

Повышение энергии разрушения полиуретана с помощью паутинных волокон



Запатентованный фирмой Seevix паутинный шелк представляет собой биоматериал с высокими прочностью и модулем упругости при растяжении, а также энергией разрушения, которая во много раз выше, чем у кевлара или стали. При усилении полиуретана (ПУ) волокнами из этого материала (в дальнейшем – паутинными волокнами) можно существенно улучшить его механические свойства. Так, в данной работе было установлено, что усиление ими ПУ марки PE 399 позволяет существенно повысить указанные выше показатели при незначительном снижении удлинения при разрыве и степени прозрачности полученного композиционного материала (КМ). Наноразмерные волокна Seevix с отношением длины к диаметру, равным примерно 1000, являются особенно предпочтительными для использования в конструкционных КМ. Другими преимуществами этих волокон являются высокая термостабильность и химическая стойкость, биосовместимость и отсутствие иммуногенности, а также высокие удельные упруго-прочностные характеристики. Благодаря всему этому полиуретановые КМ на основе паутинных волокон особенно пригодны для производства персональных бронежилетов и функциональных текстильных изделий. Большой интерес эти материалы представляют также при их использовании для медицинского оборудования, если учитывать биосовместимость волокон и способность выдерживать высокие температуры, которые требуются для стерилизации. Кроме того, биологический механизм процесса производства паутинных волокон обуславливает их независимость от нефтяного сырья, а сами волокна при необходимости рецилинга могут разлагаться на исходные протеины. Из экологических соображений подобные полиуретановые КМ были бы интересны для их применения в автомобиле- и авиастроении. Их малая плотность и, соответственно, меньшая масса изготавливаемых из них конструкций должны способствовать экономии топлива и, тем самым, снижению выбросов CO₂.

Ш. Иттах, д-р, А. Мейр, д-р, Х. М. Гилад, Seevix Material Sciences Ltd. (г. Иерусалим, Израиль)

1. Свойства и назначение паутинных волокон

В природе пауки производят специальные каркасные шелковые нити для рамки паутины и ее радиальных нитей, а также для «спасательного каната», который они используют, если хотят ускользнуть от опасности. Эти задачи с успехом выполняют паутинные волокна, которые придают каркасным нитям паутины особенно высокую энергию разрушения благодаря сочетанию высокой эластичности и прочности, что делает паутинное волокно одним из самых стойких к нагрузкам волокон – натуральных или искусственных, которые знает человек

Таблица 1. Некоторые механические свойства паутинного шелка в сравнении с другими материалами

Материал	$\varepsilon_{p,r}$ %	σ_p МПа	A_p МДж/мм ³
Шелк каркасных нитей паутины	35	4000	160
Шелк окружных нитей паутины	200	1000	150
Натуральный шелк (коконная нить)	18	1500	70
Резина	600	100	100
Кевлар	5	4000	50
Высокопрочная сталь	1	5500	6

Примечание. ε_p – удлинение при разрыве; σ_p – прочность при растяжении; A_p – энергия разрушения.

(табл. 1). Например, при одном и том же диаметре волокон шелк в каркасных нитях паутины по прочности сопоставим с высокопрочной сталью и кевларом – одним из самых прочных синтетических волокон.

Известны многочисленные работы, посвященные технологии создания синтетического паутинного шелка, прежде всего с помощью геной инженерии и при использовании ряда различных исходных организмов в виде генетически измененных бактерий, дрожжей или гусениц тутового шелкопряда для производства протеинов паутинного шелка. Синтетические волокна Seevix созданы из искусственного протеина, прототипом которого послужил протеин шелка пауков в каркасных паутинных нитях (в дальнейшем условно и для краткости данные синтетические «паутинные» нити, полученные из искусственного протеина, будут называться просто паутинными. – Прим. ред.). Процесс создания протеина в природе протекает самопроизвольно. В разработанном Seevix процессе сначала из протеинов формируются нановолокна диаметром порядка 10 нм, которые затем самоорганизуются в микроволокна диаметром около 0,25 мкм с отношением длины к диаметру, равным примерно 1000 (фото 1).

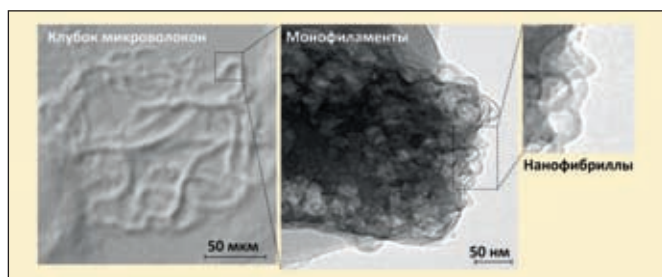


Фото 1. Полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа изображения клубка шелковых волокон компании Seevix с различным увеличением. Микроволоконно состоит из отдельных нановолокон диаметром 10 нм (справа) и достигает общей толщины примерно 250 нм (в центре); длина отдельного микроволоконка составляет примерно 100 мкм (см. клубкообразную волокнистую структуру слева) (все иллюстрации: Seevix)

Введение паутиных волокон в качестве армирующего наполнителя в другие материалы приводит к созданию новых КМ, которые расширяют возможности использования этих волокон. В качестве матрицы подобных КМ специалистами Seevix были исследованы такие полимеры, как нейлон, полилактид, поликапролактон, поливинилацетат и различные виды ПУ. В данной статье приводятся результаты исследований свойств КМ на основе термопластичного ПУ марки PE 399 (производитель – компания Huntsman, США), который широко применяется в баллистике и используется, например, для покрытия безосколочного стекла.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследований

Для изготовления образцов для испытаний сначала ПУ марки PE 399 растворяли в диоксане (производитель – компания Fisher Scientific, Великобритания) до конечной концентрации, равной 8,2% масс. Затем паутиные волокна диспергировали в этом растворе с концентрацией от 3 до 25% масс. волокон по отношению к ПУ. Наконец, полученную дисперсию заливали в форму, изготовленную из антиадгезионного политетрафторэтилена, с целью последующего – после удаления растворителя – получения пленочного КМ толщиной 200 мкм. Точно так же изготавливали контрольные образцы, не наполненные паутиными волокнами, а также образцы ПУ, наполненные 3% масс. волокон другого типа (волокна целлюлозы, TiO₂, нанотрубки углерода и диоксида кремния).

2.2. Методики исследований

Механические испытания на растяжение проводили на разрывной машине модели Lloyd LS5 (производитель – компания Lloyd Instruments, США) согласно стандарту ASTM D-882 [1]. Для обработки результатов использовали программное обеспечение Nexugen Plus от того же производителя. Рабочая длина пленочных образцов составляла 80 мм, ширина – 8 мм, скорость деформирования – 50 мм/мин.

На той же машине, но согласно стандарту ASTM D-1938 [2], проводили со скоростью деформирования 5 мм/мин испытания на раздир образцов тех же размеров и того же ПУ, наполненных 3 и 5% масс. паутиных волокон, и со скоростью 100 мм/мин – образцов ПУ со степенью наполнения 15 и 25% масс.



Компетентность с фирмой КОСН



Серия **GRAVIKO GK**
Гравиметрическое дозирование и взвешивание, контроль и анализ в рамках одной рабочей операции.



EKO
Высокое качество сушки при снижении расхода электроэнергии на 40%.

Серия **KEM**
Прибор прямого добавления краски серии KEM с объемным дозированием.



Производители всего мира доверяют надежным системам с компонентами модульной системы «Кох».

ООО «Кох Техник» Россия
г. Нижний Новгород,
ул. Свирская, д. 20
Тел./факс (831) 225 00 60
e-mail: info@kt-r.ru

Головной офис в Германии:
Тел. +49 7231 8009-66
консультация на русском языке
wbirkle@koch-technik.de
skype: w.birkle_koch-technik



www.koch-technik.com/ru

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Испытания на растяжение

Существенный потенциал усиления ПУ паутинными волокнами характеризуют данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 1. Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания паутинных волокон в полиуретановом КМ наблюдается повышение всех исследованных показателей механических свойств. Особенно впечатляет возрастание модуля упругости при растяжении, который при степени наполнения 25% масс. более чем в 25 раз превышает таковой у ненаполненного ПУ (рис. 2 и 3).

На рис. 4 представлено влияние степени наполнения полиуретанового КМ паутинными волокнами на напряжение растяжения при различных относительных удлинениях образцов – 100, 200 и 300 %. Следует заметить, что эти данные косвенно характеризуют прочность расплава полиуретанового КМ, если бы его нужно было перерабатывать методом экструзии. Наблюдаемое увеличение напряжения по сравнению с ненаполненным полиуретановым КМ достигает почти 400 % при степени наполнения 25% масс. (рис. 5).

В заключение испытаний на растяжение были определены эластичность (рис. 6) и энергия дефор-

мирования образцов с различным содержанием паутинных волокон при их удлинении до 300 % (рис. 7). Остаточную упругость образцов в данном случае характеризовали энергией упругого последействия

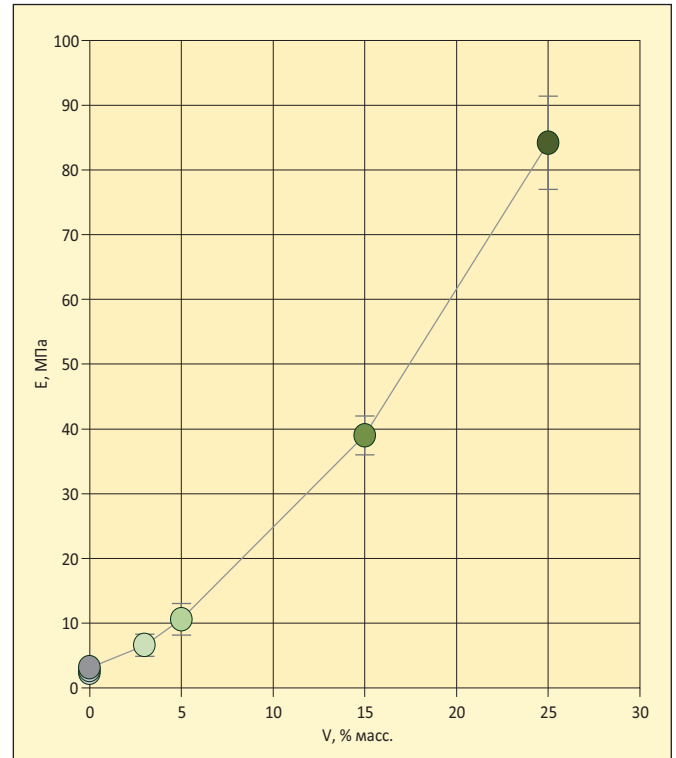


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E при растяжении образцов ПУ марки PE 399 от степени V их наполнения паутинными волокнами

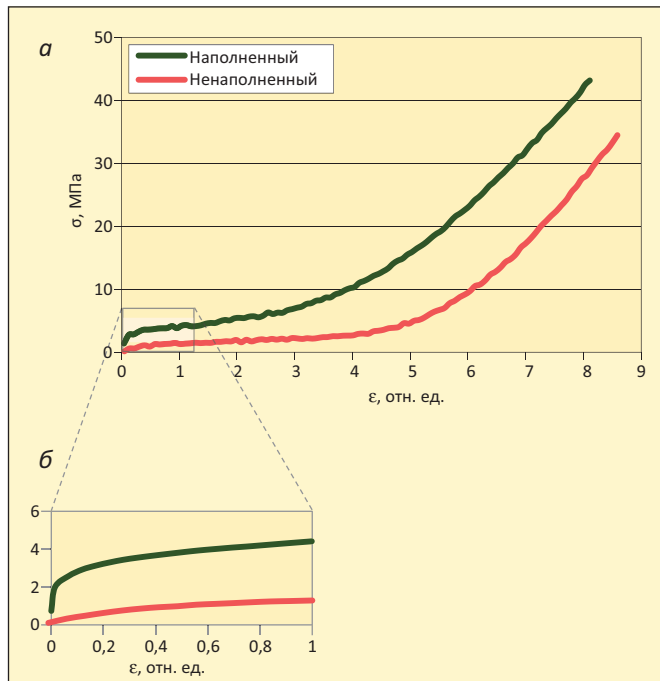


Рис. 1. Кривые «напряжение σ – удлинение ϵ » в большем (а) и меньшем (б) диапазонах удлинения, полученные для ПУ марки PE 399, не наполненного и наполненного 15% масс. паутинных волокон

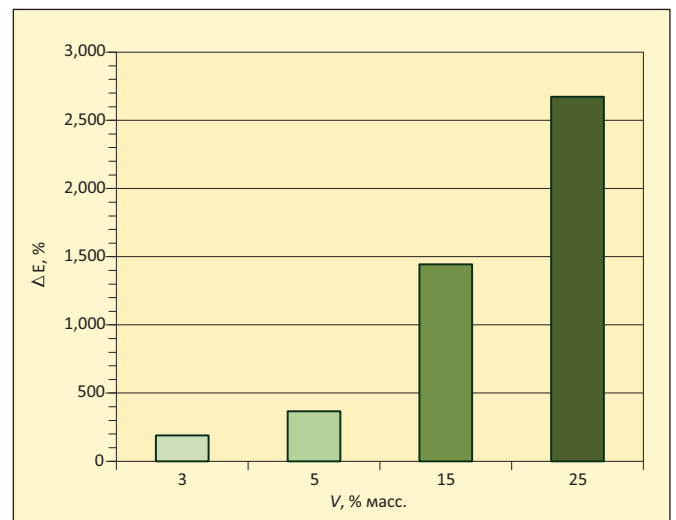


Рис. 3. Влияние степени наполнения V образцов ПУ марки PE 399 паутинными волокнами на прирост ΔE модуля упругости при растяжении относительно модуля ненаполненных образцов

Таблица 2. Некоторые показатели механических свойств при растяжении образцов ПУ марки PE 399 с различной степенью V его наполнения паутинными волокнами в сравнении с ненаполненными образцами (в скобках – прирост показателя по отношению к таковому у ненаполненных образцов)

$V, \%$ масс.	$E, \text{ МПа}$	$\sigma_{100}, \text{ МПа}$	$\sigma_{300}, \text{ МПа}$	$A_{300}, \text{ Дж/мм}^2$	$A_{10}, \text{ Дж/мм}^3$
3	6,59 (190 %)	1,87 (29 %)	4,00 (32 %)	6,8 (64 %)	0,05 (51 %)
5	10,60 (367 %)	2,80 (93 %)	6,53 (115 %)	10,6 (155 %)	0,07 (111 %)
15	39,34 (1261 %)	4,51 (250 %)	8,21 (335 %)	15,0 (263 %)	0,19 (402 %)
25	84,17 (2571 %)	7,34 (373 %)	14,85 (369 %)	26,9 (549 %)	0,31 (886 %)

Примечание. E – модуль упругости; σ_{100} и σ_{300} – напряжение при относительном удлинении образцов 100 и 300 % соответственно; A_{300} – энергия деформирования образца при его относительном удлинении до 300%; A_{10} – энергия упругого последействия 10%-ном удлинении.

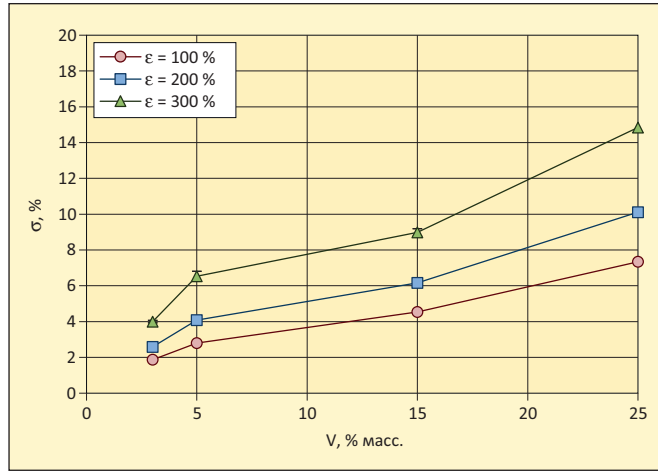


Рис. 4. Влияние степени наполнения V образцов ПУ марки PE 399 паутинными волокнами на напряжение растяжения σ образцов при различном их удлинении ϵ

после снижения удлинения до 10 %. Здесь наблюдается прирост указанных показателей от нескольких десятков процентов при степени наполнения 3% масс. до сотен процентов при степени наполнения 5–25% масс.

В целом полученные данные позволяют сделать вывод об экстраординарном положительном влиянии паутинных волокон в качестве усиливающего наполнителя на упруго-прочностные показатели полиуретанового КМ на их основе.

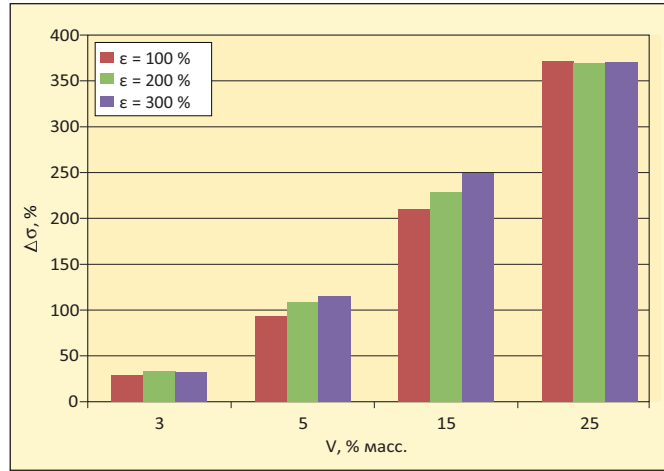


Рис. 5. Прирост $\Delta\sigma$ напряжения растяжения образцов ПУ марки PE 399 при различном их удлинении ϵ и степени наполнения V паутинными волокнами по сравнению с ненаполненными образцами

3.2. Испытания на раздир

Результаты испытаний на раздир наполненных паутинными волокнами пленочных образцов ПУ марки PE 399, как и на растяжение, также показали заметное улучшение прочности по сравнению с ненаполненными образцами – тем большее, чем больше содержание волокон в составе полиуретанового КМ (рис. 8). Из исследованных объектов наибольший прирост – на 211 % – показали образцы со степенью наполнения 15 %.

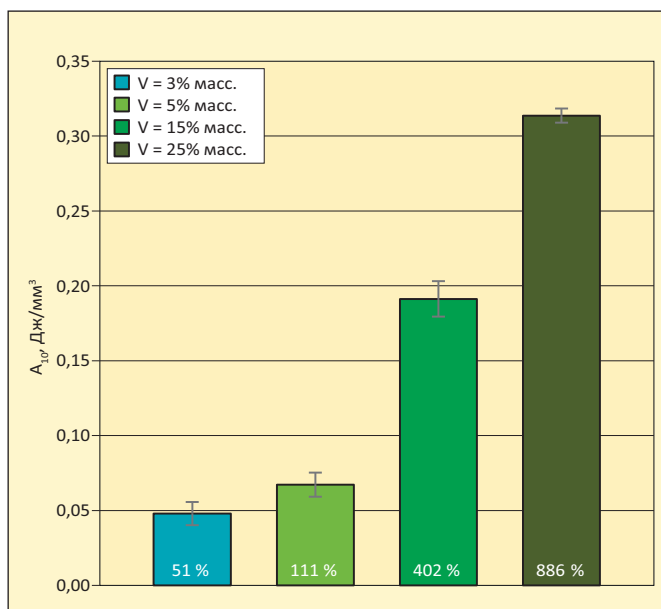


Рис. 6. Энергия A_{10} упругого последействия образцов ПУ марки PE 399 при 10%-ном удлинении в зависимости от степени наполнения V паутиными волокнами (внизу столбцов указан прирост данного показателя по сравнению с ненаполненным образцом)

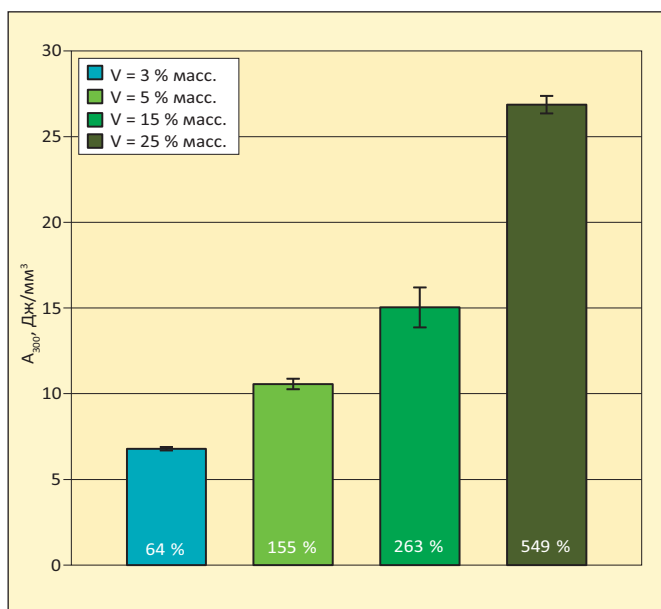


Рис. 7. Энергия A_{300} деформирования образцов ПУ марки PE 399 при их удлинении на 300 % в зависимости от степени V наполнения паутиными волокнами (внизу столбцов указан прирост данного показателя по сравнению с ненаполненным образцом)

3.3. Определение модуля упругости полиуретанового КМ на основе различных наполнителей

На следующем этапе работы было проведено сравнительное исследование влияния различных наполнителей на модуль упругости при растяжении пленочного полиуретанового КМ при степени наполнения, равной 3% масс. Как видно из рис. 9, введение даже такого небольшого количества дискретных наполнителей приводит к увеличению модуля упругости по сравнению с ненаполненным ПУ, но наибольший прирост – примерно на 99 % – показали образцы, наполненные паутиными волокнами.

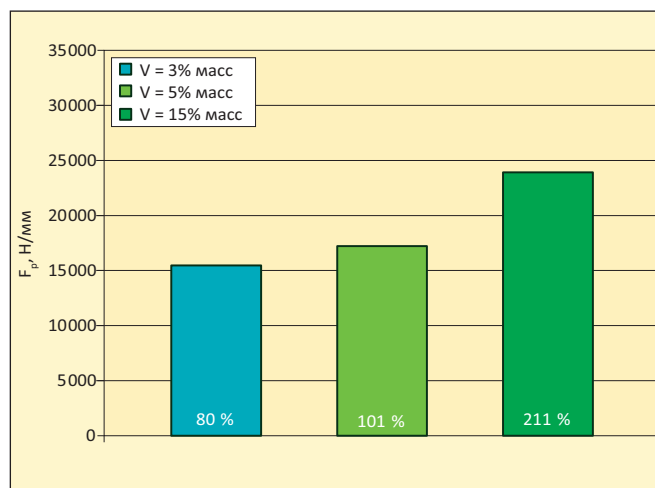


Рис. 8. Прочность F_p на раздир образцов ПУ марки PE 399 при различной степени V их наполнения паутиными волокнами (внизу столбцов указан прирост данного показателя по сравнению с ненаполненным образцом)

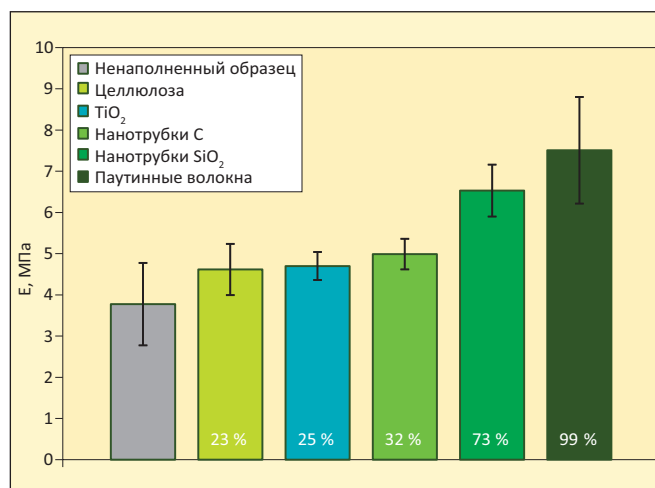


Рис. 9. Модуль упругости E образцов ПУ марки PE 399 на основе различных волокнистых наполнителей при степени наполнения 3% масс. (внизу столбцов указан прирост данного показателя по сравнению с ненаполненным образцом)

3.4. Дисперсия паутиных волокон в полиуретане

Результаты оптических исследований, проведенных с помощью светового микроскопа, показали, что паутиные волокна при их содержании в полиуретановом КМ, равном 5% масс., достаточно равномерно распределены в полимерной матрице (фото 2). При данной степени наполнения материал становится, разумеется, менее прозрачен, хотя и ненамного, но однородность диспергирования паутиных волокон однозначно подтверждается при просвечивании пленочных образцов (фото 3).

Выводы

Результаты проведенных исследований убедительно демонстрируют потенциал усиления ПУ марки PE 399 паутиными волокнами Seevix, которые – даже при их сравнительно небольшом содержании – заметно повышают такие механические характеристики материала, как модуль упругости и прочность при растяжении, прочность на раздир и энергию разрушения или деформирования материала. В частности, введение в ПУ марки PE 399 паутиных волокон в количе-

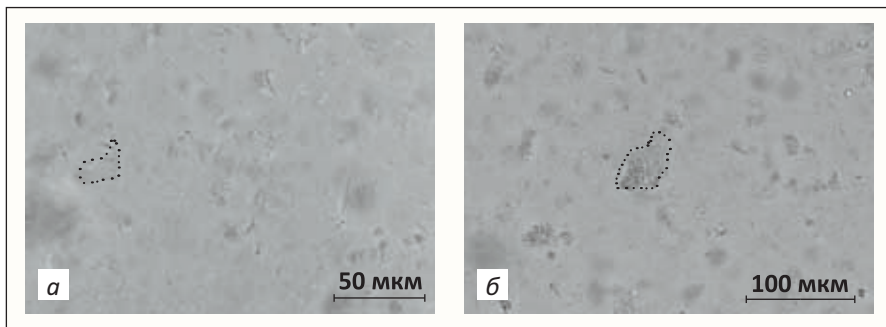


Фото 2. Микроскопическое изображение типичной дисперсии клубков паутиных волокон (обведен один из них для примера) в полиуретановой матрице при различном увеличении: а – 200×; б – 400× (степень наполнения – 5% масс.)

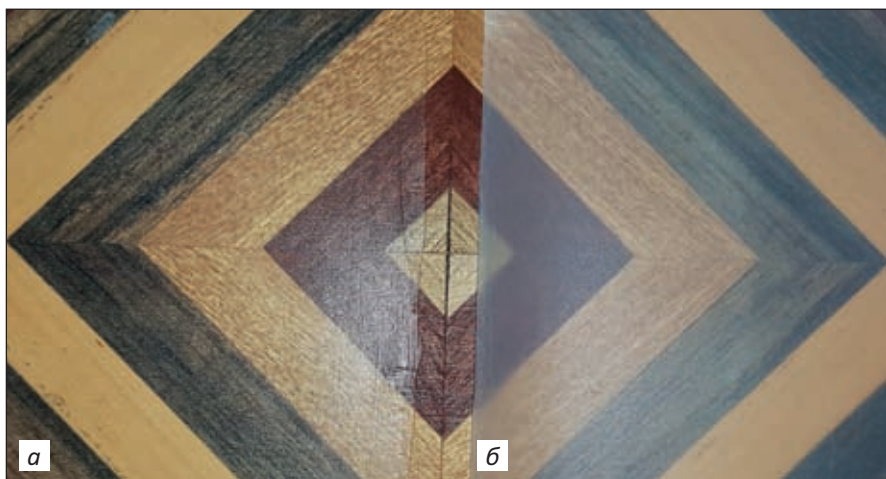


Фото 3. Вид на просвет ненаполненного (а) и наполненного 15% масс. паутиных волокон (б) пленочного ПУ марки PE 399

стве 15% масс. приводит к повышению модуля упругости более чем на 1250 % при незначительном (на 6 %) уменьшении удлинения при разрыве. Сравнительные эксперименты показывают, что введение в ПУ всего лишь 3% масс. паутиных волокон повышает модуль упругости PE 399 почти на 100 %, что заметно выше, чем при использовании, например, целлюлозных волокон или углеродных нанотрубок с той же степенью наполнения. По сравнению с другими наполнителями паутиные волокна не только увеличивают модуль упругости и предел прочности полиуретанового КМ, но и его энергию деформирования. В совокупности полученные результаты демонстрируют уникальность паутиных волокон в сравнении с другими наполнителями, которые показывают лишь частичное улучшение механических свойств в отличие от их общего улучшения при использовании паутиных волокон. Наконец, результаты, достигнутые для выбранного ПУ марки PE 399 как для

примера, позволяют предположить возможность эффекта усиления паутиными волокнами и других ПУ.

Литература

1. ASTM D-882. «Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting».
2. ASTM D-1938. «Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trousers Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method».

Enhancing Polyurethane Toughness with Spidersilk Fibers

S. Ittah, A. Meir, H. M. Gilad

Seevix's patented spidersilk is a biomaterial that exhibits great tensile strength and elasticity with toughness several times greater than that of Kevlar or steel. Polyurethane enriched with spidersilk fibers can be greatly enhanced. Enrichment of different polyurethanes with spidersilk fibers has a minor effect on the transparency of the composite material, and Seevix's fibers' nanometric dimensions and aspect ratio of approximately 1000 make them especially suitable for composite design.

Ittah S., Meir A., Gilad H. M. Verbesserung der Zähigkeit von Polyurethan durch Zugabe von Spinnenseidenfasern // PU Magazin. – 2018 – Nr. 1. – S. 34–38.

YANN BANG
SINCE 1974
КАЧЕСТВО ЖИЗНИ

INDUSTRY 4.0
WT NET

Данные для анализа – быстро и эффективно

ИЩЕМ АГЕНТА

YANN BANG ELECTRICAL MACHINERY CO., LTD.
TEL: 886-4-22710000 FAX: 886-4-22711988

www.yannbang.com
yb@yannbang.com