

УДК 538.9:536.6

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.214810

Виявлення впливу типу полімерної матриці на структуроутворення мікрокомпозитів при їх наповненні частинками міді

Р. В. Дінжос, Н. М. Фіалко, В. Г. Прокопов, Ю. В. Шеренковський,
Н. О. Меранова, Н. С. Косєва, В. М. Коржик, О. Ю. Пархоменко,
Н. Є. Журавська

Виконано дослідження щодо встановлення механізмів структуроутворення при кристалізації полімерних композитів на основі поліетилену, поліпропілену або полікарбонату, наповнених мікрочастинками міді. Дослідження проведено із застосуванням методики, перший етап якої полягав у експериментальному визначенні екзотерм кристалізації композитів, а другий – у теоретичному аналізі на основі отриманих екзотерм характеристик структуроутворення. Проведено комплекс досліджень щодо визначення екзотерм кристалізації для досліджуваних мікрокомпозитів. Встановлено закономірності впливу швидкості охолодження композитів, методу їх одержання та масової частки наповнювача на рівень температур початку і кінця кристалізації, максимальне значення приведенного теплового потоку тощо. Показано, що для застосовуваних методів одержання композитів підвищення швидкості їх охолодження спричиняє зниження вказаних температур та теплового потоку. Встановлено, що величина масової частки наповнювача менш суттєво впливає на характеристики процесу кристалізації.

Досліджено закономірності структуроутворення полімерних композитів на початковій стадії кристалізації із залученням даних щодо екзотерм кристалізації та рівняння нуклеації. Встановлено наявність на цій стадії площинного та об'ємного механізмів структуроутворення. Показано, що на співвідношення даних механізмів впливає тип полімерної матриці та метод отримання композитів.

Для другої стадії кристалізації, що відбувається в усьому об'ємі полімерного композиту, на основі рівняння Колмогорова-Аврамі проаналізовано результати експериментів щодо екзотерм кристалізації. Показано, що структуроутворення для композитів на основі поліетилену відбувається за об'ємним механізмом, а на основі поліпропілену і полікарбонату – за механізмом напруженої матриці.

Ключові слова: полімерні композити, мікрочастинки міді, механізми структуроутворення, поліетилен, поліпропілен, полікарбонат.

1. Вступ

Полімерні мікро- і нанокомпозити посідають важливе місце серед синтетичних матеріалів, які успішно заміщують традиційні природні матеріали. Це зумовлено значною мірою комплексом унікальних фізичних і технологічних властивостей таких композитів.

На особливу увагу заслуговує можливість одержання нових полімерних композиційних матеріалів шляхом варіювання їх складових – типу полімерної матриці і наповнювача.

Розроблення полімерних композиційних матеріалів з необхідним комплексом властивостей передбачає проведення системних досліджень щодо вибору полімерної матриці та виду наповнювача, аналізу закономірностей структуроутворення композитів тощо. Перспективні напрями використання полімерних мікрокомпозитів пов'язані з застосуванням їх високотеплопровідних модифікацій. Так, останні можуть застосовуватися для заміни металевих елементів у електродвигунах та генераторах для виготовлення теплообмінних поверхонь різного призначення тощо. До прикладу висока ефективність використання таких композиційних матеріалів для створення теплообмінників пов'язана з такими їх характеристиками, як необхідні теплофізичні і антикорозійні властивості, порівняно невелика питома вага тощо.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Початок системних досліджень різних аспектів кінетики неізотермічної кристалізації полімерних мікро- та нанокомпозитів, наповнених металами, відноситься приблизно до 2000 року. Значний внесок у розвиток науково-технічних основ створення даних матеріалів здійснено роботами [1–14]. Так, в статті [1] наведено результати досліджень кінетики ізотермічної кристалізації композиту на основі нейлону 6 та аеросилу різних серій. Запропоновано використання математичної моделі Колмогорова-Аврамі для отримання термодинамічних параметрів кристалізації. Показано, що дана математична модель достовірно описує кінетику кристалізації для чистої полімерної матриці при її незначному наповненні аеросилом. У роботі [2] встановлено, що запропонована модель достовірно описує процеси кристалізації для мономерів та металів. Представлено граничні випадки, коли можливе використання цієї моделі для опису кінетики ізотермічної кристалізації для термопластичної полімерної матриці. У статті [3] наводяться результати досліджень кінетики ізотермічної кристалізації сплаву металу та відмічається, що рівняння Колмогорова-Аврамі адекватно описує процес кристалізації з розплаву. Статті [1–3] мають переважно методичне значення щодо встановлення адекватності моделі Колмогорова-Аврамі і не містять результатів широких параметричних досліджень. У роботі [4] на прикладі комерційного поліетиленгліколю досліджено вплив молекулярної маси на температуру кристалізації та швидкість росту кристалітів. В статті [5] наведено результати досліджень кінетики неізотермічної кристалізації поліпропілену, армованого багаточаровими вуглецевими нанотрубками та короткими скляними волокнами. Встановлено факт збільшення швидкості кристалізації та зменшення напівперіоду кристалізації поліпропілену за наявності мікро- та нанопоповнювачів. Показано, що модель Колмогорова-Аврамі достатньо достовірно описує поведінку поліпропілену лише за умови, що частка його кристалізації не перевищує 70 %. За межами цього рівня спостерігається значна розбіжність експериментальних результатів та теоретичних розрахунків. Стаття [5], як і вище-

наведені роботи, носить значною мірою методичний характер, в ній, зокрема, встановлюються межі застосування рівняння Колмогорова-Аврамі для досліджуваних композитів. Результати досліджень кінетики неізотермічної кристалізації чистого полівінільного спирту та його нанокompозиту на основі нанокристалів целюліти NaX представлено у статті [6]. Виходячи з результатів досліджень кінетики кристалізації, які базуються на даних диференціально скануючої калориметрії, було показано, що нанокристали NaX виконують роль центрів зародкоутворення при кристалізації. Це було враховано у теоретичній моделі, що дозволило значно покращити математичний опис результатів експериментів. Тобто в роботі [6] розвинуто уявлення про механізми кристалізації полімерних композитів. Однак практично відсутні дослідження цього процесу щодо впливу визначальних факторів на його основні характеристики. Робота [7] присвячена вивченню впливу кількості армування та швидкості охолодження на кінетику неізотермічної кристалізації нанокompозитів на основі поліаміду 6. При цьому використовувалися два методи приготування нанокompозитів. Показано, що від методу приготування суттєво залежить структуроутворення та теплофізичні властивості таких композитів. Робота [7] проте обмежується дослідженнями полімерних композитів на основі однієї полімерної матриці. У роботі [8] досліджено закономірності впливу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на кінетику неізотермічної кристалізації полімерних композитів із застосуванням ізоконверсійного методу з диференціальною скануючою калориметрією і методу оптичної мікроскопії у поляризованому світлі. У цьому дослідженні дещо розширюється діапазон застосовуваних наповнювачів, який залишається, менше з тим, незначним. А саме, розглядаються особливості кристалізації композитів для деяких варіантів функціоналізації ВНТ. Стаття [9] присвячена аналізу особливостей кристалізації полімерних композитів, наповнених наночастинами міді, при різних масових частках наповнювача (0,5; 1,0; 2,0 і 4,0) %. Робота стосується ряду питань, дотичних до процесу кристалізації полімерних композитів, що розглядаються. Однак в ній практично відсутні дослідження щодо впливу різних визначальних параметрів на характеристики структуроутворення композиційних матеріалів (за винятком масової частки наповнювача). У роботі [10] розглянуто ефекти впливу ВНТ, функціоналізованих кислотою та октадециламіном, на характеристики процесу кристалізації поліетилену. При цьому значна увага приділяється порівняльному аналізу моделей кристалізації за наявності і відсутності функціоналізації ВНТ. В дослідженні [10] розглядається лише кілька варіантів сполучень полімерної матриці і наповнювача. В [11] наведено результати досліджень механізмів структуроутворення при кристалізації полімерних композитів на основі полікарбонату, наповнених мікрочастинами алюмінію або вуглецевими нанотрубками. Дослідження [12] присвячено встановленню закономірностей формування структури полімерних композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками. В ньому, зокрема, наводяться дані порівняльного аналізу характеристик структуроутворення при застосуванні різних полімерних матриць – з полікарбонату та поліетилену. Особливості впливу методів одержання полімерних композитів на

механізми їх структуроутворення аналізуються в дослідженнях [13, 14]. В них розглядаються композити на основі поліетилену, наповнені відповідно алюмінієм та ВНТ. В роботах [11–14] виконано докладні дослідження ефектів впливу на характеристики структуроутворення композитів таких факторів, як масова частка наповнювача та швидкість їх охолодження з розплаву. Проте всі вони характеризуються відсутністю певної комплексності досліджень щодо множини комбінацій полімерів та наповнювачів, різних методів одержання композитів тощо.

Отже, наявні дослідження закономірностей структуроутворення полімерних мікрокомпозитів однак не охоплюють великого кола питань, вирішення яких необхідне для розроблення цих композитів із заданими характеристиками. Зокрема, подальшого розвитку потребують дослідження закономірностей формування структури полімерних мікрокомпозитів для різних варіантів сполучень полімерних матриць і наповнювачів, при застосуванні різних методів одержання даних композитів тощо. Важливим для вказаних умов є також вивчення впливу на особливості структуроутворення полімерних мікрокомпозитів таких чинників, як швидкість їх охолодження з розплаву, масова частка наповнювача та ін.

3. Мета і завдання дослідження

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей формування структури полімерних мікрокомпозитів на основі поліетилену, поліпропілену і полікарбонату при їх наповненні частинками міді за умови варіювання в широких межах основних визначальних параметрів. Це дасть можливість отримати інформацію, необхідну для управління властивостями даних матеріалів за рахунок зміни їхньої структури при створенні композитів з наперед заданими характеристиками стосовно різних областей їх застосування.

Для досягнення поставленої мети вирішенню підлягали такі завдання:

– виконати комплекс експериментальних досліджень з визначення екзотерм кристалізації композитів при їх охолодженні з розплаву у відносно широких межах зміни масової частки наповнювача та швидкості охолодження для різних методів одержання композитів;

– визначити характеристики структуроутворення досліджуваних полімерних мікрокомпозитів.

4. Матеріали і методи дослідження механізмів структуроутворення полімерних мікрокомпозитів

В роботі використовувалась експериментально-теоретична методика встановлення механізмів структуроутворення полімерних композитів, яка включала два етапи. Перший з них полягав у експериментальному визначенні екзотерм кристалізації композиту при його охолодженні з розплаву з заданою постійною швидкістю. На другому етапі методики з використанням одержаних експериментальних даних теоретично визначались характеристики структуроутворення композитів.

Щодо експериментального одержання полімерних мікрокомполімерів, то в роботі застосовувалися два методи, що базуються на змішуванні компонентів відповідно у сухому вигляді та у розплаві полімеру.

4. 1. Експериментальні методи одержання мікрокомполімерів

Перший із застосовуваних методів (метод I) одержання мікрокомполімерів засновано на змішуванні компонентів, які знаходяться у сухому вигляді, із застосуванням магнітної мішалки і ультразвукового диспергатора. Мірна склянка з відповідним гранульованим полімером та мікрочастинками наповнювача розміщується у магнітній мішалці (Velp scientifica F2052). У склянці всередині суміші компонентів встановлюються два якоря, які обертаються у магнітному полі навколо своїх осей. Крім того у склянці розташовується шток ультразвукового диспергатора (УЗДН-А150). Залежно від типу полімеру встановлюється час змішування (9–23 хв.) та швидкість обертання якорів у магнітному полі (2–9 об/с), а також потужність (30–45 Вт) та час роботи ультразвукового диспергатора (7–21 хв.). Другий метод (метод II) базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру із застосуванням дискового екструдера. Суміш компонентів композиційного матеріалу у прес-формі екструдера ущільнюється за допомогою гідравлічного преса. Далі суміш нагрівається у прес-формі до температури, що перевищує температуру плавлення (склування) полімеру на 20–70 °С залежно від типу полімеру. Обертання металевого поршня, який поступово опускається в область розплаву полімеру, забезпечує змішування компонентів композиту. У визначений час композиційний матеріал проходить через отвір у нижній частині прес-форми.

Фінішною операцією обох застосовуваних методів є гаряче пресування отриманої композиції. Останнє здійснюється у спеціальній установці, в якій реалізується нагрівання композиту при нормальному тиску до температури, що на 20 °С перевищує температуру плавлення (склування) полімеру. Після витримки при вказаній температурі, яка триває 15–20 хв., відбувається пресування зразків композиційного матеріалу при подальшому наданні їм необхідної форми.

Застосовувані як наповнювач мікрочастинки міді одержувались з мідних ошурків шляхом їх розтирання у шаровому млині теж саме до утворення частинок розміром 0,5...1,0 мкм. Геометричні характеристики частинок визначалися методом оптичної мікроскопії. Частинок мали форму кулі та сплющеної кулі.

4. 2. Експериментальне визначення екзотерм кристалізації полімерних мікрокомполімерів

Побудова експериментальних екзотерм кристалізації композиту при його охолодженні з розплаву із заданою постійною швидкістю здійснювалася у такий спосіб. Зразок, розміщений у комірці, нагрівався до температури, що перевищує температуру плавлення полімеру на 50 К, витримувався при даній температурі 180 с і далі охолоджувався при фіксованій швидкості його охолодження ($V_f=0,5...20,0$ К/хв). Питомий тепловий потік Q_p , що відводиться від композиту,

визначався в атмосфері сухого азоту методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням приладу Перкіна-Елмера DSC-2 з модифікованим програмним забезпеченням від IFA GmbUlm.

4. 3. Теоретичне визначення характеристик структуроутворення полімерних мікрокомполімерів

Отримані експериментальні дані щодо кінетики кристалізації композитів, як уже зазначалося, були основою для теоретичного визначення відповідних параметрів структуроутворення. При цьому розглядалися дві стадії структуроутворення – початкова стадія кристалізації (стадія нуклеації) і стадія кристалізації в усьому об'ємі композиту. В першій із вказаних ситуацій визначенню підлягали такі основні характеристики кристалізації, як приведений параметр нуклеації a_m і приведений транспортний бар'єр K_m

$$a_m = Z/k(\Delta H_m^o)^m, K_m = A \exp(\Delta E/kT_N), \quad (1)$$

де Z – енергія нуклеації; k – стала Больцмана; ΔH_m^o – ентальпія плавлення; m – безрозмірний параметр форми; T_N – температура початку кристалізації; ΔE – енергія активації; A – числовий коефіцієнт.

Крім того, необхідно було провести аналіз розмірності кристалізації, пов'язаної з параметром m .

Для визначення величин a_m і K_m застосовувалось рівняння нуклеації [15]

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

де V_t – швидкість охолодження; T_M – температура розплаву, що відповідає максимальному значенню питомого теплового потоку; ΔT – температурний інтервал кристалізації.

Розв'язування даного рівняння здійснювалося із застосуванням методу найменших квадратів і використанням отриманих в результаті експериментальних досліджень величин T_N , T_M і ΔT . При цьому з метою аналізу розмірності кристалізації рівняння (2) розв'язувалося для $m=1$ і $m=2$.

Стосовно другої стадії кристалізації (кристалізації в усьому об'ємі композиту), то тут експериментальні екзотерми кристалізації розглядалися в припущенні наявності двох механізмів кристалізації, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (що реалізується на флуктуаціях густини полімеру), і другий – з кристалізацією, в якій роль її центрів відіграють частинки наповнювача. Відповідно результати експериментів щодо кінетики кристалізації аналізувались згідно з модифікованим рівнянням Колмогорова – Аврамі

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

де f – відносна частка механізму кристалізації, пов'язаного з кристалізацією власне полімерної матриці; K_n – ефективна константа швидкості; n – псевдопараметр форми; α – відносна об'ємна частка кристалічної фази; τ – приведений час, $\tau = V_t \cdot t$; t – час; нарядкові індекси «'» і «''» відносять величини до першого і другого із зазначених механізмів.

5. Результати досліджень закономірностей структуроутворення полімерних мікрокомпозитів, наповнених частинками міді

5.1. Результати досліджень з визначення екзотерм кристалізації полімерних мікрокомпозитів

Експериментальні дослідження характеристик процесу кристалізації полімерних мікрокомпозитів при їх охолодженні з розплаву проведено при зміні масової частки ω мікрочастинок міді від 0,2 % до 4,0 % та при варіюванні швидкості охолодження від 0,5 К/хв до 20,0 К/хв. При цьому дослідженню підлягали композити, отримані двома описаними вище методами, які базуються відповідно на змішуванні компонентів у сухому вигляді та у розплаві полімеру.

В табл. 1 наведено відповідні результати досліджень характеристик процесу кристалізації. Дані досліджень щодо впливу масової частки наповнювача ω на параметри процесу кристалізації полімерних мікрокомпозитів подаються в табл. 2.

В наведених таблицях представлено дані стосовно таких основних характеристик процесу кристалізації, як температура початку T_N , кінця T_K кристалізації і температурний інтервал кристалізації ΔT , а також максимальне значення питомого теплового потоку Q_n^{\max} та відповідна температура T_M . Наведені результати одержано для умов охолодження дисперснонаповнених мікрокомпозитів з різними матрицями – з поліетилену, поліпропілену та полікарбонату.

На рис. 2 для досліджуваних композитів подаються дані щодо значень питомого теплового потоку Q_n^{\max} , а на рис. 3 – щодо рівня характерних температур процесу кристалізації композитів.

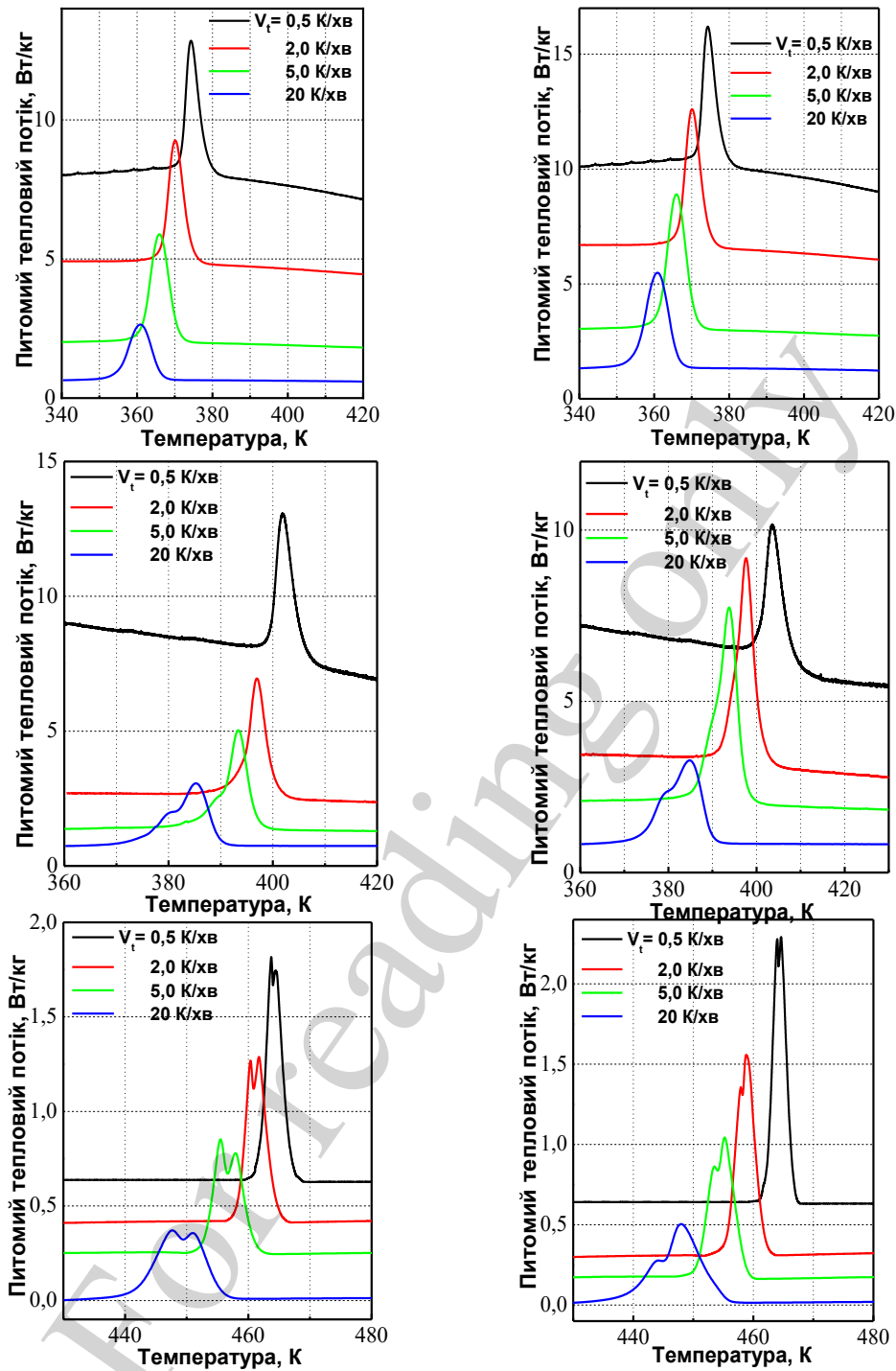


Рис. 1. Екзотерми кристалізації для полімерних мікрокомполімерів, наповнених частинками міді, при вмісті наповнювача $\omega=4,0\%$ для фіксованих швидкостей охолодження композиту з розплаву V_t , отриманих двома розглянутими методами на основі різних полімерних матриць: *a* – матриця – поліетилен, метод I; *b* – матриця – поліпропілен, метод I; *c* – матриця полікарбонат, метод I; *d* – матриця поліетилен, метод II; *e* – матриця поліпропілен, метод II; *f* – матриця полікарбонат, метод II

Таблиця 1

Характеристики процесу кристалізації полімерних мікрокомполімерів на основі поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, наповнених частинками міді, при різних методах їх отримання для $\omega=4,0\%$

V_t , К/ХВ	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг	V_t , К/ХВ	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг
Метод I						Метод II					
Матриця-поліетилен											
0,5	379,2	373,7	368,8	10,4	12,8	0,5	379,0	373,3	367,7	11,3	16,2
2,0	378,2	372,2	367,2	11,0	9,2	2,0	378,0	372,4	366,7	11,3	12,6
5,0	375,1	368,2	361,7	13,3	5,8	5,0	374,7	369,0	363,3	11,4	9,0
20,0	364,8	357,2	350,2	14,6	2,7	20,0	364,7	358,9	353,2	11,5	5,6
Матриця-поліпропілен											
0,5	408,4	404,9	401,4	7,0	11,91	0,5	408,5	405,1	401,7	6,8	10,2
2,0	402,6	398,3	394	8,6	6,89	2,0	402,1	397,9	393,7	8,4	9,4
5,0	399,1	394,1; 389,3	390,2	8,9	5,07; 2,54	5,0	400,2	395,4	390,7	9,5	7,9
20,0	392,1	387,0; 386,2	381,9	10,2	3,08; 2,00	20,0	392,6	386,2; 379,1	381,7	10,9	3,17 2,43
Матриця-полікарбонат											
0,5	468,6	464,5; 465,4	460,4	8,2	1,82; 1,75	0,5	468,9	464,5; 463,6	463,0	5,9	2,28; 2,27
2,0	466,2	461,7; 463,0	457,3	8,9	1,30; 1,28	2,0	466,3	457,3; 459,4	459,6	6,7	1,56; 1,34
5,0	462,5	455,1; 458,6	451,8	10,7	0,85; 0,77	5,0	462,4	453,9; 456,6	455,5	6,9	1,04; 0,86
20,0	457,9	447,5; 452,4	440,4	17,5	0,38; 0,37	20,0	457,8	443,8; 448,1	443,9	13,9	0,51; 0,27

Таблиця 2

Характеристики процесу кристалізації полімерних мікрокомполімерів на основі поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, наповнених частинками міді, при різних методах їх отримання для $V_t=5,0$ К/хв

ω , %	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг	ω , %	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг
Метод I						Метод II					
Матриця-поліетилен											
0,2	376,0	369,3	362,9	13,1	6,2	0,2	375,8	369,3	362,5	13,3	10,1
0,3	375,5	368,7	361,9	13,6	5,9	0,3	375,1	369,2	363,4	11,7	9,1
1,0	375,2	368,4	361,7	13,5	5,8	1,0	374,9	369,1	363,4	11,5	9,0
4,0	375,1	368,2	361,7	13,3	5,8	4,0	374,7	369,0	363,3	11,4	9,0
Матриця-поліпропілен											
0,2	400,2	395,1	389,9	10,3	7,20	0,2	400,0	394,7	389,4	10,6	9,3
0,3	400,4	395,5; 394,1	390,7	9,7	7,00; 6,25	0,3	400,1	395,0	389,9	10,2	8,5
1,0	401,8	393,7; 390,0	392,5	9,3	6,50; 5,20	1,0	400,8	395,8	390,9	9,9	8,1
4,0	399,1	394,1; 389,3	390,2	8,9	5,07; 2,54	4,0	400,2	395,4	390,7	9,5	7,9
Матриця-полікарбонат											
0,2	461,5	456,1	452,0	9,5	1,39	0,2	461,3	455,5	451,8	9,4	2,00
0,3	461,5	455,9	452,1	9,4	1,32	0,3	461,4	455,4	452,1	9,3	1,60
1,0	462,2	456,9; 455,5	451,7	10,5	1,19; 1,05	1,0	462,2	456,3; 455,6	454,3	7,1	1,20; 1,05
4,0	462,5	455,1; 458,6	451,8	10,7	0,85; 0,77	4,0	462,4	458,9; 457,6	455,5	6,9	1,04; 0,86

Результати досліджень, представлені в табл. 1, 2 та на рис. 2, відповідають двом досліджуваним методам одержання полімерних композитів.

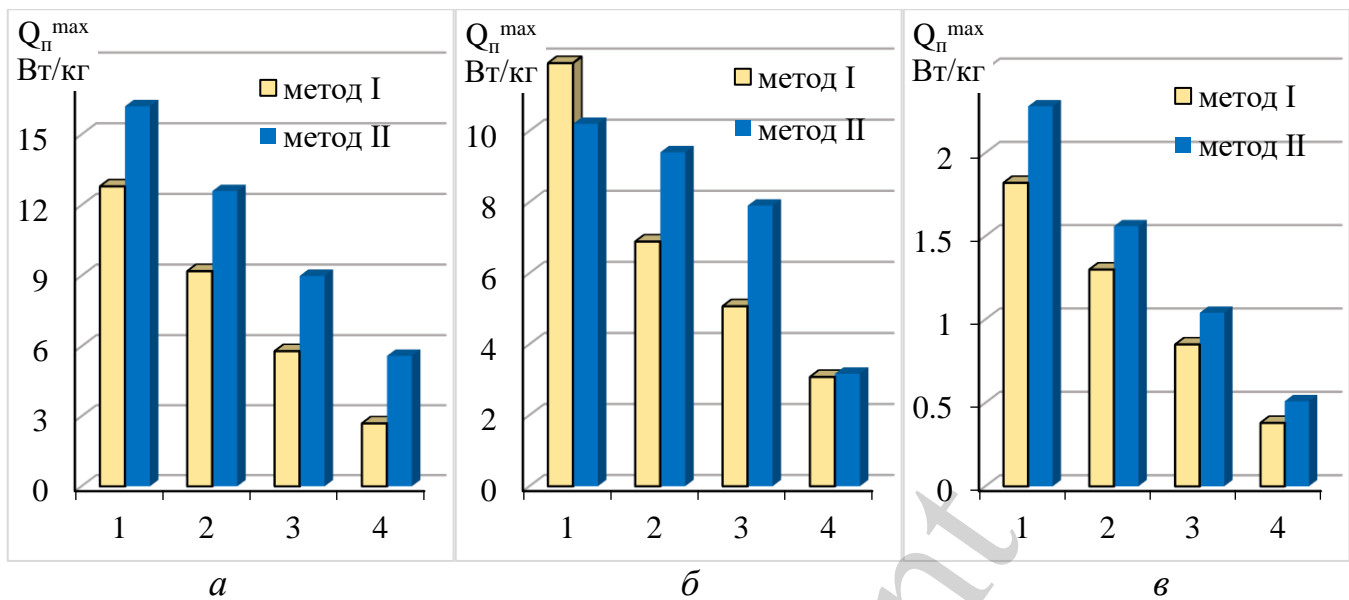


Рис. 2. Максимальні значення питомого теплового потоку Q_n^{\max} для полімерних композитів, наповнених мікрочастинками міді, при вмісті наповнювача $\omega=4,0\%$ для фіксованих швидкостей охолодження композиту з розплаву V_t при застосуванні двох методів їх отримання та різних полімерних матриць: *a* – матриця – поліетилен; *б* – матриця – поліпропілен; *в* – матриця – полікарбонат; 1 – $V_t=0,5$ К/хв; 2 – $V_t=2,0$ К/хв; 3 – $V_t=5,0$ К/хв; 4 – $V_t=20,0$ К/хв.

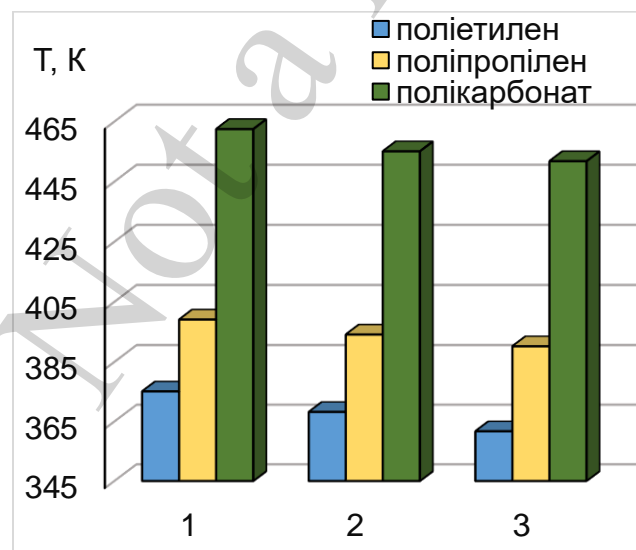


Рис. 3. Температурні характеристики процесу кристалізації полімерних композитів, наповнених мікрочастинками міді, для $\omega=4,0\%$, $V_t=5,0$ К/хв при застосуванні методу I для одержання композитів на основі різних полімерних матриць: 1 – температура початку T_N кристалізації; 2 – температура розплаву T_M , що відповідає максимальному значенню питомого теплового потоку; 3 – температура кінця T_k кристалізації.

5. 2. Результати теоретичних досліджень з визначення характеристик структуроутворення полімерних мікрокомполімерів

З використанням одержаних експериментальних даних щодо екзотерм кристалізації на другому етапі досліджень, як вже відмічалось, теоретично визначалися характеристики структуроутворення для двох стадій кристалізації полімерних композитів.

В табл. 3 до прикладу наведено відповідні дані для початкової стадії кристалізації – стадії зародження окремих структурно-впорядкованих підобластей для $V_f=2,0$ К/хв. Представлені результати одержано із застосуванням рівняння (2) для двох значень параметра форми m ($m=1$ та $m=2$). Величина R в табл. 3 позначає коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних.

Таблиця 3

Параметри структуроутворення на початковій стадії кристалізації полімерних мікрокомполімерів на основі поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, наповнених частинками міді, при різних методах їх отримання для $V_f=2,0$ К/хв

ω , %	a_1 , К	K_1 , 1/с	R_1	a_2 , 10^{-6} К	K_2 , 1/с	R_2	a_1 , К	K_1 , 1/с	R_1	a_2 , 10^{-6} К	K_2 , 1/с	R_2
Метод I						Метод II						
Матриця-поліетилен												
0,2	0,164	0,053	0,80	2,94	0,102	0,96	0,179	0,052	0,81	2,94	0,101	0,95
0,3	0,189	0,050	0,85	3,21	0,092	0,97	0,195	0,049	0,82	3,02	0,061	0,94
1,0	0,195	0,039	0,88	3,34	0,056	0,95	0,223	0,038	0,82	3,12	0,059	0,93
4,0	0,231	0,031	0,89	3,97	0,052	0,98	0,246	0,029	0,81	4,32	0,051	0,97
Матриця-поліпропілен												
0,2	0,162	0,074	0,85	2,86	0,109	0,95	0,169	0,071	0,88	2,98	0,098	0,97
0,3	0,164	0,069	0,82	2,98	0,101	0,92	0,216	0,064	0,89	3,56	0,092	0,95
1,0	0,203	0,062	0,84	3,45	0,081	0,93	0,243	0,058	0,85	3,98	0,056	0,92
4,0	0,243	0,058	0,85	3,98	0,069	0,97	0,297	0,055	0,85	4,56	0,045	0,92
Матриця-полікарбонат												
0,2	0,324	0,049	0,83	1,86	0,94	0,991	0,349	0,048	0,92	2,05	0,97	0,96
0,3	0,332	0,042	0,84	1,99	0,92	0,992	0,356	0,039	0,93	2,09	0,93	0,95
1,0	0,344	0,037	0,83	2,01	0,75	0,996	0,376	0,034	0,92	2,13	0,79	0,92
4,0	0,366	0,035	0,81	2,03	0,73	0,997	0,379	0,030	0,92	2,18	0,77	0,90

Рис. 4 ілюструє результати досліджень щодо значень приведенного параметра нуклеації a_m для досліджуваних полімерних мікрокомполімерів.

Табл. 4 ілюструє результати досліджень для другої стадії структуроутворення – стадії кристалізації в усьому об'ємі композиту для $\omega=4,0$ %.

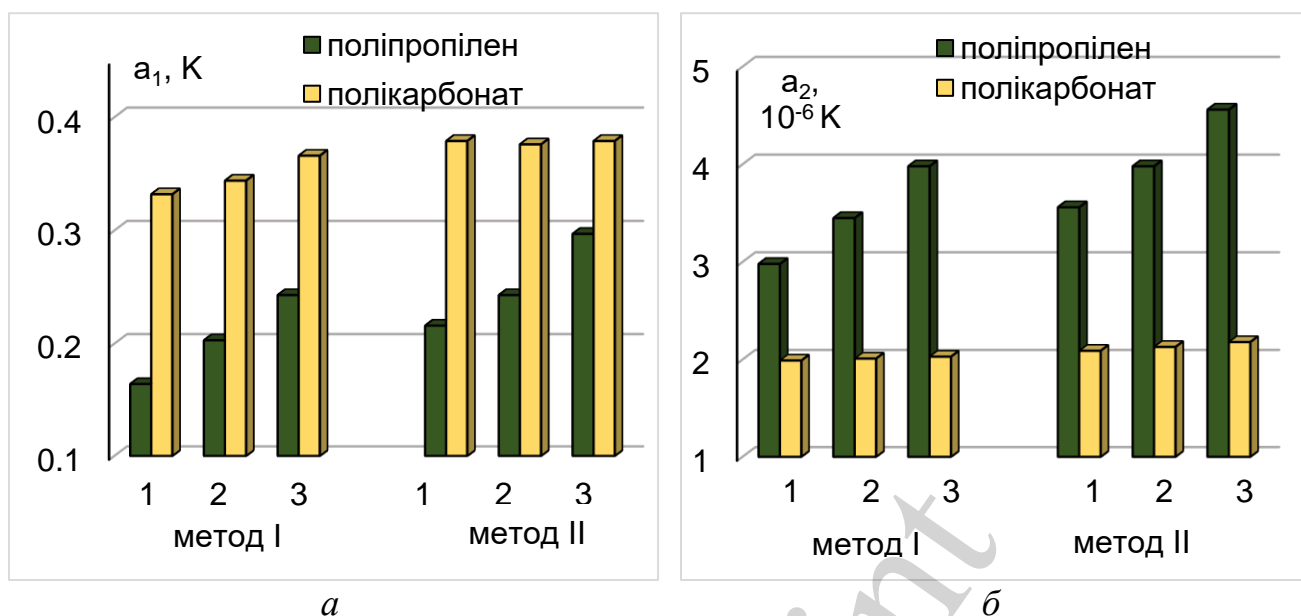


Рис. 4. Значення приведених параметрів нуклеації a_m для полімерних композитів на основі поліпропілену та полікарбонату, наповнених мікрочастинками міді, при $V_i=2,0$ К/хв для двох методів одержання досліджуваних полімерних композиційних матеріалів та різних масових часток наповнювача ω : 1 – $\omega=0,3$ %; 2 – $\omega=1,0$ %; 3 – $\omega=4,0$ %; a – параметр нуклеації a_1 ; b – параметр нуклеації a_2

Таблиця 4

Параметри структуроутворення на стадії кристалізації в об'ємі полімерних мікрокомпозитів на основі поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, наповнених частинками міді, при різних методах їх отримання для $\omega=4,0$ %

V_i , К/хв	f	n'	$K'_n \cdot 10^{-5}$ $K^{-n'}$	n''	$K''_n \cdot 10^{-5}$ $K^{-n''}$	$\chi^2, 10^{-5}$	f	n'	$K'_n \cdot 10^{-5}$ $K^{-n'}$	n''	$K''_n \cdot 10^{-5}$ $K^{-n''}$	$\chi^2, 10^{-5}$
Метод I						Метод II						
Матриця-поліетилен												
0,5	0,80	3,0	99	3,2	145	8	0,81	3,2	96	2,9	155	3
2	0,78	3,1	97	3,1	176	4	0,81	3,1	85	2,9	166	3
5	0,77	3,0	104	3,1	207	7	0,80	3,2	84	3,0	207	3
20	0,79	3,1	107	3,2	278	4	0,79	3,1	73	3,1	232	7
Матриця-поліпропілен												
0,5	0,80	5,2	129	4,4	356	8	0,84	5,0	56	4,6	182	7
2	0,82	5,0	134	4,5	348	2	0,83	5,0	94	4,5	162	6
5	0,82	4,8	129	4,5	356	7	0,82	5,1	97	4,6	166	5
20	0,83	4,9	142	4,4	324	6	0,84	4,8	67	4,3	154	8
Матриця - полікарбонат												
0,5	0,82	4,4	310	4,0	362	6	0,83	4,5	93	3,8	345	2
2	0,83	4,6	316	4,0	372	7	0,83	4,7	85	3,8	349	5
5	0,84	4,4	323	3,9	382	5	0,84	4,6	86	3,9	351	6
20	0,85	4,5	345	4,1	385	9	0,85	4,6	91	4,0	362	8

Тут наведено дані щодо відносної частки f механізму структуроутворення, пов'язаного з кристалізацією власне полімерної матриці, значення псевдопараметру форми n та ефективної константи швидкості K_n для двох механізмів кристалізації. Перший з них реалізується на флуктуаціях густини полімеру, а в другому роль центрів кристалізації відіграють частинки наповнювача. Величина χ^2 в табл. 4 позначає дисперсію.

Дані, представлені на рис. 5, ілюструють величини псевдопараметру форми n стосовно досліджуваних умов.

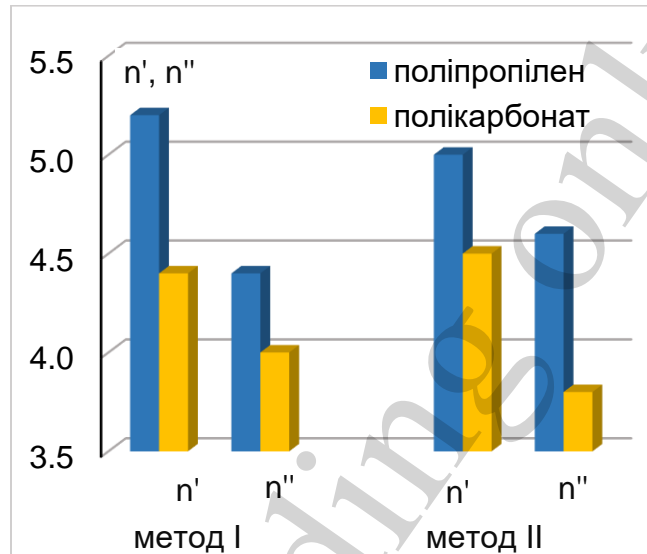


Рис. 5. Значення псевдопараметрів форми n' та n'' для полімерних композитів на основі поліпропілену і полікарбонату, наповнених частинками міді, при $V_t=5,0$ К/хв, $\omega=4,0$ % для двох розглянутих методів одержання досліджуваних матеріалів.

Результати, наведені в табл. 4 та на рис. 5, одержано на основі модифікованого рівняння Колмогорова-Аврамі (3).

6. Обговорення результатів досліджень закономірностей формування структури полімерних мікрокомпозитів при їх наповненні частинками міді

6.1. Обговорення результатів досліджень з визначення екзотерм кристалізації полімерних мікрокомпозитів

Згідно з одержаними даними (табл. 1) для всіх досліджуваних композитів з різними полімерними матрицями при застосуванні обох методів їх отримання зростання швидкості охолодження V_t спричиняє зниження температур початку T_N , кінця T_K процесу кристалізації та температури T_M , що відповідає максимальному значенню питомого теплового потоку Q_n^{\max} . При цьому величина Q_n^{\max} суттєво зменшується. Звертає на себе увагу також той факт, що за інших однакових умов більші значення Q_n^{\max} відповідають композитам, одержаним за методом II (рис. 2).

Як свідчать результати досліджень, вказані вище характеристики процесу кристалізації при однакових значеннях V_t суттєво відрізняються для композитів на основі різних полімерних матриць (рис. 3). Найбільші величини температур T_N , T_K і T_M відповідають композитам на основі полікарбонату, дещо менші – поліпропілену і найменші – поліетилену. Наприклад, при $\omega=4,0\%$ і $V_t=20,0$ К/хв температура початку кристалізації становить 364,8 К та 457,9 К для композиційних матеріалів з матрицею з поліетилену та полікарбонату. Тобто різниця вказаних температур дорівнює 93,1 К. Відмінність температур кінця кристалізації становить за цих умов 90,2 К.

Щодо величини максимального теплового потоку Q_n^{\max} , то згідно з одержаними даними вона також суттєво залежить від типу полімерної матриці. При цьому має місце тенденція до зменшення значень Q_n^{\max} при переході від матриці з поліетилену до матриці з поліпропілену та далі – з полікарбонату. Дана тенденція реалізується повною мірою для полімерних композитів, одержаних за методом II, і з певними винятками для матеріалів, одержаних за методом I. А саме, при $V_t=20,0$ К/хв величина Q_n^{\max} для композиту на основі поліпропілену перевищує відповідне значення для поліетилену (рис. 2).

Результати досліджень свідчать також про те, що тип полімерної матриці спричиняє значний вплив на характер екзотерм кристалізації для відповідних полімерних композитів. Як видно з рис. 1, а, з, при використанні полімерної матриці з поліетилену у досліджуваному діапазоні зміни швидкості охолодження V_t екзотерми кристалізації мають лише унімодальний пік для композитів, одержаних як за методом I, так і за методом II. Для композитів на основі поліпропілену зі збільшенням V_t відбувається трансформація унімодального піку на кривій $Q_n=f(T)$ у бімодальний (рис. 1, б, д). Однак значення V_t , при яких спостерігається дана трансформація, суттєво відрізняються для різних методів одержання досліджуваних полімерних композитів. А саме, у разі застосування методу I бімодальний пік з'являється при $V_t=5,0$ К/хв, а методу II – лише при $V_t=20,0$ К/хв.

Щодо полімерних композитів на основі полікарбонату, то згідно з результатами експериментів відповідні екзотерми кристалізації характеризуються наявністю бімодального піку на кривій $Q_n=f(T)$ в усьому досліджуваному діапазоні зміни швидкості охолодження V_t . При цьому такий характер екзотерм кристалізації має місце для обох застосовуваних методів одержання полімерних композиційних матеріалів. (рис. 1, в, е)

Згідно з одержаними даними, величина масової частки наповнювача ω менш суттєво впливає на характеристики процесу кристалізації, ніж швидкість охолодження V_t композиту з розплаву. Як видно з табл. 2, збільшення ω від 0,2 до 4,0 % призводить до відносно незначних змін температур початку і кінця кристалізації для всіх досліджуваних полімерних мікрокомпозитів при обох методах їх одержання. При цьому має місце тенденція до зменшення величини питомого теплово-

го потоку $Q_{\text{п}}^{\text{max}}$. Його відносні зниження є найбільшими для полікарбонату, дещо меншими – для поліпропілену і найменшими – для поліетилену.

Звертає на себе увагу той факт, що величина ω по різному впливає на характер екзотерм кристалізації для композитів на основі різних полімерних матриць. Так, для композитів на основі матриці з поліетилену екзотерми кристалізації характеризуються наявністю унімодального піку у всьому діапазоні зміни ω . При застосуванні матриць з поліпропілену та полікарбонату для мікрокомпозитів, одержаних за методом I, зі зростанням ω на екзотермі кристалізації має місце зміна унімодального піку на бімодальний. Що ж до цих композитів, одержаних за методом II, то для композитів на основі полікарбонату вказана зміна спостерігається, а на основі поліпропілену вона відсутня (табл. 2).

6. 2. Обговорення результатів теоретичних досліджень з визначення характеристик структуроутворення полімерних мікрокомпозитів

На основі одержаних в результаті експериментальних досліджень екзотерм кристалізації, як вже зазначалося, проводилось теоретичне визначення параметрів структуроутворення. Згідно з даними, наведеними в табл. 3, на першій стадії кристалізації – стадії нуклеації мають місце два механізми структуроутворення: двовимірний, площинний ($m=1$) і тривимірний, об'ємний ($m=2$). Про це свідчать значення коефіцієнтів R_1 та R_2 , що підтверджують задовільну кореляцію між результатами експериментів і розрахунків.

Той факт, що за вказаних умов величини R_2 є вищими, ніж R_1 , вказує на перевагу об'ємного механізму над площинним. Виняток становить лише ситуація, що відповідає кристалізації мікрокомпозитів на основі полікарбонату, одержаних за методом II. Як видно з табл. 3, тут величини R_1 та R_2 є співставними за величиною. Тобто за цих умов мають місце близькі за значеннями частки площинного і об'ємного механізмів структуроутворення.

Щодо поведінки параметра нуклеації a_m , то згідно з одержаними даними його значення зростають зі збільшенням масової частки наповнювача при застосуванні різних полімерних матриць для обох методів отримання композитів (табл. 3, рис. 4). При цьому відмінності у величинах a_m для матриць з поліетилену і поліпропілену є відносно незначними. Значення ж a_1 для матриць з полікарбонату суттєво перевищують відповідні значення для вказаних матриць, а величини a_2 – навпаки є помітно нижчими.

Слід також зазначити наявність тенденції до зростання значень приведенного параметру нуклеації a_m для композитів, одержаних за методом II у порівнянні з методом I. Дана тенденція дещо порушується у разі матриці з поліетилену щодо величини a_2 (табл. 3).

Як показали результати досліджень, значення приведенного транспортного бар'єру K_n зі зростанням ω зменшуються для композитів на основі різних полімерних матриць. Це вказує на збільшення обмежень щодо транспорту сегментів мат-

риці через поверхню ламель-кристал. При цьому значення K_n в цілому є дещо більшими для композитів, одержаних за методом I. Виняток становлять величини K_2 відносно полімерних композитів на основі полікарбонату.

Щодо другої стадії кристалізації, яка відбувається в усьому об'ємі композиційного матеріалу, то тут, як вище зазначалося, дослідженню підлягали два механізми кристалоутворення. Перший має місце на флуктуаціях густини полімеру у другому центрами кристалізації слугують мікрочастинки наповнювача. Як видно з табл. 4, для композитів на основі поліетилену для двох вказаних механізмів структуроутворення псевдопараметр форми $n \approx 3$ при всіх значеннях ω та обох методах одержання даних композиційних матеріалів. Це означає, що кристалізація на флуктуаціях густини полімеру і кристалізація, пов'язана з мікрочастинками міді, відбуваються за об'ємним механізмом.

Наведені дані свідчать також, що для композитів на основі поліпропілену і полікарбонату псевдопараметр форми n змінюється в межах 3,8...5,2. Це вказує на те, що при кристалізації, пов'язаній як з полімерною матрицею, так і з наповнювачем, має місце механізм напруженої матриці. Звертає на себе увагу той факт, що даний механізм при застосуванні матриць з поліпропілену є дещо більш яскраво вираженим, ніж у разі матриць з полікарбонату (табл. 4, рис. 5).

Виконана робота стосується тільки особливостей структуроутворення полімерних мікрокомпозитів певного типу. Вона не містить досліджень щодо взаємозв'язку структуроутворення з властивостями одержуваних композиційних матеріалів.

Подальший розвиток даного дослідження полягатиме у встановленні залежності властивостей досліджуваних композитів від характеристик їх структуроутворення. Значний інтерес становитиме також аналіз можливостей управління властивостями полімерних композитів шляхом зміни їх структури.

7. Висновки

1. Одержано експериментальні дані щодо екзотерм кристалізації для полімерних композитів, наповнених мікрочастинками міді. Виконано аналіз характеристик кристалізації при застосуванні різних полімерних матриць – з поліетилену, поліпропілену та полікарбонату. Експерименти проведено у відносно широкому діапазоні зміни масової частки наповнювача (від 0,2 до 4,0 %) та швидкості охолодження композиційних матеріалів (від 0,5 до 20,0 К/хв). Досліджувані композити одержано на основі методів, заснованих на змішуванні компонентів у сухому вигляді (метод I) та у розплаві полімеру (метод II). Виявлено ефекти впливу швидкості охолодження композитів V_t з розплаву, масової частки наповнювача ω та методу отримання композитів на основні характеристики процесу кристалізації. Зокрема, показано, що у досліджуваному діапазоні зміни V_t тип полімерної матриці суттєво впливає на характер екзотерм кристалізації щодо наявності унімодального або бімодального піку та його трансформації при зміні величини V_t . Встановлено також, що величина масової частки наповнювача ω спричиняє менш суттєвий вплив на характеристики процесу кристалізації композитів, ніж швидкість охолодження V_t .

2. З використанням результатів експериментальних досліджень екзотерм кристалізації полімерних композитів встановлено закономірності їх структуроутворення на двох стадіях кристалізації:

а) на початковій стадії кристалізації – стадії нуклеації. У відповідності з рівнянням нуклеації показано, що на даній стадії для всіх композитів, що розглядаються, при обох методах їх одержання наявні два механізми структуроутворення – площинний і об'ємний при деякій перевазі останнього;

б) на другій стадії кристалізації, що відбувається в усьому об'ємі композиту. Із застосуванням модифікованого рівняння Колмогорова-Аврамі досліджено два механізми кристалізації, перший з яких має місце на флуктуаціях густини полімеру, а у другому центрами кристалізації слугують частинки наповнювача. Показано, що для композитів на основі поліетилену при двох методах їх одержання вказані механізми є об'ємними. Встановлено також, що при застосуванні полімерних матриць з поліпропілену і полікарбонату кристалізація відбувається за механізмом напруженої матриці як на флуктуаціях густини полімеру, так і при її ініціалізації на частинках наповнювача.

Література

1. Privalko, V. P., Kawai, T., Lipalov, Y. S. (1979). Crystallization of filled nylon 6 III. Non-isothermal crystallization. *Colloid and Polymer Science*, 257 (10), 1042–1048. doi: <https://doi.org/10.1007/bf01761115>
2. Wunderlich, B. (2008). Thermodynamics and kinetics of crystallization of flexible molecules. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46 (24), 2647–2659. doi: <https://doi.org/10.1002/polb.21597>
3. Gao, Q., Jian, Z., Xu, J., Zhu, M., Chang, F., Han, A. (2016). Crystallization kinetics of the Cu₅₀Zr₅₀ metallic glass under isothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 244, 116–119. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.023>
4. Singfield, K. L., Chisholm, R. A., King, T. L. (2011). A Physical Chemistry Experiment in Polymer Crystallization Kinetics. *Journal of Chemical Education*, 89 (1), 159–162. doi: <https://doi.org/10.1021/ed100812v>
5. Rasana, N., Jayanarayanan, K., Pegoretti, A. (2018). Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/short glass fibre/multiwalled carbon nanotube composites. *RSC Advances*, 8 (68), 39127–39139. doi: <https://doi.org/10.1039/c8ra07243d>
6. Roushan, A. H., Omrani, A. (2020). Non-isothermal crystallization of NaX nanocrystals/poly (vinyl alcohol) nanocomposite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09452-x>
7. De Melo, C. C. N., Beatrice, C. A. G., Pessan, L. A., de Oliveira, A. D., Machado, F. M. (2018). Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide - reinforced polyamide 6 nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 667, 111–121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.014>
8. Montanheiro, T. L. do A., Menezes, B. R. C. de, Montagna, L. S., Beatrice, C. A. G., Marini, J., Lemes, A. P., Thim, G. P. (2020). Non-Isothermal Crystallization

Kinetics of Injection Grade PHBV and PHBV/Carbon Nanotubes Nanocomposites Using Isoconversional Method. *Journal of Composites Science*, 4 (2), 52. doi: <https://doi.org/10.3390/jcs4020052>

9. Mata-Padilla, J. M., Ávila-Orta, C. A., Almendárez-Camarillo, A., Martínez-Colunga, J. G., Hernández-Hernández, E., Cruz-Delgado, V. J. et. al. (2020). Non-isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene/copper nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09512-2>

10. Menezes, B., Campos, T., Montanheiro, T., Ribas, R., Cividanes, L., Thim, G. (2019). Non-Isothermal Crystallization Kinetic of Polyethylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites Using an Isoconversional Method. *Journal of Composites Science*, 3 (1), 21. doi: <https://doi.org/10.3390/jcs3010021>

11. Долинский, А. А., Фиалко, Н. М., Динжос, Р. В., Навродская, Р. А. (2015). Структурообразование полимерных микро- и нанокомполитов на основе поликарбоната в процессах их кристаллизации. *Промышленная теплотехника*, 37 (3), 5–15. URL: <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/issue/view/14/all-37-3-2015>

12. Фиалко, Н. М., Динжос, Р. В., Навродская, Р. А. (2016). Влияние типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование полимерных нанокомполитов. *Технологические системы*, 3 (76), 49–59. URL: http://technological-systems.com.ua/images/journal/2016/files/ts76_5.pdf

13. Фіалко, Н. М., Дінжос, Р. В., Навродська, Р. О., Мєранова, Н. О., Шєренковський, Ю. В. (2018). Закономірності кристалізації полімерних мікрокомполіційних матеріалів при різних методах їх отримання. *Промышленная теплотехника*, 40 (2), 5–11. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.2.2018.01>

14. Фіалко, Н. М., Дінжос, Р. В., Шєренковський, Ю. В., Прокопов, В. Г., Мєранова, Н. О., Навродська, Р. О. та ін. (2018). Особливості процесу структуроутворення нанокомполітів на основі полієтилену за його наповнення вуглецевими нанотрубками. *Науковий вісник НЛТУ України*, 28 (6), 74–80. doi: <https://doi.org/10.15421/40280614>

15. Вундерлих, Б. (1979). Физика макромолекул. Т. 2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. Москва: Мир, 576.