

УДК 678.742; 677.494

UDC 678.742; 677.494

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ
ТРУБНОГО НАЗНАЧЕНИЯ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН И ТИПА
ИЗДЕЛИЯ**

**STUDY OF DEPENDENCE OF
POLYETHYLENE AND CARBON FIBERS
COMPOSITES PROPERTIES ON SURFACE
CHARACTERISTICS OF FIBER AND TYPE OF
SAMPLES**

Петухова Евгения Спартаковна

Petukhova Evgeniya Spartakovna

к.т.н.

Cand.Tech.Sci.

SPIN-код 3518-1714

SPIN-cod 9747-4208

evgspar@rambler.ru

evgspar@rambler.ru

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
Якутск, Россия*

*Institute of oil and gas problems SB RAS, Yakutsk,
Russia*

В статье исследованы композиты, изготовленные на основе полиэтилена марки ПЭНТ11 и рубленых углеродных волокон, в том числе, поверхностно-модифицированных углеродными нановолокнами. Показано, что физико-механические характеристики композитов существенно зависят от поверхностных характеристик волокон, а также от типа изделия. Установлено, что различный уровень прочностных характеристик композитов в изделиях различного типа определяется особенностями распределения волокнистого наполнителя

PE2NT11 and chopped carbon fibers and PE2NT11 and modified carbon fibers composites were investigated. It was shown that the mechanical properties depend on the surface characteristics of fibers. It was found that laboratory and tube samples have some difference in mechanical properties that connected with specific distribution of fibers in samples

Ключевые слова: ПОЛИЭТИЛЕН, УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО, ЛАБОРАТОРНЫЙ ОБРАЗЕЦ, ТРУБА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА

Keywords: POLYETHYLENE, CARBON FIBER, LABORATORY SAMPLE, TUBE, MECHANICAL PROPERTIES, INTERPHASE BOUNDARY

Введение.

Создание высокопрочных композитов конструкционного назначения приобретает все большее значение в промышленности и хозяйстве, особенно актуален данный вопрос в свете активного роста интереса к освоению арктических регионов. Вопрос создания высокопрочных пластиковых трубопроводных систем решается путем получения армированных различным образом труб [1]. Применяемые технологии армирования характеризуются применением дополнительных технологических операций, что приводит к существенному повышению цены на изделия. Решением задачи создания высокопрочных

морозостойких трубных материалов будет являться разработка композитов, модифицирующая добавка в которые будет вводиться на стадии получения гранулированного материала, т.е. длина волокнистого наполнителя не должна превышать 5 мм.

Углеродные волокна (УВ) характеризуются уникальным набором эксплуатационных характеристик, которые позволяют использовать их для создания композитов с высокими физико-механическими свойствами, однако их адгезия к полимерам незначительна, что обусловлено «гладкостью» их поверхности [2]. Следовательно, для реализации свойств углеродных волокон в композите необходимо обоснованно выбрать способ их поверхностной обработки. В последнее время, в работах российских и зарубежных ученых в области создания композиционных углепластиков все более широкое применение находят способы поверхностной модификации УВ, связанные с химической пришивкой на их поверхность различных функциональных групп [3-4]. В данной работе для получения высокопрочных композитов трубного назначения предложено использовать УВ, на поверхности которых каталитически наращены углеродные нановолокна [5-7]. Подобный подход позволяет получить волокнистый наполнитель поверхностные характеристики которого способствуют формированию развитого межфазного переходного слоя между компонентами композита и, соответственно, усилению адгезионной связи волокно/полимер [8-9]. Кроме того, некоторая часть нановолокон отделяется от подложки и перераспределяется в полимерной матрице, что приводит к появлению дополнительного эффекта наномодифицирования.

Объекты и методы.

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен (ПЭ) марки ПЭ2НТ11 (ОАО «Казаньоргсинтез»). В качестве дисперсно-армирующего наполнителя использовали УВ марок УКН-М-5000 (ООО

НПЦ «УВИКОМ»), а также ВМН-4ПКТ (ООО «ЗУКМ»). Прекурсором для получения обеих марок волокон являлись полиакрилонитрильные волокна. Длина волокон составляла 5-6 мм, диаметр 5-8 мкм.

Для повышения адгезионных характеристик поверхность волокон марки ВМН-4ПКТ была модифицирована путем каталитического наращивания углеродных нановолокон на их поверхности. Наращивание осуществлялось методом газофазного осаждения углерода по механизму карбидного цикла в лаборатории мембранных каталитических процессов Института катализа СО РАН под руководством к.х.н. Мишакова И.В. В качестве катализатора процесса использовался металлический никель, восстановленный из нитрата никеля (II) [8, 10]. Процесс проводили в установке роторного типа, разработанной в Институте катализа СО РАН [11]. Удельная площадь поверхности волокон до модифицирования составляла 0,3, после 0,75 м²/г (рис. 1).

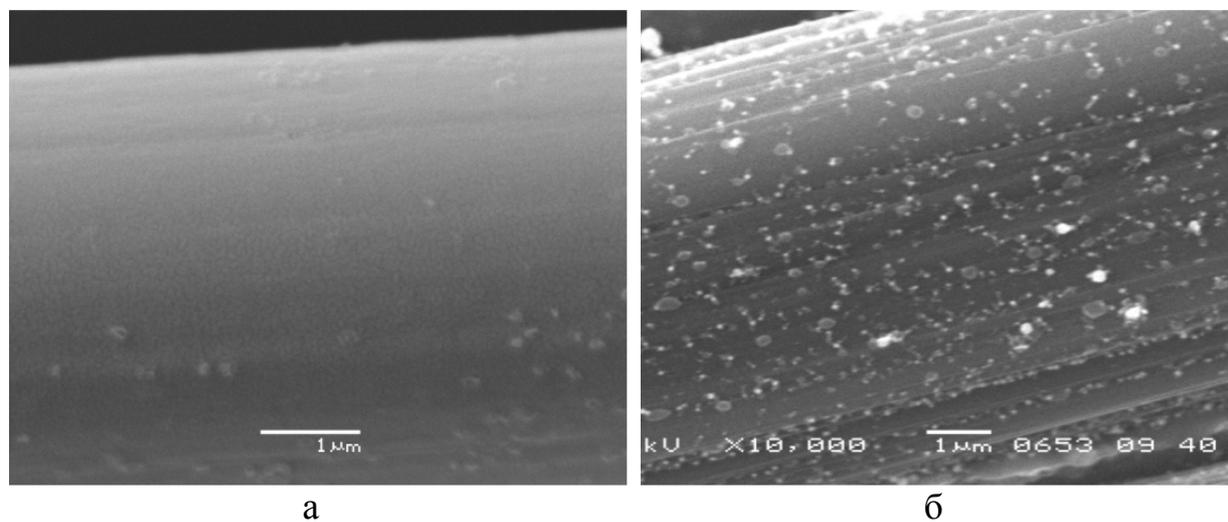


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности углеродных волокон: а – волокна марки ВМН-4ПКТ; б – поверхностно-модифицированные волокна марки ВМН-4ПКТ

Лабораторные партии образцов композитов изготавливали с использованием лабораторного пластикордера «Brabender». Для этого ПЭ

и волокна смешивали в расплаве при температуре 180°C и скорости вращения валков пластикордера 30 об/мин. Полученную композиционную смесь механически измельчали до размера стандартных гранул ПЭ (2-5 мм) и экструдировали при температуре 180-200°C.

Для оценки возможности экструдирования высоконаполненного композита на стандартном промышленном оборудовании была изготовлена опытная партия труб с использованием экструзионной линии ООО «Эгопласт» (г. Якутск). Труба была изготовлена из композита на основе ПЭ2НТ11, содержащего в качестве наполнителя 10 мас.% рубленого УВ УКН-М. Диаметр трубы составлял 63 мм, SDR 11. Труба имела удовлетворительный внешний вид, геометрические параметры соответствовали заданным.

Физико-механические характеристики полиэтиленовых образцов при растяжении исследовали согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной разрывной машине UTS-2 (Германия). Электронно-микроскопические исследование границы раздела фаз волокно/полимер, а также структуры матрицы и особенностей распределения волокон в полимере были проведены с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM JEOL 7800 (Россия).

Результаты исследования.

В таблице 1 представлены результаты исследования физико-механических характеристик композитов на основе ПЭ марки ПЭ2НТ11 и углеволокон в изделиях различного типа.

Таблица 1 – ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ

	Композит	σ_T , МПа	E, МПа	ε_T , %	ε_p , %
1	ПЭ2НТ11	21,2	459,8	9,7	727,1
2	ПЭ2НТ11+10 мас.% УКН-М (композит)	24,2	1674,7	5,4	295,0
3	ПЭ2НТ11+10 мас.% модиф. ВМН-4ПКТ (композит)	28,7	1566,5	5,3	19,2
4	ПЭ2НТ11+10 мас.% УКН-М (труба)	24,4	3423,0	3,0	62,5

σ_T – прочность при пределе текучести, E – модуль упругости, ε_T – удлинение при пределе текучести, ε_p – удлинение при разрыве

Видно, что прочность при пределе текучести, как лабораторных образцов, так и композиционной трубы выше, чем у исходного ПЭ. Образцы, содержащие поверхностно-модифицированное УВ, характеризуются еще более высокими значениями исследуемого показателя. Установлено, что введение в полиэтилен волокнистого наполнителя приводит к существенному повышению модуля упругости композита: при введении в ПЭ2НТ11 волокна марки УКН-М и поверхностно-модифицированного волокна наблюдается трехкратное возрастание модуля упругости. При реализации свойств волокон в трубе модуль упругости возрастает в 7 раз. Деформационно-прочностные характеристики композитов существенно снижаются, однако, с учетом высокой концентрации наполнителя, а также его дисперсности, такое снижение закономерно [12].

Установлено, что при одинаковой степени наполнения физико-механические свойства лабораторного образца и трубы несколько отличаются: трубные образцы характеризуются более высоким модулем упругости и низким значением удлинения при пределе текучести. Причиной возникновения разницы в значениях прочностных характеристик является, вероятно, различный тип распределения

наполнителя при экструзии в лабораторных условиях и на промышленном оборудовании. Более высокие значения прочности при пределе текучести композитов, содержащих в качестве наполнителя поверхностно-модифицированные волокна ВМН-4ПКТ, обусловлены, вероятно, сменой механизма взаимодействия на границе раздела фаз волокно/полимер.

Для того, чтобы подтвердить выдвинутые предположения, были выполнены электронно-микроскопические исследования особенностей распределения наполнителя в лабораторных образцах и трубе, а также границы раздела фаз волокно/полимер.

На рис. 2 представлены результаты микроскопического исследования особенностей межфазного взаимодействия в композиционных системах, содержащих исходные и поверхностно-модифицированные волокна.

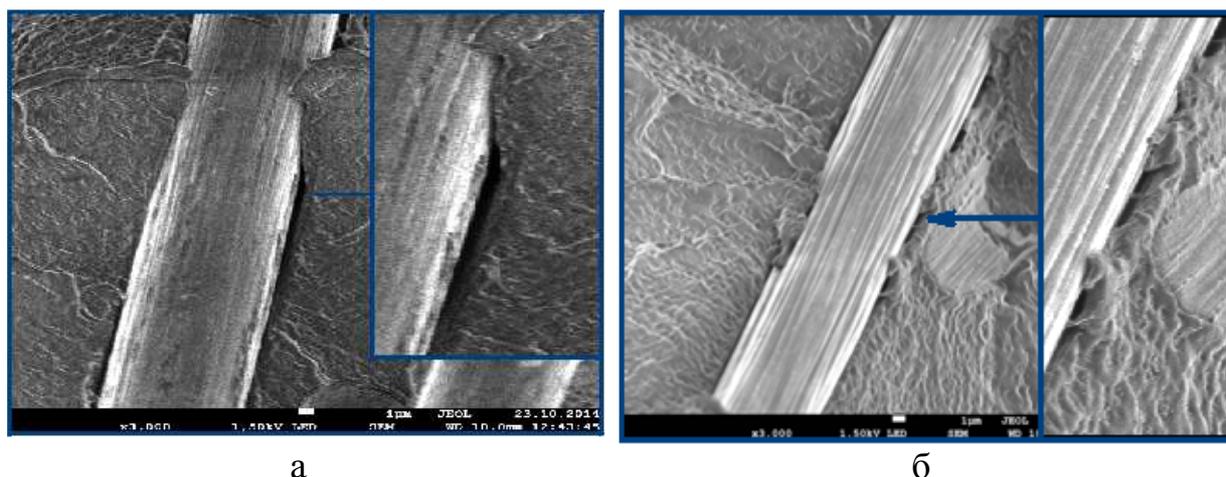


Рисунок 2 – Микрофотографии композитов: а – ПЭНТ11+УКН-М; б – ПЭНТ11+ модифицированные волокна марки ВМН-4ПКТ

Анализ микрофотографий, показал, что в зависимости от поверхностных характеристик волокон тип взаимодействия между компонентами композита меняется. Между модифицированным волокном и полимером возникают дополнительные адгезионные связи (рис. 2, б), в образце, содержащем немодифицированные волокна, подобные связи-сцепки отсутствуют (рис. 2, а). Кроме того, видно, что происходит

трансформация структуры полимерной матрицы, что, по-видимому, обусловлено тем, что часть нановолокон при переработке композитов в изделия отделяется от волокна-подложки. Отделившиеся волокна перераспределяются в матрице, вызывая изменения надмолекулярной структуры ПЭ.

Для оценки влияния масштабного фактора на равномерность распределения наполнителя были выполнены микроэлектронные исследования композитов вдоль направления экструдирования на лабораторной установке и в промышленных условиях. Результаты представлены на рис. 3.

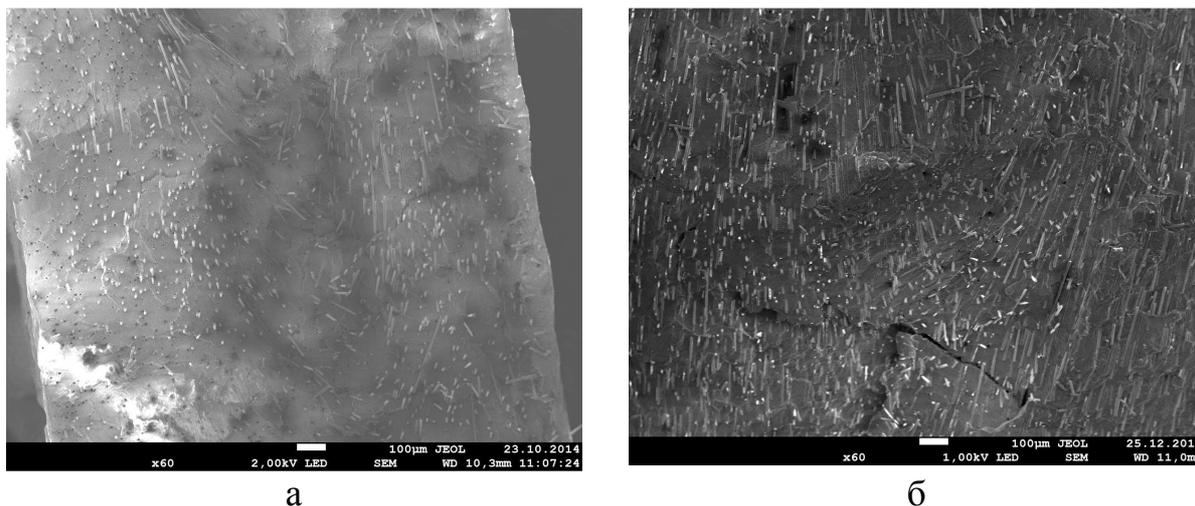


Рисунок 3 – Микрофотографии углекомполитов состава ПЭ2НТ11+10 мас.% УКН-М вдоль направления экструдирования (x60): а – лабораторный образец; б - труба

Видно, что распределение волокна в лабораторном образце хаотично и характеризуется зонами с продольным и поперечным расположением волокон. Волокна в трубном образце ориентированы преимущественно вдоль направления экструдирования. Таким образом, при экструдировании композитов, содержащих в своем составе рубленые волокна, распределение наполнителя будет существенно зависеть от мощности

оборудования. Этот фактор оказывает также влияние на прочностные характеристики изделий при растяжении. Практически однонаправленное ориентирование волокон вдоль трубы обеспечивает высокую жесткость композита и ухудшает деформационные характеристики.

Анализ результатов исследования лабораторных образцов, содержащих в качестве наполнителя поверхностно-модифицированное волокно с учетом особенностей распределения волокнистого наполнителя в трубных образцах, позволяет предположить, что уровень свойств труб, изготовленных из композиционного материала с модифицированным волокном обеспечит высокую работоспособность трубопроводов в арктических условиях.

Заключение

Исследования композитов трубного назначения, содержащих в качестве наполнителя рубленые углеродные волокна, в том числе, поверхностно-модифицированные, показали, что прочность при пределе текучести возрастает на 14% для образцов, содержащих волокно марки УКН-М и на 35% для образцов, содержащих поверхностно-модифицированное волокно марки ВМН-4ПКТ. Модуль упругости возрастает в 3-7 раз в зависимости от типа волокна и масштабов изделия. Деформационные характеристики композитов имеют сниженные значения, что характерно для композитов с высокой степенью наполнения.

Установлено, что поверхностная модификация УВ нановолокнами позволяет изменить механизм взаимодействия на границе раздела фаз УВ/ПЭ, что приводит к существенному росту показателя прочности при пределе текучести. Часть нановолокон, вероятно, отделяется от УВ и перераспределяется в полимерной матрице, что приводит к трансформации надмолекулярной структуры ПЭ.

Показано, что распределение волокон в композите определяется масштабами технологического оборудования. При экструдировании композита на промышленной линии УВ ориентированы преимущественно вдоль трубного образца.

Библиографический список

1. Армированные пластики современные конструкционные материалы/Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина и др.//Рос.хим.ж., 2001. – Т. XLV. – № 2. – С. 56-74.
2. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing/Luo Yu., Zhao Y., Duan Yu., Du Sh.// Materials and Design, 2011. – № 32. – P. 941-946.
3. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites/Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L. etc.//Applied Surface Science, 2011. – №257. – P. 3519-3523.
4. Ананьева Е. С. Плазмохимическая модификация поверхности углеродных волокон/Е. С. Ананьева, С.В. Ананьин//Ползуновский вестник, 2009. – № 4. С. 220-222.
5. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics/Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C., Minaie B. // Carbon, 2011. – № 49. – P. 937-948.
6. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers/Meng L.Y., Moon C.W., Im S.S. etc.//Microporous and Mesoporous Materials, 2011. – № 142. – P. 26-31.
7. Tzeng S.S. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics/Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H.// Carbon, 2006. – № 44. – P. 859-865.
8. Модифицирование углеволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80/Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А. и др.// Композиты и наноструктуры, 2014. – Т. 6. – № 3. – С. 158-167.
9. Семенова Е. С. Влияние наполнителей различной природы на свойства полиэтилена марки ПЭ80Б/Семенова Е. С., Саввинова М. Е., Соколова М. Д.// Ремонт, восстановление, модернизация, 2011. – № 3. – С. 5-8.
10. Технология получения углеродных наноразмерных нитей по механизму карбидного цикла/Мишаков И.В., Буянов Р.А., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. //Катализ в промышленности, 2008. – № 2. – С. 26-30.
11. Стрельцов И.А., Ведягин А.А., Мишаков И.В. Модернизированная установка для переработки углеводородного сырья. Патент РФ № 90781, заявл. 01.07.2009, опубл. 20.01.2010, 8 с.
12. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций/Ней Зо Лин, М.Н. Аверьянов, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко//Успехи в химии и химической технологии, 2014. – Т. XXVIII. – № 3. –С. 55-57.

References

1. Armirovannye plastiki sovremennye konstrukcionnye materialy/Je.S. Zelenskij, A.M. Kuperman, Ju.A. Gorbatkina i dr.//Ros.him.zh., 2001. – Т. XLV. – № 2. – S. 56-74.

2. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing/Luo Yu., Zhao Y., Duan Yu., Du Sh.// *Materials and Design*, 2011. – № 32. – P. 941-946.

3. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites/Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L. etc.// *Applied Surface Science*, 2011. – №257. – P. 3519-3523.

4. Anan'eva E. S. Plazmohimicheskaja modifikacija poverhnosti uglerodnyh volokon/E. S. Anan'eva, S.V. Anan'in// *Polzunovskij vestnik*, 2009. – № 4. S. 220-222.

5. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics/Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C., Minaie B. // *Carbon*, 2011. – № 49. – P. 937-948.

6. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers/Meng L.Y., Moon C.W., Im S.S. etc.// *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. – № 142. – P. 26-31.

7. Tzeng S.S. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics/Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H.// *Carbon*, 2006. – № 44. – P. 859-865.

8. Modificirovanie uglevolokon dlja armirovaniya trubnogo polijetilena PJe80/Tokareva I.V., Mishakov I.V., Vedjagin A.A. i dr.// *Kompozity i nanostrukturny*, 2014. – T. 6. – № 3. – S. 158-167.

9. Semenova E. S. Vlijanie napolnitelej razlichnoj prirody na svojstva polijetilena marki PJe80B/Semenova E. S., Savvinova M. E., Sokolova M. D.// *Remont, vosstanovlenie, modernizacija*, 2011. – № 3. – S. 5-8.

10. Tehnologija poluchenija uglerodnyh nanorazmernyh nitej po mehanizmu karbidnogo cikla/Mishakov I.V., Bujanov R.A., Strel'cov I.A., Vedjagin A.A. // *Kataliz v promyshlennosti*, 2008. – № 2. – S. 26-30.

11. Strel'cov I.A., Vedjagin A.A., Mishakov I.V. Modernizirovannaja ustanovka dlja pererabotki uglevodorodnogo syr'ja. Patent RF № 90781, zajavl. 01.07.2009, opubl. 20.01.2010, 8 s.

12. Strukturno-mehaničeskie svojstva vysokonapolnennyh poliolefinovyh kompozicij/Nej Zo Lin, M.N. Aver'janov, V.S. Osipchik, T.P. Kravchenko// *Uspehi v himii i himičeskoj tehnologii*, 2014. – T. XXVIII. – № 3. – S. 55-57.