

УДК 541.128.3

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕВОЛОКОН ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ТРУБНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПЭ80Б

(поступила в редакцию 25.06.2014, в переработанном виде – 12.08.2014, принята в печать – 17.09.2014)

Токарева И.В.<sup>1\*</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,2</sup>,  
Корнеев Д.В.<sup>3</sup>, Петухова Е.С.<sup>4</sup>, Саввинова М.Е.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия;

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия;

<sup>3</sup>Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор»,  
р.п. Кольцово Новосибирской области, Россия;

<sup>4</sup>Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия;

\*E-mail: tokareva@catalysis.ru

Методом каталитического пиролиза углеводородов проведено наноструктурирование поверхности углеродных волокон. Модифицированные углеволокна (МУВ) характеризуются удельной поверхностью в 25 раз большей, чем поверхность исходного макроволокна. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены структура и морфология слоя углеродных нановолокон на поверхности углеволокна.

Показано, что введение МУВ в состав трубного полиэтилена позволяет улучшить его физико-механические характеристики (увеличение предела текучести на 23% и повышение модуля упругости на 34%).

**Ключевые слова:** углеродные нановолокна, углеродные волокна, дисперсное армирование, трубный полиэтилен, каталитический пиролиз углеводородов.

## MODIFICATION OF CARBON FIBERS FOR REINFORCING PIPE POLYETHYLENE

Tokareva I.V.<sup>1\*</sup>, Mishakov I.V.<sup>1,2</sup>, Vedyagin A.A.<sup>1,2</sup>,  
Korneev D.V.<sup>3</sup>, Petuhkova E.S.<sup>4</sup>, Savvinova M.E.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia;

<sup>2</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia;

<sup>3</sup>State Research Center of Virology and Biotechnology VECTOR, Novosibirsk distr., Russia;

<sup>4</sup>Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia;

\*E-mail: tokareva@catalysis.ru

Modification of carbon fiber surface was carried out via catalytic chemical vapor deposition technique. It was found that modified carbon fibers (MCF) are characterized by the surface area 25 times higher than that of original samples. Structure and morphology of carbon nanofiber layer were investigated using scanning and transmission electron microscopy.

It was shown that reinforcing pipe polyethylene with MFC leads to improve in physico-mechanical characteristics of polymer composite (both tensile strength and elastic modulus were increased up to 23 % and 34 %, respectively).

**Keywords:** carbon nanofibers, carbon fibers, polyethylene reinforcement, catalytic pyrolysis of hydrocarbons.

## **1. Введение**

Углеродные волокна в последние десятилетия широко используются как армирующие компоненты в составе полимерных материалов. Получающиеся в результате композиционные материалы (углепластики) применяются практически повсеместно: в авиастроении, энергетике, ракетостроении, медицине, строительстве, автомобильной промышленности, металлургии и нефтегазовой отрасли.

Углепластики характеризуются лёгкостью и прочностью, относительной дешевизной и простотой изготовления. Однако, следует учитывать, что механические характеристики углепластиков определяются не только физико-механическими свойствами армирующего материала, но и структурой полимера. Кроме того известно, что углеродные ПАН - волокна характеризуются сравнительно гладкой поверхностью, что в свою очередь ведёт к низкому уровню адгезии в системе «армирующая добавка/полимерная матрица» [1]. Совокупность этих и других факторов определяет необходимость модифицирования поверхности углеродных волокон. Для этого существует несколько стандартных подходов: частичное окисление поверхности (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление) и методы химической «пришивки» [2]. В последнее время активно развивается способ, заключающийся в «выращивании» углеродных наноструктур (нанотрубок и нановолокон) на поверхности исходного волокна [2-8]. Введение такой наноструктурированной субстанции в состав полимеров позволяет заметно улучшить трещиностойкость и сопротивление композита расслоению [3]. Также при этом значительно возрастает прочность материалов на изгиб, от 50 % [7] до 200 % [8].

В данной работе исследован процесс каталитического синтеза углеродных нановолокон на поверхности углеволокон. Модифицированные волокна были использованы для дисперсного армирования полиэтилена с целью получения полимерных композиционных материалов трубного назначения, пригодных для эксплуатации в северных регионах.

## **2. Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования были взяты рубленые углеродные волокна марки УКН-М-5000 (ООО НПЦ «Увиком», Россия). Полимерная матрица представляла собой трубный полиэтилен марки ПЭ80Б (ОАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, Россия).

Для нанесения предшественника катализатора на поверхность исходных углеродных волокон (МВ) использовался нитрат никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «Ч», а в качестве растворителя – дистиллированная вода. Предшественник катализатора наносился пропиткой по влагоёмкости. После пропитки материал просушивался в сушильном шкафу при 120 °C. Перед проведением процесса «зауглероживания» образцы помещались в реактор и прокаливались в аргоне в течение 30 минут при 350 °C, что обеспечивало разложение нитрата никеля до  $\text{NiO}$ . Затем температура реактора повышалась до 600 °C и проводилось восстановление образца в течение 15 минут в потоке водорода. Содержание металлического никеля в образцах варьировалось от 0.5 до 5.0 % от массы модифицируемого волокна.

Исследование кинетических закономерностей процесса «зауглероживания» поверхности макроволокон проводилось на лабораторной установке, оснащенной весами Мак-Бена, что позволяло фиксировать изменение массы образцов во времени. В качестве углеводородного сырья были использованы: этилен (99.9 об.%), природный газ (92 об.%  $\text{CH}_4$ ) и пропан-бутановая смесь (этан - 3.5 об.%, пропан - 81.5 об.%, и-бутан - 8.4 об.%, н-бутан - 6.6 об.%).

Укрупненные партии модифицированных углеродных волокон, предназначенные для испытаний в составе трубного полиэтилена, получали в роторном реакторе, детальное описание которого приведено в [9]. Методика предварительной подготовки образцов была аналогичной. Температура разложения для всех типов углеводородного сырья составляла 600 °C. В результате разложения углеводородов на поверхности металлических частиц никеля происходило образование углеродных нановолокон (УНВ). По окончании процесса образец охлаждали в потоке инертного газа.

Образцы модифицированных углеволокон (МУВ) изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-6460. Прибор позволяет исследовать поверхность образцов с увеличением от 8 до 30000.

Морфологические характеристики полученных нановолокон исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 80 кВ на микроскопе JEM 1400 Jeol (Япония).

Энергодисперсионный микроанализ элементного состава образцов проводился в спектрометре EDAX «Phoenix» с Si(Li) детектором. Спектрометр обладает разрешением 130 эВ при локальности электронного зонда до 10 нм. Относительная погрешность вычисления атомной доли компонента зависит от содержания компонента в образце и обычно не превышает 20%. Энергодисперсионный микроанализ элементного состава образца проводят в узком электроннозондовом пучке при наведении его на участок с частицами, представляющими интерес для исследования. Интегральный спектр получают для определения усредненных данных о составе от нескольких участков образца в широком пучке.

Текстурные характеристики полученных материалов (удельная поверхность, объем пор) измерялись методом низкотемпературной адсорбции азота БЭТ. Методика расчёта текстурных характеристик основана на анализе изотерм адсорбции азота при 77 К. Измерения изотерм адсорбции азота проводились на автоматизированном приборе ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США).

Смешение ингредиентов композиционного материала осуществлялось с использованием пластикордера «Brabender» (Германия). Для этого в течении 10 мин. производилось смешение в расплаве полиэтилена и волокнистого материала при температуре 180 °C и скорости вращения валков 30 об/мин. Затем полуостывшую композиционную массу измельчали до размера исходных гранул и экструдировали с использованием щелевой капиллярной экструзионной головки пластикордера. Равномерность распределения наполнителя в полимерном связующем оценивалась на основании результатов исследования физико-механических характеристик нескольких партий композита, для каждой отдельной партии образцы-лопатки изымалась (вырубали ножом стандартного типоразмера) из различных частей экструдата, в том числе, середины, краев ленты, а также участков, отстающих один от другого не менее чем на 50 см. Результат считался удовлетворительным в том случае, когда разброс механических показателей не превышал 5 %. Более подробно методика введения наполнителя в полимер и способ оценки равномерности его распределения на примере композитов трубного назначения, модифицированных наношинелью магния, описана в статье [10].

Механические характеристики композитов на основе трубного полиэтилена измерялись на универсальной испытательной машине UTS-2 согласно ГОСТ 11262-80 и 9550-81.

### 3. Результаты и обсуждение

Исследование кинетики роста наноструктурированного углерода в реакторе с весами Мак-Бена показало, что тип углеводородного сырья существенно влияет на выход углеродного продукта. Как видно из кривых, приведенных на Рис. 1, наибольший выход продукта достигается при разложении этилена. Прирост массы образца уже после первой минуты составил 30 %, что в 5 и 150 раз выше, чем в случае разложения пропан-бутановой смеси и метана, соответственно. Следует также отметить, что по прошествии 9 минут наблюдается полная деактивация катализатора вне зависимости от типа углеводородного сырья. Таким образом, для наработки укрупненных партий модифицированных углеродных волокон в роторном реакторе в качестве углеводородного сырья был выбран этилен.

Результаты исследования поверхности углеволокон методом сканирующей электронной микроскопии представлены на Рис. 2. Видно, что исходный материал представляет собой пучок волокон диаметром 5-7 мкм (Рис. 2 а). Измеренная величина удельной поверхности составляет 1.5 – 2 м<sup>2</sup>/г. Нанесенный катализатор представляет собой неравномерный слой, распределенный по волокну и состоящий из частиц оксида никеля (Рис. 2 б). После восстановления образца в атмосфере водорода и модификации в потоке этилена (Рис. 2 в, г) катализатор равномерно перераспределяется по поверхности волокна, вне зависимости от концентрации и исходного распределения соли-предшественника. Подобный эффект перераспределения активных частиц катализатора по поверхности углеродного волокна в начальный момент реакции также описан для никель-медного катализатора [11].

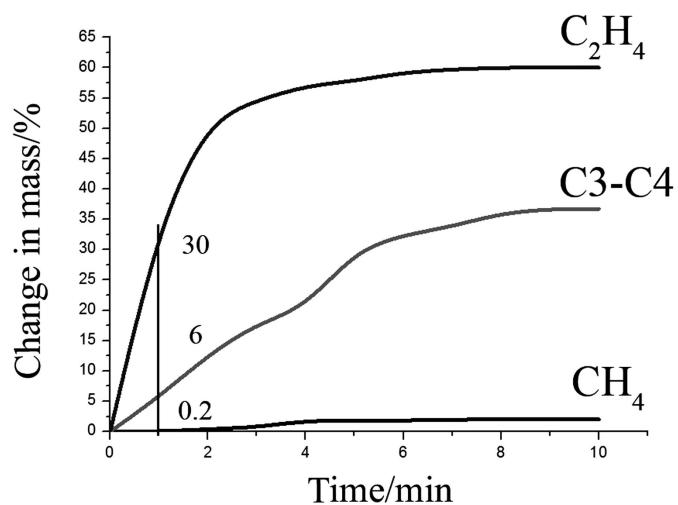


Рис. 1. Изменение массы образцов состава 2.5 мас. % Ni/MB при разложении углеводородного сырья различного типа ( $T = 600^\circ\text{C}$ ): (сверху вниз) этилен; пропан-бутановая смесь; природный газ.

Change in the mass of specimens 2.5% Ni/carbon - fibre during decomposition of various hydrocarbons: ethylene, propane/butane mixture, natural gas (from top to bottom).

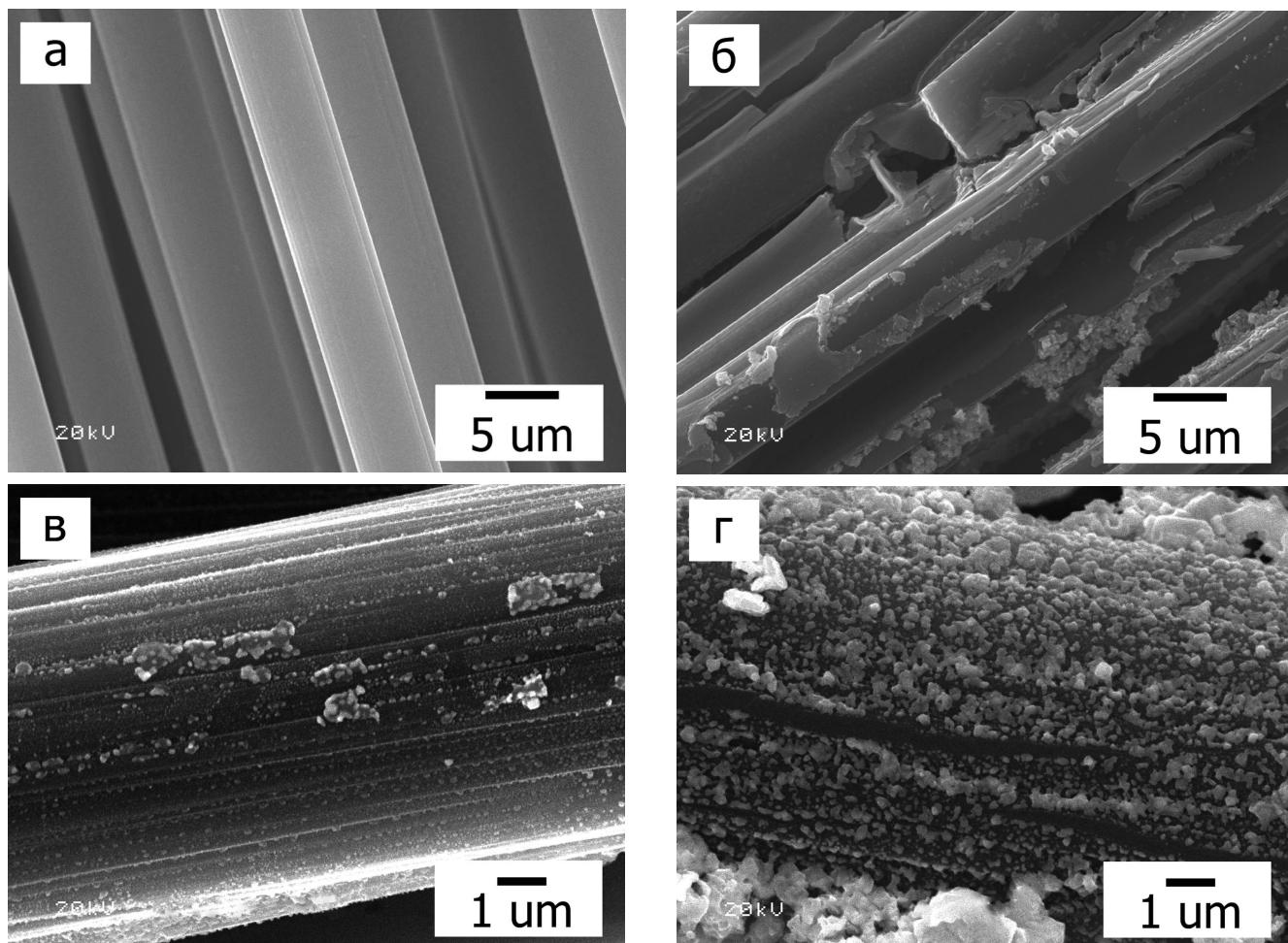


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходных углеродных волокон (а), образца  $\text{NiO}/\text{MB}$  (б) и образца 2.5 мас. %  $\text{Ni}/\text{MB}$ , модифицированного в потоке этилена в течение 2 (в) и 4 (г) мин.

SEM images of pristine sample (a),  $\text{NiO}/\text{MF}$ (b) and samples modified in ethylene within 2 (c) and 4 (d) min.

В Таблице 1 приведены результаты исследования текстурных характеристик образцов МУВ, наработанных в роторном реакторе. Концентрация катализатора составляла 0.5, 1, 2.5 и 5.0 мас.%. Видно, что наноструктурирование поверхности углеродных волокон приводит к увеличению удельной поверхности материалов до 25 раз, при этом объем пор составил до  $0.05 - 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ . Возрастание  $S_{\text{уд}}$  и степени шероховатости поверхности волокна должно положительно сказаться на его адгезионных свойствах [12].

Таблица 1  
**Текстурные характеристики углеродных волокон, модифицированных путем катализического разложения этилена при 600 °C**

N	Образец	Состав	Продолжительность процесса	Выход УНВ, г/Г <sub>МВ</sub>	Суд, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
1	МУВ-0	0 % Ni / MB	-	-	1.5-2.0	-
2	МУВ-1	1.0 % Ni / MB	10 мин.	0.22	40	0.08
3	МУВ-2.5	2.5% Ni / MB		0.24	25	0.05
4	МУВ-5	5.0 % Ni / MB		0.32	39	0.07
5	МУВ-0.5A	0.5% Ni / MB	15мин	0.31	10	0.05
6	МУВ-2.5A	2.5% Ni / MB		1.13	52	0.18

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии показывает (Рис. 3 а), что после зауглероживания в этилене поверхность преобладающей части углеволокон покрывается «шубой» из УНВ. Толщина покрытия в среднем составляет 1 мкм. Схожая картина наблюдалась для всех синтезированных образцов МУВ. Структура «шубы», по данным ПЭМ (Рис. 3 б), представлена совокупностью углеродных нановолокон, диаметр которых варьируется в диапазоне 20-250 нм. На снимке также можно видеть частицы никеля, представленные в виде контрастных пятен, встроенных в структуру углеродных нитей. Данные частицы выполняют роль активных центров, катализирующих рост углеродных наноструктур в соответствии с механизмом карбидного цикла [13].

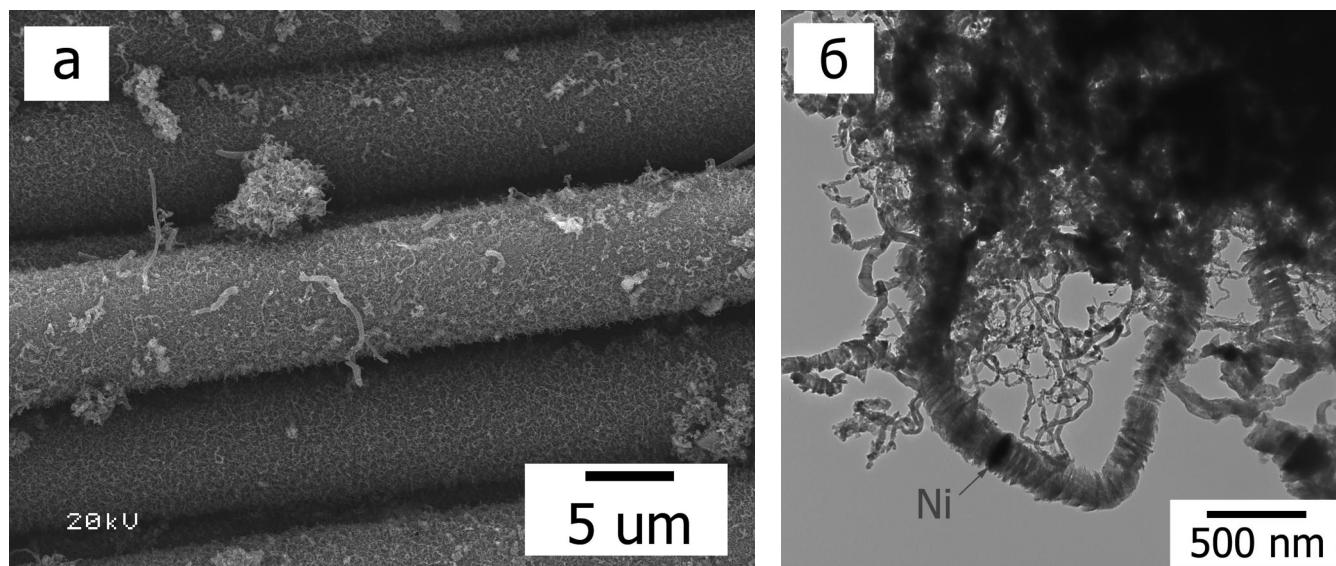


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца МУВ-1.  
SEM (a) and TEM (b) images of sample MCF-1 (see Table 1 for definition).

Анализ снимков просвечивающей электронной микроскопии показывает, что на поверхности макролокон образуются УНВ различной морфологии (Рис. 4). Так, для образцов МУВ, содержащих от 1 до 5 мас. % никеля, наблюдаются как тонкие коаксиально-конические структуры (диаметр 20-50 нм), так и сегментированные нити толщиной 150-250 нм (рис. 3 б и 4 а). При этом основная часть углеродного продукта представлена волокнами перистой морфологии (рис. 4 а).

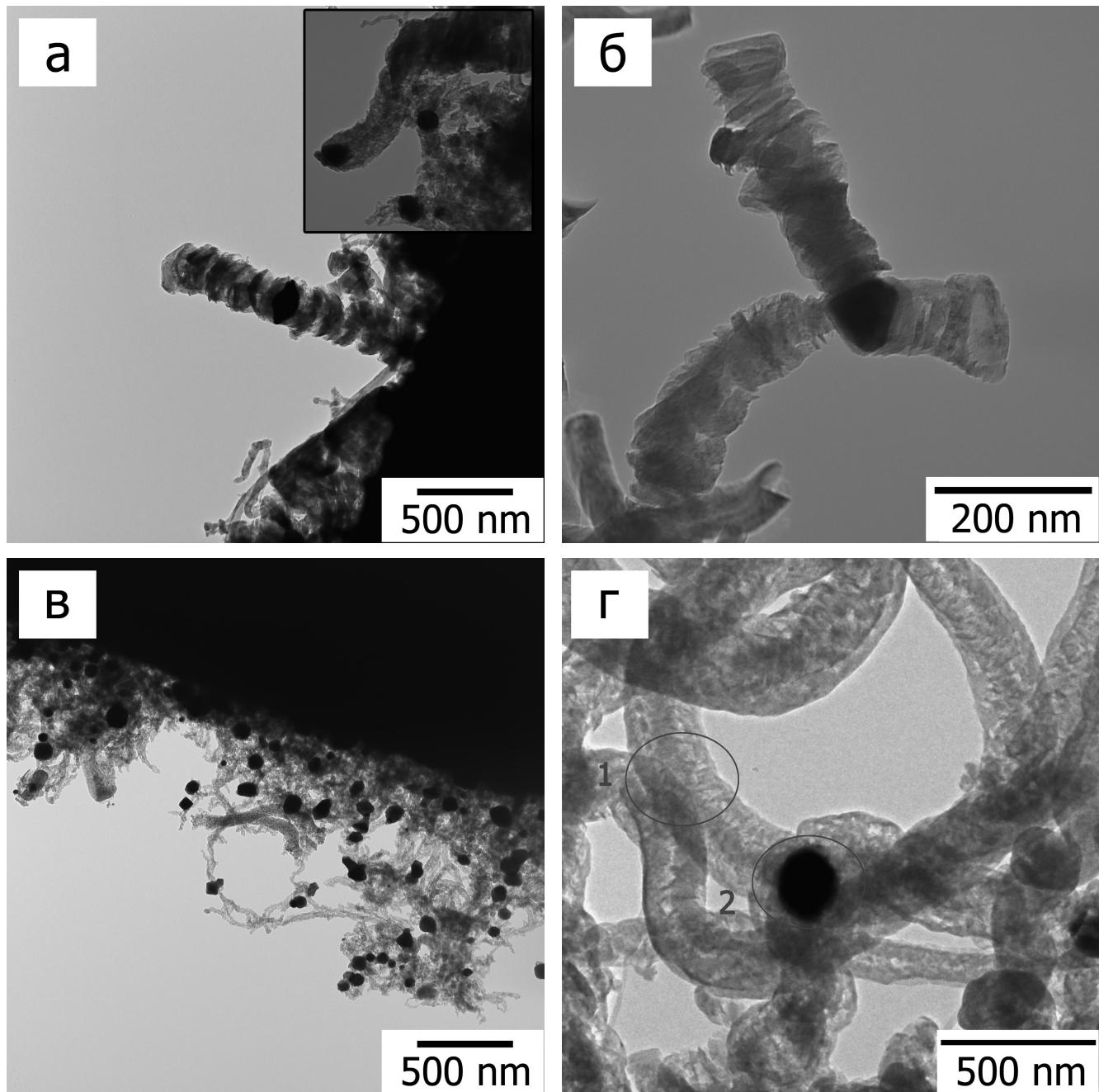


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ образцов МУВ – 2.5 (а,б), МУВ – 0.5 (в,г).  
TEM images of samples MCF – 2.5 (a,b), MCF – 0.5 (v,g) (see Table 1 for definition).

По данным ПЭМ, образец МУВ-0.5 характеризуется равномерным покрытием углеродными нитями перистой морфологии с узким распределением по диаметрам (от 60-100 нм), что отличает его от остальных образцов (Рис. 4, в). Величина удельной поверхности образца МУВ-0.5 составляет  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в не-

сколько раз ниже, чем величина поверхности для других образцов. Микроэлементный анализ образца МУВ-0.5 (Рис. 4 *г*) показывает, что нановолокна на 99.7 ат. % состоят из углерода (область 1), остальное – поверхностные группы, а каталитические частицы, представленные на микроснимках в виде темных точек, содержат 96.3 ат. % металлического никеля и 3.7 ат. % углерода (область 2).

Углеродные волокна в сочетании с полимерной матрицей обеспечивают композитам повышение величин механической прочности, трещиностойкости, ударной вязкости. Существенным ограничением является недостаточная адгезия волокно-полимер, обусловленная относительной гладкостью поверхности углеродных волокон (Рис. 2 *а*). В работах [14, 15] показано, что снизить влияние указанного фактора можно различными способами, в том числе, модификацией поверхности привитыми наноглеродными трубками и волокнами. Для выявления эффективности указанного приема были изготовлены композиты трубного назначения на основе полиэтилена марки ПЭ80Б, дисперсно-армированные исходными и модифицированными углеродными волокнами, а также, содержащими исходные углеродные макрополокна в сочетании с нановолокнами. Результаты механических испытаний исходного полиэтилена и композитов на его основе представлены в Таблице 2.

Таблица 2  
**Физико-механические характеристики композитов на основе ПЭ80Б**

№	Образец	$\sigma_t$ , МПа	$\varepsilon_t$ , %	$\varepsilon_p$ , %	E, МПа
1	ПЭ80Б	21.2	7	695.4	709
2	ПЭ80Б + 10 мас.% УКН-М	23.8	3.5	6	1499.3
3	ПЭ80Б + 10 мас.% УКН-М + 1 мас.% НВ	25.8	4.5	18.8	1626.2
7	ПЭ80Б+10,0 мас.% МУВ-0.5	22.3	6.9	43.3	883.3
4	ПЭ80Б+10% МУВ-1	23.2	5.2	94.9	1341.1
5	ПЭ80Б+10% МУВ-2.5	26.3	6.5	164.1	1323.2
6	ПЭ80Б+10% МУВ-5	22.2	6.8	278.9	1105.2
8	ПЭ80Б+10,0 мас.% МУВ-2.5 (1)	23.8	6.4	62.2	983.1

Примечание:  $\sigma_t$  - прочность при пределе текучести;  $\varepsilon_t$  - удлинение при пределе текучести;  $\varepsilon_p$  - удлинение при разрыве; E - модуль упругости.

Видно, что введение в полимерную матрицу немодифицированных углеродных волокон ведет к получению жесткого композита с высокими значениями предела текучести и модуля упругости, в то время как деформационные характеристики полиэтилена катастрофически снижаются. Применение в качестве армирующего компонента модифицированных углеродных волокон позволяет существенно повысить прочность материала при пределе текучести, что особенно важно, в случае трубных материалов, для которых жесткость является критическим свойством.

Оптимальным сочетанием физико-механических и деформационных свойств характеризуются композиты, содержащие 10 мас. % модифицированного волокна МУВ-2.5, поэтому было выполнено исследование структуры именно этого композита в сравнении с композитом, содержащим исходное углеродное волокно (Рис. 5).

Видно (Рис. 5 *а*), что немодифицированные волокна располагаются в полимерной матрице в плотноупакованном состоянии, в то время как между модифицированным волокном и полимером существуют пространственные нитевидные «цепочки» (Рис. 5 *б*), которые, по-видимому, обеспечивают усиление адгезионного взаимодействия на границе раздела волокно-матрица, что приводит к получению композита с высокими значениями механических характеристик (напряжение предела текучести и модуль упругости возрастают на 23 и 34 %, соответственно) и достаточным уровнем деформационных характеристик. Из литературных данных известно, что близкими значениями механических свойств характеризуются системы «углеродное нановолокно (или модифицированное углеволокно)/полимерная матрица» [5, 16-17].

Таким образом, оптимальным сочетанием механических характеристик обладают композиты, содержащие в качестве наполнителя модифицированные волокна МУВ-2.5.

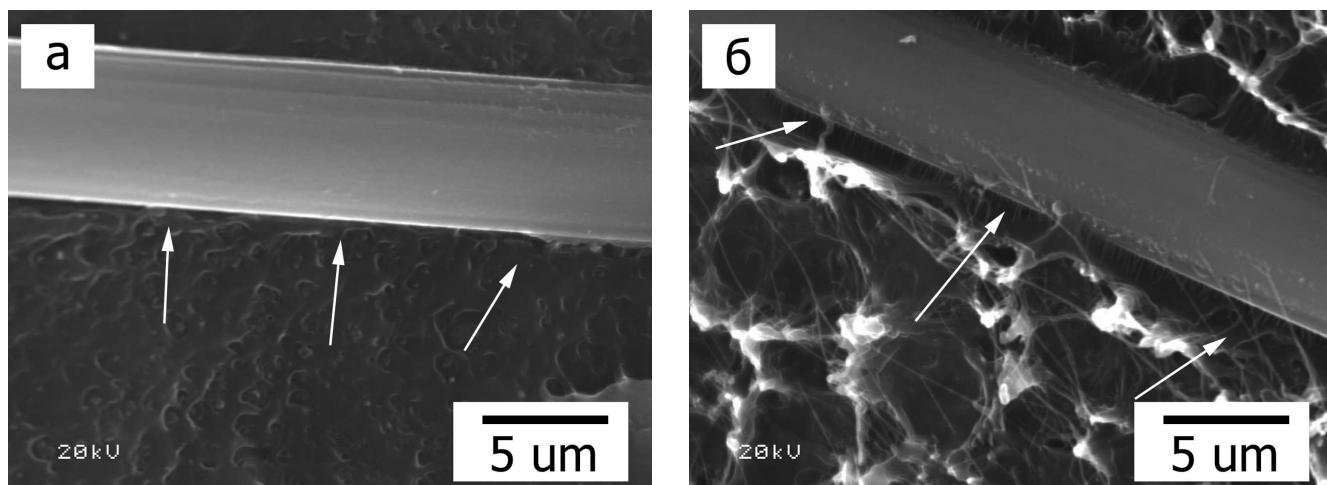


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ полиэтиленовых дисперсно-армированных композитов, содержащих немодифицированное (а) и модифицированное (б) рубленное углеродное волокно марки УКН-М.

SEM images of disperion-reinforced polyethylene composites containing unmodified (a) and modified (b) chopped carbon fiber UKN-M.

#### 4. Заключение

Разработана простая методика модификации углеволокон, заключающаяся в каталитическом разложении углеводородного сырья. Изучены кинетические закономерности разложения различных углеводородов и показано, что наиболее коксогенным предшественником является этилен. Предложенная методика позволяет синтезировать МУВ в количестве от 10 до 300 г за один цикл наработки. Полученные образцы МУВ характеризуются развитой удельной поверхностью ( $10\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Установлено, что применение модифицированных рубленых углеродных волокон для получения композитов трубного назначения позволяет существенно повысить физико-механические характеристики материала, сохранив деформационные характеристики на приемлемом уровне.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта президента Республики Саха (Якутия) на 2014 г. (договор № 1 от 21 февраля 2014 г.), а также в рамках базового бюджетного финансирования РАН (проект № V.45.3.5).

#### Библиографический список

1. Luo Yu., Zhao Y., Duan Yu., Du Sh. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing. *Materials and Design*, 2011, no. 32, pp. 941–946.
2. Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L., Tang Y.R., Su D., Xu L.W. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 3519–3523.
3. Lachman N., Qian H., Houlle M., Amadou J., Shaffer M. S. P., Wagner H. D. Fracture behavior of carbon nanotube/carbon microfiber hybrid polymer composites. *J Mater Sci*, 2013, no. 48, pp. 5590 – 5595.
4. Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C., Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics. *Carbon*, 2011, no. 49, pp. 937 – 948.
5. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Composites: Part A*, 2011, no. 42, pp. 2126–2142.
6. Meng L.Y., Moon C.W., Im S.S., Lee K.H., Byun J.H., Park S.J. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, no.142, pp. 26-31.

7. Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. *Carbon*, 2006, no. 44, pp. 859-865.
8. Pat. 20090220409 United States. Continuous process for the production of carbon nanofiber reinforced continuous fiber performs and composites made there from /Curlidd D.B.; Performance polymer Solutions Inc. (US) – 3.09.2009.
9. Мишаков И. В., Буянов Р. А., Стрельцов И. А., Ведягин А. А., Технология получения углеродных наноразмерных нитей по механизму карбидного цикла, *Катализ в промышленности*, 2008, N 2, С. 26.
10. Петухова Е.С., Саввинова М.Е., Способы модификации полиэтиленов ПЭ80Б и ПЭ2НТ11. *Вестник СГТУ*, 2013, Т. 2. N 1, С. 86.
11. Zhao T., Kvande I., Yu Yi., Ronning M., Holmen A., Chen D. Synthesis of Platelet Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composite on in-situ generated Ni-Cu Nanoparticles. *J. Phys. Chem*, 2011, no. 115, – pp. 1123-1133.
12. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Берлин А. А., Армированные пластики современные конструкционные материалы. *Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2001, Т. XLV, N 2, С. 56.
13. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. *Успехи химии*, 2000, Т. 69, N 7, С. 675.
14. Lee Y., Mall S., He P., Shi D., Narasimhadevara S., Yeo-Heung Y., Shanov V., Schulz M.J. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. *Composites. Part B*. 2007, no 38, pp. 58-65.
15. Lomov S. V., Koissin V., Karahan M., Godara A., Gorbatikh L., Verpoest I. Compressibility of CNT-Grafted Fibrous Reinforcements: A Theory// *International Journal of Material Forming*. 2010, vol. 3, no. S1, pp. 627-630.
16. Мордкович В., Арутюнов И., Заглядова С., Караева А., Маслов И., Киреев С., Нанокомпозиты на основе полиолефинов и углеродных наночастиц и нановолокон. *Наноиндустрия*, 2009, N 1, С. 20.
17. Lachman N., Wiesel E., Guzman de Villoria R., Wardle B. L., Wagner H. D. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2012, no. 72, pp. 1416–1422.

### References

1. Luo Yu., Zhao Y., Duan Yu., Du Sh. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing. *Materials and Design*, 2011, no. 32, pp. 941–946.
2. Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L., Tang Y.R., Su D., Xu L.W. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 3519–3523.
3. Lachman N., Qian H., Houle M., Amadou J., Shaffer M. S. P., Wagner H. D. Fracture behavior of carbon nanotube/carbon microfiber hybrid polymer composites. *J Mater Sci*, 2013, no. 48, pp. 5590 – 5595.
4. Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C., Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics. *Carbon*, 2011, no. 49, pp. 937 –948.
5. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Composites: Part A*, 2011, no. 42, pp. 2126–2142.
6. Meng L.Y., Moon C.W., Im S.S., Lee K H., Byun J.H., Park S.J. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, no.142, pp. 26-31.
7. Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. *Carbon*, 2006, no. 44, pp. 859-865.
8. Pat. 20090220409 United States. Continuous process for the production of carbonnanofiber reinforced continuous fiber performs and composites made there from /Curlidd D.B.; Performance polymer Solutions Inc. (US) – 3.09.2009.
9. Mishakov I.V., Buyanov R.A., Strel'cov I.A., Vedyagin A.A. Technology for producing nanoscale carbon filaments according the carbide cycle mechanism. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2008, no. 2, p. 26. (in Russian)

10. Petukhova E.S., Savvinova M.E. Methods for modifying polyethylene PE80B and PE2NT11. *Vestnik SGTU - Herald SGTU*, 2013, vol. 2, no. 1, p. 86. (in Russian)
11. Zhao T., Kvande I., Yu Yi., Ronning M., Holmen A., Chen D. Synthesis of Platelet Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composite on in-situ generated Ni-Cu Nanoparticles. *J. Phys. Chem.*, 2011, no. 115, pp. 1123-1133.
12. Zelenskiy E.S., Cooperman A.M., Gorbatkina A. Ivanova-Mumzhieva V.G., Berlin A.A. Modern reinforced plastic construction materials. *J. Ros. him. Soc. of D.I. Mendeleev - Journal of Russian Chemical Society after Mendeleev D.I.*, 2001, vol. XLV, no. 2, p. 56 (in Russian)
13. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. Formation of carbon filaments by the catalytic decomposition of hydrocarbons for the iron subgroup metals and their alloys. *Uspehi Khimii - Russian Chemical Reviews*, 2000, vol. 69, no.7, p. 675. (in Russian)
14. Lee Y., Mall S., He P., Shi D., Narasimhadvara S., Yeo-Heung Y., Shanov V., Schulz M.J. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. *Composites. Part B.* 2007, no 38, pp. 58-65.
15. Lomov S. V., Koissin V., Karahan M., Godara A., Gorbatikh L., Verpoest I. Compressibility of CNT-Grafted Fibrous Reinforcements: A Theory. *International Journal of Material Forming*. 2010, vol. 3, no S1, pp. 627-630.
16. Mordkovich V., Arutyunov I., Zaglyadova S., Karayeva A. Maslov, I., S. Kireev Nanocomposites based on polyolefins and carbon nanoparticles and nanofibers. *Nanoindustriya - Nanoindustry*, 2009, no.1, p. 20. (in Russian)
17. Lachman N., Wiesel E., Guzman de Villoria R., Wardle B. L., Wagner H. D. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2012, no. 72, pp. 1416–1422.

**Сведения об авторах**

**И.В.Токарева**\*: аспирант, мл. научный сотрудник Института катализа им. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия, e-mail: tokareva@catalysis.ru, тел. + 7 (38332) 6 94 06.

**И.В.Мишаков**: канд. хим. наук, доцент, ст. научный сотрудник Института катализа им. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия, e-mail: mishakov@catalysis.ru, тел. + 7 (38332) 6 94 06.

**А.А.Ведягин**: канд. хим. наук, доцент, научный сотрудник Института катализа им. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия, e-mail: vedyagin@catalysis.ru, тел. + 7(383 33) 0 87 67.

**Д.В.Корнеев**: научный сотрудник ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», г. Кольцово, Новосибирская область, Россия, e-mail: korneev\_dv@vector.nsc.ru, +7(38336) 3 48 78.

**Е.С.Петухова**: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, Россия, e-mail: evgspark@rambler.ru, тел. +7 92466 2 90 45.

**М.Е.Саввинова**: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, Россия, e-mail: maria-svv@yandex.ru, тел. +7 92466 3 21 88.