

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Морозова Татьяна Владимировна

**Разработка и исследование волоконно-композитных
материалов на основе волокон Русар-С для средств
индивидуальной бронезащиты**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор В.С. Осипчик

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	10
1.1 Структура и свойства арамидных волокон.	10
1.2 Основные направления модификации арамидных волокон.	21
1.3 Электрофизическая модификация арамидных волокон.	26
1.3.1 Ультразвуковая обработка волокон.	26
1.3.2 Фотохимическая модификация волокон.	27
1.3.3 Плазменная обработка.	27
1.3.4 Термическая обработка.	29
1.3.5 Электромагнитная и ультразвуковая обработка.	30
1.3.6 Радиационная модификация.	31
1.4 Обработка арамидного волокна наночастицами.	31
1.5 Обработка арамидных тканей модификаторами.	33
1.6 Структура и свойства композитов на основе арамидных волокон.	34
1.7 Особенности выбора реакционноспособных связующих для бронезащитных материалов.	36
1.8 Воздействие климатических факторов на арамидные волокна.	41
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.	44
2.1 Объекты исследования.	44
2.1.1 Параарамидное волокно и ткань на его основе.	44
2.1.2 Эпоксидиановая смола ЭД-20.	47
2.1.3 Лапролат 803.	48
2.1.4 Лапроксид БД.	49
2.1.5 Полиэтиленполиамин.	50
2.1.6 Форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100.	51
2.1.7 Диамет Х.	52
2.2 Методы приготовления композиций и изготовление стандартных образцов.	53

2.3 Методы исследования.	55
2.3.1 Синхронный ТГ-ДСК анализ.	55
2.3.2 Метод испытания на растяжение нитей в условиях кратковременного и длительного нагрева.	56
2.3.3 Метод испытания на растяжение микропластика.	57
2.3.4 Метод определения капиллярности волокна.	57
2.3.5 Метод определения смачиваемости волокна при набухании.	58
2.3.6 Метод определения гиббсовской адсорбции.	59
2.3.7 Метод определения степени отверждения экстракцией.	60
2.3.8 Метод ИК-спектроскопии.	61
2.3.9 Метод определения прочности при растяжении, изгибе и сжатии композитного материала.	63
2.3.10 Метод определения ударной вязкости композитного материала по Шарпи.	64
2.3.11 Метод определения адгезионной прочности.	65
2.3.12 Метод определения прочности композитного материала при обстреле осколками.	66
2.3.13 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)	67
2.3.14 Методы испытаний на сохраняемость.	68
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	69
3.1 Исследование свойств нового арамидного волокна Русар-С.	69
3.1.1 Изучение воздействия высоких температур на физико-механическую устойчивость арамидных волокон.	69
3.1.2 Исследование взаимодействия органического волокна Русар-С с полимерным связующим.	76
3.1.3 Исследование физико-механических характеристик микропластиков на основе различных арамидных волокон.	91
3.2 Исследование свойств органопластиков на основе поверхностно- обработанных арамидных волокон Русар-С.	94

3.3 Разработка технологии получения однонаправленных волоконно-композитных материалов.	106
3.4 Исследование структурно-морфологических характеристик волоконно-композитного материала.	118
3.5 Оценка сохраняемости волокон Русар-С и изделий на их основе при климатических воздействиях.	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А.	147
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Стоящие на снабжении в вооруженных силах и подразделениях специального назначения средства индивидуальной бронезащиты изготавливаются из тканей на основе арамидных волокон типа «Руслан», которые имеют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с зарубежными арамидными нитями марок Kevlar и Twaron. На сегодняшний день российские арамидные нити «Руслан», изготавливаемые по технологии мокрого формования, достигли своего технологического предела в части повышения физико-механических свойств. Поэтому для достижения подобного или превосходящего уровня требуется применение в бронеэлементах новых сверхпрочных нитей и эффективных технологий. Таким образом, актуальность данной работы обусловлена необходимостью разработки альтернативных технологических решений создания волоконно-композитных структур с повышенными прочностными и защитными характеристиками.

Степень разработанности темы исследования

Исследованием свойств арамидных волокон в сфере конструкционного назначения несколько десятилетий занимались ряд ученых (Бова В.Г., Михайлин Ю.А., Перепелкин К.Е.). Накоплен большой опыт в области создания высокопрочных конструкций с применением волоконно-композитных материалов (Берлин А.А., Харченко Е.Ф.), проанализированы процессы, протекающие на границе раздела волокно-матрица, оценены упруго-прочностные характеристики пластиков. Достаточно подробно изучены полимерные реакционноспособные связующие, применяемые в конструкционных изделиях, в том числе специального назначения (Горбунова И.Ю., Межиковский С.М.). Однако, основная доля исследований направлена на разработку изделий, применяемых в условиях воздействия экстремальных температур, либо низкоскоростного нагружения. Представленная в научно-технической литературе информация по изучению поведения органопластиков при высокоскоростных баллистических

нагрузках, влиянию физико-химических, структурных характеристик, состава волоконно-композитных материалов на их бронезащитные свойства носит избирательный характер. С целью повышения адгезионной прочности композитов проведены исследования поверхностной модификации волокон (Беляева Е.А., Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А.). При этом авторы почти не уделили внимания изучению свойств арамидных материалов, обработанных ультрафиолетом, для создания ударопрочных изделий. Недостаточно исследовано влияние факторов окружающей среды в течение длительного периода времени на изменение упруго-прочностных и бронезащитных характеристик волокон Русар-С, материалов и изделий на их основе.

Цель работы

Целью настоящей работы является разработка армированных органопластиков на основе высокопрочных арамидных волокон третьего поколения Русар-С и реакционноспособных связующих с повышенными физико-механическими и бронезащитными свойствами и технологии их изготовления.

Задачи работы

1. Провести исследования воздействия высоких температур на физико-механическую устойчивость арамидного волокна Русар-С.
2. Изучить механизм взаимодействия в системе арамидное волокно-эпоксиретановое связующее, исследовать влияние структуры волокон на сорбционные характеристики.
3. Исследовать влияние поверхностной модификации арамидных волокон Русар-С на адгезионную прочность и трещиностойкость органопластика.
4. Разработать технологию получения плоскоориентированных волоконно-композитных материалов с улучшенными массогабаритными и бронезащитными характеристиками.
5. Исследовать влияние климатических факторов на сохраняемость параметров волоконно-композитных изделий на основе волокон Русар-С.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- показано, что структурные особенности арамидных волокон Русар-С, обусловленные технологией их получения – сухо-мокрого формования, приводят

к улучшению смачиваемости поверхности волокон реакционноспособными связующими и повышению прочностных характеристик микропластиков;

- установлены зависимости влияния сорбции эпоксиуретанового связующего в различных температурно-временных интервалах на комплекс физико-механических характеристик арамидного волокна Русар-С;

- выявлено, что применение физико-химических методов модификации поверхности арамидных нитей Русар-С приводит к улучшению смачиваемости их поверхности без снижения прочностных характеристик, что, в свою очередь, позволяет повысить адгезионные свойства на границе раздела матрица-волокно и получать композитные материалы повышенной прочности;

- установлено влияние ультрафиолетовой обработки арамидных волокон Русар-С на повышение ударной вязкости и противоосколочной стойкости органопластика на основе полиуретановой матрицы за счет повышения адгезионной прочности на границе волокно-матрица композитных материалов;

- доказано, что при воздействии климатических факторов сохраняются прочностные и бронезащитные свойства волоконно-композитных материалов на основе арамидных волокон Русар-С в течение 8 лет.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны композитные материалы на основе арамидных нитей третьего поколения Русар-С и реакционноспособного связующего, обладающие улучшенными показателями термостойкости, прочностных и деформационных характеристик. Показано, что применение некрученых нитей Русар-С способствует созданию однородных полимерных композиций с улучшенными механическими и бронезащитными свойствами, обеспечивающими их широкое применение в средствах индивидуальной бронезащиты. Разработана технология получения плоскоориентированных волоконно-композитных материалов с улучшенными массо-габаритными и бронезащитными характеристиками.

Разработанные оптимальные структуры композитных материалов на основе обработанных ультрафиолетом волокон Русар-С внедрены в серийные изделия производства АО Центр высокопрочных материалов «Армированные композиты» (АО ЦВМ «Армоком»).

Методология и методы исследования

Для получения композитов применялись реакционноспособные эпоксиуретановые и полиуретановые связующие низкотемпературного «холодного» отверждения на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 (массовая доля эпоксидных групп 20-22%), форполимера уретанового СКУ-ПФЛ-100 со структурообразователем Диамет «Х» (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан), олигоэфирциклокарбоната, диглицилового эфира 1,4-бутандиола, полиэтиленполиамина (массовая доля эпоксидных групп 28-33%).

В качестве наполнителя использовали нити Русар-С, Руслан и Армос линейной плотностью 58,8 текс и ткани на их основе с поверхностной плотностью 150-170 г/м². Прочностные характеристики микропластиков и слоистых композитов определяли на разрывных машинах УТС-110М-100-ОУ, УТС-110МК-2-ОУ по ГОСТ 25.601-80, ГОСТ 25.602-80, ГОСТ 25.604-82, ГОСТ 29104.4-91, ГОСТ 6611.2-73. Испытания на расслоение двухслойных композитных образцов были проведены по ГОСТ Р 57751-2017 на универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У.

Исследование процессов термодеструкции образцов нитей проводилось методами ТГ-ДСК с использованием прибора марки STA449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Изменение гиббсовской адсорбции во времени определяли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-3-«ЗОМЗ». ИК-спектроскопию проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения на приборе Tensor 27 (Bruker). Морфологию и структуру поверхности материалов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-U3, а также микроскопа МИ-1Т с цифровой микроскопной видеокамерой SIMAGIS 3М-28. Обработка полученных изображений проводилась с помощью программного обеспечения SIAMS 800. Кинетику влагопоглощения полимерных композитов оценивали по ГОСТ 56762-2015. Ударную вязкость по Шарпи для полученных композитных материалов определяли на маятниковом копре по ГОСТ 4647-2015. Бронезащитные характеристики определяли по ГОСТ Р 55623-2013 в Испытательной лаборатории средств бронезащиты Центра «Армоком».

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка композитных материалов с повышенными упруго-прочностными и бронезащитными свойствами на основе арамидных волокон третьего поколения Русар-С и реакционноспособных связующих.

2. Изучение влияния модификации поверхности с помощью ультрафиолетовой обработки арамидных нитей на процесс смачиваемости, адгезии и ударной вязкости слоистых композитов.

3. Разработка комплексного технологического процесса к получению модифицированных волоконно-композитных материалов с улучшенными массо-габаритными и бронезащитными характеристиками.

Достоверность и апробация полученных результатов

Достоверность результатов подтверждается согласованностью с общепринятыми теоретическими положениями, применением современных методов исследований, таких как термогравиметрический анализ, метод ДСК, метод ИК-спектроскопии, сканирующая электронная микроскопия.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», Москва; XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», Москва; XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», Москва; XVI Всероссийской научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов», Республика Крым, г. Ялта, 2019г.; XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных, огнестойких и конструкционных композитных материалов», Республика Крым, г. Ялта, 2020г.; XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных и конструкционных композитных материалов», Республика Крым, г. Ялта, 2021г.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура и свойства арамидных волокон

Рост объема мирового потребления арамидных волокон свидетельствует о большой потребности в них со стороны множества компаний. Особенно важным является их применение в средствах индивидуальной бронезащиты: бронежилетах, бронешлемах и бронещитах.

Поскольку в структуре макромолекулы арамидного волокна присутствуют ароматические кольца с 85% амидных связей, что обуславливает высокую жесткость молекулярной цепи, то это придает им химическую и термическую стабильность, термическую стойкость, а кристаллическая природа является причиной нерастворимости арамидов [1].

Известно, что для изготовления композиционных материалов в качестве наполнителя часто используют текстильные материалы на основе высокопрочных арамидных волокон [2]. Однако нанесение замасливателей, отпаривание от них и выполнение гидрофобной обработки приводит к снижению прочности волокон. В результате прохождения ткацкой подготовки адгезия арамидных волокон к полимерным матрицам снижается, что в органокомпозитных материалах на их основе приводит к нежелательному расслоению. Это требует введение дополнительной обработки волокон для повышения их прочностных свойств, а также совершенствование технологии их изготовления.

Арамидные волокна - полипарафенилентерефталамид - это синтетические волокна, свойства которых обусловлены прочными химическими связями групп -NH-CO- между бензольными кольцами, между молекулами соседних цепей которых образуются слабые водородные связи [3, 4].

По представлению многих исследователей [5, 6] арамидное волокно представляет собой полимерные молекулярные цепи, связанные прочными ковалентными связями. Эти высокоориентированные макромолекулы образуют фибриллярную структуру, в перпендикулярном направлении связанные слабыми

водородными или Ван-дер-Ваальсовыми силами. Поэтому поверхность волокна химически инертная и «гладкая», без боковых функциональных групп, обеспечивающих хорошую адгезию. По мнению ряда ученых [7, 8] сердцевина волокна имеет высококристаллическую структуру, а внешние слои - аморфную.

Арамидные волокна ценятся за важнейшие конструкционные свойства, такие как высокая прочность при малом весе, стойкость к воздействию высоких температур и органических растворителей. Арамидное волокно способно длительное время работать при температуре 250°C и короткое время при 400°C [9].

Существует два вида арамидных волокон: мета-арамида и пара-арамида, которые изготавливают из ароматических полиамидов. В случае, когда амидные группы в молекулярной цепи полимера по отношению к бензольному кольцу находятся в мета-положении получают м-арамида, например, поли-м-фениленизофталамид (ПФИА) или полиамидимид (ПАИ, Kermel®). Когда амидные группы в молекулярной цепи полимера по отношению к бензольному кольцу находятся в пара-положении получают пара-арамида, например, поли-п-фенилентерефталамид (ПФТА), сополи-п-фенилен-3,4-дифениловый эфир терефталамида (ОДА/ПФТА, Technora®), а также сополиамидобензимидазолы (СПАБИ) - пара-арамида волокна российского производства – СВМ, Руслан, Русар, Армос (рисунок 1.1).

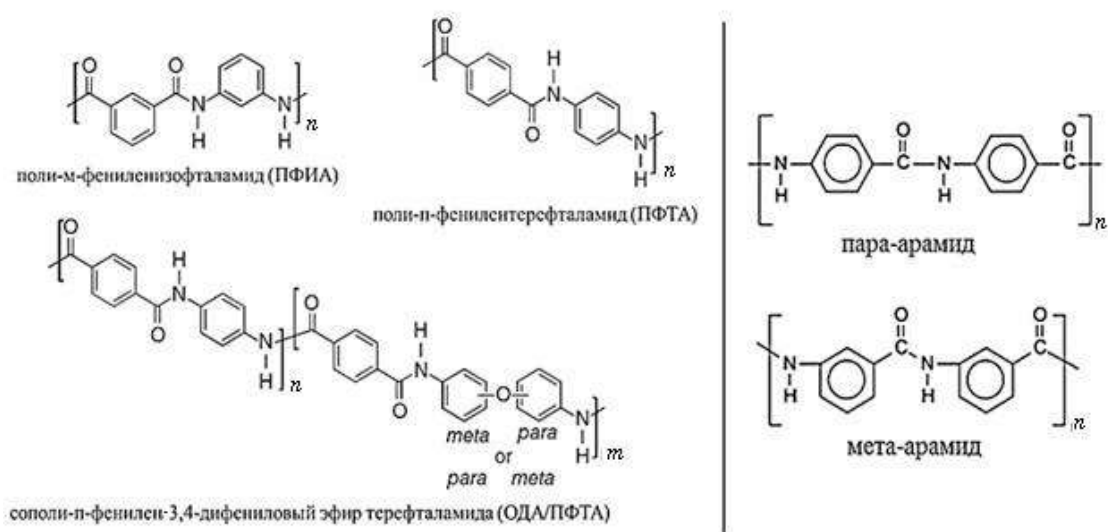


Рисунок 1.1 – Различия в химическом строении арамидов

Известные зарубежные пара- и метаизомеры арамида – Кевлар, Тварон, Номекс и др.

Благодаря связям C–C и C–N арамиды обладают высокой термостойкостью – до 500°C. Температура стеклования составляет 295°C - для пара-aramидного волокна и 275°C - для мета-aramидного. Кислородный индекс пара-aramидных и мета-aramидных волокон составляет 40% и 32% соответственно с потерей массы при температуре 450°C. Длительное воздействие температуры для мета-aramидов возможно при 250°C.

Пара-aramиды до 6-8 раз прочнее мета-aramидов: предел прочности при растяжении пара-aramидов достигает 6000 МПа, модуль упругости – до 180 ГПа.

Таким образом, очевидным становится тот факт, что мета-aramиды применяются в огнезащитной одежде, тогда как пара-aramиды – в средствах индивидуальной бронезащиты, а также в высоконагружаемых конструкционных изделиях.

Первые сведения об арамидных волокнах появились в научной литературе в 1960-1970 г.г. Примерно в одно и то же время Фирма DuPont (США) и ВНИИВ (СССР) получили новый класс химических волокон, названных арамидными благодаря содержанию ароматических диаминов.

Свойства

Свойства арамидных волокон зависят как от комплекса физико-механических, термических и прочих характеристик, так и от морфологических особенностей их структуры.

Морфология микро и макроструктуры элементарных волокон определяет комплекс технологических и эксплуатационных свойств параaramидных волокон.

Структура волокон и волокнистых материалов является многоуровневой. Она включает как минимум четыре основных уровня: молекулярный (химическое строение конформации макромолекул), надмолекулярный (или наноуровень), микроуровень (волокна) и макроуровень (волокнистый материал) [10-15].

Первый структурный уровень – строение молекул волокнообразующих

полимеров. Все основные виды волокон состоят из линейных органических полимеров с цепной структурой макромолекул. Молекулярная структура волокон характеризуется как химическим составом, так и конфигурациями элементарных звеньев (пространственное строение), наличием полярных групп, молекулярной массой и гибкостью макромолекул, определяющей их конформационный набор. Молекулярная масса волокнообразующих полимеров обычно заключается в пределах от 20 до 200 тысяч, редко достигая 300 тысяч или более.

Второй структурный уровень – надмолекулярная (нано-) структура. Морфология волокон на этом уровне характеризуется координационной и ориентационной упорядоченностью [16-26]. Параллельно расположенные макромолекулы образуют фибриллы, состоящие из чередующихся аморфных (обладающих деформативностью из-за их нерегулярной упаковки и изогнутости молекулярных цепей) и кристаллических областей (способствующих сохранению структуры при механических и термических воздействиях). Фибриллы и их агрегаты (макрофибриллы) ориентированы в направлении оси волокон.

Степень кристалличности обычно составляет 40-90%, средний угол разориентации макромолекул в кристаллитах – обычно 5-10 градусов, в аморфных областях – 10-20 градусов.

Третий структурный уровень – микроструктура волокон. Данный уровень включает размер и форму поперечного сечения, слоеную гетерогенность волокон. Волокна в поперечном направлении имеют многослойную структуру (2-5 слоев с разной надмолекулярной организацией). В волокнах имеются отдельные дефекты и поры, вызывающие при приложении сил местную концентрацию напряжений [27, 28]. Поэтому количество пор и дефектов, их размер и распределение по структурным слоям ограничивают величину прилагаемых внешних сил, вызывающих разрушение волокон, то есть лимитируют их разрывные характеристики.

Четвертый структурный уровень – волокнистый материал. Волокнистые полимерные материалы включают широкий ряд разновидностей, основными из которых являются текстиль, бумага и волокнистые полимерные композиты,

различающиеся составом, расположением волокон и взаимодействием между ними и, соответственно, свойствами [29-36].

Следует отметить, что текстиль – это единственный в своем роде волокнистый материал, у которого нити соединены силами трения, а деформация происходит вследствие их волокон/нитей, а также их обратимого и взаимного перемещения.

Структура волокнистого материала характеризуется взаимным пространственным расположением волокон и нитей.

Основное отличие арамидных волокон от других видов химических волокон – это его высокая механическая прочность - от 280 до 550 кг/мм². Свойства арамидных волокон представлены в таблице 1.1 [9].

Таблица 1.1 – Свойства арамидных волокон

Марка нити	Удельная разрывная нагрузка нити, сН/текс	Прочность нити в микропластике, кг/мм ²	Модуль упругости статический, ГПа	Удлинение нити при разрыве, %	Влагопоглощение, %	Кислотность водной вытяжки
Русар-НТ	от 250	550-650	175-195	1,5-2,0	2	нейтральная
Русар-С	от 260	550-650	165-175	2,0-3,0	9	кислая
Руслан	240	480-520	150-155	2,0-3,0	9	кислая
Руслан нейтр.	220	440-480	125-135	2,0-3,0	9	нейтральная
Кевлар	до 220	380-400	150-160	1,5-2,0	3	нейтральная

Немаловажным достоинством параарамидов является их высокие физико-механические характеристики при повышенных температурах [37-44]. Анализ испытаний свидетельствует о том, что их прочность при повышенных температурах изменяется незначительно: при температуре до 100°С – не более чем на 1—12%, при температуре до 200°С – не более чем на 25-30% [45, 46].

Термическое старение арамидных нитей происходит только при воздействии высоких температур [46].

Параарамидам присуща практически полная безусадочность при повышенных температурах. Это чрезвычайно важный показатель термических свойств и отличительная особенность арамидных нитей, содержащих в цепях макромолекул кроме бензамидных группировок бензимидазольные фрагменты. Между последними реализуются межмолекулярные водородные связи с повышенной энтальпией образования межцепного взаимодействия.

Повышенные термомеханические показатели могут являться следствием возрастания энергии водородного связывания с повышением температуры и перераспределением видов ассоциатов при конформационных перестройках с участием водорода в бензимидазольных и бенздиимидхиноидных звеньях ароматических полиамидов.

Стабильность размеров анализируемых нитей характеризуют термомеханические кривые, приведенные в работе [46]. Судя по этим кривым, до 300-350°C размеры образцов практически не изменяются, и только при достижении 400-450°C наблюдается незначительная усадка, не превышающая 1-2%. Для некоторых образцов она составляет не более 2-3% [46].

Параарамидные нити относятся к материалам с ограниченной гигроскопичностью, существенно меньшей, чем у других волокон с полярной структурой, например целлюлозных. Гигроскопические характеристики арамидных волокон в процессах сорбции-десорбции влаги в среде с различной влажностью представлены в работах [38, 46-48].

Сорбция влаги при нормальных условиях (относительная влажность воздуха 65%, температура 20°C) для арамидных волокон составляет в среднем 3,5% [48].

Ароматическая структура параарамидных нитей обуславливает их высокую устойчивость к различным эксплуатационным воздействиям – светопогоды, радиации, активных сред (влаги, многих видов химикатов, нефтепродуктов, микроорганизмов) [10, 49].

Набухание комплексных нитей Армос, Руслан и Русар в воде составляет 15-16%, при этом их прочностные показатели изменяются незначительно – снижение прочности 10-15%. Эти изменения в значительной мере обратимы после высушивания нитей. В полярных растворителях эти нити набухают ограниченно. Довольно высокая устойчивость к действию микроорганизмов при длительном пребывании во влажном состоянии позволяет отнести нити Армос, Руслан и Русар к биостойким материалам. При хранении в определенных условиях свойства арамидных волокон длительное время практически не изменяются.

Арамидные волокна хорошо зарекомендовали себя в полимерных композиционных материалах. В качестве матриц часто используются эпоксидные, эпоксифенольные, полиимидные, а также различные виды термопластичных связующих [4, 9].

Для наилучшего проникания связующего в межволоконное пространство применяют повышенные температуры и давление. Прочность КМ определяется прочностью самих волокон, прочностью адгезионной связи волокон с матрицей и пластичностью матрицы. Если не соблюдены все эти параметры, происходит межслоевое расслоение, образование трещин, которые проходят через матрицу и «перерезают» волокна [50].

В литературе описано множество исследований по обработке поверхности волокон для повышения адгезионной прочности композитного материала [5, 6, 50, 51].

Композиционные материалы на основе арамидных волокон по удельному модулю упругости превосходят стеклопластики почти в 2 раза, а по прочности – в 1,3-1,8 раза. Органопластики устойчивы к действию активных сред, многих органических растворителей, нефтепродуктов, воды. Свойства органопластиков на основе эпоксидного связующего представлены в таблицах 1.2 и 1.3 [6].

Получение

Арамидные полимеры получают методом поликонденсации.

1 способ - реакцией между хлорангидридами двухосновных кислот и диаминами при низких температурах.

Таблица 1.2 – Свойства арамидопластика на основе эпоксидного связующего

Свойства	Значение
Плотность, г/см ³	1,25-1,35
Прочность, МПа: - при растяжении - при сжатии - при изгибе - при сдвиге	1500-2500 200-300 500-800 40-80
Модуль упругости, ГПа	50-90
Ударная вязкость, кДж/м ²	250-350
Удлинение при разрыве, %	1,7-2,2
Температура эксплуатации предельная, °С	120-170
Линейный коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ 1/°С	2-10
Диэлектрическая проницаемость	4-6

Таблица 1.3 – Основные свойства арамидопластиков на основе различных связующих и наполнителей

Свойства	Значения при наполнителе	
	рубленое арамидное волокно	арамидная ткань
Эпоксидное связующее		
Плотность, г/см ³	1,32	1,24-1,33
Прочность, МПа: - при растяжении - при сжатии - при изгибе	200 250 -	500-700 300-400 150-250
Модуль упругости, ГПа	20	28-35
Ударная вязкость, кДж/м ²	-	-
Удлинение при разрыве, %	-	1,7-2,4
Термопластичная матрица		
Плотность, г/см ³	1,1	1,1-1,2
Прочность, МПа: - при растяжении - при изгибе	130-150 140	450-550 450
Модуль упругости, ГПа	11	36
Ударная вязкость, кДж/м ²	26	120

2 способ - прямой конденсацией ароматических двухосновных кислот с диаминами при высоких температурах.

Растворяют полимерную смесь в гексаметилфосфорамиде (ГМФТА), N-метил-2-пирролидоне (НМП), N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметил-ацетамиде (ДМА), диметилсульфоксиде (ДМСО) и др. Для уменьшения прочности межцепочечных водородных связей в реакцию добавляют соли LiCl и/или CaCl₂ [52].

Исходные компоненты смешиваются при пониженной температуре (5-10°C), после чего полимер в виде геля растворяется в концентрированной серной кислоте и далее ekstrудирруется через фильеры в волокна при температуре формования 50-100°C. Затем нити попадают в осадительную ванну с холодной водой, где они промываются, собираются на приемном устройстве и высушиваются.

Известны несколько методов получения арамидных волокон: сухое, мокрое и сухо-мокрое формование. Технология получения арамидных волокон Kevlar и Twaron начинается с реакции ароматического диамина с ароматической двухосновной кислотой (терефталойлхлоридом) в среде апротонного растворителя (диметилацетамида) с добавлением хлорида лития. Образуется полимер в виде геля, который далее перерабатывается в порошок, растворяется в концентрированной серной кислоте при температуре 80°C, ekstrудирруется через фильеры с прохождением воздушного зазора (до 20 мм) и направляют в осадительную ванну.

При сухом формовании полимер после выхода из фильер проходит поток горячего газа (CO₂, N₂ или воздухом). При мокром формовании раствор полимера, выходит из фильер непосредственно в осадительную ванну.

Отечественные арамидные волокна производят без применения серной кислоты.

В ходе производства отечественных арамидных волокон также используют метод сухо-мокрого формования через газоздушную прослойку между фильерой и осадительной ванной из-за высокой вязкости формовочного раствора

жесткоцепного полимера. Этот метод позволяет увеличить скорость формования волокон по сравнению с обычным «мокрым» процессом при более высокой степени ориентации волокон [11].

Применение

Первоначально арамидные волокна применяли в производстве автомобильных шин в качестве высокопрочного корда. В настоящее время область применения арамидных волокон значительно расширилась. Благодаря своим уникальным свойствам оно с успехом применяется во многих отраслях промышленности. Область применения арамидного волокна в мире начинается от производства сверхпрочных тканей для бронежилетов, композитных материалов в самолето-, ракето- и автомобилестроении: летательных аппаратов, емкостей, в том числе изготовленных намоткой оболочечных конструкций высокого давления, роторов для центрифуг, фрикционных деталей для тормозных устройств, специальных приводных ремней и мембран, до легких и прочных спортивных изделий и деталей, например, в конструкциях лыж и хоккейных клюшек.

На диаграммах (рисунок 1.2) [53] представлены области использования арамидных волокон во всем мире (а) и в России (б). Из диаграмм видно, что Российская Федерация представлена пятью укрупненными группами, в отличие от мирового потребления арамидных волокон (восемь областей).

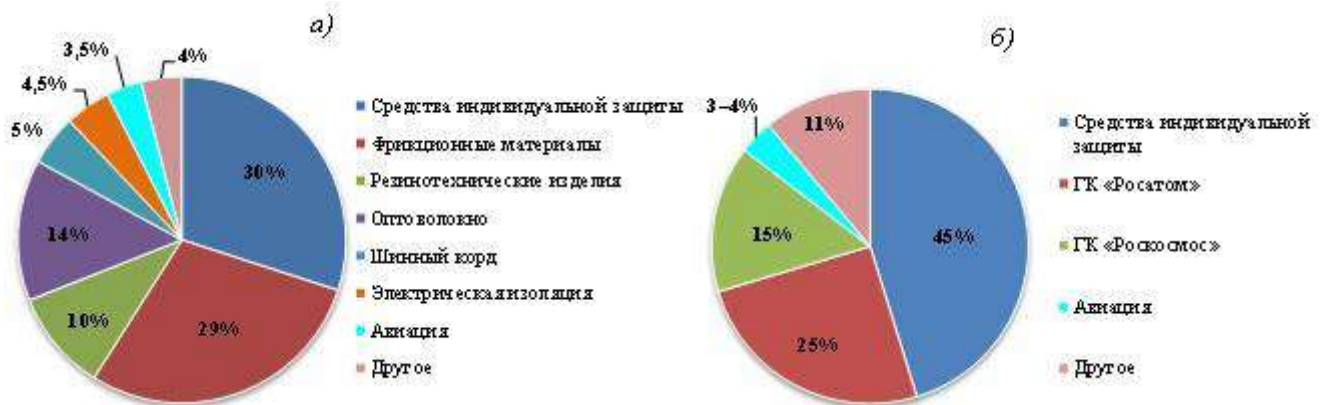


Рисунок 1.2 – Диаграммы распределения арамидных волокон по областям использования: а - в мире; б - в России

Основным сегментом (45%) арамидного волокна на рынке являются средства индивидуальной защиты: бронежилеты, шлемы и бронепанели для транспортных средств. Органопластики широко применяются в конструкциях самолетов и вертолетов как самые легкие композитные материалы.

Высокий спрос на фрикционные материалы на основе арамидных волокон (29% рынка) обусловлен необходимостью сокращения расхода топлива и выбросов CO₂.

Из приведенных сведений видно, что российский рынок арамидных волокон связан с их преимущественным использованием в государственных корпорациях «Роскосмос» и «Росатом». Таким образом, арамидные волокна являются важным стратегическим материалом [54-56].

Органопластики, ввиду высокой анизотропии свойств арамидных волокон, не целесообразно использовать в условиях сжатия в направлении, поперечном направлению армирования. Для повышения прочности в ортогональном волокну направлении возможно применение гибридных композитных материалов, таких как угле-, стекло- органокомпозитами и другими неорганическими волокнами. Применение конструкционных арамидных материалов экономически целесообразно при необходимости создания облегченных изделий с максимальной прочностью.

Для производства композитных изделий на основе арамидных волокон используется широко распространенное прессовое, намоточное и другое оборудование.

Объем производства пара-aramидных и мета-aramидных волокон достигает 120 тыс. тонн в год. Доля пара-aramидных волокон при этом составляет около 65%. Россия является одной из стран мира, которая владеет технологией производства арамидных волокон, при этом обеспечиваются более высокие свойства, чем у зарубежных аналогов. В настоящее время в Российской Федерации отсутствует производство мета-aramидного волокна. В СССР мета-aramид, разработанный «ВНИИСВ» под маркой Фенилон, производился в г. Тверь [7, 57-60].

1.2 Основные направления модификации арамидных волокон

Модификация композиции основывается на особенностях полимеров, таких как: молекулярная структура компонентов, химические и физические свойства, технология переработки.

В зависимости от воздействия на волокно различают физическую и химическую модификацию. При химической обработке используют методы покрытия различными составами, направленные на создание химической связи со связующим. Методы химической модификации направлены на увеличение возможности присоединения реакционноспособных функциональных групп, например, амино- или карбоксильных групп для дальнейшего создания химической связи со связующим. Известна кислотная обработка поверхности волокна, при этом происходит снижение прочности при растяжении из-за возможного воздействия на сердцевину волокна [61]. Это связано с тем, что добавление карбоксильных или гидроксильных групп к основной цепи полимера происходит путем разрыва цепи.

Физическая обработка может способствовать увеличению водородных связей, а также сил Ван-дер-Ваальса. Также физическая обработка приводит к увеличению площади поверхности волокна, его шероховатости. На рисунке 1.3 приведена сравнительная схема физической и химической обработки волокон.

Известно покрытие арамидных волокон и ткани комплексным резорцин-формальдегидным латексом [62]. Резорциновая часть покрытия присоединяется к арамиду, а латексная часть химически связывается с матрицей. Благодаря силановым компонентам на поверхности арамидного волокна образуется равномерный слой, похожий на покрытие. Кроме того, прививка SiO_2 способствует повышению термостабильности.

Метод полимеризации непосредственно на поверхности волокна позволяет повысить адгезионные свойства арамидного волокна.

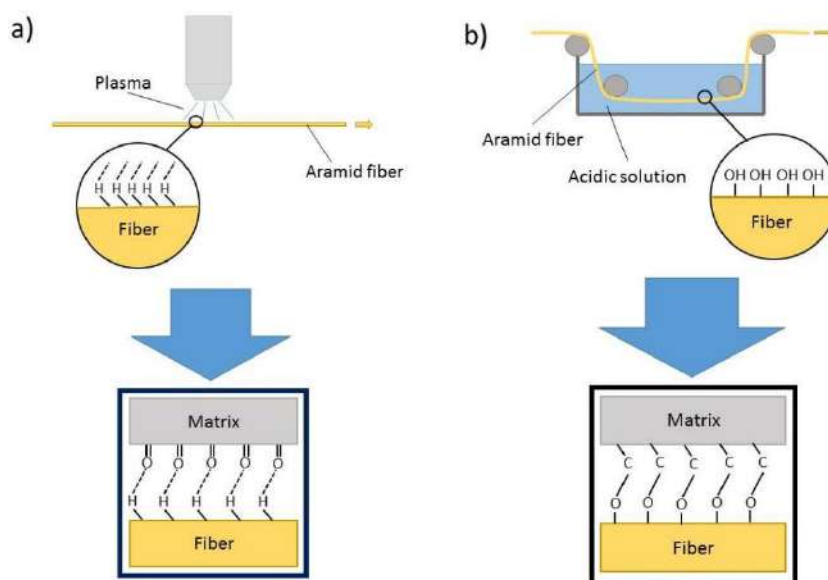


Рисунок 1.3 – Схема физической (а) и химической (б) адгезии между волокном и матрицей

Так, прививка γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и γ -глицидилоксипропилтриметоксисилана с последующим гидролизом приводит к созданию гиперразветвленного полисилоксана, что в конечном итоге приводит к повышению смачиваемости и лучшей адгезии [63].

Авторы [64] предварительно проводили сильную кислотную обработку и затем помещали волокна в раствор полисилоксана и NaOH. Было отмечено, что смачиваемость волокон увеличилась за счет эпоксидных и Si- и OH-функциональных групп.

Прививка полиэтиленимина к арамидным волокнам позволила увеличить прочность при растяжении на 47% [65], благодаря повышению смачиваемости и наличию эпоксидных групп.

С помощью предварительной обработки мета-арамидных волокон раствором трис(гидроксиметиламинометана) и γ -(2,3-эпоксипропоксипропилтриметоксисилана исследователям [66] удалось увеличить количество эпоксидных групп на поверхности волокна и повысить адгезионную прочность на 63%.

Одним из недостатков арамидных волокон является их чувствительность к УФ-излучению, влажности и химическому воздействию. Исследователями принимаются усилия по разработке технологий, способных ослаблять эти воздействия [67].

Авторами [8] представлены закономерности, связывающие химический состав арамидных волокон (Русар-НТ и Русар-С) со степенью их кристалличности.

В настоящее время молекулярное строение арамидного волокна точно не установлено. Анализ микрофотографий арамидного волокна до и после действия нагрузок позволяет косвенно определить микроструктуру. Авторами [68-70] показано, что структурной единицей арамидных волокон являются жесткие макромолекулы или фибриллы.

За счет своего аморфно-кристаллического строения арамидные волокна при растяжении вследствие макронеоднородности полимера расщепляются на отдельные фибриллы, а при поперечном сжатии деформируются, пластично переходя в другую форму – овальную при свободном объеме, либо же в шестигранную при ограниченном объеме.

Именно особенностями надмолекулярной структуры обусловлен наблюдаемый характер разрушения арамидного волокна. Высокая степень ориентации макромолекул вдоль оси волокна определяют его высокие прочностные и жесткостные характеристики [71, 72].

На рисунке 1.4 с помощью сканирующего электронного микроскопа показана поверхность волокна после испытаний на растяжение.

Необходимость модификации арамидных волокон объясняется не только конкуренцией существующих на рынке марок, но и явной возможностью этого процесса. В настоящее время модификация волокон может быть осуществлена разными способами: 1) во время синтеза волокнообразующего полимера; 2) в процессе переработки полимера в волокно или нить; 3) после получения готового волокна [73].

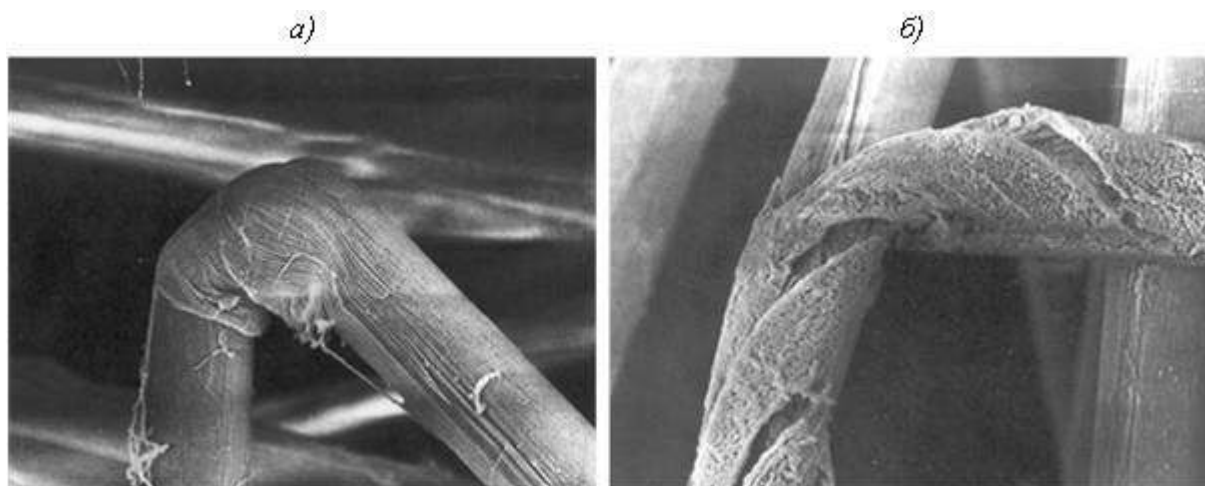


Рисунок 1.4 - Различные виды излома ($\times 2000$) волокна СВМ после испытаний на растяжение

Все методы модификации арамидных волокон можно условно разделить в зависимости от их назначения на методы химического, композитного, физического (структурного) и электрофизического (поверхностного) модифицирования.

При химической модификации происходит изменение химического строения путем сополимеризации или введения дополнительных функциональных групп [74].

Модификация арамидного волокна с помощью пропитки химическими растворами позволила авторам исследования [75] снизить удлинение готовых органокомпозитов при постоянном нагружении в 100 кг.

Обработка арамидного волокна составом на основе желатина и оксида алюминия позволила улучшить его окрашиваемость [76].

Химическая модификация при придании волокнам определенных свойств может приводить к некоторому снижению других важных характеристик волокна. Например, повышение термостойкости полиамидных волокон путем обработки их формальдегидом приводит к снижению прочностных свойств. Кроме того, химическая модификация усложняет технологию, что в свою очередь приводит к удорожанию конечного продукта [77].

В качестве физической модификации применяется термовытягивание

волокон при их производстве, при котором происходит переориентация и упорядочивание молекулярной структуры вдоль оси волокна [78].

После профилирования поверхность волокна может приобретать шероховатость и повышенную сцепляемость. При профилировании синтетических волокон возможно создание каналов для повышения гигроскопических и теплозащитных свойств [79].

Примером физической модификации могут быть полимеры бикомпонентных волокон. Сочетание в одном волокне полимеров с различной степенью усадки, кристалличности и др. приводит к возникновению различных по величине внутренних напряжений, в результате волокно приобретает извитость [80, 81].

Композитные методы придают волокну дополнительные свойства за счет добавления к основному полимеру компонентов до формования. Например, добавление в раствор ароматического полиамида полиакрилонитрила, придает волокну черную или коричневую окраску [82].

В работе [83] обсуждаются методы покрытия поверхности арамидного волокна. Силановое покрытие представляет собой однородную пленку, полученную прививкой на молекулярном уровне.

Обработка поверхности арамидного волокна фтором рассматривается в работе [84]. Замечено, что продукты расщепления молекулярных цепей после процесса фторирования остаются на поверхности волокна и способствуют увеличению адгезии за счет появления полярных групп на поверхности.

Методы электрофизической модификации позволяют изменять поверхностный слой и упорядочивать молекулярную структуру волокнистых материалов [85]. Известны методы термической, радиационной, электромагнитной, акустической, плазменной и фотохимической обработки.

1.3 Электрофизическая модификация арамидных волокон

Одной из причин снижения прочности арамидных волокон является повреждаемость волокон при ткачестве. Возможность совершенствования текстильного оборудования и технологических режимов переработки с целью уменьшения прочностных потерь волокон при переработке рассмотрена в работе [58, 86].

Из литературных источников известна как электрофизическая модификация тканей на основе арамидных волокон, так и обработка самих волокон перед ткачеством или намоткой. При этом изучаются изменения на поверхности волокна, его прочностные и адгезионные свойства.

В исследовании [87] использовали микроволны для выращивания нанотрубок из частиц ферроцена на поверхности волокна. Ферроцен наносили на поверхность путем погружения в раствор ферроцен-толуол, далее волокно подвергали воздействию микроволнового излучения. В результате прочность на растяжение увеличилась на 105% соответственно.

В работе [88] с помощью микроволнового излучения проводили полимеризацию полипиррола на поверхности волокна, что позволило обеспечить электропроводность арамидной ткани.

1.3.1 Ультразвуковая обработка волокон

Замечено, что ультразвуковая обработка волокон способствует очищению поверхности волокон от жировых и других загрязнений. Улучшение физико-механических характеристик волокон происходит за счет поверхностного пластического деформирования в результате ударного воздействия ультразвука [89].

Улучшение адгезионной прочности объясняется ультразвуковой кавитацией, которая улучшает смачивание между арамидными волокнами и смолами [90].

1.3.2 Фотохимическая модификация волокон

Фотохимическая модификация волокон призвана активизировать молекулярные связи полимера для присоединения к ним других групп полимеров. Однако существенным недостатком такой модификации может быть снижение прочности волокна при поглощении ультрафиолетового излучения.

1.3.3 Плазменная обработка

Авторами многих работ отмечен положительный эффект от активации наружной поверхности арамидных волокон: плазменная обработка в ВЧЕ-разряде удаляет посторонние включения, разрыхляет поверхностный слой без деструкции самого волокна. Смачиваемость волокон при этом возрастает до 30%, а прочность пластиков повышается до 26% [91-100].

Высокочастотная плазменная обработка происходит под воздействием плазмы газовых разрядов [101]. Структура полимерных волокон улучшается благодаря улучшению их поверхностных (адгезионных) и молекулярных свойств.

Обработка волокон Русар-НТ, Русар-С плазмой разряда пониженного давления в газовой среде (аргон-пропан-бутан), позволила получить значительное повышение капиллярности до 40% (рисунок 1.5) [102, 103]. Замечено повышение адгезионной прочности на границе арамидное волокно-эпоксидная матрица до 1,2 раза [104].

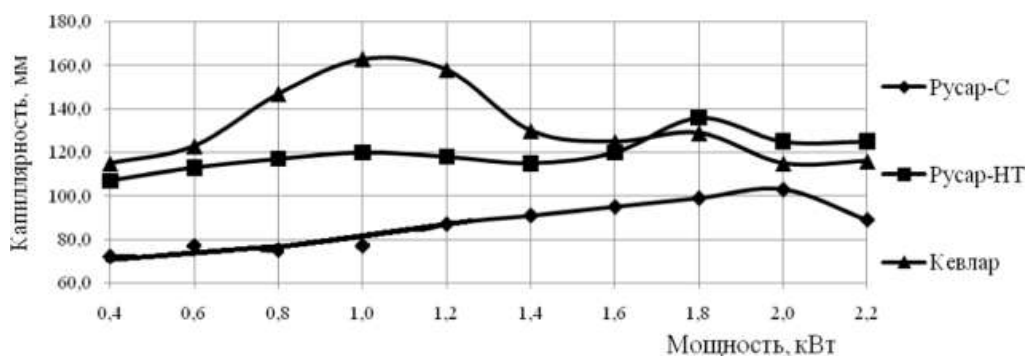


Рисунок 1.5 – Зависимость капиллярности арамидных волокон от мощности плазменной модификации

Данные термического анализа волокна Кевлар до и после плазменной модификации в среде аргона говорят о трех этапах потери массы: при 111°C, 317°C и 410°C, когда начинается процесс интенсивной потери массы.

Первый этап авторы [103, 105] связывают с температурой кипения гидрофобизатора арамидных волокон, которая колеблется в пределах 40-170°C. Второй этап - с удалением компонентов замасливателя с поверхности полимерного волокна. В результате плазменной обработки характер кривой ДТГ становится более стабильным, и общая потеря массы у модифицированного образца меньше на 4,1%.

Таким образом, при плазменной обработке на поверхности волокон образуется сетка химических связей C=N, что придает волокнам термическую устойчивость, не приводя к внутренним изменениям их структуры.

При исследовании арамидного волокна методом ИК-спектроскопии установлено, что при плазменной обработке происходит разрыв связей N=H, а также уменьшение нитрильных и карбонильных групп, что приводит к образованию свободных радикалов. Что, в свою очередь, приводит к существенному росту адгезионной прочности волокон.

В работе [103] отмечено, что волокно марки Русар-НТ за счет меньшего количества замасливателя обладает лучшей, по сравнению с волокном Русар-С, капиллярностью.

После плазменной модификации волокна Русар-НТ происходят

плоскостные деформационные колебания функциональных групп бензольного кольца. Упрочнение волокна Русар-НТ более выражено, чем у Русар-С, вероятно, из-за дополнительной кристаллизации аморфной фазы волокна Русар-С.

После обработки арамидного волокна наблюдается некоторое увеличение его диаметра и сглаживание поверхности, на поверхности волокна отчетливо видны разводы, которые свидетельствуют о протекании окислительных процессов (рисунок 1.6).

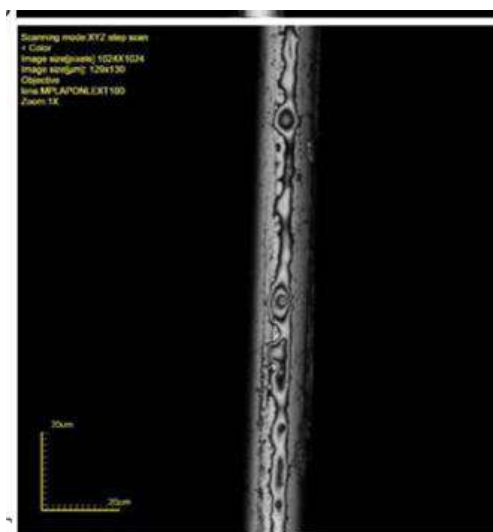


Рисунок 1.6 – Микрофотография поверхности арамидного волокна Русар-С (увеличение 500х) после плазменной обработки

Плазменная модификация поверхности органоволокон в аргоновой и пропанбутановой газовой смеси происходит более интенсивно, образуется полимерная пленка на поверхности, что способствует увеличению прочностных характеристик волокна.

1.3.4 Термическая обработка

Термообработка – это последний технологический этап при производстве арамидных волокон. Она необходима для снятия внутренних напряжений в

волокне, а также для снижения межфибриллярных дефектов. При термической обработке в процессе дополиконденсации происходит рост молекулярной массы полимера [49].

В работе [106] исследовано влияние термической обработки на структуру парарамидного волокна Армос: при нагревании нитей происходит структурирование макромолекул в цепи полимера.

Криогенная обработка арамидного волокна [107] показала увеличение адгезионной прочности в эпоксидной смоле на 19% из-за повышенной шероховатости поверхности волокон.

1.3.5 Электромагнитная и ультразвуковая обработка

Известен способ увеличения капиллярности арамидных волокон с помощью обработки коронным разрядом и одновременным применением ультразвуковой энергии (35 кГц) [108].

В работе [109] обработку арамидного волокна комплексными солями сопровождали СВЧ-воздействием для увеличения эффективности химического взаимодействия с волокном

Были проведены исследования по влиянию электромагнитного излучения на прочность арамидного волокна Русар-НТ, при этом отмечено увеличение предела прочности и модуля упругости на 8-10% и показана принципиальная возможность увеличения этих характеристик до 20%. При анализе на ИК-спектрографе зафиксировано изменение положений линий ИК спектра после электромагнитной обработки и предположено, что при такой обработке происходит усиление водородной связи, что и приводит к увеличению прочностных характеристик [110].

В работе [111] использовали электронный пучок для активации поверхности арамидного волокна. Отмечено, что с помощью этого можно ввести

карбокисильные группы на поверхность волокна и высвободить свободные радикалы из волокон.

1.3.6 Радиационная модификация

Радиационно-химическая обработка вызывает химические надмолекулярные структурные изменения волоконного полимера. Она также может способствовать активации поверхности волокон и образованию свободных радикалов [112].

В работе [113] исследовали адгезионные свойства арамидного волокна марки Терлон при контакте с эпоксидной матрицей: волокна размещали в емкостях с раствором эпоксидной смолы в ацетоне и подвергали радиационному излучению.

Ученые [114] исследовали влияние γ -излучения на взаимодействия арамидных волокон с эпоксидной смолой. Отмечено, что обработка волокна N_2 приводит к образованию на поверхности волокна полярных функциональных групп. На поверхности арамидных волокон при этом после γ -излучения наблюдались глубокие бороздки. Изменение топографии было вызвано окислением поверхности. Был сделан вывод, что облучение 400 кГц является оптимальным для увеличения адгезионных свойств.

1.4 Обработка арамидного волокна наночастицами

В настоящее время широко используемым методом обработки арамидного волокна углеродными нанотрубкам (УНТ) является их прививка на поверхность волокна.

Примером может служить набухание волокон в растворе N-метилпирролида [115].

Существует метод прививки [116], при котором после предварительной пропитки волокна раствором гексаметилендиизоцианата и 1,4-диазабциклооктана, производили осаждение нанотрубок в растворе N-метилпирролидона с помощью ультразвуковой обработки. Прочность на растяжение обработанных таким образом волокон увеличилась на 12%. Было отмечено, что углеродные нанотрубки более эффективно увеличивают адгезию, чем аминогруппы, и комбинирование физической и химической связи сильнее, чем только химическая или физическая связь.

В обзоре [117] приведены некоторые методы повышения адгезии арамидных волокон. Наиболее эффективными методами модификации авторами предоставляются покрытия, прививки и выращивания. Отмечаются современные тенденции в этой области: покрытие углеродными нанотрубками (УНТ) и ZnO, а также введение полярных функциональных групп на поверхность волокна.

Был проведен ряд работ по обработке арамидных волокон наночастицами с целью повышения их прочности за счет «лечения» микродефектов. Так, на промышленной установке акционерного общества "Термотекс" осуществляли обработку волокна многослойными углеродными нанотрубками, окисление при этом проводилось смесью концентрированных азотной и серной кислот [118].

В работе [119] исследовали поведение арамидной ткани, пропитанной дисперсией SiO₂ с размерами частиц ~450 нм в этиленгликоле. Было отмечено повышение прочности при высокоскоростном воздействии.

Для модификации арамидного волокна авторы исследования [120] использовали оксид графена. В работе п-фенилентерефталамидное волокно было помещено в грунтовочный состав суспензии оксида графита и далее была произведена плазменная обработка. Это привело к увеличению прочности на растяжение на 7,8% за счет «лечения» дефектов поверхности волокна и прочности на сдвиг на 44%.

Обработка арамидного волокна хлорсульфоновой кислотой с последующим

осаждением УНТ повысило электропроводность материала [121].

Нанопокрытие из оксида цинка [122] может быть использовано для усиления физического сцепления между арамидным волокном и полимерной матрицей. При этом предварительная обработка арамидного волокна карбоновой кислотой приводит к увеличению адгезионной прочности на 51%.

Одним из способов нанесения нанотрубок на поверхность волокна является пропитка коллоидной суспензией наночастиц ZnO с отжигом при 150°C и гидротермальное нанесение наночастиц ZnO [123].

Осаждение наночастиц оксида титана (TiO₂) проводили после предварительной обработки волокна в растворах NaOH и HCl, что привело к увеличению адгезионной прочности на 67 % в эпоксидной матрице [124].

1.5 Обработка арамидных тканей модификаторами

Авторами [125] предложена энергопоглощающая композиция, включающая полидиметилсилоксан с концевыми 3-аминопропилдиалкоксисилильными группами и соединение бора.

Эксперимент по обработке арамидной ткани полимерными композициями, содержащими наноалмазы и углеродные трубки благодаря увеличению фрикционного взаимодействия между нитями в 4 раза показал снижение прогиба при ударе по отвержденному пластику на 20%. Пропитка содержала невысыхающую вязкую суспензию на основе водной эмульсии ПВА с наноалмазами, а также суспензия ЭД-20 с наноалмазами [126]. При этом отмечено, что поверхностная обработка существенно повышает усилие вытягивания нити из ткани: вязкие жидкости вместо сухого трения создают трение, зависящее от скорости сдвига.

Результаты испытаний на удар показали повышение ударопрочности гибридных материалов на основе арамидных тканей при использовании

синтетических нанонаполнителей (SiO_2 и Al_2O_3). Причем материал, содержащий Al_2O_3 , имеет самую высокую эффективность поглощения энергии удара [127].

В работе [128] образцы тканей Twaron импрегнировали в спиртовом растворе γ -аминопропилтриэтоксисилана с добавками наночастиц диоксида кремния. Исследование свойств композитов методом динамического механического анализа показало повышение прочности композитного материала при обработке арамидных тканей.

Интересным представляется гибридное покрытие, разработанное авторами исследования [129], при котором арамидные волокна покрываются жидким полиуретаном с памятью формы. Для фиксации полиуретана выполняется предварительная обработка раствором фосфорной кислоты. Для создания шероховатости на поверхности волокна далее наносился SiO_2 . Все это увеличило прочность при сдвиге на 45% и прочность на разрыв на 6%.

Авторы исследования [130] разработали покрытие для арамидных волокон на основе диглицидилового эфира этиленгликоля (ДЭГ), предварительно обработав волокна в полиамине, далее подвергли их УФ-облучению, а затем обработке ДЭГ. С помощью этого удалось увеличить адгезию волокон на 86% в каучуковой матрице по сравнению с необработанными волокнами. Увеличение силы адгезии объясняется наличием эпоксидных групп ДЭГ, позволяющих образовывать ковалентную связь с полиамином. При этом полиамин действовал как «поглотитель» свободных радикалов, защищая волокна.

1.6 Структура и свойства композитов на основе арамидных волокон

В отличие от минеральных волокон (стеклянных, базальтовых и углеродных) на границе раздела фаз органическое волокно - связующее интенсивно протекают процессы диффузии с образованием граничных слоев сложного состава и структуры. Сложный характер взаимодействия полимерных

связующих с органическими армирующими волокнами и образование в волокне переходного слоя с измененной структурой, обладающей большей молекулярной подвижностью, показаны в работах [131, 132].

Особенности взаимодействия органических полимерных волокон с эпоксидным связующим, рассмотренные в работе [133], где исследовано изменение характера релаксации внутренних напряжений ряда синтетических волокон в среде эпоксидного связующего, обусловлено проникновением полимерной матрицы в объем волокна. В результате протекания двух процессов – диффузии и отверждения связующего – образуется структура органоволокнита, которая может обладать «переходной» областью волокно – связующее, не ухудшающей свойств самого волокна, но обеспечивающей высокую реализацию его свойств в пластике [134].

Армированные полимерные композиционные материалы, и в особенности органокомпозиаты, в значительной степени способны к сорбции низкомолекулярных веществ. Для протекания данного процесса необходимо высокое значение поверхностной энергии и хорошая смачиваемость по отношению к связующему. В работе [135] показано, что при контакте с поверхностью волокна Русар-С эпоксидной смолы ЭДТ-10 происходит растекание адгезива, сопровождающееся его диффузией в объем волокна. Это обеспечивает высокую технологичность переработки в полимерный композиционный материал.

Согласно представлениям, понятие «структура полимера» включает взаимное расположение макромолекул и их конформации, морфологию и характер взаимосвязи структурных элементов, образующих макроскопическое тело, а также пустоты, которые существуют между отдельными макромолекулами из-за неплотности их укладки или между крупными молекулярными ассоциатами, систему которых рассматривают как пористую структуру [136].

1.7 Особенности выбора реакционноспособных связующих для бронезащитных материалов

При разработке композитных баллистических материалов значительное внимание уделяется выбору матричных материалов.

Полимерные связующие (матричные) материалы делятся на два основных класса: термореактивные и термопластичные.

Первые представляют собой вязкие жидкости, которые после пропитки армирующих материалов и формообразующих технологических операций за счет химических реакций полимеризации превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу. Отверждение может проходить как при воздействии высоких температур, что требует применения дорогостоящего оборудования, так и при комнатной температуре.

В качестве термореактивных связующих используются такие классы полимеров как: эпоксидные олигомеры, полиэфирные и полиуретановые связующие, фенолоформальдегидные системы, олигоимиды и другие термореактивные полимеры, которые в процессе сшивки образуют плотную сетчатую структуру. К их достоинствам можно отнести – относительно низкую стоимость и хорошие технологические свойства. К основным недостаткам термореактивных связующих можно отнести хрупкость и низкую сопротивляемость ударным нагрузкам. Для того, чтобы свести к минимуму эти недостатки в их состав вводят пластификаторы. В эпоксидные связующие вводят низкомолекулярные каучуки различной химической природы, например бутадиенакрилонитрильные, для фенолоформальдегидных – поливинилбутираль.

Физико-механические свойства термореактивных связующих представлены в таблице 1.4 [137].

Второй класс связующих – термопластичные полимеры, которые в исходном виде находятся в твердом состоянии, а при повышенных температурах и давлении могут многократно переходить в «жидкое» состояние, пропитывать

армирующий материал и при охлаждении образовывать достаточно прочный КМ. В таблице 1.5 приведены основные характеристики термопластичных связующих.

Таблица 1.4 – Физико-механические свойства терморезактивных связующих

Показатели	ФФС	ПЭфиры	Эпоксиды	ПИмиды	ПУретаны
Предел прочности, МПа					
При растяжении	16-35	25-45	50-140	36,5	35-50
При сжатии	78-98	50-130	100-180	-	
При изгибе	49-64	30-110	60-150	76-130	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,8-3,5	2-3,9	2,8-5,0	3,65	20-23 МПа
Плотность 10^{-3} , кг/м ³	1,17-1,3	1,12-1,32	1,2-1,3	1,25	1,15
Относительное удлинение, %	-	0,5-1,2	2-10	1,4-2,0	300-450
Теплостойкость, °С	100-125	55-75	70-200	320	-

Таблица 1.5 – Физико-механические свойства термопластичных связующих

Показатели	ПЭ	ПП	АБС	ПА 66	ПК
Предел прочности, МПа					
При растяжении	10-30	25-40	40-50	55-60	56-78
При сжатии	14-17				77-95
При изгибе	12-35		50-80	90-100	77-120
Модуль упругости при изгибе, МПа	190-700	670-1190	1500-3000	1500-1800	2100
Плотность 10^{-3} , кг/м ³	0,92-0,96	0,9-0,91	1,02-1,04	1,13-1,14	1,2
Относительное удлинение, %	500-600	200-800	15-30	30	50-110
Теплостойкость, °С	60	110	104-115	60	150-165
Температура плавления, °С	130	160-180	220-240	252-265	220-270
Ударная вязкость образца с надрезом, КДж/м ²	2,9-15	5-8	200	5-10	250-500

Для производства бронезащитных композиций, особенно изготавливаемых методом нитяной намотки, чаще всего предпочтение отдают терморезактивным связующим. При разработке композитного материала необходимо связать

химическое строение связующего и наполнителя, топологическую структуру матрицы после отверждения с такими показателями, как предел вынужденной эластичности и эффективной энергии разрушения композитного материала.

Главным недостатком органокомпозитов с эпоксидным матричным материалом является их низкая прочность на сжатие и умеренные показатели при изгибе и сдвиге.

Структура арамидных наполнителей обусловлена 4-мя уровнями:

1. Молекулярный – макромолекулы полиамидобензимидазола;
2. Надмолекулярный (нано) уровень – фибриллы;
3. Микроуровень – волокно;
4. Макроуровень – комплексная нить и текстильный материал – ткань.

Низкомолекулярные, низковязкие олигомеры эпоксидных связующих (с молекулярной массой 300-3500), проникая в межфибрилярное пространство, раздвигают фибриллы, и, таким образом на стадии пропитки снижают прочность волокон. Кроме того, при отверждении эпоксидных связующих, наблюдаются усадочные процессы. Усадка при отверждении достигает 0,5-4% за счет образования топологической структуры в матрице в виде густосетчатого полимера.

В системе «армирующее полимерное волокно – эпоксидная матрица» топология последней оказывает существенное влияние на изменение поверхности волокон в граничных слоях. В них возникают зоны усадочных напряжений, которые изменяют свойства граничного слоя связующего и граничного слоя волокна вплоть до разрушения. Для снижения усадочных напряжений необходима модификация связующих эластичными соединениями, в качестве которых могут выступать лапролаты, желательно с концевыми реактоспособными группами, которые хорошо совместимы с эпоксидными смолами и аминами. Введение пластификаторов может увеличивать вязкость связующих и в этих случаях необходимо вводить в состав связующих низкомолекулярные активные разбавители, например диглицидиловые эфиры.

Особенностями строения полимеров с жесткосетчатой структурой и влияние этих особенностей на их физико-механические характеристики лучше всего проявляются при изучении закономерностей деформации при механических воздействиях.

Сетчатый полимер матрицы лишен возможности переходить в вязкотекучее состояние без разрыва химических связей, поэтому композитные материалы с использованием таких матриц обладают монолитностью, обеспечивающую высокую прочность и жесткость.

Терморреактивные связующие обладают способностью к образованию после отверждения практически неплавких, достаточно теплостойких и нерастворимых продуктов. Они могут быть использованы при изготовлении конструкционных материалов и изделий.

К главным недостаткам органопластиков, с использованием в качестве матриц эпоксидных связующих, является их равновесная сорбция влаги. Во влажной среде она может достигать 10% по массе, а снижение прочности при влагосодержании 5% составляет 40%.

Отдельным типом реактопластичных полимеров выступают уретановые эластомеры на основе простых полиэфиров с концевыми гидроксильными группами, ароматического диизоцианата и структурообразователя, в качестве которого выступают диамины.

С целью повышения экологической безопасности на основе полиэфиров и диизоцианатов получают предполимеры, готовые к переработке и дальнейшему структурообразованию.

Несмотря на то, что предполимеры обладают достаточно высокой вязкостью, что напрямую связано с их молекулярной массой, составляющей приблизительно 3-15 тысяч, структура матричного материала может быть выстроена в виде некоторых количественных параметров. Физико-механические свойства данных полимеров описываются разными уровнями его структурной организации.

Полиуретановые цепи, в отличие от большинства макромолекулярных цепей других каучуков, содержат большое количество высокополярных групп. Эти полярные группы могут образовывать относительно прочную редкосетчатую топологическую структуру, с ячейками вытянутыми в горизонтальном направлении. Структурообразователь способствует сшиванию форполимеров в вертикальном направлении. Данное влияние структурообразователя на химическое строение матричного материала и его топологическую структуру не позволяет линейным цепям каучука скользить друг относительно друга, существенно повышая модуль упругости матрицы и прочностные свойства.

К недостаткам полиуретановых полимеров можно отнести их низкую термостойкость $\sim +70^{\circ}\text{C}$, а при низких температурах охрупчивание полимеров наступает при температуре $\sim -80^{\circ}\text{C}$. В композитах, на основе арамидных наполнителей, эта температура гораздо ниже. Кроме того, степень набухания полиуретановых эластомеров при выдержке во влажной среде составляет не более 0,6-0,8% по массе, а потеря прочности составляет не более 5% в композите, прочность на раздир увеличивается на 8-9%, удлинение снижается на 3-4%. Изменения прочностных свойств при воздействии агрессивных средств (масло и бензин) практически не происходит, радиационная стойкость полиуретанов соответствует уровню натуральных каучуков.

Таким образом, полиуретановые композиты можно отнести к масло-, бензо-, атмосферо-, радиационностойким материалам.

Основным выбором критерия проектирования защитных (броневых) структур является стойкость собственно композитных материалов к воздействию имитаторов осколков – стальных шариков диаметром 6,35 мм и массой 1,05 г. Сравнительную оценку механизма разрушения КМ при взаимодействии с осколком провели на образцах бронезащитных элементов на основе ткани саржевого переплетения из арамидной нити Руслан 58,8 текс и различных типах связующего (таблица 1.6). Поверхностная плотность сухих пакетов ткани была одинакова и составляла 4 кг/м^2 , содержание связующего составило 40%.

Таблица 1.6 - Механические и защитные характеристики органокомпозитов на основе арамидной ткани и связующих различной химической природы

Наименование показателей	Полиуретаны	Эпоксиды	Эпоксиуретаны
Предел прочности при растяжении, МПа	350-390	452	534
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3	12	24
Предел прочности при изгибе, МПа	79	385	364
Модуль упругости при изгибе, ГПа	13	27	27
Предел прочности при сжатии, МПа	149	502	857
Прочность при расслаивании двухслойного КМ, кгс/см	1,6	0,4	0,7
Противоосколочная стойкость, V_{50} , м/с	471	391	472

Благодаря наличию уретановых групп в матричном материале, повышается эластичность связующего и, как следствие, возрастает адгезионная прочность на границе волокно-матрица. Кроме того, сами волокна при нахождении в эластичном связующем имеют возможность растягиваться, что приводит к реализации их прочностных свойств, за счет чего, по-видимому, происходит увеличение противоосколочной стойкости бронезащитного органопластика.

1.8 Воздействие климатических факторов на арамидные волокна

Высокоориентированная фибриллярная надмолекулярная структура арамидных волокон обуславливает высокую устойчивость органопластиков к эрозионным воздействиям.

Проведенные исследования [138, 139] влияния факторов внешней среды (температуры и влажности) на свойства органопластиков позволили установить, что уровень прочностных свойств после ускоренного старения составляет не менее 81% по сравнению с исходным. Правильный выбор технологии изготовления позволяет получать органопластик с монолитной структурой.

Именно наличие или отсутствие пор в большей степени влияет на сохранение свойств после климатического старения.

С другой стороны, авторами исследования [140] установлено, что диффузия воды в арамидном жгуте марки Руслан в органопластике имеет аномальный характер. При этом найдена температурная зависимость коэффициента диффузии на начальном этапе сорбции. Снижение прочности происходит линейно с ростом концентрации сорбированной воды, и межфазный граничный слой во влажностном старении арамидного микропластика практически не влияет на свойства волокна.

Авторами [141, 142] исследована климатическая стойкость органопластиков различного состава. Показано, что климатическая стойкость арамидных волокон несмотря на повышенную, по сравнению с угле- и стекловолокнами сорбцию влаги, находится с ними на одном уровне. При этом отличительной особенностью органопластиков является способность восстанавливать свои прочностные свойства после сушки, даже в результате длительной выдержки в условиях влажной среды. Наибольшую стойкость к старению проявили органопластики на основе арамидных волокон третьего поколения (Русар-НТ).

Ускоренные климатические испытания (УКИ) позволяют с помощью специального лабораторного оборудования имитировать суточные и сезонные климатические изменения. Методики проведения УКИ приведены в Единой системе защиты от коррозии, включающей в себя целый перечень стандартов. Примером может служить ГОСТ 9.401-91, регламентирующий проведение испытаний лакокрасочных покрытий на стойкость к воздействию климатических факторов.

Для проведения УКИ используются камеры тепла и холода, соляного тумана, солнечной радиации, влаги и сернистого газа, термокамера и аппарат искусственной погоды. УКИ проводятся в лабораторных условиях, поэтому имеют некоторую погрешность. Еще одним способом проверить устойчивость материалов к внешним воздействиям являются натурные испытания длительным хранением, осуществляемые на специализированных климатических площадках.

К числу основных факторов окружающей среды, проверяемых на УКИ, относятся: солнечная радиация (ультрафиолетовая радиация и видимый свет); высокая влажность; вода в жидком и твердом виде при суточных переходах температуры через 0°C; микроорганизмы (бактерии, грибки, плесень); озон и кислород; тепловая энергия; промышленные загрязнения [143].

Проведение УКИ способствует получению гарантированно качественных материалов и изделий.

При климатическом старении в полимерных материалах могут протекать нежелательные необратимые процессы, связанные с диффузией влаги и других химических веществ. Для проверки обратимости этих процессов проводится термическая сушка с дальнейшим анализом физико-химических свойств.

После воздействия климатических факторов может и не происходить снижение характеристик материалов. Так, после УКИ углепластиковых образцов хотя температура стеклования снизилась с 117°C до 106°C, под действием влаги произошли процессы упорядочивания надмолекулярной структуры [144, 145].

Авторы исследования [146] отметили устойчивый градиент свойств по толщине полимерного материала при длительном климатическом воздействии. В глубинных слоях материала были подтверждены существенные различия механической прочности, термического расширения, микротвердости и других показателей.

В исследовании [147] показано, что существенное влияние на разрушение органопластика под действием климатических факторов может оказывать кромка, возникающая при резке образцов, приводящая к негерметичности среза.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

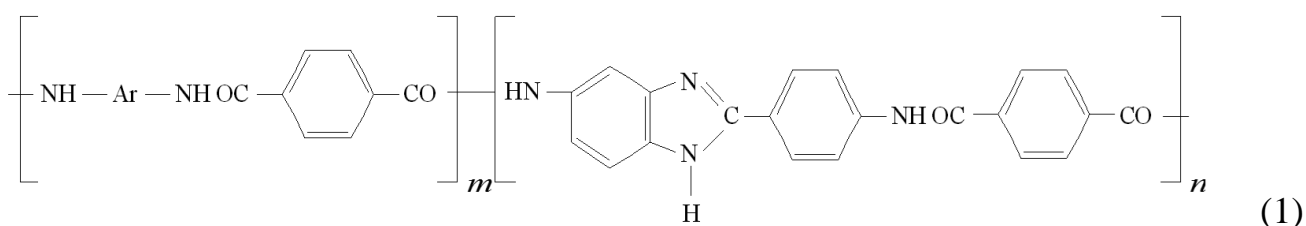
2.1.1 Параарамидное волокно и ткань на его основе

Исследования проводили на арамидных волокнах отечественного производства под торговыми марками Русар-С (ТУ 2272-010-18059169-2017), Руслан (ТУ 2272-036-51605609-2010), Армос (ТУ 2272-154-17277875-2010) линейной плотностью 58,8 текс. Характеристики нитей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики арамидных волокон различных марок

Характеристики волокна	Марка волокна			
	Русар-С	Руслан	Армос	
Линейная плотность нити, текс	58,8	58,8	58,8	58,8
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс, не менее	240	170	235	200
Относительное удлинение при разрыве, %, не более	2,7	2,4	3,0	4,0
Статический (механический) модуль упругости нити, кгс/мм ² , не менее	14000	14000	14000	13250
Количество кручений на 1 м нити, кр/м	50±10	0-7	55±10	50±15

Все исследуемые в работе нити являются жесткоцепными полимерами с нерегулярной химической структурой, в основе которых полиамидобензимидазол, синтезируемый из гетероциклического парадиамина, парафенилендиамина и терефталойлхлорида:



Получение арамидных волокон проходит три основные стадии: 1 – полимерный синтез методом поликонденсации при температуре 5-10°C; 2 – экструдирование нитей из раствора полимера; 3 – термообработка и при необходимости термовытяжка нитей в зависимости от конструкционного назначения. Раствором для полимера служит сильная кислота. В зависимости от технологии формования волокон различают два метода: «мокрый» способ, при котором раствор полимера, проходя через фильеру, попадает непосредственно в осадительную ванну (по данному методу получают нити Руслан и Амос) и «сухо-мокрый» способ, при котором сформованные нити проходят через воздушную прослойку, прежде чем попасть в осадительную ванну (нити Русар-С). На следующем этапе – сборе сформованных нитей на шпуле - закладывается структурная характеристика нити – количество кручений на единицу длины. «Сухо-мокрый» способ изготовления позволяет формировать принципиально иную, чем при мокром формовании, надмолекулярную структуру в процессе высаживания полимера из раствора сначала в парах, а затем в жидкой фазе осадительной ванны. При этом в поверхностных слоях моноволокна формируется менее дефектная структура, чем при мокром формовании [10, 148]. В работе [27] высказано предположение, что сморщивание поверхности возникает вследствие различия механических и усадочных свойств внутренних и наружных слоев волокон. Эти факторы могут определить более высокую прочность нитей сухо-мокрого способа формования в сравнении с нитями мокрого способа формования.

Высокие показатели термостойкости арамидных волокон обеспечиваются за счет их кристаллической природы, а химостойкость объясняется наличием ароматических колец в макромолекуле полимера. При воздействии температуры арамиды, благодаря жесткой сетчатой структуре макромолекул, не проходят никаких фазовых переходов вплоть до температуры термодеструкции.

Благодаря своим уникальным свойствам – высокая прочность и малый вес – арамидные нити часто используются в производстве органопластиков для средств индивидуальной бронезащиты. В качестве армирующей составляющей выступают текстильные структуры различных типов. В данной работе были исследованы ткани на основе нитей Русар-С, Руслан, Армос линейной плотности 58,8 текс саржевого переплетения. Основные характеристики тканей приведены в таблице 2.2. Внешний вид ткани показан на рисунке 2.1.

Таблица 2.2 – Основные характеристики арамидных тканей

Параметр	Величина
Переплетение	саржа
Поверхностная плотность, г/м ² , не менее	165
Число нитей на 1 см, шт. (основа×уток)	14×14
Разрывная нагрузка полоски ткани 25×200 мм, Н, не менее:	
- основа	3060
- уток	3160
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:	
- основа	4,0
- уток	2,0
Защитные свойства - скорость 50%-го непробития пакета из 22 слоев ткани, м/с, не менее	505

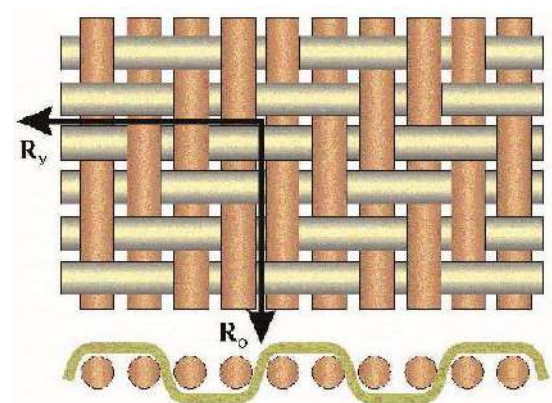
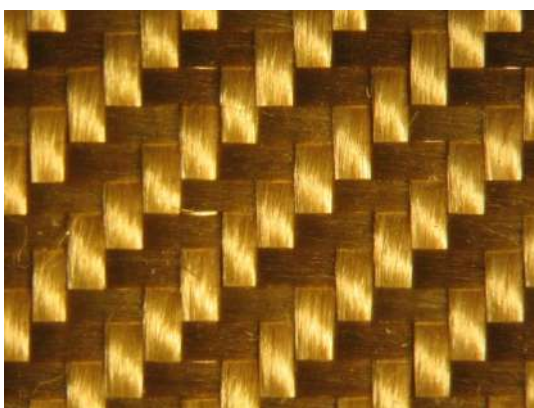
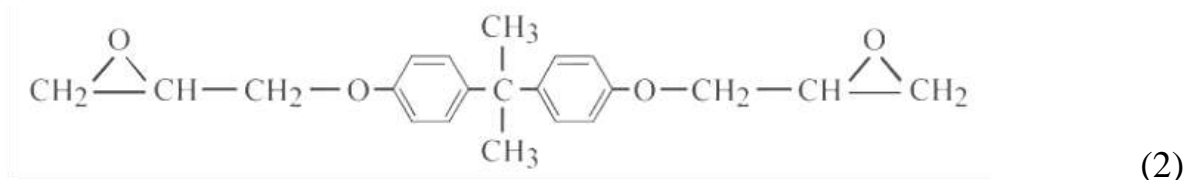


Рисунок 2.1 – Внешний вид ткани саржевого переплетения на основе арамидных нитей

2.1.2 Эпоксидиановая смола ЭД-20

Эпоксидиановая смола ЭД-20 представляет собой реакционноспособный полимер на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана.



Смола ЭД-20 сшивается под действием разного типа отвердителей: алифатических и ароматических ди- и полиаминов, низкомолекулярных полиамидов, ди- и поликарбоновых кислот и их ангидридов, фенолформальдегидных смол и др. Отверждение возможно по холодному, при комнатной температуре, и горячему методу, в прессе. Отвержденная эпоксидная смола ЭД-20 имеет как преимущества – высокая прочность на разрыв и сжатие, так и недостатки – хрупкость. Для снижения вязкости смолы применяют активные разбавители, а для уменьшения жесткости композита и придания эластичности добавляют пластификаторы. Основные характеристики эпоксидиановой смолы ЭД-20 приведены в таблице 2.3.

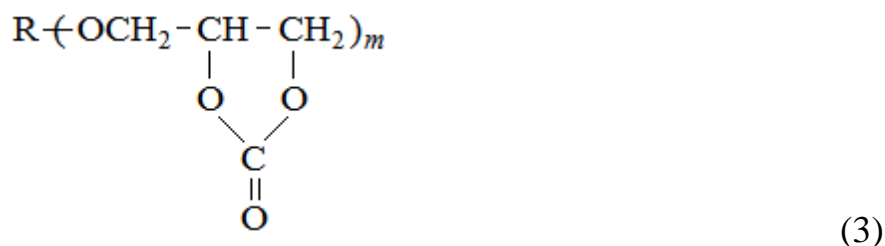
Таблица 2.3 – Основные характеристики смолы ЭД-20

Параметр	Величина
Молекулярная масса, г/моль	390
Массовая доля эпоксидных групп, %	19,9-22,0
Массовая доля гидроксильных групп, %	1,7
Плотность, кг/м ³ :	
- при холодном отверждении	1110-1230
- при горячем отверждении	1200-1270
Динамическая вязкость при температуре 25°С, Па·с	13-20

К преимуществам смолы ЭД-20 следует отнести хорошую адгезию к арамидным волокнам, пластикам, металлам и др., термостойкость, твердость, химстойкость, влагостойкость, малая усадка, легкость в работе и др.

2.1.3 Лапролат 803

Лапролат 803 (трициклокарбонатпропиловый эфир полиоксипропилентриола) представляет собой активный разбавитель, используемый в качестве модификатора эпоксидных смол для получения эпоксиуретановых композиций. Структурная формула:



Его применение повышает адгезию, эластичность связующего, ударную вязкость, стойкость к истиранию композитов. Отверждается первичными ди- и полиаминами с образованием гидроксиуретановых связей. Основные характеристики Лапролат 803 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные характеристики Лапролат 803

Параметр	Величина
Молекулярная масса, г/моль	800-2100
Массовая доля циклокарбонатных групп, %	21-31
Массовая доля эпоксидных групп, %	2,5
Вязкость при 25°С, Па·с	2,1-5,8
Плотность, кг/м ²	3500-7500

2.1.4 Лапроксид БД

Лапроксид БД (диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола) – это олигомер с двумя эпоксидными функциональными группами. Представляет собой низковязкий активный разбавитель, снижающий вязкость связующего при сохранении скорости отверждения. Применение разбавителя Лапроксид БД в эпоксидных композициях позволяет повышать их эластичность, направленно изменять упруго-прочностные, реологические свойства. Лапроксиды совместимы практически со всеми отвердителями, могут применяться при «холодном» формовании.

Структурная формула Лапроксидов в обобщенном виде выглядит следующим образом (R – остаток моно- или полифункционального спирта или алкилфенола) [149]:



В таблице 2.5 приведены основные характеристики Лапроксида БД.

Таблица 2.5 – Основные характеристики Лапроксида БД

Параметр	Величина
Молекулярная масса, г/моль	202
Массовая доля эпоксидных групп, %	28-33
Вязкость при 25°C, Па·с	0,01-0,03
Плотность, кг/м ³	1040

Введение лапроксидов в эпоксидные смолы повышает смачиваемость композиций и адгезию к различным материалам, практически не снижает стойкость к внешним воздействиям, при этом улучшается стойкость материала к сжимающим нагрузкам.

2.1.5 Полиэтиленполиамин

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) – алифатический амин, в состав которого входят линейные, пиперазинсодержащие этиленовые и разветвленные этиленовые полиамины с выраженной полидисперсностью. Структурная формула:



Основные характеристики полиэтиленполиамины приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Основные характеристики ПЭПА

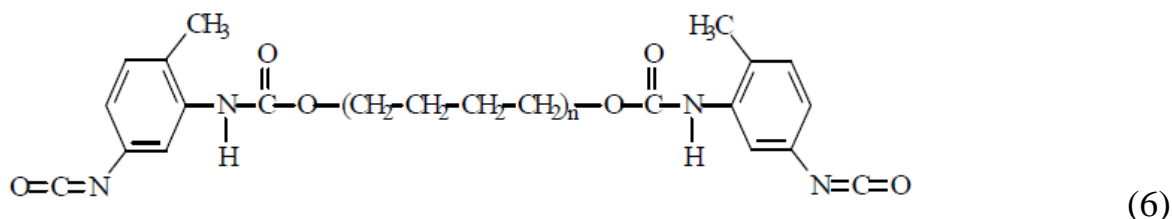
Параметр	Величина
Молекулярная масса, г/моль	230-250
Аминное число (мг КОН/г)	1250
Температура плавления, °С	-30
Температура кипения, °С	>350
Плотность при 25°С, кг/м ³	1020
Динамическая вязкость при 25°С, Па·с	0,25
Содержание азота, %	>30
Время желатинизации при смешивании с ЭД-20 и температуре 20-25°С, мин	25

Полиэтиленполиамин широко применяется для отверждения эпоксидиановых смол методом холодного формования (при комнатной температуре). Для отверждения эпоксидиановой смолы ЭД-20 требуется небольшое количество отвердителя ПЭПА: на 100 м.ч. ЭД-20 10-15 м.ч. ПЭПА.

Связующие на основе полиэтиленполиамины обладают хорошей адгезионной способностью, а полученные композитные материалы отличаются универсальностью и высокими физико-механическими свойствами.

2.1.6 Форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100

Форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100 получают из простого полиэфира и толуилендиизоцианата (ТДИ). В ходе реакции образуется уретановая группа – NHCOO. Структурная формула:



В результате реакции изоцианатных групп с полиаминными или полиольными соединениями происходит отверждение эластомеров, свойства которых зависят от типа и концентрации отвердителя.

Основные характеристики форполимера приведены в таблице 2.7.

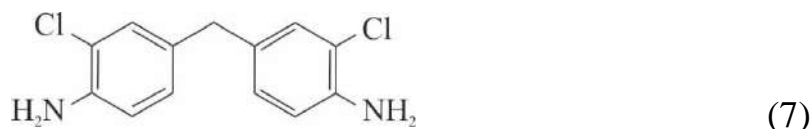
Таблица 2.7 – Основные характеристики СКУ-ПФЛ-100

Параметр	Величина
Внешний вид при 30°C и выше	Прозрачная жидкость
Массовая доля цианатных групп, %	6,0±0,3
Вязкость при 30°C, Па·с	6,5±2
Плотность, кг/м ³	1200

Отличительные особенности форполимера – это высокая прочность в сочетании с эластичностью. Кроме того эластомеры на основе СКУ-ПФЛ-100 обладают высокой твердостью, стойкостью к истиранию, сжатию, воздействию температур (от -40°C до +120°C), низкой гигроскопичностью. Благодаря своим свойствам, форполимер уретановый имеет хорошую устойчивость к агрессивным средам, а также к атмосферным воздействиям.

2.1.7 Диамет X

Диамет X (3,3'-дихлор – 4,4'-диаминодифенилметан) применяется для отверждения эпоксидных и эпоксиуретановых смол, полиэфируретанов, пенополиуретанов. Получают путем конденсации ортохлоранилина с формальдегидом. Структурная формула:



Основные характеристики Диамета X приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Основные характеристики Диамет X

Параметр	Величина
Внешний вид	Порошок от желтого до желто-серого цвета
Молекулярная масса, г/моль	267,15
Температура плавления, °С, не ниже	103
Массовая доля суммы диазотирующихся веществ, %, не менее	98,5
Массовая доля 2-хлоранилина, %, не более	1,2
Массовая доля нерастворимых в ацетоне примесей, %, не более	0,1
Массовая доля воды, %, не более	0,35

Преимущество отвердителя Диамет X состоит в том, что при растворении в ацетоне его можно использовать для «холодного» формования, без применения специального дорогостоящего прессового оборудования. Диамет X широко применяется в специальных композитных изделиях с высокими физико-механическими характеристиками и химостойкостью.

2.2 Методы приготовления композиций и изготовление стандартных образцов

В состав эпоксиуретанового связующего входят модификаторы - реакционноспособные олигоэфир с концевыми циклокарбонатными группами, которые в процессе отверждения алифатическими аминами способны образовывать гидроксиуретановые связи. Модификация эпоксидных связующих подобными активными разбавителями позволяет получать эпоксиуретановые материалы без использования токсичных изоцианатов.

В результате протекания данной реакции, между гидроксиуретановой группой, образовавшейся в стадии начального отверждения матричного материала и амидными и имидными группами в арамидных волокнах образуется ван-дер-ваальсовое взаимодействие. Это приводит к существенному повышению физико-механических и защитных характеристик.

Поскольку гидроксиуретановые связи образуются при отверждении полиуретанов, а защитные характеристики композитных материалов с полиуретановой матрицей достаточно высоки, в рамках данной работы были изготовлены композитные материалы (КМ) на основе данного типа связующих для определения физико-механических и защитных характеристик КМ с их использованием. В результате анализа композитных материалов с полиуретановыми матрицами установлено, что повышение их защитных характеристик происходит за счет того, что высокомолекулярные полиуретаны (форполимеры) лишь обволакивают нити арамидов, не проникая внутрь волокон. На границе раздела матрица-волокно образуются ван-дер-ваальсовы связи за счет амидных групп арамидных волокон и гидроксиуретановых групп в полиуретанах. Располагаясь в межволоконном и в межтканевом пространстве в виде пленок, они склеивают нити между собой. За счет своей низкомолекулярности полиуретаны являются демпфирующими слоями между нитями и слоями тканей.

Выбор эпоксиуретанового и полиуретанового состава полимерной матрицы обусловлен необходимостью использования высокопрочных эластичных материалов в сочетании с технологией «холодного» формования в изделиях средств индивидуальной бронезащиты. Ввиду большого числа производимых заготовок в год и сложности их формы, изготовление ведется при помощи стеклопластиковых матриц и эластичных пуансонов, либо металлических необогреваемых прессформ.

Состав эпоксиуретановой композиции ЭПЛАТ-БД: смола эпоксидиановая ЭД-20 – 70 м.ч.; модификатор Лапролат 803 – 25 м.ч.; разбавитель Лапроксид БД – 5 м.ч.; отвердитель ПЭПА – 12-15 м.ч. Режим отверждения: 24 часа при комнатной температуре.

Состав полиуретановой композиции СКУ-М: форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100 – 100 м.ч.; смола эпоксидиановая ЭД-20 – 10 м.ч.; структурообразователь Диамет Х – 14 м.ч.; растворитель Ацетон – 19 м.ч. Режим отверждения: 72 часа при комнатной температуре.

Для испытаний на определение разрывной нагрузки и удлинения отбирались арамидные нити Русар-С, Руслан и Армос линейной плотности 58,8 текс длиной 25 ± 5 см.

Образцы для испытаний композитных материалов на растяжение, изгиб и сжатие изготавливались по стандартным методикам ГОСТ 25.601-80, ГОСТ 25.604-82, ГОСТ 25.602-80, на ударную вязкость – по ГОСТ 4647-2015, плотность КМ – определяли по ГОСТ 15139-69, адгезионную прочность - по ГОСТ 57751-2017, прочностные характеристики нитей, микропластиков, тканей - по ГОСТ 6611.2-2003, ГОСТ 29104.4-91, капиллярность волокон - по ГОСТ 29104.11-91. Противоосколочную стойкость оценивали на плоских композитных образцах размером 300×300 мм, поверхностная плотность наполнителя составляла 4 кг/м^2 , содержание связующего 40-45%, давление прессования – 10-35 кг/см^2 .

2.3 Методы исследования

2.3.1 Синхронный ТГ-ДСК анализ

Метод синхронного термического анализа (СТА) позволяет анализировать термостойкость образца, качественные и количественные параметры реакции разложения, определять фазовые переходы. СТА совмещает использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Метод позволяет наблюдать переходы в стеклообразное состояние при изменении температуры испытания, а также предельную температуру переработки полимера. Измерение количества тепла как функции температуры осуществляют при проведении ДСК. При ТГА происходит непрерывное взвешивание образца при постоянной скорости нагревания. С помощью СТА измерения потоков теплоты и измерения массы проводят на одном и том же образце при полностью идентичных условиях. Основной принцип метода СТА, заключается в том, что, когда происходит физическое преобразование образца (фазовые переходы), к образцу должно поступать больше или меньше тепла, по сравнению с эталонным образцом.

В работе применяли прибор Netzsch STA 449 F3 Jupiter (рисунок 2.2). В приборе используется платиновый тигель с корундовой вставкой. Максимальный вес образца с ячейкой держателя составляет 35 г.



Рисунок 2.2 – Прибор Netzsch STA 449 F3 Jupiter для СТА

Характеристики прибора: температурный диапазон от минус 150°С до 1600°С; точность измерения температуры: $\pm 0,5^\circ\text{C}$; скорость нагревания/охлаждения: от 0,001 К/мин до 50,0 К/мин. Рабочие атмосферы прибора: вакуум, инертная, окислительная, восстановительная.

Образец в порошкообразной форме, выдержанный при температуре 24°С и относительной влажности 55% в течение трех часов, нагревали в приборе со скоростью 10°С/мин. Диапазон температур испытаний составил от 50°С до 800°С в атмосфере воздуха. Анализ результатов испытаний проводили по кривым зависимостей потери массы образца от времени (температуры).

СТА позволяет установить наличие фазовых превращений; температуру стеклования ($T_{ст}$), характер прохождения процесса во времени. $T_{ст}$ можно определить по выраженной области перегиба, например, с помощью построения касательной к ТГ-кривым. Температура 10% потери массы (T_{10}) характеризует значения энергосвободы.

По отношению теплового эффекта химической реакции (Q) к общему тепловому эффекту (Q_{max}) можно определить степень отверждения β :

$$\beta = \frac{Q}{Q_{max}} 100\% , \quad (8)$$

где Q – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения, Q_{max} – максимальная теплота процесса, β - степень превращения.

СТА позволяет не только увеличить производительность измерений, но и благодаря разделению эндо- и экзотермических эффектов упрощает интерпретацию результатов.

2.3.2 Метод испытания на растяжение нитей в условиях кратковременного и длительного нагрева

Метод испытания на определение прочности арамидных нитей в условиях кратковременного и длительного нагрева позволяет исследовать их

теплофизические свойства. В ходе исследований образцы нитей длиной 20-25 см помещаются в термошкаф ШС-80-01 МК СПУ и выдерживаются в нем при температуре разное количество времени (кратковременный и длительный нагрев). После чего нити подвергались испытаниям по оценке прочности на разрыв в соответствии с ГОСТ 6611.2-2003 с помощью разрывной машины УТС-110МК-2-ОУ (2000Н).

2.3.3 Метод испытания на растяжение микропластика

Образцы нитяных микропластиков были изготовлены в лабораторных условиях методом «мокрой» намотки на намоточном станке Т-635.000.00 с натяжением 1 кг/нить. Для сравнения результатов испытаний было использовано два типа связующих – эпоксиуретановое и полиуретановое холодного отверждения. Время отверждения при комнатной температуре 24 ч и 72 ч соответственно. В качестве армирующей составляющей применяли высокопрочные арамидные нити Русар-С, Руслан и Армос линейной плотности 58,8 текс. После чего часть образцов микропластика подвергали термическому нагреву в термошкафу ШС-80-01 МК СПУ при температуре 150°С в течение 1 ч. Все изготовленные образцы микропластиков испытывались на растяжение по ГОСТ 6611.2-2003.

2.3.4 Метод определения капиллярности волокна

Метод используется для определения поверхностного натяжения и относится к статическим методам. В основе капиллярного метода лежит свойство жидкости при разности давлений в капиллярах подниматься до тех пор, пока

гидростатическое давление столба жидкости не уравнивает капиллярное давление. Нить наматывают с шагом 20-40 мм на металлическую рамку. Рамку устанавливают вертикально и закрепляют в штативе (рисунок 2.3), с одной стороны помещают в емкость со связующим. Фиксируют максимальное поднятие связующего после отверждения с помощью измерительной линейки.

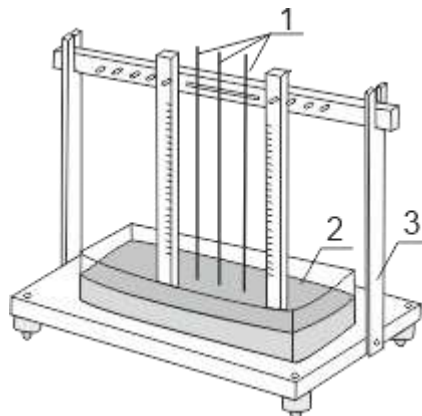


Рисунок 2.3 – Метод определения капиллярного поднятия связующего по нити:

1 – нить, 2 – емкость со связующим, 3 – штатив

2.3.5 Метод определения смачиваемости волокна при набухании

Низковязкие растворы олигомерных связующих легко пропитывают арамидную комплексную нить и диффундируют через поверхность волокон в его объем. В связи с этим в работе изучено влияние процесса смачиваемости волокон (набухания) в эпоксиуретановом связующем и его отдельных составляющих. Образцы арамидных нитей длиной 200 мм опускали в исходные полимеры и эпоксиуретановое связующее марки ЭПЛАТ-БД и определяли параметры сорбции при разных температурах и временах выдержки методом взвешивания с помощью аналитических весов ВЛР-200.

Исследование влияния длительности процесса сорбции отдельных компонентов связующего ЭПЛАТ-БД на прочность при растяжении арамидных

волокон проводили при выдержке 5 с, 10 с, 1 ч, 24 ч по ГОСТ 6611.2-2003 на разрывной машине УТС-110МК-2-ОУ (2000Н).

2.3.6 Метод определения гиббсовской адсорбции

Гиббсовская адсорбция описывает процесс, при котором молекулы из раствора связующего адсорбируются на поверхности волокна. Изучение данного процесса позволяет проанализировать информацию о взаимодействии между волокнами и связующим материалом, степени адгезии и возможных изменениях на поверхности в результате адсорбции молекул.

Исследование гиббсовской адсорбции проводили с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3-«ЗОМЗ» (рисунок 2.4) по изменению оптической плотности раствора с течением времени. В качестве растворителя использовали ацетон.



Рисунок 2.4 – Фотометр фотоэлектрический КФК-3-«ЗОМЗ»

Этот метод основан на определении концентрации связующего вещества в растворе с помещенным в него волокном путем измерения поглощенного света. Прибор измеряет интенсивность света, прошедшего через кювету с исследуемым раствором, и сравнивает ее с предварительно построенным градуировочным

графиком, который представляет собой зависимость оптических плотностей от различных концентраций.

В раствор связующего известной концентрации (5%) помещается адсорбент (арамидные волокна). В качестве раствора сравнения выступает 5% раствор связующего в растворителе. Через определенные промежутки времени (1 час) проводится измерение оптической плотности, а по градуировочному графику вычисляется значение концентрации. Величина гиббсовской адсорбции считается по формуле:

$$\Gamma = \frac{m_{p-ра}(C_H - C)}{m_{адс}} \quad (9)$$

где $m_{p-ра}$ – это масса раствора связующего, г;

C_H – начальное значение концентрации связующего в растворе, масс. %;

C – значение концентрации связующего в растворе через определенное время после погружения адсорбента, масс. %;

$m_{адс}$ – масса адсорбента, г.

2.3.7 Метод определения степени отверждения экстракцией

Степень отверждения связующего определяли методом экстрагирования в ацетоне в аппарате Сокслета (рисунок 2.5) в течение 5,5 часов. Измельченные образцы отвержденного связующего помещаются в фильтровальную бумагу (патроны), после чего взвешиваются с точностью 10^{-4} г. В экстракционную колбу аппарата помещаются патроны и добавляется ацетон. Содержимое колбы нагревается до температуры кипения ацетона ($\sim 56^\circ\text{C}$), что позволяет ему испаряться и экстрагировать связующее из образцов. Для извлечения максимального количества неотвержденного связующего процесс идет продолжительное время (5,5 часов), после чего образцы извлекаются из аппарата

и сушатся. Далее проводится повторное взвешивание патронов, первоначальная и конечная массы сравниваются, вычисляется разница.



Рисунок 2.5 – Аппарат Сокслета

Количество растворенного связующего в каждом патроне вычисляется по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (10)$$

где m_1 – навеска материала до экстракции, г;

m_2 – навеска материала после экстракции, г;

X – количество растворенного связующего, %.

Количество гель-фракции (Y) рассчитывали по формуле:

$$Y = 100\% - X \quad (11)$$

2.3.8 Метод ИК-спектроскопии

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является эффективным методом анализа для изучения различных материалов. Метод основан на поглощении или отражении веществом инфракрасного излучения, которое содержит энергию,

способную вызывать колебания и вращения атомов в молекулах веществ. Различные химические связи и функциональные группы (эпоксидные и ароматические кольца, аминогруппы и т.д.) обладают характерными частотами колебаний и образуют пики в спектре. Метод позволяет качественно анализировать состав и структуру, а сравнение экспериментальных спектров с базой данных спектральных отпечатков позволяет определить, какие компоненты присутствуют в образце.

Проведение метода осуществляли на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 - ИК Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27

При проведении данного исследования на образцах однослойных органопластиков применяли метод нарушенного полного внутреннего отражения. Метод НПВО позволяет анализировать как жидкие, так и твердые вещества в чистом виде. При НПВО спектроскопия основана на внутреннем отражении, при этом длина оптического пути в материале зависит от глубины проникновения инфракрасного излучения. В результате исследования получается спектр, который отображает интенсивность поглощения в зависимости от длины волны. Затем проводится анализ полученного спектра с помощью специализированных программ для их обработки. Полученные данные сравниваются с эталонными спектрами или базами данных для более точной идентификации.

2.3.9 Метод определения прочности при растяжении, изгибе и сжатии композитного материала

Метод используется для определения прочности при растяжении, изгибе и сжатии плоского испытуемого образца. Испытания производили на разрывной машине УТС-110М-100-0У (рисунок 2.7). Результаты испытаний определяли по кривым зависимостей «прочность - относительная деформация». Прочность определяли по величине максимального усилия в момент разрушения образца или образования трещин.



Рисунок 2.7 – Разрывная машина УТС-110М-100-0У

При изгибе образец помещали на двух опорах. Давление прикладывали по центру образца (рисунок 2.8) в верхней точке до его разрушения.

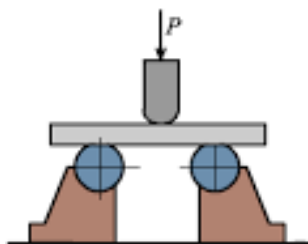


Рисунок 2.8 – Схема нагружения образца при определении прочности на изгиб

При сжатии образец помещали на опоре. Давление производили по центру образца до его разрушения. При растяжении композитного материала пластину закрепляли между двумя зажимами вдоль линии нагружения. Рабочая зона растяжения составила 100 мм. Скорость нагружения во всех всех видах испытаний составляла 10 мм/мин.

2.3.10 Метод определения ударной вязкости композитного материала по Шарпи

Испытания проводят с целью определения способности материала поглощать механическую энергию в процессе деформации, при этом оценивается работа до разрушения образца при ударной нагрузке, отнесённой к площади его сечения. Испытания проводят при нормальной температуре $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности 50%.

Композитный образец закрепляют в приборе (рисунок 2.9), маятник поднимают и закрепляют в верхнем исходном положении, затем осторожно (без рывка) отпускают его. Отсчитывают по шкале значение энергии, затраченной на разрушение образца, и определяют вид разрушения.



Рисунок 2.9 - Маятниковый копер

Ударную вязкость вычисляют по формуле:

$$a = \frac{A}{B \cdot h}, \quad (12)$$

где A – работа, затраченная на разрушение образца; B – ширина образца в его середине; h – толщина образца. Среднее арифметическое измерений десяти образцов принимают за результат испытаний.

2.3.11 Метод определения адгезионной прочности

Определение адгезионной прочности композитных двухслойных образцов было проведено при расслоении в условиях растяжения по ГОСТ Р 57751-2017. Испытания производили на разрывной испытательной машине УТС-110МК-2-0У (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 - Испытательная машина УТС-110МК-2-0У

Схема испытаний приведена на рисунке 2.11. Края образца последовательно закрепляют в зажимах с небольшим натягом. При этом рабочая зона образца располагается по нормали к оси растяжения. Обработка результатов испытаний заключается в анализе зон нагрузки-разгрузки, а также по среднему значению усилия расслоения.

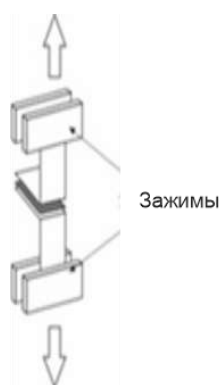


Рисунок 2.11 - Схема испытания на расслоение в условиях растяжения

2.3.12 Метод определения прочности композитного материала при обстреле осколками

Высокоскоростное воздействие осколков (стальных шариков массой 1 г диаметром 6,35 мм) на разработанные тканые и композитные структуры осуществляли с помощью баллистического ствола (рисунок 2.12). Обработку результатов проводили по ГОСТ Р 57560-2017 (класс защиты С2). Образец закрепляли на стенде на расстоянии 5 м от среза баллистического ствола. С помощью высокоскоростных датчиков фиксировали скорость осколка. После каждого выстрела фиксировали пробитие или не пробитие образца.

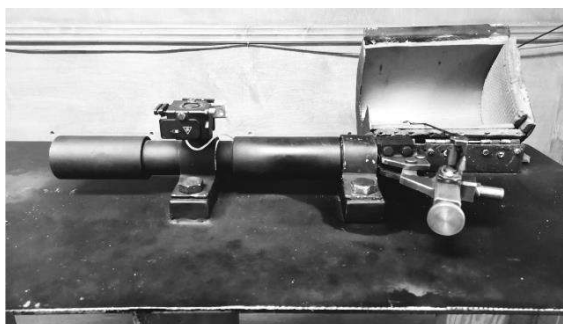


Рисунок 2.12 - Баллистический ствол для высокоскоростных испытаний

2.3.13 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия благодаря высокой разрешающей способности позволяет анализировать поверхность образцов с высоким пространственным разрешением, увеличивая наблюдаемое изображение более, чем в 2000 раз. Основан метод на принципе взаимодействия пучка электронов с наблюдаемым объектом, при этом изображение регистрируется в цифровой форме (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Микроскоп JSM-7001F фирмы Jeol (Япония)

С помощью СЭМ была исследована морфология поверхности волокна и композитного материала, а также характер распределения фаз. Максимальный размер образца при исследовании (диаметр) составляет до 200 мм.

В работе использовали микроскоп JSM-7001F фирмы Jeol (Япония) с диапазоном увеличений от $\times 10$ до $\times 500\,000$.

Основные технические характеристики прибора:

- пространственное разрешение - 1,2 нм при 30 кВ;
- ускоряющее напряжение от 0,5 кВ до 30 кВ;
- ток пучка до 200 нА при 15 кВ.

2.3.14 Методы испытаний на сохраняемость

Испытания материалов и изделий из них на сохраняемость (ускоренные климатические испытания) проводятся на теплостойкость, холодостойкость, влагостойкость и стойкость к воздействию инея и росы с применением камер тепла, холода и влаги.

При испытаниях на теплостойкость образцы размещают в камере тепла таким образом, чтобы была обеспечена свободная циркуляция воздуха между ними и стенами камеры. Испытания проводят при температуре плюс 50°C и выдержке в течение 60 часов. После окончания испытаний образцы помещают в камеру холода, в которой установлена температура минус 60°C.

Испытания на холодостойкость проводят в камере холода при температуре минус 60°C и выдержке в течение двух часов. После окончания испытаний образцы выдерживают в нормальных климатических условиях в течение 30 минут.

Испытания на влагостойкость проводят при температуре плюс 40°C и относительной влажности 97-100% в камере влаги. Время выдержки 63 часа.

Испытания на стойкость к воздействию инея и росы проводят с чередованием циклов в камере холода при температуре минус 15°C и в камере тепла при температуре плюс 40°C и относительной влажности 97-100%. Каждый цикл включает выдержку изделий в камере холода и в камере тепла по одному часу.

Все образцы, прошедшие ускоренные климатические испытания (УКИ), перед проведением оценки физико-механических и баллистических свойств высушивают без применения источников тепла при нормальной температуре в течение не менее чем трех суток. Показатели сохраняемости определяются по сравнительным данным испытаний образцов до и после УКИ.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование свойств нового арамидного волокна Русар-С

3.1.1 Изучение воздействия высоких температур на физико-механическую устойчивость арамидных волокон

Использование арамидных волокон, способных практически полностью сохранять свои эксплуатационные и защитные характеристики при высоких температурах, на сегодняшний момент остается актуальной необходимостью в противопожарных изделиях, а также для костюмов танкистов, летного состава и др.

На приборе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК марки STA449 С Jupiter (NETZSCH Германия) исследовали термические характеристики арамидных волокон разных марок. Испытания проводили в интервале температур 50-800°C со скоростью нагрева 10°C в минуту.

На рисунках 3.1 и 3.2 приведены зависимости потери массы и теплового эффекта для органических волокон Русар-С, Руслан и Амос от температуры.

Из анализа рисунка 3.1 видно, что арамидные волокна хорошо переносят высокие температуры, сохраняя свою форму без деструкции. Из графиков видно, что снижение массы на 3% происходит при температуре 250°C, при 450°C снижение составляет примерно 5%. Деструкции в данном промежутке температур не происходит, а снижение массы связано вероятнее всего с высушиванием образцов от влаги и остаточных продуктов поликонденсации.

Таким образом, до температуры начала основной термоокислительной деструкции потери массы для всех арамидных волокон составляют 10%, что может привести к изменению их физико-механических характеристик.

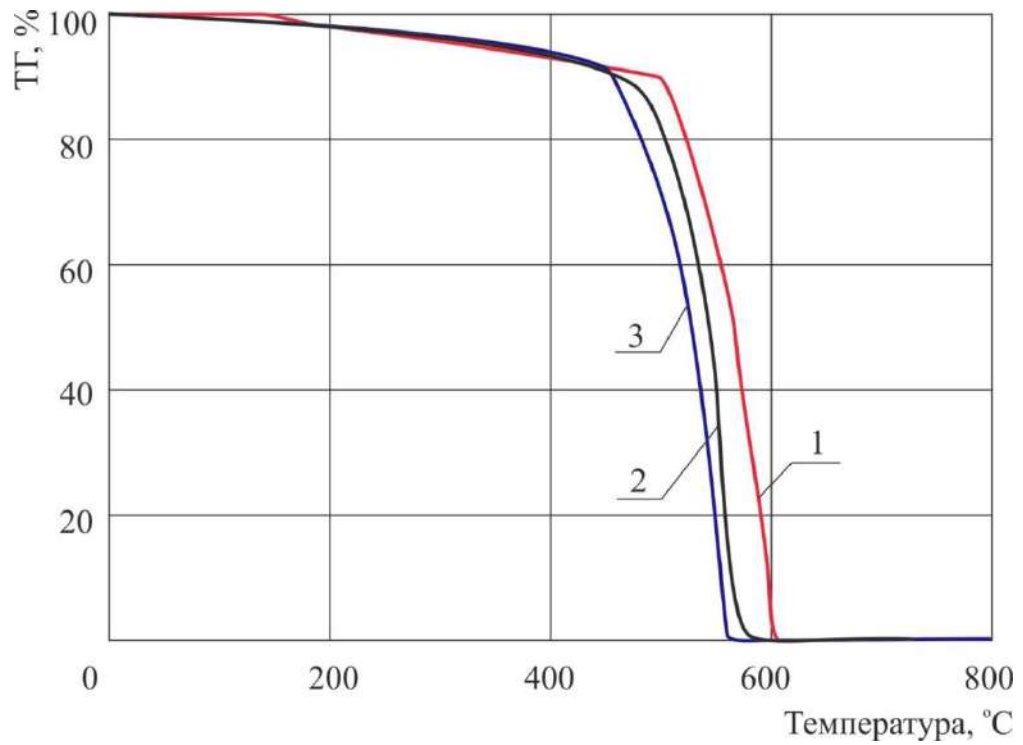


Рисунок 3.1 – Зависимость потери массы от температуры (ТГ) для органических волокон разных марок: 1 – Русар-С; 2 – Руслан; 3 – Армос

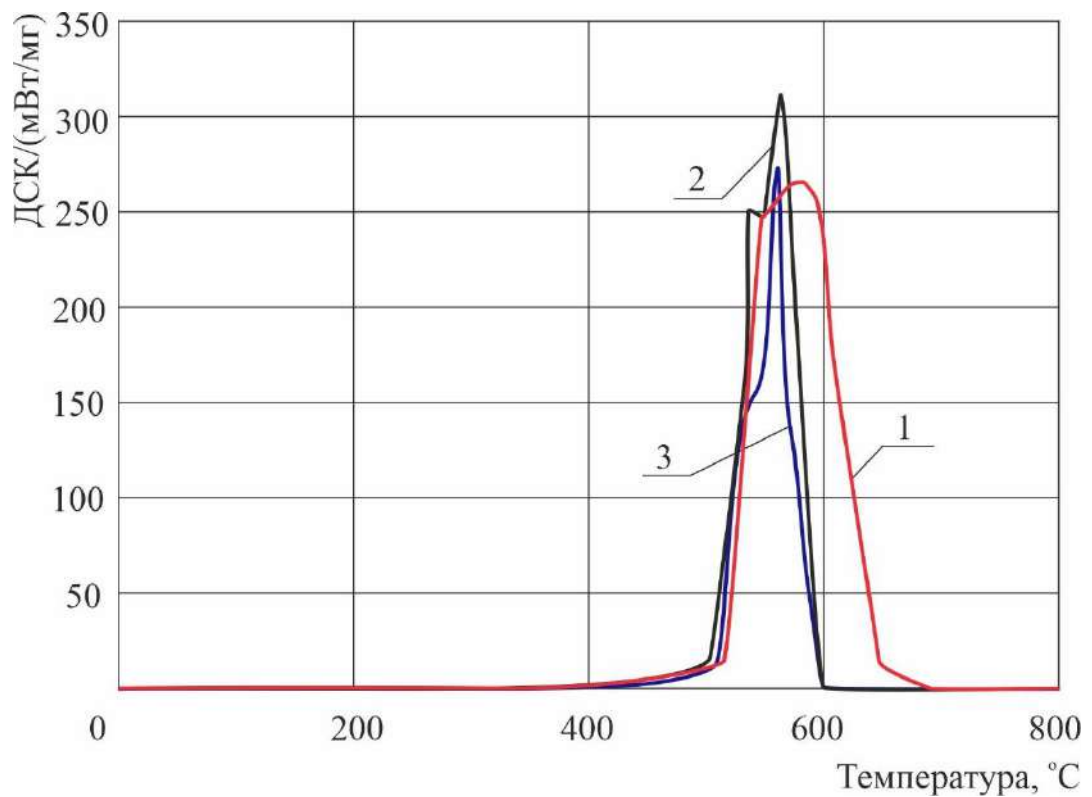


Рисунок 3.2 – Зависимость теплоемкости от температуры для органических волокон разных марок: 1- Русар-С; 2 – Руслан; 3 – Армос

Термодеструкция арамидных волокон проходит в достаточно узком температурном интервале – 80-120°C со скоростью 0,6-0,9%/°C. Для волокон марок Руслан и Армос температура начала деструкции равна 460°C, а для волокна Русар-С – 520°C. Вероятно, некоторое повышение температуры начала деструкции для волокна Русар-С (на 60°C) связано с более регулярной его химической структурой и упаковкой макромолекул, что подтверждается более широким пиком теплового эффекта при термической деструкции (рисунок 3.2), захватывающего более высокую область температур (600-680°C). Значение температуры термостойкости (T_{10} – при 10% потери массы) для волокон Руслан и Армос составляет 480°C, а для Русар-С – 520°C.

Температурная область деструкции для волокон Русар-С находится в интервале 520-600°C, а для Руслан и Армос – 460-580°C. Общие потери массы в интервале температур деструкции для всех арамидных волокон составляют 90%, а суммарные – 100%, так как механизм их деструкции заключается в прохождении термоокислительных реакций с образованием исходного мономера.

Из исследуемых арамидных волокон наиболее термостойкими оказались волокна марки Русар-С.

Следует отметить, что до температуры 450-500°C в условиях динамического нагрева со скоростью 10°C/мин все исследуемые волокна термоустойчивы, что подтверждается данными работ [26, 40, 46, 49, 150].

Однако длительное пребывание арамидных волокон при повышенных температурах может привести к началу их термоокислительной деструкции при более низких температурах по сравнению с динамическими условиями испытаний и соответственно к снижению модуля упругости и прочности [38, 42-44].

Для использования арамидных волокон при повышенных температурах необходимо иметь данные по их термостабильности. За время термостабильности волокон при заданной температуре можно принять время, при котором волокна стабильны и теряют не более 10-15% своей начальной массы, прочности, модуля упругости или других характеристик.

Для испытания арамидных волокон кратковременным тепловым воздействием были выбраны температуры с учетом технологических параметров изготовления и эксплуатации изделий на основе арамидных волокон: $T_1 = 20^\circ\text{C}$ – комнатная температура, $T_2 = 50^\circ\text{C}$ – максимальная температура эксплуатации при нормальных условиях, $T_3 = 100^\circ\text{C}$ – десорбция влаги и мономера, $T_4 = 130^\circ\text{C}$ и $T_5 = 160^\circ\text{C}$ – максимальная температура отверждения полимерного связующего, $T_6 = 200^\circ\text{C}$, $T_7 = 250^\circ\text{C}$ и $T_8 = 300^\circ\text{C}$ – температура предполагаемой эксплуатации при экстремальных условиях.

Сравнительные характеристики поведения арамидных волокон в интервале температур 20-300 $^\circ\text{C}$ при ограниченном времени выдержки, равном 15 минутам, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики арамидных нитей при кратковременном воздействии повышенных температур

Т, °С	Русар-С				Руслан				Армос			
	Р _р , сН/текс	С _в , %	Сохранение, %		Р _р , сН/текс	С _в , %	Сохранение, %		Р _р , сН/текс	С _в , %	Сохранение, %	
			массы	Р _р			массы	Р _р			массы	Р _р
20	267	7,8	100	-	252	4,2	100	-	240	9,2	100	-
50	267	4,5	100	100	243	6,4	100	96,4	233	9,1	100	97,1
100	266	7,8	99	99,8	241	11,2	100	95,5	230	10,7	100	95,7
130	260	18,7	98,5	97,5	242	6,7	99	95,9	229	6,8	99	95,5
160	266	15,2	98	99,8	242	19,2	98	95,9	228	16,5	98	94,8
200	261	8,1	97	97,7	224	17,5	97	88,9	209	10,9	96	87,2
250	258	11,5	96,5	96,8	209	10,6	96	83,0	198	8,5	96	82,4
300	211	9,0	96	79,1	189	9,1	95	74,9	178	9,9	95	74,0

Примечание: время выдержки при температуре перед испытанием составляло – 15 минут.

C_v – коэффициент вариации

На рисунке 3.3 приведены зависимости разрывной нагрузки при растяжении (P_p) арамидных нитей от температуры при времени выдержки в течение 15 мин.

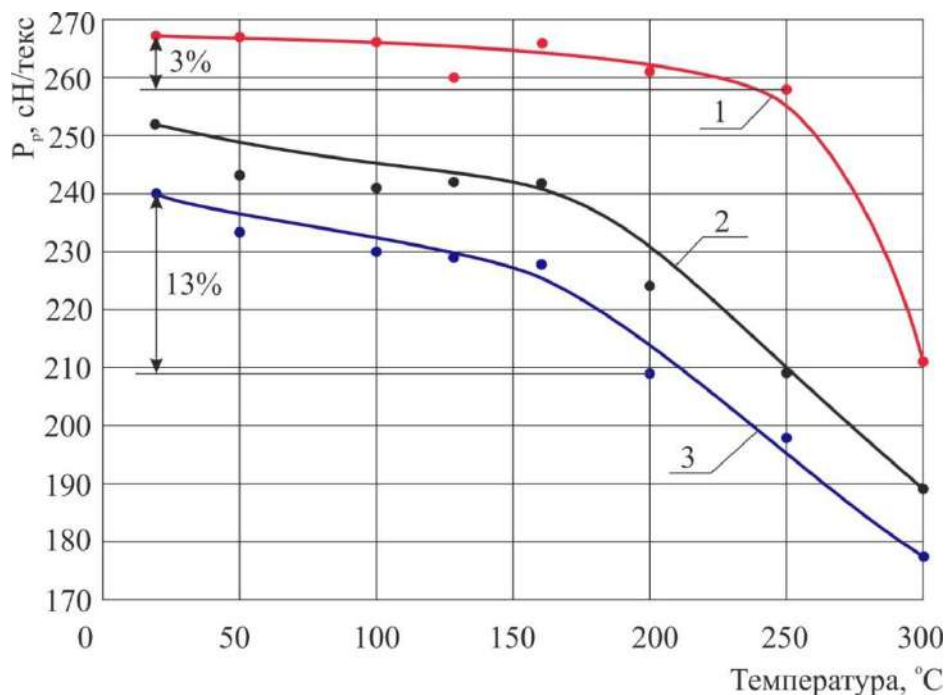


Рисунок 3.3 – Изменение разрывной нагрузки арамидных нитей марки Русар-С (1), Руслан (2) и Армос (3) при кратковременном воздействии температуры

Полученные данные показывают, что даже при невысоких температурах до 200°C волокна Руслан и Армос при сравнительно небольшой выдержке (15 мин) могут терять до 13% исходной прочности.

Характер изменения прочности в зависимости от температуры идентичен для всех трех марок арамидных волокон. Материал Русар-С практически не снижает свои исходные прочностные характеристики до температуры 160°C. Начиная с температуры 200°C, наблюдается увеличение скорости снижения прочности данных волокон.

С точки зрения эксплуатации изделий средств бронезащиты из полимерных композитных материалов в условиях повышенных температур представляет интерес изучение влияния термоокислительного старения арамидных нитей на воздухе в течение длительного времени. С этой целью волокна Русар-С, Руслан и Армос выдерживали при температурах 160, 250 и 300°C в течение разного времени (от 0 до 100 часов) на воздухе и определяли значение прочности (таблица 3.2 и рисунок 3.4).

Таблица 3.2 – Прочность арамидных волокон при разных температурах

Марка волокна	Время выдержки волокна при заданной T, ч	P _p , сН/текс / C _v , %						Сохранение прочности, %		
		160°С		250°С		300°С		160°С	250°С	300°С
Русар-С	0	267	3,0	267	2,8	267	3,0	100	100	100
	10	267	4,8	259	4,6	187	4,1	100	97	70
	25	259	3,6	246	4,5	150	5,7	97	92	56
	50	254	6,0	212	6,3	125	4,8	95	86	47
	100	240	5,6	176	6,1	104	6,3	90	83	39
Руслан	0	252	6,6	252	5,5	252	4,8	100	100	100
	10	247	3,6	239	3,1	164	6,7	98	95	65
	25	239	4,3	224	6,7	134	7,3	95	89	53
	50	229	4,4	212	3,6	111	6,9	91	84	44
	100	217	5,8	207	5,6	91	7,0	86	82	36
Армос	0	240	6,3	240	6,9	240	6,5	100	100	100
	10	235	6,6	228	7,4	154	7,5	98	95	64
	25	223	5,4	211	6,6	122	7,4	93	88	51
	50	216	7,7	199	8,0	101	8,3	90	83	42
	100	204	8,7	192	8,9	79	9,4	85	80	33

Примечание: C_v – коэффициент вариации

Из данных таблицы 3.2 видно, что при выдержке в течение 100 часов арамидные волокна сохраняют при 250°С прочность на уровне 80-83%, а при 300°С – 33-39%. Наиболее чувствительной характеристикой к воздействию температур и времени для арамидных волокон является прочность.

В таблице 3.2 приведены данные о сохранении физико-механических характеристик арамидных волокон при воздействии высоких температур в течение длительного времени нагрева на воздухе. Можно увидеть, что в течение 25 часов сохранение прочности при 250°С составляет 88-92%, при 300°С – 51-56%.

На рисунке 3.4 приведены зависимости физико-механических характеристик арамидных волокон при 250°С (а) и 300°С (б) от времени выдержки.

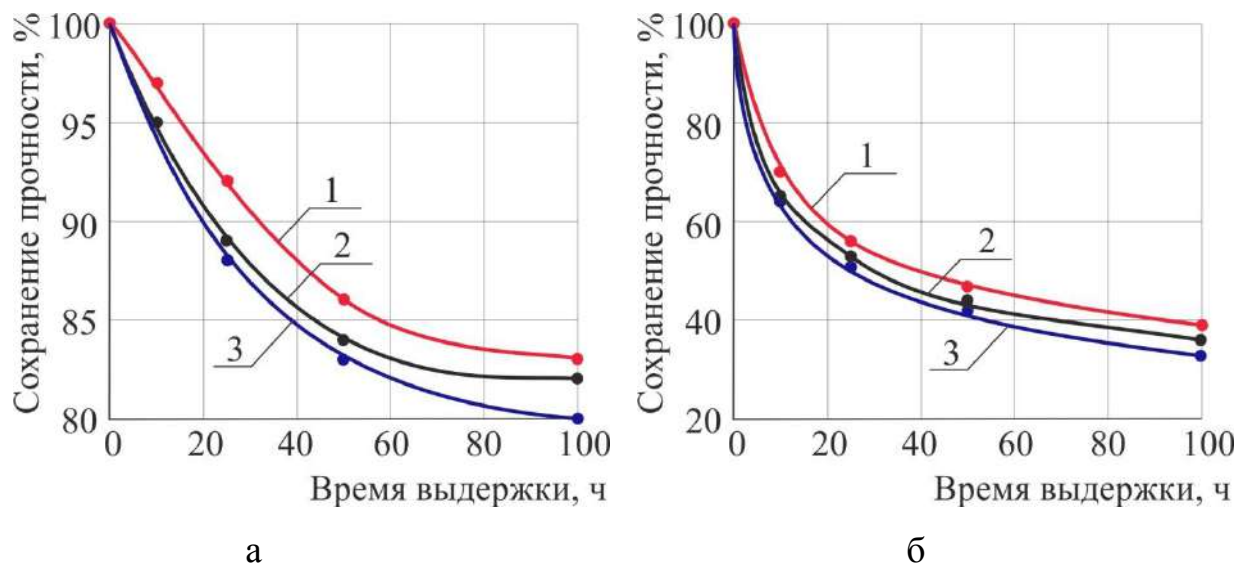


Рисунок 3.4 – Зависимость прочности арамидных волокон Русар-С (1), Руслан (2) и Армос (3) от времени выдержки при температуре 250°С (а) и 300°С (б)

При 250°С прочность волокон снижается по истечении 50 часов выдержки, а затем она практически не изменяется, причем ее уровень составляет 80-85% от исходной.

Получены данные термического анализа трех марок арамидных волокон. Наиболее термостойким оказалось волокно марки Русар-С.

Приведены зависимости прочности арамидных волокон от температуры, где показано сохранение физико-механических характеристик волокон марки Русар-С практически полностью до температуры 250°С.

Прочность и термостабильность арамидных материалов зависит от химического строения - надмолекулярной организации волокон, образованных расположенными вдоль оси волокна фибриллами. На структуру мононитей оказывают влияние два фактора: химический состав полимера и технология получения. Изменяя тот или иной фактор можно получать волокна с разными свойствами. Применяя метод сухо-мокрого формования при производстве нитей

на основе полиамидобензимидазола, удается получить волокна с менее дефектной надмолекулярной структурой – Русар-С, в которой амидные группы, жестко связывающие ароматические кольца между собой в цепи, позволяют достигать высокой ориентационной упорядоченности, что обуславливает термостойкость арамидных волокон [151].

Таким образом, арамидное волокно марки Русар-С нового поколения превосходит по комплексу физико-механических свойств и термостойкости другие виды арамидных волокон.

3.1.2 Исследование взаимодействия органического волокна Русар-С с полимерным связующим

При создании композитных бронематериалов на основе органических арамидных волокон и реакционноспособных связующих особое внимание следует уделять изучению формирования границы раздела фаз. В отличие от стеклянных и углеродных волокон органические волокна способны сорбировать в объеме волокна как исходные компоненты, так и полимерное связующее в целом. Это может приводить к изменению состава, структур и свойств в приповерхностных слоях арамидных волокон, а также органопластика в целом. Граница раздела, как правило, является наиболее слабым местом КМ. Это связано с формированием граничных слоев сложной структуры и локализацией в них напряжений. Именно в данных локализациях, как правило, начинается разрушение композита под влиянием температурно-влажностных и механических воздействий. Кроме того, через поверхность армирующего наполнителя передаются напряжения при приложении нагрузки.

В [152] авторы приводят некоторые свойства органопластиков на основе нити Русар-С. Органопластики на основе Русар-С отличаются высокой прочностью при сжатии, что, по-видимому, обусловлено особенностями

формирования адгезионного контакта волокно-матрица. При сжатии для всех высокопрочных органических волокон вследствие высокой анизотропии структуры и энергетических взаимодействий характерна низкая и примерно одинаковая прочность. Низковязкие растворы олигомерных связующих легко пропитывают комплексную нить и диффундируют через поверхность волокна Русар-С в его объем, что способствует упорядочению структуры волокна, более равномерному распределению напряжений между элементами его надмолекулярной структуры, увеличению прочности границы раздела и сопротивления материала сжимающим и сдвиговым нагрузкам. Коэффициент анизотропии свойств при степени наполнения 50-60 масс.% близок к 1 и несколько возрастает при $\phi=70$ масс.%, что указывает на изотропность и однородность органопластиков на основе Русар-С.

В связи с вышесказанным актуальной задачей является изучение влияния эпоксидного и эпоксиуретанового на основные свойства арамидных волокон.

Установлено [153], что физико-механические свойства полимерных волокон могут изменяться при контакте со связующими, а именно набуханием, особенно под воздействием технологических процессов: повышенной температуре и давлении прессования. Проникание компонентов связующего может происходить как в поверхностные слои волокна, так и между фибриллами [10]. При этом диффузия носит характер амбиполярной и может способствовать химическому взаимодействию олигомерных жидких компонентов с функциональными группами полимерной мононити. Диффундирующие составы могут нарушить микроструктуру волокна и изменить его основные свойства, влияющие на комплекс важнейших характеристик изделия в целом. Способность волокна к поглощению связующего зависит от нескольких факторов: от реологических свойств матрицы, химической природы волокон, технологических параметров производства и т.д. [153].

В процессе диффузии происходит набухание полимерного волокна, сопровождающееся изменением его размеров, объема и массы. При этом количество диффузанта непременно снижается [154].

В данной работе проведено исследование сорбции эпоксидного связующего марки ЭПЛАТ-БД арамидные волокна. Процесс массопереноса, а также его влияние на прочностные свойства нитей исследовали при разных температурно-временных показателях.

Связующее представляет собой смесь жидкой эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированной Лапролат 803 и низковязким активным разбавителем марки Лапроксид БД, с аминным отвердителем ПЭПА.

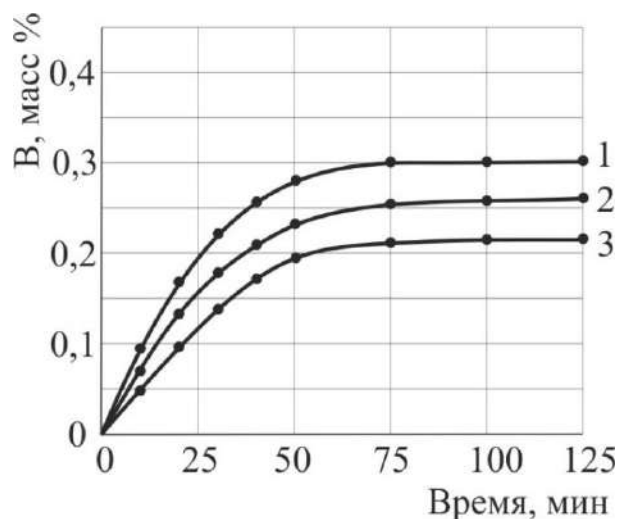
Сорбционные свойства оценивали методом взвешивания на аналитических весах при температуре 20°C, 40°C, 60°C. В качестве адсорбента использовали арамидные нити Русар-С, Руслан и Армос линейной плотности 58,8 текс. Длина образцов составляла 200 мм, количество элементарных волокон 200-300 шт., диаметр 12-18 мкм.

Образцы нитей выдерживали в связующем или его компонентах заданной количество времени при установленной температуре, после чего доставали и определяли весовые характеристики.

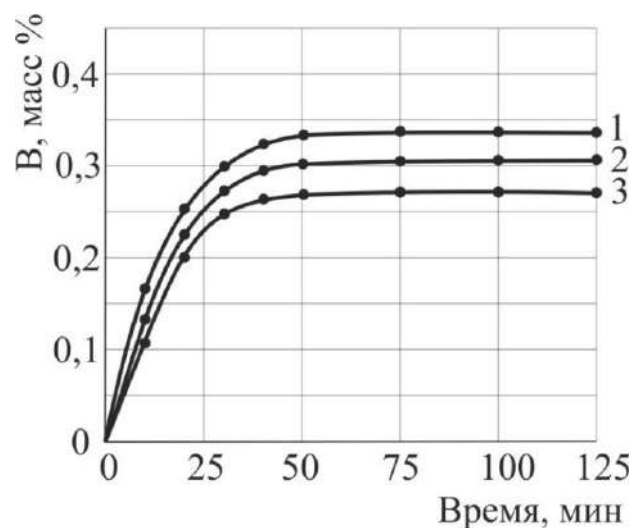
Зависимости изменения массы волокон Русар-С, Руслан, Армос от температуры и времени их нахождения в связующем приведены на рисунках 3.5-3.8.

Кинетические кривые, приведенные на рисунках 3.5-3.8, показывают временные параметры диффузии отдельных компонентов и в целом связующего в параарамидные волокна. При повышении температуры в течение примерно 75 минут происходит активное сорбирование компонентов связующего, далее процесс замедляется. Для полимерного связующего скорость проникания снижается примерно через 50 минут. В интервале температур 20-60°C волокна сорбируют от 0,25 до 0,4% жидких олигомеров.

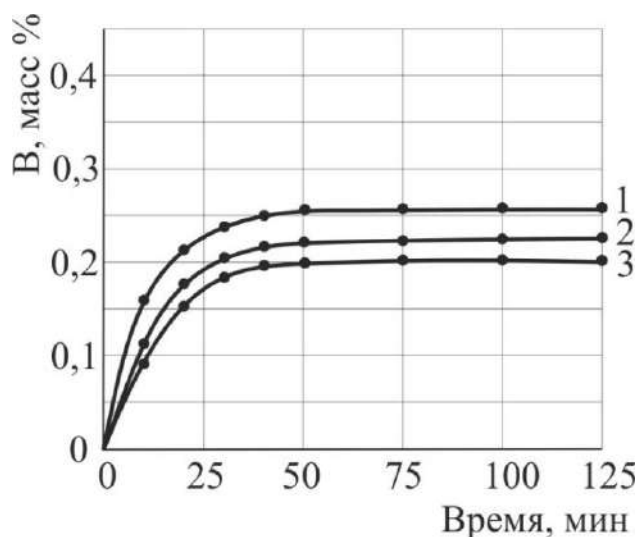
Из рисунков 3.5-3.8 видно, что арамидные волокна разных марок сорбируют до 0,4 масс.% низкомолекулярных жидких компонентов и эпоксиуретанового связующего.



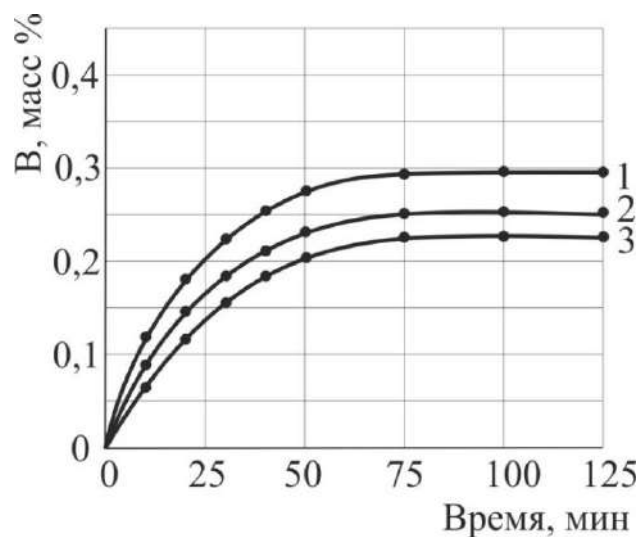
а



б



в



г

Рисунок 3.5 – Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-С эпоксидной смолы ЭД-20 (а), низковязкого разбавителя Лапроксид-БД (б), модификатора Лапролат-803 (в) и аминного отвердителя ПЭПА (г) при разных температурах: 1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C

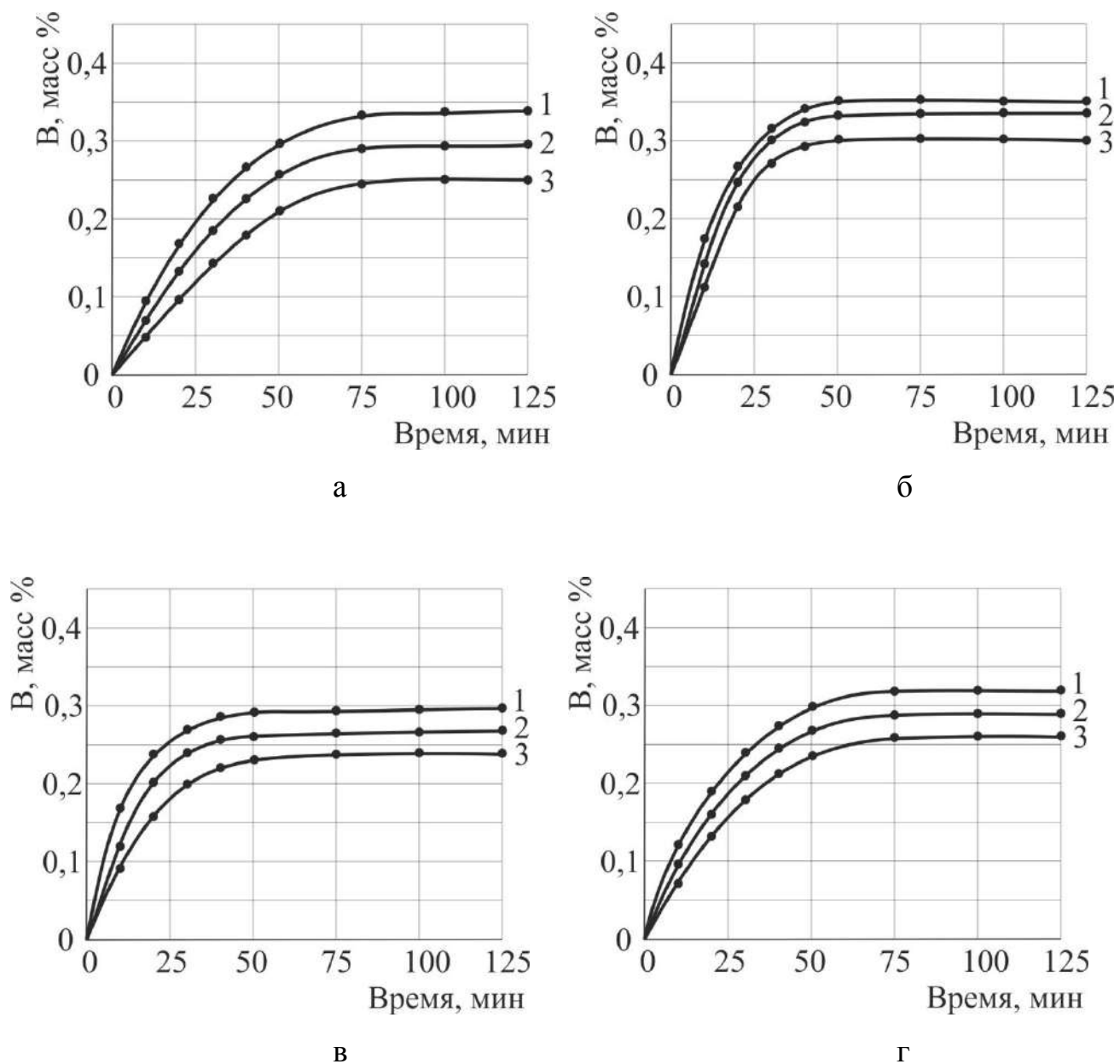
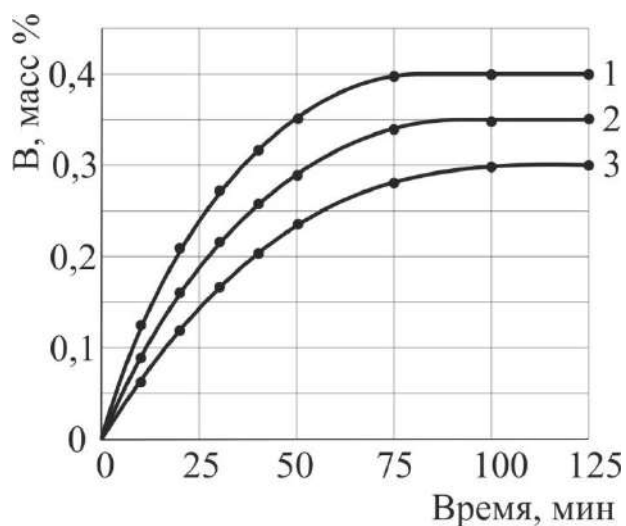
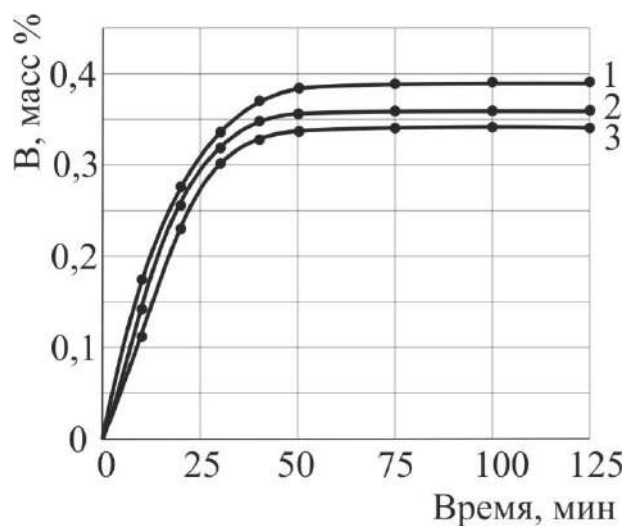


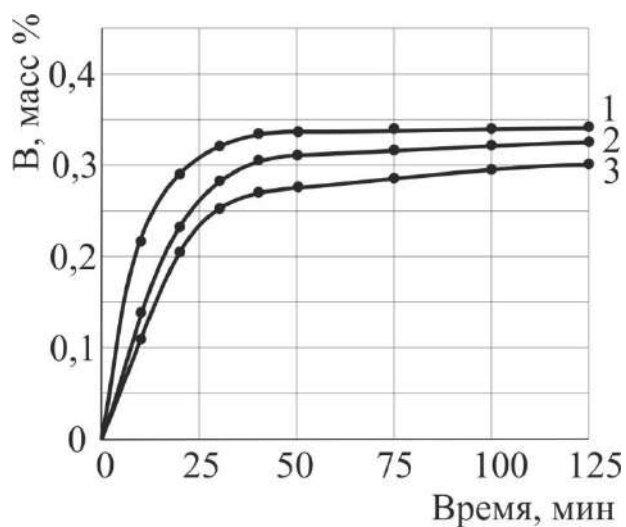
Рисунок 3.6 – Кинетика сорбции арамидным волокном Руслан эпоксидной смолы ЭД-20 (а), низковязкого разбавителя Лапроксид-БД (б), модификатора Лапролат-803 (в) и аминного отвердителя ПЭПА (г) при разных температурах: 1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C



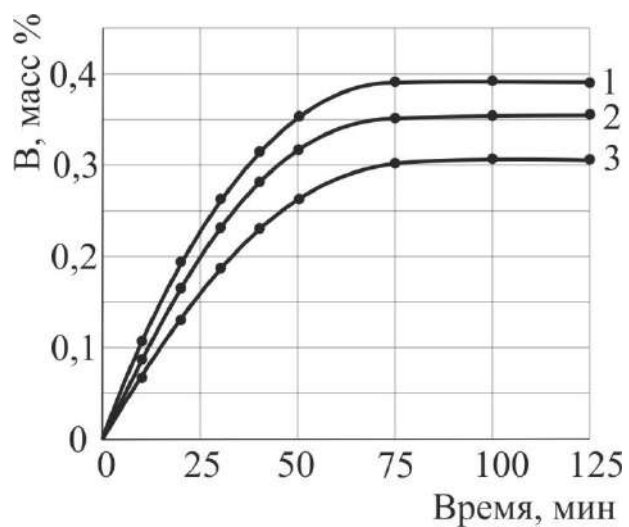
а



б



в



г

Рисунок 3.7 – Кинетика сорбции арамидным волокном Армос эпоксидной смолы ЭД-20 (а), низковязкого разбавителя Лапроксид-БД (б), модификатора Лапролат-803 (в) и аминного отвердителя ПЭПА (г) при разных температурах: 1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C

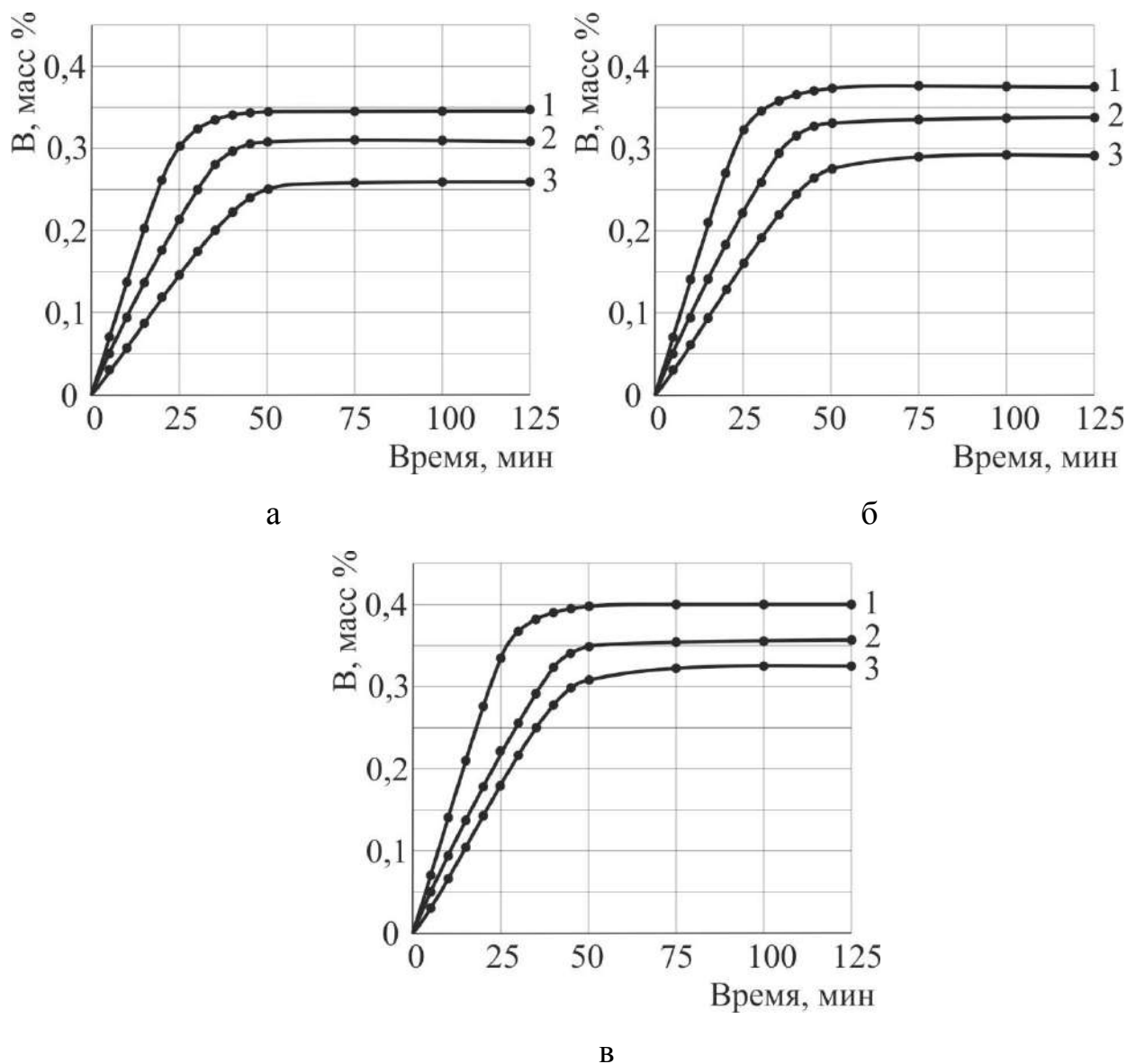


Рисунок 3.8 – Кинетика сорбции арамидными волокнами Русар-С (а), Руслан (б), Армос (в) эпоксиуретанового связующего ЭПЛАТ-БД при разных температурах:
1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C

Еще одним подтверждением полученных результатов сорбции связующего волокнами служит исследование гиббсовской адсорбции. Изменение гиббсовской адсорбции во времени определяли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-3-«ЗОМЗ» путем сравнения изменения оптической плотности растворов связующих с погруженным в них адсорбентом (арамидное волокно) с предварительно построенными градуировочными графиками при длине волны 590 нм. Результаты представлены на рисунках 3.9-3.10.

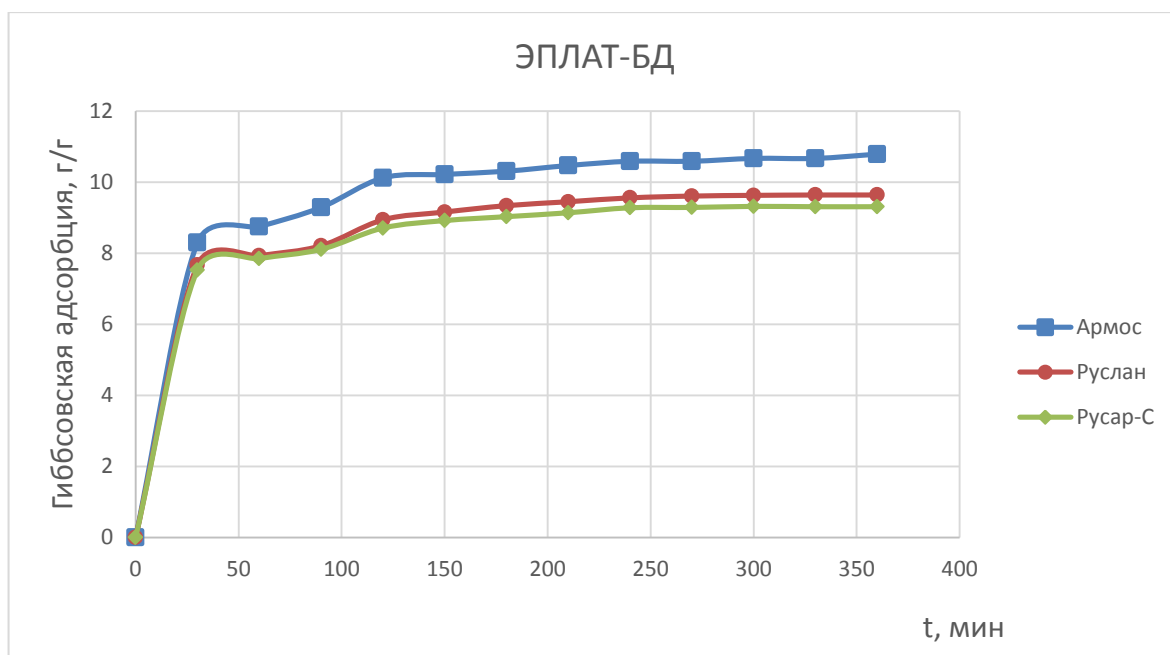


Рисунок 3.9 – Изменение гиббсовской адсорбции эпоксиуретанового связующего арамидными волокнами во времени.

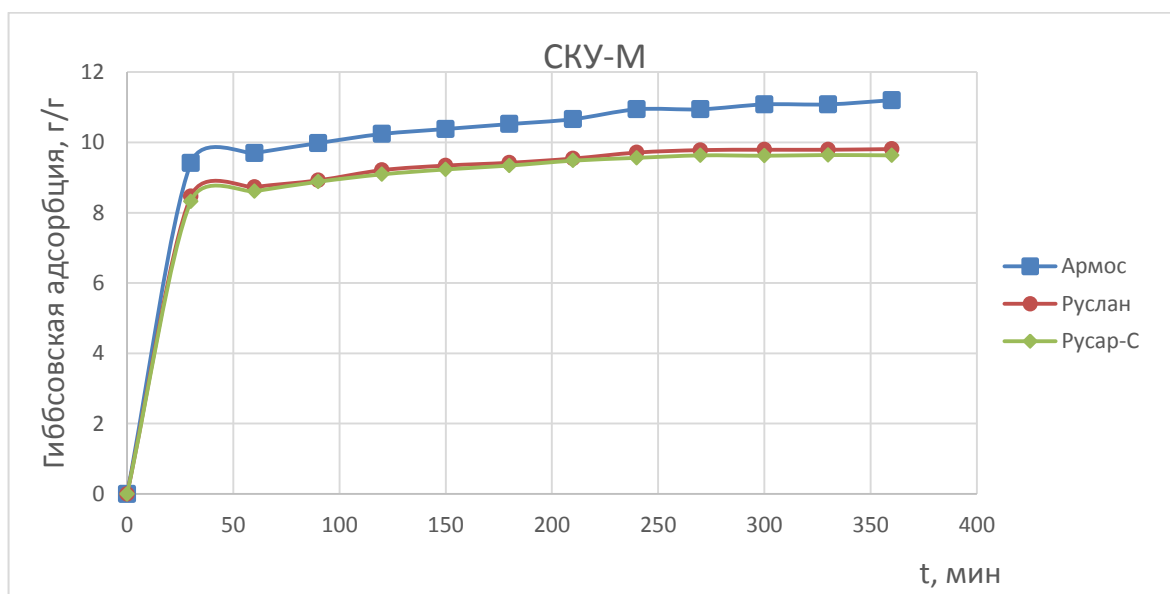


Рисунок 3.10 – Изменение гиббсовской адсорбции полиуретанового связующего арамидными волокнами во времени.

Как видно из рисунков 3.9-3.10, для всех исследуемых составов проявляются поверхностно-активные свойства наполнителя и увеличивается концентрация растворенного связующего в его приповерхностном слое. Время, в течение которого происходит максимальная скорость сорбции, составляет примерно 45 минут, далее процесс замедляется. При этом волокно Русар-С в

наименьшей степени сорбирует связующее в обоих рассмотренных случаях. Видимо, это связано с более плотной и упорядоченной микроструктурой, которая получается благодаря технологии «сухо-мокрого» формования нитей.

Количество сорбированного волокном связующего может изменяться в зависимости от его реологических свойств в процессе отверждения.

Набухание волокон происходит с одновременным их разупрочнением вследствие проникания макромолекул связующего в межфибрилярное пространство и нарушения целостности структуры монопилити.

В данной работе исследовали влияние времени сорбции компонентов связующего ЭПЛАТ-БД на разрывную нагрузку при растяжении арамидных волокон.

Для проведения испытаний были выбраны следующие характерные времена выдержки волокон в связующем или его компонентах: от 5 до 10 с – время контакта волокна со связующим при пропитке ткани; 1 час – время изготовления изделия; 24 часа – время отверждения связующего.

На рисунках 3.11-3.14 представлены зависимости разрывной нагрузки органических волокон от времени выдержки их в отдельных компонентах связующего.

В таблице 3.3 приведены зависимости разрывной нагрузки арамидных волокон от времени взаимодействия с отдельными компонентами, входящими в состав связующего ЭПЛАТ-БД.

Установлено, что жидкие полимеры, проникая в волокно, могут изменять его структуру. При этом снижение прочности составляет не более 5-10% и не приводит к дальнейшему разупрочнению органических волокон.

Проникание компонентов связующего в волокна Русар-С, по-видимому, происходит в межфибрилярные области, в результате чего не изменяется их структура и практически не снижается прочность.

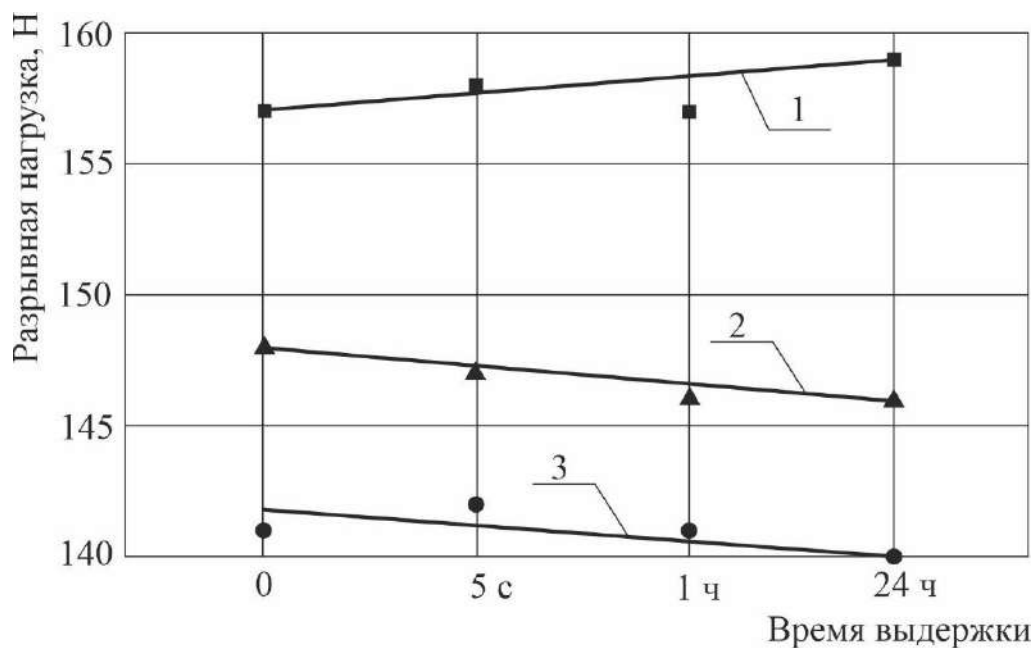


Рисунок 3.11 – Зависимость разрывной нагрузки при растяжении органических волокон Русар-С (1), Руслан (2), Армос (3) от времени выдержки в эпоксидной смоле марки ЭД-20 при 20°С

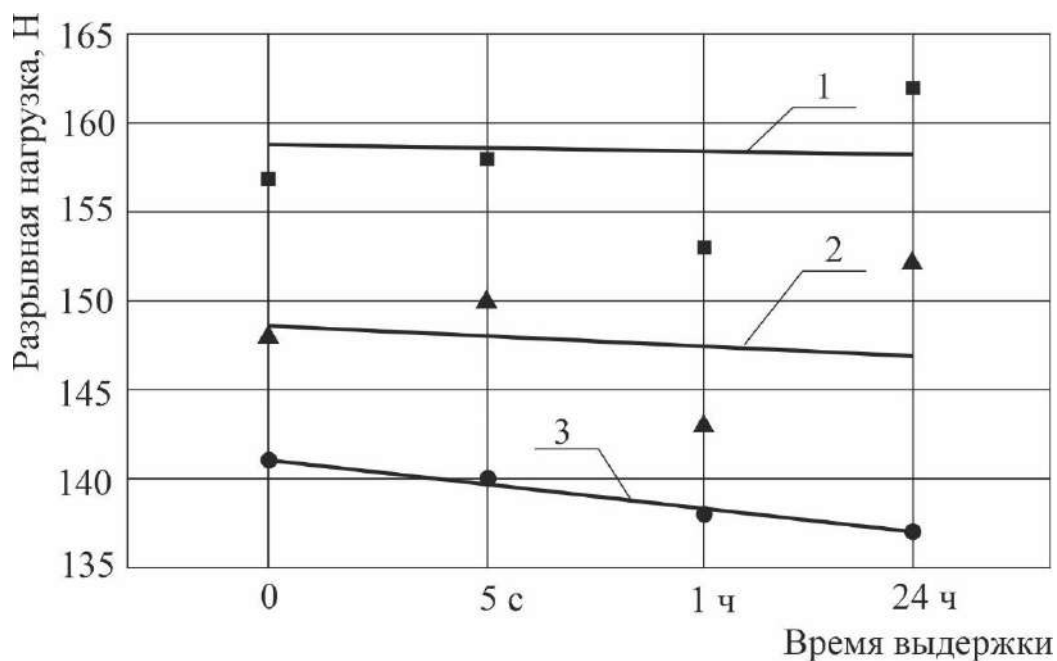


Рисунок 3.12 – Зависимость разрывной нагрузки при растяжении органических волокон Русар-С (1), Руслан (2), Армос (3) от времени выдержки в низковязком разбавителе Лапроксид-БД при 20°С

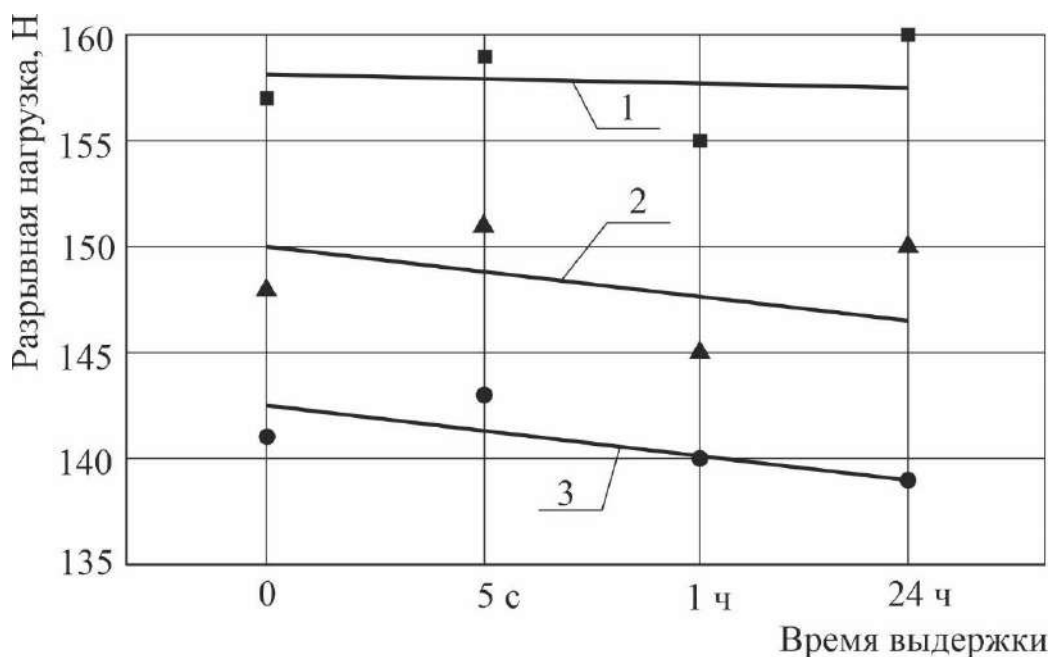


Рисунок 3.13 – Зависимость разрывной нагрузки при растяжении органических волокон Русар-С (1), Руслан (2), Армос (3) от времени выдержки в модификаторе Лапролат 803 при 20°C

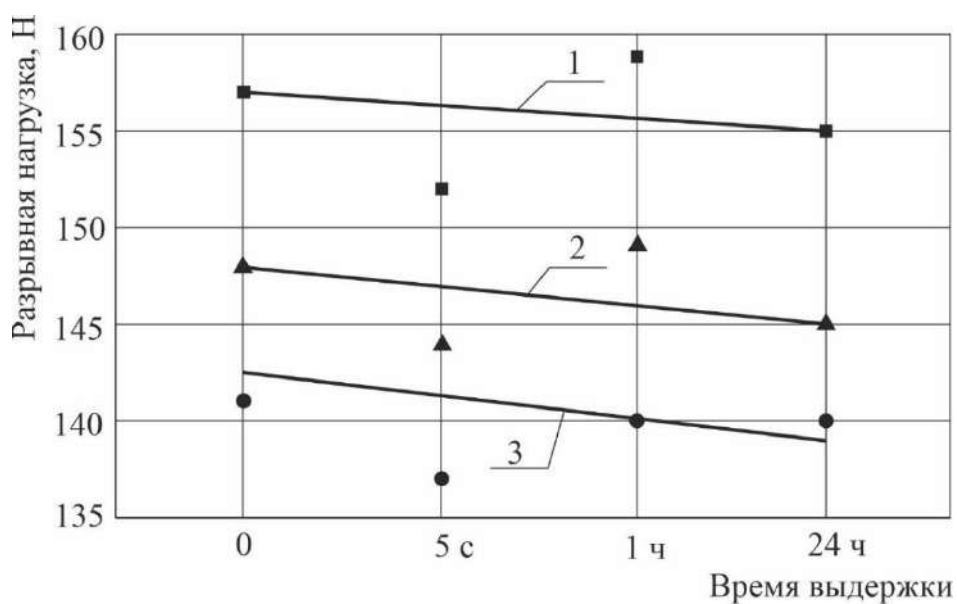


Рисунок 3.14 – Зависимость разрывной нагрузки при растяжении органических волокон Русар-С (1), Руслан (2), Армос (3) от времени выдержки в аминном отвердителе ПЭПА при 20°C

Таблица 3.3 – Данные по разрушающей нагрузке различных марок арамидных волокон от времени контакта с отдельными жидкими компонентами связующего

Компоненты связующего	Марка волокна	Разрывная нагрузка, Н / Коэффициент вариации, %, в период времени			
		0 с	5 с	1 ч	24 ч
ЭД-20	Русар-С	157 / 7,5	158 / 5,9	157 / 7,9	159 / 8,7
	Руслан	148 / 7,7	147 / 8,1	146 / 9,4	146 / 9,1
	Армос	141 / 8,0	142 / 7,1	141 / 8,3	140 / 6,4
Лапроксид-БД	Русар-С	157 / 7,5	158 / 6,7	153 / 5,2	162 / 7,9
	Руслан	148 / 7,7	150 / 5,6	143 / 6,2	152 / 8,7
	Армос	141 / 8,0	140 / 8,8	138 / 7,4	137 / 9,0
Лапролат 803	Русар-С	157 / 7,5	159 / 7,3	155 / 7,1	160 / 7,7
	Руслан	148 / 7,7	151 / 7,2	145 / 9,8	150 / 7,9
	Армос	141 / 8,0	143 / 8,4	140 / 6,6	139 / 9,1
ПЭПА	Русар-С	157 / 7,5	152 / 5,2	158 / 4,6	155 / 5,8
	Руслан	148 / 7,7	144 / 6,3	149 / 5,5	145 / 7,0
	Армос	141 / 8,0	137 / 5,4	140 / 7,6	140 / 7,7

Волокно Русар-С за счет технологии изготовления имеет более плотное ядро и тонкий поверхностный слой по сравнению с нитями Руслан и Армос и поэтому сорбирует меньшее количество диффузанта, практически сохраняя исходную прочность после сорбции.

Для оценки влияния наполнителя на отверждающую способность матрицы провели исследование степени отверждения исходных связующих и наполненных арамидными волокнами Русар-С и Руслан. В качестве связующих оценивали ЭПЛАТ-БД (ЭД-20, Лапролат 803, Лапроксид БД, ПЭПА в соотношении 70:25:5:15) и СКУ-М (СКУ-ПФЛ-100, Эд-20, Диаметр X, Ацетон в соотношении 100:10:14:19). На рисунке 3.15 показаны результаты эксперимента. Исследование проводилось методом экстрагирования в ацетоне в аппарате Сокслета.

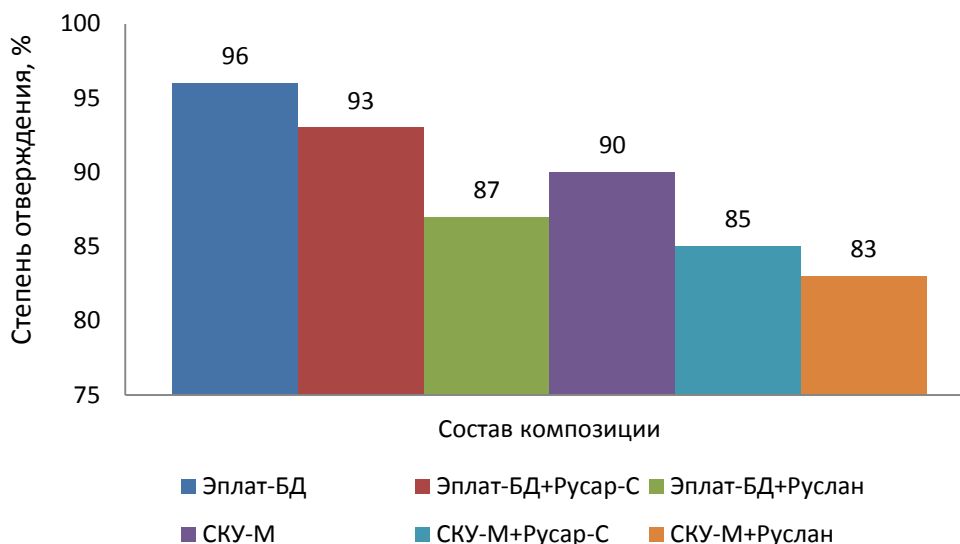


Рисунок 3.15 – Степень отверждения полимерных композиций в исходном состоянии и в присутствии наполнителя

Величина степени отверждения свидетельствует о наличии несшитых молекул или молекулярных цепей. Для полиуретанового связующего отверждение может длиться несколько месяцев, поэтому, скорее всего, компоненты не успели окончательно сшиться. Некоторое снижение величины степени отверждения в присутствии наполнителя свидетельствует о том, что функциональные группы арамидных волокон также участвуют в процессе сшивки, оставляя при этом часть свободных реакционных групп связующего.

Свойства армированных пластиков в значительной мере определяются условиями формирования контакта между волокном и связующим. Необходимо стремиться к равномерной пропитке волокнистой композиции. Наиболее простым параметром, характеризующим смачивание волокон, является высота капиллярного поднятия связующего (ВКПС). Обычно связующее поднимается по нитям неравномерно, быстрее в местах узких капилляров и медленнее в широких. Поэтому изучить кинетику этого процесса, например, с помощью катетометра, представляет определенные трудности.

В данной работе была использована методика, состоящая в следующем. Арамидную нить наматывали с некоторым шагом (5-7 мм) на металлическую рамку, которую затем одной стороной опускали в емкость со связующим и в

таким виде оставляли отверждаться при нормальных условиях. Через 24 часа измеряли капиллярное поднятие от уровня связующего в емкости до места перегиба нити, свободной от связующего. Этот метод отличается простотой и возможностью изготовления сразу большого количества образцов, что обеспечивает статистическую достоверность измерений.

Результаты экспериментов представлены в таблицах 3.4-3.5 и на рисунке 3.16.

Таблица 3.4 – Данные по капиллярному поднятию связующего ЭПЛАТ-БД по арамидным нитям из волокон различных марок

Нить		Значения, мм						Среднее значение, мм
Марка	Количество круток, кр/м							
Русар-С 58,8 текс	0	7,4	9,1	9,1	9,9	10,7	10	9,7
		9,9	10,3	10,5	9,4	9,2	10,6	
Армос 58,8 текс	50	5,4	7,5	6,9	8,3	7,2	7,6	7,1
		7	7,2	7,5	6,8	7	6,6	
Русар-С 58,8 текс	50	7,5	9,3	8,3	7,8	8,5	9,3	7,9
		7,6	8,5	6,6	6,7	7,9	7,3	
Руслан 29,4 текс	100	6,2	6,8	5,6	5,1	5	5,1	5,8
		5,6	6	6	5,9	5,8	6,1	

В результате исследований установлено, что капиллярное поднятие эпоксиуретанового связующего ЭПЛАТ-БД примерно на 41% больше, чем полиуретанового связующего СКУ-М, что возможно, связано с различной вязкостью олигомеров. Наибольшее значение ВКПС было замечено на некрученых нитях из волокна Русар-С на обеих марках связующего. Видимо, высокие показатели капиллярности нитей Русар-С связаны с технологией их производства – сухо-мокрым формованием, при котором волокна имеют менее дефектную поверхность по сравнению с аналогичными нитями Руслан и Армос, а также более высокую упорядоченность макромолекул [151]. Кроме того, на

капиллярное поднятие оказывает влияние диаметр элементарных волокон в нити – 18 мкм у Русар-С и 14 мкм у Руслан.

Таблица 3.5 – Данные по капиллярному поднятию полиуретанового связующего СКУ-М по арамидным нитям из волокон различных марок

Нить		Значения, мм						Среднее значение, мм
Марка	Количество круток, кр/м							
Русар-С 58,8 текс	0	6	5,8	5,8	5,5	4,8	5,5	5,7
		6,1	6	5,9	5,6	5,8	6	
Армос 58,8 текс	50	4,2	4,1	3,5	4	4,1	3,9	4,1
		4,2	4,3	4,3	4	4,2	3,8	
Русар-С 58,8 текс	50	4,8	4,7	5	4,2	4,5	4,4	4,6
		4,5	4,6	4,9	4,4	4,5	4,3	
Руслан 29,4 текс	100	3,5	3,6	3,6	3,3	3,2	3,2	3,4
		3,2	3,6	3,3	3,7	3,1	3,5	

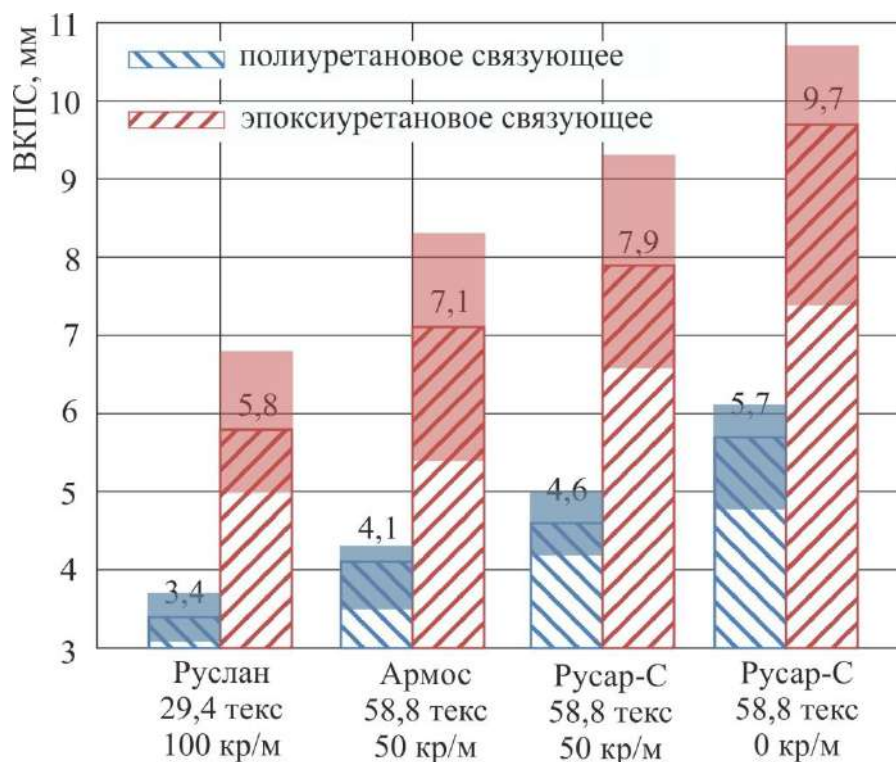


Рисунок 3.16 – Высота капиллярного поднятия эпоксипуриетанового и полиуретанового связующих по арамидным нитям различных марок

Наименьшее значение параметра ВКПС получено на нитях Руслан линейной плотности 29,4 текс, что, возможно, связано с количеством элементарных волокон в нити. Нити плотностью 29,4 текс состоят из 200 волокон, а нити плотностью 58,8 текс - из 300. Не менее важно отметить, что исследуемые нити имеют различную степень крутки, что также повлияло на показатель ВКПС – в некрученых нитях он выше на 40%.

3.1.3 Исследование физико-механических характеристик микропластиков на основе различных арамидных волокон

В работе были изготовлены в лабораторных условиях методом «мокрой» намотки на намоточном станке Т-635.000.00 образцы нитяных микропластиков с натяжением 0,5; 1; 2 кг/нить. В качестве армирующего наполнителя использовали высокопрочное арамидное волокно третьего поколения Русар-С линейной плотностью 58,8 текс и для сравнения волокна Руслан и Армос, используемые для изготовления серийных изделий средств индивидуальной бронезащиты. На сегодняшний день эти волокна являются лучшими среди арамидных материалов по удельным прочностным характеристикам. Нити пропитывали терморезактивным связующим холодного отверждения эпоксиуретановым ЭПЛАТ-БД (ЭД-20, лапроксид БД, лапролат 803, ПЭПА) и полиуретановым СКУ-М (СКУ-ПФЛ-100, ЭД-20, Диаметр Х). Режим отверждения осуществляли при следующих условиях: 24 и 72 часа соответственно при комнатной температуре.

Для отработки технологических параметров с целью их оптимизации для получения максимальных прочностных характеристик материалов были изготовлены образцы микропластиков при различном натяжении при намотке.

Полученные образцы микропластиков испытывали на растяжение согласно ГОСТ 6611.2-2003. Результаты испытаний приведены в таблице 3.6. Там же представлены данные по исходным характеристикам нитей.

Таблица 3.6 – Физико-механические характеристики нитей и микропластиков на их основе

Наименование характеристики	Руслан	Армос	Русар-С
Удельная разрывная нагрузка комплексной нити, сН/текс	252	240	267
Удлинение нити при разрыве, %	3,7	2,9	3,4
Статический модуль упругости, кгс/мм ²	14364	14157	14910
Разрушающее напряжение при растяжении микропластика, кгс/мм ² , на основе связующего ЭПЛАТ-БД при натяжении нити:			
- 0,5 кг/нить	502	492	577
- 1 кг/нить	513	502	586
- 2 кг/нить	499	488	574
Разрушающее напряжение при растяжении микропластика, кгс/мм ² , на основе связующего СКУ-М при натяжении нити:			
- 0,5 кг/нить	482	473	553
- 1 кг/нить	492	482	562
- 2 кг/нить	477	469	550

Коэффициент вариации по результатам разрушающего напряжения не превышает 3,7%.

На рисунке 3.17 приведены результаты определения разрушающего напряжения для различных типов волокон и связующих.

Из таблицы 3.6 видно, что максимальное разрушающее напряжение нитей при растяжении микропластиков достигается при натяжении 1 кг/нить. Установлено, что наибольшими прочностными характеристиками обладают арамидные нити Русар-С и микропластик на их основе. Преимущество по сравнению с аналогичными образцами на основе нитей Руслан и Армос

составляет 16%. Различие в прочностных характеристиках волокон одинакового химического состава объясняется разницей в технологии изготовления. Нити Русар-С получают технологией сухо-мокрого формования, благодаря чему волокна имеют более упорядоченную фибриллярную структуру с плотным ядром и минимальными дефектами поверхности, а также низкую степень кристалличности. Благодаря этому связующее, проникая в межфибрилярное пространство, практически не взаимодействует с поверхностными слоями самих фибрилл, а лишь укрепляет их связь между собой. По мнению авторов [151], увеличенный диаметр филаментов нитей Русар-С, составляющий 18 мкм, также играет существенную роль в волновых процессах – более высокая скорость звука, распространяющаяся в них, позволяет эффективно рассеивать энергию при разрушении.

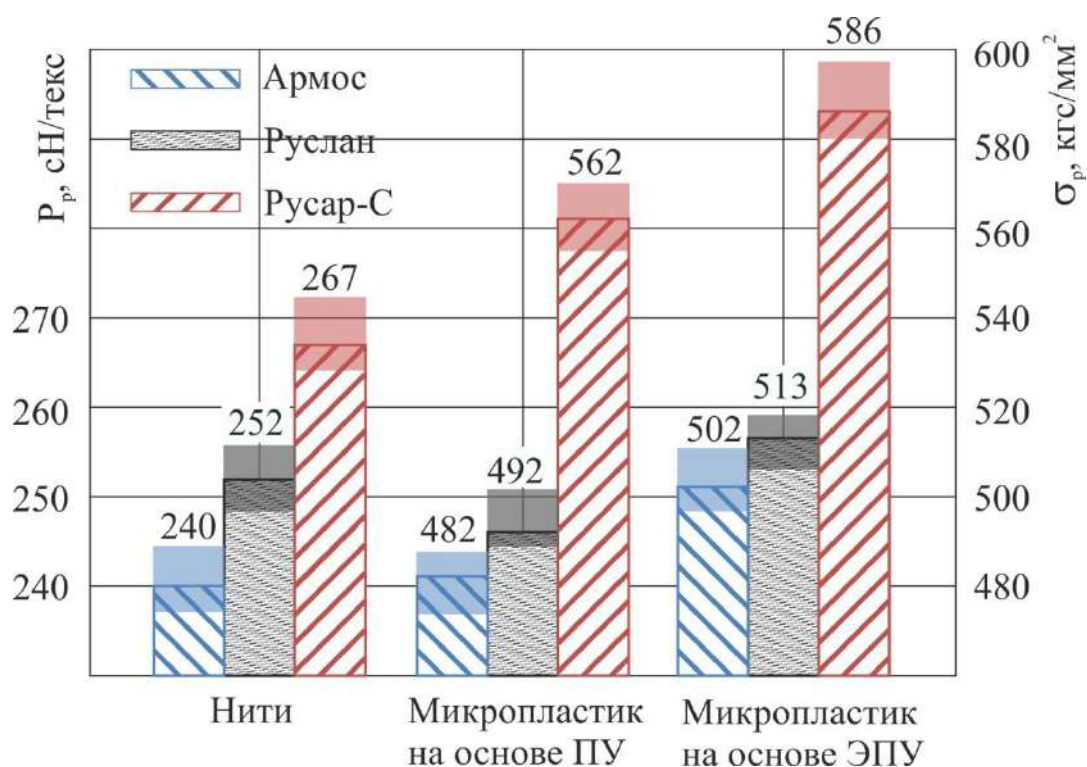


Рисунок 3.17 – Зависимость прочностных характеристик для различных типов арамидных нитей и микропластиков на их основе с применением полиуретанового (ПУ) и эпоксиуретанового (ЭПУ) связующего.

Более высокая прочность микропластиков на основе эпоксиуретанового связующего ЭПЛАТ-БД объясняется его меньшей вязкостью и лучшей проникающей способностью в межфибриллярные слои волокна.

Дальнейшее исследование микропластиков было проведено при повышенных температурах, результаты испытаний представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость прочности при растяжении от температуры

Тип микропластика		Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	
Волокно	Связующее	T=20°C	T=150°C
Русар-С	ЭПЛАТ-БД	586	557
	СКУ-М	562	540
Руслан	ЭПЛАТ-БД	513	477
	СКУ-М	492	462
Армос	ЭПЛАТ-БД	502	462
	СКУ-М	482	448

По результатам испытаний микропластиков установлено, что уровень сохранения прочности при растяжении для нового волокна Русар-С на основе терморезистивных типов связующих при 150°C по отношению к прочности при 20°C составил более 95%.

3.2 Исследование свойств органоластиков на основе поверхностно-обработанных арамидных волокон Русар-С

Адгезионное взаимодействие между нитями и связующим обеспечивается при физическом контакте между ними, который достигается за счет смачивания армирующего материала полимерной матрицей. При этом хорошее смачивание происходит лишь при соблюдении обязательного условия: поверхностная энергия армирующего материала должна быть выше поверхностной энергии матрицы.

При использовании арамидных нитей картина обратная – их поверхностная энергия (30-35 мДж/м²) ниже, чем у наиболее распространенной эпоксиполимерной матрицы (~50 мДж/м²), что приводит к плохому смачиванию, низкому межфазному взаимодействию на границе раздела армирующий материал-матрица и быстрому разрушению образцов КМ, как правило, по границе раздела.

Для увеличения прочности соединения между волокном и матрицей в композитных материалах проводят модификацию исходных наполнителей механическими, термическими, химическими, химико-термическими и электрохимическими методами. Эти методы носят индивидуальный характер и применимы для конкретных сочетаний волокна и матрицы.

При обработке арамидных волокон физико-химическими методами происходит активация их поверхности, за счет которой повышается адгезионное взаимодействие связующего к волокну. Увеличение прочности соединения арамидного волокна с матрицей при модификации нитей объясняется ростом на поверхности волокна кислородосодержащих групп в результате определенного воздействия. Благодаря этим группам, между волокном и матрицей может возникать прочная химическая связь.

В мировой практике известны многочисленные способы повышения поверхностной энергии недостаточно активных материалов за счет обработки их поверхности малыми дозами радиации, коронным и барьерным разрядами, низкотемпературной плазмой, ультрафиолетовым облучением, а также химическими реагентами различной природы, в том числе суспензиями различных наноматериалов [155-157]. Все эти методы отличаются по аппаратному оформлению и технологии обработки волокна. Однако оценка эффективности их применения показывает, что весьма существенных различий в повышении адгезионной прочности не наблюдается. Следует учитывать, что при сравнении методов поверхностной обработки композитных материалов большую роль играет фактор экономичности, предполагающий по возможности простое аппаратное оформление, а также низкую энергоемкость и высокую

безопасность технологического процесса. При сопоставимом уровне физико-механических показателей получаемых КМ конкурентоспособность различных видов поверхностной обработки тканей будет определяться именно этими обстоятельствами.

Задачей исследования в данной работе является оценка эффективности модификации арамидных волокон марки Русар-С с целью повышения адгезионного взаимодействия со связующими, традиционно применяемыми в армированных пластиках для бронезащиты. Волокна Русар-С в силу своей химической аморфно-кристаллической структуры не имеют свободных функциональных групп на молекулярном уровне, что затрудняет их взаимодействие со связующим.

Оценка влияния обработки арамидных волокон проводилась с использованием метода ультрафиолетового облучения (УФО). Это обусловлено доступностью метода и широкими возможностями варьирования технологических режимов.

Для УФО использовали образцы арамидных нитей марки Русар-С, а также тканей, микропластиков и органопластиков на их основе. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную газоразрядную лампу с колбой из кварцевого стекла. Измерения проводились при расположении лампы на расстоянии 10 см от образцов, интенсивность излучения при этом составляла 200-400 нм, время обработки до 5 минут. При длине волны 254 нм мощность УФ-излучения лампы составляла 4,9 Вт. Параметры модификации (длительность обработки, мощность излучения) были подобраны с учетом температурного режима, исключающего деструкцию волокнообразующего полимера.

Исследовано влияние продолжительности облучения арамидной комплексной нити марки Русар-С линейной плотностью 58,8 текс из элементарных нитей диаметром 16-18 мкм на прочностные свойства микропластиков с использованием связующего ЭПЛАТ-БД (ЭД-20, Лапроксид БД, Лапролат 803, ПЭПА) (рисунок 3.18). В полученных экспериментальных данных наблюдается довольно широкий интервал изменения прочности при

воздействии УФ облучения – прочность нити в микропластике может возрастать в 2,7-4 раза в зависимости от режима.

Из приведенных данных видно, что на прочность микропластика оказывает существенное влияние не только продолжительность облучения, но и период УФ обработки нитей – до или после пропитки связующим. Прочность микропластика на 25% выше при его облучении в течение 45 секунд после нанесения связующего.

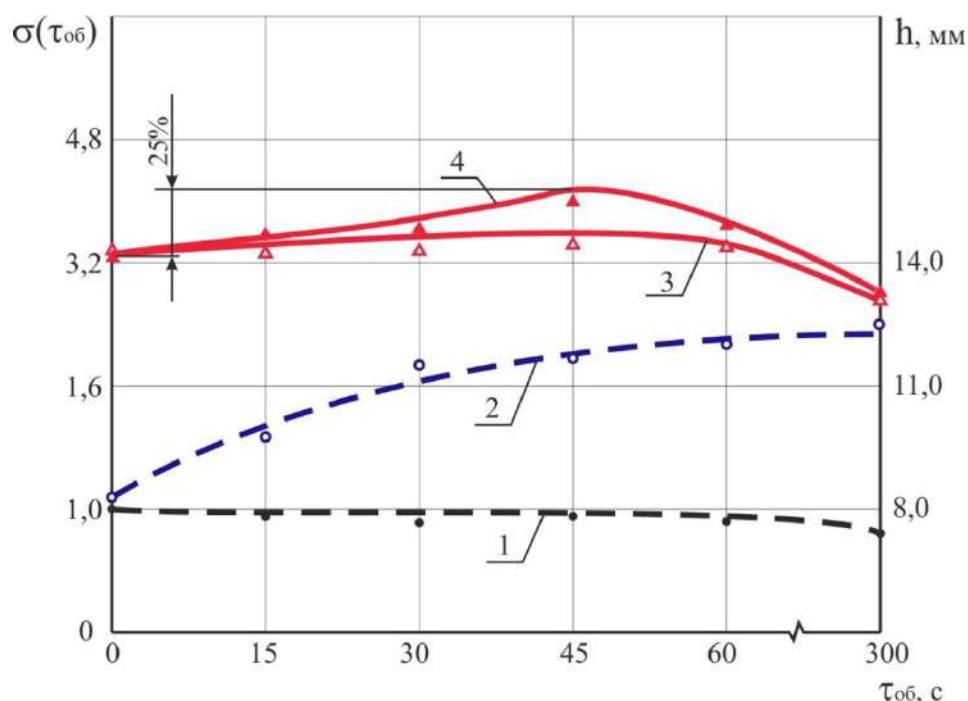


Рисунок 3.18 – Влияние продолжительности УФ-облучения на прочность $\sigma(\tau_{об})$ исходной нити (1), высоту h капиллярного смачивания связующим (2), микропластика (3, 4) при облучении «сухой» нити (4) и нити в контакте со связующим (3)

Из рисунка 3.18 видно, что при УФ облучении арамидных волокон их прочность снижается, а показатель смачиваемости поверхности (высота капиллярного поднятия связующего), коррелирующий с адгезионной способностью, наоборот существенно повышается, что приводит к повышению прочности органопластика.

Данные, представленные на рисунке 3.19, подтверждают улучшение адгезионного взаимодействия в органоэластиках на основе арамидных волокон Русар-С и эпоксиуретанового связующего ЭПЛАТ-БД (ЭД-20, Лапроксид БД, Лапролат 803, ПЭПА) после УФ облучения волокон. Как видно, их влагопоглощение, которое в значительной степени определяется адгезионной связью на границе раздела фаз, снижается до 16%.

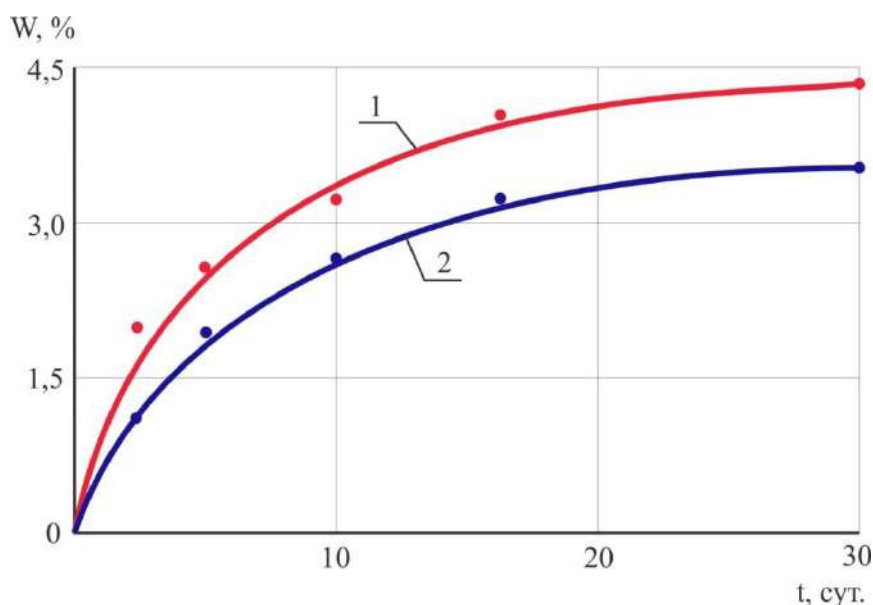


Рисунок 3.19 – Кинетика влагопоглощения W образцов эпоксиорганопластиков на основе волокон Русар-С (1) и Русар-С после УФ-облучения (2) из среды с относительной влажностью 98%

Адгезионную прочность определяли методом равномерного расслаивания композитного образца с приложением усилия под углом 90° . Испытания проводили на разрывной машине УТС-110М-100-ОУ при комнатной температуре и скорости подачи активного захвата 100 мм/мин. В качестве адгезива использовали полиуретановую смолу на основе олигомера СКУ-ПФЛ-100, поскольку при использовании жестких связующих (эпоксидиановых смол) в сочетании с эластичным наполнителем в виде арамидной ткани в процессе проведения испытаний происходит растрескивание матрицы, сопровождаемое большим разбросом значений изменяемого параметра.

Методика изготовления образцов следующая. Два полотна ткани на основе арамидных нитей размером 150x250 мм пропитывали адгезивом (СКУ-ПФЛ-100, ЭД-20, Диамет-Х) на расстоянии 150 мм от края, соединяли друг с другом и отверждали в прессе в течение 72 часов под давлением 3,5 кг/см² при комнатной температуре. Далее полотно нарезают на полоски шириной 25 мм и проводят испытание на расслоение с помощью разрывной машины. Нагрузку расслоения определяют на участке длиной 50 мм. Результаты испытаний представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.20.

Таблица 3.8 – Результаты испытаний по определению адгезионной прочности композитного материала

Переплетение ткани	Усилие расслоения, Н	
	Исходный	Обработанный УФ
саржа 2/2	56	106,5
саржа 3/3	61,7	116,6
саржа 4/4	64,5	125,1
саржа 5/5	70,5	134,7
саржа 5/1	61,3	115,2

Из графиков рисунка 3.20 видно, что УФ-облучение приводит к увеличению межслоевой адгезионной прочности почти в два раза. Очевидно, разрушение при расслоении носит диффузно-когезионный характер, что связано с образованием новых химических связей между активированной поверхностью волокон и связующим.

Как видно из рисунка 3.21а, при расслоении органопластика с применением необработанных волокон наблюдается разрушение связующего без вовлечения в процесс армирующего материала, свидетельствующее об отсутствии межфазного взаимодействия. При этом наблюдается ровная, без дефектов поверхность волокон. При разрушении композита с УФ-облученными арамидными волокнами (рисунок 3.21б) видно частичное поверхностное разрушение с отрывом фибрилл,

обусловленное химическим взаимодействием на границе раздела фаз волокно-матрица.

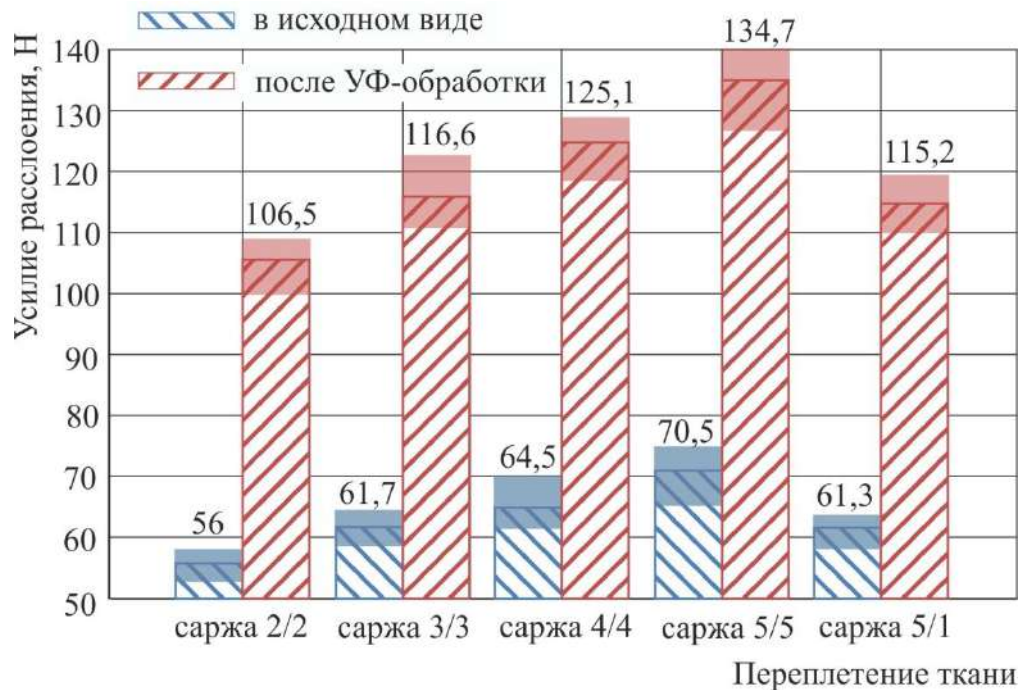


Рисунок 3.20 – Адгезионная прочность композитного материала на основе арамидной ткани из нити Русар-С различной текстильной структуры и полиуретанового связующего в исходном виде (1) и после УФ-обработки (2)

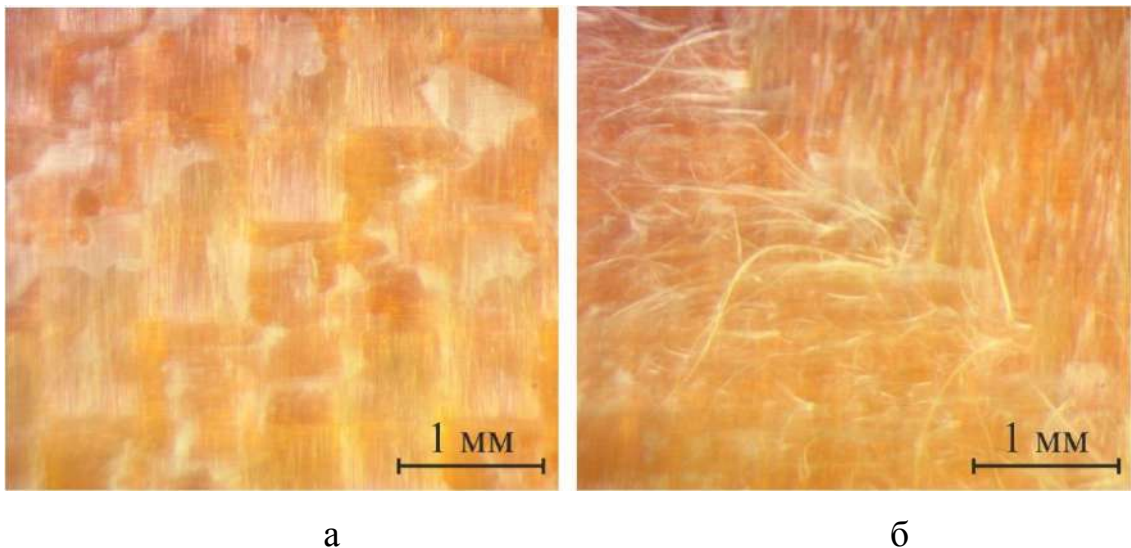
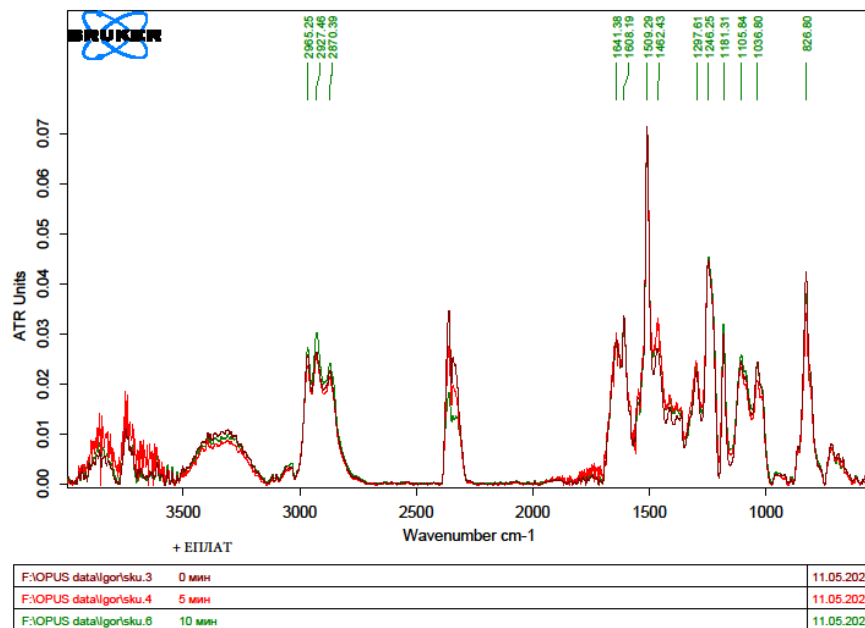


Рисунок 3.21 – Характер разрушения композитного материала при расслоении: а – на основе исходных арамидных волокон Русар-С; б – на основе арамидных волокон Русар-С, облученных ультрафиолетом

Таким образом, активация поверхности арамидных волокон Русар-С УФ-обработкой повышает прочность волокон в микропластике до 1,2 раз. Кроме того, за счет поверхностной обработки можно увеличить межслоевую прочность органопластика до 2 раз, что обеспечивает рост изгибной жесткости композитного материала.

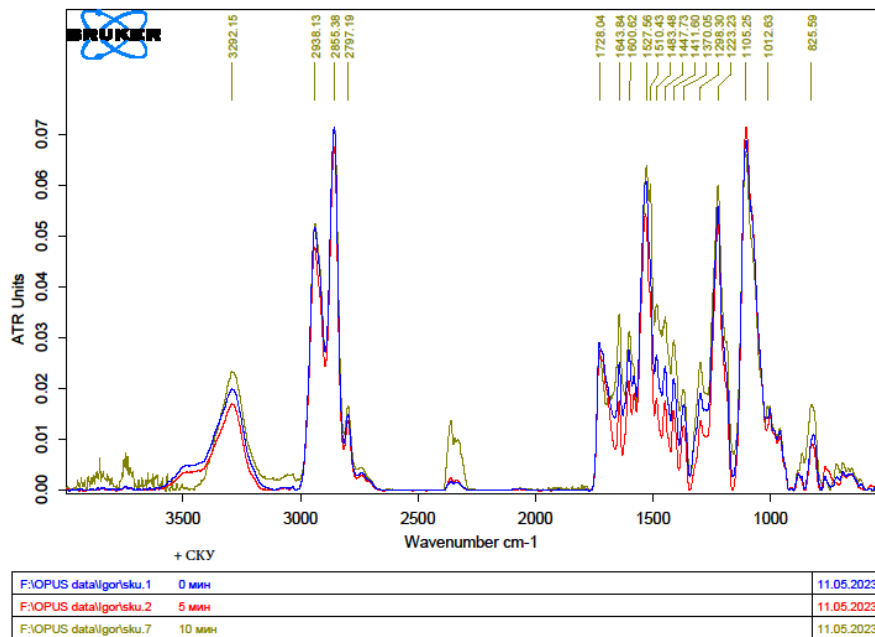
Применение метода ИК-спектроскопии для анализа органопластиков после УФ-облучения позволяет оценить химические превращения, происходящие при воздействии ультрафиолета. ИК-спектроскопию проводили на композитных пластинах на основе арамидной ткани из нитей Русар-С и связующих СКУ-М и ЭПЛАТ-БД методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приборе Tensor 27 (Bruker). ИК-спектры органопластиков в исходном виде и после 5 и 10 минут УФ-обработки (длина волны 254 нм) представлены на рисунках 3.22, 3.23.



Page 1/1

Рисунок 3.22 – ИК-спектры органопластика на основе арамидных волокон Русар-С и эпоксиуретанового связующего ЭПЛАТ-БД в исходном состоянии и после УФ-обработки

ИК-спектр органопластика на основе арамидного наполнителя и полиуретановой матрицы, приведенный на рисунке 3.23, имеет характерные полосы поглощения в области 1100, 1220, 1520 см^{-1} , связанные с С-О и С=О группами. Область 2700-3000 см^{-1} относится к С-Н группам, а область от 3100 до 3500 см^{-1} с пиком на 3300 см^{-1} характерна для гидроксильных групп (ОН).



Page 1/1

Рисунок 3.23 – ИК-спектры органопластика на основе арамидных волокон Русар-С и полиуретанового связующего СКУ-М в исходном состоянии и после УФ-обработки

При УФ-облучении в течение 10 минут заметно расходование гидроксильных групп (область 3450 см^{-1}), но в то же время наблюдается увеличение интенсивности в области 2350 см^{-1} (CO_2).

Отличительных особенностей в ИК-спектрах композитов на основе эпоксиуретанового связующего не выявлено, что скорее всего обусловлено полной сшивкой матричного материала, тогда как отверждение полиуретанового связующего может протекать в течение длительного периода времени.

При разработке бронезащитных органокомпозитов крайне важно получить монолитный материал, стойкий к ударам, а также обеспечивающий эффективную

осколочную защиту. Для обеспечения данных характеристик необходимыми условиями становятся повышение адгезионной прочности органопластика, а также повышение ударной вязкости путем применения высокопрочной армирующей составляющей и эластичного связующего.

Исследование композитных материалов на ударную вязкость проводили с помощью маятникового копра на образцах, прошедших УФО и без нее. В качестве наполнителя использовали ткани саржевого переплетения на основе арамидных волокон Русар-С, в качестве матрицы – традиционные эпоксиуретановое и полиуретановое связующие холодного отверждения. УФО проводили на образцах ткани, до пропитки их связующим, с помощью ртутной газоразрядной лампы с колбой из кварцевого стекла. Образцы ткани под лампой выдерживались в течение 5 минут на расстоянии 10 см, интенсивность излучения при этом составляла 200-400 нм. Результаты испытаний представлены в таблице 3.9 и на рисунке 3.24.

Таблица 3.9 – Результаты испытаний на ударную вязкость

Состав композиции	Наличие модификации волокон	Ударная вязкость, кДж/м ²	Наличие расслоения
Эпоксиуретановое связующее: ЭД-20/Лапролат 803/ Лапроксид БД/ПЭПА (70:25:5:14)	-	205	+
	+	236	-
Полиуретановое связующее: СКУ-ПФЛ-100/ЭД-20/Диамет Х/Ацетон (100:10:14:19)	-	576	+
	+	610	-

Применение композитных материалов на основе модифицированных ультрафиолетовым облучением волокон Русар-С и эпоксиуретанового связующего позволяет повысить ударную вязкость органопластика на 15%, а

полиуретанового связующего – на 6% по сравнению с необработанными образцами.

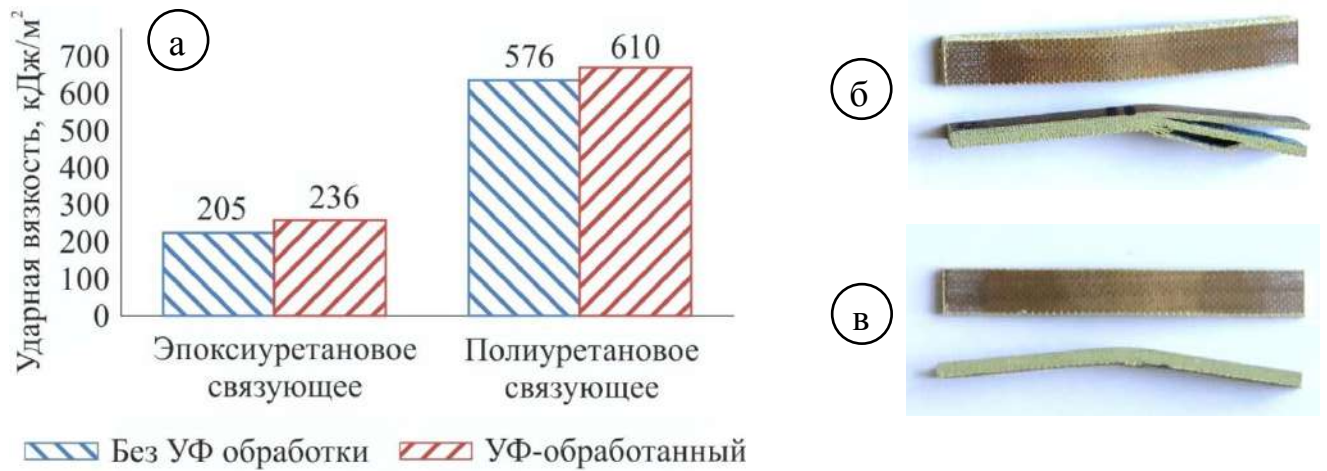


Рисунок 3.24 – Ударная вязкость органопластика на основе арамидной ткани из волокон Русар-С и разных типов связующего (а) и внешний вид пластин после испытаний: не обработанный образец (б) и УФ-обработанный (в)

Главной оценочной характеристикой бронезащитных материалов является противоосколочная стойкость V_{50} – скорость 50%-ного непробития – величина, при которой вероятность сквозного пробития составляет 50%. Противоосколочную стойкость определяли на композитных образцах размером 300×300 мм, состоящих из 24 слоев арамидной ткани саржевого переплетения на основе волокон Русар-С и полиуретанового связующего холодного отверждения СКУ-М, традиционно используемого в органокерамических изделиях. При этом одна часть образцов была изготовлена из ткани, прошедшей УФО (по выше описанной методике), другая часть – из исходной необработанной ткани. Поверхностная плотность наполнителя во всех случаях была примерно равна 4 кг/м², содержание связующего 40-45%. Результаты испытаний по определению противоосколочной стойкости приведены в таблице 3.10 и на рисунке 3.25.

По результатам проведенных в работе баллистических испытаний установлено, что применение УФ-модифицированных волокон Русар-С в сочетании с эластичным полиуретановым связующим в бронезащитных изделиях позволяет повысить противоосколочную стойкость органокомпозита. Параметр

скорости 50%-ного непробития для УФ-обработанных образцов до 7% выше по сравнению с аналогичными, не прошедшими обработку, что является существенным для повышения бронезащитной эффективности изделия. Ведь при прочих равных условиях повышение баллистической стойкости органокомпозита на 1% требует увеличения прочности исходной нити на 4-5%. В рассматриваемом же исследовании применялись нити одного ассортимента с одинаковыми исходными физико-механическими характеристиками.

Таблица 3.10 – Сравнительные результаты противоосколочной стойкости композитных материалов на основе тканей различных текстильных структур

Переплетение ткани	V ₅₀ , м/с	
	без УФО	с УФО
саржа 2/2	462,35	494,05
саржа 3/3	485,40	510,45
саржа 4/4	473,20	499,65
саржа 5/5	470,85	498,70

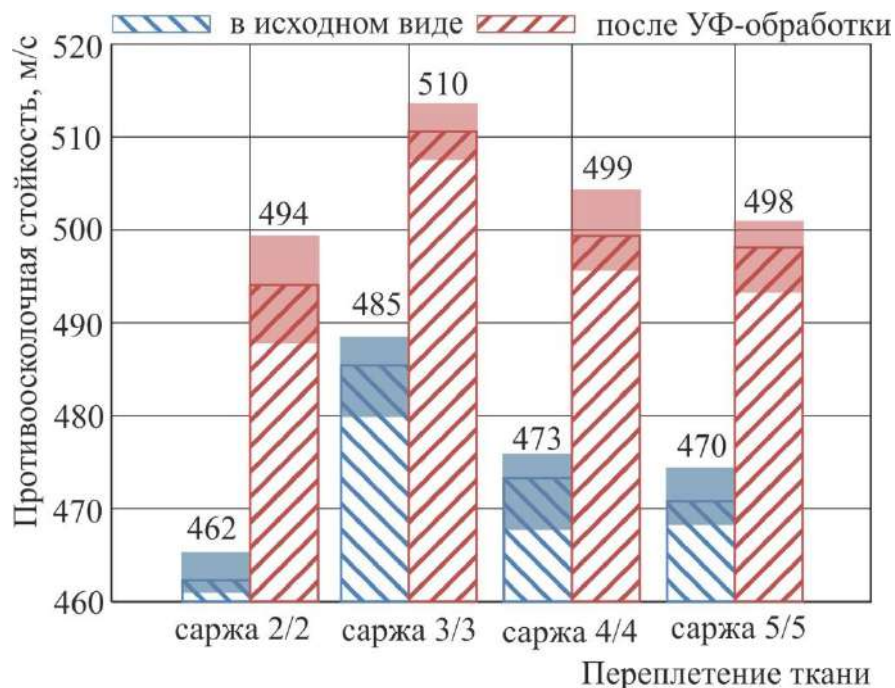


Рисунок 3.25 – Противоосколочная стойкость органопластиков на основе необработанных (1) и прошедших УФО (2) арамидных материалов

Данный положительный эффект ввиду простоты технологического процесса предложен в новых разработках средств бронезащиты АО Центр высокопрочных материалов «Армированные композиты».

3.3 Разработка технологии получения однонаправленных волоконно-композитных материалов

Метод непрерывной нитяной намотки считается в настоящее время перспективным способом переработки композитных материалов. Технология намотки обеспечивает возможность получения двух- или трехосноориентированных структур, которые позволяют создавать защитные структуры с высокими баллистическими свойствами и низкой массой, что для элементов защитной экипировки является определяющим фактором.

В мировой практике изготовления средств бронезащиты методом намотки не отмечено, поэтому отечественные разработки в данном направлении являются приоритетными.

Намотка волокном – процесс, в котором армирующий материал в виде непрерывного ровинга (жгута) или нити (пряжи) наматывается на вращающуюся оправку. Специальные механизмы, которые перемещаются со скоростью, синхронизированной с вращением оправки, контролируют угол намотки и расположение армирующего материала. Его можно обертывать вокруг оправки в виде прилегающих друг к другу полос или по какому-то повторяющемуся рисунку до полного покрытия поверхности оправки. Последовательные слои наносятся под одним и тем же или под разными углами намотки, пока не будет набрана нужная толщина. Угол намотки может изменяться от очень малого — продольного до большого — окружного, т. е. около 90° относительно оси оправки, включая любые углы спирали в этом интервале. Связующим для армирующего материала служит терморезактивная смола. При «мокрой» намотке

смола наносится в процессе самой намотки. «Сухая» намотка основана на использовании предварительно пропитанных смолой нитей или жгутов, собранных в ленту, которую подогревают при намотке. Обычно отверждение идет при комнатной или при повышенной температуре без избыточного давления, и завершающей стадией процесса является снятие изделия с оправки. При необходимости проводятся отделочные операции: механическая обработка или шлифование.

Основной процесс имеет множество вариантов, различающихся в широких пределах характером намотки, особенностями конструкции, комбинацией материалов и типом оборудования. Конструкции должны быть намотаны в виде поверхностей вращения, хотя, в определенных пределах, могут быть отформованы изделия и другой конфигурации сжатием еще неотвержденной намотанной детали внутри закрытой формы.

Для намотки применяются машины различных типов: от разновидностей токарных станков и машин с цепным приводом до более сложных компьютеризованных агрегатов с тремя или четырьмя осями движения.

В зависимости от типа укладки армирующего волокнистого материала в намотанном изделии различают следующие технологические схемы намотки: спирально-винтовая (тангенциальная, кольцевая); спирально-перекрестная (спирально-продольная, спирально-поперечная); совмещенная спирально-кольцевая; продольно-поперечная; косослойная продольно-поперечная; тетранамотка; зонная.

Наиболее подходящим типом намотки при создании бронезащитных изделий является спирально-кольцевая намотка, позволяющая укладывать нити под углами 0° , $+45^\circ$, -45° , 90° относительно друг друга.

Варианты изготовления намоточных элементов СИБ определяются номенклатурой композитных изделий, в которую входят бронепанели, в т. ч. с керамическим слоем, и бронешиты. Возможно также применение намоточных элементов бронезащиты для бронетанковой техники и авиатехники, в частности вертолетов. Кроме того, методом нитяной намотки можно получать однослойные

однонаправленные препреги с укладкой нитей $0^\circ/90^\circ$, и дальнейшим раскроем и прессованием их в изделия.

Преимущество нитяной намотки заключается, во-первых, в исключении процесса ткачества, в ходе которого нити значительно повреждаются, во-вторых, сводится до минимума или совсем устраняется искривление волокон, особенно при использовании некрученых нитей, приводящее к преждевременному разрушению и неполноценной реализации свойств композита, в-третьих, снижается содержание связующего как минимум на 10% за счет более компактной укладки армирующих элементов в объеме заготовки.

На рисунке 3.26 представлены намоточные станки токарного типа для спирально-кольцевой намотки, применяемые для изготовления цилиндрических и плоских бронепанелей, а также однослойных препрегов.



а



б

Рисунок 3.26 – Фотографии намоточных станков с плоской (а) и цилиндрической (б) оправками

Применение технологии нитяной намотки по сравнению с тканевыми композитами в бронезащитных органопластиках позволяет получать изделия со следующими преимуществами:

- повышенные физико-механические характеристики;
- исключение операции ткачества;
- снижение количества связующего;
- снижение толщины;
- минимум пор, дефектов;
- снижение массы;
- повышение противоосколочной стойкости.

Кроме того, при использовании УФ-обработки нитей непосредственно перед намоткой возможно повышение адгезии волокон к связующему, что еще больше повысит бронезащитные характеристики органокомпозита.

Для проведения исследований были изготовлены органопластиковые панели, одни из которых по серийной технологии с применением в качестве наполнителя арамидной ткани, а другие – по перспективной технологии нитяной намотки.

Технологические особенности изготовления образцов:

- тканевый органопластик на основе арамидной ткани саржевого переплетения из нитей Русар-С линейной плотности 58,8 текс и полиуретанового связующего (СКУ-ПФЛ-100, ЭД-20, Диаметр X, ацетон); поверхностная плотность наполнителя 4 кг/м²; слои ткани пропитывались связующим вручную и затем помещались в пресс, где они находились 72 часа под давлением 35 кгс/см²;

- однонаправленный органопластик на основе нитей Русар-С линейной плотности 58,8 текс и полиуретанового связующего (СКУ-ПФЛ-100, ЭД-20, Диаметр X, ацетон): поверхностная плотность наполнителя 4 кг/м²; намотка проводилась на плоскую металлическую оправку лентой, состоящей из 30 нитей с натяжением 25±1 кг; шаг намотки 15 мм; расположение слоев под углом 0°/90° с чередованием через слой; после окончания намотки образец помещался в пресс, где выдерживался в течение 72 часов под давлением 35 кгс/см².

На рисунке 3.27 показан процесс изготовления намоточного образца.

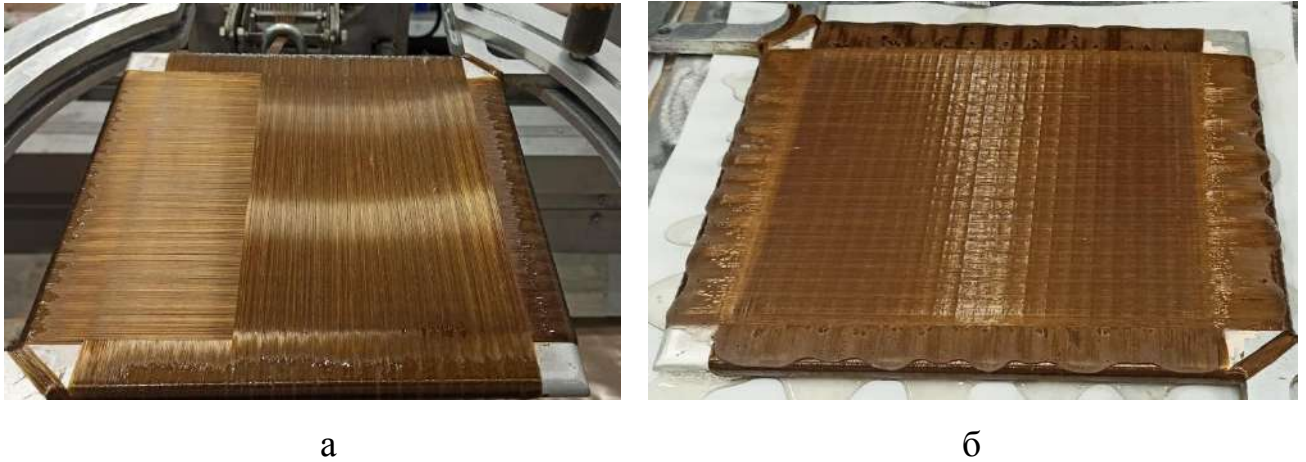


Рисунок 3.27 – Изготовленная методом нитяной намотки бронепанель: а – процесс намотки; б – отвержденный в прессе образец

Из полученных бронепанелей изготовлены образцы для проведения физико-механических и противоосколочных испытаний. Данные результаты представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Физико-механические и противоосколочные характеристики органокомпозитов

Параметр	Тканевый органопластик	Органопластик, выполненный по технологии намотки
Содержание волокна, %	55	80
Крутка нитей, круток/м	50	0
Толщина, мм	5,0	3,7
Поверхностная плотность, кг/м ²	7,2	5,0
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	85	136
Прочность при изгибе, кгс/мм ²	18	48
Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ²	3100	4900
Прочность при сжатии, кгс/мм ²	9,5	18
Прочность при срезе, кгс/мм ²	14	37
Противоосколочная стойкость, V ₅₀ , м/с	465	511

Из таблицы 3.11 видно однозначное преимущество плоскоориентированного образца, выполненного по технологии нитяной намотки: снижение толщины бронепанели на 26% (рисунок 3.28), поверхностной плотности – на 30%, повышение противоосколочной стойкости – на 10%.

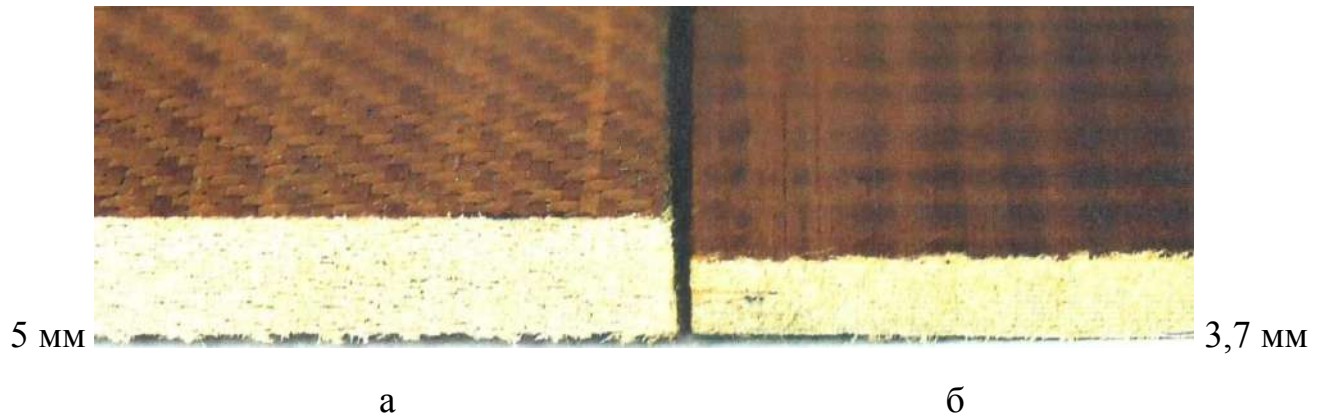


Рисунок 3.28 – Внешний вид и толщина тканевого (а) и намоточного (б) органокомпозита на основе нитей Русар-С и эпоксиуретанового связующего при равновесном содержании наполнителя

Данную технологию целесообразно применять в композитных подложках органокерамических бронезащитных изделий для достижения повышения реализации прочности нитей и тем самым усовершенствования их структуры. В зависимости от предназначения различается форма органокерамических изделий – плоская либо цилиндрическая и, соответственно, от нее зависит используемые оправки намоточных станков. В общем виде схема намотки представлена на рисунке 3.29.

Кроме того, по данной технологии возможно изготовление однонаправленного препрега. При этом спирально-кольцевая намотка ленты производится на оправку большого диаметра (более 1 м) с подкладочной пленкой, после чего полотно с барабана срезается и раскладывается на столе. Ортогонально ему накладывается второе полотно и прокатывается через валики. Готовый препрег можно нарезать на детали различных форм и размеров и запрессовывать при повышенной температуре. Таким образом, целесообразно изготовление

бронешлемов, намотка которых в готовом виде затруднена из-за сложности формы.

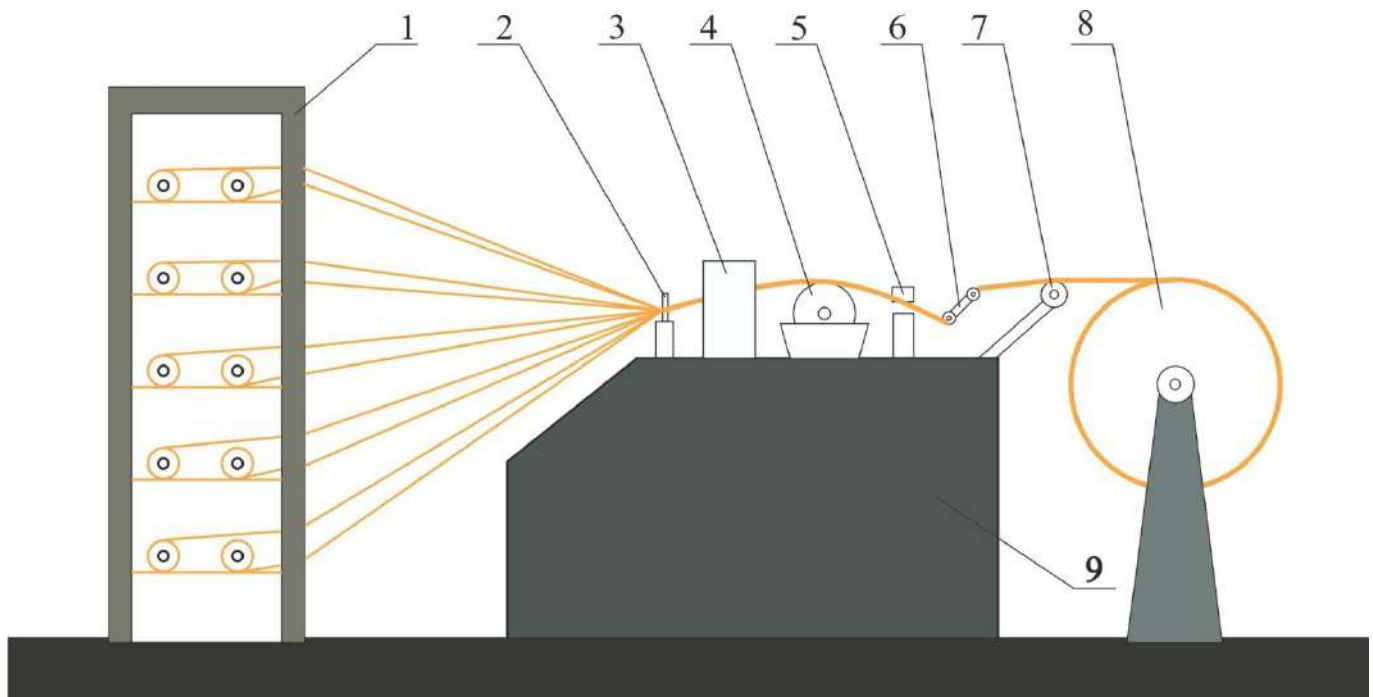


Рисунок 3.29 – Схема намотки заготовок для бронепанелей и бронещитов: 1 – нитяной шпулярник; 2 – гребенка; 3 – ультрафиолетовая лампа закрытого типа; 4 – пропиточный барабан; 5 – отжимное устройство; 6 – натяжитель; 7 – раскладчик; 8 – оправка; 9 – каретка

Процесс традиционного изготовления органокерамических бронепанелей состоит из следующих операций:

- раскрой ткани;
- укладка противоосколочных слоев ткани;
- склейка керамического экрана;
- укладка тканевых слоев подложки;
- прессование под давлением;
- обрезка;
- окантовка;
- покраска.

При намоточном способе изготовление керамокомпозитов происходит в следующей последовательности:

- намотка слоев арамидных нитей в качестве подложки (подпора);
- склейка керамического экрана и укладка его на подложку;
- намотка оберточных слоев арамидных нитей в качестве противоосколочного слоя и окантовки панели в целом;
- прессование под давлением (при необходимости);
- покраска.

Как видно, количество операций технологического процесса изготовления органокерамической бронепанели при намоточном способе сокращается почти в два раза.

В производственном отношении изготовление изделий намоткой характеризуется хорошей производительностью, высокой автоматизацией и низкими отходами.

Намотка заготовок волокнами представляется естественной, поскольку характеризуется комплексом технологических, эксплуатационных и экономических преимуществ, которые позволяют переходить от опытного производства к его промышленному освоению.

Важным технологическим преимуществом волоконной намотки является снижение материалоемкости производства изделий, поскольку отсутствуют отходы и потери, характерные для традиционного тканевого производства. Экономии материалов способствует и тот факт, что волокна при этом не подвергаются интенсивному механическому воздействию, сохраняя до намотки исходный уровень физико-механических свойств и потому обеспечивая более высокие бронезащитные характеристики, эксплуатационную надежность и долговечность готовым изделиям.

К эксплуатационным преимуществам намоточных изделий следует отнести установленную возможность повышения коэффициентов реализации прочности (на 5-10%) и модуля упругости (на 1-3%) армирующих параарамидных и других ориентированных органических волокон, способных при переработке в изделия

под действием высокого натяжения увеличивать степень молекулярной ориентации и тем самым совершенствовать свои свойства [158].

Рассмотренные технологические и эксплуатационные преимущества намотки заготовок волокнами обуславливают и экономические преимущества. Во-первых, они обусловлены экономией производственных площадей, отсутствием материально-технических и энергетических затрат за счет отказа от производства тканей. Во-вторых, в полной мере они проявляются с учетом энергетических и капитальных затрат на выполнение заключительной операции технологического процесса - формования изделий из текстильных заготовок.

Одностадийный намоточный технологический процесс позволит обеспечить малооперационность, высвобождение производственных площадей и соответствующего материально-технического оснащения сокращения технологического цикла и технологического персонала, а также, как следствие, снижение трудоемкости и энергоемкости производства, создание эффективной предпосылки для повышения качества готовой продукции и рентабельности производства.

Для сравнения массо-габаритных и бронезащитных характеристик керамических бронепанелей, изготовленных традиционным методом (рисунок 3.30) и перспективным намоточным способом (рисунок 3.31), были изготовлены два образца, состоящие из алюмооксидной керамики и подложки на основе арамидной ткани либо арамидных нитей Русар-С и эпоксиполиуретанового связующего.

Образцы состояли из одного вида керамики – оксида алюминия – размером 50x50x9 мм. Этот тип бронекерамики является самым распространенным и экономичным. В качестве матрицы использовали эпоксиполиуретановое связующее холодного отверждения СКУ-М (СКУ-ПФЛ-100, ЭД-20, Диамет Х, ацетон), как наиболее технологичное для обоих видов изготовления. Армирующий материал подпора состоял из нитей Русар-С линейной плотности 58,8 текс, уложенных ортогонально намоточным способом, либо в виде многослойного пакета тканевой структуры саржевого переплетения. При этом

поверхностная плотность арматуры была одинаковой в обоих случаях и составляла $6,5 \text{ кг/м}^2$. Отверждение образцов производили в прессе под давлением $3,5 \text{ кгс/см}^2$ в течение 72 часов при комнатной температуре.



а



б



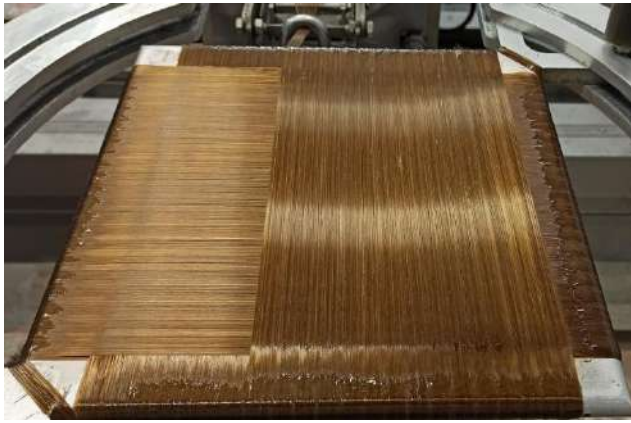
в



г

Рисунок 3.30 – Процесс изготовления органокерамических бронепанелей с тканевой подложкой: а – раскрой арамидной ткани; б – склейка керамического экрана; в – прессование; г – отпрессованная заготовка бронепанели

В таблице 3.12 приведены массо-габаритные характеристики изготовленных органокерамических бронепанелей.



а



б



в



г

Рисунок 3.31 – Процесс изготовления органокерамических бронепанелей намоточным способом: а – намотка подложки; б – склейка керамического экрана; в – намотка оберточных слоев; г – готовая бронепанель

Таблица 3.12 – Сравнительные характеристики органокерамических бронепанелей

Параметр	Органокерамическая бронепанель с тканевым подпором	Органокерамическая бронепанель с нитяным подпором
Поверхностная плотность, кг/м ²	47,3	44,3
Толщина, мм	19	12
Содержание связующего, %	45	20
Поверхностная плотность арамидного наполнителя, кг/м ²	6,5	6,5

Для оценки эффективности защитных свойств данных образцов проведены огнестрельные испытания бронебойными боеприпасами калибра 7,62 мм из винтовки СВД с расстояния 10 м (рисунок 3.32).

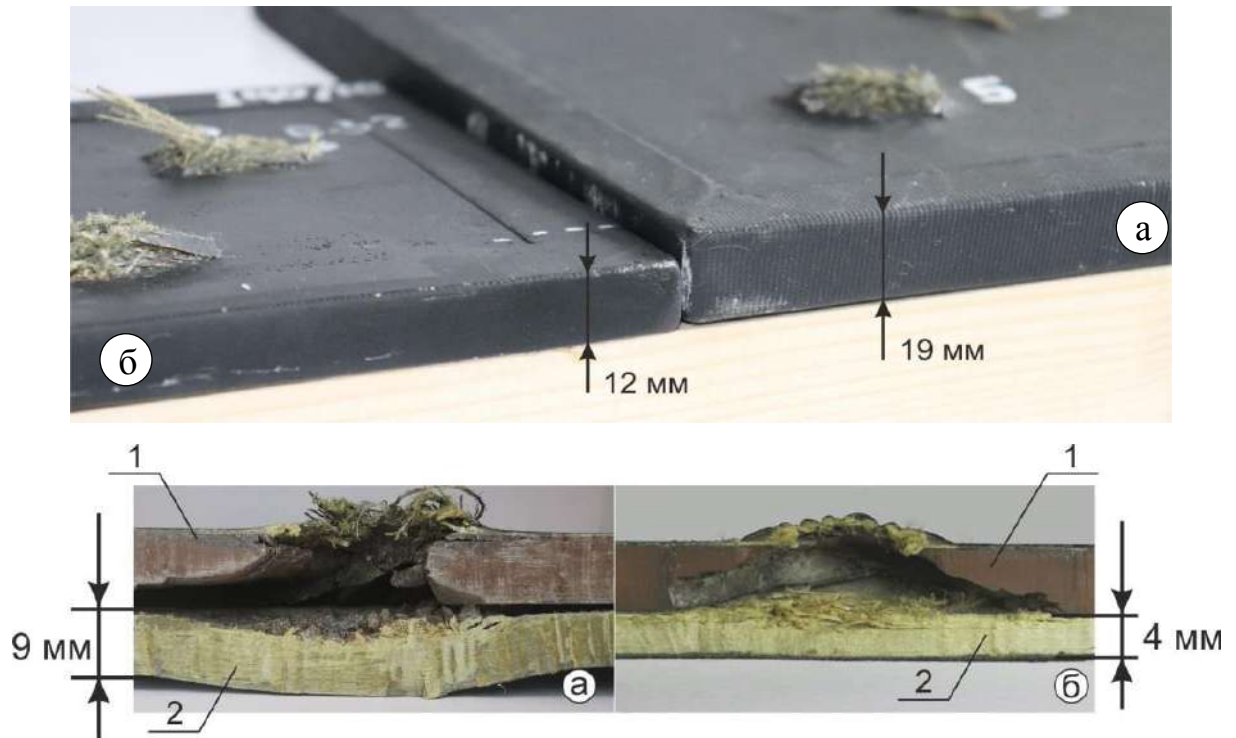


Рисунок 3.32 – Керамокомпозитные бронематериалы с подпором на основе тканевого (а) и нитяного (б) арамидопластика на основе нитей Русар-С после обстрела бронебойными боеприпасами калибра 7,62 мм: 1 – керамический экран; 2 – органикокомпозитная подложка

Обе органикокерамические бронепанели испытания выдержали, сквозных пробитий нет. При этом толщина керамокомпозита на основе нитяного подпора на 35% ниже тканевого, а его масса ниже на 6%. Кроме того, технология производства намоточного органикокомпозита позволяет значительно сократить трудоемкость и отходы арамидных материалов при изготовлении.

Таким образом, применение арамидных волокон третьего поколения Русар-С совместно с технологией нитяной намотки в перспективных средствах бронезащиты приводит к повышению физико-механических свойств композитов, снижению их массы и толщины, а также трудоемкости изготовления и

сокращению отходов дорогостоящих материалов, исключению операций ткачества, раскроя ткани и ручной пропитки слоев.

Результаты работы, а именно технология нитяной намотки при изготовлении волоконно-композитных материалов на основе арамидных нитей Русар-С и эпоксиуретанового связующего, внедрены при разработке бронещита «Заслон» на предприятии АО Центр Высокопрочных Материалов «Армированные композиты» (Приложение А).

3.4 Исследование структурно-морфологических характеристик волоконно-композитного материала

Образцы материала (нити марок Армос, Русар-С некрученный, Русар-С, Руслан) одинаковой линейной плотности 58,8 текс для проведения микроструктурных исследований были предварительно залиты эпоксиуретановым связующим ЭПЛАТ-БД и отверждены при нормальных условиях в течение 24 часов. Подготовка поверхности для исследования проводилась на шлифовально-полировальном станке LaboPol-20 с дисками шлифовальной бумаги (SiC) зернистостью P320, P600, P1000, финишная шлифовка – с применением алмазной суспензии 9, 3, 1 мкм и синтетического ворса.

Исследование размеров, геометрии, количества элементарных волокон проводилось с использованием поста микроконтроля МК-1 на базе микроскопа МИ-1Т. Режим наблюдения и съёмки: светлое поле в отражённом свете; увеличение 20^{\times} .

Съёмка велась цифровой микроскопной видеокамерой SIMAGIS 3М-28. Обработка полученных изображений проводилась с помощью программного обеспечения SIAMS 800.

Для каждого из образцов была выполнена панорамная и статичная съёмка с увеличением 20^{\times} .

Для всех образцов характерно круглое сечение элементарных волокон. Количество волокон в нити определялось, как среднее значение для четырёх образцов каждой марки нити, диаметр элементарного волокна – среднее значение из 50 замеров. Результаты представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Количество и диаметр элементарных волокон для арамидных нитей разных марок

Марка нити	Количество элементарных волокон, ед.	Диаметр элементарного волокна, мкм
Армос	197	18,7
Русар-С некрученная	195	17,6
Русар-С	200	18,5
Руслан	292	13,7

Фотографии микропластиков представлены на рисунках 3.15-3.18.

Как видно из таблицы 3.13 и рисунков 3.33-3.36, нити Армос и Русар-С практически не отличаются друг от друга. В отличие от них нить Руслан имеет меньший диаметр волокон и большее их количество, что может в дальнейшем сказываться на физико-механических свойствах композита.



Рисунок 3.33 – Фотография микропластика Армос+Эплат-БД. Увеличение 20^x

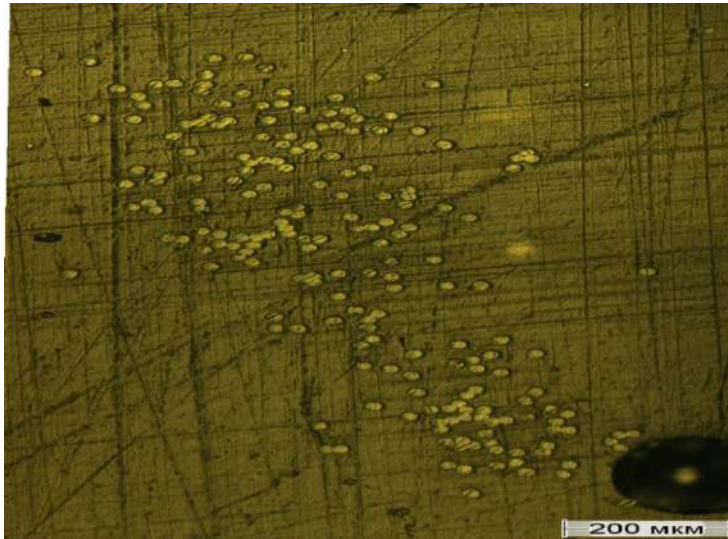


Рисунок 3.34 – Фотография микропластика Русар-С некрученая+Эплат-БД.

Увеличение 20^x

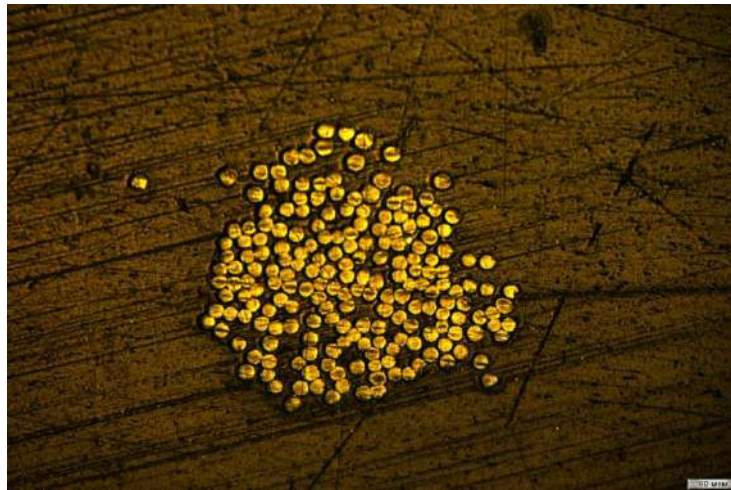


Рисунок 3.35 – Фотография микропластика Русар-С+Эплат-БД. Увеличение 20^x

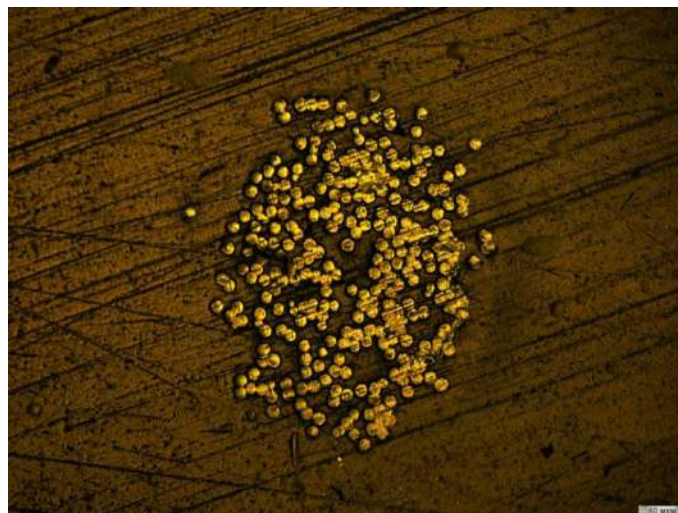
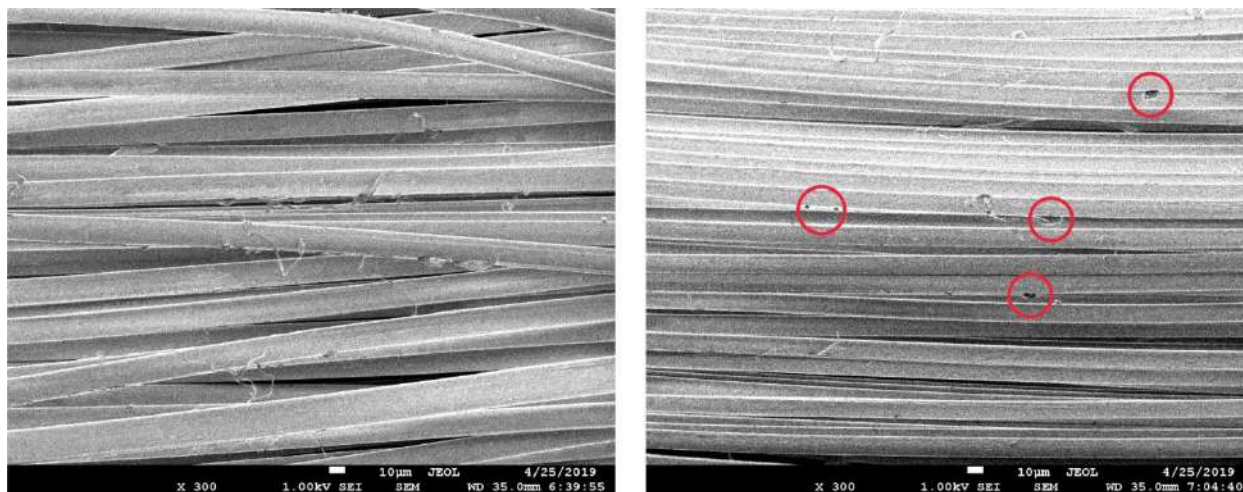


Рисунок 3.36 – Фотография микропластика Руслан+Эплат-БД. Увеличение 20^x

Для оценки внешнего вида поверхности волокон исследовали две равнозначные нити в продольном направлении с помощью электронной микроскопии. Сравнение проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-U3. Фотографии образцов приведены на рисунке 3.37.



а

б

Рисунок 3.37 – Электронные микрофотографии волокон Русар-С (а) и Руслан (б) при 300-кратном увеличении. Красным отмечены дефекты волокон

Из микрофотографий, представленных на рисунке 3.37, видно, что волокна Русар-С обладают менее дефектной оболочкой, что объясняется технологией их производства. Нити Русар-С изготавливают методом сухо-мокрого формования, при котором расплав полимера, прежде чем попасть через фильеру в осадительную ванну, проходит сквозь воздушную прослойку. При этом структура волокна становится более упорядоченной, повышается степень молекулярной ориентации. Тогда как нити Руслан и Армос производят мокрым способом – полимер через фильеру попадает непосредственно в осадительную ванну. Кроме того, достижение высокого качества и прочностных показателей волокон Русар-С стало возможным за счет оптимизации технологических операций на всех стадиях изготовления нитей, а также создания нового ассортимента некрученых нитей.

При разработке высокоэффективных бронезащитных композитных изделий крайне важно получить монолитный материал, максимально наполненный

армирующими волокнами с минимальным содержанием пор. Именно для таких целей используются некрученые волокна Русар-С, равномерно заполняющие весь объем композита.

Ткани технические специальные, применяемые в изделиях бронезащиты, на основе некрученых нитей также очевидно имеют более застилистую структуру, волокна заполняют весь объем полотна (рисунок 3.38а), таким образом, успешно справляясь с задержанием поражающих элементов, тогда как в тканях из крученых нитей присутствуют ослабленные зоны в виде промежутков с отсутствием перекрестной системы волокон (рисунок 3.38б). Влияние переплетения тканей на структуру композита, спрессованного с одинаковым давлением, наглядно продемонстрировано на рисунке 3.39.

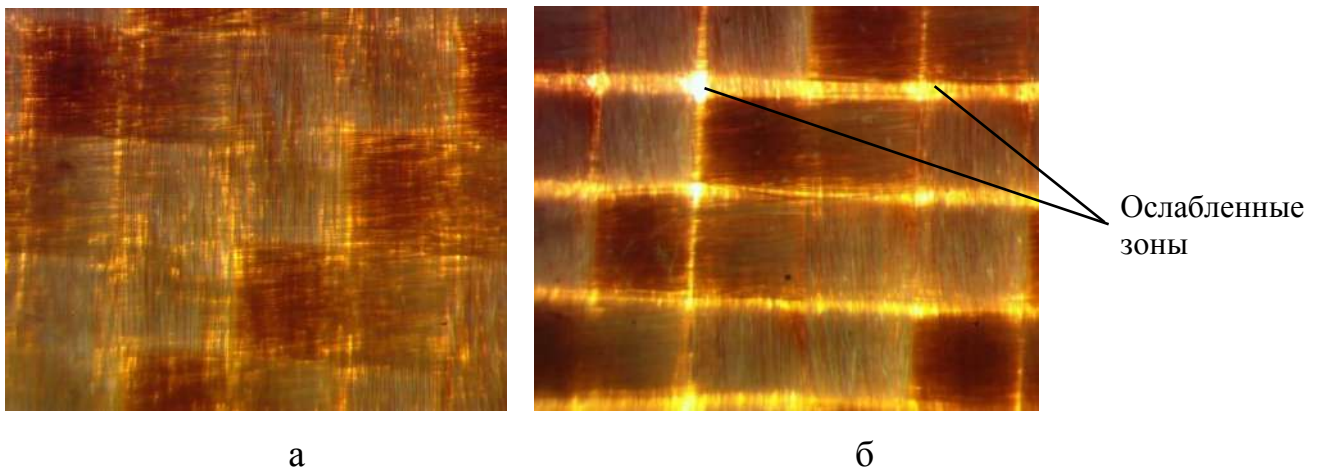


Рисунок 3.38 – Фотографии тканей, выполненных одинаковым переплетением:

а – на основе некрученых нитей, б – на основе нитей с круткой 50

Таким образом, при использовании в композитных материалах тканей необходимо тщательно разрабатывать их текстильную структуру в целом: величина крутки, переплетение, плотность. Однако при использовании тканевых органопластиков с применением некрученых нитей не удастся избежать главного недостатка – изгиба волокон в местах переплетений. В результате высокоскоростного удара именно в местах излома нитей происходит инициация разрушения (рисунок 3.40).

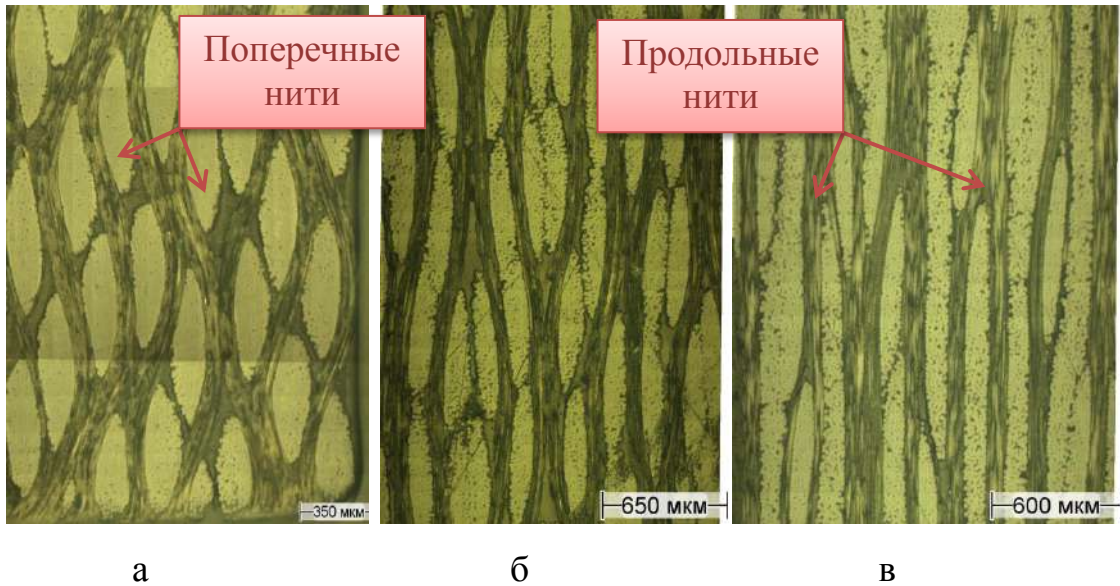


Рисунок 3.39 – Микрофотографии прессованных органопластиков на основе тканей различного переплетения: а – полотняное; б – саржа 2/2; в – саржа 5/5 из некрученых нитей Русар-С

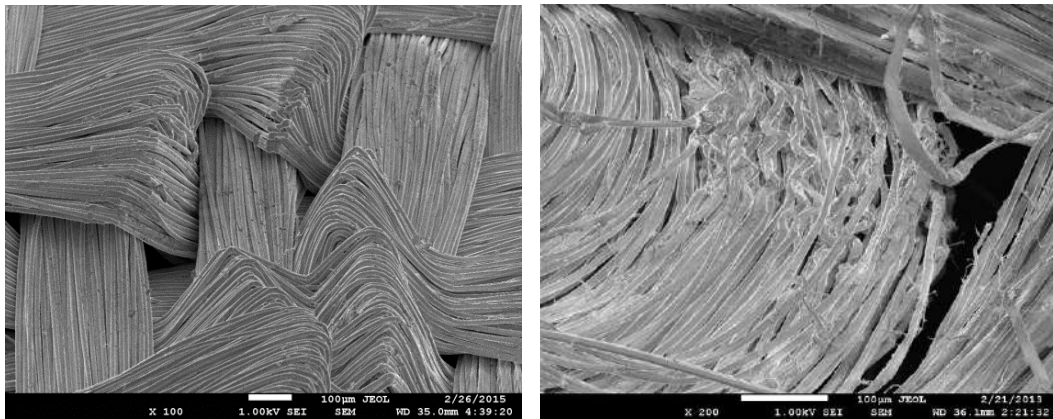


Рисунок 3.40 – Микрофотографии арамидной ткани после высокоскоростного ударного воздействия

Решением данной проблемы может быть применение плоскоориентированных намоточных материалов. Более наглядно особенности распределения некрученых нитей в композите при намотке удалось рассмотреть при микроструктурном анализе двух однотипных образцов изделий, изготовленных на основе волокон Русар-С с разной величиной крутки (рисунок 3.41).

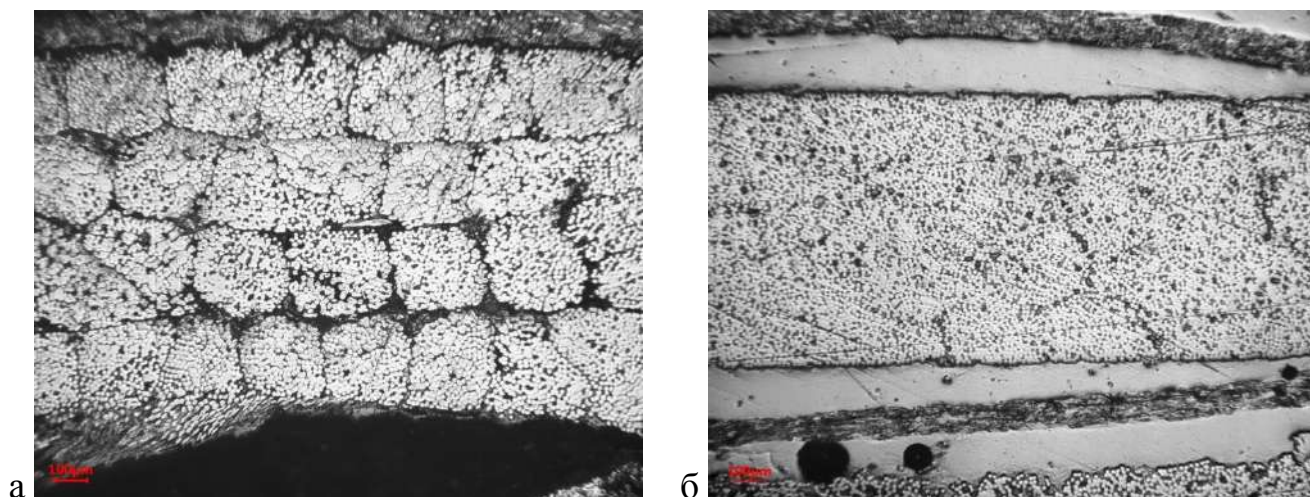


Рисунок 3.41 – Микрофотографии намоточного органопластика на основе крученых (а) и некрученых (б) нитей Русар-С

На снимке 3.41б, где изображены некрученые нити, волокна равномерно заполняют весь объем образца в отличие от снимка 3.41а, где крутка составляет 50 кр/м, нити имеют округлое сечение и пространство между ними заполнено связующим или воздушными порами. Данный негативный эффект при эксплуатации приводит к разрушению армированного композита.

3.5 Оценка сохраняемости волокон Русар-С и изделий на их основе при климатических воздействиях

Климатические факторы, такие как температура воздуха, влажность, атмосферные осадки, воздействие солнечного света, могут влиять на изменение физико-химических свойств материала и с течением времени ускорять процесс старения. Ускоренные климатические испытания (УКИ) помогают симитировать натурное старение и спрогнозировать изменение свойств материала на длительный срок. Без них не обходится ни одна опытно-конструкторская работа, предусматривающая разработку изделий военно-промышленного комплекса, к которым относятся средства индивидуальной бронезащиты.

В ходе УКИ были решены следующие задачи: оценка сохраняемости упруго-прочностных характеристик арамидных нитей Русар-С и тканей на их основе, противоосколочной стойкости изделий (шлемов, бронежилетов и др.), изготовленных с применением нитей Русар-С. Общеизвестно, что воздействие влаги на арамидные волокна приводит к снижению их физико-механических и бронезащитных свойств и является основным недостатком данных материалов. Однако, при дальнейшем восстановлении влажностного баланса характеристики возвращаются к исходному уровню. Поэтому крайне важно обеспечивать герметичность арамидных волокон в изделиях, покрывать их гидрофобными растворами, исключая проникновение влаги.

Испытания проводили последовательным воздействием следующих климатических факторов:

- повышенной температуры;
- пониженной температуры;
- повышенной влажности;
- атмосферных конденсированных осадков (инея и росы).

Последовательность и параметры одного цикла УКИ, имитирующих один год хранения, приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Параметры испытательного цикла

Виды испытаний	Климатические камеры	Температура, °С	Влажность, %	Продолжительность, ч	Кол-во циклов
Теплостойкость	Камера тепла	50±3	-	60	1
Холодостойкость	Камера холода	минус 60±3	-	2	1
Изменения температуры среды	Камера тепла Камера холода	минус 60±3 с переходом на 50±3	-	Совмещается с испытаниями на теплостойкость и холодостойкость	
Влагостойкость	Камера влаги	40±3	97±3	63	1
Стойкость к воздействию инея и росы	Камера холода	минус 15±3	97±3	1	14
	Камера тепла	25±10 (н.у.)		1	

Общий объем испытаний, имитирующих 8 лет хранения материалов и изделий согласно требованиям конструкторской документации, составил 8 циклов или 1280 часов.

Сохраняемость нитей Русар-С, тканей и изделий на их основе оценивали по показателям упруго-прочностных и противоосколочных характеристик до и после проведения ускоренно-климатических испытаний. По результатам УКИ составлен Акт №1-УКИ-19 от 09.08.2019г., представленный в Приложении Б. Установлено, что воздействие климатических факторов не приводит к ухудшению прочностных и бронезащитных свойств волоконно-композитных материалов на основе арамидных волокон Русар-С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований решены поставленные задачи по разработке армированных органопластиков на основе высокопрочных арамидных волокон Русар-С и реакционноспособных связующих с повышенными физико-механическими и бронезащитными свойствами.

Анализ результатов исследований позволяет сделать следующие выводы:

1. Комплексные исследования технологических и эксплуатационных свойств арамидных волокон третьего поколения марки Русар-С показали, что они в сравнении с волокнами Руслан и Армос отличаются более высокой термостойкостью ($T_{10}=520^{\circ}\text{C}$) и сохраняют прочностные характеристики до 250°C .

2. Изучены процессы массопереноса (сорбции) исходных компонентов и полимерного связующего на основе реакционноспособных эпоксиуретановых олигомеров в арамидные волокна при разных температурно-временных условиях и показано отсутствие влияния процесса сорбции на физико-механические характеристики волокон.

3. Использование метода физико-химической модификации армированных органопластиков – УФ-обработки – приводит к повышению адгезионной прочности в 2 раза, физико-механических характеристик на 25%, ударной вязкости на 6-15%, к снижению влагопоглощения до 16%, устойчивой тенденции к повышению противоосколочной стойкости на 7%.

4. Разработана комплексная технология получения плоскоориентированных волоконно-композитных материалов с применением ультрафиолетовой обработки, основанная на совместном применении поверхностно обработанных ультрафиолетом арамидных нитей Русар-С с последующей пропиткой их реакционно-способными связующими и формированием композитного материала методом нитяной намотки. Данная технология позволяет получать высокопрочные изделия с повышенной на 10% противоосколочной стойкостью

при уменьшении толщины на 26% и поверхностной плотности – на 30% по сравнению с традиционно выпускаемыми тканево-полимерными композитами.

5. Установлено, что применение нитей Русар-С, тканей и изделий на их основе не приводит к ухудшению прочностных и бронезащитных свойств изделий в течение гарантийного срока хранения и эксплуатации – 8 лет.

6. Результаты работы, а именно технология нитяной намотки при изготовлении волоконно-композитных материалов на основе арамидных нитей Русар-С и полиуретанового связующего, внедрены при разработке бронещита «Заслон» на предприятии АО Центр Высокопрочных Материалов «Армированные композиты».

7. Показаны перспективы дальнейшей разработки новых волоконно-композитных материалов на основе арамидных волокон третьего поколения Русар-С функционального назначения. Разработанные композиционные материалы, представляющие собой полиуретановые органопластики, могут быть рекомендованы в качестве ударопрочных и бронезащитных материалов, а также других полимерных изделий в различных отраслях техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко, Е.Ф. Композитные, текстильные и комбинированные бронематериалы. Современные защитные структуры и средства индивидуальной бронезащиты / Е.Ф. Харченко. – Монография. – Т.2. – М.: РадиоСофт, 2014. – 332 с.
2. Ибатуллина, А.Р. Создание композиционных материалов на основе арамидных волокон с применением плазменной обработки / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – №5(25). – С.38-44.
3. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина, пер. с англ. Кн. 1. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
4. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
5. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски (ред.) // Справочное пособие: пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
6. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. – СПб: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
7. Тихонов, И.В. Отечественные арамидные волокна: прошлое-настоящее-будущее / И.В. Тихонов, А.В. Токарев, С.В. Шорин, В.М. Щетинин, Т.Е. Черных, В.Г. Бова // Хим. волокна. – 2013. – №1. – С.3-9.
8. Тихонов, И.В. Исследование надмолекулярной структуры арамидных волокон русар-С и русар-НТ / И.В. Тихонов, В.В. Соколов, В.М. Щетинин, Т.Е. Черных, А.Ю. Кутюрин, Д.А. Бакулин // Хим. волокна. – 2019. – №2. – С.26-29.
9. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
10. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин. М.: Химия. 1985. – 208 с.

11. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
12. Perepelkin, K.E. Structural mechanics of polymeric fibers. Review and new conceptions / К.Е. Perepelkin // The textile institute's World Conference. Tampere, Finland. Proceedings. – V.1. Tampere. – 1996. – P.19-28.
13. Perepelkin, K.E. Multi-Level Textile structure. Principal fundamentals and methodology of properties prognosis / К.Е. Perepelkin // Fibers and Textiles in Eastern Europe. – 1998. – №2. – P.39-43.
14. Перепелкин, К.Е. Структура и структурная обусловленность свойств волокон и волокнистых материалов: современные представления / К.Е. Перепелкин // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2009. – №1. – С.64-75.
15. Перепелкин, К.Е. Структура и структурная механика полимерных волокон: современные представления / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2009. – №1. – С.11-20.
16. Jambrich, M. Fizika Vlaken / M. Jambrich, A. Picler, I. Diacik. – Bratislava: Alfa, 1988. – 540 s.
17. Perepelkin, K.E. Der Einfluss der molekularen und supramolekularen Struktur der Chemiefasern auf ihre thermischen Eigenschaften / К.Е. Perepelkin, В.А. Muchin // Lenzinger Berichte. – 1976. – №40. – S.46-66.
18. Urbanczyk, G.W. Mikrostruktura wloknia / G.W. Urbanczyk. – Warszawa: WNT, 1986. – V.1 – 245 p.
19. Happey, F/ Applied fiber science / F. Happey. – London: Academic Press, 1978. – V.1. – 562 p.
20. Tadokoro, H. Structure of Crystalline polymers / H. Tadokoro. – N.Y.: Intersci. Publ, 1979. – 179 p.
21. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. – Л.: Химия, 1977. – 240 с.
22. Morton, W.T. Physical properties of textile fibers. 3-d / W.T. Morton, J.W.S. Hearle. – Cambridge, England: Ed, 1993. – 795 p.

23. Mukhopadhyay, S.K. Advances in fiber science / S.K. Mukhopadhyay. – Manchester: The Textile Inst, 1992. – 218 p.

24. Перепелкин, К.Е. Структурные особенности высокоориентированных армирующих волокон и их влияние на максимальные механические свойства / К.Е. Перепелкин // Механика композитных материалов. – 1987. – №3. – С.387-395.

26. Перепелкин, К.Е. Современные представления о взаимосвязи между структурой и свойствами волокон / К.Е. Перепелкин // Текстильная химия. – 1992. – №1. – С.9-19; – №2. – С.16-27.

26. Перепелкин, К.Е. Волокна и волокнистые материалы для армирования композитов с экстремальными свойствами / К.Е. Перепелкин // Механика композиционных материалов. – 1992. – №3. – С.291-306.

27. Берестнев, В.А. Макроструктура волокон и элементарных нитей и особенности их разрушения / В.А. Берестнев, Л.А. Флексер, Л.М. Лукьянова. - М.: Легкая промышленность, 1982. – 248 с.

28. Перепелкин, К.Е. Гетерогенность структуры химических нитей и их влияние на свойства / К.Е. Перепелкин, А.Т. Серков, Т.М. Иванцова. М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 45 с.

29. Zurek, W. Structura Plaskich Wyrobow Wlokiennicznych / W. Zurec, K. Kopias. – Warszawa: WNT, 1983. – 272 s.

30. Hearle, J.W.S. Mechanics of Flexible Fibers Assemblies / J.W.S. Hearle, J.J. Thwaites, J. Amirbayat. - Germantown, Suthoff and Noordhoff Int. Publ, 1980. – 652 p.

31. Чу, Т.-В. Тканые конструкционные композиты / Под ред. Т.-В. Чу и Ф. Ко; пер. с англ. Н.П. Жмуля, В.Л. Кулакова; под ред. Ю.М. Тарнопольского; под общ. ред. В.Д. Протасова. – М.: Мир, 1991. – 430 с.

32. Фролов, М.В. Структурная механика бумаги (бумажных текстильных материалов из химических и натуральных волокон) / М.В. Фролов. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 272 с.

33. Фляте, Д.М. Свойства бумаги / Д.М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1986. – 680 с.

34. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
35. Белозеров, Б.П. Свойства, технология переработки и применение пластических масс и композиционных материалов / Б.П. Белозеров, В.В. Гузеев, К.Е. Перепелкин. – Томск: Изд. НТЛ, 2004. – 224 с.
36. Перепелкин, К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Ч.1. Основные компоненты волокнистых композитов, их взаимодействие и взаимовлияние / К.Е. Препелкин // Химические волокна. – 2005. – №4. – С.7-22.
37. Perepelkin, K.E. Armos – the Russian high-performance fiber: comparison with other p-aramid fiber types / K.E. Perepelkin, N.N. Machalaba, G.A. Budnitski // Chemical fibers international. – 1999. – Vol. 49, May. – P. 211-214.
38. Авророва, Л.В. Химические волокна третьего поколения, выпускаемые в СССР / Л.В. Авророва, А.В. Волохина, В.Б. Глазунов, Г.И. Кудрявцев и др. // Химические волокна. – 1989. – №4. – С.21-32.
39. Каблов, Е.Н. Композиты: сегодня и завтра / Е.Н. Каблов // Металлы Евразии. – 2015. – №1. – С.36-39.
40. Перепелкин, К.Е. Пара-арамиды в текстиле и композитах – высокомодульные волокнистые материалы для обеспечения надежности и безопасности / К.Е. Перепелкин, Н.Н. Мачалаба, Г.А. Будницкий, Н.Н. Курылева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 200. – №4. – С.64-83.
41. Пименов, Н.В. Высокопрочные органопластики на основе жгута Армос-600 / Н.В. Пименов, Ю.В. Антипов, А.А. Кульков, Л.Ф. Киркина // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. – 2003. Вып. 3 (132) – 4 (133). – С.59-61.
42. Цобкало, Е.С. Остаточные деформации нити Армос при температуре ниже температуры стеклования / Е.С. Цобкалло, О.И. Начинкин, В.А. Кварацхелия // Химические волокна. – 1999. – №3. – С.36-38.

43. Кварацхелия, В.А. Остаточные деформации у синтетических нитей химического назначения / В.А. Кварацхелия // Вестник молодых ученых. Технические науки. – 1999. – №2 (99) 6. – С.43-49.

44. Перепелкин, К.Е. Современные виды волокон технического назначения / К.Е. Перепелкин, Е.Ю. Гурова и др. // Химические волокна. – 1993. №3. – С.43-47.

45. Лакунин, В.Ю. Номенклатура и свойства арамидных нитей, производимых ОАО «Каменскволокно» / В.Ю. Лакунин, М.В. Шаблыгин, Г.Б. Склорова, Л.В. Ткачева // Химические волокна. – 2010. – №3. – С.16-23.

46. Перепелкин, К.Е. Свойства параарамидных нитей Армос в условиях эксплуатационных воздействий. Сравнение с другими параарамидами / К.Е. Перепелкин, Н.Н. Мачалаба, В.А. Кварацхелия // Химические волокна. – 2001. – №2. – С.22-29.

47. Койотова, Ж. Ю. Исследование сорбционных свойств волокон и нитей / Ж.Ю. Койотова, Е.Е. Смирнова, К.Е. Перепелкин, А.П. Грибкова // Вестник Костромского государственного технологического университета. – 2000. – №2. – С.61-63.

48. Иовлева, М.М. Воздействие воды на свойства нитей типа Армос / М.М. Иовлева, Л.Я. Коновалова и др. // Химические волокна. – 2001. – №1. – С.22-25.

49. Кудрявцев, Г.И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г.И. Кудрявцев, В.Я. Варшавский, А.М. Щетинин, М.Е. Казаков. – М.: Химия, 1992. – 329 с.

50. Зеленский, Э.С. Армированные пластики – современные конструкционные материалы / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – т.XLV. – № 2. – С.56-74.

51. Вильнав, Ж.Ж. Клеевые соединения / Ж.Ж. Вильнав. – М.: Техносфера, 2007. – 384 с.

52. Сергеева, Е.А. Анализ ассортимента арамидных волокон и их свойства / Сергеева Е.А., Костина К.Д. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №14. – С.124-125.

53. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1(34). – С.3-33.

54. Дориомедов, М.С. Российский рынок арамидного наполнителя / М.С. Дориомедов, Г.Ф. Железина // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. – 2017. – №3-4 (27). – Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.09.2020).

55. Дориомедов, М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) / М.С. Дориомедов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. – 2020. – №6-7 (89). – Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2020).

56. Соколов, В. В. Исследование эксплуатационных характеристик намоточных органопластиков на основе волокон Русар-С и Русар-НТ в интересах создания оболочечных конструкций высокого давления / В. В. Соколов, С. А. Гусев, С. А. Малинин, А. П. Соколова, И. В. Тихонов, В. М. Щетинин, Т. Е. Черных, Л. Б. Шиянова // Хим. технол. – 2018. – Т.19. – №4. – С.146-154.

57. Железина, Г.Ф. Перспективы использования гибридных тканей на основе углеродных и арамидных волокон в качестве армирующего наполнителя полимерных композиционных материалов / Г.Ф. Железина, В.Г. Бова, С.И. Войнов, А.Ч. Кан // Вопросы материаловедения. – 2019. – №2(98). – С.86-95.

58. Железина, Г.Ф. Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения / Г.Ф. Железина, И.В. Тихонов, Т.Е. Черных, В.Г. Бова, С.И. Войнов // Пластические массы. – 2019. – №3-4. – С.43-47.

59. Сергеева, Е. А. Анализ ассортимента арамидных волокон и их свойств / Е. А. Сергеева, К. Д. Костина // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т.18. – №14. – С.124-125.

60. Дориомедов, М.С. Рынок арамидного волокна: виды, свойства, применение / М.С. Дориомедов // Труды ВИАМ. – 2020. – №11(93). – С.48-58.

61. Zhao, J. Effect of surface treatment on the structure and properties of para-aramid fibers by phosphoric acid / J. Zhao // *Fibers Polym.* – 2013. – 14. – P.59-64.
62. Shirazi, M. Adhesion of RFL-coated aramid fibers to elastomers: The role of elastomer-latex compatibility / M. Shirazi, M.B. de Rooij, A.G. Talma, J.W.M. Noordermeer // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2013. – 27. – P.1886-1898.
63. Zhang, H. Facile Preparation of Hyperbranched Polysiloxane-Grafted Aramid Fibers with Simultaneously Improved UV Resistance, Surface Activity, and Thermal and Mechanical Properties / H. Zhang, G. Liang, A. Gu, L. Yuan // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – 53. – P.2684-2696.
64. Zhang, H. Effect and origin of the structure of hyperbranched polysiloxane on the surface and integrated performances of grafted Kevlar fibers / H. Zhang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – 320. – P.883-894.
65. Cheng, Z. Nondestructive grafting of PEI on aramid fiber surface through the coordination of Fe (III) to enhance composite interfacial properties / Z. Cheng, C. Chen, J. Huang, T. Chen, Y. Liu, X. Liu. // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – 401. – P.323-332.
66. Sa, R. Surface Modification of Aramid Fibers by Bio-Inspired Poly (dopamine) and Epoxy Functionalized Silane Grafting / R. Sa, Y. Yan, Z. Wei, L. Zhang, W. Wang, M. Tian // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – 6. – P.21730-21738.
67. Castano, Victor M. Нанотехнология для баллистических материалов. От концепций к изделиям. Nanotechnology for ballistic materials: from concepts to products / Victor M. Castano, Rogelio Rodriguez // *Mater. tehnol.* – 2013. – Т.47. – №3. – С.267-271.
68. Легкие баллистические материалы / Под ред. А. Бхатнагара. – М.: Техносфера, 2011. – 392 с.
69. Перепелкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим., об-ва им. Д.И. Менделеева).* – 2002. – Т.XLVI. – №1. – С.31-48.
70. Мусина, Т.К. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе / Т.К. Мусина, А.В. Волохина,

А.М. Щетинин, З.Г. Оприц, В.А. Ивашова, В.Н. Кия-Оглу, Н.В. Педченко // В мире оборудования. – 2010. – №2(91). – С.4-8.

71. Перепелкин, К.Е. Высокопрочные высокомодульные нити на основе линейных полимеров: принципы получения, структура, свойства, применение / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2010. – № 2. – С.3-10.

72. Шульдешова, П. М. Особенности разрушения арамидных волокон СВМ и конструкционных органопластиков на их основе / П.М. Шульдешова, И.С. Деев, Г.Ф. Железина // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". – 2016. – №2. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=927

73. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: учебное пособие для химикотехнологических факультетов высших учебных заведений / под ред. Т.В. Дружининой. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 472 с.

74. Перепелкин, К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – №2. – С.37-51.

75. Трофименко, М.Н. Влияние пропитки на свойства шнуроплетеных изделий / М.Н. Трофименко, В.А. Родионов, Б.А. Измайлов // Химические волокна. – 2008. – №5. – С.54-55.

76. Пат. 2362851 РФ, МПК D06P3/04, D06P3/24. Способ крашения арамидного волокна: №2007144692/04 : заявл. 30.11.2007 : опубликовано 27.07.2009 / Михайловская А.П., Дянкова Т.Ю., Шамолина И.И. – 4 с.

77. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: учебное пособие для химикотехнологических факультетов высших учебных заведений / под ред. Т.В. Дружининой. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 472 с.

78. Иваненков, Д.А. Получение, строение, свойства химических нитей: методические указания к лабораторным работам по курсу «Материаловедение» для студентов специальности 1-50 01 01 01. / Д.А. Иваненков, А.А. Кузнецов. –

Витебск: ВГТУ, 2009. – 29 с.

79. Савостицкий, Н.А. Материаловедение швейного производства: учебник для студ. образ. учрежд. сред. проф. образ / Н.А. Савостицкий, Э.К. Амирова. – М.: Академия, 2000. – 240 с.

80. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман. – М.: Химия, 1980. – 224 с.

81. Захарова, И.М. Структурные изменения волокна Армос в результате термообработки в различных условиях / И.М. Захарова, А.Е. Завадский // Химия и технология химических волокон. – 2008. – №5. – С.31-33.

82. Пат. 2210649 РФ, МПК D06P3/04, D06P3/24, D01F8/08. Способ крашения арамидных волокон : № 2001113034/04 : заявл. 10.05.2001 : опубликовано 20.08.2003 / Волохина А.В., Сокира А.Н., Огнева Т.М., Кия-Оглу В.Н., Лукашева Н.В., Полеева И.В., Педченко Н.В., Будницкий Г.А., Мачалаба Н.Н. – 3 с.

83. Xie, Y. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review / Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2010. – 41. – P. 806-819.

84. Kharitonov, A.P. Direct fluorination—Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles / A.P. Kharitonov, R. Taeye, G. Ferrier, V.V. Teplyakov, D.A. Syrtsova, G. Koops // J. Fluor. Chem. – 2005. – 126. – P. 251-263.

85. Перепелкин, К.Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Изд. МГТУ, 2004. – 208 с.

86. Федорова, Е.Е. Исследование снижения прочности арамидных нитей при выработке тканей специального назначения / Е.Е. Федорова, П.Е. Сафонов, О.Н. Фетисова, С.С. Юхин // Технология текстильной промышленности. – 2011. – №6 (335). – С.15-17.

87. Hazarika, A. Microwave-induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxide-grafted woven Kevlar® fiber / A. Hazarika, B.K. Deka, D. Kim, Y. Park, H.W. Park // Compos. Sci. Technol. – 2016.

– 129. – P.137-145.

88. Palola, S. Microwave induced hierarchical nanostructures on aramid fibers and their influence on adhesion properties in a rubber matrix / S. Palola, E. Sarlin, S. Kolahgar Azari, V. Koutsos, J. Vuorinen // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – 410. – P.145–153.

89. Радиационная химия полимеров / под. ред. В.А. Каргина. – М.: Наука, 1973. – 455 с.

90. Liu, Linne. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites / Linne Liu, Y.D. Huang, Z.Q. Zhang, Z.X. Jiang. // *Applied Surface Science.* – 2008. – 254(9). – P.2594-2599.

91. Гайнуллин, Р.Н. Метод диагностики плазмы высокочастотного индукционного разряда / Р.Н. Гайнуллин, А.П. Кирпичников // *Прикладная физика.* – 2008. – № 5. – С.44-49.

92. Сергеева, Е.А. Повышение капиллярности каркасных тканей и прочности связи со связующим путем плазменной обработки / Е.А. Сергеева, А.А. Азанова, Р.А. Кайдриков // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2013. – Т.16. – №4. – С.95-96.

93. Абдуллина, В.Х. Модификация полипропиленовой пленочной нити неравновесной низкотемпературной плазмой / В.Х. Абдуллина, И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Е.А. Сергеева // *Молодежь и наука: Реальность и будущее / Материалы II Международной конференции.* – Невинномысск: НИЭУП. – 2009. – С.91-92.

94. Сергеева, Е.А. Влияние плазменной модификации на термостойкость сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина, А.А. Хубатхузин // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2012. – №18. – С.129-132.

95. Антипов, Ю.В. Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на адгезионные и физико-механические характеристики арамидных и углеродных волокон / Ю. В. Антипов, Е. В. Круглов, К. С. Пахомов, А. Е. Чалых // *Пластические массы.* – 2021. – №9-10. – С.8-11.

96. Сергеева, Е.А. Влияние плазмы ВЧЕ-разряда на физикомеханические свойства волокон и композиционных материалов / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С.109-112.

97. Сергеева, Е.А. Влияние высокочастотного разряда пониженного давления на свойства ВВПЭ волокон / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №2. – С.84-89.

98. Сергеева, Е.А. Изменение массы, деформационных и термических свойств плазмоактивированных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. – № 3 (14). – С.90-101.

99. Данильченко, А. Влияние плазмохимической обработки волокон СВМПЭ на физико-механические свойства ПКМ на основе полиуретана / А. Данильченко, Е.А. Кияненко, И.А. Гришанова, Л.А. Зенитова // Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности: Сборник статей Всероссийская научно-техническая конференция, Казань, 14–15 ноября 2019 года / под. ред. Л.Н. Абуталиповой. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – С.121-125.

100. Ибатуллина, А.Р. Внедрение обработки высокочастотной плазмой пониженного давления в технологический процесс получения арамидных волокон / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №14. – С.115-118.

101. Абдуллин, И.Ш. Плазменная обработка как метод повышения прочности тканей / И.Ш. Абдуллин, Р.Е. Камаева, И.Б. Пугачева, В.В. Хамматова // Технология текстильной промышленности. – 2007. – №6С (304). – С.37-40.

102. Ибатуллина, А.Р. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №11. – С.113-117.

103. Ибатуллина, А.Р. Разработка арамидных волокнистых материалов с регулируемыми показателями физических и механических свойств // Автореферат диссертации. Казань, 2013. – 18 с.

104. Сергеева, Е.А. Применение плазменной модификации для улучшения прочностных характеристик арамидного волокна / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина, К.Д. Костина // Технология текстильной промышленности. – 2016. – №1 (361). – С.90-93.

105. Ибатуллина, А.Р. Создание материалов с улучшенными свойствами на основе модифицированных арамидных волокон / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева. КГИИТУ, 2016. – 160 с.

106. Захарова, И. М. Структурные изменения волокна армос в результате термообработки в различных условиях / И. М. Захарова, А. Е. Завадский // Химические волокна. – 2008. – №5. – С.31-33.

107. Fan, J. Aramid nanofiber-functionalized graphene nanosheets for polymer reinforcement / J. Fan, Z. Shi, L. Zhang, J. Wang, J. Yin // *Nanoscale*. – 2012. – 4. – P.7046-7055.

108. Пат. 2163246 РФ, МПК C08J7/12, C08J3/28, C09J5/02. Способ модификации, по меньшей мере, части поверхности полимера : №98101462/04 : заявл. 28.06.1996 : опубликован 20.02.2001 /Донг Янг Ву, Шенг Ли, Войцех Станислав Гутовски. – 5 с.

109. Баранцев, В.М. Перспективы модифицирования параарамидных волокон комплексными солями металлов в условиях микроволнового воздействия / В.М. Баранцев, О.С. Ларионов, Н.Н. Павлов // Химические волокна. – 2007. – №3. – С.18-20.

110. Шебанов, С.М. К вопросу об упрочнении волокна Русар НТ при электромагнитной обработке / С.М. Шебанов, И.К. Новиков, А.В. Павликов, М.И. Спиридонов, О.Б. Ананьин, И.А. Герасимов // Химические волокна. – 2016. – №4. – С.60-65.

111. Xu, L. Electron-beam-induced post-grafting polymerization of acrylic acid onto the surface of Kevlar fibers / L. Xu, J. Hu, H. Ma, G. Wu // *Radiat. Phys. Chem.* –

2018. – 145. – P.74-79.

112. Радиационная химия полимеров / под. ред В.А. Каргина. – М.: Наука, 1973. – 455 с.

113. Иванова, А.С. Технология создания силовой оболочки корпуса твердотопливного ракетного двигателя с модификацией поверхности арамидных волокон и теплозащитой / А.С. Иванова, Е.А. Кривенко, Е.А. Головина // Ползуновский альманах. – 2007. – №1-2. – С.66-71.

114. Xing, L. Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation / L. Xing, L. Liu, Y. Huang, D. Jiang, B. Jiang, J. He // Compos. Part B Eng. – 2015. – 69. – P.50-57.

115. O'Connor, I. High-Strength, High-Toughness Composite Fibers by Swelling Kevlar in Nanotube Suspensions / I. O'Connor, H. Hugh, J.N. Coleman, Y.K. Gun'ko // Small. – 2009. – 5. – P.466-469.

116. Hazarika, A. Microwave-induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxide-grafted woven Kevlar® fiber / A. Hazarika, B.K. Deka, D. Kim, Y. Park, H.W. Park // Compos. Sci. Technol. – 2016. – 129. – P.137-145.

117. Palola, Sarianna. Development in Additive Methods in Aramid Fiber Surface Modification to Increase Fiber-Matrix Adhesion: A Review / Sarianna Palola, Jyrki Vuorinen, Jacques W.M. Noordermeer and Essi Sarlin // Coatings. – 2020. – №10. – P.2-31.

118. Шебанов, С.М. Увеличение экстремальных значений предела прочности органопластиков при обработке арамидного волокна многослойными углеродными нанотрубками / С.М. Шебанов, В.Б. Иванов, И.Г. Калинина [и др.]. // Российский Химический Журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2021. – Т.65, – №4. – С.3-7.

119. Lee, Young S. Баллистические ударные характеристики тканей из волокна кевлар, пропитанных жидкостью, загущенной коллоидными частицами. The ballistic impact characteristics of Kevlar(r)woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. / Young S. Lee, E. D. Wetzel, N. J. Wagner // J. Mater.

Sci. – 2003. – Т.38. – №13. – С. 2825-2833.

120. Hussain, S. Surface modification of aramid fibres by graphene oxide nano-sheets for multiscale polymer composites / S. Hussain, C. Yorucu, I. Ahmed, R. Hussain, B. Chen, M. Bilal Khan, N.A. Siddique, I.U. Rehman // Surf. Coat. Technol. – 2014. – 258. – P.458-466.

121. Rodríguez-Uicab, O. Deposition of carbon nanotubes onto aramid fibers using as-received and chemically modified fibers / O. Rodríguez-Uicab, F. Avilés, P.I. Gonzalez-Chi, G. Canché-Escamilla, S. Duarte-Aranda, M. Yazdani-Pedram, P. Toro, F. Gamboa, M.A. Mazo, A. Nistal, et al. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – 385. – P.379-390.

122. Cui, J. Zinc oxide nanowires / J. Cui // Mater. Charact. – 2012. – 64. – P.43-52.

123. Hwang, H. Tailored inter yarn friction in aramid fabrics through morphology control of surface grown ZnO nanowires / H. Hwang, M.H. Malakooti, H.A. Sodano // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2015. – 76. – P.326-333.

124. Wang, B. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties / B. Wang, Y. Duan, J. Zhang // Mater. Des. – 2016. – 103. – P.330-338.

125. Пат. 2669560 РФ, МПК C08G 77/04 (2006.01), F41H 1/02 (2006.01), C08K 3/38 (2006.01), C08L 83/04 (2006.01). Бронематериал энергогасящего слоя защитной конструкции : N 2017129274 : Заявл. 17.08.2017 : Опубликовано 12.10.2018. / Фонд перспективных исследований. – 7 с.

126. Игнатова, А.В. Обработка поверхности арамидной ткани для управления поглощением энергии удара в слоистых композитах / А.В. Игнатова, С.Б. Сапожникова // Композиты и наноструктуры. – 2015. – Т.7. – №4. – С.231-239.

127. Haro, Edison E. Влияние добавления микро- и нанонаполнителей на устойчивость к воздействию ударных нагрузок на гибридную композитную броню, изготовленную из полиэтилена высокой плотности, армированного короткими волокнами Kevlar / Edison E. Haro, Akindele G. Odeshi, Jerzy A. Szipunar // Polym.-Plast. Technol. and Eng. – 2018. – Т.57. – №7. – С.609-624.

128. Obradovic, Vera. Арамидные композиты, импрегнированные разными усилителями: нановолокна, наночастицы и нанотрубки. *Aramid composites impregnated with different reinforcement: nanofibers, nanoparticles and nanotubes / Vera Obradovic, Dusica Stojanovic, Aleksandar Kojovic, Irena Zivkovic, Vesna Radojevic, Petar Uskokovic, Radoslav Aleksic // Zast. mater. – 2014. – Т.55. – №4. С.351-361.*

129. Chen, J. Surface modification and characterization of aramid fibers with hybrid coating / J. Chen, Y. Zhu, Q. Ni, Y. Fu, X. Fu // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. - 321. – P.103-108.

130. Wang, L. Highly efficient mussel-like inspired modification of aramid fibers by UV-accelerated catechol/polyamine deposition followed chemical grafting for high-performance polymer composites / L. Wang, Y. Shi, S. Chen, W. Wang, M. Tian, N. Ning, L. Zhang // *Chem. Eng. J.* – 2017. – 314. – P.583-593.

131. Перепелкин, К.Е. Армирующие химические волокна и композиционные материалы на их основе / К.Е. Перепелкин, Г.И. Кудрявцев // *Химические волокна.* – 1981. – №5. – С.5-12.

132. Горбаткина, Ю.А. Адгезионные свойства арамидных и полибензотиазольных волокон и прочность органопластиков на их основе / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, Г.С. Шуль, А.Я. Горенберг // *Химические волокна.* – 2003. – №1. – С.61-65.

133. Перепелкин, К.Е. Свойства высокоориентированных волокон и особенности их взаимодействия с полимерными связующими / К.Е. Перепелкин, А.С. Андреев, А.В. Зарин // *Механика композитных материалов.* – 1980. – №2. – 201 с.

134. Добровольская, И.П. Влияние компонентов эпоксидных связующих на надмолекулярную структуру и свойства армирующих волокон на основе жесткоцепных полимеров / И.П. Добровольская, В.Н. Кузьмин, З.Ю. Черейский, О.С. Лелинков, К.Е. Перепелкин, В.П. Колонистов, В.В. Москалев // *Высокомолекулярные соединения.* – 1985. – Том XXVII. – №9. – С.1900.

135. Гусев, С. А. Смачивание арамидного волокна Русар-С эпоксидным

связующим в процессе изготовления композиционного материала / С.А. Гусев, Г.В. Лункина, В.В. Соколов, И.В. Тихонов, В.М. Щетинин, К.Ю. Черных // Хим. технол. – 2014. – №2. – С. 97-101.

136. Цванкин, Д.Я. Большие периоды в ориентированных полимерах: Дис. д-ра физ.-мат. наук / Д.Я. Цванкин. – М., ИНЭОС АН СССР. – 1970. – 300 с.

137. Слугин, И.В. Параамидные нити Русар для композиционных материалов конструкционного назначения / И.В. Слугин, Г.Б. Складорова, А.И. Каширин и др. // Химические волокна. – 2006. – №1. – С.19-21.

138. Железина, Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения/ Г.Ф. Железина // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2013. – №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>.

139. Войнов, С.И. Влияние внешней среды на свойства органопластика, полученного методом пропитки под давлением (RTM) / С.И. Войнов, Г.Ф. Железина, Н.А. Соловьева, Г.А. Ямщиков // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №4. – С.72-78.

140. Мельников, В.В. Кинетика влажностного старения эпоксиарамидного органопластика на основе волокон РУСЛАН / В.В. Мельников, А.А. Далинкевич, А.С. Кобилев, Т.А. Ненашева, В.А. Анискович, А.Ф. Разин // Климат–2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы : Материалы V Всероссийской научно-технической конференции. – Москва: ВИАМ, 2020. – С.98-106.

141. Колобков, А. С. Стойкость арамидных органопластиков к воздействию условий природной среды / А. С. Колобков, Г. С. Кулагина, Г. Ф. Железина // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли : Материалы Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 06 декабря 2019 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2019. – С.168-182.

142. Деев, И.С. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее

разрушения в условиях изгиба / И.С. Деев, Е.В. Курышев, С.Л. Лонский, Г.Ф. Железина // Вопросы материаловедения. – 2016. – №3 (87). – С.104-114.

143. Кириллов, В.Н. Методические особенности проведения и обработки результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов / В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, С.Л. Барботько, Е.В. Николаев // Пластические массы. – 2013. – №1. – С.37-41.

144. Павлов, Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / Н.Н. Павлов // – Москва: Химия, 1982. – 224 с.

145. Старцева, Л.Т. Климатическое старение органопластиков / Л.Т. Старцева // Мех. комп. матер. – 1993. – Т.29. – №6. – С.840-848.

146. Анискевич, А.Н. Исследование влияния влаги на свойства органопластика термоаналитическими методами / А.Н. Анискевич, Н.Е. Храменков // Механика композитных материалов (Рига). – 1989. – №5. – С.911-916.

147. Старцев, О.В. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении / О.В. Старцев, Л.И. Аниховская, А.А. Литвинов, А.С. Кротов // ДАН. – 2009. – Т.438. – №1. – С.56-60.

148. Герасимова, Л.С. Макроструктура синтетических нитей, сформированных из расплава полимера / Л.С. Герасимова, Т.П. Семенова. – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 22 с.

149. Potapochkina, I. I. Modifying Agents for Epoxy Resins Produced by NPP Makromer / I. I. Potapochkina, N. P. Korotkova, V. N. Tarasov and V. S. Lebedev // Polymer Science. – 2007. – Vol. 49. – No. 1. – P.37-41.

150. Перепелкин, К.Е. Российские параарамидные волокна. Волокно нового поколения Армос. Особенности строения, свойств и применения / К.Е. Перепелкин, Н.Н. Мачалаба // Вестник Московского государственного текстильного университета. – 1999. – Вып.4. – С.142-147.

151 Бова, В.Г. Новый ассортимент арамидных нитей «Русар-С» для баллистической защиты и конструкционных органокомпозитов / В.Г. Бова, И.В.

Тихонов, В.М. Щетинин, А.В. Бова, А.Ю. Кутюрин // Сборник материалов конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». Москва, ВИАМ, 11 сентября 2015 года. Научное электронное издание локального распространения. ФГУП ВИАМ. – М., – 2015. URL: <https://conf.viam.ru/conf/165/proceedings>.

152. Буря, А.И. Свойства органопластиков на основе нити Русар-С / А.И. Буря, Н.Г. Черкасова, Н.Т. Арламова и др. // Композиционные материалы в промышленности: Материалы двадцать пятой Юбилейной международной конференции и выставки, 30 мая – 3 июня 2005 г., Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2005. – С. 265-267.

153. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.: учеб пособие. – изд. перераб. / под ред. А.А. Берлина – СПб: Профессия. 2009. – 558 с.

154. Малкин, А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых – М.: Химия. 1979. – 304 с.

155. Zeng, L. Surface Modification of Aramid Fibres with Graphene Oxide for Interface Improvement in Composites / L. Zeng, X. Liu, X. Chen et al. // Appl Composite Material. – 2018. – 25. P.843-852.

156. Chen, Jianrui. Surface modification and characterization of aramid fibers with hybrid coating / Jianrui Chen, Yaofeng Zhu, Qingqing Ni, Yaqin Fu, Xiang Fu // Applied Surface Science. – 2014. – Volume 321. – Pages 103-108.

157. Liu, Tie-Min. Surface modification of Aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin / Tie-Min Liu, Yuan-Suo Zheng, Jie Hu // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Volume 118. – Issue 5. – P. 2541-2552.

158. Волоконная технология переработки термопластичных композиционных материалов / под ред. Г.С. Головкина. – М.: МАИ, 1993. – 232 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Генерального директора

АО ЦВМ «Армоком»



О.М. Фаустов

2023 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Морозовой Татьяны Владимировны

на тему «Разработка и исследование волоконно-композитных материалов на основе волокон Русар-С для средств индивидуальной бронезащиты»

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационной работы Морозовой Т.В. обладают актуальностью, представляют практический интерес и были внедрены при разработке бронешита «Заслон» ТУ АРМ-СЛ.00.000, в частности в изделии применена технология получения плоскоориентированных волоконно-композитных материалов на основе арамидных нитей Русар-С и эпоксиуретанового связующего методом мокрой намотки.

Использование данной технологии позволило снизить массу бронешита на 6%, а толщину – на 35% с сохранением бронезащитных характеристик. Кроме того, технология производства намоточного органокомпозита позволяет значительно сократить трудоемкость и отходы арамидных материалов при изготовлении.

Начальник НИОКМ

АО ЦВМ «Армоком», к.т.н.

С.В. Заикин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДЕНО

Решением № АЭ-11-2019 от «24» 08 2019 г.

АКТ № 1-УКИ-19 от 09.08.2019 г.

по результатам ускоренных климатических испытаний нитей «Русар® С», тканей специального назначения арт. 86-183-05 ВО, арт. 84127 гот., арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. на основе нитей «Русар® С» и изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б47, 6Б48, 6Б49, изготовленных с применением указанных тканей

1 ОБЪЕКТЫ ИСПЫТАНИЙ

1.1 На ускоренные климатические испытания (УКИ) в соответствии с «Программой...», утвержденной 27.12.2018 г. начальником управления Департамента МО РФ по обеспечению государственного оборонного заказа, предъявлены следующие образцы:

ООО «НПФ «ТЕХИНКОМ»

- фрагменты защитной композиции (ФЗК) общей площади защиты (ОПЗ) БЖ 6Б45, КПИ 6Б45-1 - 6 шт. размером 250x250 мм;
- ФЗК БНЗ 6Б46 2 класса защиты - 6 шт. размером 250x250 мм;
- ФЗК БЖ 6Б45, БНЗ 6Б46 5А класса защиты - 6 шт. размером 250x250 мм;
- ФЗК БЖ 6Б45-1 6А класса защиты - 6 шт. размером 250x250 мм;

ЗАО ЦВМ «Армоком»

- БШ 6Б47 - 2 шт.;
- ФЗК БЖ ЗК 6Б48 штатной структуры - 3 шт. размером 250x250 мм;

ЗАО «Кираса»

- ФЗК БЗК 6Б49 (низкоскоростная композиция) - 3 шт. размером 250x250 мм;
- ФЗК БЗК 6Б49 (экраны усиления 450 м/с) - 6 шт. размером 250x250 мм;
- ФЗК БЗК 6Б49 (экраны усиления 550 м/с) - 3 шт. размером 250x250 мм;

АО «НПП «Термотекс»

- нить «Русар® С» сухо-мокрого способа производства линейной плотности 29,4 текс и 58,8 текс в количестве 5 бобин каждого ассортимента;

АО «КШФ «Передовая текстильщица»

- ткань арт. 86-183-05 ВО - 10 м.п.;
- ткань арт. 56319 А ВО - 10 м.п.;
- ткань арт. 86-144-03 отв. - 5 м.п.;
- ткань арт. 5356-97 ВО - 2 м.п.;

ЗАО «Щелковская шелкоткацкая фабрика»

- ткань арт. 84127 гот. - 10 м.п.

1.2 Половина ФЗК и образцов ткани были представлены в штатной упаковке согласно требованиям технических условий на изделия (ФЗК и образцы ткани запаяны в полиэтиленовые пакеты). Вторая половина испытываемых образцов представлены без упаковки (для проверки сохраняемости характеристик изделий без штатной упаковки). Все образцы, представленные на испытания, были укомплектованы согласно требованиям ИТД на изделия, проверены ОТК и ВП с оформлением актов отбора (ярлыков). Подготовка, отбор образцов и проведение УКИ производилось под контролем ВП МО РФ, закрепленных за предприятиями.

2 ЦЕЛЬ ИСПЫТАНИЙ

2.1 Целью настоящих испытаний являлась проверка соответствия основных защитных характеристик и параметров сохраняемости представленных изделий требованиям конструкторской документации.

2.2 При испытаниях оценивалась способность изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б47, 6Б48, 6Б49, изготовленных из тканей специального назначения арт. 86-183-05 ВО, арт. 84127 гот., арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. с применением нитей Русар® С», сохранять свои характеристики после воздействия климатических факторов в пределах норм хранения (8 лет), установленных в ТУ на изделия.

3 УСЛОВИЯ И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

3.1 Испытания проводились в соответствии с требованиями:

- Технического Решения № АЭ-31-2018, утвержденного 30.10.2019 г.;
- «Программы типовых испытаний тканей специального назначения арт. 86-183-05 ВО, арт. 84127 гот., арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. с применением нитей «Русар® С», линейной плотности 29,4 текс, 58,8 текс производства АО «НПП «Гермотекс», утвержденной 30.10.2018 г.;
- «Программы ускоренных климатических испытаний изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б48-1, 6Б49, изготовленных с применением тканей арт. 86-183-05 ВО,

арт. 84127 гот., арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. на основе нитей «Русар-С», утвержденной 27.12.2018 г.

3.2 При проведении испытаний использовалась следующая документация:

- Справки о составе полных защитных композиций изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б47, 6Б48 и 6Б49;

- ГОСТ 9.707-81 «Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение»;

- Технические условия на изделия 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б47, 6Б48, 6Б49;

- СТП 44А-091-88 «Ракетно-артиллерийское вооружение сухопутных войск. Методы ускоренных испытаний на климатическую защищенность. Методы лабораторных испытаний на климатическую устойчивость»;

- СТП 44А-093-88 «Ракетно-артиллерийское вооружение сухопутных войск. Методы ускоренных испытаний на климатическую защищенность. Методы лабораторных испытаний на коррозионную стойкость».

3.3 Оценка сохраняемости объектов испытаний проводилась при сравнении их характеристик, полученных до и после проведения УКИ.

3.4 Ускоренные климатические испытания проводились в соответствии с требованиями п. 4 «Программы...» последовательным воздействием следующих климатических факторов:

- повышенной температуры;

- пониженной температуры;

- повышенной влажности;

- атмосферных конденсированных осадков (иней и росы).

Общий объем УКИ, имитирующих 8 лет хранения объектов испытаний составил 8 циклов (1280 часов).

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

4.1 Результаты испытаний арамидных нитей «Русар® С» линейной плотности 29,4 текс и 58,8 текс, изготовленных АО «НПП «Термотекс» – **положительные** (Акт № 1/07-19 от 01.07.2019 г.).

4.2 Результаты испытаний ткани технической специального назначения арт. 84127 гот., изготовленной ЗАО «Щелковская шелкоткацкая фабрика» – **положительные** (Акт № 1 от 07.08.2019 г.).

4.3 Результаты испытаний тканей технических специального назначения арт. 86-183-05 ВО, арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. и ткани огнестойкой арт. 5356-97ВО, изготовленных АО «КШФ «Передовая текстильщица» – **положительные** (Акт № 2-ПГ от 08.08.2019 г.).

4.4 Результаты испытаний изделий 6Б47 и 6Б48, изготовленных АО ЦВМ «Армоком» с применением тканей арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв. на основе нитей «Русар® С» - **положительные** (Акт № 1-19 от 15.07.2019 г.).

4.5 Результаты испытаний изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, изготовленных ООО «НПФ «ТЕХИНКОМ» с применением ткани арт. 84127 гот. на основе нитей «Русар® С» - **положительные** (Акт от 08.07.2019 г.).

4.6 Результаты испытаний изделий 6Б49, изготовленных ЗАО «Кираса» с применением тканей арт. 84127 гот. и арт. 5356-97 ВО на основе нитей «Русар® С» - **положительные** (Акт от 01.08.2019 г.).

5 ВЫВОДЫ

Все испытанные образцы нити «Русар® С» номинальной линейной плотности 29,4 текс и 58,8 текс, тканей специального назначения арт. 86-183-05 ВО, арт. 56319 А ВО, арт. 86-144-03 отв., арт. 5356-97 ВО и арт. 84127 гот. на основе нити «Русар® С» и изделий 6Б45, 6Б45-1, 6Б46, 6Б47, 6Б48, 6Б49, изготовленных из указанных выше тканей сохраняют свои характеристики после воздействия климатических факторов в пределах норм хранения (8 лет), установленных в ТУ на изделия.

Приложения: 1. Акт № 1/07-19 от 01.07.2019 г., на 2 листах.

2. Акт № 1 от 07.08.2019 г., на 2 листах.

3. Акт № 2-ПТ от 08.08.2019 г., на 7 листах.

4. Акт № 1-19 от 15.07.2019 г., на 2 листах.

5. Акт от 08.07.2019 г., на 4 листах.

6. Акт от 01.08.2019 г., на 6 листах.

Советник отдела ДОГОЗ МО РФ


И.В. Клепиков
«14» 08 2019 г.

Главный конструктор по системе
защиты БЭВ – Генеральный
директор АО ЦВМ «Армоком»


Е.Ф. Харченко
«12» 08 2019 г.

Начальник 455 ВП МО РФ


С.Н. Налимов
«14» 08 2019 г.

Генеральный директор
ЗАО «Кираса»


В.А. Кормушин
«13» 08 2019 г.


 Начальник 673 ВП МО РФ
 В связи с результатами работ по ЗАО «Корса»
 М.Г. Авдонин
 «13» 08 2019 г.

Директор
 ООО «НПФ «ТЕХИНКОМ»

 С.Т. Славинский
 «12» 08 2019 г.

Начальник 137 ВП МО РФ

 С.И. Жуков
 «12» 08 2019 г.

Генеральный директор
 ЗАО «Щелковская шелкоткацкая
 фабрика»

 В.С. Прозоров
 «13» 08 2019 г.

Начальник 328 ВП МО РФ

 П.В. Хохлов
 «14» 08 2019 г.

Генеральный директор
 АО «КШФ «Передовая
 текстильница»

 Д.Л. Брусков
 «13» 08 2019 г.

Генеральный директор
 АО «НПП «Термотекс»

 А.Н. Прозоров
 «13» 08 2019 г.