

УДК 678.742:678.5.046; 678.03:546.26

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАКРО- И НАНОУГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА МАРКИ ПЭ80Б

© 2011 Л.Я. Морова¹, С.Н. Попов¹, Е.С. Семенова¹, М.Е. Саввинова¹,
С.В. Соловьева¹, И.В. Мишаков², И.А. Стрельцов²

¹ Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

² Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 07.03.2011

В статье изложены результаты исследования физико-механических характеристик композитов на основе трубного полиэтилена марки ПЭ80Б, дисперсно-армированного макро- и нанокуглеродными волокнами. Установлено, что эффективность армирующего воздействия макроуглеродных волокон на полимерную матрицу определяется их поверхностными характеристиками – удельной поверхностью и наличием микродефектов. Показано, что применение углеродных нанонитей позволяет повысить адгезионное взаимодействие между компонентами композита.

Ключевые слова: *полиэтилен, углеродное волокно, прочностные характеристики, технология полимеров, армирование*

Применение наполнителей, отличающихся по свойствам, морфологии и содержанию в композите, позволяет в широких пределах регулировать многие физические, технологические и эксплуатационные свойства пластмасс. Волокнистые наполнители по ассортименту существенно уступают дисперсным, однако комплекс свойств, обеспечиваемый композитам данной группой наполнителей, уникален [1, 2]. Набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей хранения продуктов газонефтехимического комплекса [3, 4].

Цель работы: выбор рациональных составов дисперсно-армированных полимерных композиционных материалов на основе трубного полиэтилена марки ПЭ80Б и получение

Морова Лилия Ягьяевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: menseit@mail.ru
Попов Савва Николаевич, доктор технических наук, заместитель директора

Семенова Евгения Спартаковна, кандидат технических наук, научный сотрудник. E-mail: evgspar@rambler.ru

Саввинова Мария Евгеньевна, кандидат технических наук, научный сотрудник. E-mail: svv_maria@rambler.ru

Соловьева Светлана Владимировна, аспирантка. E-mail: rabota_svetlana@inbox.ru

Мишаков Илья Владимирович, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник. E-mail: mishakov@catalysis.ru

Стрельцов Иван Анатольевич, аспирант

материалов способных обеспечивать изделиям и конструкциям эффективную работу в экстремальных условиях Севера России.

В статье представлены результаты исследования композиционных материалов на основе полиэтилена марки ПЭ80Б, модифицированного рублеными макроуглеродными волокнами 2-х типов: УВИС АК-П (волоконный материал на основе гидрата целлюлозы) и УКН-М (волоконный материал на основе полиакрилонитрила), производства ООО «НПЦ» УВИКОМ, а также углеродными нанонитями (нановолокнами) 3 различных модификаций – коаксиально-конической, перистой и стопчатой, синтезированных в Институте катализа СО РАН. Также данные дисперсно-армирующие наполнители использовались в сочетании.

Исследование физико-механических характеристик полиэтиленовых композитов при растяжении и сжатии производилось согласно ГОСТ 11262-80, 4651-82, 9550-81. Результаты исследования влияния макроуглеродных волокон на прочностные характеристики композитов при растяжении приведены в табл. 1. Установлено, что введение 10 мас.% углеродных волокон марки УВИС АК-П приводит к повышению предела текучести на 17% и модуля упругости на 55%, а использование волокон марки УКН-М приводит к повышению аналогичных характеристик на 12 и 52%, соответственно.

Показатель трещиностойкости K_{IC} – критический коэффициент интенсивности напряжений (КИН) материала определялся в испытаниях на кратковременную прочность при

растяжении образцов-полосок (6,56×16,4×120 мм) с надрезом при температуре 213 К и скорости движения активного захвата испытательной машины 500 мм/мин. Надрезы, глубиной 5,75 мм наносились ножовочным полотном и заострялись лезвием безопасной бритвы. Испытания при температуре 213 К проводились с целью обеспечения условий локализованной текучести в вершине надреза. Показатель предела текучести материалов σ_T , необходимый для оценки применимости положений линейной механики разрушения, определяли в

эксперименте на кратковременную прочность при растяжении на стандартных образцах-лопатках, тип 2, ГОСТ 11262-80. Обработка результатов проводилась по результатам исследования 5 образцов полиэтиленового композита. Результаты исследования приведены в табл. 2. Установлено, что применение углеродных волокон марки УКН-М приводит к повышению значений показателя трещиностойкости, введение в полимерную матрицу волокон марки УВИС АК-П приводит к снижению исследуемого показателя.

Таблица 1. Физико-механические характеристики ПЭ80Б, модифицированного углеродными волокнами, при растяжении

Материал	σ_T , МПа	ϵ_T , %	E, МПа	ϵ_p , %
ПЭ80Б	21,2	7,3	986	620,0
ПЭ80Б+10,0 мас.% УВИС АК-П	24,7	3,4	1538	99,4
ПЭ80Б+10,0 мас.% УКН-М	23,8	-	1499	19,3

Примечание: σ_T – предел текучести при сжатии; ϵ_T – удлинение при пределе текучести; E – модуль упругости; ϵ_p – удлинение при разрыве

Таблица 2. Коэффициент интенсивности напряжений дисперсно-армированных композитов на основе ПЭ80Б

Материал	K_{IC} , МПа/м ^{1/2}
ПЭ80Б	5,43
ПЭ80Б+10,0 мас.% УВИС АК-П	4,74
ПЭ80Б+10,0 мас.% УКН-М	6,16

Для выявления причин различного воздействия углеродных волокон на полимерное связующее были проведены исследования поверхностных характеристик углеродных волокон. Исследование значений удельной поверхности волокон производилось на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр-М. Данные, полученные в ходе исследования, приведены в табл. 3. Видно, что волокно марки УКН-М характеризуется более развитой поверхностью, прежде всего, за счет меньшего диаметра волокна.

Таблица 3. Некоторые поверхностные характеристики углеродных волокон

Волокно	Удельная поверхность, м ² /г	Длина, мм	Диаметр, мкм
УКН-М	1,81	5-6	5,4-6,0
УВИС АК-П	1,32	5-6	8,6-8,9

Исследование морфологических особенностей поверхности углеродных волокон производилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL). Результаты исследования приведены на рис. 1.

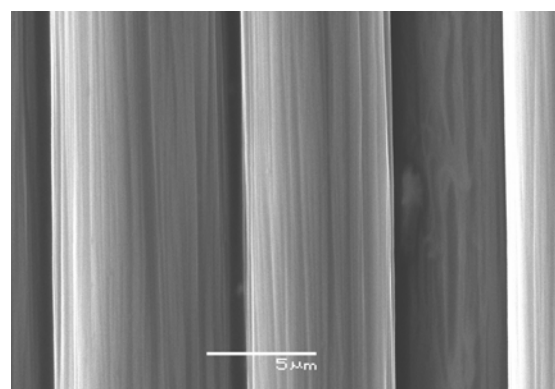


Рис. 1. Микрофотографии углеродных волокон: УВИС АК-П

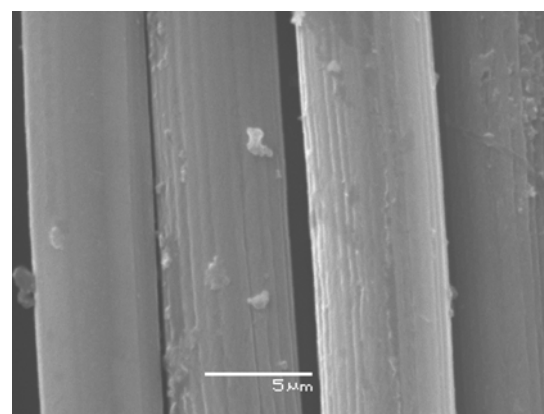


Рис. 2. Микрофотографии углеродных волокон УКН-М

Видно, что углеродные волокна марки УВИС АК-П (рис. 1) имеют бездефектную поверхность с продольными желобками. Углеродные волокна марки УКН-М (рис. 2) имеют на своей поверхности дефекты, которые могли образоваться в ходе технологического процесса их получения. По-видимому, высокие значения прочностных характеристик композитов, содержащих углеродные волокна марки УВИС АК-П, при растяжении и сжатии обеспечиваются микрорельефностью волокон. Дефекты на поверхности волокон марки УКН-М, в свою очередь, способствуют повышению их удельной поверхности и, по всей вероятности, служат центрами адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей, следствием чего является повышение трещиностойкости композитов. Таким образом, эффективность армирующего воздействия углеродных волокон на полимерную матрицу определяется их поверхностными характеристиками.

Развитие существующих технологий и появление новых требуют инновационных решений от науки о материалах. Активно исследуемые в последние годы углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна, фул-

лерены, графеновые листы) представляют большой практический интерес для микроэлектроники, оптики, микробиологии, физики капиллярных явлений, а также для области полимерного материаловедения. Уникальная и разнообразная структура углеродных нанонитей, синтезированных в Институте катализа СО РАН, предопределила возможность их использования для модификации полиэтилена ПЭ80Б. В работе использовались углеродные нанонити трех основных модификаций: коаксиально-конической морфологии (55БР), перистой морфологии (43БР), стопчатой морфологии (51БР). Принимая во внимание нанометровые размеры углеродных нановолокон, была предпринята попытка применить их в качестве наномодифицирующей добавки к трубному полиэтилену ПЭ80Б. Количество вводимых углеродных волокон составляло 0,1-1,0 мас.%. В табл. 4 приведены прочностные характеристики полученных композитов при растяжении. Видно, что их введение в полимерную матрицу приводит к некоторому снижению прочностных характеристик полиэтилена при растяжении.

Таблица 4. Прочностные характеристики композиционных материалов на основе ПЭ80 и углеродных нанонитей при растяжении

Материал	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	ϵ_p , %	E, МПа
ПЭ80Б	27,1	21,2	7,3	620,0	986,0
ПЭ80+0,5 мас.% 43БР	24,2	22,7	6,9	602,6	1002,7
ПЭ80+0,5 мас.% 51БР	26,9	22,8	6,8	637,6	1015,3
ПЭ80+0,5 мас.%55БР	21,4	22,8	6,4	524,0	977,8
ПЭ80+1,0 мас.% 43БР	24,5	22,6	7,8	594,8	1068,0
ПЭ80+1,0 мас.% 55БР	24,0	22,4	6,6	596,0	1017,5
ПЭ80+1,0 мас.% 51БР	23,4	21,8	6,9	540,5	1034,2

Вторая часть исследований была направлена на использование углеродных нанонитей для усиления адгезионной связи между макроуглеродными волокнами и полиэтиленом. В качестве основного материала для исследования использовали композит, содержащий 10

мас.% углеродного волокна марки УКН-М, так как его трещиностойкость выше, чем у других исследованных композитов. Силы адгезионного взаимодействия оценивали по показателю прочности композитов при растяжении (табл. 5).

Таблица 5. Прочность некоторых композитов на основе ПЭ80Б и углеродных материалов при растяжении

Материал	σ_T , МПа	E, МПа	ϵ_p , %
ПЭ80Б	21,2	986,0	620,0
ПЭ80Б + 10 % УКН	23,8	1499,3	87,6
ПЭ80Б+ 1,0 мас.% 51БР + 10 % УКН	25,8	1626,2	18,8
ПЭ80Б+ 1,0 мас.% 55БР + 10 % УКН	26,2	1651,1	11,0

Установлено, что применение углеродных нанонитей позволяет повысить модуль упругости на 10% по сравнению с композитом, не содержащим нанонити, и на 65% по сравнению с немодифицированным ПЭ80Б, т.е. жесткость системы повысилась, следовательно, адгезионное взаимодействие между компонентами композита усилилось. Кроме того, применение углеродных нанонитей позволило повысить предел текучести исследованных материалов.

Выводы: перспективным направлением в разработке дисперсно-армированных трубных материалов является применение углеродных нанонитей для повышения силы адгезионного взаимодействия между макроволокном и полимерной матрицей. По-видимому, еще более эффективным приемом будет наращивание углеродных нанонитей на поверхности макро-

углеродных волокон, что входит в план дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № р_восток_а 09-03-98503).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. 488 с.
2. Новые материалы. Колл. Авторы. Под научной редакцией Ю.С. Карбасова. – М.: МИСИС, 2002. 736 с.
3. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин и др. Под ред. Э. Фитцера. – М.: Мир, 1988. 336 с.
4. Углеродные волокна: пер. с япон. / Под ред. С. Симамуры. – М.: Мир, 1987. 304 с.

APPLICATION PROSPECTS OF MACRO- AND NANOCARBON FIBRES FOR UPDATING THE POLYETHYLENE OF PE80B MARK

© 2011 L.Ya. Morova¹, S.N. Popov¹, E.S. Semenova¹, M.E. Savvinova¹, S.V. Solovyeva¹, I.V. Mishakov², I.A. Streltsov²

¹ Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

² Institutes of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

In article results of research the physicomechanical characteristics of composites on the basis of pipe polyethylene of PE80B mark, which has been reinforced by dispersed macro- and nanocarbon fibres are stated. It is established that efficiency of reinforcing influence of macrocarbon fibres on polymeric matrix is defined by their superficial characteristics – specific surface and presence of microdefects. It is shown that application of carbon nanofibres allows to raise adhesive interaction between composite components.

Key words: polyethylene, carbon fibre, mechanical characteristics, technology of polymers, reinforcing

Liliya Morova, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: menseit@mail.ru

Savva Popov, Doctor of Technical Sciences, Deputy Director

Evgeniya Semenova, Candidate of Technical Sciences,

Research Fellow. E-mail: evgspar@rambler.ru

Mariya Savvinova, Candidate of Technical Sciences, Research

Fellow. E-mail: svv_maria@rambler.ru

Svetlana Solovyeva, Post-graduate Student. E-mail:

rabota_svetlana@inbox.ru

Iliya Mishakov, Candidate of Chemistry, Associate Professor,

Senior Research Fellow. E-mail: mishakov@catalysis.ru

Ivan Streltsov, Post-graduate Student