизации полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, наполненных углеродными нанотрубками, при различных методах их получения

$\omega, \%$	a_1, K	$K_1, 1/c$	R_1	$a_2, 10^{-6} K$	$K_2, 1/c$	R_2
Метод I						
0,0	0,149	0,0590	0,7900	2,621	0,114	0,943
0,2	0,156	0,0485	0,7850	2,694	0,103	0,934
0,3	0,176	0,0395	0,7795	2,721	0,097	0,949
1,0	0,184	0,305	0,7602	3,125	0,079	0,964
4,0	0,238	0,0120	0,7450	4,384	0,046	0,971
Метод II						
0,0	0,149	0,0590	0,7900	2,621	0,114	0,9430
0,2	0,156	0,0502	0,7920	2,901	0,104	0,9517
0,3	0,164	0,0269	0,6911	2,979	0,096	0,9828
1,0	0,175	0,0178	0,6799	3,342	0,085	0,9897
4,0	0,199	0,089	0,6617	4,722	0,039	0,9981

Для нанокомпозитов, получаемых методом II, следствием повышения величины ω является весьма существенное снижение коэффициента R_1 и заметное превышение R_2 над R_1 (при $\omega = 4\%$ величина: $R_1 = 0,6617$; $R_2 = 0,9981$), что свидетельствует о все более существенном преобладании объемного механизма кристаллизации над плоскостным с ростом массовой доли наполнителя.

При теоретическом анализе экспериментальных экзотерм кристаллизации на второй стадии структурообразования – стадии кристаллизации во всем объеме композита – изучению подлежали два механизма структурообразования. Первый из них связан с кристаллизацией собственно полимерной матрицы; его анализ базируется на использовании уравнения Колмогорова-Аврами (2). Во втором механизме структурообразования существенную роль играют частицы наполнителя, поскольку они рассматриваются в качестве центров кристаллизации. Анализ особенностей этого механизма структурообразования проводился на основе модифицированного уравнения Колмогорова-Аврами (3).

В результате выполненных исследований определялись такие характеристики процесса структурообразования, как эффективная константа скорости K_n , псевдопараметр формы n , объемная доля кристаллической фазы, отвечающая кристаллизации на флуктуациях плотности полимера и др. Соответствующие расчетные данные представлены в табл. 3 для различных значений скорости охлаждения, массовой доли наполнителя и двух рассматриваемых методов получения композитов. Из приведенных данных следует, что значения псевдопараметра формы n , характеризующего первый из отмеченных механизмов кристаллизации, во всем исследованном диапазоне ω и V_t изменяются незначительно и лежат в пределах $n = 3,0...3,3$. Это свидетельствует об объемном, трехмерном характере рассматриваемого механизма кристаллизации композитов независимо от использованного метода их получения, скорости охлаждения и доли наполнителя.

В отличие от изложенного на характер второго из рассматриваемых механизмов кристаллизации (центрами которой служат частицы наполнителя) существен-

ное влияние оказывают как метод получения композита, так и массовая доля наполнителя.

Для композитов, полученных методом I, указанный механизм кристаллизации является объемным ($n'' = 2,7...3,1$) во всем исследуемом диапазоне изменения параметров ω и V_i . При использовании метода II изучаемый механизм кристаллизации остается объемным только при малых долях наполнителя ($n'' = 3,0...3,1$ лишь при $\omega = 0,2\%$ (см. табл. 3)) и становится близким к стержневому, одномерному ($n'' = 1,1...1,4$) при больших долях наполнителя ($\omega = 0,3...4\%$).

Выводы. Выполнено исследование особенностей структурообразования полимерных нанокомпозитов на

различных стадиях их кристаллизации из расплава. Показано, что на начальной стадии (стадии нуклеации) реализуются два механизма кристаллизации – плоскостной и объемный – с преобладанием последнего. Установлено влияние метода получения композитов на степень этого преобладания. Для композитов, полученных смешением компонентов в сухом виде (метод I), отмеченное преобладание невелико и слабо зависит от массовой доли наполнителя ω . Для композитов, полученных смешением компонентов в расплаве (метод II), преобладание объемного механизма является более значительным и существенно возрастает по мере увеличения ω .

Табл. 3. Параметры структурообразования на стадии кристаллизации в объеме полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, наполненных углеродными нанотрубками, при различных методах их получения

$\omega, \%$	$V_i, \text{K/c}$	Уравнение (2)			Уравнение (3)					
		n	$K_n, 10^{-5} \text{K}^{-n}$	$\chi^2, 10^{-5}$	f	$K'_n, 10^{-5} \text{K}^{-n}$	n''	$K''_n, 10^{-5} \text{K}^{-n''}$	$\chi^2, 10^{-5}$	
Метод I										
0,2	0,0083	3,2	297	89	0,74	100	3,1	374	2	
	0,0333	3,3	275	81	0,75	88	3,0	358	3	
	0,0833	3,2	261	77	0,76	71	3,1	313	3	
	0,3333	3,2	196	94	0,75	79	3,0	289	4	
0,3	0,0083	3,3	421	101	0,75	99	2,8	559	1	
	0,0333	3,1	395	86	0,74	98	2,7	534	3	
	0,0833	3,0	343	95	0,73	88	2,8	493	4	
	0,3333	3,1	300	89	0,72	90	2,9	453	6	
1,0	0,0083	3,2	285	101	0,71	97	2,9	524	8	
	0,0333	3,2	302	85	0,74	101	2,8	509	6	
	0,0833	3,1	305	79	0,73	102	2,7	497	5	
	0,3333	3,2	345	94	0,70	99	2,8	485	9	
4,0	0,0083	3,1	275	112	0,77	146	2,8	487	11	
	0,0333	3,1	270	104	0,78	141	2,9	467	9	
	0,0833	3,0	264	102	0,75	135	2,9	451	8	
	0,3333	3,1	245	95	0,73	124	2,7	423	10	
Метод II										
0,2	0,0083	3,2	292	98	0,73	92	3,0	317	6	
	0,0333	3,2	254	92	0,75	67	3,1	301	2	
	0,0833	3,3	238	86	0,73	84	3,1	274	4	
	0,3333	3,1	201	84	0,74	97	3,0	247	3	
0,3	0,0083	3,1	400	94	0,77	80	1,2	504	2	
	0,0333	3,1	384	82	0,76	69	1,2	461	2	
	0,0833	3,2	375	79	0,76	88	1,3	433	1	
	0,3333	3,2	354	83	0,74	79	1,2	373	2	
1,0	0,0083	3,0	401	79	0,79	94	1,3	497	3	
	0,0333	3,0	387	85	0,78	92	1,3	485	2	
	0,0833	3,1	365	59	0,79	84	1,2	462	9	
	0,3333	3,1	302	97	0,78	80	1,2	450	8	
4,0	0,0083	3,0	452	97	0,81	85	1,1	425	4	
	0,0333	3,2	416	95	0,80	87	1,4	419	4	
	0,0833	3,2	397	88	0,79	86	1,3	402	6	
	0,3333	3,1	384	87	0,78	80	1,2	397	8	

На второй стадии кристаллизации (структурообразования во всем объеме) механизм кристаллизации на флуктуациях плотности полимера имеет трехмерный характер для обоих рассматриваемых методов во всем диапазоне изменения параметров V_i и ω . Механизм же кристаллизации на частицах наполнителя существенно зависит от метода получения полимера. Для метода I указанный механизм является объемным, для метода II механизм кристаллизации близок к стержневому, одномерному при больших долях наполнителя $\omega \geq 0,3\%$ и оказывается объемным, трехмерным лишь при малой концентрации наполнителя ($\omega = 0,2\%$).

Перелік використаних джерел

Dinzhos, R. V., Fialko, N. M., & Lysenkov, E. A. (2014). Analysis of thermal conductivity of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and carbon black. *Journal of Nanoscience and Electronic Physics*, 6(1), 01015–1-01015–6.

Dolinskiy, A. A., Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., & Navrodska, R. A. (2015). Teplofizicheskiye svoystva polimernykh mikro- i nanokompozitov na osnove polikarbonata. [Thermophysical properties of polymer micro- and nanocomposites based on polycarbonate]. *Industrial Heat Engineering*, 37(2), 12–18. [In Russian].

Dolinskiy, A. A., Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., & Navrodska, R. A. (2015). Teplofizicheskiye kharakteristiki vysokoteploprovodnykh polimernykh mikro- i nanokompozitov. [Thermophysical characteristics of highly heat-conducting polymeric micro- and nanocomposites]. *Industrial Heat Engineering*, 37(5), 5–15. [In Russian].

Dolinskiy, A. A., Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., & Navrodska, R. A. (2015). Teplofizicheskiye svoystva nizkoteploprovodnykh polimernykh nanokompozitov dlya elementov energeticheskogo oborudovaniya. [Thermophysical properties of low-conductivity polymer nanocomposites for energy equipment elements]. *Industrial Heat Engineering*, 37(6), 5–14. [In Russian].

Dolinskiy, A. A., Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., & Navrodska, R. A. (2015). Temperaturnyye zavisimosti koeffitsiyentov teploprovodnosti polimernykh mikro- i nanokompozitsionnykh materialov [Temperature dependences of the thermal conductivity coefficients

- of polymeric micro- and nanocomposite materials]. *Industrial Heat Engineering*, 38(1), 5–15. [In Russian].
- Dolinskiy, A. A., Fialko, N. M., Navrodska, R. A., & Gnedash, G. A. (2014). Osnovnyye printsipy sozdaniya teplouutilizatsionnykh tekhnologiy dlia kotelnykh maloy energetiki [Basic principles of heat recovery technologies for boilers of the low thermal power]. *Industrial Heat Engineering*, 36(4), 27–35. [In Russian].
- Fialko, N. M., Aronov, I. Z., Navrodska, R. A., & Presich, G. A. (2003). Effektivnost primeneniya kondensatsionnykh teplouutilizatorov v sistemakh teplosnabzheniya [The efficacy of the condensing heat exchanger in heat supply systems]. *Industrial Heat Engineering*, 25(3), 36–41. [In Russian].
- Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., & Navrodska, R. A. (2016). Vliyaniye tipa polimernoy matritsy na teplofizicheskiye svoystva i strukturoobrazovaniye polimernykh nanokompozitov. [The influence of the type of polymer matrix on the thermophysical properties and the structure formation of polymeric nanocomposites]. *Technological systems*, 38(3), 49–59. [In Russian].
- Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., Sherenkovsky, Yu. V., Meranova, N. O., & Navrodska, R. A. (2017). Teploprovodnost polimernykh mikro- i nanokompozitov na osnove polietilena pri razlichnykh metodakh ikh polucheniya [Heat conductivity of polymeric micro- and nanocomposites based on polyethylene at various methods of their preparation]. *Industrial Heat Engineering*, 39(4), 21–25. [In Russian].
- Fialko, N. M., Gomon, V. I., Navrodska, R. A., Prokopov, V. G., & Presich, G. A. (2000). Osobennosti metodiki rascheta poverkhnostnykh teplouutilizatorov kondensatsionnogo tipa. [Specifics of the calculation procedure for surface heat exchangers of condensation type]. *Industrial Heat Engineering*, 22(2), 49–53. [In Russian].
- Fialko, N. M., Navrodska, R. O., Dinzhos, R. V., Meranova, N. O., & Shevchuk, S. I. (2017). Effektivnost ispolzovaniya polimernykh mikro- i nanokompozitov dlya teploobmennykh apparatov gazo-gazovogo tipa [Efficiency of polymer micro and nanocomposites for heat-exchange gas-gas type devices]. *Industrial Heat Engineering*, 39(5), 12–19. [In Ukrainian].
- Fialko, N. M., Stepanova, A. I., Navrodska, R. A., & Sherenkovsky, Yu. V. (2014). Effektivnost teplouutilizatsionnoi ustanovki dlia kotelnykh, optimizirovannoi razlichnymi metodami. [Efficiency of heat utilization unit for boiler houses, optimized by various methods]. *Industrial Heat Engineering*, 36(1), 41–46. [In Russian].
- Fialko, N. M., Stepanova, A. I., Presich, G. A., & Navrodska, R. A. (2012). Termodinamicheskaya optimizatsiya i analiz effektivnosti teplouutilizatsionnykh sistem kotelnykh agregatov. [Thermodynamic optimization and analysis of efficiency of heat recovery systems of boiler units]. *Industrial Heat Engineering*, 34(1), 90–93. [In Russian].
- Fialko, N. M., Zimin, L. B., & Dubovskoy, S. V. (2000). Utilizatsiya energiy vybrosov sistem mestnoy ventilyatsii metropolitenov s pomoshchyu teplovykh nasosov [Utilization of energy emissions of local ventilation systems of subways using heat pumps]. *Industrial Heat Engineering*, 22(1), 90–93. [In Russian].
- Zimin, L. B., & Fialko, N. M. (2008). Analiz effektivnosti teplonasosnykh sistem utilizatsii teploty kanalizatsionnykh stokov dlia teplosnabzheniya sotsialnykh obektov [Analysis of the effectiveness of heat pump systems of sewage runoff heat recovery for social facilities heat supply]. *Industrial Heat Engineering*, 30(1), 77–85. [In Russian].

Н. М. Фіалко¹, Р. В. Дінжос², Ю. В. Шеренковський¹, В. Г. Прокопов¹, Н. О. Меранова¹, Р. О. Навродська¹, В. Л. Юрчук¹, Г. В. Іваненко¹

¹ Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ, Україна

² Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського, м. Миколаїв, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ЗА ЙОГО НАПОВНЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Встановлено закономірності структуроутворення під час кристалізації полімерних наноконкомпозитів на основі поліетилену, наповненого вуглецевими нанотрубками. Виявлено ефекти впливу на ці закономірності таких факторів, як масова частка наповнювача, швидкість охолодження і метод отримання композитів. Розгляду підлягали наноконкомпозити, отримані методом, що базується на змішуванні компонентів у сухому вигляді і в розплаві полімеру. Виконано зіставлення експериментальних екзотерм кристалізації для досліджуваних композитів за зазначених методів їх отримання. З використанням екзотерм кристалізації і рівняння нуклеації отримано дані про особливості структуроутворення на початковій стадії кристалізації композитів. Встановлено, що на цій стадії наявний площинний і об'ємний механізм структуроутворення за деякого переважання останнього. Виконано аналіз закономірностей структуроутворення на стадії кристалізації в об'ємі композитів у цілому в припущенні наявності двох механізмів кристалізації, перший з яких пов'язаний з кристалізацією на флуктуаціях густини полімеру, другий – із кристалізацією, в якій роль її центрів відіграють частинки наповнювача. Показано, що механізми кристалізації на частинках наповнювача істотно залежать від його масової частки і методу отримання композиційних матеріалів.

Ключові слова: полімерні наноконкомпозити; екзотерми кристалізації; розмірність структуроутворення; вуглецеві нанотрубки.

N. M. Fialko¹, R. V. Dinzhos², Yu. V. Sherenkovskyi¹, V. G. Prokopov¹, N. O. Meranova¹, R. O. Navrodska¹, V. L. Jurchuk¹, G. V. Ivanenko¹

¹ Institute of Engineering Thermophysics, NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Mykolayiv National University named after V. O. Sukhomlynsky, Mykolayiv, Ukraine

SOME PECULIARITIES OF THE PROCESS OF STRUCTURAL FORMATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE WITH ITS FILLING BY CARBON NANOTUBES

The patterns of structure formation during crystallization of polymeric nanocomposites based on polyethylene filled with carbon nanotubes have been established. The effects of such factors as the mass fraction of the filler ω , the cooling rate V_t , and the method for obtaining composites have been revealed. Nanocomposites obtained by a method based on mixing the components in dry form and in the polymer melt were subject to review. A comparison of the experimental exotherms of crystallization for the investigated composites is performed with the indication methods of their preparation. Using exotherms of crystallization and the nucleation equation, data on the features of structure formation at the initial stage of crystallization of composites were obtained. It is revealed that at this stage there is a planar and three-dimensional mechanism of structure formation with a certain predominance of the latter. It is found that for the considered polymer nanocomposite materials, obtained by mixing the components in a dry form, this predominance is relatively small and slightly depends on the mass fraction of the filler. For composites obtained on the basis of mixing of components in a polymer melt, the predominance of a volume mechanism over a planar mechanism substantially is

growing with an increase of the filler mass fraction. The authors analysed of the patterns of structure formation at the stage of crystallization in the bulk of composites as a whole under the assumption of the existence of two mechanisms of crystal formation. The first of them is associated with crystallization on polymer density fluctuations, the second with crystallization in which the filler particles play the role of its centres. It is defined that the mechanism of crystallization on polymer density fluctuations is volumetric when using both methods of composites production and does not depend on the rate of their cooling and the mass fraction of the filler. It is shown that the mechanism of crystallization on the filler particles is significantly influenced both by the method of obtaining composites and by the values of V_f and ω . It is found that when using the method of mixing components in dry form, this mechanism is volumetric. For nanocomposites obtained by mixing components in the polymer melt, it depends on the mass fraction of the filler and is transformed from volumetric to core with the increase in the mass fraction of the filler.

Keywords: polymeric nanocomposites; crystallization exotherms; dimensionality of structure formation; carbon nanotubes.