



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012129477/05**, 11.07.2012(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **11.07.2012**(45) Опубликовано: **27.01.2014** Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **МОРОВА Л.Я. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАКРО- И НАНОУГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА МАРКИ ПЭ80Б. - Известия Самарского научного центра РАН, 2011, т.3, №1(2). SU 580845 АЗ, 15.11.1977. RU 2379387 С1, 20.01.2010. RU 2271373 С2, 10.03.2006. US 20100291367 А1, 18.11.2010. CN 102417650 А, 18.04.2012.**

Адрес для переписки:

**677007, г.Якутск, ул. Автодорожная, 20,
ИПНГ СО РАН, С.Н. Попову**

(72) Автор(ы):

**Петухова Евгения Спартаковна (RU),
Попов Савва Николаевич (RU),
Саввинова Мария Евгеньевна (RU),
Соколова Марина Дмитриевна (RU),
Соловьева Светлана Владимировна (RU),
Морова Лилия Ягьяевна (RU),
Токарева Ирина Вадимовна (RU),
Мишаков Илья Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (RU)

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композициям и может быть использовано для изготовления полимерных труб, предназначенных для транспортировки воды, газа, нефтепродуктов и т.д. Композиция включает полиэтилен низкого давления средней плотности марки ПЭ80Б и рубленные углеродные волокна в количестве 10 мас.%. При этом используют рубленные углеродные

волокна на основе полиакрилонитрила длиной 5÷6 мм, диаметром 5,4÷6,0 мкм, на поверхности которых каталитически наращены наноуглеродные волокна с приростом 22-32 мас.%. Изобретение обеспечивает повышение физико-механических свойств трубного материала, а именно увеличение предела текучести и модуля упругости при растяжении, удлинения при разрыве и при пределе текучести. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 505 563** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C08L 9/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012129477/05, 11.07.2012**

(24) Effective date for property rights:
11.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **11.07.2012**

(45) Date of publication: **27.01.2014 Bull. 3**

Mail address:

**677007, g.Jakutsk, ul. Avtodorozhnaja, 20, IPNG
SO RAN, S.N. Popovu**

(72) Inventor(s):

**Petukhova Evgenija Spartakovna (RU),
Popov Savva Nikolaevich (RU),
Savvinova Marija Evgen'evna (RU),
Sokolova Marina Dmitrievna (RU),
Solov'eva Svetlana Vladimirovna (RU),
Morova Lilija Jag'jaevna (RU),
Tokareva Irina Vadimovna (RU),
Mishakov Il'ja Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem nefti i gaza
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(RU)**

(54) **POLYMER COMPOSITION FOR MAKING TUBES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains low pressure, medium density polyethylene PE80B and chopped carbon fibres in amount of 10 wt %. The chopped carbon fibres used are based on polyacrylonitrile and have length of 5-6 mm and diameter of 5.4-6.0 mcm. Carbon nanofibres are

catalytically grown on the surface of said chopped fibres in amount of 22-32 wt %.

EFFECT: improved physical and mechanical properties of the tube material, specifically high yield point and tensile modulus, breaking elongation and elongation at yield.

1 tbl

RU 2 5 0 5 5 6 3 C 1

RU 2 5 0 5 5 6 3 C 1

Изобретение относится к области полимерного материаловедения, а именно, к созданию композиционно-волоконистого материала для изготовления полимерных труб и может быть использовано в различных отраслях народного хозяйства: в технике, в строительстве, в коммунальном хозяйстве, в промышленности для

Известна полимерная композиция конструкционного назначения, включающая полиэтилен низкого давления, волокнистый наполнитель и силикатную смазку, линейный полиэтилен высокого давления и скользящую добавку на полимерной основе Booster PO. В качестве волоконистого наполнителя и силикатной смазки используют коротковолокнистый хризотил-асбест с длиной волокон 0,1 и 1,35 мм, взятых в соотношении 1:6. Скользящая добавка на полимерной основе Booster PO состоит из олефиновых эластомеров, сополимера этилена и вторичного винилового сополимера, полиэтилена. Изделия, изготовленные из этой полимерной композиции, обладают повышенными физико-механическими характеристиками и эксплуатационными свойствами при низких и высоких температурах. (1. Шуклин В.Н., Беленков В.Н., Бурындин В.Г., Мухин Н.М. Полимерная композиция. Патент РФ №2356919, МПК C08L 23/00, дата подачи заявки 01.10.2007. - М.: 2009.). Однако, данная полимерная композиция имеет ограниченные области применения (преимущественно для изготовления предохранительных деталей резьбовых частей труб), что связано с технологическими сложностями при изготовлении композита, а также редкостью использованных компонентов.

Известна мультимодальная полимерная композиция предназначенная для изготовления труб которая содержит 92-99 мас.% бимодального полиэтилена и 1-8 мас.% сажи (2. Ээрлэ Яри, Бэкман Мате. Полимерная композиция для труб. Патент РФ №2271373 МПК C04L 23/04, C04L 23/06, F16L 9/12. - М.: 2006). Материал обладает высокой технологичностью, высоким сопротивлением быстрому распространению трещин и высоким максимально допустимым расчетным напряжением. Недостатком получения данной композиции - полиэтилена с заданным молекулярно-массовым распределением, который состоит из 42-55 мас.% низкомолекулярного гомополимера этилена, имеющего скорость течения расплава MFR_2, i от 350 до 1500 г/10 мин., и 58-45 мас.% высокомолекулярного сополимера этилена с 1-гексенем, 4-метил-1-пентеном, 1 октеном и/или 1-десеном, следует считать технологически сложный процесс производства бимодального полиэтилена: в предпочтительном варианте изобретения бимодальный полиэтилен производится с использованием многоступенчатого процесса. В частности, предпочтительным является процесс, включающий в себя каскад из реактора с циркуляцией и реактора газовой фазы, причем полимеризация происходит в присутствии катализатора Циглера-Натта. Это исключает широкое использование данной полимерной композиции и сильно удорожает готовую продукцию.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату к заявляемой композиции является полимерная композиция содержащая полиэтилен низкого давления средней плотности марки ПЭ80Б и дисперсно-армирующий наполнитель, в которой дисперсно-армирующий наполнитель содержит рубленые углеродные волокна, синтезированные из полиакрилонитрила длиной 5÷6 мм, диаметром 5,4÷6,0 мкм. Изделия, изготовленные из этой полимерной композиции, обладают высокими физико-механическими характеристиками при растяжении (3. Морова Л.Я., Попов С.Н., Семенова Е.С., Саввинова М.Е., Соловьева С.В., Мишаков И.В., Стрельцов И.А. Перспективы применения макро- и наноглеродных волокон

для модификации полиэтилена марки ПЭ80Б / Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Самара, Т.13, №1(2), 2011, С.386-389). Однако, данные полимерные композиции имеют низкие значения деформационных характеристик.

5 Технической задачей настоящего изобретения является создание дисперсно-армированного трубного материала с улучшенными физико-механическими свойствами при разрыве и пределе текучести.

10 Достижение такого эффекта обеспечивается введением в полиэтилен низкого давления средней плотности класса ПЭ80 рубленых углеродных волокон, синтезированных из полиакрилонитрила длиной 5÷6 мм и диаметром 5,4÷6,0 мкм, на поверхности которых каталитически наращены углеродные нановолокна, массовый прирост которых составляет 22-32%, при следующем соотношении компонентов (мас. %):

15 Рубленые углеродные волокна из полиакрилонитрила, на поверхности которых наращены нановолокна (массовый прирост которых составляет 22-32%) 10,0
Полиэтилен низкого давления средней плотности марки ПЭ80Б остальное

20 ПЭ80Б - полиэтилен низкого давления средней плотности класса ПЭ80 (ТУ 2243-046-00203521-2004) - представляет собой гранулированный материал черного цвета плотностью при 20°C 945÷953 кг/м³ и показателем текучести расплава при нагрузке 212 Н - 6,5÷16,0 г/10 мин и при нагрузке 49 Н - 0,35÷0,70 г/10 мин и отличается повышенной стойкостью к старению при эксплуатации.

25 В качестве основы для получения модифицированных углеродных волокон (волокон, на поверхность которых нанесены нановолокна) были использованы углеродные волокна, синтезированные из полиакрилонитрила. Длина использованных волокон составляла 5÷6 мм, диаметр 5,4÷6,0 мкм, удельная поверхность 1,811 м²/г (ГОСТ 280008-88). Полиакриловые волокна обладают довольно высокой прочностью (разрывное напряжение 250÷400 МПа) и сравнительно большой растяжимостью (22÷35%). Благодаря низкой гигроскопичности эти свойства во влажном состоянии не изменяются.

35 Углеродные нановолокна относятся к наноструктурированным графитоподобным материалам. Углеродные нановолокна получают путем каталитической диссоциации углеводородов на металлах 8-ой группы (никель, кобальт и железо) и их сплавах с другими элементами. В зависимости от природы катализатора, температуры процесса и состава углеводородного сырья можно целенаправленно синтезировать углеродные нановолокна с заданным архитектурным устройством, определяемым взаимным расположением графеновых слоев относительно оси углеродной нити.

40 Нанесение нановолокон на поверхность рубленых макроволокон осуществлялось на модернизированной установке для переработки углеводородного сырья, снабженной роторным реактором. Процесс каталитического разложения
45 углеводородного сырья производился с использованием в качестве катализаторов двухвалентных металлов VIII группы (никель, кобальт, железо), восстановленных из их солей. Синтез нановолокон на поверхности макроволокон осуществлялся из метана, этана, а также из пропан-бутановой смеси при температуре 500÷700°C в
50 потоке аргона. Время выдержки модифицируемых волокон в потоке диссоциируемого газа составляет 10 минут. Модифицированные углеродные волокна представляют собой углеродные волокна, на поверхности которых содержится равномерный слой углеродных нановолокон. Массовый прирост нановолокон составляет 22÷32% в

зависимости от концентрации катализатора и температуры реакции. Так, при использовании никелевого катализатора в количестве 1 мас.% от массы модифицируемого волокна и температуре реакции 500°C, прирост нановолокон составляет 22,3%, увеличение массы катализатора до 2,5 мас.% при той же температуре позволяет получить макроволокна с массовым приростом нановолокон 32,5 мас.%.
5

Получение полиэтиленовых дисперсно-армированных композитов осуществлялось на пластикордере «BRABENDER». Смесь полиэтилена и модифицированных углеродных волокон получали при температуре 180°C и скорости вращения валков пластикордера 30 об/мин. Полученную смесь механически измельчали до размеров стандартного гранулированного полиэтилена (2÷5 мм). Гранулированный композит экструдировали при температуре 180°C и скорости вращения валков 15 об/мин.
10

Физико-механические характеристики композитов заявляемого состава определяли на стандартных образцах согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили на разрывной машине UTS-2 при скорости перемещения активных захватов 50 мм/мин. Пример:
15

К 36 г полиэтилена марки ПЭ80Б добавляли 4 г модифицированных нановолокнами рубленых углеродных волокон; смесь полиэтилена и наполнителя получали в расплаве при температуре 180°C; полученную смесь механически измельчали до размеров стандартного гранулированного материала - 2-5 мм. Полученные гранулы экструдировали на пластикордере «BRABENDER» при температуре 180°C и скорости вращения валков 15 об/мин.
20

Технико-экономическая эффективность.

Трубный дисперсно-армированный материал заявляемого состава обладает повышенными прочностными характеристиками по сравнению с прототипом (таблица 1).
25

Композиты, содержащие в качестве дисперсно-армирующей добавки рубленые углеродные волокна, поверхность которых модифицирована углеродными нановолокнами, характеризуются более высокими значениями предела текучести при растяжении по сравнению с исходным полиэтиленом, а также по сравнению с композитом, содержащим немодифицированный наполнитель. Удлинение при разрыве и удлинение при пределе текучести композитов с модифицированными волокнами в 8,5 и 2 раза, соответственно, выше, чем у композитов, содержащих немодифицированный наполнитель (прототип), что свидетельствует об улучшении адгезионного взаимодействия в системе полиэтилен - волокно.
30
35

Применение композиционного дисперсно-армированного трубного материала заявляемого состава для прокладки трубопроводов различного функционального назначения позволит значительно повысить их надежность и долговечность.
40

Таблица 1					
№	Состав, мас.%	Предел текучести при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %	Удлинение при пределе текучести, %
1	ПЭ80Б	20,1	986	620,0	7,3
2	ПЭ80Б - 90 + Углеродные волокна из полиакрилонитрила модифицированные нановолокном - 10	26,3	1323,0	164,1	6,5
3	ПЭ80Б - 90 + Углеродные волокна из полиакрилонитрила - 10 (прототип)	23,8	1499,0	19,3	3,1

Формула изобретения

Полимерная композиция для изготовления труб, содержащая полиэтилен низкого давления средней плотности марки ПЭ80Б и дисперсно-армирующий наполнитель в виде рубленых углеродных волокон, синтезированных из полиакрилонитрила, длиной 5÷6 мм, диаметром 5,4÷6,0 мкм, отличающаяся тем, что на поверхности рубленых углеродных волокон каталитически наращены углеродные нановолокна с массовым приростом нановолокон до 22÷32%, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

10	Рубленые углеродные волокна из полиакрилонитрила, на поверхности которых наращены нановолокна	10,0
	Полиэтилен низкого давления средней плотности марки ПЭ80Б	Остальное

15

20

25

30

35

40

45

50