

Технічні науки

УДК 538.9:536.6

**Фіалко Наталія Михайлівна**

*доктор технічних наук, професор,*

*Член кореспондент НАН України, завідувач відділу*

*Відділ теплофізики енергоефективних теплотехнологій*

*Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України*

**Фиалко Наталия Михайловна**

*доктор технических наук, профессор,*

*Член-корреспондент НАН Украины, заведующий отделом*

*Отдел теплофизики энергоэффективных тепловых технологий*

*Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины*

**Fialko Nataliia**

*Doctor of Technical Sciences, Professor,*

*Corresponding Member of NAS of Ukraine, Department Head*

*Department of Thermophysics of Energy Efficient Heat Technologies*

*Institute of Engineering Thermophysics of*

*National Academy of Sciences of Ukraine*

**Дінжос Роман Володимирович**

*доктор технічних наук, доцент, старший науковий співробітник*

*Відділ теплофізики енергоефективних теплотехнологій*

*Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України*

**Динжос Роман Владимирович**

*доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник*

*Отдел теплофизики энергоэффективных теплотехнологий*

*Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины*

**Dinzhos Roman**

*Doctor of Technical Sciences, Assistant Professor, Senior Researcher*

*Doctor of Technical Sciences*

*Department of Thermophysics of Energy Efficient Heat Technologies*

*Institute of Engineering Thermophysics of*

*National Academy of Sciences of Ukraine*

**Косева Нелі Стоянова**

*кандидат хімічних наук, професор, директор*

*Інститут полімерів Болгарської Академії наук*

**Косева Нели Стоянова**

*кандидат химических наук, профессор, директор*

*Институт полимеров Болгарской Академии наук*

**Koseva Neli**

*PhD in Chemistry, Professor, Head*

*Institute of Polymers of the Bulgarian Academy of Sciences*

**Шеренковський Юлій Владиславович**

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,*

*провідний науковий співробітник*

*Відділ теплофізики енергоефективних теплотехнологій*

*Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України*

**Шеренковський Юлий Владиславович**

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,*

*ведущий научный сотрудник*

*Отдел теплофизики энергоэффективных теплотехнологий*

*Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины*

**Sherenkovskiy Julii**

*Candidate of Technical Sciences (PhD),  
Senior Scientific Researcher, Leading Researcher  
Department of Thermophysics of Energy Efficient Heat Technologies  
Institute of Engineering Thermophysics of  
National Academy of Sciences of Ukraine*

**Меранова Наталія Олегівна**

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,  
провідний науковий співробітник  
Відділ теплофізики енергоефективних теплотехнологій  
Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України*

**Меранова Наталья Олеговна**

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
ведущий научный сотрудник  
Отдел теплофизики энергоэффективных теплотехнологий  
Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины*

**Meranova Nataliia**

*Candidate of Technical Sciences (PhD),  
Senior Scientific Researcher, Leading Researcher  
Department of Thermophysics of Energy Efficient Heat Technologies  
Institute of Engineering Thermophysics of  
National Academy of Sciences of Ukraine*

**Носенко Артем Олексійович**

*студент  
Національного авіаційного університету*

**Носенко Артем Алексеевич**

*студент*

*Национального авиационного университета*

**Nosenko Artem**

*Student of the*

*National Aviation University*

**Попружук Ілля Олегович**

*студент*

*Національного авіаційного університету*

**Попружук Илья Олегович**

*студент*

*Национального авиационного университета*

**Popruzhuk Illia**

*Student of the*

*National Aviation University*

**Валько Олександр Вікторович**

*студент*

*Національного авіаційного університету*

**Валько Александр Викторович**

*студент*

*Национального авиационного университета*

**Valko Oleksandr**

*Student of the*

*National Aviation University*

**ТЕПЛОТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА  
ОСНОВІ ПОЛІКАРБОНАТУ ПРИ ЙОГО НАПОВНЕННІ  
ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

**ТЕПЛОТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА ПРИ ЕГО  
НАПОЛНЕНИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**HEAT OF CRYSTALLIZATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES  
BASED ON POLYCARBONATE WHEN IT IS FILLED WITH CARBON  
NANOTUBES**

***Анотація.** Стаття присвячена експериментальним дослідженням залежності питомої теплоти кристалізації полімерних наноконкомпозитів від таких чинників, як масова частка наповнювача та швидкість охолодження композитів з розплаву. Встановлено, що значення теплоти кристалізації наноконкомпозитів суттєво зменшується з підвищенням швидкості їх охолодження та зростанням масової частки наповнювача.*

***Ключові слова:** наноконпозиційні матеріали, вуглецеві нанотрубки, експериментальні дослідження, питома теплота кристалізації.*

***Аннотация.** Статья посвящена экспериментальным исследованиям зависимости удельной теплоты кристаллизации полимерных наноконкомпозитов от таких факторов, как массовая доля наполнителя и скорость охлаждения композитов из расплава. Установлено, что значение теплоты кристаллизации наноконкомпозитов существенно уменьшается с повышением скорости их охлаждения и ростом массовой доли наполнителя.*

***Ключевые слова:** наноконпозиционные материалы, углеродные нанотрубки, экспериментальные исследования, удельная теплота кристаллизации.*

**Summary.** The article is devoted to experimental studies of the dependence of the specific heat of crystallization of polymer nanocomposites on such factors as the mass fraction of the filler and the cooling rate of the composites from the melt. It was found that the value of the heat of crystallization of nanocomposites significantly decreases with an increase in their cooling rate and an increase in the mass fraction of filler.

**Key words:** nanocomposite materials, carbon nanotubes, experimental studies, specific heat of crystallization.

Широке використання полімерних нанокомпозитних матеріалів потребує великого обсягу знань щодо їхніх теплофізичних властивостей [1-15]. Однією з важливих теплофізичних характеристик полімерних нанокомпозитів є питома теплота їх кристалізації. Це зумовлює актуальність дослідження закономірностей зміни теплоти кристалізації таких матеріалів від різних факторів.

Дана стаття присвячена встановленню залежності від ряду чинників (швидкості охолодження з розплаву, масової частки наповнювача тощо) питомої теплоти кристалізації композитів на основі полікарбонату, наповненого вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Визначення питомої теплоти кристалізації  $q_{кр}$  базувалося на використанні експериментально одержаних екзотерм кристалізації композиту при його охолодженні з розплаву з заданою постійною швидкістю  $V_t$  (методика побудови вказаних екзотерм наводиться в [15]).

Величина  $q_{кр}$  визначалась за залежністю

$$q_{кр} = \frac{\int_{T_N}^{T_K} (Q_{II} - Q_{II}^{\min}) dT}{V_t}, \quad (1)$$

де  $Q_{II}$ ,  $Q_{II}^{\min}$ , – поточне, і мінімальне значення питомого теплового потоку;  $T$  – поточна температура;  $T_N$ ,  $T_K$  – температура початку і кінця кристалізації;  $V_t$  – швидкість охолодження.

Значення вказаного інтеграла  $F$  визначалось графічно, як складова частина площі під екзотермою кристалізації.

Зразки матеріалів для дослідження готувалися методом гарячого пресування композиції, отриманої в результаті змішування в магнітній мішалці її компонентів, що знаходяться в порошковому стані. Застосовували в ході досліджень вуглецеві нанотрубки виготовлялися методом CVD (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазне осадження). Вміст мінеральних домішок в них складав ~ 0,1%. Питома площа поверхні ВНТ, що визначалася адсорбцією  $N_2$ , дорівнювала  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ . Зовнішній діаметр ВНТ, знайдений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, становив 20 нм, довжина - (1 ... 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Виробник вуглецевих трубок - ТОВ «Спецмаш».

На рисунку 1 і в таблиці 1 представлено дані, що стосуються визначення питомої теплоти кристалізації  $q_{кр}$  для розглянутих композиційних матеріалів. Рисунок 1 ілюструє отримані в результаті експериментальних досліджень екзотерми кристалізації, які використовувалися для знаходження значень  $q_{кр}$ . У табл. 1 наведені величини  $q_{кр}$ , знайдені за залежністю (1).

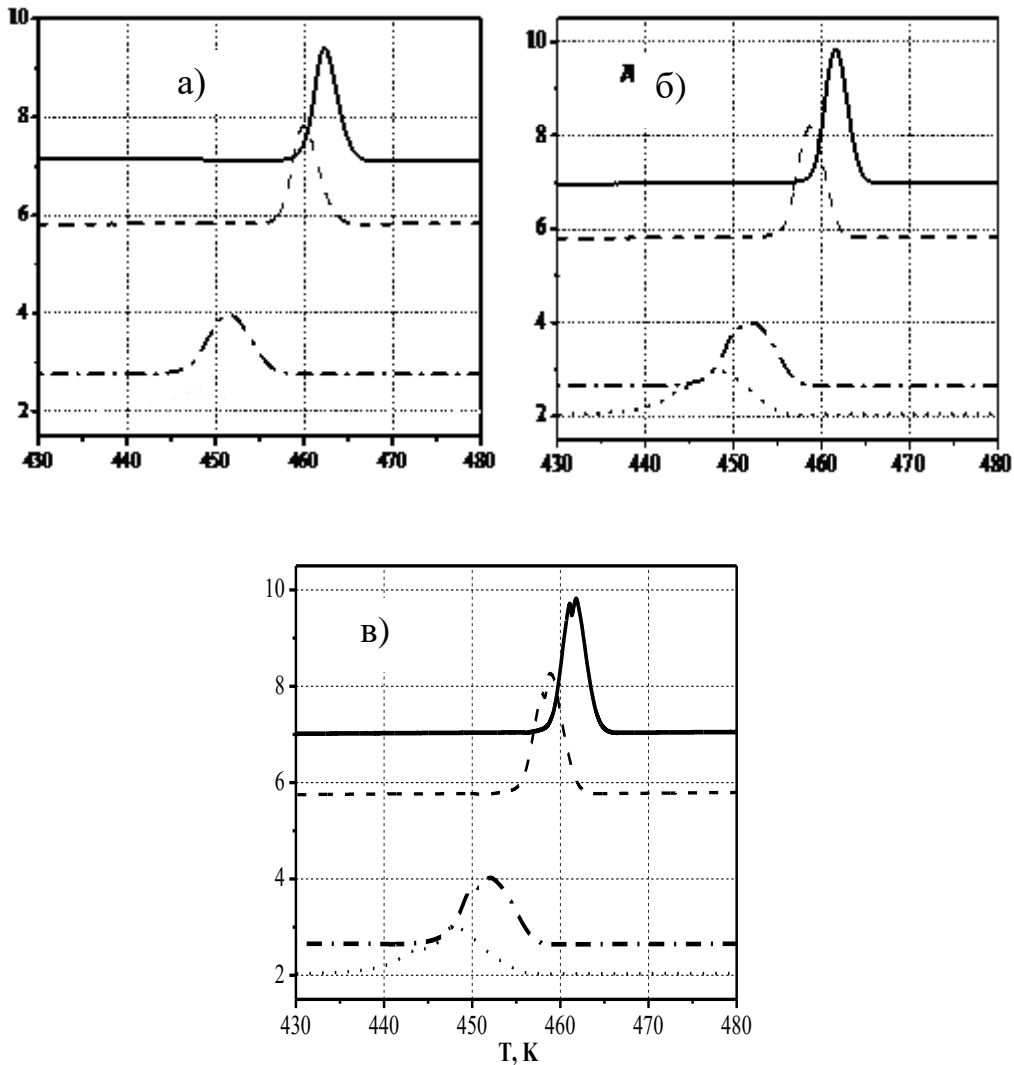
Перейдемо далі до розгляду експериментально одержаних екзотерм кристалізації. Зупинимося коротко на висвітленні особливостей впливу швидкості охолодження  $V_t$  і масової частки наповнювача  $\omega$  на характеристики процесу кристалізації для досліджуваних полімерних нанокompозитів (рис. 1)

Таблиця 1

**Значення теплоти кристалізації  $q_{кр}$  і інтеграла  $F$  для полімерних нанокompозитів на основі полікарбонату, наповнених ВНТ, при різному вмісті  $\omega$  наповнювача і різних швидкостях  $V_t$  охолодження композитів**

$V_t, K/c$	$F, \frac{Bm \cdot K}{кг}$	$q_{кр}, Дж/кг$
	$\omega = 0\%$	
0,0166	8,78	529
0,0333	8,72	262
0,0833	8,69	104
0,1666	8,65	52
0,3333	8,06	24
$\omega = 0,3\%$		
0,0166	8,52	513
0,0333	8,47	254
0,0833	8,24	99
0,1666	8,06	49
0,3333	7,95	24
$\omega = 4,0\%$		
0,0166	7,44	448
0,0333	7,22	217
0,0833	7,01	84
0,1666	6,88	41
0,3333	3,15	10





**Рис. 1. Екзотерми кристалізації для композитів на основі полікарбонату при вмісті наповнювача  $\omega = 0\%$  (а),  $0,3\%$  (б),  $4\%$  (в) для різних швидкостей охолодження композитів: 1 –  $V_t = 0,0166$  К/с; 2 –  $V_t = 0,0333$  К/с; 3 –  $V_t = 0,1666$  К/с; 4 –  $V_t = 0,3333$  К/с**

Щодо швидкості охолодження  $V_t$ , то зі зростанням  $V_t$  спостерігається зниження максимуму теплового потоку  $Q_n$  і його зміщення на кривій  $Q_n = f(T)$  в область більш низьких температур. Крім того при підвищенні швидкості охолодження має місце зменшення температур початку  $T_N$  і кінця  $T_K$  кристалізації. Наприклад, при  $\omega = 4,0\%$  для  $V_t = 0,0166$  К/с температура

початку і кінця кристалізації становить 465,6 К і 458,0 К, а для  $V_t = 0,3333$  К/с – 455,6 К та 436,7 К відповідно.

Згідно з отриманими даними, величина масової частки ВНТ помітно впливає на характер екзотерм кристалізації для композитів на основі полікарбонату. А саме, зі збільшенням  $\omega$  відбувається трансформація унімодального піку на кривій  $Q_{\text{п}} = f(T)$  в бімодальний.

Зупинимося далі на аналізі залежності питомої теплоти кристалізації  $q_{\text{кр}}$  від різних чинників (табл. 1).

Виконані дослідження показали, що теплота кристалізації композитів зменшується з ростом масової частки наповнювача. Наприклад, при швидкості охолодження  $V_t = 0,0166$  К/с і  $\omega = 4,0\%$  значення  $q_{\text{кр}}$  для композиту на основі полікарбонату менше ніж  $q_{\text{кр}}$  для чистого полікарбонату приблизно в 1,2 рази.

З отриманих даних також випливає, що величина  $q_{\text{кр}}$  для розглянутих композитів суттєво зменшується з ростом швидкості їх охолодження. Як видно з табл. 1, для  $\omega = 4,0\%$  з підвищенням швидкості  $V_t$  від 0,0166 К/с (1 К/мин) до 0,166 К/с (10 К/мин) значення  $q_{\text{кр}}$  знижується від 448 Дж/кг до 41 Дж/кг приблизно в 10,9 рази.

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень визначено значення питомої теплоти кристалізації нанокompозитів на основі полікарбонату при використанні в якості наповнювача вуглецевих нанотрубок. Показано, що теплота кристалізації даних композитних матеріалів істотно залежить від масової частки наповнювача і швидкості охолодження композиту.

## **Література**

1. 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.
2. 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.
3. Fialko N., Dinzhos R., Navrodska R., Prokopov V., Sherenkovsky Ju., 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, 2018, Issue 4, p.185-188. ISSN PRINT 1313-0226
4. Фіалко Н. М., Динжос Р.В., Шеренковський Ю. В., Меранова Н. О., Навродська Р.О. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных способах их получения. Промышленная теплотехника. 2017. №4. С. 21-26.
5. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів наповнених вуглецевими нанотрубками та технічним вуглецем. Journal Nano and Electronic Physics 2014. V6. N1. 01015 (бпр).
6. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната. Промышленная теплотехника. 2015. №2. С.12-19.

7. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Меранова Н.О., Шеренковский Ю.В., Навродская Р.А. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната при различных методах их получения. Технологические системы. 2018. 1(82). С. 64-69.
8. 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.
9. Динжос Р.В., Лисенков Е.А., Фиалко Н.М., Клепко В.В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрубок. Журнал фізики і інженерії поверхності. 2014. т.12. №4. С. 446-453.
10. Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. Т. 7. № 3. С. 03022-1-03022-5.
11. Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. №7. С. 172-175.
12. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозитов для теплообменных аппаратов. Промышленная теплотехника. 2016. №1. С.5-14.
13. Фиалко Н.М., Навродська Р.О., Динжос Р.В., Меранова Н.О., Шевчук С.І. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для теплообмінних апаратів газо-газового типу. Промышленная теплотехника. 2017. №5. С. 12-18.

14. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Структурообразование полимерных микро- и нанокомполитов на основе поликарбоната в процессах их кристаллизации. Промышленная теплотехника. 2015. №3. С.5-15.
15. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование полимерных нанокомполитов. Технологические системы. 2016. №3(76). С. 49-60.