

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

профессор, доктор технических наук
Осипчик Владимир Семенович

профессор кафедры технологии переработки
пластмасс Российского химико-
технологического университета имени
Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук
Малышева Галина Владленовна

профессор кафедры «Ракетно-космические
композитные конструкции» Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
технический университет им. Н.Э. Баумана»

доцент, кандидат технических наук
Скопинцев Игорь Викторович

профессор кафедры «Процессы и аппараты
химической технологии» Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский политехнический
университет»

Ведущая организация

Акционерное общество «Межотраслевой
институт переработки пластмасс –
НПО «Пластик»

Защита состоится 29 февраля 2024 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muotr.ru> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
кандидат химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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. 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 ударостойкость 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. В ходе исследования:

- 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 эпоксиретанового связующего в различных температурно-временных интервалах на комплекс физико-механических характеристик арамидного волокна Русар-С;

- выявлено, что применение физико-химического метода 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. 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 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 3M-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.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 1 статья, индексируемая в международной базе Scopus, 2

статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы 6 докладов.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками и 28 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященный свойствам арамидных волокон и методам их модификации.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования волоконно-композитных арамидных материалов.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

3.1 Исследование свойств арамидного волокна Русар-С

При проектировании бронезащитных изделий довольно часто применяют арамидные материалы, поскольку при малом весе они обладают высокими термозащитными и прочностными характеристиками. Актуальной задачей исследования является изучение термостойкости и термостабильности нитей Русар-С, предлагаемых для применения в средствах индивидуальной бронезащиты, с помощью метода ТГ-ДТА/ДСК. На рисунках 1 и 2 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии, для органических волокон Русар-С, Руслан и Армос от температуры.

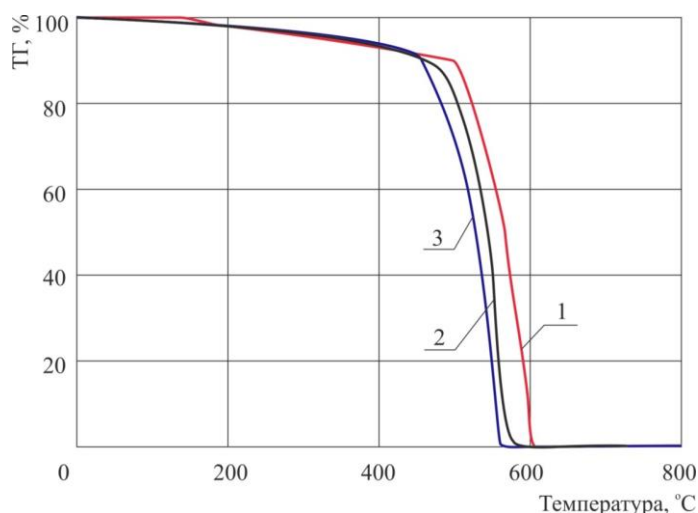


Рисунок 1 – Зависимость потери массы от температуры (ТГ) для органических волокон разных марок: 1 – Русар-С; 2 – Руслан; 3 – Армос

Из анализа рисунка 1 видно, что арамидные волокна достаточно устойчивы к воздействию высоких температур и процессам деструкции. В интервале температур от 20 до 100 °C потери массы образцов не превышают 0,1%, от 100 до 250 °C масса

образцов уменьшается на 3%, что, по-видимому, связано с удалением остаточного мономера и сорбированной воды; в области 250-460°C потери массы образцов составляют 5%.

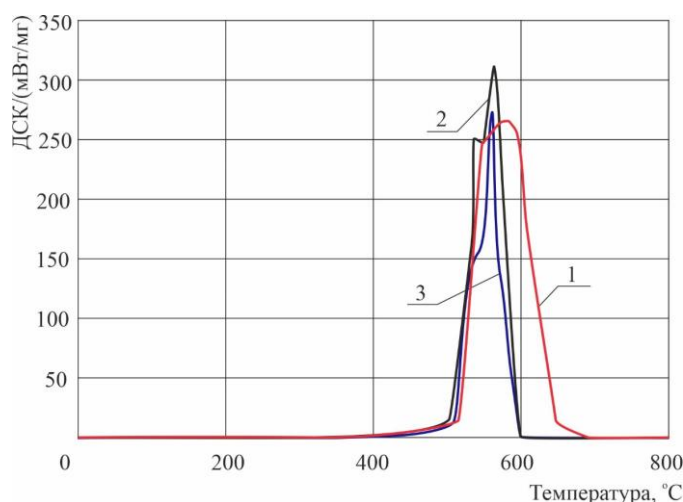


Рисунок 2 – Зависимость теплоемкости от температуры для органических волокон разных марок: 1- Русар-С; 2 – Руслан; 3 – Армос

Термодеструкция арамидных волокон проходит в достаточно узком температурном интервале с ее началом для волокон марок Руслан и Армос при 460°C, а для волокна Русар-С – при 520°C (Рисунок 1). 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 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.

С целью использования арамидных волокон при повышенных температурах необходимо иметь данные по их термостабильности при кратковременном тепловом воздействии. Для исследования были выбраны температуры с учетом технологических параметров изготовления и эксплуатации изделий на основе арамидных волокон. Сравнительные характеристики разрывной нагрузки разных марок нитей при воздействии температур 20-300°C в течение 15 минут, приведены на рисунке 3.

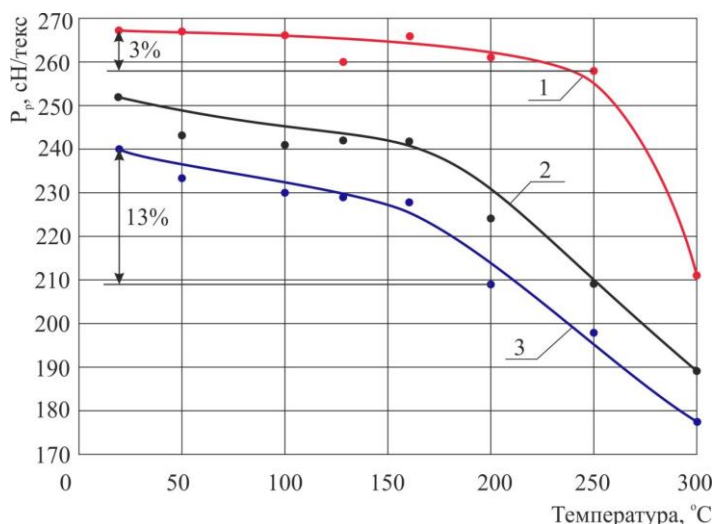


Рисунок 3 – Изменение разрывной нагрузки арамидных нитей марки Русар-С (1), Руслан (2) и Армос (3) при кратковременном воздействии температуры

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 аналогичен для всех 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.

Таким образом, арамидное волокно марки Русар-С нового поколения превосходит по комплексу физико-механических свойств и термостойкости традиционно используемые в средствах индивидуальной бронезащиты виды арамидных волокон.

3.2 Исследование взаимодействия арамидного волокна Русар-С с полимерным связующим

В работе провели исследования процесса массопереноса (сорбции) эпоксиуретанового связующего и его исходных компонентов в арамидные волокна при разных температурах и времени выдержки, а также влияние сорбции на физико-механические характеристики волокон. Выбор состава полимерной матрицы обусловлен необходимостью использования прочных эластичных полимерных систем при изготовлении композитных материалов в изделиях средств индивидуальной бронезащиты. Кинетические кривые сорбции связующего в арамидные волокна Русар-С, Руслан, Армос в зависимости от температуры приведены на рисунке 4.

Кинетические кривые, приведенные на рисунке 4, определяют скоростные процессы сорбции компонентов полимерного эпоксиуретанового связующего в арамидные волокна. С повышением температуры скорость процесса возрастает и равновесие содержания полимерного связующего в волокне достигается примерно за

50 минут. В интервале температур 20-60°C волокна сорбируют от 0,25 до 0,4% жидкого полимера.

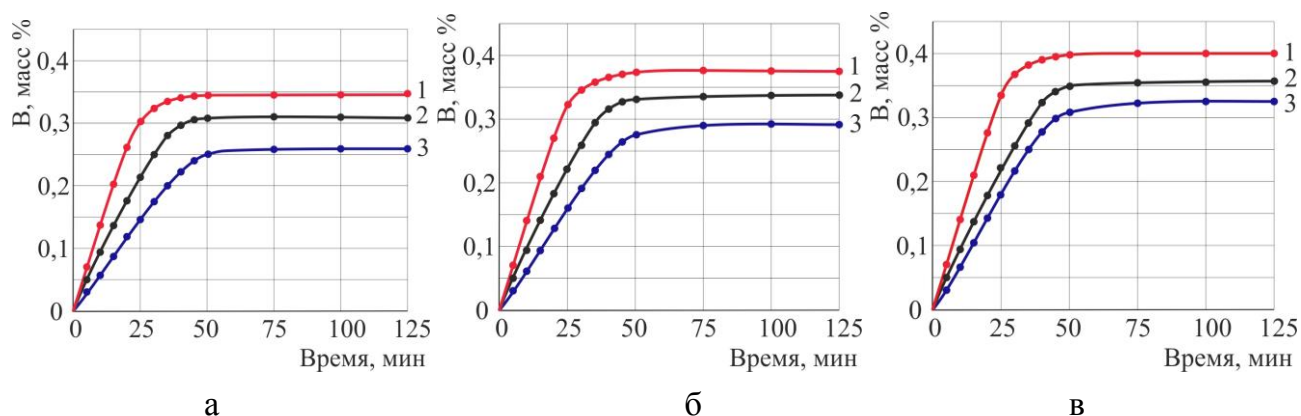


Рисунок 4 – Кинетика сорбции арамидными волокнами Русар-С (а), Руслан (б), Армос (в) эпоксиуретанового связующего (ЭД-20 – 70 м.ч., Лапролат 803 – 25 м.ч., Лапроксид БД – 5 м.ч.) при разных температурах:
1 – 60°C, 2 – 40°C, 3 – 20°C

Некоторое снижение массовой доли сорбции связующего волокнами Русар-С по сравнению с аналогичными арамидами Руслан и Армос, видимо, связано с технологией их получения – сухо-мокрым формованием, при котором мононити имеют менее дефектную и более плотную структуру, что подтверждено исследованиями их микроструктуры. Известно, что в процессе сорбции арамидными волокнами происходит их набухание, что приводит к пластификации и увеличению поперечных размеров, негативно сказывающихся на механических свойствах. Ввиду того, что нити Русар-С сорбируют меньшее количество полимерного связующего, это позволяет им практически полностью сохранять исходную прочность после сорбции.

Еще одним подтверждением полученных результатов сорбции связующего волокнами служит исследование гиббсовской адсорбции (рисунок 5).

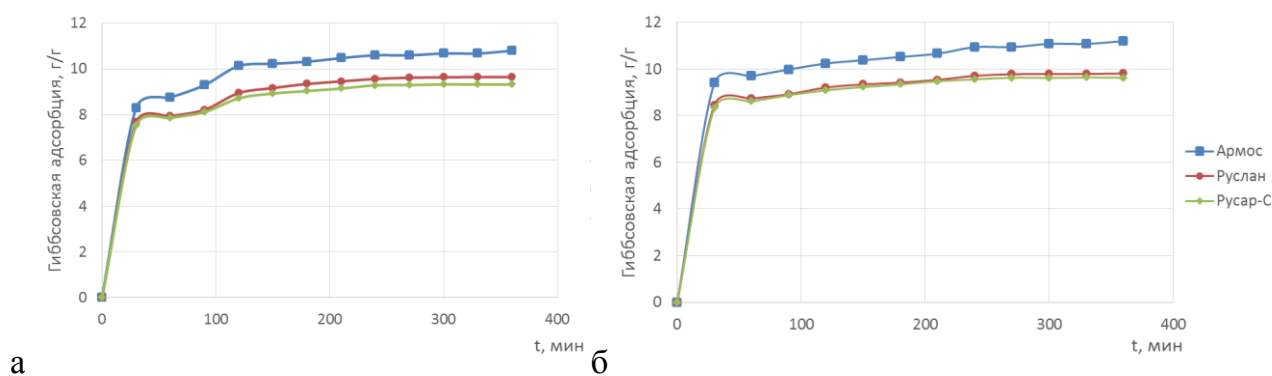


Рисунок 5 - Изменение гиббсовской адсорбции эпоксиуретанового (а) и полиуретанового (б) связующих арамидными волокнами во времени

Как видно из рисунка 5, 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.

Свойства армированных пластиков в значительной мере определяются условиями формирования адгезионного контакта между волокном и связующим. Необходимо стремиться к равномерной пропитке волокнистой композиции. Результаты исследования капиллярного поднятия для разных марок арамидных нитей при взаимодействии с эпоксиуретановым в сравнении с полиуретановым связующими представлены на рисунке 6.

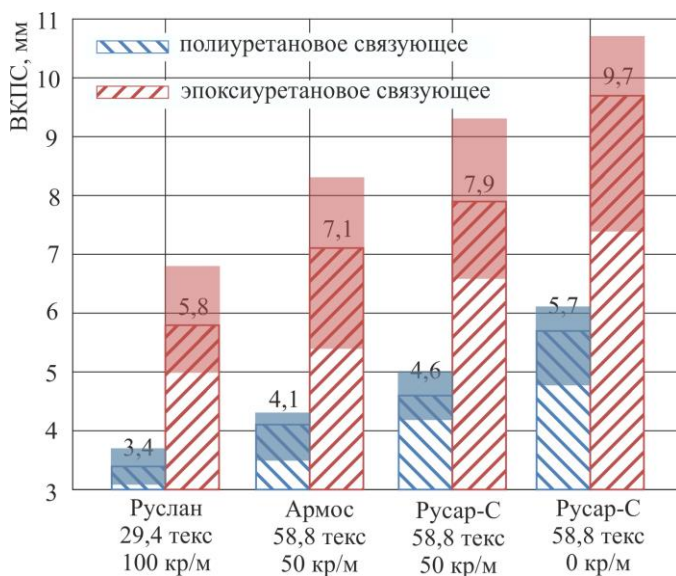


Рисунок 6 – Высота капиллярного поднятия эпоксиуретанового (ЭД-20 – 70 м.ч. Лапролат 803 – 25 м.ч., Лапроксид БД – 5 м.ч., ПЭПА – 15 м.ч.) и полиуретанового (СКУ-ПФЛ-100 – 100 м.ч., ЭД-20 – 10 м.ч., Диамет Х – 14 м.ч., ацетон – 19 м.ч.) связующих по арамидным нитям различных марок

Показано, что наибольшее значение ВКПС получено на некрученых нитях Русар-С. Величина ВКПС для одного типа связующего зависит от диаметра волокон, а также от плотности их упаковки в нитях. Наибольшим диаметром обладают волокна Русар-С и Армос – 18 мкм, что влечет за собой образование большего свободного пространства между волокнами, особенно в некрученых нитях. Установлено, что капиллярное поднятие эпоксиуретанового связующего примерно на 41% больше, чем полиуретанового, что вероятно, связано с различной вязкостью олигомеров. Таким образом, в перспективных волоконно-композитных изделиях предпочтительно использовать волокна Русар-С, как наименее подверженные сорбции (набуханию) в

жидких полимерных составах, и имеющие наилучшие показатели смачиваемости полимерными матрицами.

3.3 Исследование свойств органопластиков на основе поверхностно-обработанных арамидных волокон Русар-С

Одной из задач исследования в данной работе является оценка эффективности модификации арамидных волокон марки Русар-С с целью повышения адгезионного взаимодействия со связующими, применяемыми в армированных пластиках для бронезащиты.

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

Для исследования эффективности применения метода УФО использовали арамидные нити марки Русар-С, а также ткани, микропластики и органопластики на их основе. Параметры обработки (длительность обработки, мощность излучения) были подобраны с учетом температурного режима, исключающего термодеструкцию волокнообразующего полимера.

Исследовано влияние продолжительности облучения арамидной комплексной нити марки Русар-С на прочностные свойства микропластиков с использованием эпоксиуретанового связующего (Рисунок 7). В полученных экспериментальных данных наблюдается довольно широкий интервал изменения прочности при воздействии УФ облучения – прочность микропластика может возрастать в 2,7-4 раза в зависимости от режима.

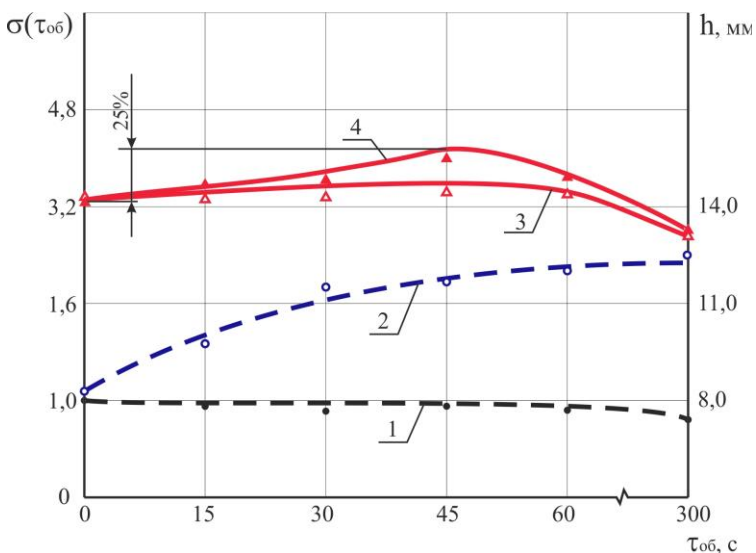


Рисунок 7 – Влияние продолжительности УФ-облучения на прочность $\sigma(\tau_{об})$ исходной нити (1), высоту h капиллярного смачивания связующим (2), микропластика (3, 4) при облучении «сухой» нити (4) и нити в контакте со связующим (3)

Из приведенных данных рисунка 7 видно, что варьируя условиями ультрафиолетовой обработки волокон (продолжительностью, пропиткой связующим до или после облучения) возможно увеличить прочность микропластика на 25%.

Сопоставляя полученные результаты с литературными данными можно с большой вероятностью утверждать, что при ультрафиолетовой обработке происходит разрыв водородных связей макромолекул волокна с образованием свободных функциональных групп, вследствие чего происходит некоторое снижение прочности волокон и повышение их смачиваемости связующим, что способствует повышению адгезионной способности. Образование прочных химических связей между мономерами и молекулами связующего, благодаря возникающим под действием УФ свободных функциональных групп, подтверждается результатами испытаний микропластиков.

Данные, представленные на рисунке 8, подтверждают улучшение адгезионного взаимодействия в органопластиках на основе арамидных волокон Русар-С и эпоксидного связующего после УФ облучения волокон. Как видно, их влагопоглощение, которое в значительной степени определяется состоянием границы раздела фаз и наличием пор в материале, снижается до 16%.

Прочность адгезионной связи определяли методом равномерного расслаивания композитного образца с приложением усилия под углом 90° (Рисунок 9).

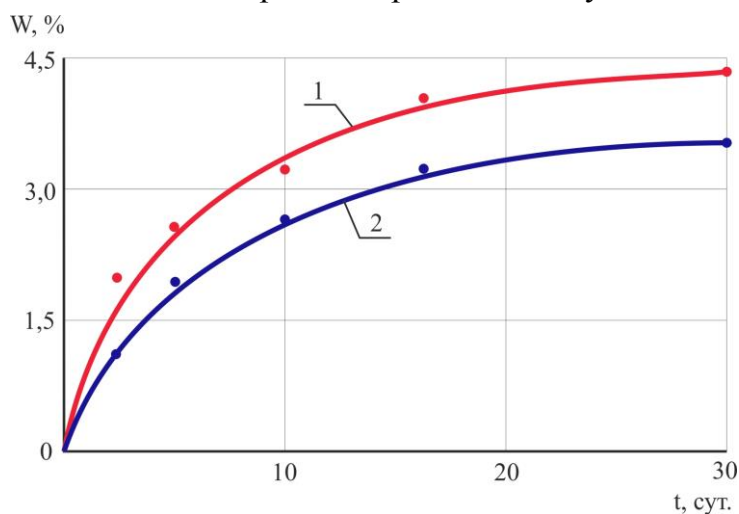


Рисунок 8 – Кинетика влагопоглощения W образцов органопластиков на основе волокон Русар-С и эпоксидуретанового связующего в исходном виде (1) и после УФ-облучения (2)

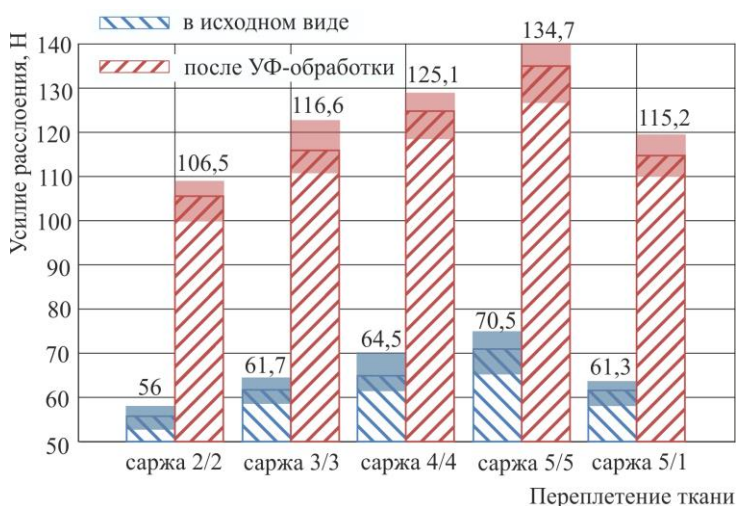


Рисунок 9 – Адгезионная прочность композитного материала на основе нитей Русар-С и полиуретанового связующего в исходном виде и после УФ-обработки

Как видно из графиков рисунка 9, 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.

На рисунке 10 приведены микрофотографии участков расслоения композитов на основе полиуретанового связующего, армированных необработанными арамидными волокнами (Рисунок 10а) и волокнами после УФО (Рисунок 10б).

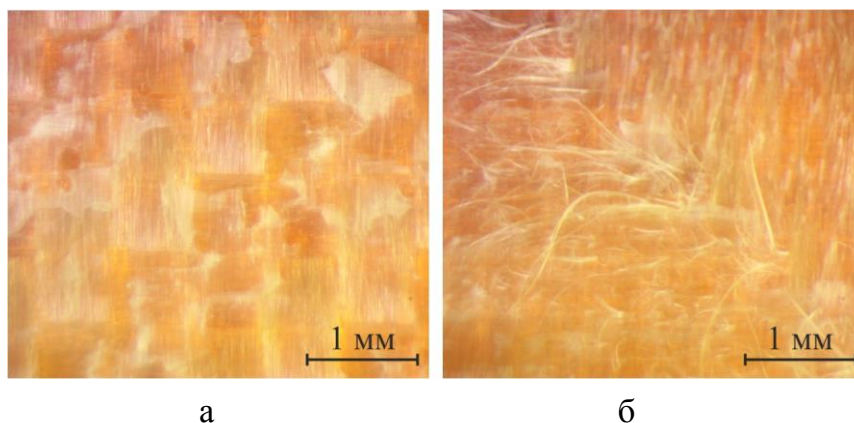


Рисунок 10 – Характер расслоения композитного материала: а – на основе необработанных арамидных волокон Русар-С; б – на основе арамидных волокон Русар-С, обработанных ультрафиолетом

Как видно из рисунка 10а, 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 10б) видно частичное поверхностное разрушение с отрывом фибрилл, обусловленное химическим взаимодействием на границе раздела фаз волокно-матрица.

Таким образом, установлено, что, применяя достаточно простой по аппаратному оформлению и технологии обработки волокна метод УФО, можно добиться значительного повышения адгезионной прочности на границе волокно-матрица органокомпозитных материалов, а, следовательно, повышения их ударостойкости, а также бронезащитных и эксплуатационных свойств.

Показатели ударной вязкости композитных образцов на основе эпоксиуретанового связующего, армированного тканью из арамидных нитей Русар-С, в сравнении с аналогичной равноплотной структурой на основе полиуретанового связующего отражены на рисунке 11.

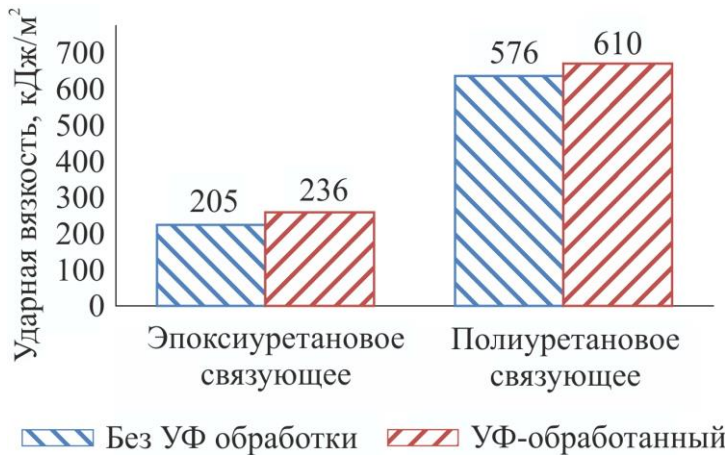


Рисунок 11 – Ударная вязкость органополимера на основе арамидных волокон Русар-С и полимерных связующих

Из рисунка видно, что применение композитных материалов на основе модифицированных ультрафиолетовым облучением волокон Русар-С позволяет повысить ударную вязкость органополимера от 6 до 15% в зависимости от типа связующего по сравнению с необработанными образцами.

Для оценки противоосколочной стойкости композитных материалов, применяемых в изделиях средств индивидуальной бронезащиты, изготовленных с учетом разработанных структур на основе полиуретановой композиции, использовали метод определения скорости 50%-ного непробития V_{50} (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительные результаты противоосколочной стойкости композитных материалов (поверхностная плотность наполнителя – 4 кг/м²)

Переплетение ткани в композитной структуре	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

По результатам проведенных в работе баллистических испытаний установлено, что использование УФ-модифицированных волокон Русар-С в сочетании с полиуретановым связующим в бронезащитных изделиях позволяет повысить противоосколочную стойкость органокомпозита. Исходя из данных таблицы 1, наблюдается тенденция к повышению параметра скорости 50%-ного непробития для УФ-обработанных образцов до 7% по сравнению с аналогичными, не прошедшими обработку.

3.4 Технология производства волоконно-композитных материалов с применением ультрафиолетовой обработки

Разработана технология получения органокомпозитных материалов на основе

обработанных ультрафиолетом арамидных волокон Русар-С и полиуретанового связующего, исключая операцию текстильной преработки нитей, а также обеспечивающая их компактную укладку и минимальное искривление. Кроме того, данная технология позволяет снизить содержание связующего в композите и повысить его бронезащитные характеристики – противоосколочную стойкость.

Методом плоскоориентированной нитяной намотки арамидных нитей, обработанных ультрафиолетом, создается композитная заготовка либо готовое изделие (рисунок 12). Ультрафиолетовая обработка обеспечивается прохождением нитяной ленты через камеру, с установленной в ней лампой. Скорость перемещения подобрана исходя из оптимального времени облучения нитей.

По данной технологии изготовлены бронепанели на основе нитей Русар-С и полиуретанового связующего (рисунок 13). Проведены физико-механические и противоосколочные испытания в сравнении с изделиями, изготовленными по традиционной технологии на основе тканево-полимерного композита (таблица 2).

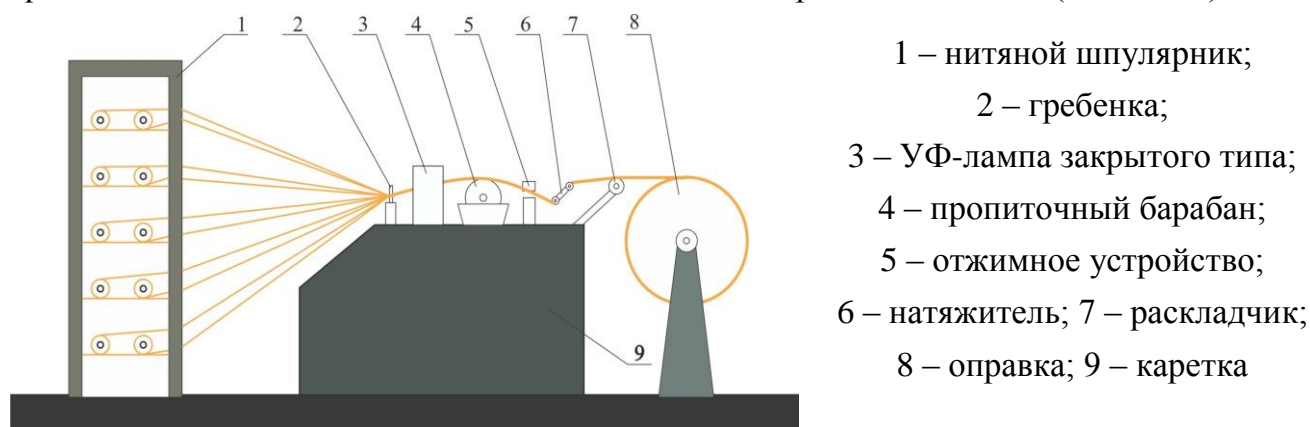
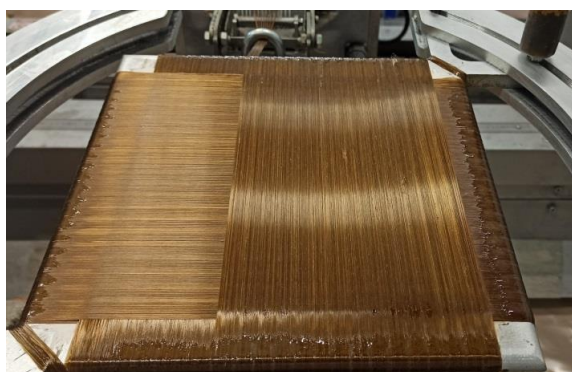


Рисунок 12 – Схема намотки заготовок для бронепанелей и бронещитов



а



б

Рисунок 13 – Изготовленная методом нитяной намотки с применением ультрафиолетового облучения бронепанель: а – процесс намотки; б – отвержденный в прессе образец

Таблица 2 – 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 видно однозначное преимущество плоскоориентированного образца, выполненного по технологии нитяной намотки: снижение толщины бронепанели на 26%, поверхностной плотности – на 30%, повышение противоосколочной стойкости – на 10%.

Полученный положительный эффект при применении метода ультрафиолетовой обработки в сочетании с методом нитяной намотки предложен к использованию в новых разработках средств бронезащиты Центра высокопрочных материалов «Армоком», в том числе при производстве органокерамических изделий. Применение технологии нитяной намотки с использованием УФ-обработанных арамидных волокон Русар-С позволило создать перспективные изделия с меньшими толщиной на 35%, массой – на 6%, с сохранением бронезащитных свойств.

На заключительном этапе разработки волоконно-композитного материала для изделий средств бронезащиты проведены ускоренно-климатические испытания, в ходе которых были решены следующие задачи: оценка сохраняемости упруго-прочностных характеристик арамидных нитей Русар-С и тканей на их основе, противоосколочной стойкости изделий (шлемов, бронезилетов и др.), изготовленных с применением нитей Русар-С. Испытания проводили последовательным воздействием следующих климатических факторов: повышенной и пониженной температуры, повышенной влажности, атмосферных конденсированных осадков (иней и росы). Общий объем испытаний, имитирующих 8 лет хранения материалов и изделий согласно требованиям документации на них, составил 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. 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kupriyanova E.V., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Pachina A.N., Morozova T.V. Optimization of Properties of Epoxy Binders during Their Modification. // Polymer Science, Series D.– 2021. – Vol. 14. – No. 4. – pp. 483-488. (Scopus)
2. Морозова Т.В., Куприянова Е.В., Осипчик В.С., Яковлева К.А. Исследование основных характеристик органокомпозитов, применяемых для баллистической защиты // Пластические массы. – 2021. – №5-6. – С.27-28. (ВАК)
3. Морозова Т.В., Харченко Е.Ф., Куприянова Е.В. Исследование свойств арамидных волокон, полученных технологией сухо-мокрого формования // Вестник технологического университета. – 2020. – Т.23. – №9. – С.19-23. (ВАК)
4. Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Зайцева Л.В., Осипчик В.С. Свойства композитных материалов, используемых в средствах бронезащиты // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXII, № 6 (202). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – С.94-96. (XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018»)
5. Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Куприянова Е.В., Осипчик В.С. Исследование перспективных арамидных волокон русар-с в средствах индивидуальной бронезащиты // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXIII, № 6 (202). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. – С.65-67. (XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019»)
6. Морозова Т.В., Куприянова Е.В., Осипчик В.С., Яковлева К.А. Исследование влияния смачиваемости арамидных волокон на прочностные характеристики

орга̀нокомпозитов // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXV, №7 (242). -М: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2021.–С.47-49. (РИНЦ)

7. Морозова Т.В. Оценка основных характеристик тканей и композитов на основе некрученых нитей Русар-С // Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных и конструкционных композитных материалов», 6-10 сентября 2021 г., Республика Крым. – С.12-17.

8. Харченко Е.Ф., Морозова Т.В. Оценка возможности применения высокопрочных арамидных нитей Русар-С в средствах бронезащиты // Сборник трудов XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки и применения бронезащитных, конструкционных и огнестойких композитных материалов», 7-11 сентября 2020 г., Республика Крым. – С.7-13.

9. Харченко Е.Ф., Морозова Т.В. Новые бронематериалы на основе низкокрученых арамидных нитей высокой линейной плотности // Сборник трудов XVI Всероссийской научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов», 23-27 сентября 2019 г., Республика Крым. – С.22-25.