

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Монография

Санкт-Петербург
2020

УДК 677.075:678.06
ББК 37.238-9:35.252
К63

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор Димитровградского
инженерно-технического института НИЯУ МИФИ

И. Н. Панин;

профессор Военно-космической академии имени А. Ф. Можайского

П. П. Рымкевич

К63 Полимерные композиты с кулирным трикотажным наполнителем: монография / А. В. Труевцев, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк, К. А. Молоснов. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2020. – 159 с.
ISBN 978-5-7937-1875-2

Одним из наиболее перспективных подходов к разработке новых конструкционных материалов по праву считается создание текстильно-армированных композитов. К настоящему моменту установлено, что композит, армированный кулирным трикотажем, является анизотропным материалом. Однако, будучи помещенным в полимерную матрицу, трикотаж кардинальным образом меняет свои свойства – точки контакта между петлями уже не могут свободно смещаться, и удлинение возможно лишь за счет деформирования нитей, растяжимость которых в 10–100 раз ниже, чем у вязаной структуры в свободном состоянии.

В монографии рассмотрены общие вопросы создания полимерных композиционных материалов, классификации полимерных материалов, формы и виды наполнителей, на основе личных исследований авторов рассмотрены факторы, определяющие механические свойства композитов, армированных кулирным трикотажем, предложены методы проектирования технологических параметров кулирного трикотажа – наполнителя композиционных материалов и варианты использования свойств кулирного трикотажа для изготовления изделий сложной формы.

УДК 677.075:678.06
ББК 37.238-9:35.252

ISBN 978-5-7937-1875-2

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2020
© Труевцев А. В., 2020
© Цобкалло Е. С., 2020
© Москалюк О. А., 2020
© Молоснов К. А., 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. СОВРЕМЕННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ.....	5
1.1. Общие представления о композиционных материалах.....	5
1.2. Компоненты композитов.....	14
1.2.1. Матрицы.....	14
1.2.2. Наполнители.....	30
1.3. Адгезия.....	68
1.3.1. Общие сведения об адгезии.....	68
1.3.2. Теории создания адгезионной связи.....	69
1.3.3. Влияние внешних воздействий на формирование адгезионного контакта и адгезионную прочность.....	71
1.3.4. Методы измерения адгезионной прочности.....	73
1.3.5. Модификация поверхности наполнителей для усиления адгезионного взаимодействия.....	76
2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ.....	81
2.1. Факторы, влияющие на прочность композита с кулирным трикотажным наполнителем.....	81
2.1.1. Влияние вида нити на прочность композита.....	82
2.1.2. Проверка гипотезы об изменении свойств нитей в структуре композита.....	87
2.1.3. Оценка влияния длины нити в петле трикотажа-наполнителя на прочность композита.....	90
2.1.4. Влияние вида переплетения на прочностные характеристики композитов, армированных кулирным трикотажем.....	94
2.2. Исследование свойств композитов с кулирным трикотажным наполнителем.....	99
2.2.1. Влияние анизотропии кулирного трикотажного наполнителя на свойства композита.....	99
2.2.2. Влияние растяжимости кулирного трикотажного наполнителя на свойства композита.....	104
2.3. Композит с трикотажным наполнителем как материал с квази-непрерывным армированием.....	107
3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КУЛИРНОГО ТРИКОТАЖА-НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	116
3.1. Постановка задачи.....	116
3.2. Проектирование технологических параметров одинарного трикотажа переплетения «кулирная гладь».....	118
3.2.1. Факторы, определяющие конфигурацию петли.....	118
3.2.2. Расчет петельного шага.....	124
3.2.3. Расчет высоты петельного ряда.....	125

3.3. Проектирование технологических параметров двойного трикотажа переплетения «ластик 1+1».....	128
3.3.1. Особенности строения ластика 1+1 и уровень сил, действующих в его структуре.....	128
3.3.2. Определение геометрических параметров петли ластика 1+1, характеризующих ее прогиб относительно плоскости полотна.....	132
3.3.3. Определение геометрических параметров петли ластика 1+1 в плоскости полотна.....	132
4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ ИЗ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖЕМ.....	136
4.1. Использование свойств кулирного трикотажа для изготовления изделий сложной формы – реплик исторических объектов.....	136
4.1.1. О целесообразности использования кулирного трикотажа для изготовления изделий сложной формы.....	136
4.1.2. Выбор объекта для изготовления реплики.....	138
4.1.3. Технология изготовления композита по заданной форме.....	140
4.2. Применение композита с кулирным трикотажным наполнителем для изготовления конструктивных элементов и изделий.....	153
4.2.1. Выбор изделия.....	153
4.2.2. Расчет ожидаемой ширины вязаной трубки для проектируемого изделия – сантехнической трубы.....	154
КОРОТКО ОБ АВТОРАХ.....	157

1. СОВРЕМЕННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ

1.1. Общие представления о композиционных материалах

Когда возникает потребность в материале с новым комплексом свойств, то перспективным путем решения проблемы является физическая модификация существующих материалов, их комбинация с веществами другой природы, другой структуры, назначение которой – упрочнить получаемый материал, придать ему особый комплекс свойств, зависящий от вида наполнителя, и удешевить готовую продукцию. Изготавливаемые таким образом материалы получили название композиционные.

Современные композиционные материалы (композитные материалы, композиты, КМ) обладают не только широким спектром механических, физических и химических свойств, но и способностью к направленному их изменению в соответствии с назначением готовой продукции. Поэтому эффективная реализация достоинств этих материалов в конструкциях требует решения комплекса задач, связанных с выбором взаимно согласованных исходных компонентов, определением рациональной структуры материала, соответствующей полю внешних нагрузок и других воздействий, с учетом его особенностей и технологических ограничений при разработке изделий из композитов.

Таким образом, можно дать следующие определения КМ:

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, полученные из двух или более компонентов и обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента.

Композитный материал – многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жёсткостью и т. д.

Композиционный материал – искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с четкой границей раздела между ними.

Композитными называют материалы, состоящие из нескольких слоев: слоя-наполнителя и слоя-матрицы (основы). Сочетание в одном материале слоев с разными свойствами позволяет получить новый продукт с качествами, отличными от характеристик каждого слоя в отдельности.

Композиционный материал – конструкционный (металлический или неметаллический) материал, в котором имеются усиливающие его элементы в виде нитей, волокон или хлопьев более прочного материала.

Композиционные материалы – искусственно созданные материалы, состоящие из двух или более неоднородных и нерастворимых друг в друге компонентов, соединяемых между собой физико-химическими связями.

Композиционными называют сложные материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или мало растворимые друг в друге компоненты, разделённые в материале ярко выраженной границей.

Как видно, определений КМ достаточное множество, а их формулировки зависят от области применений конкретных композиционных материалов и квалификации специалистов.

Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними (подробнее данный вопрос будет рассмотрен в подразд. «Адгезия»). Отличительной особенностью композиционных материалов является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельные компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополнительными друг от друга свойствами. Комбинируя объемное содержание компонентов, можно получать композиционные материалы с требуемыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами.

На данный момент особое внимание в науке о композитах уделено вопросу создания композиционных материалов на основе полимеров, поскольку полимерные материалы благодаря низкой плотности, достаточным механическим характеристикам, технологичности переработки находят широкое применение и обеспечивают эффективность развития экономики и повышение конкурентоспособности продукции за счет замены дорогостоящих и не возобновляемых природных материалов, снижения материалоемкости, формирования прогрессивных технологий переработки материалов, создания новых поколений техники. Разработка научных основ получения полимерных композиционных материалов позволит значительно расширить круг пластиков и разнообразить свойства уже созданных и выпускаемых промышленностью полимеров.

На *рис. 1.1* представлены примеры композиционных материалов, находящих широкое применение в промышленности: изделия из композиционных материалов: протез и беспилотный летательный аппарат углепластик (полимерный композиционный материал на основе переплетённых нитей углеродного волокна и эпоксидного связующего), мебель из КМ на основе стекловолокнистого наполнителя и термореактивных смол (стеклопластик), имплантат для черепа человека из композитного материала на основе фосфата кальция, армированного титановым каркасом.



а



б



в



г

Рис. 1.1. Изделия из композиционных материалов:
а – протез; *б* – беспилотный летательный аппарат;
в – мебель; *г* – имплантат для черепа человека

Классификации композиционных материалов

1. По типу матрицы:

В зависимости от типа матрицы композиционные материалы подразделяются на следующие:

- полимерные КМ – матрица на основе термопластичных и термореактивных полимерных материалов;
- металлические КМ – матрица на основе сплавов алюминия, магния, меди и других металлов, армированная борными, углеродными или карбид крем-

ниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой;

- углеродные КМ – матрица на основе углерода, армированного углеродными волокнами, так называемые углерод-углеродные КМ;

- керамические КМ – матрица на основе керамики, армированная углеродными, карбидкремниевыми волокнами и другими жаростойкими волокнами;

- комбинированные (полиматричные) материалы, имеющие две или более матриц.

Матрица связывает композицию и придаёт ей форму. От свойств матрицы в значительной степени зависят технологические режимы получения композиционных материалов и такие важные эксплуатационные характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность.

2. По типу наполнителя:

В качестве наполнителя в композиционном материале используются (рис. 1.2):

- нульмерные или дисперсные частицы;

- одномерные или волокнистые;

- двумерные или слоистые (слоистый наполнитель);

- трехмерные или многомерные;

- комбинации наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы).

Специальные (уникальные) свойства композиционного материала зависят от формы или геометрии, размера, количества и характера распределения наполнителя. Инертный наполнитель практически не изменяет свойства композиции. Активный наполнитель существенно изменяет свойства композиции.

Для расширения комплекса свойств или усиления какого-либо свойства могут быть использованы одновременно наполнители разной формы (одномерные и нульмерные) или наполнители одной формы, но разного состава. Композиционные материалы, которые содержат два и более различных наполнителя, называют полиармированными.

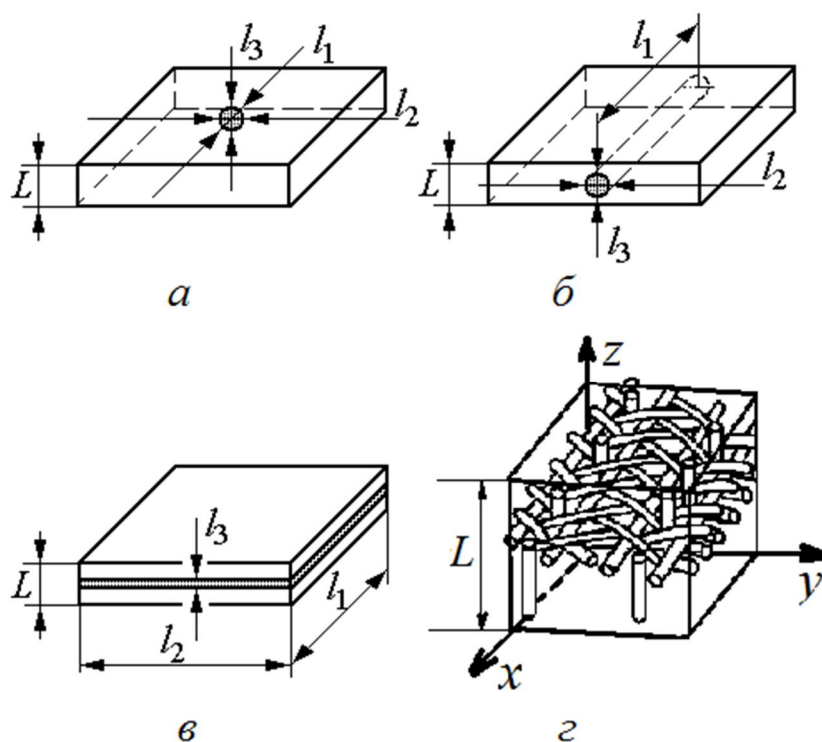


Рис. 1.2. Формы наполнителей:
 а – нульмерные; б – одномерные; в – двумерные; г – трехмерные;
 l_1, l_2, l_3 – размеры наполнителя; L – толщина матрицы

3. По размеру частиц наполнителя композиты делятся на следующие:

- макронаполненные (размер частиц от 1 мм и более);
- микронаполненные (размер частиц от 1 мкм до 1 мм);
- нанонаполненные (размер частиц менее 1 мкм).

4. По природе наполнителя

В зависимости от природы наполнители для КМ делятся на следующие:

- органические и неорганические;
- природного или искусственного происхождения.

Модуль упругости наполнителя может быть ниже или выше модуля упругости связующего. Низкомодульные наполнители, не понижая теплостойкости и твердости полимера, придают материалу повышенную устойчивость к знакопеременным и ударным нагрузкам, но повышают его коэффициент термического расширения и снижают деформационную устойчивость. Чем выше модуль упругости наполнителя и степень наполнения, тем больше деформационная устойчивость материала.

5. По схеме армирования (рис. 1.3)

КМ подразделяют на три группы: с одноосным, двухосным и трехосным (пространственным) армированием.

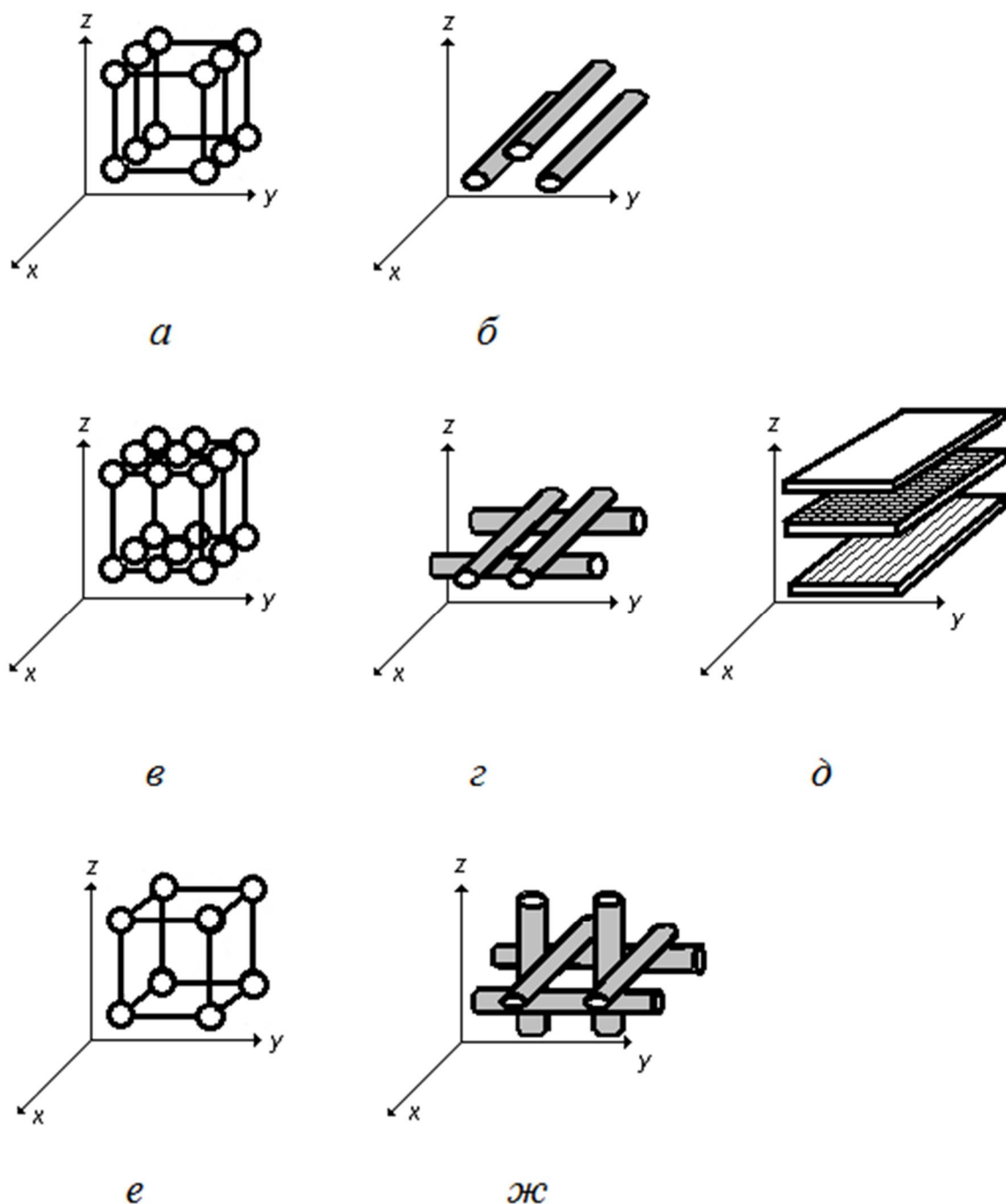


Рис. 1.3. Схемы армирования:
a, *б* – одноосное; *в–д* – двухосное; *е*, *ж* – трехосное

Для одноосного (линейного) армирования используют нульмерные и одномерные наполнители (рис. 1.3, *a*, *б*). Нульмерные располагаются так, что расстояние между ними по одной оси значительно меньше, чем по другим. В этом случае содержание наполнителя составляет 1–5 %. Одномерные наполнители располагаются параллельно один другому.

При двухосном (плоскостном) армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители (рис. 1.3, *в–д*). Нульмерные и одномерные наполнители располагаются в параллельных плоскостях. При этом расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При

таком расположении нульмерного наполнителя его содержание доходит до 15–16 %. Одномерные наполнители находятся также в параллельных плоскостях. При этом в пределах каждой плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям – под разными углами. Двумерные наполнители параллельны один другому.

При трёхосном (объёмном) армировании нет преимущественного направления в распределении наполнителя. Расстояние между нульмерными наполнителями одного порядка. В этом случае их содержание может превышать 15–16 %. Одномерные наполнители располагаются в трёх и более пересекающихся плоскостях. Также такой вид армирования обеспечивается использованием многонаправленных пространственных структур (рис. 1.3, е, ж).

6. По объёму содержания наполнителя ПКМ бывают:

- сильнонаполненные (более 70 % по весу);
- средненаполненные (30–70 % по весу);
- слабонаполненные (30 % и меньше).

Сегодня активно проводятся научно-исследовательские и технологические разработки так называемых нанокмполитов, в которых размеры индивидуальных компонентов находятся в нанометровом диапазоне. Доля наполнения наноразмерными дисперсными частицами не превышает целых процентов, а в ряде случаев рабочие концентрации составляют даже 0,01–0,5 %. Но уже такое наполнение позволяет придавать ПКМ кардинально новые свойства. Например: эксфолиированная глина придает полимерным композитам негорючесть, барьерные свойства; наносеребро – антибактериальные; углеродные наночастицы (нанотрубки, нановолокна, графен, фуллерены) – электропроводящие; наночастицы оксида кремния или алюминия – гидрофобные свойства и т. д.

Ниже приведём примеры некоторых наиболее распространённых полимерных композиционных материалов на основе различных матриц (связующих).

Стеклопластики – полимерные композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами, которые формируют из расплавленного неорганического стекла. В качестве матрицы чаще всего применяют как термореактивные синтетические смолы (фенольные, эпоксидные, полиэфирные и т. д.), так и термопластичные полимеры (полиамиды, полиэтилен, полистирол и т. д.). Эти материалы обладают достаточно высокой прочностью, низкой теплопроводностью, высокими электроизоляционными свойствами, кроме того, они прозрачны для радиоволн. Использование стеклопластиков началось в конце Второй мировой войны для изготовления антенных обтекателей – куполообразных конструкций, в которых размещается антенна локатора. В первых армированных стеклопластиках количество волокон было небольшим, волокно вводилось, главным образом, чтобы нейтрализовать грубые дефекты хрупкой матрицы. Однако со временем назначение матрицы изменилось – она стала служить только для склеивания прочных волокон между собой, содержание волокон во многих стеклопластиках достигает 80 % по массе. Слоистый материал, в котором в качестве наполнителя применяется ткань, плетенная из стеклянных воло-

кон, называется стеклотекстолитом. Стеклопластики – достаточно дешевые материалы, их широко используют в строительстве, судостроении, радиоэлектронике, производстве бытовых предметов, спортивного инвентаря, оконных рам для современных стеклопакетов и т. п.

Углепластики – наполнителем в этих полимерных композитах служат углеродные волокна (УВ). Углеродные волокна получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т. д. Термическая обработка волокна проводится, как правило, в три этапа (окисление – 220 °С, карбонизация – 1000 ÷ 1500 °С и графитизация – 1800 ÷ 3000 °С) и приводит к образованию волокон, характеризующихся высоким содержанием (до 99,5 % по массе) углерода. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру. *Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – чаще всего – термореактивные и термопластичные полимеры.* Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиковыми является их низкая плотность и более высокий модуль упругости, углепластики – очень легкие и в то же время прочные материалы. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения. Все углепластики хорошо проводят электричество, черного цвета, что несколько ограничивает области их применения. Углепластики используются в авиации, ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря. На основе УВ и углеродной матрицы создают композиционные углеграфитовые материалы – наиболее термостойкие композиционные материалы (углеуглепластики), способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000 °С. Существует несколько способов производства подобных материалов. По одному из них УВ пропитывают фенолформальдегидной смолой, подвергая затем действию высоких температур (2000 °С), при этом происходит пиролиз органических веществ и образуется углерод. Чтобы материал был менее пористым и более плотным, операцию повторяют несколько раз. Другой способ получения углеродного материала состоит в прокаливании обычного графита при высоких температурах в атмосфере метана. Мелкодисперсный углерод, образующийся при пиролизе метана, закрывает все поры в структуре графита. Плотность такого материала увеличивается по сравнению с плотностью графита в полтора раза. Из углеуглепластиков делают высокотемпературные узлы ракетной техники и скоростных самолетов, тормозные колодки и диски для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование.

Боропластики – композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя борные волокна, *внедренные в термореактивную полимерную матрицу*, при этом волокна могут быть как в виде моноплетей, так и в виде жгутов, оплетенных вспомогательной стеклянной нитью, или лент, в которых борные нити переплетены с другими нитями. Благодаря большой твердости нитей получающийся материал обладает высокими механическими свойствами (борные волокна имеют наибольшую прочность при сжатии по сравнению с волокнами

из других материалов) и большой стойкостью к агрессивным условиям, но высокая хрупкость материала затрудняет их обработку и накладывает ограничения на форму изделий из боропластиков. Кроме того, стоимость борных волокон очень высока (порядка 400 \$/кг) в связи с особенностями технологии их получения (бор осаждают из хлорида на вольфрамовую подложку, стоимость которой может достигать до 30 % стоимости волокна). Термические свойства боропластиков определяются термостойкостью матрицы, поэтому рабочие температуры, как правило, невелики. Применение боропластиков ограничивается высокой стоимостью производства борных волокон, поэтому они используются главным образом в авиационной и космической технике в деталях, подвергающихся длительным нагрузкам в условиях агрессивной среды.

Органопластики – композиты, в которых наполнителями служат органические синтетические, реже – природные и искусственные волокна в виде жгутов, нитей, тканей, бумаги и т. д. *В термореактивных органопластике матрицей служат, как правило, эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, а также полиимиды.* Материал содержит 40–70 % наполнителя. Содержание наполнителя в органопластике на основе термопластичных полимеров – полиэтилена, ПВХ, полиуретана и т. п. – варьируется в значительно больших пределах – от 2 до 70 %. Органопластики обладают низкой плотностью, они легче стекло- и углепластиков, относительно высокой прочностью при растяжении, высоким сопротивлением удару и динамическим нагрузкам, но в то же время низкой прочностью при сжатии и изгибе. Важную роль в улучшении механических характеристик органопластика играет степень ориентация макромолекул наполнителя. Макромолекулы жесткоцепных полимеров, таких, как полипарафенилтерефталамид (кевлар) в основном ориентированы в направлении оси полотна и поэтому обладают высокой прочностью при растяжении вдоль волокон. Из материалов, армированных кевларом, изготавливают пулезащитные бронежилеты. Органопластики находят широкое применение в авто-, судо-, машиностроении, авиа- и космической технике, радиоэлектронике, химическом машиностроении, производстве спортивного инвентаря и т. д.

Полимеры, наполненные порошками. Известно более 10 000 марок наполненных полимеров. Наполнители используются как для снижения стоимости материала, так и для придания ему специальных свойств. Впервые наполненный полимер начал производить доктор Бейкеленд, открывший в начале XX в. способ синтеза фенол-формальдегидной смолы. Сама по себе эта смола – вещество хрупкое, обладающее невысокой прочностью. Бейкеленд обнаружил, что добавка волокон, в частности древесной муки к смоле до ее затвердевания, увеличивает ее прочность. Созданный им материал (*бакелит*) приобрел большую популярность. Технология его приготовления проста: смесь частично отвержденного полимера и наполнителя – пресс-порошок – под давлением необратимо затвердевает в форме. Первое серийное изделие произведено по данной технологии в 1916 г., это – ручка переключателя скоростей автомобиля «Роллс-Ройс». *Наполненные термореактивные полимеры широко используются по сей день.*

Сейчас для создания КМ на основе как термореактивных, так и термопластичных полимеров применяются разнообразные наполнители. Карбонат

кальция и каолин (белая глина) дешевы, запасы их практически не ограничены, белый цвет дает возможность окрашивать материал. Применяют для изготовления жестких и эластичных поливинилхлоридных материалов для производства труб, электроизоляции, облицовочных плиток и т. д., полиэфирных стеклопластиков, наполнения полиэтилена и полипропилена. Добавление талька в полипропилен существенно увеличивает модуль упругости и теплостойкость данного полимера. Сажа (технический углерод) больше всего используется в качестве наполнителя резин, но вводится и в полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. п. По-прежнему широко применяются органические наполнители – древесная мука, молотая скорлупа орехов, растительные и синтетические волокна. Для создания биоразлагающихся композитов в качестве наполнителя используют крахмал.

Текстолиты – слоистые пластики, армированные тканями из различных волокон. Технология получения текстолитов была разработана в 1920-х годах на основе фенолформальдегидной смолы. Полотна ткани пропитывали смолой, затем прессовали при повышенной температуре, получая текстолитовые пластины. Роль одного из первых применений текстолитов – покрытия для кухонных столов – трудно переоценить. Основные принципы получения текстолитов сохранились, но сейчас из них формуют не только пластины, но и фигурные изделия. И, конечно, расширился круг исходных материалов. *Связующими в текстолитах является широкий круг термореактивных и термопластичных полимеров*, иногда даже применяются и неорганические связующие – на основе силикатов и фосфатов. В качестве наполнителя используются ткани из самых разнообразных волокон – хлопковых, синтетических, стеклянных, углеродных, асбестовых, базальтовых и т. д. Соответственно разнообразны свойства и применение текстолитов.

1.2. Компоненты композитов

1.2.1. Матрицы

Как было сказано выше, особое внимание и большую востребованность сегодня получают композиционные материалы на полимерной основе (ПКМ), поэтому далее подробнее будут рассмотрены виды, особенности структуры и свойства полимерных матриц.

Историческая справка

Первые упоминания о синтетических полимерах относятся к 1838 г. (поливинилиденхлорид) и 1839 г. (полистирол). Ряд полимеров, возможно, был получен еще в первой половине XIX в. Но в те времена химики пытались подавить полимеризацию и поликонденсацию, которые вели к «осмолению» продуктов основной химической реакции, т. е. к образованию полимеров (полимеры и сейчас часто называют «смолами»).

В 1833 г. И. Берцелиусом для обозначения особого вида изомерии впервые был применен термин «полимерия». В этой изомерии вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладали различной молекулярной массой,

например этилен и бутилен, кислород и озон. Однако тот термин имел несколько другой смысл, чем современные представления о полимерах. «Истинные» синтетические полимеры к тому времени еще не были известны.

А. М. Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющихся в реакциях полимеризации. После создания А. М. Бутлеровым теории химического строения возникла химия полимеров. Наука о полимерах получила свое развитие главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука. В этих исследованиях принимали участие учёные многих стран, такие как Г. Бушарда, У. Тилден, немецкий учёный К. Гарриес, И. Л. Кондаков и др. Решающая роль принадлежала отечественным химикам – В. Н. Ипатьеву и С. В. Лебедеву, которые не только впервые синтезировали полибутадиеновый каучук, но и предложили для «укрепления» каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу.

Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У. Карозерса.

В 30-х годах было доказано существование свободно радикального и ионного механизмов полимеризации.

С начала 20-х годов XX в. Г. Штаудингер стал автором принципиально нового представления о полимерах как о веществах, состоящих из макромолекул, частиц необычайно большой молекулярной массы. До этого предполагалось, что такие биополимеры, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические полимеры, сходные с ними по свойствам (например, полиизопрен), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям (теория «малых блоков»). Однако открытие Г. Штаудингера заставило рассматривать полимеры как качественно новый объект исследования химии и физики.

Химия и физика полимеров, объединенные в последние годы термином «наука о полимерах», стали в настоящее время самостоятельными разделами науки и достигли высокого уровня. Это способствовало развитию технологии полимеров и росту производства полимерных материалов, которые в настоящее время используются практически во всех областях жизнедеятельности человека.

Полимерные материалы (полимеры) – это химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев, мономеров). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

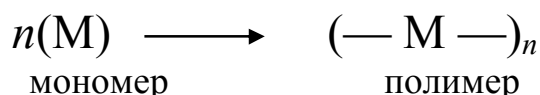
Мономеры – вещества с неустойчивыми кратными связями, при «раскрытии» которых образуются полимеры.

Молекулярная масса полимера определяется как произведение молекулярной массы повторяющегося звена на степень полимеризации:

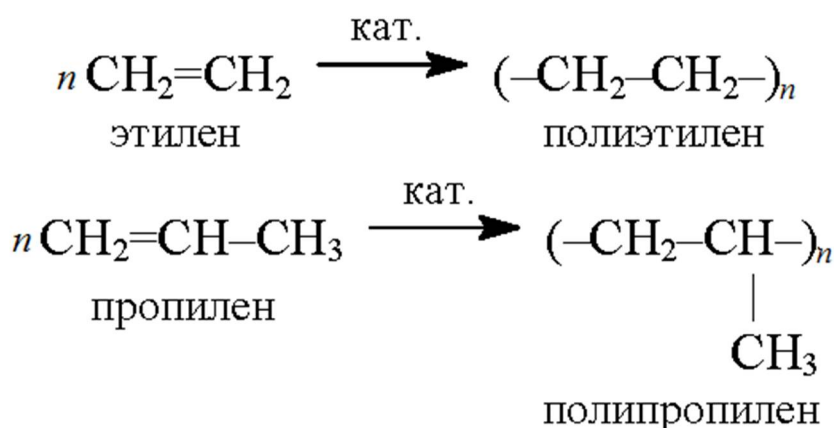
$$MM = M \cdot n,$$

где MM – молекулярная масса полимера;
 M – молекулярная масса повторяющегося звена в полимере;
 n – степень полимеризации.

Макромолекула представляет собой молекулу низкомолекулярного аналога – мономера, – соединенного с другими такими же молекулами n раз простыми химическими связями. Схематически получение полимера можно представить следующим образом:



Например:



Основные характеристики полимеров

- Химический состав.
- Молекулярная масса одного химического звена и всей молекулы.
- Степень полимеризации (количество мономеров в молекуле).
- Молекулярно-массовое распределение (показывает однородность длины молекул).
- Степень разветвленности и гибкости молекул.
- Стереорегулярность (отражает однородность составляющих молекулу стереоизомеров или их равномерное чередование).

Классификация полимеров

1. В зависимости от происхождения полимеры бывают (рис. 1.4):

- природные (белки, коллоидная сера, натуральный каучук, целлюлоза, крахмал);
- искусственные (вискозные и ацетатные волокна, стекловолокно);
- синтетические (фенолформальдегидные смолы, полистирол).

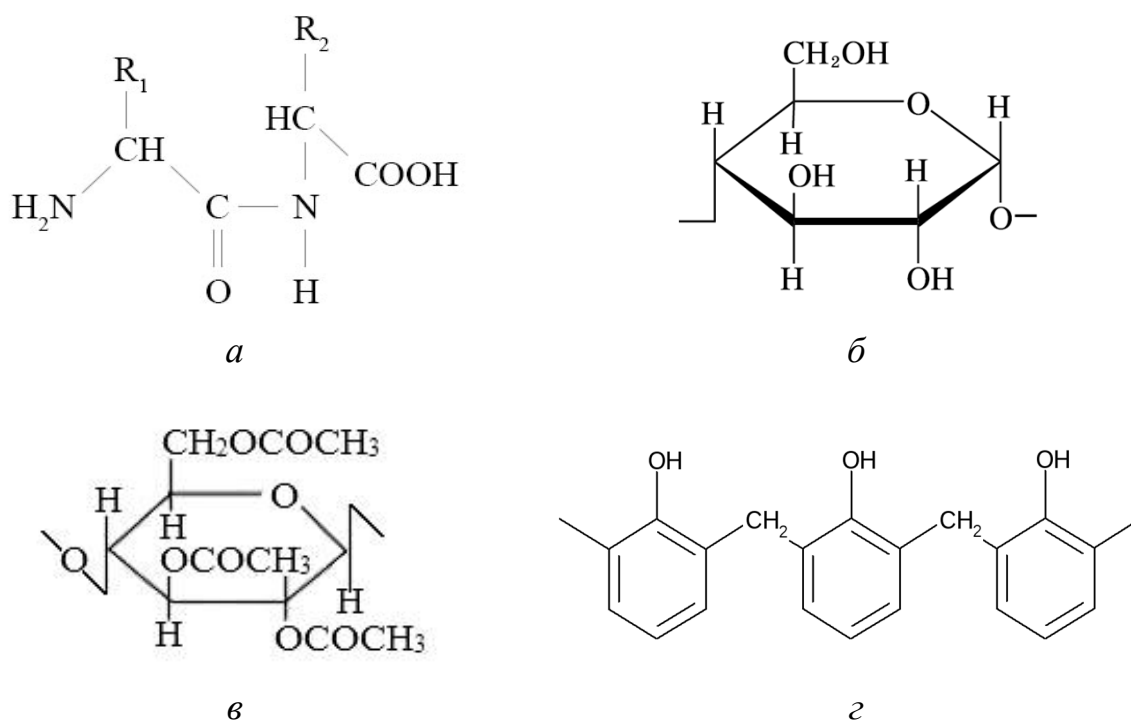


Рис. 1.4. Структурные фрагменты молекул:
природных полимеров: крахмал (а) и целлюлоза (б);
искусственных – триацетилцеллюлоза (в)
и синтетических – фенолформальдегидная смола (г)

2. По химическому составу полимерные материалы делятся на следующие:

- органические, например, полиэтилен (рис. 1.5, а);
- неорганические, например, силикаты (рис. 1.5, б);
- элементоорганические, например, фторопласт-4 (рис. 1.5, в).

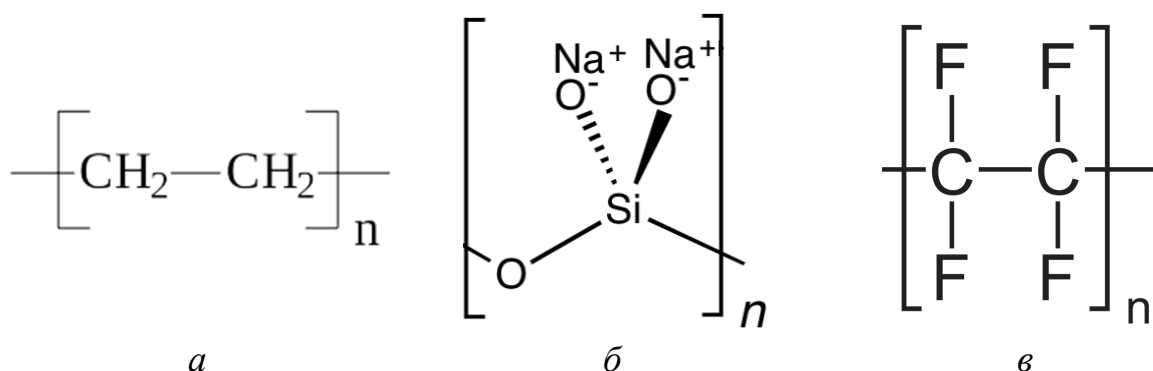


Рис. 1.5. Полимерные материалы различного химического состава:
а – органические (полиэтилен); б – неорганические (силикат натрия);
в – элементоорганические (фторопласт-4)

3. В зависимости от строения главной цепи полимеры делятся на следующие:

- гомоцепные, цепи которых построены из одинаковых атомов (рис. 1.6, а);
- гетероцепные, макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов (рис. 1.6, б).

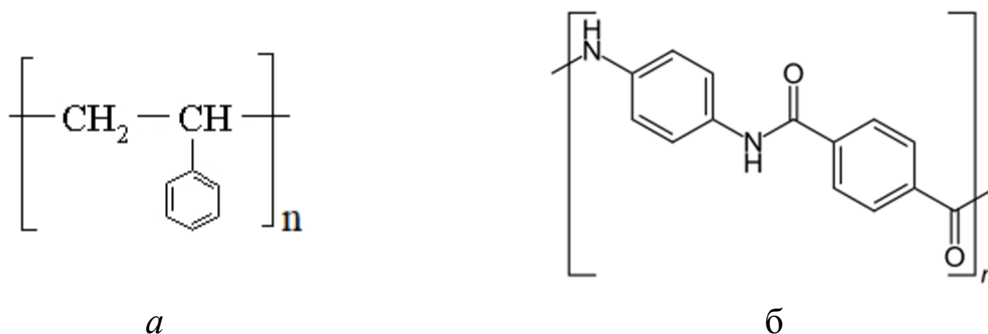


Рис. 1.6. Химическая структура:
а – гомоцепного полимера (полистирол);
б – гетероцепного (полипарафенилен-терефталамид)

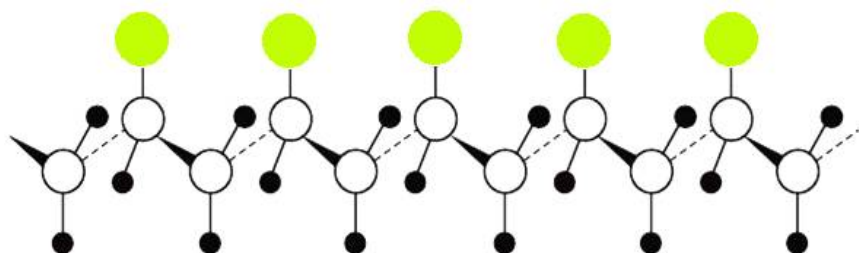
4. В зависимости от молекулярной массы (ММ) полимеры делятся на следующие:

- мономеры (с небольшой ММ);
- олигомеры (с ММ менее 540);
- высокомолекулярные (с ММ от 5 до 500 тыс.);
- сверхвысокомолекулярные (с ММ более 500 тыс.).

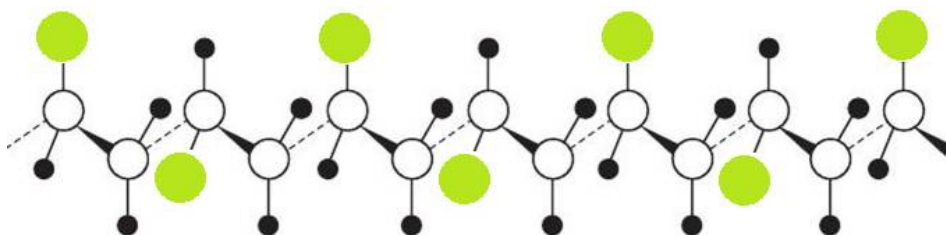
5. По пространственному строению мономерных звеньев полимеры подразделяются на следующие (рис. 1.7):

– *стереорегулярные*, в состав макромолекул которых входят одинаковые по химической структуре мономерные звенья, имеющие идентичную или различную, но чередующуюся в четкой последовательности пространственную структуру. Описываемые полимерные материалы могут быть изотактическими и синдиотактическими;

– *нестереорегулярные или атактические*; полимеры, в которых заместители расположены беспорядочно по обе стороны основной полимерной цепи.



Изотактические полимер



Синдиотактический полимер



Атактический полимер

Рис. 1.7. Пространственное строение полимерных материалов

6. По строению макромолекул полимерные материалы бывают:

- линейные (молекула состоит из цепочки мономеров), к ним относится натуральный каучук, эластомеры и другие полимеры высокой эластичности (рис. 1.8, а);
- разветвленные (цепочка из звеньев имеет боковые ответвления), например, амилопектин (рис. 1.8, б);
- сетчатые или сшитые (между соседними макромолекулами существуют поперечные связи); нерастворимые и неэластичные полимеры, например, эпоксидные смолы в стадии отверждения (рис. 1.8, в–е).

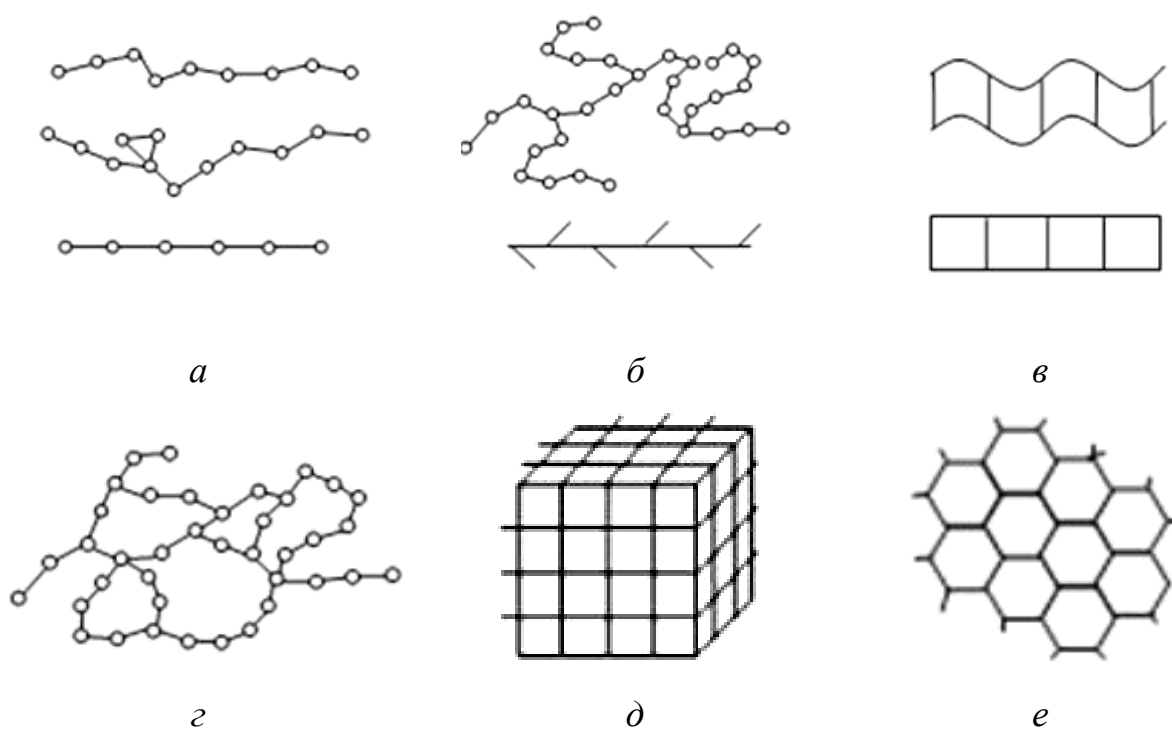


Рис. 1.8. Форма макромолекулы полимеров:
a – линейная; *б* – разветвленная; *в* – ленточная;
г – пространственная, сетчатая; *д* – паркетная

7. По составу мономеров

– *гомополимеры*, состоящие из одного вида звеньев. Примеры представлены на *рис. 1.9*;

– *сополимеры (гетерополимеры)*, состоящие из звеньев разного строения (многие полимеры с улучшенными свойствами). Примеры представлены на *рис. 1.10*.

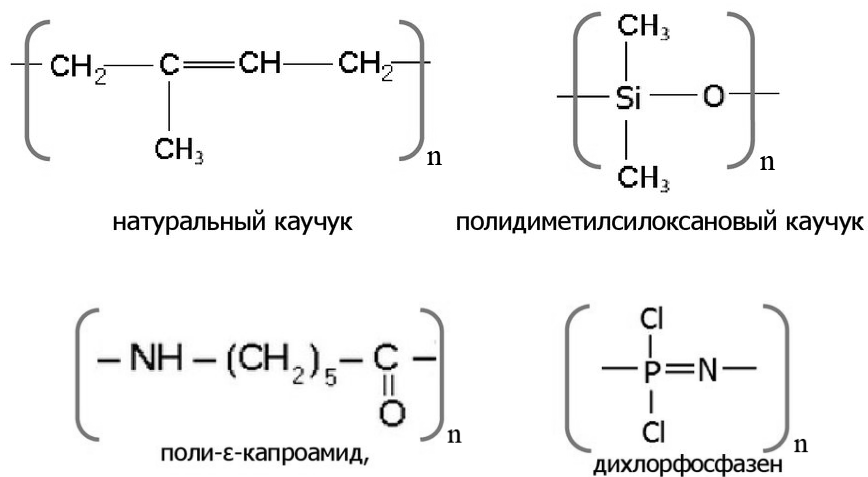
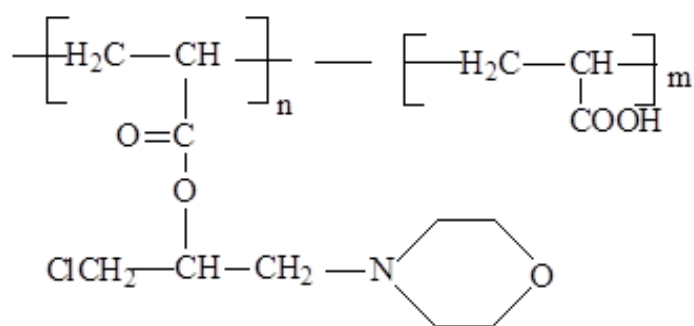
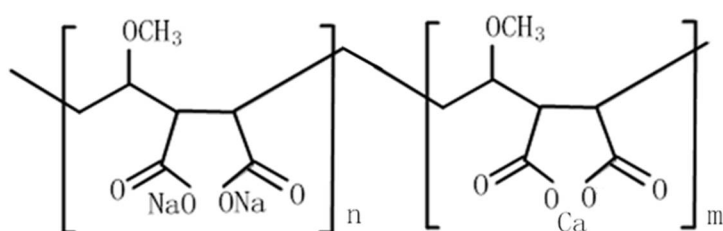


Рис. 1.9. Химическая структура гополимеров



N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат



Поли (метилвиниловый эфир / Малеиновая кислота) Сополимер

Рис. 1.10. Химическая структура сополимеров

8. По структуре полимеры разделяют на следующие:

- кристаллические, содержащие более 2/3 кристаллических структур (полиэтилен низкого давления, полипропилен, тефлон);
- аморфные, содержащие не более нескольких процентов кристаллических структур (акриловое стекло, полистирол и все сетчатые полимеры);
- аморфно-кристаллические, содержащие от 25 до 70 % кристаллических структур (полиэтилен высокого давления).

Значения степени кристалличности основных полимерных материалов представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Степень кристалличности основных полимеров

Полимер	Степень кристалличности, %	Полимер	Степень кристалличности, %
Полиэтилен высокой плотности	60–90	Поликапроамид	30–60
Полиэтилен низкой плотности	40–60	Полиэтилентерефталат	0–60
Полипропилен	40–70	Полифинилхлорид	0–40
Целлюлоза	30–70	Полихлоропрен	10–30

9. В зависимости от реакции получения полимеры подразделяются на следующие:

- *полимеризационные*, процесс получения которых не сопровождающаяся выделением побочных продуктов;
- *поликонденсационные*, процесс получения которых протекает по механизму замещения и сопровождающаяся обычно выделением низкомолекулярных продуктов, вследствие чего элементарный состав полимера отличается от элементарного состава исходных продуктов.

Важное практическое значение имеет классификация полимеров по отношению к температурному воздействию.

10. По отношению к нагреванию полимерные материалы бывают:

- *термопластичные*, которые после охлаждения возвращаются в исходное состояние без потери физических свойств (линейные и разветвленные полимеры, например, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол);
- *термореактивные*, которые после нагревания частично и необратимо разрушаются и не восстанавливают исходных свойств (сетчатые пространственные полимеры, например, эпоксидные смолы).

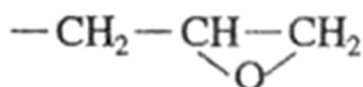
В данном издании далее будет уделено внимание полимерным композиционным материалам, полученным на основе эпоксидного связующего (реактопласт) и полипропилена (термопласт). Поэтому рассмотрим подробнее особенности структуры, способы получения и физико-механические свойства данных видов матриц, а также области применения.

Эпоксидные связующие

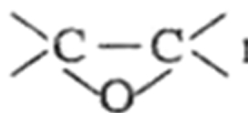
Эпоксидные смолы являются одними из лучших видов связующих для большого числа волокнистых композитов, что объясняется следующими причинами: хорошей адгезией к большому числу наполнителей, армирующих компонентов и подложек; разнообразием доступных эпоксидных связующих и отверждающих агентов, позволяющих получить после отверждения материалы с широким сочетанием свойств, удовлетворяя различным требованиям технологии; отсутствием выделения воды или каких-нибудь летучих веществ в ходе химической реакции и небольшими усадочными явлениями при отверждении; химической стойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

Химическое строение и получение эпоксидных смол

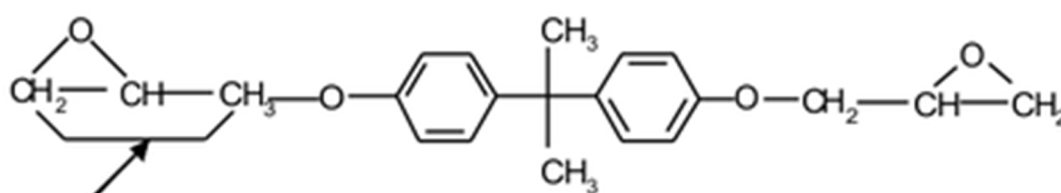
К эпоксидным смолам относят олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых:



либо эпоксидных групп:



Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах или цепях, глицидиловые – чаще всего на концах цепей. Благодаря высокой реакционной способности эпоксидные группы взаимодействуют со многими полифункциональными соединениями с образованием полимеров пространственного строения. Чаще всего встречаются эпоксидные смолы с количеством эпоксидных групп меньше 10. Степень полимеризации n может достигать 25. Например, ЭД-20 имеет только 2 эпоксидные группы, степень полимеризации n , равную 1 (по другим данным количество эпоксидных групп от 2 до 4 и степень полимеризации n от 1 до 4), и выглядит так:



Эпокс. группа

Чем больше эпоксидных групп в молекуле смолы и выше степень полимеризации, тем гуще смола. Например, если n приблизительно равно 25, то смола при комнатной температуре будет твердым пластиком. Так для смолы ЭД-8, твердой при комнатной температуре, степень полимеризации может достигать 20, а количество эпоксидных групп около 8–10.

Эпоксидные смолы, содержащие в молекуле глицидиловые группы, синтезируют из эпихлоргидрина и соединений с активным атомом водорода (спирты, фенолы, тиофенолы, карбоновые кислоты, амины, амиды), которые расположены на концах или вдоль основной цепи молекулы либо в конце алицикла. Так получают диановые эпоксидные смолы взаимодействием эпихлоргидрина и многоатомных фенолов, из которых практическое применение получил дифенилолпропан (рис. 1.11).

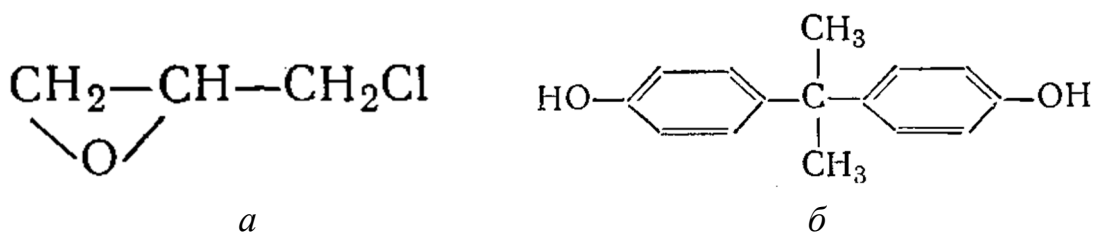
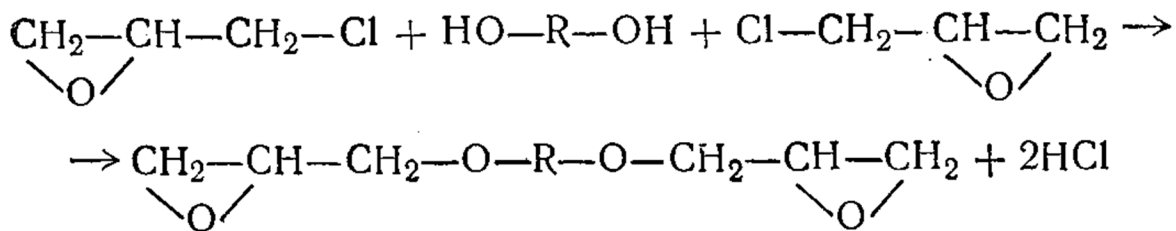
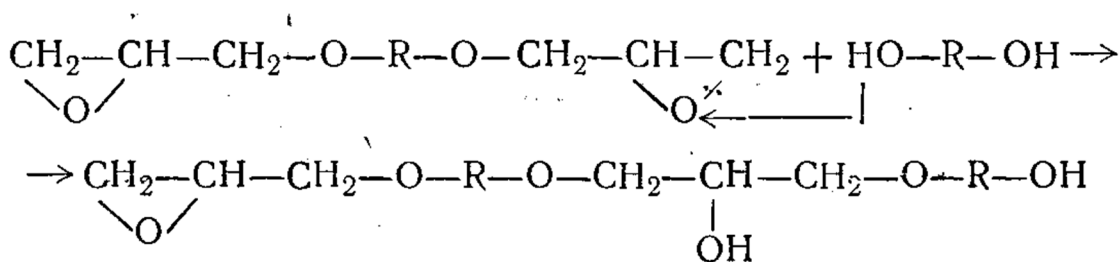


Рис. 1.11. Химическая структура:
а – эпихлоргидрина; б – дифенилолпропана

Обозначим молекулу дифенилолпропана кратко – HO—R—OH . Реакция между этими соединениями протекает в результате конденсации (выделяется хлористый водород):



Присоединение другой молекулы дифенилолпропана осуществляется в результате полимеризации с миграцией водорода:



В результате последовательных актов конденсации и присоединения (полимеризации) получается полиэпоксид, который имеет следующее химическое строение (рис. 1.12):

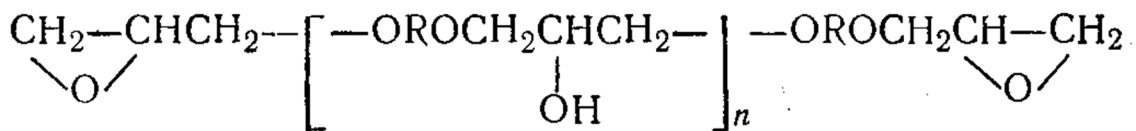


Рис. 1.12. Химическая структура полиэпоксидов

Полиэпоксид представляет собой жидкий, вязкий или твердый прозрачный *термопластичный* продукт от светлого до темно-коричневого цвета. Эпоксидные смолы по своему строению являются простыми полиэфирами, имеющими по концам эпоксигруппы, которые являются весьма реакционнонеспособными.

При действии на эпоксидные смолы соединений, содержащих подвижный атом водорода, они способны отверждаться с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых продуктов – *термореактопластов*, обладающих высокими физико-механическими свойствами. *Таким образом, термореактивными являются не сами эпоксидные смолы, а их смеси с отвердителями и катализаторами.* Самым важным свойством эпоксидных смол является их способность к быстрому переходу из жидкого (термопластичного) состояния в термореактивное состояние. Таким образом, эпоксидные олигомеры приобретают ценные свойства только после отверждения.

В качестве отвердителей используют различные вещества. Поиск отвердителей, обеспечивающих наилучшие физико-механические, диэлектрические и другие характеристики отвержденных эпокси-композиций, с одной стороны, и наиболее технологичных – с другой, является одной из важнейших задач науки и техники по переработке и применению эпоксидных олигомеров. Наиболее распространенными типами отвердителей являются: первичные и вторичные полиамины и их смеси; ангидриды; полиамиды; соединения каталитического типа. Большинство отвердителей ускоряют процесс в результате каталитического действия, другие принимают непосредственное участие в химической реакции и входят в состав смол.

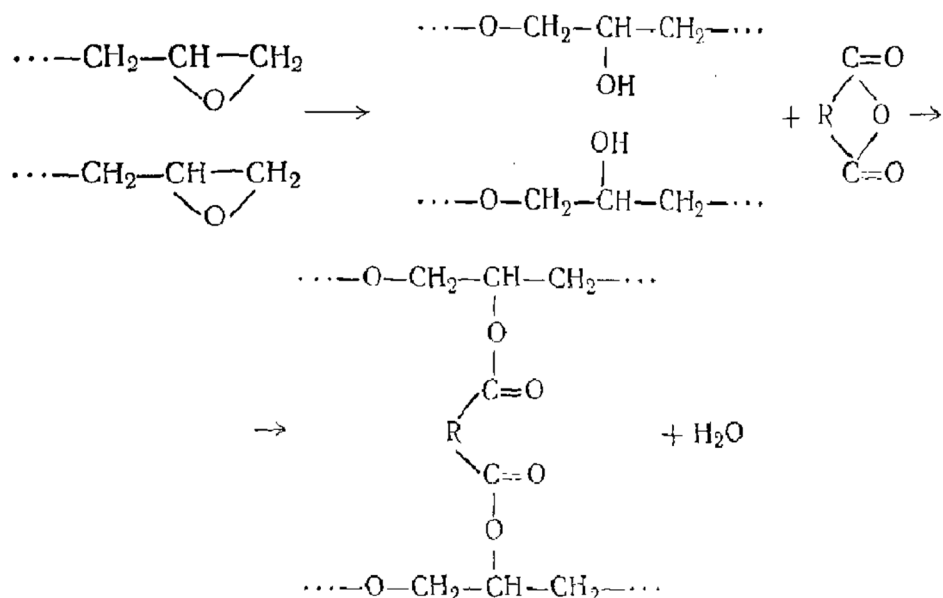
Отвердители бывают двух типов:

1. Холодного отверждения, т. е. отвердители, которые отверждают смолу при комнатной температуре. Приблизительный расход таких отвердителей на смолу: 1:10.

2. Горячего отверждения, т. е. отвердители, которые отверждают смолу при температуре 50–60 °С.

Для отверждения смол с меньшим содержанием *n* в их состав нужно вводить отвердители холодного отверждения.

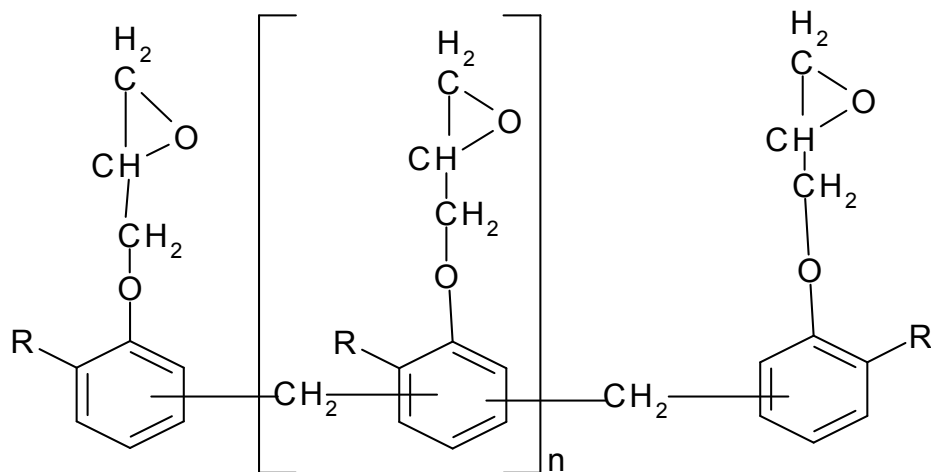
Получение термореактивных эпоксидных соединений, т. е. отверждение полиэпоксидов, ниже показано на примере использования в качестве отвердителя двухосновных кислот, вступающих в реакцию конденсации с гидроксильными группами эпоксидных смол, образуя поперечные связи:



В процессе отверждения наблюдаются два процесса – поперечное сшивание молекул эпоксидной смолы и исчезновение реакционно-способных эпоксидных групп. Эпоксидное соединение с отвердителем – это реактопласт. Реакция взаимодействия эпоксидной смолы с отверждающим агентом является необратимой. Это значит, что застывшее связующее не растворяется и не расплавляется как термопласт.

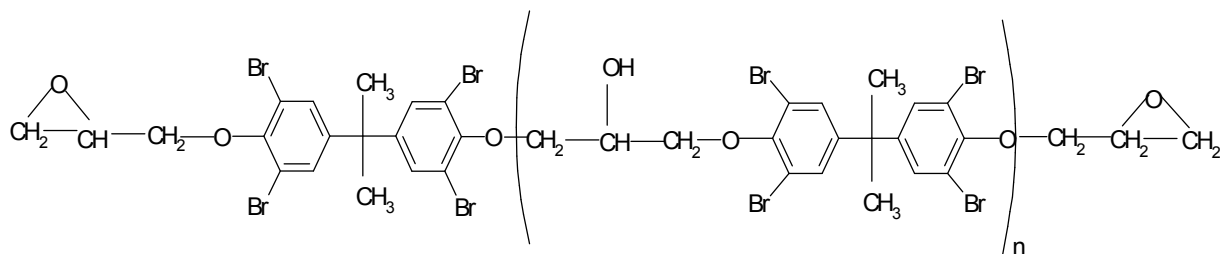
Широко используются в качестве связующих для создания композиционных материалов модифицированные эпоксидные смолы: новолачно-эпоксидные, бромированные эпоксидные связующие. Ниже остановимся на строении и свойствах этих связующих.

Новолачные (*novolac*) эпоксидные смолы имеют следующее строение:



Новолачные эпоксидные смолы – мультифункциональные смолы. Они обеспечивают наивысшие тепловые свойства и сопротивление коррозии. Широко используются для герметизации, изготовления композиционных материалов для напольных покрытий, панелей, виниловых обоев и др.

Эпоксидные связующие, в состав которых входит бром:



Бромированное эпоксидное связующее обеспечивает превосходную огнестойкость по причине содержания в ней брома, при этом физико-механические свойства остаются такими же, как у обычных эпоксидных смол.

Свойства эпоксидных связующих

Эпоксидные смолы обладают комплексом свойств, благодаря которому композиционные материалы, полученные на основе эпоксидных связующих, заняли важное место в ряду промышленных материалов.

Эпоксидные связующие обладают рядом уникальных свойств:

1) высокая адгезионная способность: вследствие своей химической структуры за счет наличия полярных гидроксильных и эфирных групп эпоксидные связующие являются распространёнными матрицами для создания композиционных материалов, прекрасными клеями;

2) отверждение смолы протекает с незначительной усадкой, поэтому на контактирующих поверхностях не происходит значительных структурных нарушений;

3) высокие механические свойства, которые частично объясняются незначительной усадкой, не вызывающей существенных внутренних напряжений, которые приводят к существенному снижению механической прочности. По прочностным показателям продукты отверждения эпоксидных смол превосходят применяемые в промышленности материалы на основе других синтетических смол;

4) легкость отверждения: эпоксидные смолы отверждаются практически при любых температурах (от 5 до 150 °С в зависимости от типа выбранного отвердителя);

5) высокая химическая стойкость, которая зависит от типа применяемого отвердителя;

6) универсальность: свойства могут регулироваться путем изменения содержания различных смол в композиции, выбором отвердителя и путем введения модификаторов и наполнителей;

7) высокие электроизоляционные свойства.

Физико-механические свойства отверждённых эпоксидных смол могут меняться в широких пределах в зависимости от введения в композицию ряда компонентов – отвердителей, наполнителей, пластификаторов и пр. Ниже в *табл. 1.2* приведены некоторые свойства отвержденных диановых эпоксидных смол.

Т а б л и ц а 1.2. Свойства диановых эпоксидных смол

Параметр	Значение
Плотность (при 20 °С), г/см ³	1,16–1,25
Механические свойства	
Прочность при растяжении, МПа	100–140
Прочность при сжатии, МПа	30–40
Прочность при изгибе, МПа	180–220
Модуль упругости, ГПа	40–50
Относительное удлинение при разрыве, %	0,5–6
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–25
Температурные свойства	
Температура стеклования, °С	60–180
Теплопроводность, Вт/(м × К)	0,17–0,19
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	0,8–1,2
Температурный коэффициент линейного расширения, град ⁻¹	(45–65) 10 ⁻⁶
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55–170

Параметр	Значение
Диэлектрические свойства	
Диэлектрическая проницаемость (20 °С, 1 МГц)	3,5–5
Тангенс угла диэлектрических потерь (20 °С, 1 МГц)	0,01–0,03
Удельное объёмное электрическое сопротивление (20 °С), Ом·м	10^{12} – 10^{14}
Электрическая прочность, кВ/мм	10–40
Адгезионные свойства	
Адгезионная прочность со стеклянным волокном, МПа	14–25

Свойства эпоксидных связующих также существенно могут зависеть от геометрии образцов. На *рис. 1.13* показано, как изменяется одно из важнейших диэлектрических свойств материала – электрическая прочность при изменении толщины образца отверждённой эпоксидной смолы.

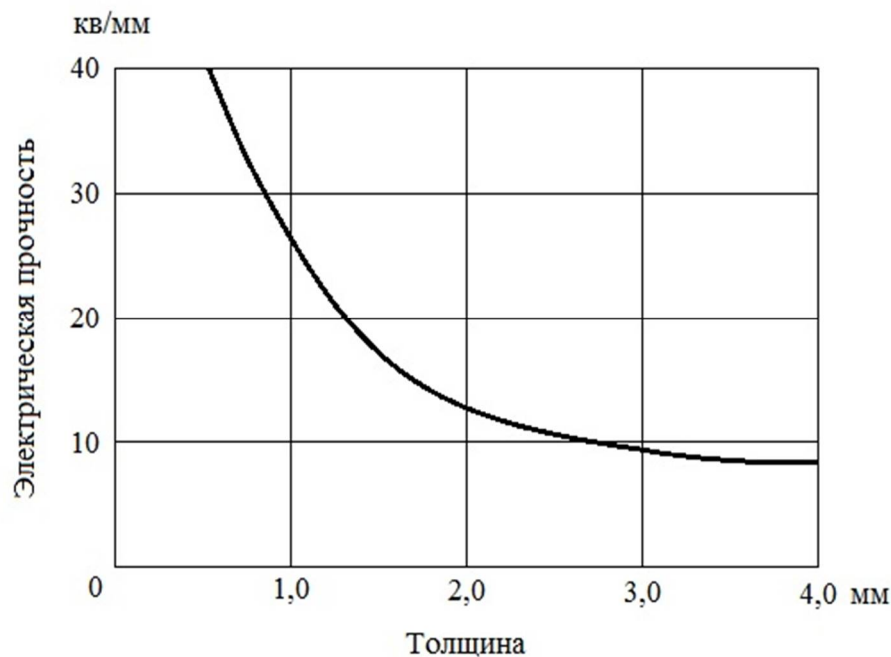


Рис. 1.13. Электрическая прочность отвержденных эпоксидных смол в зависимости от толщины образца

Применение эпоксидных связующих

Изготовление композитных соединений. Стеклоткань и углеткань, пропитанная эпоксидной смолой, обладают очень высокой прочностью при небольшом весе. Это делает композиты незаменимыми соединениями, применяемыми в судостроении, авиастроении, ракетостроении и автомобилестроении. Эпоксидная смола с кевларовым волокном – материал для создания бронежилетов. Из стеклоткани с эпоксидной смолой делают корпуса плавсредств, выдержива-

ющие очень сильные удары, различные детали для автомобилей и других транспортных средств

Наливные (полимерные) полы, ставшие очень востребованными в последнее время. Наливные эпоксидные полы по праву считаются одними из самых стойких к влажности и воздействию агрессивной химии: кислот, щелочей и растворителей. Такие полы можно мыть горячей водой и практически любым моющим средством, поэтому их предпочитают устраивать в различных лабораториях, помещениях с повышенной влажности и в жилых домах. Эпоксидные наливные полы также ценны своей уникальной ремонтпригодностью: в случае глубокой царапины или трещины достаточно одного только мазка кисточки, тогда как с полиуретановыми придется повозиться.

Дизайнерская мебель. Мебель из эпоксидной смолы, которая благодаря уникальному внешнему виду материала преобразует домашнюю обстановку. Для изготовления мебели искусные мастера используют матовые и прозрачные разновидности клея, причем каждому из них можно придать различные цветовые оттенки. Прозрачные смеси отлично сочетаются с древесиной или другими включающимися объектами. Они подчеркивают все детали декора: волокна массива, надписи или значки на металлических элементах. Даже самые мелкие элементы будут отчетливо видны даже через толстый слой заливки. Цветные красители слегка уменьшают прозрачность, зато заливка обретает насыщенный цвет. И те, и другие виды смоляных смесей используют для изготовления эксклюзивных столешниц и другой мебели.

Электроизоляция. Эпоксидная смола – диэлектрик и способна выдерживать серьёзные электрические нагрузки. Применяется в качестве заливки (герметика) для различных плат, устройств и приборов.

Гидроизоляция. Это свойство ценится как в судостроении, где эпоксидная смола интенсивно применяется, так и для создания водозащитных покрытий при постройке, например, бассейнов.

Декоративно-прикладное искусство. Из эпоксидных смол изготавливают броши, кулоны, кольца, серьги и другие украшения.

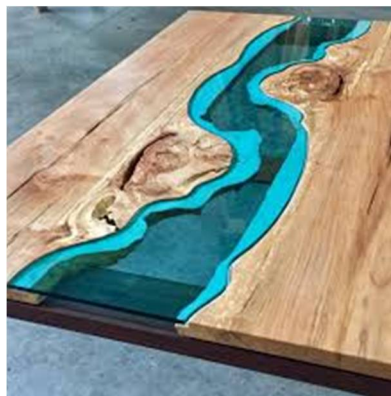
Диорамы, модели, поделки.

Изготовление прочных пропиток и покрытий для древесины и других материалов.

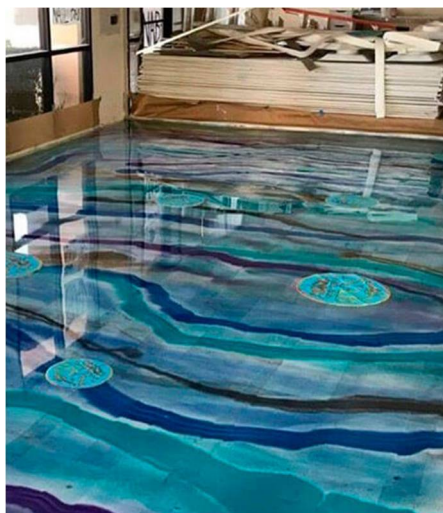
На рис. 1.14 представлены некоторые изделия, полученные с применением эпоксидных смол.



а



б



в



г

Рис. 1.14. Изделия, полученные с применением эпоксидных смол:
а – украшения; *б* – столешница; *в* – наливной пол; *г* – стеклопластик

1.2.2. Наполнители

К идеальному наполнителю предъявляются особые требования, которые очень трудно сочетать в одном наполнителе: высокая прочность, высокий уровень физико-механических свойств, низкое водопоглощение, хорошая смачиваемость, отсутствие вредных примесей, низкая стоимость, высокая химическая стойкость и термостойкость, негорючесть, доступность predания заданной формы и размеров частиц, хорошая диспергируемость. Наполнители должны хорошо совмещаться с полимером или диспергироваться в нем с образованием однородной композиции. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель-полимер» могут способствовать также реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе или специально сформованные (подробнее данная тема будет рассмотрена во второй части монографии). Также наполнители не должны изменять свои свойства при хранении, переработке и эксплуатации.

В качестве наполнителей для композитов возможно использование практически любых природных и искусственно созданных материалов после соответствующей обработки для достижения необходимой формы, структуры и размеров материала. Из одного и того же материала (например, стекла) можно получить различные по форме, структуре, размерам наполнители – это порошки, с частицами шарообразной, чешуйчатой, игольчатой, эллипсоидной формы; нити, волокна различного диаметра и длины; ткани, ленты, холсты и т. д.

Существует ряд подходов при классификации наполнителей по различным признакам: *агрегатному состоянию, природе, источнику получения, назначению*.

В данном издании наполнители, применяемые в ПКМ, будут рассматриваться с точки зрения формы наполнителей (см. *рис. 1.2*):

дисперсные (порошкообразные);

волокнистые (волокна, нити, жгуты);

листовые (слоистые) с заданной структурой (ткани, бумага, листы, ленты, сетки, пленки);

объёмные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Дисперсные наполнители

Хронологически первыми наполнителями ПКМ были дисперсные наполнители – в пресс-материалах на основе фенолформальдегидных олигомеров использовалась древесная мука.

Дисперсные наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей ПКМ, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы.

Как правило, в качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с различным размером частиц:

- крупнодисперсные: $D > 40$ мкм;
- среднедисперсные: $10 > D > 40$ мкм;
- высокодисперсные: $1 > D > 10$ мкм;
- ультрадисперсные: $D < 1$ мкм.

Содержание дисперсных наполнителей в ПКМ меняется в широких пределах – от нескольких процентов до 70–80 %. Такие ПКМ, как правило, изотропны, однако асимметричная форма частиц при условии заметной ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению некоторой анизотропии свойств – последняя более характерна для волокнистых наполнителей.

Выбор наполнителя в первую очередь обуславливается размерами его частиц и распределением по размерам (полидисперсностью), а также формой частиц и характером их упаковки.

Дисперсные материалы классифицируют **по форме** в зависимости от соотношения характеристических размеров (*рис. 1.15*). Данная классификация достаточно условна и основана на различии в площади поверхности частиц.

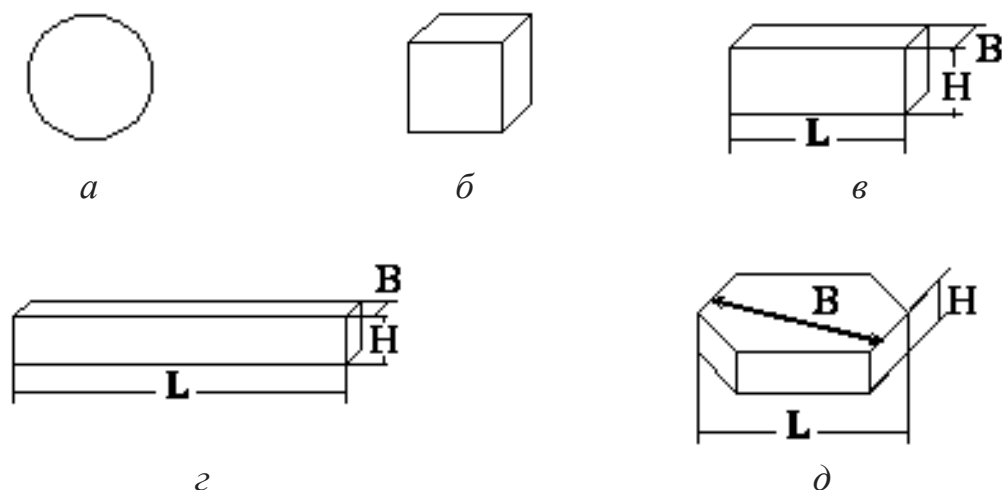


Рис. 1.15. Вид и основные размеры частиц дисперсного наполнителя:
 a – сфера; $б$ – куб; $в$ – параллелепипед; $г$ – волокно; $д$ – чешуйка;
 L – длина; H – высота; B – ширина

Форма частиц большинства наполнителей различается чрезвычайно сильно и не может быть строго охарактеризована. Поэтому только размеры частиц и площадь их поверхности могут служить основой для классификации наполнителей и оценки их влияния на свойства систем наполнитель – связующее.

В соответствии с этим вводится характеристика размера частицы – *диаметр эквивалентной сферы* (ДЭС), т. е. диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы.

Технологические свойства исходных дисперсных материалов оцениваются по следующему:

- величине влажности;
- сыпучести;
- гранулометрическому составу;
- удельному объему;
- насыпной плотности.

При повышенном содержании влаги в волокнистых материалах существенно ухудшается их сыпучесть, в результате этого в бункере перерабатывающего оборудования происходит зависание материала, приводящее к снижению точности дозирования и нарушению равномерности питания машины. Снижается качество изделий – на внешней поверхности образуются волнистости, вздутия, разводы, пузыри и трещины, наблюдается размерный брак, коробление и расслоение изделий.

Гранулометрический состав дисперсных наполнителей

Гранулометрический состав порошковых материалов позволяет судить о количественном соотношении в порошке частиц различных размеров и характеризуется размером частиц и соотношением между содержанием частиц различных размеров.

Для определения размеров частиц и фракционного состава материалов используется большое число экспериментальных методов: ситовый (при размерах частиц от 0,06 до 10 мм), микрометрический (от 0,001 до 0,06 мм), седиментационный (от 0,000 1 до 0,06 мм).

Ситовый метод заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор стандартных сит с различными ячейками и определения остатка на каждом сите. Ситовый анализ является основным методом дисперсного анализа материала. Однако этот метод не дает представления об истинных размерах частиц, так как через отверстие сетки могут пройти такие частицы, длина которых больше, а ширина меньше, чем размер ячейки. Таким образом, результаты ситового анализа характеризуют не средний, а наименьший размер частиц.

Сыпучесть порошковых наполнителей

Сыпучестью называется способность материала равномерно истекать через отверстие в стенке сосуда. Сыпучесть чаще всего характеризуется временем (в секундах), необходимым для опорожнения металлической воронки с цилиндрическим отверстием определенных размеров или скоростью (килограммы в секунду) вытекания материала из воронки. Критериями оценки сыпучести порошкообразных и гранулированных материалов также могут служить угол естественного откоса, угол обрушения, угол осыпания и др.

На сыпучие свойства материала существенное влияние оказывают:

- межчастичное взаимодействие (внутреннее трение);
- влажность материала;
- плотность;
- гранулометрический состав и др.

Хорошей сыпучестью обладают монодисперсные материалы с частицами сферической формы, так как они имеют малый коэффициент внутреннего трения и большую насыпную плотность. Полидисперсные материалы имеют плотность и сыпучесть, неоднородную по объему.

Методика определения сыпучести по углу естественного откоса основана на измерении угла между горизонтальной плоскостью и образующей конуса, самопроизвольно создаваемого сыпучим материалом.

Чем выше сыпучесть материала, тем меньше угол естественного откоса. Для гранулированных материалов угол естественного откоса находится, как правило, в интервале от 30 до 50° (для материалов с хорошей сыпучестью угол естественного откоса меньше 40°).

Объемные характеристики дисперсных наполнителей

Объемные характеристики материалов характеризуются:

- насыпной плотностью;
- удельным объемом;
- коэффициентом уплотнения.

Данные характеристики дисперсных наполнителей зависят от следующего:

- плотности и формы отдельных частиц;
- гранулометрического состава;
- влажности.

В процессе переработки материалов с малой насыпной плотностью и большим коэффициентом уплотнения возникает необходимость в большом объеме загрузочной камеры и увеличении времени формования, что приводит к снижению производительности и росту удельных энергозатрат прессового оборудования, литевых, экструзионных и валковых машин. В сырье с малой насыпной плотностью содержится большое количество воздуха, ухудшающего теплопроводность материала. При переработке таких материалов предварительно применяют уплотнение материала (при прессовании) или применяют перерабатывающее оборудование с отводом газообразных веществ из расплава (литье, экструзия).

Насыпная плотность и *удельный объем* выражаются соответственно массой единицы объема ($\text{кг}/\text{м}^3$) и объемом единицы массы ($\text{м}^3/\text{кг}$) свободно насыпанного материала, они связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Таблетированность дисперсных наполнителей

Стандартной характеристикой относительного изменения объема материала в процессе формования служит *коэффициент уплотнения*. Его определяют как отношение плотности материала в отформованном виде к насыпной плотности материала. Процесс уплотнения можно изучать на примере таблетированности материала.

Таблетированность – это способность материалов уплотняться без спекания или сплавления. Она зависит от размера частиц и однородности гранулометрического состава, а также от наличия в материале влаги.

Волокнистые наполнители

Волокнистые наполнители – это непрерывные волокна, типа войлока, или рубленные длинно или коротковолокнистые волокна. Они обладают усиленными армирующими способностями и позволяют формировать стеклопластиковые конструкции особой прочности.

Применение волокнистых наполнителей предоставляет возможность производить стеклопластиковые материалы экструзионным способом или литьём под давлением. Концентрация волокнистых наполнителей в стеклопластиковых изделиях не должна превышать 50 %. Волокнистые наполнители повышают механические характеристики стеклопластиков, однако их недостаточная текучесть не позволяет использовать их при формировании сложно конструктивных изделий.

Волокна имеют шероховатую неправильную или гладкую цилиндрическую форму. Гладкие волокна недостаточно сцепляются с матрицей, но ускоряют процесс смачивания полимерными смолами.

Волокна в полимерных материалах распределяются слоями, параллельно или хаотично. Отверждающими полимерными компонентами покрывают волокнистые наполнители напылением или ручным способом. Ручное нанесение не позволяет распределять полимерные связующие равномерно и полностью смачивать волокна. При производстве термопластов волокнистые наполнители перемешиваются со смолами механически. При последующей обработке наполненных композиций большая часть волокон разрушается.

Волокнистые наполнители среди всех наполнителей занимают второе место после дисперсных по частоте применения. Волокнистым наполнителям можно придать и зафиксировать различную структуру. Они применяются в виде нитей, жгутов, ровингов, при создании конструкционных, высокопрочных и высокомодульных полимерных композиционных материалов. Волокнистые наполнители получают из металлов (железа, вольфрама, титана, молибдена), кварца, базальта, керамики. Наибольшим распространением пользуются стеклянные, углеродные, базальтовые, борные и полимерные волокна диаметром 5–100 мкм круглого и профильного сечений. Также особый интерес представляют монокристаллические волокна (нитевидные кристаллы), полученные из металлов, их окислов, карбидов, нитридов. Их отличительной особенностью является исключительно высокий модуль упругости и прочность при растяжении.

Эффективность применения волокон в ПКМ возрастает с увеличением их длины. Существует понятие *критической длины волокна* $L_{кр}$, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в композите, возрастает и при $L = L_{кр}$ становится равным прочности волокна. При разрушении ПКМ, наполненного волокном $L < L_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т. е. композит разрушается по границе волокно – полимер. Волокна с $L > L_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют всю прочность в полимерной матрице. Прочность полимера, наполненного волокном $L > L_{кр}$, значительно больше, чем для волокон с $L < L_{кр}$. Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродное волокно) до 400 мкм (стеклянные волокна). Волокна длиной 3–12 мм (короткие волокна) используют для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной менее 1–2 мм – заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) – пресс-материалов (волокнитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол); непрерывные волокна ($L \rightarrow \infty$) используют для создания высокопрочных, высокомодульных конструкционных ПКМ.

Основные виды волокон (углеродные, стеклянные) выпускаются круглого сечения диаметром 8–20 мкм, а также треугольного, ромбического и других форм сечения. Непрерывные волокна, имеющие форму сечения, отличную от круглой, называются профильными (рис. 1.16). Применение волокон различных профилей позволяет уменьшить плотность пластиков, увеличить удельную жёсткость и прочность при сжатии, повысить теплоизолирующие и диэлектри-

ческие свойства, что в свою очередь дает возможность увеличить плотность упаковки волокон в композиции и повысить прочность пластика. Также производятся полые волокна, которые позволяют снизить плотность композиционного армированного материала.

В зависимости от соотношения механических свойств полимеров и наполнителя, а также размера волокон и характера взаимодействия полимера с наполнителем волокно может проявлять свойства как дисперсных, так и армирующих наполнителей, которые обладают лучшими упрочняющими свойствами.

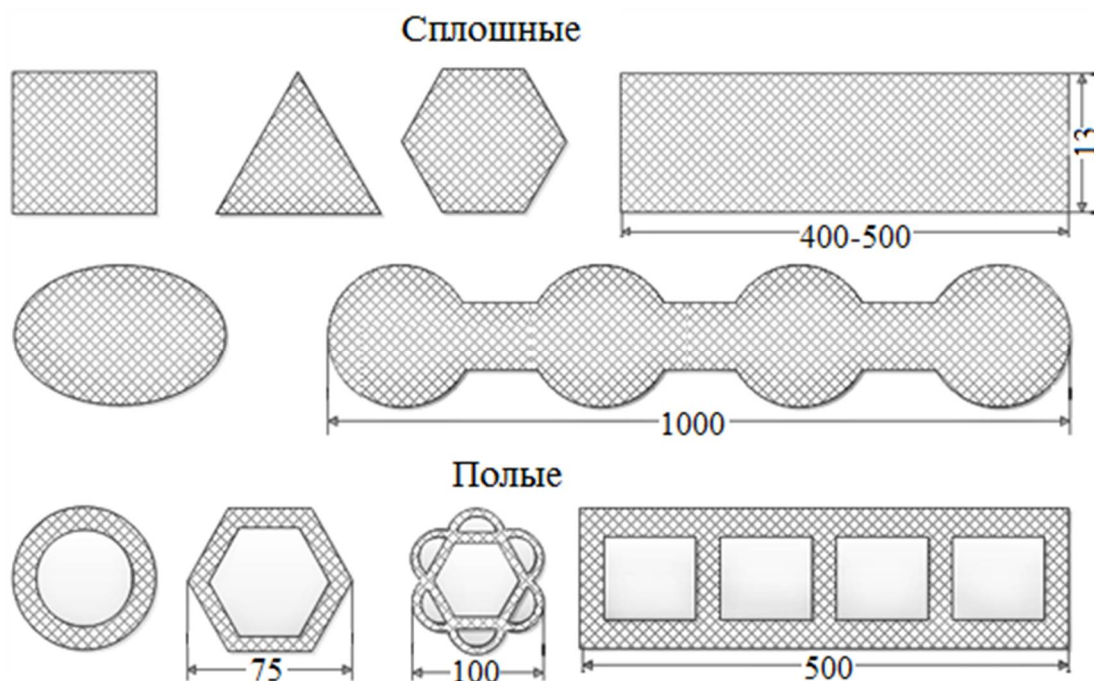


Рис. 1.16. Формы сечения профильных волокон
(приведены ориентировочные размеры в мкм)

Содержание волокнистых наполнителей в термопластах составляет обычно 15–40 %, в реактопластах – 30–80 % от массы полимера.

Для улучшения адгезии на границе волокно – полимер выпускаемые волокна аппретируются. В качестве аппретов чаще всего используют кремнийорганические и металлсодержащие органические соединения.

Основными видами армирующих волокнистых наполнителей являются следующие материалы в зависимости от их длины (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Классификация волокнистых наполнителей по длине

Короткие волокна. Являются одним из основных видов армирующих наполнителей. Диапазон длин резаных (рубленых) волокон может быть очень широким – от 3–10 мм (для изготовления бумаг или премиксов на основе термопластов) до 30–40 мм (в волокнитах на основе реактопластов). Как исходный материал сами короткие волокна применяются редко, поскольку они неудобны при дозировании (недостаточно рассыпчаты) и плохо диспергируются в матрице. Обычно на их основе изготавливаются волокнистые армированные полуфабрикаты – наполненные волокнами гранулы, премиксы и пресс-волокниты. Их применение гораздо удобнее при дозировке и последующем процессе изготовления изделий. Премиксы часто изготавливаются путем совместного экструдирования ровингов (жгутов) с термопластичной матрицей в виде прутков и резки (дробления) их на гранулы с длиной резки, соответствующей заданной длине волокон.

Особым случаем является получение фибриллированных синтетических волокон (фибриллятов, часто называемых «пульпой») как для изготовления синтетических бумаг, так и для непосредственного введения в состав волокнистых композитов. Среди синтетических волокон фибриллируются те, которые имеют высокоанизотропную фибриллярную структуру – высокоориентированные целлюлозные, параарамидные и некоторые др. Практическое применение приобрели, прежде всего, параарамидные фибрилляты, получаемые путем механической дезинтеграции готовых волокон в водной среде. Параарамидные фибрилляты часто изготавливают из технологических отходов волокон и нитей. Высокая стоимость параарамидов делает такое использование отходов волокон вполне рентабельным, кроме того, они позволяют получать композиты улучшенных свойств, в частности, с повышенной прочностью на сдвиг.

Нити, жгутики (ровинги), жгуты и ленты на их основе являются однонаправленными армирующими волокнистыми наполнителями и применяются для изготовления высокопрочных, однонаправленных композитов, а также намотанных изделий. Также используются и для получения слоистых пластиков путем выкладки слоев во взаимно перпендикулярных направлениях или под различными углами. Такое послойное расположение наполнителя особенно важно в случае прессования композитов на основе хрупких нитей, где в текстильных структурах наличие перегибов приводит к снижению механических свойств волокон (нитей) или их разрушению при прессовании.

При получении жгутиков (ровингов), жгутов и однонаправленных лент методом сложения (трощения) важное значение имеет равномерное сложение отдельных нитей без их неоднородности, которая может приводить к неравномерности их нагружения в готовом композите и снижает его механические характеристики в направлении армирования (прочность, модуль деформации). Разнодлинность особенно сказывается в случае высокомодульных волокон (нитей) с малыми деформациями при разрыве.

В некоторых случаях (например, в случае углеродных волокон) применяются тканые ленты, где армирующие нити являются основой, а редко расположенный уток служит в основном для фиксации нитей и сохранения структуры лент. Следует также отметить, что высокомодульные нити, жгуты и ленты, предназначенные для получения особо прочных однонаправленных и намотанных изделий, должны уже в технологии их получения наматываться на патроны большого диаметра во избежание появления наведенной неоднородности между отдельными элементарными или комплексными нитями. Так, например, для арамидных и углеродных нитей с линейной плотностью 100 текс и более наружный диаметр патрона желательно иметь не менее 80–100 мм.

Комбинированные и гибридные волокнистые материалы на основе волокнистых слоев, нитей и различных текстильных структур применяются в некоторых случаях для обеспечения заданных механических характеристик композитов и изделий на их основе, особенно в случаях сверхпрочных органических волокон и нитей, имеющих высокий уровень удельных механических характеристик при растяжении, но высокую анизотропию свойств и поэтому недостаточный их уровень в трансверсальном направлении и при сдвиге. Это вызывает необходимость повышения поперечных свойств в анизотропных композитах (однонаправленных структурах).

Необходимость повышения поперечных свойств особенно важна при армировании параарамидными волокнами, нитями и лентами на их основе. В этом случае в качестве второго компонента используются углеродные, стеклянные или другие виды неорганических волокон и нитей. При этом возможно как получение гибридных армированных волокнистых наполнителей (лент, жгутов), так и совместное их применение в процессе послойной выкладки при получении композиционных волокнистых материалов. Гибридные армированные волокнистые наполнители могут быть получены в виде волокнистых слоев, тканей, плетеных структур, вязаных (трикотажных) материалов.

Еще одной целью применения гибридных армированных волокнистых наполнителей является придание им некоторых дополнительных физических или других свойств. Так, например, для получения электропроводных ПКМ и изделий из них в волокнистые наполнители вводятся электропроводящие углеродные волокна или нити. Таким путем создаются композиты с заданной электропроводностью или обладающие антистатическими свойствами.

Важным случаем является изготовление гибридных армированных волокнистых наполнителей, где второй компонент несет вспомогательные функции и затем либо удаляется, либо входит в состав матрицы при получении композита. Примером этого является получение тканых или вязаных армированных воло-

нистых наполнителей из жестких и хрупких нитей – углеродных или тонких проволок тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и др.). В качестве нити-спутника используется хлопчатобумажная пряжа (удаляемая затем выжиганием, кислотным травлением или она остается в составе композита), а также растворимая поливинилспиртовая нить (ее можно удалить растворением горячей водой или она набухает и входит в состав почти любого термореактивного связующего).

Расположение армирующих волокон в волокнистых наполнителях и полимерных композитах

Для волокнистых ПКМ расположение армирующих волокон имеет определяющее значение и задается строением армирующего волокнистого наполнителя. Основные варианты расположения волокон в армирующих наполнителях и, соответственно, в получаемых на их основе композитах приведены на схемах *рис. 1.18*.

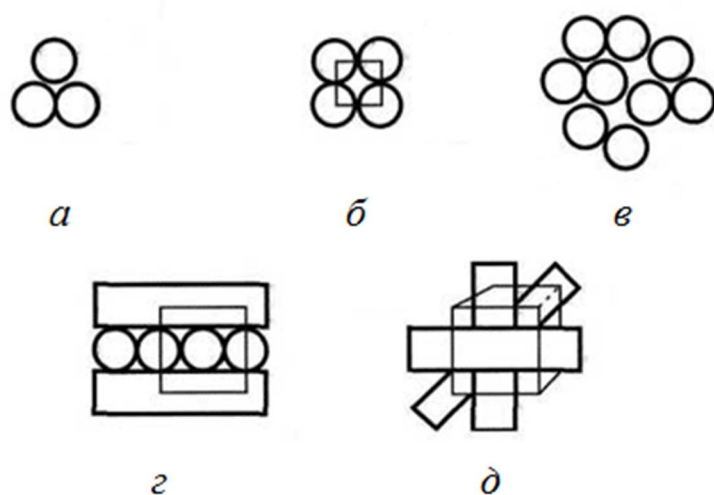


Рис. 1.18. Схема плотной и реальной укладки волокон в армированных пластиках: *а* – гексагональная (по треугольнику); *б* – по квадрату; *в* – реальная однонаправленная укладка; *г* – перекрестная; *д* – трехмерная

Во всех случаях выбора армирующего волокнистого наполнителя необходимо стремиться к наиболее полной реализации его механических характеристик в получаемом ПКМ и изделии. Это зависит от выбора вида, структуры и расположения армирующего волокнистого наполнителя и объемной степени армирования (объемной доли волокон в композите).

С увеличением степени армирования механические свойства пропорционально возрастают. Однако эта зависимость выдерживается только в определенных пределах (*рис. 1.19*), так как на нее влияют при малых степенях армирования особенности свойств волокон – их модуль упругости и хрупкость. Так, например, для углеродных волокон (с высоким модулем упругости и малой деформацией до разрыва и поэтому хрупких) прямая пропорциональность не выдерживается при малых степенях армирования, поскольку матрица (связующее) во время деформирования, увлекая волокна за собой, приводит к их разруше-

нию (рис. 1.19 справа). При больших степенях армирования недостаток связующего для заполнения межволоконного пространства выше критического значения (67–70 %) приводит к нарушению монолитности композита и, соответственно, появлению в нем неравномерности напряжений, а поэтому к разрушению при меньших значениях механических напряжений, чем для монолитных образцов.

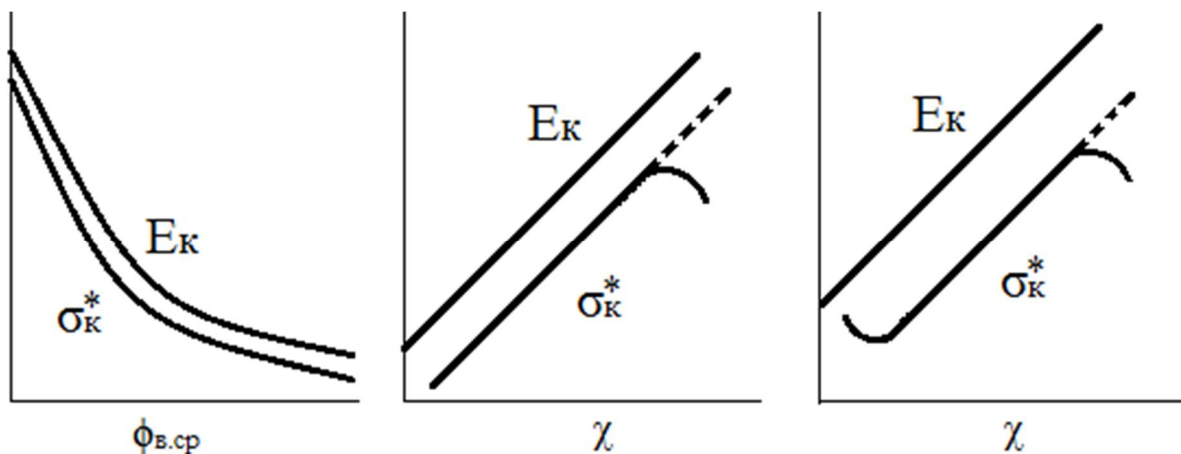


Рис. 1.19. Зависимости механических свойств композита от ориентации армирующих волокон ($\phi_{в.ср}$) и объемной степени армирования (χ).

Правый рисунок характерен для особо хрупких, например, углеродных волокон

Предельную степень наполнения или армирования можно рассчитать, исходя из плотной геометрической укладки шаров или цилиндров. Она составляет следующие величины:

- для наиболее плотной укладки шаров $\chi = 0,524$;
- при наиболее плотной укладке цилиндров по треугольнику (гексагональная упаковка) $\chi = 0,907$;
- при укладке цилиндров по квадрату $\chi = 0,785$;
- при перекрестной слоевой укладке цилиндров $\chi = 0,785$;
- при плотной трехмерной укладке цилиндров $\chi = 0,59$.

Однако такая плотная укладка практически невозможна и даже вредна, так как необходимо, чтобы каждое волокно было окружено слоем матрицы (связующего) для обеспечения наиболее высокой адгезии волокон и получения монолитности композита и изделия.

Существуют методы повышения объемной степени армирования. Это применение смеси наполнителей различных размеров, так что они более плотно заполняют объем. В случае однонаправленных армированных волокнистых наполнителей – это армирование на базе элементарных нитей различных поперечных размеров, что позволяет несколько повысить объемную степень армирования. Для органических волокон предложено их профилирование путем вальцевания или протяжки через фильеры при нагревании, так что их профиль приближается к многограннику (близкому к правильному шестиграннику), а это заметно повышает возможную степень армирования. Следует также обра-

тить внимание на то, что в практике получения ПКМ и изделий из них обычно указывается соотношение компонентов по массе, которое в случае конструирования высокопрочных изделий с высокими степенями армирования необходимо пересчитывать на объемную степень армирования с учетом плотностей компонентов.

Стекланные волокна являются наиболее распространенным материалом, используемым в качестве армирующего наполнителя. Основными достоинствами этих волокон являются низкая стоимость, простота производства и переработки, а также высокая прочность при условии осторожного обращения с ними после вытяжки, хотя, в любом случае, процессы рубки волокон и формирования изделий из наполненных композиций неизбежно сопровождаются разрушением некоторой части волокон. При всех достоинствах стекланные волокна имеют два существенных недостатка, первый – низкая жесткость, что требует усиления элементов конструкций из стеклопластиков и препятствует полной реализации прочности волокон, и второй недостаток – значительная потеря прочности при увеличении влажности среды или непосредственном контакте с водой. При этом даже путем длительной сушки в вакууме не удастся достичь полной десорбции влаги с поверхности волокон и как следствие – восстановить изначальную прочность материала.

На данный момент разработано большое количество разнообразных марок стекол, волокна из которых обладают улучшенными характеристиками – повышенной прочностью, химической и электрической стойкостью и т. д. (табл. 1.3). Основной объем стекланных волокон производят из алюмоборосиликатного стекла *типа «Е»*, высокопрочного стекла *типа «S»* и высокомодульного стекла типа «ВМ-1».

Таблица 1.3. Характеристики некоторых минеральных волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм	Прочность, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления (размягчения), °С
Металлическое (сталь)	7800	50–100	2–3	200	5–10	1200
Стекланное (марки Е)	2540	10–15	3,5	785	4–5	840
Кварцевое	2200	5–80	2,1	100–110	0,2	1650–1700
Асбестовое	2400	–	2,5–3,0	50–170	2–3	1500–1550
Базальтовое	2800	9–13	2,0–2,25	75–90	4–5	1250–1300

Стекловолокно характеризуется прочностью, теплостойкостью, диэлектрическими свойствами, низкой теплопроводностью; получают волокна продавливанием стекломассы через специальные фильтры; применяют для получения теплоизоляционных материалов, конструкционных материалов.

Прочность различных стекловолокон находится в пределах 1–6 ГПа и зависит, помимо состава и условий вытяжек при их изготовлении, от степени дефектности волокон (наличия поверхностных микротрещин, внутренних пустот и различных инородных включений), взаимодействия с влагой, структурой неоднородности (микрообъемы с несколько отличной структурой, плотностью, химическим составом), теплового взаимодействия.

Помимо того, прочность стекловолокон зависит от продолжительности нагружения. При длительном статическом нагружении их прочность снижается.

При комнатной температуре, нормальной влажности (50–55 %) и кратковременном нагружении стекловолокно ведет себя как идеально упругое тело, подчиняясь закону Гука вплоть до момента разрушения.

Для изготовления высокопрочных и высокомодульных стеклопластиков применяют волокна из стекла магнезиального алюмосиликатного состава (стекла ВМ-1 и ВМП, за рубежом – S-994). Для изготовления АП с повышенной кислотностью применяют щелочные составы (стекла 7А, С), для радиационной защиты – свинцовое стекло (состав L). Для АП высокотемпературного и теплозащитного назначения предназначены тугоплавкие волокна (кремнеземные, кварцевые и базальтовые).

Углеродные волокна (УВ) значительно более жесткие, а поскольку по прочности они не уступают лучшим стеклянным волокнам, напряжения, которые выдерживают материалы на их основе, значительно выше, чем в случае стеклопластиков при меньших допустимых деформациях (*табл. 1.4*). Эти волокна, так же как и стеклянные, производятся непрерывным способом, и технология производства изделий из материалов на их основе незначительно отличается от технологии изготовления изделий из стеклопластиков.

Из свойств углеродных волокон стоит особо отметить высокую прочность и модуль упругости при растяжении и изгибе по сравнению со стеклопластиковыми, малую плотность, высокую электропроводность, низкие коэффициенты трения и термического расширения. А также сравнительно высокую химическую и коррозионную стойкость при обычных условиях, однако под воздействием сильных окислителей и галогенов их стойкость значительно уменьшается (особенно при повышенных температурах). Это свойство используется для обработки поверхности высокомодульных волокон в целях повышения межслоевой прочности, малое значение которой представляло серьезную проблему в первые годы создания карбопластиков.

Т а б л и ц а 1.4. Свойства углеродных волокон

Страна, марка волокна	Исходное сырье	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль, ГПа	Предельное удлинение, %
Россия					
Урал-24	ГТЦ	1750	1–9	175	1–1
Вмм-5	ПАН	1750	2–9	450	0–7
ЛУ-4		1700	3–2	250	1–3
УКН-П		1750	4–5	240	–
Кулон		1950	3–3	600	0–4
США					
P-100	Пек	2200	2–4	690	0–3
P-120		2200	2–2	820	0–3
T-50	ГТЦ	2670	2–4	390	0–8
IM-7	ПАН	1800	4–7	280	1–8
Япония					
T-1000	ПАН	1800	7–2	300	1–9
M-305		1730	5–5	300	1–9
M-40 J		1770	4–4	380	1–2
M-60 J		1940	3–8	590	0–7

Обычно углерод и графит стойки к воздействию щелочных растворов при всех концентрациях и температурах, а также водных растворов большинства неорганических солей вплоть до температуры их кипения. Углеродные волокна при 50 °С существенно не снижают прочности или модуля упругости под действием 50 % (об.) соляной, серной и азотной кислот, раствора едкого натра, гидрофосфорной и ортофосфорной кислот. При 20 °С волокна стойки к действию ледяной уксусной кислоты, 90 % (мас.) муравьиной кислоты, 32 % бензолсульфоновой кислоты и 0,880 М водного раствора аммиака. Углеродные волокна легко реагируют с большинством расплавов металлов.

Серьезным недостатком ПКМ на основе высокомодульных углеродных волокон является очень малая межслоевая прочность при сдвиге, не превышающая 14–28 МПа. Для повышения этого важного показателя до 70 МПа были разработаны методы обработки поверхности волокон, заключающиеся обычно в их окислении или галогенировании.

Также при создании конструкций, требующих повышенной стойкости к ударным нагрузкам, необходимо учитывать, что ударная вязкость композитов с углеродными волокнами обычно мала.

Армирующие нити образуются комплексами однонаправленных УВ, которые по своим физико-механическим свойствам (прочностью σ_p и модулю упругости E) условно квалифицируются на следующие:

- высокопрочные ($\sigma_p \approx 3$ ГПа);
- сверхвысокопрочные ($\sigma_p \approx 4,5$ ГПа);
- низкомодульные ($E \leq 100$ ГПа);

- среднемодульные ($E \approx 200\text{--}320$ ГПа);
- высокомодульные ($E \geq 350$ ГПа);
- ультравысокомодульные ($E \geq 450$ ГПа).

Углеродные волокна в составе армирующих нитей, жгутов и ровниц сохраняют свои исходные физико-механические свойства в наибольшей мере.

Углеродные армирующие ленты, используемые главным образом для выкладки, представлены в отечественной практике марками ЛУ, ЭЛУР и УОЛ (табл. 1.5). Армирующие ленты типов ЛУ и ЭЛУР получают на стадии ткачества исходных полиакрилонитрильных нитей, которые затем подвергаются окислению, карбонизации и графитизации с образованием конечного углеродного продукта. Натяжение волокон в процессе преобразования полимерной структуры в углеродную обеспечивает высокую продольную прочность УВ, в то время как поперечная прочность резко снижается, проявляя впоследствии при переработке армирующих лент в изделия склонность к расщеплению.

Таблица 1.5. Свойства углеродных лент

Тип ленты	Ширина ленты, мм	Линейная плотность, м/г	Кол-во нитей на 10 см, не менее	Прочность при растяжении в углепластике, ГПа, не менее	Прочность при сжатии в углепластике, ГПа, не менее	Модуль упругости при изгибе, ГПа
ЛУ-П 0,1-А	255±20	30±5	400±25	0,7	0,7	157±25
ЛУ-П 0,1-Б	255±20	30±5	400±25	0,6	0,7	157±25
ЛУ-П 0,2-А	255±20	35±5	485±30	0,7	0,7	157±25
ЛУ-П 0,2-Б	255±20	35±5	485±30	0,6	0,7	157±25
Элур П-А	245±30	35±5	420±25	0,9	0,9	145±25
Элур П-Б	245±30	35±5	420±25	0,8	0,8	145±25
Элур 0,008ПА	220±20	15±5	570±25	0,9	0,9	145±25

Ленты типа УОЛ, наоборот, обладают достаточной прочностью в поперечном направлении, чтобы предотвращать расщепление. Для этого в качестве уточной нити используется полиарамидная нить СВМ с линейной плотностью 29,4 текс, а в качестве основы – углеродная нить УКН/5000 с линейной плотностью 390 текс или УКН-П/2500 с линейной плотностью 200 текс. Содержание нитей СВМ в общей массе ленты составляет 10 %. Преимуществом использования углеродных армирующих лент, по сравнению с тканями наполнителями, является возможность укладки УВ в составе углепластиков с минимальным количеством перегибов в местах расположения тонких уточных нитей.

Борные волокна характеризуются уникальным сочетанием свойств – высокой прочностью и жесткостью и в то же время низкой плотностью, что резко отличает их от других волокнистых наполнителей композиционных материа-

лов. Материалы на основе борных волокон обладают значительно более высокими показателями механических свойств, чем материалы на основе стеклянных и углеродных волокон. Также обладают более высокими механическими характеристиками (за исключением прочности при сдвиге), чем алюминиевые и титановые сплавы. Ближайшим конкурентом борных волокон являются углеродные волокна (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Свойства борных волокон, получаемых осаждением бора на вольфрамовую проволоку

Волокно	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение при разрыве, %
Борное волокно (Россия)	2500	3,6	400	0,9
<i>Avco</i> (США)	2500	3,4	400	0,85
<i>Toshiba</i> (Япония)	2500	3,6	390	0,84
<i>SMPE</i> (Франция)	2500	3,6	410	0,88

Борные волокна находят широкое применение в производстве композиционных материалов на основе эпоксидной и алюминиевой матриц. КМ на основе борных волокон и алюминиевой матрицы имеют ряд преимуществ перед аналогичными материалами на основе эпоксидной матрицы. Так, они могут работать до температур около 370 °С, а перерабатываться на обычном технологическом оборудовании, используемом в металлургическом производстве.

В настоящее время промышленность выпускает борные волокна различного диаметра, наибольшее распространение получили волокна диаметром 100, 140 и 200 мкм. Стремление к снижению стоимости борных волокон обусловило освоение производства волокон большого диаметра. Волокна с большим диаметром применяются в производстве композиционных материалов на основе металлических матриц для достижения оптимального сочетания свойств. На начальной стадии разработок боралюминиевых композитов было установлено, что при использовании волокон диаметром 100 мкм наблюдается их расщепление при приложении нагрузки в направлении, перпендикулярном оси ориентации волокон, что обуславливает низкую трансверсальную прочность таких материалов. При использовании волокон диаметром 140 мкм расщепления не происходит.

Хотя рубленные углеродные и борные волокна обеспечивают потенциально более высокую прочность, жесткость и долговечность материала на их основе, но достигаются эти характеристики за счет более высокой стоимости и сложности производства, поэтому они пока не могут составить серьезную конкуренцию стеклянным и асбестовым волокнам.

Борные волокна обладают высокой прочностью, твердостью, малой склонностью к разрушению при повышении температуры; волокна бора имеют диаметр 70...200 мкм; используют их для армирования металлических и полимерных матриц; получают волокна осаждением из соединений бора на вольфрамовую проволоку.

Помимо моноволокон, сматываемых на катушки, в промышленности выпускают комплексные армирующие наполнители в виде лент полотняного переплетения шириной от 5 до 50 см, основа которых образуется параллельно направленным борным волокнам толщиной от 90 до 1210 мкм, а уток – полиамидными и другими волокнами. В виде тканей или других плетеных структур бороволокнистые армирующие структуры практически не применяются. К тому же применение борных волокон для изготовления боропластиков сдерживается их высокой стоимостью и низкой технологичностью.

Асбестовое волокно является ближайшим конкурентом стеклянного волокна, поскольку оно также дешево и помимо высокой прочности обладает более высоким, чем стеклянные волокна, модулем упругости, выдающейся термической и химической стойкостью. Широко используется в ПКМ для увеличения прочностных характеристик, для создания химически стойких материалов и теплоизоляционных материалов.

Асбестовые волокна значительно тоньше и короче, чем стеклянные, и поэтому с ними труднее работать, хотя разработаны специальные методы их переработки и промышленностью выпускаются полимеры, армированные асбестовыми волокнами – асбопластики. Также к его недостаткам как наполнителя можно отнести снижение ударных характеристик и придание темного цвета.

Еще одним типом волокон, которые могут рассматриваться как серьезный конкурент перечисленным выше типам волокон, являются волокна из ароматических полиамидов типа Кевлар. Нитевидные монокристаллы, например, из Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC , обладают наибольшей прочностью, однако они слишком дороги и с ними слишком трудно работать, чтобы можно было использовать их в промышленных масштабах.

Базальтовые волокна имеют практически все положительные свойства стеклянных волокон, но отличаются при этом еще рядом преимуществ. Так, для них характерны более высокие тепло- и щелочестойкость, а при сочетании с эпоксидными связующими – более прочное адгезионное сцепление по границе раздела волокно – связующее. Установлено, что прочность и модуль упругости волокон из природного базальта соизмеримы с аналогичными показателями для волокон из стекла типа «Е», полученных и испытанных в лаборатории в тех же условиях (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Сравнение показателей физико-механических свойств базальтовых и стеклянных волокон

Вид волокна	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Сохранение прочности после термообработки, 1 ч при 400 °С, %	Устойчивость к потере массы при кипячении, %		
					в воде	в 2Н NaOH	в 2Н HCl
Стеклянное Е	2550	2200–3450	72	52	99	83	54
Базальтовое	2750	2200–2500	85–100	82	99	89	81

Приведенные данные показывают, что композиционные материалы на основе стеклянных и базальтовых волокон во многом похожи по своим свойствам. Для материалов на основе обоих типов волокон характерна практически одинаковая прочность при растяжении. Так как модуль упругости материалов на основе базальтовых волокон несколько выше, чем стеклянных, в ряде случаев использование базальтовых волокон является более целесообразным. Но поскольку базальтовые волокна в своем составе содержат оксиды железа, в результате чего имеют коричневый цвет, то в отдельных случаях может ограничивать их применение.

В качестве армирующего наполнителя используются непрерывные базальтовые волокна в виде ровницы, намоточного ровинга, крученой нити, тканей и нетканого полотна. В однонаправленно армированных базальтопластиках с объемом наполнителя до 80 мас.% эпоксиполиэфирных и эпоксидных матриц достигнуты показатели прочности при растяжении до 1060 МПа и модуля упругости до 62 ГПа. В полиэфирных базальтопластиках, армированных жгутовыми тканями типа ТБЖ-0.6, эти характеристики составляют 285 МПа и 18.2 ГПа соответственно (*табл. 1.7*). Из данных таблицы следует, что по показателям диэлектрических свойств боропластики не уступают, а в отдельных случаях превосходят по составу стеклопластики. Однако необходимо заметить, что преимущество боропластиков состоит в данном случае в стабильности диэлектрических свойств, которые не меняются вплоть до 300 °С.

Кроме того, базальтопластики на основе модифицированных фенольных связующих нашли применение в изделиях фрикционного назначения с кратковременной теплостойкостью в зоне трения с контртелом до 450 °С. Коэффициент трения по чугуноу при усилии сжатия 0.7 МПа в интервале температур от 20 до 450 °С изменяется от 0,62 до 0,56, а линейный износ (отношение толщины слоя износа к длине пути трения) остается на уровне $40 \cdot 10^{-9}$ м/м. Для предотвращения образования трещин в матрице во время истирания волокон они предварительно аппретируются.

Однако производство армирующих базальтоволоконистых наполнителей пока сдерживается относительно высокой их стоимостью, превышающей стоимость аналогичных наполнителей из стекловолокон марки Е более чем в двое.

Помимо использования их в качестве армирующих наполнителей для ПКМ базальтовые волокна находят широкое применение в других областях техники. Из них изготавливают воздушные фильтры, теплоизоляционные материалы, работающие при высоких температурах, вибро- и звукопоглощающие материалы, минеральную бумагу и картон. Базальтовые волокна используют в качестве армирующего наполнителя бетонов, а также применяют в производстве строительных материалов для замены асбеста.

Керамиковолоконистые армирующие элементы. Керамические волокна, используемые для армирования пластиков, изготавливают из тугоплавких, прочных и химически стойких материалов: в основном из оксидов, например, Al_2O_3 , SiO_2 и карбидов типа SiC.

Волокна из Al_2O_3 получают вытяжкой или эструзией из металлоорганических растворов или суспензий с последующей термообработкой, обеспечивая им необходимые диаметры в диапазоне от 3 до 20 мкм. Аналогичным образом получают тонкие (диаметром 10–12 мкм) волокна из SiC. Волокна большего диаметра (порядка 100 мкм) получают (подобно борным волокнам) осаждением SiC из газовой фазы на тонкое вольфрамовое или углеродное волокно.

Характеристики типовых керамических волокон, представленные в *табл. 1.8*, свидетельствуют о главном достоинстве армирующих керамических волокон – высоком модуле упругости и повышенной прочности (особенно при испытаниях на сжатие). Кроме того, отличительными особенностями этих волокон являются термостойкость при 1400–1650 °С и высокая химическая стойкость.

Таблица 1.8. Свойства керамических волокон

Волокно	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Температурный коэффициент линейного расширения 10 ⁻⁶ , 1/°С	Температура плавления, °С
Al_2O_3	3600	1,8	320	0,6	7	2050
Al_2O_3 (85%) SiO_2 (15%)	3250	1,8	210	-	-	1700
Al_2O_3 (62%) SiO_2 (24%) B_2O_3 (14%)	3000	2,1	190	-	3,7	4700
SiC	3100	3,4	450	0,5	3,3	2600

Керамические волокна легко поддаются текстильной переработке. Из них получают нити, пряжу, а также ткани и рукава на обычном оборудовании для переработки стеклянных волокон. При этом более тонкие волокна имеют преимущество, обладая лучшей гибкостью при малом удлинении и при высокой прочности. Приобретаемая тканями дополнительная гибкость облегчает их выкладку по криволинейным поверхностям даже со значительной кривизной.

Армирующие керамические волокна часто используют без аппретирования, но в принципе их можно обрабатывать любыми аппретами, пригодными для обычных стеклянных волокон. При этом обработка аппретами, предназначенными для конкретной полимерной матрицы, значительно улучшает физико-механические свойства армированных пластиков и снижает их влагопоглощение.

Керамические волокна существуют и в виде нитевидных кристаллов (усов) длиной 10–100 мм, получаемых выращиванием, осаждением из газовой фазы и кристаллизацией из растворов. Свойства типовых нитевидных кристаллов приведены в *табл. 1.9*.

Таблица 1.9. Свойства керамических нитевидных кристаллов

Материал	Диаметр, мкм	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	ТКЛР, 10 ⁻⁶ 1/°C	Температура плавления или разложения, °C
Al ₂ O ₃	120–500	4000	3.2	400	7	2050
SiC	50–1000	3200	8	600	4,5	2600
Si ₃ N ₄	50–500	3200	9	370	2,5	1900
SiO ₂	-	2650	1	100	-	1730
Пироуглерод	20	2000	1,6	210	-	3600

Вместе с тем применение таких наполнителей для создания пластиков с заданной анизотропией свойств – технологически сложная задача. В тех же случаях, когда это удается осуществить, свойства однонаправленно армированных пластиков могут характеризоваться высокими показателями, например, прочностью при изгибе (1,4 ПМа) и модулем упругости (138 ГПа). Однако помимо низкой технологичности переработки стоимость керамических нитевидных кристаллов остается одной из самых высоких среди армирующих элементов.

Металлические волокна как усиливающие наполнители для полимеров обладают двумя характерными особенностями – это свойства, присущие металлам и возможность строго контролировать форму поперечного сечения волокон и их размеры. Обладают высокими механическими характеристиками и по некоторым параметрам не уступают минеральным волокнам. Форма и размеры металлических волокон определяют возможность и способ их вторичной переработки – текстильной или методами, применяемыми при производстве бумаги. Первым способом получают пористые волокнистые листовые материалы. Вторым способом получают жгуты, пряжу, нити, нетканые материалы, плетеные и тканые изделия.

Металлические волокна изготавливают из различных металлов и сплавов, и их свойства в решающей степени определяются условиями получения и термической обработки. Промышленность выпускает широкий ассортимент металлических волокнистых наполнителей, способных удовлетворить любым требованиям, возникающим при изготовлении металлополимерных композиций.

Преимущества металлических волокон заключены в особенности их свойств, таких как тепло- и электропроводность, магнитные свойства, которые реализуются в упрощении процессов изготовления композитов или создании композитов с необычным сочетанием свойств. Сочетание металлических волокон с полимерной матрицей производится при необходимости обеспечить определенные свойства композитов, присущие только металлам, или при необходимости использовать волокна с определенной геометрией, возможной только в случае металлических волокон.

Недостатками металлических волокон являются высокая стоимость и плотность. Стоимость различных видов металлических волокнистых наполни-

телей сильно различается и определяется стоимостью исходного металла, диаметром и длиной волокон, типом вторичной переработки и дополнительными требованиями к их свойствам.

Свойства металлических волокон определяются как исходным материалом, так и технологией изготовления. Форма волокон, однородность их сечения, шероховатость поверхности и ее состав определяются технологией производства волокон, тогда как их химические, физические и механические свойства практически не отличаются от свойств исходного материала.

Металлические упрочнители: стальная проволока (коррозионно-стойкая сталь) для армирования алюминия; проволока из Mo, W, Ta – для армирования жаропрочных матриц; проволока из бериллия обладает большой удельной прочностью и малой плотностью, применяется для армирования алюминия, магния, титана.

Органические наполнители – обычно представляют собой вещества растительного происхождения, доступные в больших количествах и по низкой цене. Большинство из них, например, хлопок и растительные волокна, имеют волокнистую структуру и состоят в основном из целлюлозы с небольшим количеством лигнина и других соединений. Некоторые не имеют волокнистого строения или являются веществами животного происхождения. В настоящее время в качестве органических наполнителей используются также синтетические органические материалы, главным образом органические волокна.

Как и все другие наполнители, органические наполнители придают новые свойства полимерным композициям на их основе. Наполнители растительного происхождения обычно имеют более низкую стоимость, чем полимеры, с которыми они смешиваются, и это является основным стимулом их использования. Эти наполнители, так же как и наполнители синтетического происхождения, позволяют улучшать процессы переработки и модифицировать в желаемом направлении свойства конечного продукта.

Основные причины использования органических наполнителей для полимеров, как и многих других добавок, – это снижение стоимости материалов, улучшение их физических, химических и электрических свойств, а также условий переработки. По мере развития промышленности пластических масс было опробовано применение в качестве наполнителей самых различных органических материалов – дешевых и доступных в значительных количествах. Основными классами этих материалов являются древесная мука, молотая скорлупа орехов, хлопковые и другие растительные волокна, состоящие в основном из целлюлозы с некоторым содержанием лигнина, а также крахмал и белоксодержащие материалы растительного или животного происхождения. Не все эти материалы нашли широкое применение, но некоторые из них придают полимерам требуемые свойства и широко используются. В последнее время в качестве органических наполнителей стали использоваться также различные синтетические волокна.

Каждый класс органических наполнителей отличается многообразием состава и формой частиц. Ниже перечислены наиболее широко применяемые типы органических наполнителей – природные и синтетические.

Древесная мука. Получается из мягкой древесины: сосны желтой, сосны белой, ели обыкновенной, пихты Дугласа, канадской пихты, секвойи; из твердой древесины: ясеня, бука, березы, клена, дуба, из коры ели; из опилок, стружек, щепы; из опилок, обработанных каучуком.

Молотая скорлупа орехов: миндаля, абрикосовых косточек, бразильского ореха, ореха гумбанг, кокосового ореха, лесного ореха, арахиса, ореха пекан, грецкого ореха.

Хлопковые волокна: хлопковые очесы, хлопчатобумажная ткань и хлопковый корд на основе штапельных волокон; короткие волокна; шелуха хлопковых семян; целлюлозные волокна.

Растительные волокна: конопля, копра, джут; волокно рами; сизаль.

Другие материалы: отходы хмеля, уголь, антрацитовая пыль, бурый уголь, кокс; пробка дробленая; какао-бобы; кочерыжки кукурузных початков; кукурузная солома; мякоть цитрусовых (высушенная); льняная костра; отходы производства фурфурола; конопляная костра; кератин – птичьи перья, копыта, свиная щетина; кожа; молочай; торф; соевая мука; крахмал – кукурузный, картофельный, рисовый, из тапиоки, пшеничный, пшеничная солома, шерстяные волокна.

Синтетические материалы: регенерированная целлюлоза (вискозная ткань, целлофан; полиакрилонитрильные волокна (Орлон, Дайнел); алифатические полиамидные (нейлоновые) волокна; ароматические полиамидные (aramидные) волокна; полиэфирные волокна (Дакрон); политетрафторэтиленовые волокна (Тефлон); поливинилспиртовые волокна и др.

Все виды природных волокон характеризуются низкой плотностью, малой влаго- и химостойкостью, низкой прочностью. На первых порах эти наполнители использовались в производстве волокнитов, текстолитов и пресс-материалов на основе, главным образом, фенольных олигомеров. С появлением более прочных видов волокнистых наполнителей, в первую очередь стеклянных волокон, их потребление заметно сократилось. На данный момент они находят применение для изготовления панелей и декоративных конструкций в жилищном строительстве, а также для изготовления всевозможных легких конструкций из слоистых пластиков типов навесов, бунгало и т. п. на основе полиэфирных связующих. Свойства важнейших видов природных и искусственных волокон представлены в *табл. 1.10*.

Таблица 1.10. Прочность при растяжении волокон различных типов

Вид волокна	МПа	Вид волокна	МПа
Рами	910	Вискозный шелк: - нормальный - вытянутый	287 756
Лен	826		
Конопля	700	Ацетатный шелк: - нормальный - вытянутый	154 553
Шелк	595		
Найлон	546		
Хлопок	476	Шерсть	161
Джут	462		

Органоволокнистые армирующие элементы. Одновременно, начиная с середины XX в., во все возрастающих количествах в качестве наполнителей применяются искусственные волокна и волокна из синтетических полимеров. Наиболее распространенные виды волокон из полиамидов, полиэфиров, полипропилена, полиэтилена и некоторых других полимеров характеризуются достаточно невысокими прочностными показателями и по этой причине не находят широкого применения в качестве армирующих наполнителей.

Особое место среди полимерных армирующих волокон занимают арамидные волокна на основе ароматических полиамидов, к числу которых принадлежат волокна кевлар, армос, СВМ и другие, и на основе ароматических гетероциклических полиариленов (полибензимидазолов. Полибензиазолов, полибензоксазолов) и др. Указанные волокна характеризуются исключительно высокими прочностными характеристиками, высокой тепло- и термостойкостью, низкой горючестью (*табл. 1.11*).

Таблица 1.11. Свойства основных марок синтетических волокон

Марка волокна	Вид полимера	Плотность, кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль, ГПа	Максимальная температура эксплуатации при кратковременном воздействии, °С
Кевлар	Полипарате- рефталамид	1440	2,9	120	350
Трарон		1450	2,8	125	350
Терлон		1450	3,2	100–150	350
СВМ	Сополиамид на основе ПФТА	1420–1450	3,8–4,2	125–140	300
Армос			4,5–5,2	145–160	300
Технпора			4,5–5,2	145–160	300
Аримид ВМ	Полиимид	1420	2,1	85	300
Эконол	Полиэфир	1400	3,4–4,2	132–142	300
Ксайдар		1360	2,2–2,45	До 170	300
Вектран		1400	2,94–3,36	71	250

Вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия ароматические полиамиды по сравнению с гибкоцепными обладают высокими температурами фазовых переходов, что практически исключает возможность их переработки из расплава, поэтому формование волокон и пленок проводят из раствора.

Исключительно высокие механические характеристики арамидных волокон объясняются как высокой регулярностью строения и жесткостью их цепей, включающих большое число ароматических фрагментов, так и высокой степенью ориентации макромолекул, достижению которой способствует технология их получения. Эти же особенности строения в сочетании с высокой кристаллическостью и отсутствием гибких развязок между ароматическими звеньями обеспечивают высокую их теплостойкость (до 250–350 °С). Также особенно-

стью структуры волокон обуславливают сильно выраженную анизотропность их механических свойств.

Благодаря высокой адгезии к большинству связующих использование их в качестве армирующих наполнителей в органо-волоконных материалах обеспечивает получение материалов с низкой пористостью и исключительно высокими прочностными и деформационными характеристиками.

К недостаткам этих волокон следует отнести низкую прочность в трансверсальном направлении, что способствует снижению прочностных показателей при сжатии и сдвиге материалов на их основе.

К числу высокопрочных органических волокон также относятся волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПЭ) и полиэфирные волокна на основе жидкокристаллических полиэфиров (табл. 1.12, 1.13). Полиэтиленовые волокна при достаточно высоких механических характеристиках отличаются низкой предельной температурой эксплуатации ($\approx 80^\circ\text{C}$), плохой адгезией к связующим и ползучестью под нагрузкой.

Полиэфирные волокна («Вектран», «Эконол») лишены большинства указанных недостатков волокон из ПЭ, температура эксплуатации составляет $\approx 200^\circ\text{C}$, но их стоимость достаточно высока.

Высокие механические свойства армирующих органо-волоконных наполнителей обеспечивают органо-пластикам показатели прочности при разрыве, не уступающие и нередко превосходящие соответствующие характеристики стекло- и углепластиков.

Т а б л и ц а 1.12. Свойства полиэтиленовых волокон

Марка волокон	Плотность, кг/м^3	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %
ВНИИСВ (г. Тверь, Россия)	960	2800	90	3
<i>Spectra</i> 900	970	2600	100	3,6
<i>Spectra</i> 1000 (США)	970	2900	150	3,1
<i>Tekmilon</i> (Япония)	960	3400	90	5
<i>Dyneema SK60</i> (Нидерланды)	970	2600	90	3,5

Т а б л и ц а 1.13. Свойства полиэфирных волокон

Марка волокна	Плотность, кг/м^3	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельное удлинение, %
ПЭФ-3	1400	3500	90	5
ЦЭФ-5 (Россия)	1400	3000	70	6
<i>Vectran</i> (США)	1410	2800	65	3,7
<i>Econol</i> (Япония)	1400	3500	90	3,5

Оргаволокниты обладают малой массой, стабильны при действии знакопеременных нагрузок и резкой смене температуры. Недостатками являются: низкая прочность при сжатии; высокая ползучесть (особенно эластичных волокон). Оргаволокниты устойчивы в агрессивных средах и во влажном тропическом климате; имеют высокие диэлектрические свойства и низкую теплопроводность. Применяют оргаволокниты как изоляционный и конструкционный материал в электро- и радиопромышленности, автостроении, авиастроении. Из оргаволокнитов изготавливают трубы, ёмкости для реактивов, покрытия корпусов судов и др.

Листовые и слоистые наполнители

Листовые и слоистые наполнители, к которым относятся ткани, холсты, сетки, бумага, пленки, ленты, фольга, шпон и другие, находят широкое применение в производстве плоских и крупногабаритных изделий из ПКМ.

Тканые структуры являются наиболее распространенными текстильными материалами, используемыми для получения слоистых пластиков типа текстолитов в виде листовых, намотанных и формованных полуфабрикатов. Они применяются также для изготовления прессованных изделий с большим радиусом кривизны.

Для получения текстолитов применяют ткани полотняного, саржевого, сатинового и других простых переплетений, причем наличие в раппорте длинных перекрытий способствует получению композитов с более высоким уровнем механических свойств. Для изготовления текстолитов используются ткани различной поверхностной плотности – легкие (до 150 г/м^2), средние (до 300 г/м^2) и тяжелые (свыше 300 г/м^2). Из хлопчатобумажных тканей чаще всего используют бязь, шифон, миткаль, бельтинг.

Плетеные текстильные материалы. В последнее время для производства текстолитов все большее применение находят плоские плетеные текстильные структуры с заданным углом расположения наполнителей и раппортом переплетений, обеспечивающих максимально высокие механические характеристики в направлении действия внешних нагрузок. Обычно раппорт выбирается с достаточно длинными перекрытиями нитей, поскольку в этом случае обеспечивается достижение большей прочности и жесткости структуры в заданном направлении. Кроме того, используются плетеные ленты и шнуры, применение которых диктуется особенностями профиля и механических свойств композиционных деталей и изделий. В большинстве случаев плетеные структуры изготавливаются на основе оптимизационных расчетов по предварительным заказам целевого назначения.

Трикотажные (вязаные) полотна и другие структуры пока еще сравнительно мало используются при производстве массовых текстолитов и изделий из них. Однако возможность создания структур с заданным расположением нитей, необходимым для наиболее ответственных видов текстолитовых деталей и изделий, несущих высокие нагрузки, имеет в этих случаях определенные преимущества. Трикотажные полотна вследствие высокой податливости позволяют

получать детали и изделия с малыми радиусами кривизны. Для достижения более высокого уровня свойств в направлении расположения слоев применяются переплетения с длинными прямыми участками петель. Трикотажные полотна имеют важные преимущества также в случаях изготовления деталей и изделий с заданным расположением наполнителя в виде различных вязаных объемных форм с различной плотностью вязания и заданной толщиной материала. Они обеспечивают также получение материалов большой толщины с наличием поперечно расположенных нитей, что необходимо для получения малоанизотропных композиционных изделий. Однако применение трикотажных армирующих структур имеет один общий недостаток – трудность достижения высоких значений объемного наполнения.

Трехмерные тканые, плетеные, вязаные структуры широко применяются при изготовлении деталей и изделий, несущих высокие механические нагрузки. Эти виды наполнителей изготавливаются обычно на основе высокопрочных и/или высокомодульных нитей: параарамидных, углеродных или различных видов неорганических. Получаемые объемные структуры имеют внешнюю форму изготавливаемых деталей или изделий. В этих структурах нити располагаются таким образом, чтобы они были ориентированы в направлении наибольших механических напряжений.

Детали и изделия получают обычно путем пропитки объемных структур компонентами реактопластов с последующим отверждением матрицы.

Нетканые материалы и другие волокнистые слои (холсты, бумаги) являются распространенным видом АВН для получения листовых текстолитов и гетинаксов с умеренными механическими характеристиками. Они широко используются при изготовлении изделий методами прессования и контактного формования (выкладки), поскольку они более податливы, чем тканые и другие структуры из нитей, вследствие подвижности отдельных волокон друг относительно друга, что обеспечивает возможность изготовления изделий со сравнительно малыми радиусами изгиба при сохранении целостности и незначительным утончением волокнистого слоя при прессовании. Поэтому нетканые полотна предпочтительнее для получения формованных изделий сложной формы.

Ткани получают в процессе ткацкого производства путем переплетения взаимно перпендикулярных продольных (основы) и поперечных (утка) стеклянных волокон диаметром 3–100 мкм. В зависимости от типа чередования нитей различают полотняное, саржевое, сатиновое переплетение; также в определенных случаях могут использоваться многослойные ткани и ткани трикотажного переплетения (*рис. 1.20*).

Кроме типа плетения, ткани характеризуются плотностью (количеством нитей на 1 см²), толщиной и впитывающей способностью. Ткани изготавливаются в основном из крученых нитей, однако для изготовления тканей используются также жгуты (стеклянные, углеродные). Такие ткани хорошо формуются и позволяют регулировать анизотропию свойств в изделиях.

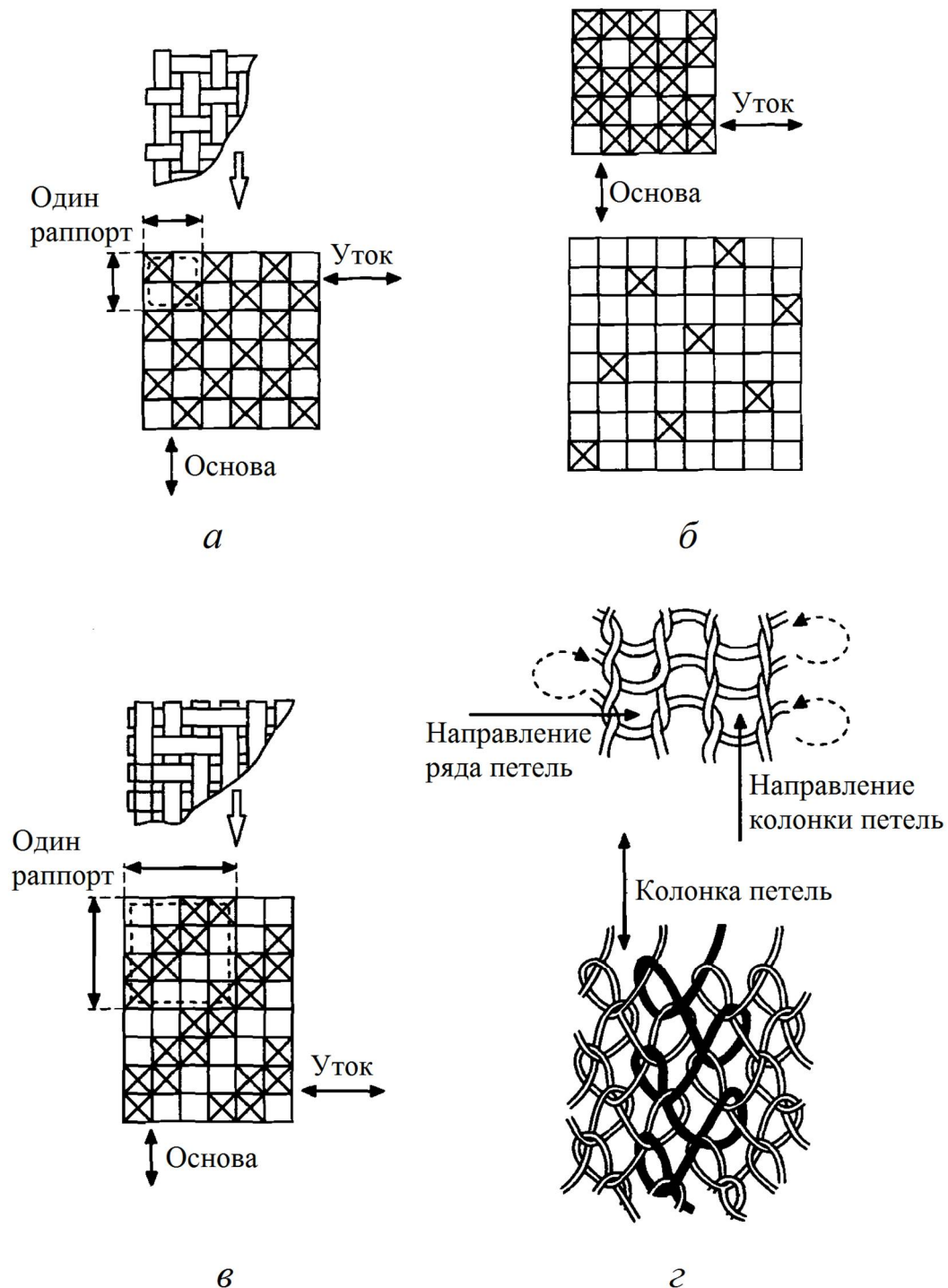


Рис. 1.20. Основные виды переплетений:
а – полотняное; *б* – сатиновое;
в – саржевое; *г* – трикотажное

В производстве различных видов изделий используют ткани из хлопковых, льняных, асбестовых, базальтовых, углеродных, стеклянных волокон, а также ткани на основе синтетических, в том числе высокопрочных углеродных волокон.

Свойства получаемых слоистых пластиков определяют: толщина, прочность и ее проницаемость для связующего раствора. Поэтому в производстве

текстолита и стеклотекстолита чаще всего используют ткани полотняного и сатинового переплетения, а для изготовления изделий неправильной формы, получаемых методами прессования или штамповки, используют ткани с большей подвижностью нитей (например, атласного или трикотажного плетения). Увеличение плотности тканей ведет к повышению прочности при растяжении, но одновременно снижается прочность при межслоевом сдвиге.

Основными потребителями тканых наполнителей является производство текстолита, стеклотекстолита и конструкционных изделий из стекло- и углепластиков, а также органопластиков.

Тканые волокнистые элементы используются для создания слоистых армированных пластиков – текстолитов.

Полотняное (или гарнитурное) переплетение – наиболее простое, когда каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху, а затем снизу пересекающей ее нити основы, как изображено на *рис. 1.20, а*. Ткани полотняного переплетения обеспечивают ПКМ высокую прочность в двух ортогональных направлениях. Однако они характеризуются наименьшей гибкостью среди всех типов тканей и поэтому плохо поддаются укладке на поверхностях сложных форм, образуя складки.

Ткани сатинового переплетения имеют длинные перекрытия нитей основы (*рис. 1.20, б*), благодаря чему им характерна большая прочность и жесткость вдоль основы и меньшая в направлении утка.

Ткани саржевого переплетения отличаются тем, что каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу двух или более пересекающих ее нитей (*рис. 1.20, в*). Благодаря этому ткани саржевого плетения отличаются большой податливостью волокон в плоскости ткани, что обеспечивает им высокую технологичность при изготовлении из АП изделий сложной конфигурации.

Трикотажные полотна получают путем протягивания нитей через петли – изогнутые участки других нитей. Существуют два вида вязанных материалов (*рис. 1.20, г*) – кулирные (вверху) и основовязанные (внизу). Из-за большого изгиба петель в структуре трикотажа изготовленные из него ПКМ отличаются наименьшей жесткостью. В то же время эти материалы наиболее податливы, позволяя укладывать их на поверхностях с малыми радиусами кривизны без складок.

Характеристики армирующих органотканей приведены в *табл. 1.14* и *1.15*. Незначительное снижение механических свойств арамидных волокон при текстильной переработке обусловило выпуск широкого ассортимента тканей на их основе с различными видами переплетения. Сочетание высокой прочности с огнестойкостью делает эти ткани перспективными для высокоэффективных армированных пластиков, необходимых, в частности, при изготовлении средств индивидуальной бронезащиты.

Таблица 1.14. Свойства однослойных тканей из арамидных нитей СВМ для армирования органопластиков (органотекстолитов)

Структура ткани	Масса 1м ² , г	Толщина, мм		Разрывная нагрузка, Н/50 мм		Удлинение, %	
		ткани	монослоя в ПКМ	по основе	по утку	по основе	по утку
Ткани из нитей СВМ:							
Сатин 8/3 из нитей:							
- 14,3 текс	88	0,25	0,1–0,15	≥2354	≥1962	≤7,0	≤8,0
- 29,4 текс	158	0,38	0,18–0,20	≥4414	≥4414	≤7,0	≤8,0
Саржа 2/2 (нить 29,4 текс)	155	0,27	0,25	≥3924	≥3924	≤12,0	≤10,0
Однонаправленная (нить 14,3 текс)	140	0,21	0,15	≥9810	≥785	≤6,0	≤6,0

Таблица 1.15. Физико-механические свойства отечественных органотканей

Ткани из нити	Поверхностная плотность, кг/м ²	Плотность набивки на 10 см (основа/уток)	Разрывная нагрузка, Н/см (основа/уток)	Переплетение
«Армос» 58,8 текс	0,190	150/150	1360/1820	Полотно
«Армос» 100 текс	0,240	112/110	2080/2280	
«Армос» 100 текс	0,230	110/110	2100/2380	Саржа
«Терлон» 58,8 текс	0,190	160/150	1130/1170	
«Тварон» 93 текс	0,200	115/105	1520/1560	Полотно
СВМ 14,3 текс	0,120	369/338	1120/1100	
СВМ 14,3 текс	0,089	307/280	740/810	Атлас
СВМ 29,4 текс	0,119	200/200	1040/980	Полотно

Стекланные ткани вырабатываются из крученых комплексных нитей или из ровингов методом ткачества на челночных и бесчелночных станках и различаются составом стекла, видом переплетения, толщиной, массой 1 м², плотностью (числом нитей в направлении основы и утка ткани на единицу длины) и другими параметрами. Ткани конструкционного назначения вырабатываются практически из всех известных составов стекла, ткани электротехнического назначения – преимущественно из волокон безщелочного алюмоборосиликатного состава, ткани теплозащитного назначения – в основном из кремнеземных и кварцевых волокон. Ткани бывают однослойными и многослойными, в которых тканые слои переплетены между собой.

Стеклоткани конструкционного назначения (буква Т в обозначении марки ткани) изготавливают из крученых комплексных нитей с линейной плотностью 26–320 текс и из ровингов плотностью 505–1680 текс. При этом стекловолокна, входящие в состав комплексных нитей, имеют диаметры 5–13 мкм в составе ровингов 10–13 мкм. С увеличением диаметра волокна затрудняется текстиль-

ная переработка, но возрастает производительность их производства и снижается стоимость. По этой причине стоимость единицы массы ровинговой ткани меньше, чем тканей из комплексных нитей.

Стеклоткани выпускаются трех основных видов переплетения: полотняного (гарнитурного), сатинового (атласного) и саржевого (киперного). Для ПКМ конструкционного назначения используются в основном ткани сатинового и саржевого переплетения, в которых нити имеют меньшую изогнутость, для пластиков электротехнического и теплозащитного назначения – ткани полотняного переплетения. Характеристики стеклотканей представлены в табл. 1.16 и 1.17.

Таблица 1.16. Стеклоткани конструкционного назначения из алюмоборосиликатного стекла

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность ткани, число нитей, см		Разрывная нагрузка для полоски 25×100 мм, Н, не менее		Переплетение
			по основе	по утку	по основе	по утку	
Т-10	0,23±0,02	290±7	36±1	20±1	2646	1470	Сатин 8/3
Т-10-80	0,25±0,02	290±7	36±	20±1	2836	1464	— // —
Т-11	-	385±12	22±1	13±1	2842	1666	Сатин 8/3 или 5/3
Т-11-752	-	385±12	22±1	13±1	2842	1666	— // —
Т-11-ГВС-9	0,25±0,01	385±12	22±1	13±1	1960	980	— // —

Таблица 1.17. Стеклоткани электроизоляционного назначения для изготовления стеклотекстолитов

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность ткани (число нитей на 1 см)		Разрывная нагрузка для полоски 25×100 мм, Н, не менее	
			по основе	по утку	по основе	по утку
ЭЗ-100	0,100±0,010	108±10	20±1	20±1	588	588
ЭЗ/1-100	0,110±0,010	110±10	16±1	16,5±1	588	588
ЭЗ-100-ПТ	0,110±0,010	108±10	20±1	20±1	588	588
ЭЗ/1-100-18	0,110±0,010	110±10	16±1	16±1	294	294
ЭЗ/1-100-ПТ	0,100±0,010	110±10	16±1	16±1	588	490
ЭЗ-125	0,125±0,013	145±12	16±1	16±1	784	784
ЭЗ-125-39	0,125±0,013	145±12	16±1	16±1	784	784
ЭЗ-200	0,200±0,020	195±16	10±1	9±1	1127	1078
ЭЗ-250-ПТ	+0,010 0,250 -0,040	230±18	8±1	7±1	1176	1078

Ленты. В качестве слоистых наполнителей в ПКМ также находят применение различные материалы в виде монолитных лент (стеклолента) или полученные путем ткачества из стеклянных, базальтовых, углеродных и синтетических волокон. Ленточные наполнители значительно расширяют технологические возможности при формировании изделий методами намотки и выкладки, упрощают операции формирования всевозможных ребер, отбортовок, местных утолщений и т. д.

Стеклолента как армирующий наполнитель обладает уникальными свойствами. Из этих свойств следует отметить отличные механические (прочность и жесткость), теплофизические (термический коэффициент расширения), химические свойства (коррозионная стойкость и стойкость к химическим реагентам) и диффузионные характеристики (коэффициент проницаемости).

Наиболее привлекательная сторона использования ленты как армирующего наполнителя обусловлена исключительно ее геометрией и заключается в изотропном увеличении жесткости и прочности в плоскости ленты.

Жесткость и прочность ленточных композитов в плоскости ленты аналогичны свойствам композитов на основе матов из случайно ориентированных волокон. Материалы, обладающие двумерной жесткостью и прочностью, находят применение в строительстве, аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и других отраслях промышленности. В частности, ленточные композиты могут иметь преимущества при использовании в элементах конструкции летательных аппаратов, например, в крыльях самолетов, в производстве корпусов судов, цистерн, трубопроводов, корпусов автомобилей, шин с ленточным кордом, в качестве армирующих элементов в строительстве и в различных деталях машин.

Указанные преимущества ленты также способствуют уменьшению доли наполнителя в композите и как следствие – снижению стоимости производства в результате того, что лента, в отличие от волокна, не требует ориентации для достижения изотропных свойств. Кроме того, благодаря прямоугольному сечению ленты степень наполнения может быть увеличена по сравнению с волокнами. При одинаковых механических свойствах степень наполнения ленточных композитов на 50–60 % меньше, чем степень наполнения композитов на основе волокна. Другими словами, ленты, в 2 раза менее прочные, чем волокно, могут обеспечить такую же прочность композита, как композит на основе волокна при их квазиизотропном распределении.

Обычно для изготовления квазиизотропного композита из непрерывного волокна необходимо уложить достаточно большое число слоев однонаправленных жгутов под различными углами, например, 0° , $\pm 45^\circ$, 90° . Однако в некоторых областях применения, особенно в аэрокосмической промышленности, требуются более тонкие изотропные элементы, чем те, которые могут быть получены описанным способом, поэтому использование ленточных наполнителей становится особенно заманчивым. Толщина однонаправленного жгута составляет 0,05–0,15 мм, а для достижения квазиизотропных свойств необходима укладка жгутов как минимум по трем или четырем направлениям. В противоположность этому плоские изотропные ленточные структуры могут быть полу-

чены в виде очень тонких листов, поскольку толщина ленты может быть доведена до 0,01 мм (при использовании специальных марок стекла и могут иметь толщину от 0,0076 мм при ширине до 400–500 мм). Изотропное упрочнение, обеспечиваемое ленточными наполнителями, обусловлено большим коэффициентом формы ленты (отношение ширины к толщине) аналогично однонаправленному упрочнению композитов на основе волокон.

Композиты на основе ленточных наполнителей имеют меньшее термическое расширение и диффузионные свойства по сравнению с композитами, упрочненными волокнами. Из-за повышенной жесткости стекла ленты достаточно ее небольшой объемной доли (около 0,3) для того, чтобы понизить коэффициент расширения композита на десятичный порядок. Это свойство стеклоленты особенно важно в тех случаях, когда необходимо сохранение стабильности размеров изделий.

Коэффициент проницаемости композитов со стеклолентой для низкомолекулярных веществ также значительно меньше, чем в случае композитов, упрочненных волокнами, вследствие извилистости диффузионного пути, обеспечиваемого большим коэффициентом формы ленты. Низкая проницаемость является очень важным фактором в таких изделиях из композитов, как контейнеры, сосуды высокого давления и трубопроводы, в которых хранятся и транспортируются ценные жидкости.

Описанные выше уникальные свойства ленточных композитов реализуются при использовании стеклоленты для армирования пластмассовых труб. Экономичным способом изготовления таких труб может быть намотка ленты с нанесенной на нее матрицей на оправку намоточного станка. Свойства полученных таким образом труб превосходят стальные по всем характеристикам, кроме жесткости, хотя по удельной жесткости они эквивалентны.

Одним из принципиальных недостатков композитов из стеклоленты является высокая чувствительность к дефектам. Наличие отверстий и щелей значительно снижает их прочность. Например, трансверсальная прочность трубы диаметром 50,8 мм с двумя диаметрально противоположными отверстиями диаметром 3,175 мм или бруска со свежестрезанными краями уменьшается в 2–5 раз из-за концентрации напряжений и наличия вторичных микротрещин вблизи отверстий и надрезов. Травление поверхности около отверстий и надрезов смесью HF с HNO_3 уменьшает концентрацию напряжений из-за увеличения радиуса дефекта и восстанавливает прочность до значения, соответствующего бездефектному образцу. Другой способ уменьшения потери прочности заключается в использовании ленты с меньшим коэффициентом формы (около 90).

Кроме стеклянных лент, в последнее время находят применение ленты на основе графита и бора. Возможность получать на подложке графитовые пленки очень малой толщины (0,0025–0,01 мм) делает их исключительно интересными для получения тонких листов графитовых композитов, для которых достижение необходимой прочности при использовании волокон недостижимо из-за большой толщины нитей ($\sim 0,127$ мм). Представляют интерес также борные ленты (пленки), однако до сих пор ожидаемых прочностных показателей у этих пленок достигнуть не удалось.

Значительно более широкое применение находят тканые ленты, в первую очередь из углеродных и стеклянных волокон. Из-за особенностей технологии получения углеродных волокон ленты получают на стадии ткачества исходных полиакрилонитрильных нитей; в дальнейшем лента проходит все технологические стадии получения углеродных волокон. Такая технология получения лент связана также с хрупкостью углеродных волокон, что препятствует получению лент из уже сформированных углеродных волокон.

В качестве наполнителя в ПКМ могут использоваться также металлические пленки (фольги); однако они, как правило, используются в целях формирования специфических свойств – как токопроводящие жилы (в том числе в ленточных проводах), как проводящие компоненты печатных плат в электротехнике и электронике, для экранирования электромагнитного излучения и для защиты от него в радиотехнических и радиолокационных устройствах.

Углеволокнистые тканые элементы представлены сравнительно небольшим ассортиментом из-за сложности текстильной переработки жестких углеродных волокон. Свойства углеродной ткани отечественного производства марки УТ-900-2.5, по основе и утку которой расположены жгуты с линейной плотностью 200 текс, представлены в *табл. 1.18*, а тканей типа ТНУ – в *табл. 1.19*.

Таблица 1.18. Свойства углеродной ткани марки УТ-900-2.5

Параметр	Значение
Переплетение	Саржа 2/2
Ширина, мм	900
Поверхностная плотность, г/м ²	240
Плотность нитей на 10 см по основе и утку	60
Толщина монослоя, мм	0,32

Вид и текстурная форма армирующих углеволокнистых наполнителей, наряду с характеристиками исходных волокон, оказывают основное влияние на физико-механические свойства углепластиков.

Таблица 1.19. Свойства углеволокнистых тканей типа ТНУ

Показатель	Марка		
	ТНУ-1	ТНУ-2	ТНУ-3
Ширина, см	100	100	100
Толщина, мм	0,5–1,0	1,0–2,0	3,5–4,5
Поверхностная плотность, г/м ²	250–300	800–1000	1450–1750
Разрывная нагрузка полосы 50 × 200 мм, Н:			
по основе	1500–2000	2500–3000	4500–6000
по утку	150–200	250–300	450–600
Удлинение, %:			
по основе	4–6	5–7	15–18
по утку	2–3	3–4	8–12

Стеклянные полотна нитепрошивные и вязально-прошивные – непрерывные армирующие наполнители, состоящие из основы в виде продольной системы ровинга алюмоборсиликатного состава Е, на который укладывается под заданным углом система поперечного ровинга, скрепляемых тонкими стеклянными или синтетическими нитями, составляющими около 10 % волокон в полотне. *Стеклянные полотна ориентированные* – это рулонные армирующие элементы, состоящие из продольной и поперечной системы ровингова или нитей, склеенных между собой с помощью термопластичных нитей (табл. 1.20). *Армирующие трикотажные стекловолокнистые элементы* вырабатываются в виде полотен, рукавов и заготовок (табл. 1.21).

Таблица 1.20. Полотна ориентированные

Марка	Назначение	Ширина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывная нагрузка полоски 50×100 мм, Н, не менее	
ОБН-230-Т	Изготовление стеклопластиковых спортивных и других изделий	1000	230±30	1568	-
НПСС-Т-Г-150 НПСС-Т-Г-300	Армирующая основа гидроизоляции мостов и тоннелей	1000	150±15 300±30	1274 1764	882 784
НОМ-Т	Армирующая основа покрытия тепловой изоляции	920	400±30	5500	500

Таблица 1.21. Разрывные характеристики материалов трикотажных из стекловолокна

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывное усилие, кН, не менее		Разрывное удлинение, %, не менее	
			по вертикали	по горизонтали	по вертикали	по горизонтали
ФО-1,1	1,12	1100±100	-	0,6	180	180
ОКТМ	22 003,7	2980±200	3,0	1,2	30	75
ОССТП	2,47	1700±170	2,7*	2,7*	300	300
ОСТР-0,3	0,35	230±20	0,15	0,06	30	75
КТАН-К	1,35	920±100	1,6	0,9	60	70
КБТАН-К	1,35	900±100	1,5	0,8	60	70
КвТАН-К	1,35	930±100	1,5	0,7	60	100

*- при продавливании шариком.

Бумага представляет собой слоистый материал из хаотически распределённых волокон, скрепленных связующим. Преимуществом материалов на ос-

нове бумаги является низкая стоимость, гладкая поверхность, легко регулируемая толщина, возможность изменения формы и размеров.

Бумаги, применяемые в качестве наполнителя, производятся главным образом из различных видов сульфатной целлюлозы; кроме того, для изготовления бумаги могут использоваться сульфитная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, а также древесная масса. Бумаги отличаются по толщине, прочности, впитывающей способности и массе 1 м². Основные области применения бумаги в качестве наполнителя – производство декоративных бумажно-слоистых пластиков (ДБСП) и производство электротехнического гетинакса, а также для изготовления сотового заполнителя при производстве сэндвич-панелей, в основном в самолето- и судостроении.

В производстве ДБСП применяют два вида бумаг – для внутренних слоев (крафт-бумага) и для наружных декоративных слоев (бумага-оверлей). Эти бумаги имеют существенные различия как в требованиях к используемому исходному сырью, так и предъявляемым свойствам. В производстве электротехнического гетинакса также используют два вида бумаг, что связано с различной технологией получения листового материала и изделий в виде труб и цилиндров. Такими сортами являются пропиточная и намоточная бумаги, отличающиеся впитывающей способностью.

В последние годы в связи с повышением требований к теплостойкости электроизоляционных изделий появились новые сорта бумаг на базе синтетических волокон.

Наряду с тканями и бумагой в качестве наполнителей ПКМ находят применение другие виды тканых и нетканых материалов из нитей и волокон. Для увеличения толщины пакета наполнителей, а также при изготовлении изделий сложной формы находят применение сетки – редкие ткани различного переплетения, в том числе трикотажные, жгутовые. Однако наибольшее распространение для этих целей, а также при изготовлении изделий из армированных пластиков, когда не предъявляются высокие требования к механическим характеристикам, находят маты и холсты из стеклянных, базальтовых, асбестовых и других видов волокон.

Холст представляет собой полотно из дезориентированных рубленых стеклянных волокон, связанных друг с другом полимерным связующим.

Другой вид нетканых материалов – иглопробивные холсты, которые получают при пробивке иглами волокнистого холста; за счет возвратно-поступательного движения игл происходит перепутывание волокон, фиксирующее волокнистую структуру, которая потом закрепляется с помощью связующего.

Стекломаты – это рулонные материалы, состоящие из хаотически расположенных штапельных нитей или волокон. Получают методом раздува стекловолокон, выходящих из фильер, с последующим осаждением на подложку и скреплением стежками, связующим или без него. Стекломаты используют для формирования покрывного слоя, тогда как холсты наряду со жгутовыми тканями обладают рядом технологических преимуществ по сравнению со стеклянными тканями при формировании крупногабаритных изделий. Маты из случай-

но ориентированных волокон позволяют реализовывать в изделиях двумерную жесткость.

Шпон – листовой наполнитель, представляющий собой тонкий лист материала, имеющего волокнистую структуру, ориентированную в одном направлении. Так, в производстве дельта-древесины используется шпон из лиственных пород деревьев (в первую очередь березы). Другой разновидностью такого рода наполнителей является стеклошпон, получаемый путем нанесения связующего на непрерывное стекловолокно, выходящее из плавильной печи. Волокно наматывается на цилиндрическую оправку и по достижении необходимой толщины разрезается и снимается в виде листового полуфабриката. Таким материалом в частности является СВМ (стекловолоконный анизотропный материал).

Волокнистые элементы объемного плетения

Волокнистые элементы объемного переплетения образуются переплетением нитей (жгутов), в том числе их системой в количестве от трех и более, и жестких стержней с различной архитектурно достигаемой конфигурацией. На *рис. 1.21* показаны примеры многонаправленных пространственных схем армирования, образуемые жгутами в виде индивидуальных стержней (*рис. 1.21, а–е*), и объемные плетеные конструкции (*рис. 1.21, ж–и*), наиболее эффективно применяются в производстве ПКМ конструкционного назначения.

Армирующие элементы в них располагаются в трех (3D), четырех (4D) и больших направлениях. Такие системы получили название пространственных армирующих структур (ПАС), а составляющие их компонентов – элементов пространственных армирующих структур (ЭПАС). Самая простая из ПАС – ортогональная 3D-структура (*рис. 1.21, а*), в которой армирующие элементы ориентированы по трем взаимно перпендикулярным направлениям. В случае, когда ЭПАС по всем направлениям одинаковы по количеству волокон, 3D-структура хорошо уравновешена, компактна и проста в изготовлении. Однако в ней изолированы пустоты между пересекающимися пусками волокон, что препятствует уплотнению композиции. Этот недостаток устранен в 4D-структуре (*рис. 1.21, б*), в которой каждая плоскость, параллельная двум ЭПАС, пересекается по крайней мере двумя другими ЭПАС.

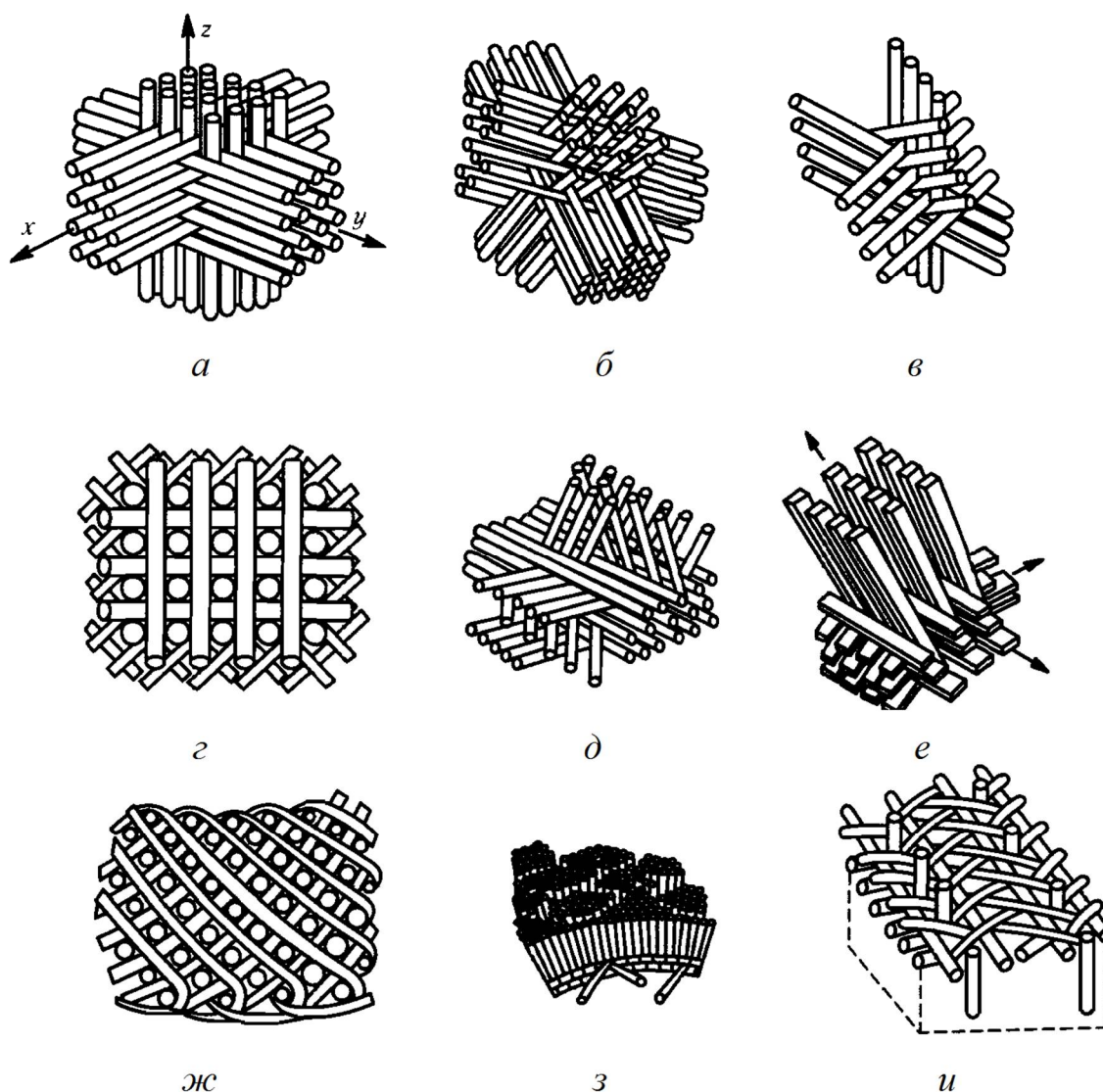


Рис. 1.21. Основные виды волокнистых наполнителей объемного плетения:
a – ортогональная 3D; *б* – ортогональная 4D; *в* – ортогональная 4D-Л;
г – ортогональная 5D-Л; *д* – ортогональная 6D; *е* – аксиально-радиально-
 окружная; *ж* – аксиально-перекрестная; *з* – радиально-спиральная;
и – аксиально-радиально-спиральная

Всего существует семь хорошо сбалансированных структур укладки ЭПАС, изотропия которых растет с увеличением числа направлений: структуры 3D, 4D, 6D, 7D (4+3), 9D (6+30), 10D (6+40) и 13D (6+4+3). Кроме того, имеются модификации основного ортогонального 3D-плетения (структуры 4D-Л и 5D-Л) и 4D-плетения (структура 5D). Однако иметь повышенное объемное содержание армирующих элементов в одном из направлений позволяют только 3D-структуры и четырехнаправленные 4D-структуры, а также их модификации.

Рассмотренные структуры армирующих элементов в телах вращения обладают теми же достоинствами и недостатками, что и в плоскостных 3D и 4D-структурах. Отличие состоит лишь в том, что они характеризуются переменной компактностью, уменьшающейся в радиальном направлении (от внутренней поверхности к наружной).

Нетканые волокнистые элементы представляют собой различные варианты хаотически расположенных волокон, соединенных между собой одним из трех способов: обычным фрикционным сцеплением, прошивкой полотна текстильной нитью или склеиванием. Примеры клеевой фиксации волокон в нетканых наполнителях представлены на *рис. 1.22*.

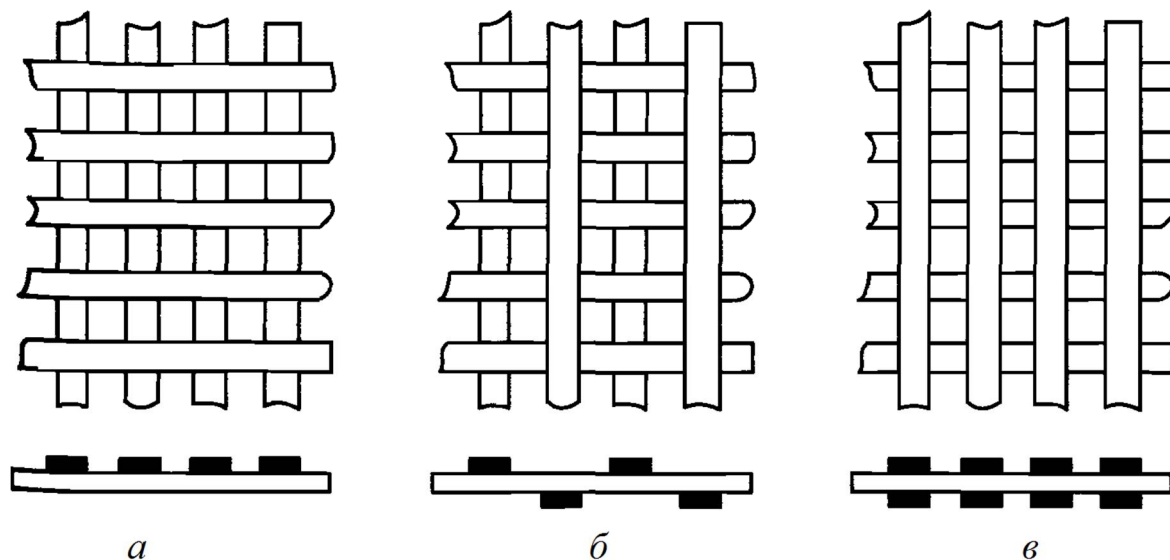


Рис. 1.22. Схема расположения жгутов в нетканом клеевом армирующем наполнителе: *а* — односторонняя; *б* — двухсторонняя чередующаяся; *в* — двухсторонняя

Склеивание осуществляется в местах пересечений волокон жидким связующим, расплавами термопластичных волокон или пленок. Применение термопластичных волокон, например, капроновых, способно обеспечить наибольшую экономию соединительного полимерного материала. Благодаря низкой стоимости, по сравнению с тканями, нетканые волокнистые наполнители нашли широкое применение в ряде областей использования ПКМ. Отчасти это обусловлено возможностью перерабатывать более грубые волокна (с диаметрами в десятки мкм), но не менее важное значение имеет возможность сокращать трудоемкость и стоимость их изготовления.

В завершение данного раздела подведем основные итоги:

- композиционный материал в своем объеме имеет большое количество границ раздела между двумя и более разнородными материалами;
- границы раздела между разнородными материалами образуются адгезией, величина и характер которой определяют новые свойства композиционного материала;
- композиционный материал образуется объемным сочетанием разнородных материалов и приобретает от их сочетания новые свойства, которых нет ни у одного материала из входящих в его состав в отдельности.

Следует подчеркнуть, что одним из основных факторов, определяющих свойства любых ПКМ, является **адгезия полимеров к твердым поверхностям**

наполнителей. Поэтому далее подробнее будет рассмотрен вопрос адгезии в полимерных композитах.

1.3. Адгезия

1.3.1. Общие сведения об адгезии

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание, сцепление, притяжение) – связь между разнородными конденсированными телами при их контакте.

Адгезивы – вещества, обеспечивающие соединение субстратов (обычно растворы или расплавы).

Субстраты – контактирующие твёрдые тела (металлы, полимеры, стёкла, керамики).

Адгезия – физико-химический процесс, протекающий на поверхности конденсированных фаз с образованием новой гетерогенной системы. При этом на границе раздела образуется межфазная область с особыми физическими и химическими свойствами.

Частный случай адгезии – *аутогезия*, проявляющаяся при соприкосновении однородных тел. При адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела фаз между телами, в отличие от *когезии*, определяющей связь внутри тела в пределах одной фазы. Наибольшее значение имеет адгезия к твердой поверхности (субстрату). В зависимости от свойств адгезива (прилипшего тела) различают адгезию жидкости и твердых тел (частиц, пленок и структурированных упруго-вязкопластичных масс, например, расплавов, битумов). Аутогезия характерна для твердых пленок в многослойных покрытиях и частиц, определяет прочность дисперсных систем и композиционных материалов (порошков, грунта, бетона и др.).

Проблема адгезии очень сложна и включает разные аспекты: химические, физические и механические (например, теория разрушения адгезионных соединений). На характер адгезионного взаимодействия влияет множество факторов: эффективность межфазных взаимодействий, термодинамические свойства материалов, подвижность цепей макромолекул, морфология подложки и некоторые др. Существенную роль играют также скорость и способ приложения нагрузки, размеры образца, наличие механических напряжений, когезионные свойства материала и ряд других факторов.

Адгезия зависит от следующего:

- природы контактирующих фаз;
- свойств поверхностей, т. е. природы связи на поверхности, сил межмолекулярного взаимодействия;
- площади контакта.

Адгезии как явлению и адгезии полимеров к твердым телам посвящено большое число монографий и работ. Существует множество теоретических подходов к описанию и объяснению явлений адгезии. Однако ни одна из существующих теорий не дает возможности рассчитать энергию адгезионного взаимодействия и прочность адгезионного соединения. Это обусловлено тем, что и

на собственно адгезию, и на адгезионную прочность одновременно влияет большое число разнородных факторов, которые не могут быть учтены в рамках одной какой-либо теории.

При создании полимерных композиционных материалов роль субстратов выполняют наполнители, адгезивов – расплавы или растворы полимерных матриц.

Одной из важнейших характеристик адгезионного взаимодействия является *адгезионная прочность*, определяемая по усилию, необходимому для разрушения соединения.

1.3.2. Теории создания адгезионной связи

Необходимо отметить, что все теоретические представления об адгезии относятся не к собственно явлению адгезии или прилипания, а к процессам разрушения адгезионных соединений и их описанию. Только четкое разграничение двух процессов – собственно прилипания (формирования адгезионного контакта) и разрушения адгезионной связи – дает возможность оценить сложный комплекс явлений, названный для краткости адгезией.

Механизм формирования адгезионного соединения состоит из следующих стадий:

- 1) растекание адгезива на поверхности твердого тела и его смачивание;
- 2) равновесное установление адгезионного контакта, зависящее от макромолекулярных свойств адгезива и процессов адсорбции и диффузии;
- 3) формирование химической и физической структуры адгезива при отвердевании, сопровождающееся возникновением поверхностного слоя, отличающегося по свойствам от объема. Эта стадия включает также усадку адгезива, возможную кристаллизацию, выделение новых фаз и пр.

Прочность адгезионного соединения определяет основные механические свойства полимерных композиционных материалов. При оценке адгезионной прочности необходимо учитывать физические аспекты процессов развития и роста трещин, распределения напряжений и пр. Эти вопросы, выходящие за рамки физико-химического рассмотрения, подробно освещены в работе.

Наиболее правильное представление об адгезии дают *молекулярная теория и термодинамическая теория межфазных явлений*.

- *Гипотеза «механического заклинивания».* Первое систематическое исследование в области адгезии появились в 20-х годах. В этот период Мак-Бэном была разработана так называемая механическая гипотеза, согласно которой решающая роль при склеивании отводилась *механическому заклиниванию адгезива в микродефектах и порах поверхности*.

Мак-Бэн провел большой цикл работ по склеиванию древесины, бумаги и других пористых тел и показал, что способность клея проникать в поры подложки имеет в ряде случаев определенное значение. Однако увеличение роли механического заклинивания клея в порах привело к отрицательным последствиям. Так, стремясь достичь глубокого затекания клея в древесину, стали применять клеи жидкой вязкости, а также проводились склеивания при высоких

давлениях и температурах. Это вызвало чрезмерное впитывание клея в пористую подложку и выдавливание его из зазора. Получались так называемые «голодные склейки» с несплошной клеевой пленкой и низкой адгезионной прочностью.

Нужно отметить, что сам по себе механический эффект без достаточно интенсивного специфического взаимодействия между компонентами не может обеспечить высокой адгезионной прочности.

Изучая проблему склеивания металлов, дерева, кожи, стекла, исследователи постепенно приходили к выводу, что большинство известных еще с древности адгезивов – клеев белковой природы, углеводов, смол – обладают клеящими свойствами благодаря *особенностям их химического строения*.

Итак, за период, прошедший с начала 40-х годов, когда появились систематические работы в области адгезии полимеров, было выдвинуто более **десяти «теорий адгезии»: механическая, адсорбционная, электрическая, электронная, электрорелаксационная, диффузионная, микрореологическая, реологическая, молекулярно-кинетическая и некоторые др.**

Однако все эти теории и концепции рассматривают, по существу, частные вопросы и не охватывают всей проблемы в целом.

Так,

- **Адсорбционная** теория касалась только одного аспекта проблемы собственно адгезии, оставляя без внимания специфику формирования адгезионных соединений на основе полимеров. Что касается второго аспекта – адгезионной прочности, то он оставался вне поля зрения этой теории.

- **Диффузионная** теория касается только одной стороны собственно адгезии, объясняя лишь кинетику формирования адгезионных соединений, да и то в случае взаиморастворимых полимеров.

- Эти же вопросы рассматриваются и в рамках **микрореологической** теории, но в отличие от диффузионной эта теория более универсальна. Кроме того, именно в рамках микрореологических представлений было сформулировано принципиальное положение о применимости к адгезионной прочности термофлуктуационного механизма прочности.

- **Электрическая и электронная теории** также рассматривают только частные вопросы адгезии. Например, электронная теория представляет собой, по существу, «полуфеноменологический метод исследования роли донорно-акцепторной химической связи при контакте двух поверхностей». В этих теориях совершенно не рассматриваются закономерности формирования адгезионных соединений, остается без внимания механизм его разрушения, не учитывается специфика физико-химических свойств полимерных материалов, да и донорно-акцепторный механизм – далеко не единственная форма взаимодействия приведенных в контакт разнородных материалов.

- Москвитин пытался «исправить» ограниченность электрической теории, включив в сферу анализа закономерности деформации и разрушения адгезионных соединений, учитывающие **релаксационный характер механических свойств полимеров**. Но при этом недостаточное внимание уделялось

собственно адгезии – закономерностям формирования адгезионного соединения, характеру межфазного взаимодействия.

- В реологической теории проблемы адгезии сводятся только к прочности одного из компонентов или ослабленного слоя и полностью игнорируются действующие на поверхность раздела силы.

1.3.3. Влияние внешних воздействий на формирование адгезионного контакта и адгезионную прочность

При формировании адгезионного контакта очень часто прибегают к внешним, принудительным мерам, ускоряющим процесс, повышающим полноту контакта. Наиболее широко применяемые способы – повышение температуры и давления, а также вакуумирование.

В реальных пористых телах помимо сквозных пор существует большое число тупиковых. Кроме того, тела со сквозными порами, будучи погруженными в жидкость, ведут себя подобно телам с тупиковыми порами, так как воздух, содержащийся в сквозных порах, также тормозит процесс пропитки. Поэтому предварительное вакуумирование оказывается полезным при пропитке тел и со сквозными порами благодаря снижению давления «защемленного» воздуха.

Несомненный интерес представляет влияние электростатического заряда на растекание. В настоящее время известно, что электрический заряд поверхности оказывает влияние на взаимодействие тела с жидкой средой. В частности, установлено, что электризация поверхности полимеров оказывает существенное влияние на угол смачивания (рис. 1.23, а).

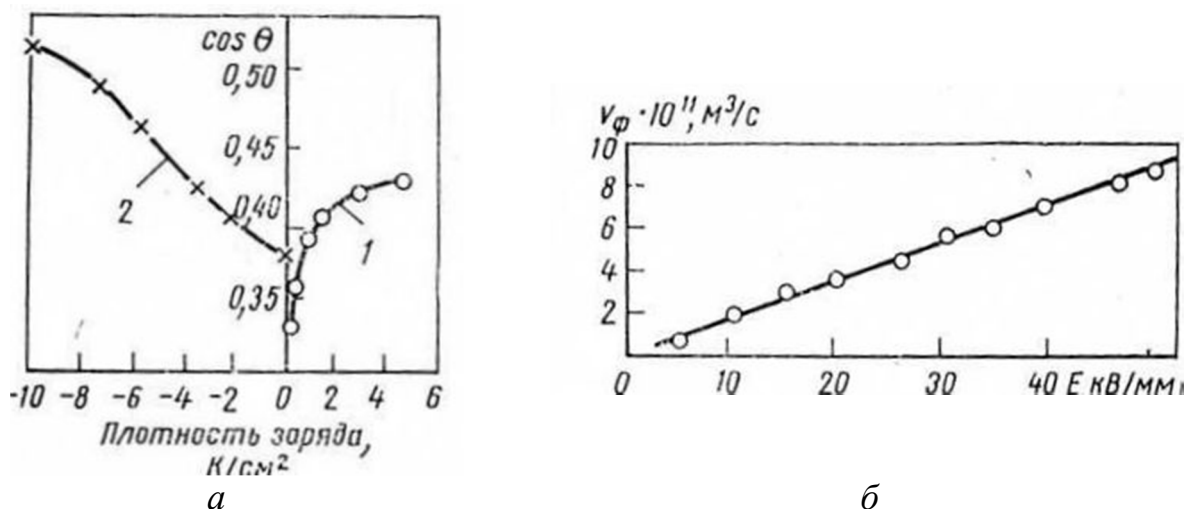


Рис. 1.23. Зависимость: а – косинуса угла смачивания полиметилметакрилата водой (1) и политетрафторэтилена анилином (2) от поверхностной плотности заряда; б – объемной скорости фильтрации воды через слой стеклослюдобумажной ленты от напряженности электрического поля

Это влияние проявляется даже через пленку покрытия. Так, при изучении растекания жидкости по поверхности пленки полихлоропренового каучука,

нанесенной на различные подложки (кожу, дерево, ПС, ПЭ, ПВХ), электростатический заряд которых был индуцирован трением, оказалось, что растекание жидкости существенно зависит от типа подложки, что объясняется поляризуемостью нанесенной пленки каучука и ее влиянием на смачивание. Улучшение смачивания заряженных поверхностей имеет несомненный практический интерес. В частности, описано применение этого эффекта для ускорения пропитки пористых материалов (стеклослюдобумажных лент) при производстве электрической изоляции. Электрическое поле резко повышает скорость пропитки (рис. 1.23, б): продолжительность пропитки эпоксидным компаундом сокращается вдвое.

В последнее время находит применение способ нанесения полимерных покрытий электростатическим напылением. В этом случае электрическое поле также существенно меняет условия формирования адгезионного соединения. В частности, поверхностное натяжение заряженной капли под действием электрокапиллярного эффекта резко снижается, что оказывает влияние на смачивание. Кроме того, под действием электрического поля ускоряется удаление следов влаги и воздуха с поверхности подложки. Наконец, в сильном электрическом поле компоненты покрытия испытывают ориентирующее влияние. Все эти факторы оказывают влияние на условия формирования адгезионного соединения и, следовательно, на адгезионную прочность.

Ультразвуковая обработка также оказывает положительное влияние на скорость пропитки пористых материалов. Влияние ультразвука на подъем жидкости в капиллярах было обнаружено еще в 20-х годах Ричардсом и исследуется до настоящего времени. Механизм этого эффекта до конца не выяснен, но, по-видимому, он обусловлен асимметрией гидравлического сопротивления при втекании и вытекании жидкости из капилляра.

Ультразвуковая обработка оказывается полезной также благодаря дегазирующему действию на пропитывающий состав. Кроме того, ультразвуковая обработка на стадии отверждения адгезионного соединения способствует выравниванию температуры и давления, увеличению текучести, более полному протеканию релаксационных процессов, снижению остаточных напряжений. Следствием этого является повышение механических характеристик композиционных материалов.

Имеются достаточно убедительные данные о том, что ультразвуковая обработка повышает адгезионную прочность. Так, озвучивание на стадии формирования покрытия в течение 10–15 мин при частоте 1 МГц эпоксидных компаундов повышает их адгезионную прочность на 50–60 %. Аналогичный эффект отмечен в случае полиэтилена и поливинилбутираля.

Адгезионная прочность повышается также при формировании адгезионного соединения в магнитном поле. В частности, адгезионная прочность эпоксидных, фураноэпоксидных, пентапластовых, полиамидных, полиэтиленовых покрытий возрастает при обработке на стадии формирования покрытий в постоянном магнитном поле, причем на повышение адгезионной прочности оказывает влияние напряженность поля и продолжительность обработки. В зависимости от типа полимера и режима обработки повышение адгезионной прочности составляет от 35–40 % до 1,5–2,8 раза.

При склеивании эпоксидным компаундом и другими клеями кварцевого стекла, винипласта, некоторых металлических сплавов адгезионная прочность в результате магнитной обработки возрастает на 20–46 %. Магнитная обработка обеспечивает также повышение прочностных свойств стеклопластиков. Обнаружено, что изменение адгезионной прочности зависит не только от типа полимера и режима обработки, но и от магнитных свойств подложки. Так, повышение адгезионной прочности эпоксидных покрытий на стали под действием магнитной обработки составляет 54 %, на алюминии – 45 %, а на меди – 29 %. Механизм влияния магнитного поля на адгезионную прочность полностью не ясен. По-видимому, одной из причин этого эффекта является воздействие магнитного поля на характер адгезионного контакта. Известно, что макромолекулы в растворе способны «запоминать» действие магнитного поля, изменяя, в частности, свою ориентацию. Существенно меняется надмолекулярная структура пленок, полученных в магнитном поле. По-видимому, магнитное поле способствует возникновению более упорядоченной структуры полимера, находящегося в контакте с подложкой. Возможно также, что механизм действия магнитного поля, в котором происходит формирование адгезионного соединения, заключается в упорядоченном воздействии на полимер. В настоящее время установлено, что магнитная обработка существенно повышает прочностные свойства различных полимеров.

1.3.4. Методы измерения адгезионной прочности

Прочность адгезионного соединения определяет основные механические свойства полимерных композиционных материалов. При оценке адгезионной прочности необходимо учитывать физические аспекты процессов развития и роста трещин, распределения напряжений и их релаксации и разрушения, наличие внутренних напряжений и пр. Вопрос о соотношении между адгезией полимера к поверхности и адгезионной прочностью – один из основных в теории адгезии полимеров к твердым поверхностям.

Методы измерения адгезии, которые будут рассмотрены в этой главе, основаны на определении приложенного внешнего усилия, под действием которого в адгезионном соединении возникают *нормальные* и *тангенциальные напряжения*, приводящие к разрушению соединения. Эти методы испытаний можно классифицировать по способу нарушения адгезионной связи:

- неравномерный отрыв;
- равномерный отрыв;
- сдвиг.

Разрушающие методы могут быть:

- статическими;
- динамическими.

Однако следует иметь в виду, что не существует методов, при использовании которых напряжения распределялись бы действительно равномерно и

представляли бы собой сдвиг или отрыв в чистом виде. Поэтому такая классификация весьма условна.

В зависимости от метода испытания за меру адгезии могут быть приняты сила, энергия или время. Для динамических методов показателем прочности адгезионного соединения служит число циклов нагружения до разрушения.

Сопротивление, которое приходится преодолевать при равномерном отрыве или сдвиге, выражается в дин/см^2 или Г/см^2 . Сила, которую затрачивают при отслаивании или расслаивании (неравномерном отрыве), называется сопротивлением отслаиванию (расслаиванию) и выражается в дин/см или Г/см . Часто при отслаивании (расслаивании) определяют работу, затраченную на отслаивание и отнесенную к единице площади, которую называют удельной работой отслаивания, или работой адгезии, и выражают в эрг/см^2 . Иногда величину адгезии характеризуют временем, необходимым для нарушения связи между субстратом и адгезивом под действием определенной нагрузки.

Наиболее распространены методы неравномерного отрыва (отслаивания, расслаивания). Они позволяют выявить колебания в величине адгезии на отдельных участках испытуемого образца. Кроме того, эти методы дают достаточно хорошую воспроизводимость результатов и отличаются простотой. Предположение об одновременном нарушении связи между адгезивом и субстратом по всей площади контакта (методы равномерного отрыва и сдвига) не всегда правильно. По этой причине усилие отрыва или сдвига, отнесенное к площади отрыва, можно рассматривать только как весьма приближенную характеристику адгезии.

И, наконец, следует иметь в виду, что наряду с количественной характеристикой прочности адгезионного соединения необходимо знать характер разрушения – когезионный, адгезионный или смешанный.

Широкое распространение получили методы измерения адгезии путем выдергивания из блока полимера и введенной туда заранее нити корда, металлической проволоки или стеклянной нити (волокна). Часто таким способом определяют адгезию кордной нити и металлокорда к резине. В настоящее время наиболее распространён Н-метод (Аш-метод), названный так из-за формы образца, напоминающего букву Н (*рис. 1.24, а*). Этот метод используют и для определения адгезии стекловолокна к связующему (*рис. 1.24, б*), а также для измерения адгезии в системе полимерметалл (*рис. 1.24, в*).

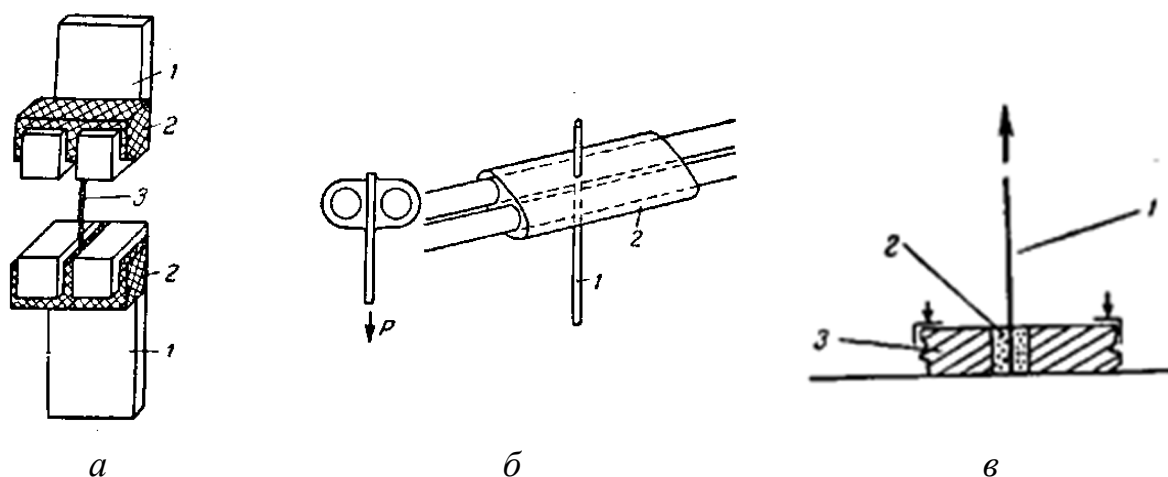


Рис. 1.24. Схема измерения прочности связи корда (текстильного или металлического) с резиной (а): 1 – держатели образца; 2 – резиновые блоки; 3 – нить; б – схема измерения адгезии стекловолокна к связующему: 1 – волокно; 2 – слой смолы, нанесенной на волокно; в – схема измерения адгезии клея к металлам: 1 – металлическая нить; 2 – слой клея; 3 – планка с отверстием

Сдвиговые усилия возникают на границе между адгезивом и субстратом и в случае деформации полимерного блока, внутри которого находится субстрат. На этом принципе основан метод измерения адгезии резины к текстилю. При испытании по методу отслоения при статическом сжатии нить корда располагают внутри образца по диаметру среднего сечения. Испытание заключается в определении усилия сжатия, при котором сдвиговые напряжения между резиной и кордом достигают величины, равной прочности связи между материалами. В тот момент, когда воронкообразное углубление, возникшее на поверхности образца при его сжатии, исчезает (рис. 1.25), измеряют нагрузку. Момент отслоения нити определяют визуально или с помощью тензодатчиков, контролируя величину внутренних напряжений.

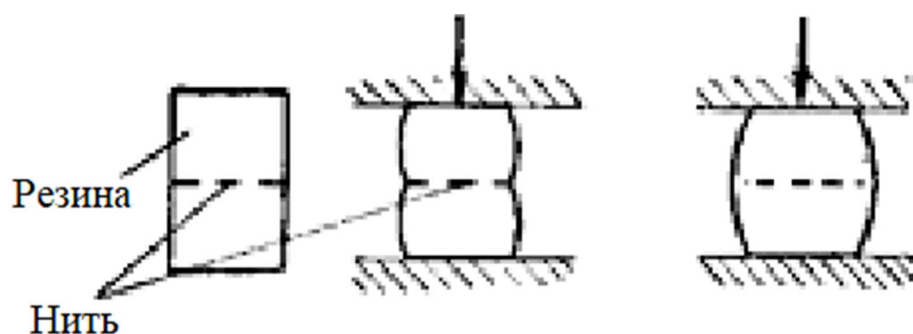


Рис. 1.25. Схема измерения прочности связи резины с кордом при статическом сжатии: а – образец до испытания; б – сжатый образец; в – сжатый образец после отслоения нити

При испытании по Н-методу (Аш-методу) кордная нить расположена

внутри резинового образца по его длинной оси. Нагрузка при растяжении образца монотонно возрастает, а в момент начала отслоения нити наблюдается некоторое уменьшение напряжения. Отслоение второго конца нити приводит к повторному спаду напряжения, а сам образец при этом сильно вытягивается. Широкого распространения этот метод не получил.

Аналогичен описанному метод измерения адгезии покрытий к металлам. При формировании пленки в нее вводят отрезки металлической проволоки. Растяжение пленки приводит к отслоению проволоки от полимера.

Для определения адгезии связующего к стеклянным нитям иногда применяют цилиндрические образцы, изготовленные из ориентированных стеклянных нитей, пропитанных полиэфирной или эпоксидной смолой. Об адгезии судят по сопротивлению сжатию вдоль оси этих цилиндров.

Некоторые из рассмотренных в этом разделе методов стандартизованы.

1.3.5. Модификация поверхности наполнителей для усиления адгезионного взаимодействия

В основе наполнения как метода модификации полимеров лежит направленное изменение комплекса межмолекулярных взаимодействий за счет энергетического поля наполнителя.

Усиления полимеров можно ждать лишь в тех случаях, когда адгезионная составляющая будет превосходить когезионную составляющую энергии взаимодействия внутри композиции. Очевидно, что в данной ситуации первостепенное значение приобретают все факторы, влияющие на формирование адгезионной связи полимера и наполнителя, в том числе присутствие низко- и (или) высокомолекулярных добавок, обеспечивающих наиболее полное смачивание наполнителя и минимальную экранизацию его энергетического поля, в котором должно происходить адсорбционное упрочнение основного полимера. Использование ВМС-модификаторов для усиления контакта матрица – наполнитель является перспективным направлением целевого изменения свойств композиционных полимерных материалов.

Для усиления адгезии полимера большое внимание уделяется обработке поверхности наполнителя различными агентами. Следует отметить, что использование подобных «аппретированных» наполнителей в корне меняет процесс взаимодействия полимера с наполнителем. В первую очередь это связано с чисто адсорбционной стороной взаимодействия. Совершенно очевидно, что модификация поверхности твердой частицы исключает непосредственный ее контакт с полимерной фазой, однако какие принципиальные стороны композиций затрагиваются при этом более всего, неизвестно. Подобная обработка влияет на характер адгезии полимера к поверхности. Учитывая, что адгезия имеет сложную комплексную природу и обусловлена физико-химическим, топографическим и структурным аспектами, изменение поверхности наполнителя под действием модификатора влияет, вероятно, не на одну составляющую адгезии. Для возникновения и сохранения адгезионной связи существенное значение имеют процессы на молекулярном уровне, обеспечивающие

контакт фаз. Важными условиями для этого являются отсутствие пустот в контактной области и полнота смачивания поверхности полимерной матрицей.

Таким образом, для полимерных композиционных материалов особенно важную роль играет поведение полимера в граничных слоях. Как правило, граничные слои неоднородны и, по мнению авторов работы, их можно разделить на несколько групп, поскольку в образовании адгезионного соединения участвуют минимум три фазы: среда, адгезии и субстрат. Взаимодействие полимера с наполнителем без учета промежуточных слоев рассмотрено достаточно детально в различных работах. Между тем представляет определенный научный интерес исследование влияния поверхностных модификаторов наполнителей на процессы структурообразования и морфологию контактной области полимер – наполнитель. Как правило, достигаемое различными физико-химическими методами повышение взаимодействия полимера с наполнителем приводит к улучшению деформационно-механических характеристик композиции. К известным химическим веществам, усиливающим адгезионную связь полимеров с минеральными наполнителями, принадлежат кремнийорганические соединения. Использование их в различных композициях дает ощутимый усиливающий эффект. Действие таких адгезивов часто объясняют как результат химических процессов между органическими группами силанов и полимером, а высокая энергия возникающей химической связи является основой повышения механических свойств. Однако при этом не учитывается возможность морфологических изменений полимерной матрицы.

Усиление адгезионного взаимодействия наполнителя и связующего является важным фактором, определяющим физико-механические свойства полимерных композиционных материалов. Этим обусловлен интерес к способам модификации поверхностей, которые могли бы обеспечить максимально прочную связь полимерных молекул с поверхностью. Такое усиление взаимодействия поверхности твердого тела с полимером может быть достигнуто различными путями, из которых наибольшее значение имеет поверхностная химическая модификация наполнителя и химическая прививка полимера к поверхности.

Первые способы основаны на том, что адгезия между жидкими и твердыми телами определяется главным образом природой атомов, расположенных на поверхности, и не зависит от вещества, расположенного под поверхностью. Уже само наличие монослоя адсорбированного вещества на поверхности обуславливает изменения смачивания поверхности жидкостями и адгезию к ней.

Влияние поверхностных модификаторов наполнителя можно свести к ряду основных функций.

- Во-первых, это изменение адгезионного взаимодействия на границе раздела, для которого необходим плотный контакт поверхности с полимером, т. е. хорошее смачивание. В случае неполного смачивания между полимером и поверхностью наполнителя будут находиться микропустоты, экранирующие энергетическое поле поверхности наполнителя.

- Во-вторых, обеспечивая контакт и являясь промежуточным слоем, модификатор выполняет определенную экранирующую функцию и снижает уро-

вень межмолекулярного взаимодействия полимера и наполнителя.

Вопросам изменения адгезионного взаимодействия на границе раздела в результате поверхностной модификации посвящено много работ. Если наполнение какого-то определенного полимера не вызывает существенного улучшения свойств из-за недостаточно хорошего совмещения полимера и наполнителя по причине плохого смачивания, то в этом случае положительную роль может сыграть второй полимер, сродство которого к наполнителю больше.

Методы модификации можно разделить на следующие:

- *физические*, основанные на адсорбционной модификации поверхности;
- *химические*, связанные с химическим изменением поверхности при проведении на поверхности наполнителя тех или иных химических реакций. Особая роль при этом принадлежит прививке к наполнителю полимерных молекул или молекул, обладающих собственной внутримолекулярной подвижностью. Появление на границе раздела гибких отрезков цепей способствует пластифицирующему действию привитой молекулы к макромолекулам, находящимся в граничном слое, что приводит к изменению его свойств и условий протекания релаксации напряжений в этом слое, способствуя снижению внутренних напряжений и т. п.

Модификация поверхностей частиц наполнителей очень важна и в процессах пептизации наполнителя в полимерной среде и, следовательно, в достижении максимально возможной его дисперсности в полимере. Смешение высокодисперсных наполнителей и полимеров всегда является трудной задачей. С одной стороны, отсутствие интенсивного взаимодействия приводит к тому, что дисперсность частиц наполнителя в полимере становится меньше дисперсности исходного наполнителя вследствие агрегации частиц, и активность наполнителя снижается или вообще не проявляется. С другой стороны, активность наполнителей зависит от природы наполняемого полимера. Поэтому активация, или поверхностное модифицирование наполнителя, является важным способом повышения смачивания частиц наполнителя полимерной дисперсионной средой, улучшения распределения и тем самым позволяет решить одну из наиболее важных задач химии и технологии наполненных полимерных материалов – введение в полимеры максимально большого количества наполнителей (получение высоконаполненных систем).

Химическая модификация. Сущность химической модификации заключается в обработке поверхностей наполнителей веществами, способными к химическому взаимодействию с реакционноспособными группами, расположенными на поверхности. Способы, получившие название аппретирования поверхностей в применении к обработке стеклянного волокна, подробно рассмотрены в ряде работ.

Аппретирование. Аппретирование поверхностей приводит к изменению химической природы поверхности и тем самым к изменению ее смачиваемости. Наиболее широко распространены *органосилоксановые аппреты*:

амилтриэтоксисилан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

γ -хлорпропилтриметоксисилан $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;

винилтриэтоксисилан $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и другие силаны.

Эти вещества содержат те или иные функциональные группы, способные к химическому взаимодействию с функциональными группами связующих. Наличие в полифункциональных органосилановых аппретах легкогидролизуемых алкоксигрупп обуславливает их химическое взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами наполнителя (прежде всего такой подход был осуществлен на стеклянных волокнах). В результате гидролиза водой или влагой воздуха алкоксильные группы аппрета последовательно замещаются на гидроксильные. При этом образуются силанольные производные, взаимодействующие друг с другом с образованием силоксановых связей. Поскольку аппреты трифункциональны по алкоксигруппе, в результате соконденсации их молекулы могут образовывать на поверхности наполнителя сильно разветвленные и сетчатые полиорганосилоксановые структуры.

Возможность введения в аппреты различных реакционноспособных групп (винильных, метакрильных, эпоксидных, amino- и имино- групп и др.) обуславливает участие этих групп в реакциях взаимодействия с соответствующими функциональными группами связующих.

В том случае, когда при нанесении связующего, содержащего такие группы, на аппретированный наполнитель происходит химическое взаимодействие (сополимеризация, сополиконденсация и пр.), возникает химическое связывание отвержденного связующего с поверхностью наполнителя через промежуточный слой аппретирующего вещества. В результате такого взаимодействия резко повышается прочность адгезионной связи и улучшаются механические свойства стеклопластиков.

Список литературы к гл. 1

1. *Баженов, С. Л.* Механика и технология композиционных материалов / С. Л. Баженов. – М.: Интеллект, 2014. – 328 с.
2. *Бобрышев, А. Н.* Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – М.: АСВ, 2013. – 480 с.
3. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А. С. Колосова и др. // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 10-3. – С. 459–465.
4. *Наполнители* для полимерных композиционных материалов: справ. пособие; пер. с англ. / под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
5. *Зуев, В. В.* Физика и химия полимеров: учеб. пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
6. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей: пер. с англ. / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
7. *Берлин, А. А.* Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
8. *Вакула, В. Л.* Физическая химия адгезии полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. При-
тыкин. – М.: Химия, 1984. – 224 с.

9. *Васильев, В. В.* Механика конструкций из композиционных материалов / В. В. Васильев. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.
10. *Воюцкий, С. С.* Адгезия / Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. энцикл., 1972. – Т. 1. – С. 22–29.
11. *Дерягин, Б. В.* Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
12. *Адаскин, А. М.* Материаловедение и технология металлических, неметаллических и композиционных материалов: учеб. пособие. Гриф МО РФ / А. М. Адаскин. – М.: Инфра-М, Форум, 2017. – 107 с.
13. *Батаев, А. А.* Композиционные материалы: строение, получение, применение / А. А. Батаев. – М.: Логос, 2006. – 280 с.
14. *Зотов, А. А.* Композиционные материалы. Классификация, состав, структура и свойства: учеб. пособие / А. А. Зотов. – М.: Факториал Пресс, 2015. – 161 с.
15. *Цобкалло, Е. С.* Механика полимерных композиционных материалов. Ч. 1. Типы и свойства наполнителей: учеб. пособие / Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2015. – 106 с.
16. *Цобкалло, Е. С.* Механика полимерных композиционных материалов. Ч. 2. Матрицы и композиционные материалы на их основе: учеб. пособие / Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк, В. Е. Юдин. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2016. – 103 с.

2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

2.1. Факторы, влияющие на прочность композита с кулирным трикотажным наполнителем

Современная эпоха диктует необходимость разработки новых конструкционных материалов, и одним из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи по праву считается создание текстильно-армированных композитов. Ткани и нетканые материалы в качестве наполнителя конструкционных композитов используются достаточно давно [1]. В последние 10–15 лет их начал постепенно вытеснять мультиаксиальный основовязаный трикотаж [2], представляющий собой несколько систем параллельных нитей, пересекающихся друг с другом под определенным углом и скрепленных каким-либо основовязаным переплетением. Однако представить в роли наполнителя «обычный» кулирный трикотаж до сих пор представлялось маловероятным, поскольку, согласно классическим представлениям теории композитов, материал годится для армирования только в том случае, если его разрывное удлинение меньше, чем у матрицы, а прочность – больше, иначе от армирования не будет достигнуто никакого полезного эффекта. Поскольку кулирный трикотаж не соответствует данным требованиям [3], то и сама возможность его применения в подобном качестве считалась бессмысленной. Однако разведывательный эксперимент, проведенный на кафедре технологии и художественного проектирования трикотажа СПбГУПТД, показал, что на самом деле эффект от армирования композита трикотажем существует. Уникальные свойства трикотажных полотен и, прежде всего, способность принимать сложные пространственные формы путем вязания изделия по заданному контуру определяют актуальность использования кулирного трикотажа в качестве армирующего элемента композиционного материала. Более того, обтягивание трикотажем различных поверхностей (рис. 2.1) с последующим заливанием его пластмассой открывают еще более захватывающие перспективы.

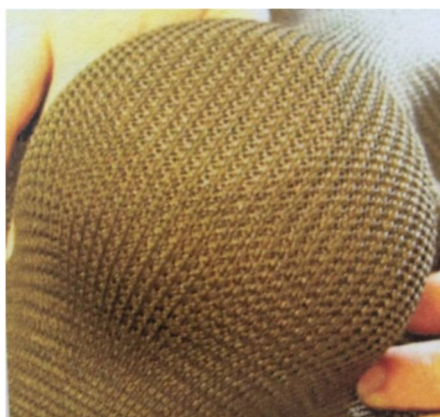


Рис. 2.1. Обтягивание кулирным трикотажем сферической поверхности

Вместе с тем, на пути любого специалиста, решившего внедрить подобную инновационную технологию на производстве, встает ряд нерешенных вопросов, касающихся свойств итогового продукта, поскольку данная область все еще остается малоизученной. Таким образом, необходимо исследовать ряд вопросов, касающихся применения трикотажа в композиционных материалах.

Как было отмечено выше, композиционные материалы представляют собой систему, состоящую из нескольких различных компонентов. Последние сохраняют свою индивидуальность, но их объединение дает эффект, равносильный созданию нового материала. Принципиальных компонентов у такой системы два: **матрица**, или связующее, и **наполнитель**, зачастую являющийся армирующим компонентом. Известно, что свойства композита зависят не только от свойств каждого элемента в отдельности, но и от характера их взаимодействия на границе раздела компонентов.

В современных текстильно-армированных композитах обычно применяются армирующие текстильные материалы из высокопрочных нитей. Однако переработка подобных нитей на вязальном оборудовании недостаточно отработана и может вызывать трудности. При этом целесообразность использования высокопрочных нитей еще следует обосновать: далеко не всегда армирующий компонент композита должен быть прочным. Например, в дисперсно-армированных композитах наполнитель вообще не выполняет функцию несущей конструкции (песок в бетоне, к примеру, лишь препятствует развитию трещин, но и этого вполне достаточно [1]). Конечно, очень важно, чтобы композиты были прочными, но с косвенным упрочнением материала за счет торможения развития трещин теоретически справится любая нить, не обязательно специальная.

2.1.1. Влияние вида нити на прочность композита

В задачу настоящего исследования входила проверка гипотезы о возможности армирования композитов кулирным трикотажем из традиционных видов пряжи, применяемой для бытового текстиля. Для проведения эксперимента были выбраны три вида текстильных нитей разной природы со сравнимыми значениями линейной плотности (*табл. 2.1*).

Т а б л и ц а 2.1. Характеристика выбранных нитей

Вид пряжи	Линейная плотность, текс	Изготовитель	Разрывная нагрузка, P_p , сН/текс
1. Хлопчатобумажная пряжа	29x2x2 = 116	«Фолькман» (ФРГ)	8
2. Полиакрилонитрильная (ПАН) пряжа («Нитрон»)	31x2x2 = 124	«Полесье» (Беларусь)	14
3. Параарамидная комплексная нить («Херакрон»)	110	<i>Kolon Industries</i> (Южная Корея)	153

Для изготовления образцов трикотажа было выбрано переплетение «кулирная гладь» (рис. 2.2), поскольку оно является базовым кулирным переплетением, широко распространено, наиболее просто в изготовлении и может быть получено на подавляющем большинстве трикотажных машин. Кулирная гладь относится к классу главных одинарных переплетений и обладает низкой материалоемкостью.

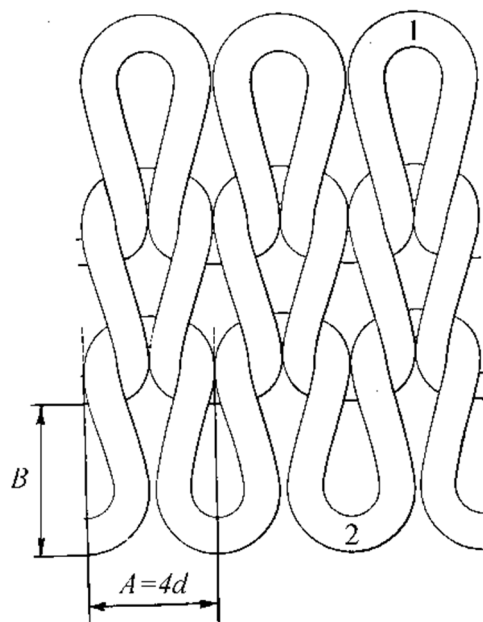


Рис. 2.2. Структура трикотажа переплетения «кулирная гладь»: A – петельный шаг; B – высота петельного ряда; d – средний диаметр нити; 1 – игольная дуга; 2 – платинная дуга

Для переработки выбранных нитей, в соответствии с рекомендацией [4] может быть выбрана машина от 5-го до 10-го класса. В настоящей работе была выбрана однофонтурная плосковязальная машина 5-го класса, оснащенная платинами для лучшего контроля процесса петлеобразования, что особенно важно для переработки высокопрочных нитей, обычно обладающих высокой жесткостью при изгибе.

Диаграммы растяжения и разрывные характеристики нитей и полотен были получены на разрывной машине *Statigraph L*. Как видно из табл. 2.3, разрывное удлинение трикотажных полотен составляет 100–150 %, в то время как разрывное удлинение эпоксидной смолы – около 4 %. На первый взгляд может показаться, что ни о каком армирующем эффекте от использования трикотажного наполнителя не может быть и речи.

Таблица 2.2. Технологические параметры образцов кулирного трикотажа – наполнителя композита

Вариант трикотажа	Глубина кулирования h_k , мм	Плотность по горизонтали, пет./дм	Плотность по вертикали, пет./дм	Длина нити в петле, мм	Поверхностная плотность, г/м ²
Трикотаж из параарамидной нити («Херакрон»)					
А	6	36	46	10±0,1	310±4
В	8	25	34	13±0,3	280±2
С	10	20	33	15±0,1	170±3
Трикотаж из ПАН пряжи («Нитрон»)					
D	6	27	54	11±0,1	220±3
E	8	24	49	12±0,1	210±1
F	10	22	44	13±0,3	180±3
Трикотаж из хлопчатобумажной пряжи					
G	6	32	59	9±0,6	250±3
H	8	30	39	11±0,7	210±4
K	10	27	30	13±0,8	160±3

Таблица 2.3. Деформационные характеристики образцов трикотажа

Вариант трикотажа	Разрывная нагрузка P_p , Н	Относительное разрывное удлинение ε , %
Трикотаж из параарамидной нити («Херакрон»)		
А	1327	125
В	967	116
С	551	123
Трикотаж из ПАН пряжи («Нитрон»)		
D	383	126
E	321	110
F	230	99
Трикотаж из хлопчатобумажной пряжи		
G	197	155
H	197	121
K	192	102

В качестве матрицы будущего композита была выбрана эпоксидная смола 128 и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). Главным недостатком кулирной глади является закручиваемость. Для противодействия этому явлению образцы фиксировались в расправленном положении. Соотношение массы наполнителя (трикотажного полотна) к массе связующего (эпоксидной смолы) поддерживалось на уровне 1:5 согласно рекомендациям из работы [5]. Подго-

товленные образцы выдерживались при комнатной температуре в течение суток.

Для изготовления композитов были выбраны образцы, связанные на средней глубине кулирования и, следовательно, имеющие соответствующую плотность (варианты В, Е и Н в табл. 2.2).

Полученные образцы композитов, армированных трикотажем, были испытаны на растяжение до разрыва в направлении петельных столбиков на универсальном измерительном комплексе *Instron 4302*. Образцы имели ширину 50 мм и толщину 4,5–5 мм. Скорость растяжения образцов составляла 50 мм/мин, а базовая длина образцов $L_0 = 50$ мм. Самописец прибора регистрировал диаграмму растяжения как зависимость $P(\Delta L)$, где P – нагрузка, а ΔL – абсолютное удлинение образца (рис. 2.3).

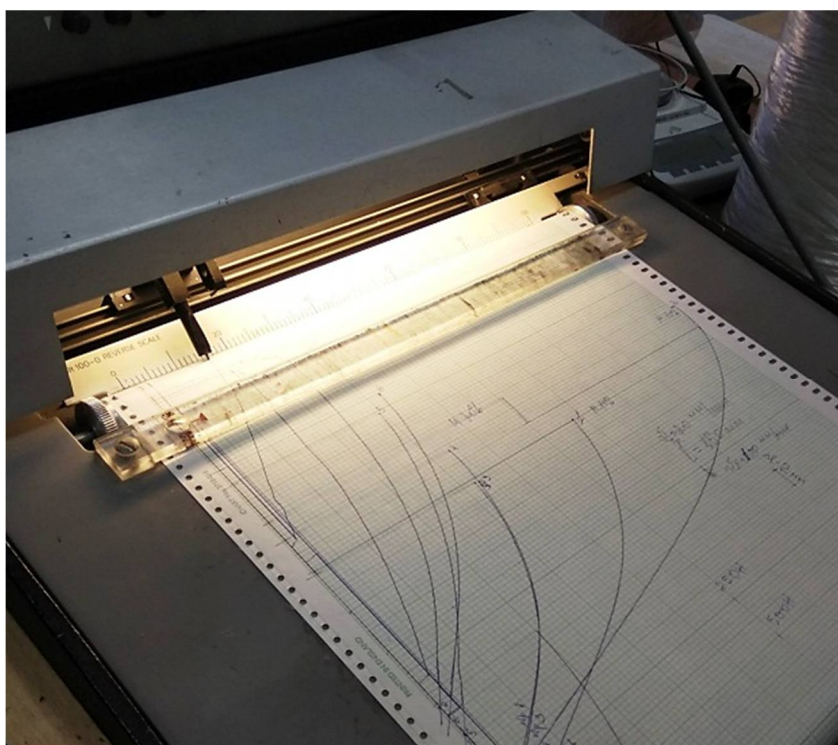


Рис. 2.3. Диаграммы растяжения композитов на самописце разрывной машины

Пересчет нагрузки в напряжение проводился по формуле

$$\sigma = \frac{P}{S},$$

где σ – напряжение, МПа;

P – нагрузка, Н;

S – площадь поперечного сечения образца, мм².

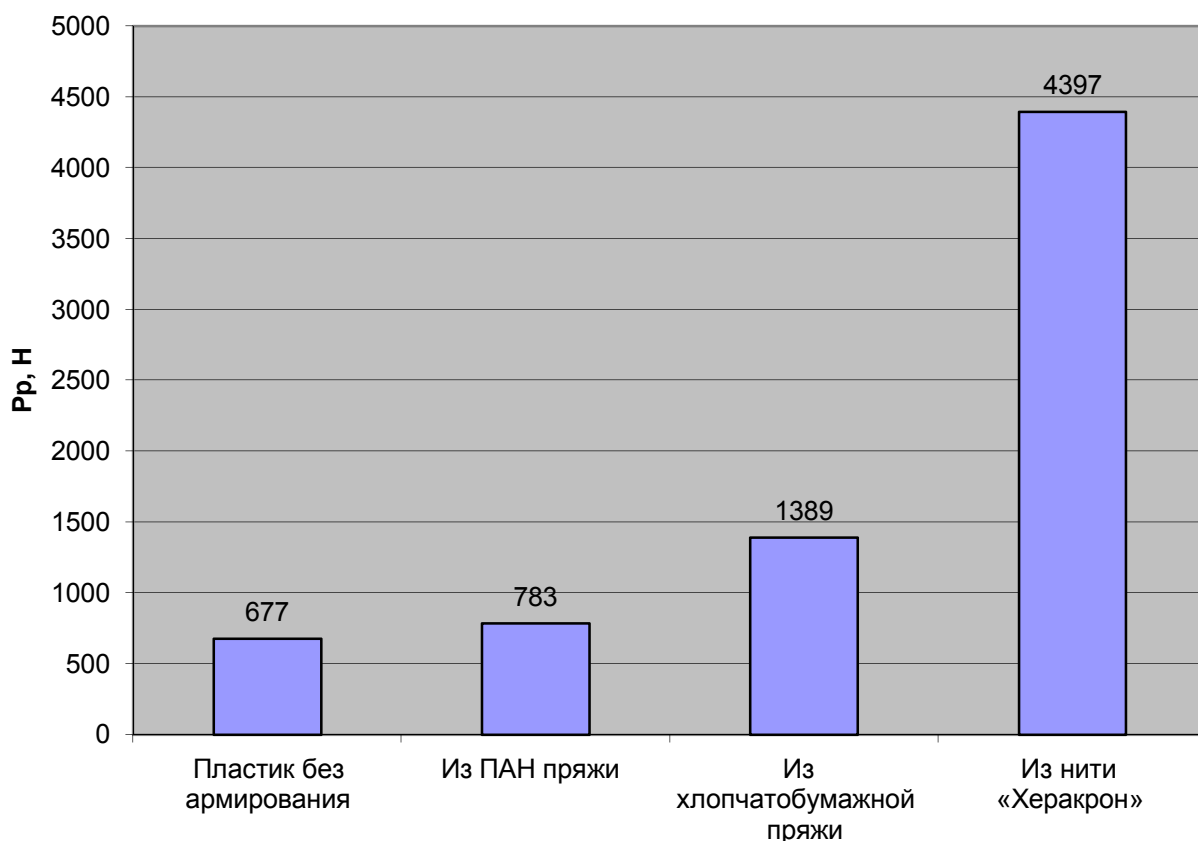


Рис. 2.4. Разрывная нагрузка композитов, армированных кулирным трикотажем из различных нитей

Из *рис. 2.4* можно видеть, что кулирный трикотаж способен выступать в качестве армирующего компонента в композите. Материал, армированный трикотажем, оказался прочнее пластмассы без армирования, хотя, как отмечалось выше, кулирный трикотаж традиционно считается непригодным для армирования композитов. Указанная общепринятая точка зрения базируется на исследовании свойств трикотажа в свободном состоянии, которое характеризуется возможностью легкого смещения точек контакта между петлями: эта особенность объясняет высокую растяжимость вязаной структуры. Однако, будучи помещенным в связующее, трикотаж принципиально меняет свои свойства. Точки контакта между петлями уже не могут свободно смещаться, и удлинение трикотажа возможно лишь за счет деформирования нити, растяжимость которой на 1–2 порядка ниже, чем у вязаной структуры в свободном состоянии. Этот феномен объясняет способность кулирного трикотажа выступать в качестве армирующего компонента композиционного материала.

Необходимо добавить, что связующее проникает не только в пространство между нитями, но и в структуру самой нити. Чем больше воздушных промежутков имеет нить, тем активнее в неё проникает связующее, и тем больше меняются свойства пряжи. Именно этим можно объяснить тот удивительный факт, что параарамидная комплексная нить прочнее обоих видов пряжи в 15–20 раз (см. *табл. 2.1*), но композит с наполнителем в виде трикотажа из нее – лишь в 3–5 раз (см. *рис. 2.4*). Как показал анализ исследованных образцов, сравнитель-

но рыхлая пряжа из хлопка и нитрона, пропитанная связующим, при застывании последнего сама превращается в композит и становится очень жесткой. Комплексная нить подвержена этому процессу в меньшей степени, а потому эффект подобного упрочнения не столь заметен.

Подводя итог проведенным опытам, можно констатировать, что кулирный трикотаж способен выступать в качестве армирующего компонента в композите. Структура и прочность нити, из которой изготовлен армирующий трикотаж, оказывает существенное влияние на механические свойства композита: трикотаж из ПАН пряжи оказывает незначительное воздействие на прочность материала, из хлопчатобумажной пряжи увеличивает прочность в 2 раза, а из комплексной параарамидной нити – в 6 раз.

2.1.2. Проверка гипотезы об изменении свойств нитей в структуре композита

Выдвинутая выше гипотеза об изменении свойств нити при заливании трикотажа эпоксидной смолой требует экспериментальной проверки. Поэтому выбранные нити было решено испытать на разрыв как в свободном состоянии, так и в «микропластике» (т. е. после заливания эпоксидной смолой) на том же измерительном комплексе *Instron – 4302* при зажимной длине 50 мм (число повторов опыта для каждого вида образцов – 10). На *рис. 2.5–2.7* приведены усредненные диаграммы растяжения; средние значения разрывных характеристик сведены в *табл. 2.4*.

Диаграммы растяжения нитей в свободном состоянии и в микропластике показали, что в рабочем диапазоне деформаций эпоксидной смолы лучше всего работает микропластик с хлопчатобумажной пряжей, а остальные исследованные нити – удовлетворительно. Из графиков также видно, что прочность параарамидной нити в микропластике уменьшается, в то время как у остальных видов пряжи – увеличивается, что и объясняет ранее отмеченный факт сравнительно небольшой разницы прочностей композитов по сравнению с гигантской разницей в прочности нитей, из которых связан трикотаж-наполнитель.

ПАН пряжа практически не изменяет свои свойства, причем средние величины разрывной нагрузки для залитых и незалитых образцов ПАН пряжи близки, и области разброса их значений перекрываются. Поскольку разрывное удлинение пластмассы составляет около 4 %, а пряжи – почти 20 %, то становится понятно, что ПАН пряжа почти не создаёт армирующего эффекта.

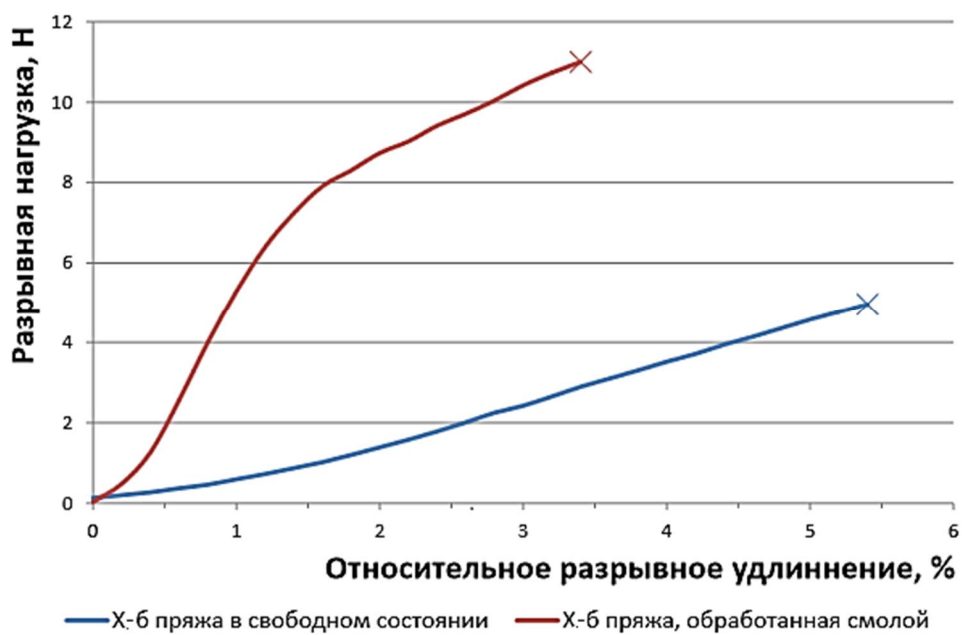


Рис. 2.5. Диаграмма растяжения для хлопчатобумажной пряжи

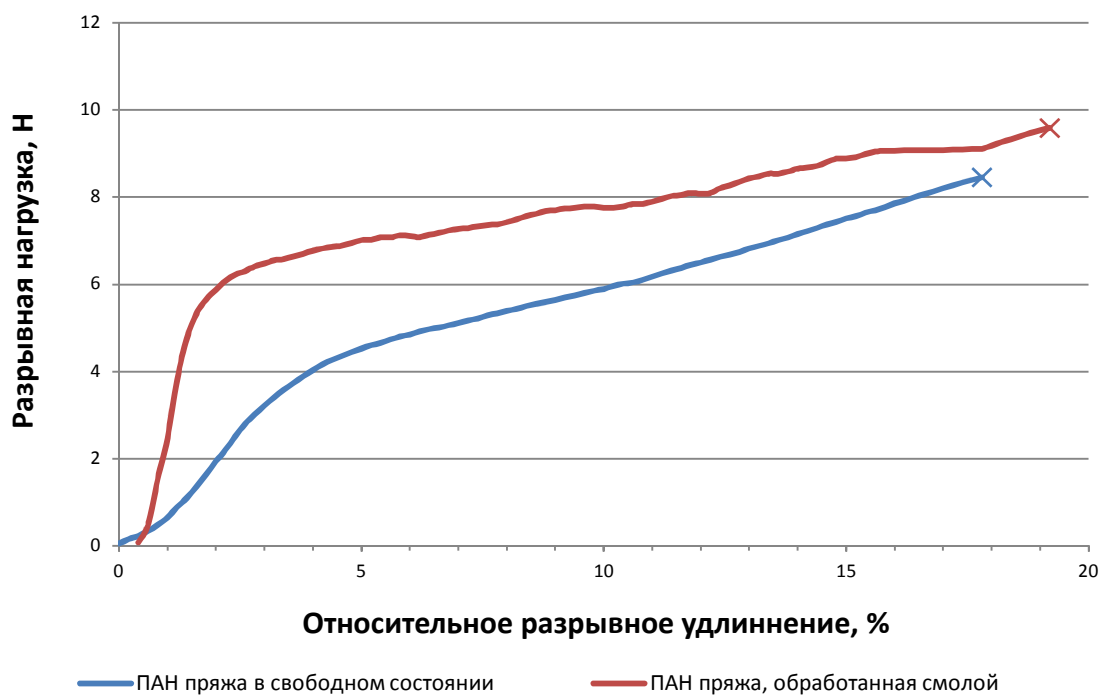


Рис. 2.6. Диаграмма растяжения для ПАН пряжи

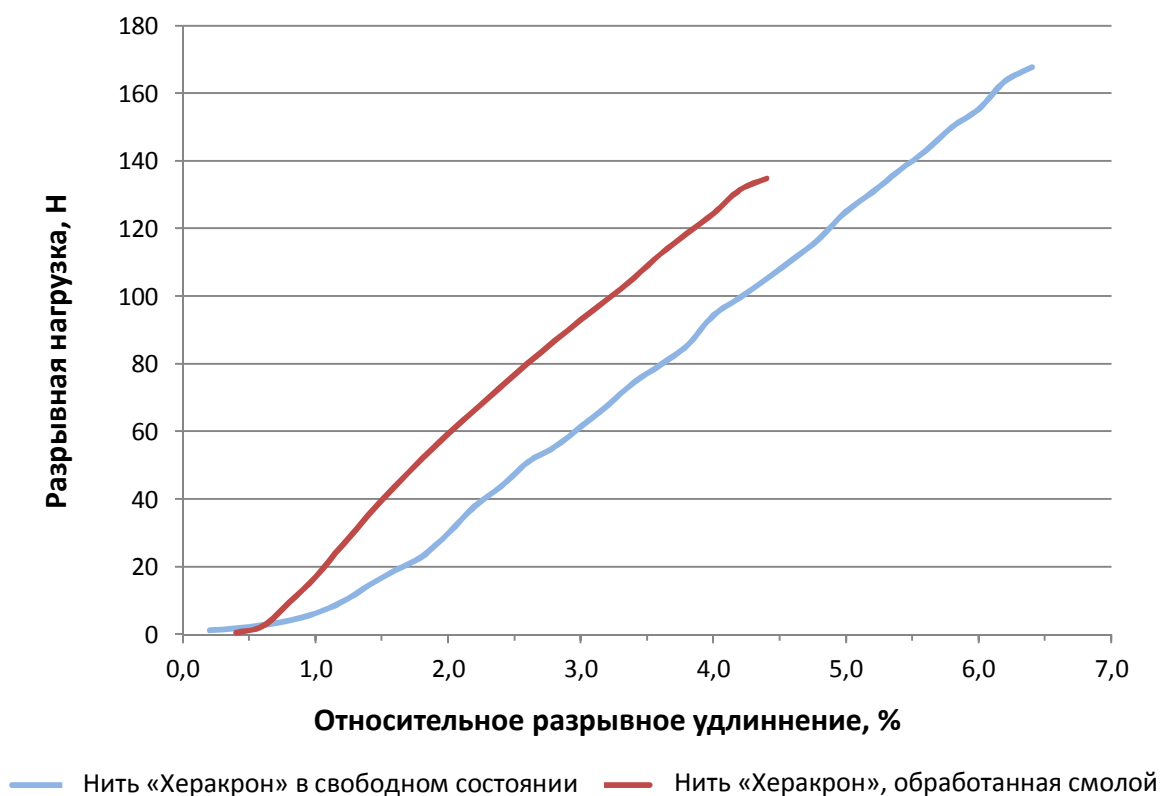


Рис. 2.7. Диаграмма растяжения для нити «Херакрон»

Таблица 2.4. Средние значения прочности и разрывного удлинения нитей в свободном состоянии и в «микропластике»

Вид нити	Нить в свободном состоянии		Обработанная смолой нить	
	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное разрывное удлинение, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное разрывное удлинение, %
Комплексная нить «Херакрон»	153	7,3	123	4,2
ПАН пряжа «Нитрон»	14	18	16	19,6
Хлопчатобумажная пряжа	8	5,6	19	3,6

Хлопчатобумажная пряжа после заливания смолой разительно меняет свои свойства. Её разрывное удлинение становится практически равным разрывному удлинению пластмассы, а прочность возрастает более чем в два раза: связующее проникает в воздушные промежутки в структуре нити, и она сама становится композитом.

Несложно заметить, что параарамидная комплексная нить «Херакрон» в залитом состоянии несколько потеряла в прочности и значительно потеряла в удлинении. Потеря разрывного удлинения у залитых образцов может объясняться хорошим взаимодействием нити и эпоксидной смолы. При этом данная

нить всё равно является лучшим армирующим материалом, поскольку обеспечивает очень высокую прочность композита и даёт хороший армирующий эффект – прочность композита, армированного трикотажем из этой нити в 6 раз больше прочности чистой эпоксидной смолы (см. *рис. 2.4*).

Для оценки адгезии выбранных нитей к эпоксидной смоле был проведен эксперимент, заключающийся в выдёргивании их из микропластика. В неподвижном зажиме был закреплён конец нити, залитый в пластик, а в подвижном зажиме был закреплён свободный конец нити. Результаты эксперимента показали, что адгезионная прочность объекта превышает разрывную нагрузку всех исследованных нитей.

2.1.3. Оценка влияния длины нити в петле трикотажа-наполнителя на прочность композита

В п. 2.1.1 были рассмотрены образцы, армированные кулирной гладью, связанной со средней длиной нити в петле (т. е. при средней глубине кулирования на данной машине). Для изучения влияния длины нити в петле следует рассмотреть все три варианта длины нити в петле, включив в рассмотрение минимальную и максимальную глубину кулирования, при которых возможно вязание. Технологические параметры трикотажа сведены в *табл. 2.5*.

Таблица 2.5. Технологические параметры армирующего кулирного трикотажа

Вариант трикотажа	Глубина кулирования h_k , мм	Плотность по горизонтали, пет/дм	Плотность по вертикали, пет/дм	Длина нити в петле, мм	Поверхностная плотность, г/м ²
Трикотаж из нити «Херакрон»					
1	6	36	46	10±0,1	310±4
2	8	25	34	13±0,3	280±2
3	10	20	33	15±0,1	170±3
Трикотаж из ПАН пряжи					
4	6	27	54	11±0,1	220±3
5	8	24	49	12±0,1	210±1
6	10	22	44	13±0,3	180±3
Трикотаж из хлопчатобумажной пряжи					
7	6	32	59	9±0,6	250±3
8	8	30	39	11±0,7	210±4
9	10	27	30	13±0,8	160±3

Разрывная нагрузка образцов композитов была пересчитана в разрушающее напряжение и представлена на гистограммах (рис. 2.8). Методика проведения эксперимента аналогична изложенной в п. 2.1.1.

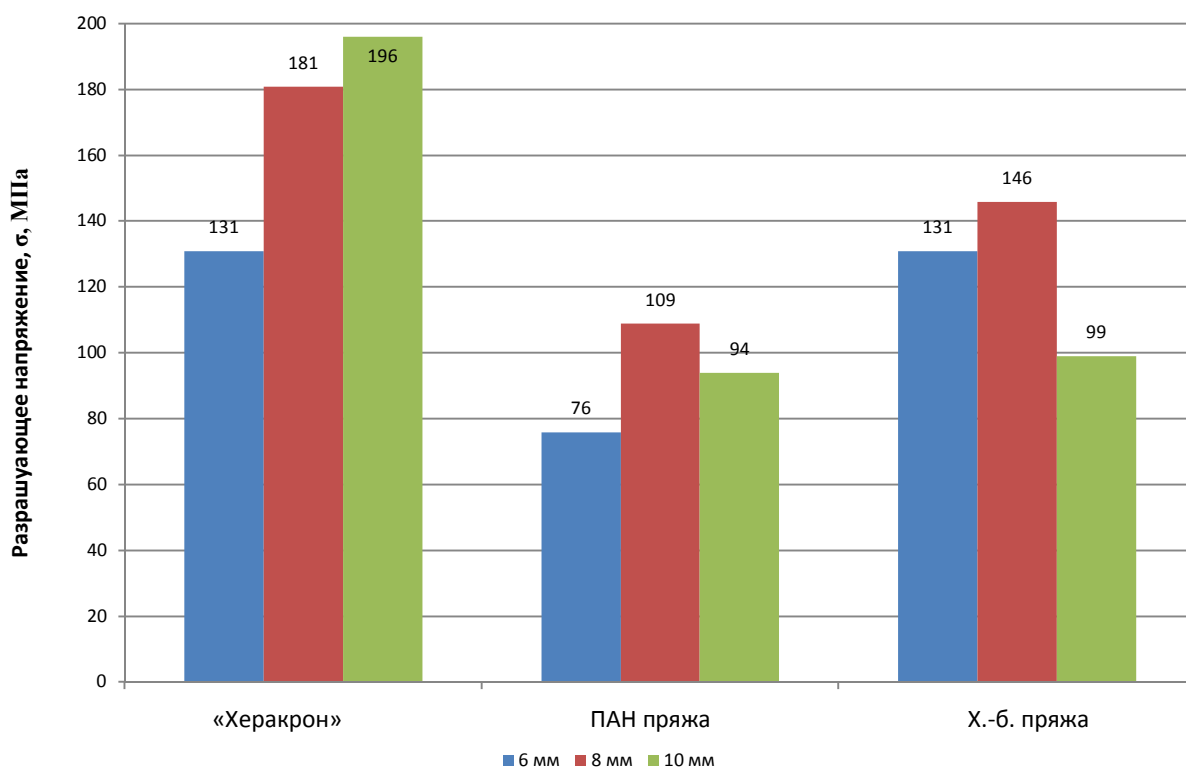


Рис. 2.8. Гистограмма зависимости разрушающего напряжения композита от глубины кулирования при вязании наполнителей из трёх видов нитей

Несложно заметить, что поведение в композите трикотажа из трех нитей отличается друг от друга. Полотно из нити «Херакрон» увеличивает прочность композита с увеличением длины нити в петле (ДНП), а полотна из хлопчатобумажной и ПАН пряжи обеспечивают максимальные значения прочности композита при средней ДНП. Причина этого может заключаться в структуре армирующего трикотажа. Рассмотрим значения плотности по горизонтали и высоты петельного ряда (табл. 2.6).

У кулирной глади из «Херакрона» плотность по горизонтали для глубин кулирования 6, 8 и 10 мм составляет, соответственно, 36, 25 и 20 пет./дм. Это означает, что в образце шириной 50 мм будет находиться 18, 13 и 10 петельных столбиков для каждой глубины кулирования соответственно. Высота петельного ряда, в свою очередь, составляет 2,17, 2,94 и 3 мм соответственно. Согласно [6], в хорошо стабилизированном трикотаже длина петельной палочки неотличима от высоты петельного ряда. Таким образом, можно в первом приближении считать их равными. Получается, что 36 отрезков нити по 2,17 мм армируют хуже, чем 20 отрезков нити по 3 мм. Аналогичным образом были рассмотрены характеристики остальных полотен. Результаты сведены в табл. 2.7.

Таблица 2.6. Разрушающее напряжение композитов, армированных трикотажем переплетения «кулирная гладь»

Глубина кулирования, мм	Средняя ДНП, мм	Разрушающее напряжение образцов композитов, МПа		
		армированных трикотажем из нити «Херакрон»	армированных трикотажем из ПАН пряжи	армированных трикотажем из х.-б. пряжи
6	10	131±21	76±4	131±22
8	12	181±23	109±24	146±21
10	14	196±21	94±15	99±15

Таблица 2.7. Сводная таблица характеристик образцов

Глубина кулирования, мм	Кол-во петель в образце	Высота петельного ряда В, мм	Разрывная нагрузка трикотажа P_p , Н	Разрушающее напряжение композита $\sigma(рк)$, МПа
Трикотаж из нити «Херакрон»				
6	18	2,17	1327	130,6
8	13	2,94	967	180,9
10	10	3	551	196,1
Трикотаж из ПАН пряжи				
6	14	1,85	383	76,3
8	12	2,04	321	109,2
10	11	2,27	230	94,2
Трикотаж из хлопчатобумажной пряжи				
6	16	1,70	197	130,5
8	15	2,56	197	145,5
10	14	3,33	192	99,1

Как видно, увеличение глубины кулирования даёт уменьшение количества петель в ряду, а значит и уменьшение числа отрезков нитей в поперечном сечении образца, но при этом увеличение длины этих отрезков. Взаимное влияние двух противоположных тенденций даёт некое оптимальное соотношение количества нитей и их длины, что приводит к максимальной прочности образцов. Для нити «Херакрон» график выглядит иначе, однако можно предположить, что дальнейшее увеличение глубины кулирования (например, до 12 мм) привело бы к падению итоговой прочности композита.

Также видно, что характерная для трикотажа тенденция «чем меньше глубина кулирования, тем прочнее трикотаж» на композит совершенно не транслируется. Композит никак не реагирует на падение прочности армирующего его трикотажа, что особенно хорошо заметно на примере кулирной глади из «Херакрона» (табл. 2.7). Получается, что при использовании конкретного вида нити прочность самого трикотажа-наполнителя *не* влияет *непосредствен-*

но на прочность композита, но при этом армирующий эффект от трикотажа есть.

Описанный феномен требует детального анализа структуры трикотажа-наполнителя и выяснения механизма обнаруженного нами эффекта армирования композиционного материала кулирным трикотажем. В приведенной на *рис. 2.9* классификации отсутствует место для композитов, армированных кулирным трикотажем, поскольку ранее они в теории композитов не рассматривались. Поэтому это место необходимо определить нам самим, что и будет сделано ниже.

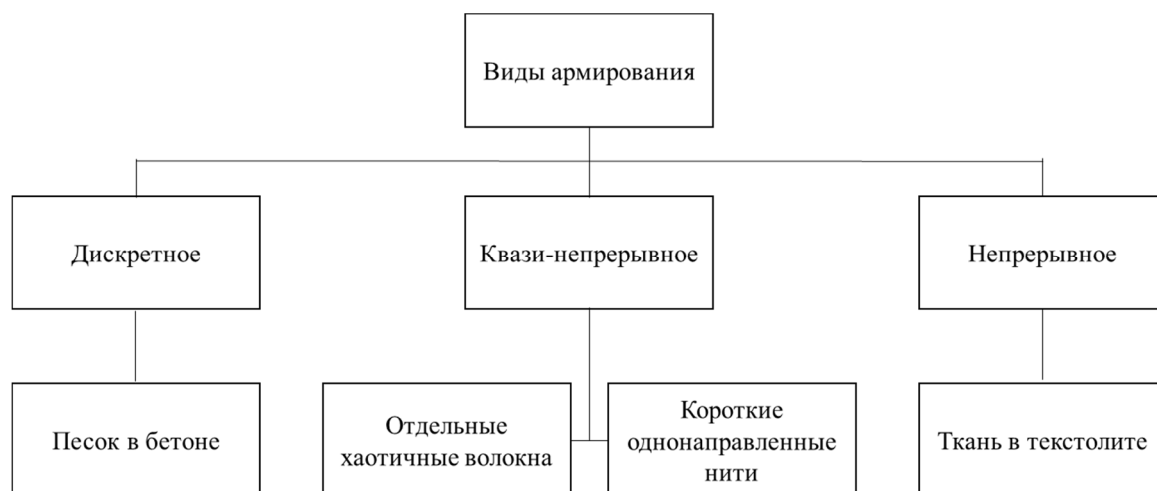


Рис. 2.9. Виды армирования и примеры их реализации

На сегодняшний день уже общеизвестно и не вызывает никаких сомнений тот факт, что при растяжении предел прочности и модуль упругости композитов достигают наибольших значений в направлении ориентации волокон и наименьших – в поперечном направлении. Это объясняется тем, что при нагружении вдоль волокон нагрузка воспринимается волокнами, а при нагружении в поперечном направлении работает, в основном, матрица [1], [7]. Для определения механизма армирования композита кулирным трикотажем рассмотрим структуру переплетения кулирная гладь (см. *рис. 2.2*). При приложении растягивающих усилий в направлении петельных столбиков нагружению будут сопротивляться петельные палочки (см. *рис. 2.2*). В обычном трикотаже на первом этапе растяжения будет изменяться сама структура переплетения – за счет смещения точек контакта между петлями – и лишь потом нагрузку примут на себя нити петельных палочек. Однако при заливании трикотажа полимерной матрицей эта возможность исчезает, петля становится жестко закрепленной в пространстве.

Поэтому нагрузку сразу же принимают на себя нити петельных столбиков. При этом, в первом приближении, их углом наклона можно пренебречь (согласно работам [8]–[11] обычно он не превышает 20°) и, таким образом, получается одномерное армирование однонаправленными короткими нитями, длина которых будет равняться высоте петельного ряда В. Эта гипотеза позволяет объяснить, почему прочность трикотажа не влияет непосредственно на

прочность композита – потому, что в залитом состоянии макроструктура трикотажа не может работать и проявлять свои характерные свойства, вместо этого напряжения сразу воспринимают участки нити, ориентированные вдоль приложенных внешних усилий.

2.1.4. Влияние вида переплетения на прочностные характеристики композитов, армированных кулирным трикотажем

Описанный в п. 2.1.1 эксперимент показал, что кулирный трикотаж способен успешно выполнять функцию армирующего элемента и при этом прочность образующей его нити оказывает значительное влияние на прочность итогового композита. Этот факт говорит о том, что кулирный трикотаж в матрице композита способен воспринимать приложенную нагрузку, а не только препятствовать развитию трещин.

В п. 2.1.1 были исследованы образцы композитов, армированных главным одинарным переплетением «кулирная гладь» (см. *рис. 2.2*), так как оно является базовым в теории вязания. Однако кулирная гладь обладает негативным свойством – закручиваемостью по краям, что усложняет работу с полотном при изготовлении композита. Поэтому целесообразно обратиться к двойным переплетениям: как правило, их структура уравновешена, и поэтому они не закручиваются. Наиболее простым из них является двойное переплетение «ластик 1+1». Структуры ластика и кулирной глади имеют фундаментальное различие: кулирная гладь является по сути плоской, двухмерной структурой, а ластик 1+1 – структурой объемной, трёхмерной (*рис. 2.10*).

Целью данного этапа работы стало изучение влияния структуры переплетения на прочностные характеристики композита, армированного ластичным трикотажем. Однако для данного исследования недостаточно только одного ластика 1+1. Известны ластичные комбинированные переплетения, объединяющие в себе ряды ластика 1+1 и кулирной глади, что придаёт им новые свойства. Понять принцип работы дополнительных рядов кулирной глади в структуре композита возможно, исследовав еще два широко распространённых двойных комбинированных переплетения: репс и миланский ластик. Графические записи выбранных для исследования в данной работе переплетений представлены на *рис. 2.11*.

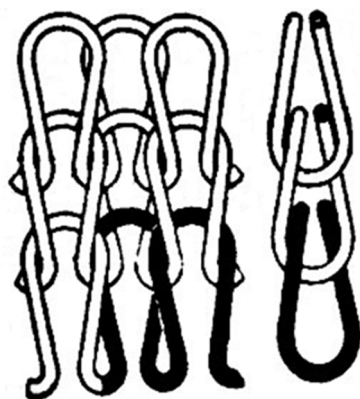


Рис. 2.10. Структура переплетения «ластик 1+1»

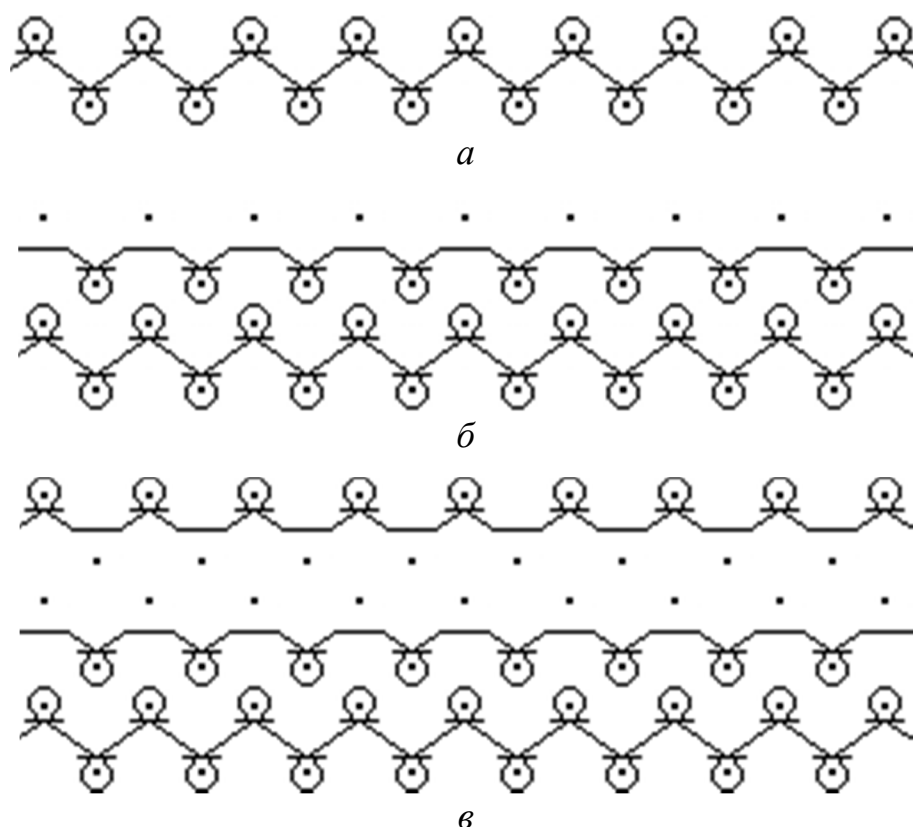


Рис. 2.11. Графические записи переплетений:
 а – ластик 1+1; б – репс; в – миланский ластик

Ластик 1+1 относится к классу двойных кулирных главных переплетений. В отличие от кулирной глади ластик не закручивается. Его характерной особенностью является высокая растяжимость по ширине, в два раза большая, чем у кулирной глади [6].

Репс – двойное кулирное простое комбинированное переплетение, в котором происходит чередование ряда ластика с одним рядом глади. Трикотаж данного переплетения имеет разное строение лицевой и изнаночной сторон, структура его неуравновешенна. Петельный ряд глади образует некоторую выпуклость вдоль ряда [12].

Миланский ластик – двойное кулирное простое комбинированное переплетение [6], в котором один ряд ластика сочетается с двумя рядами глади, связанной последовательно на иглах обеих игольниц. Трикотаж данного переплетения имеет уравновешенную структуру, одинаковое строение лицевой и изнаночной сторон. Он не закручивается по краям, имеет уменьшенную растяжимость и увеличенную формоустойчивость [12].

Как было установлено нами выше, прочность нити влияет на прочность композита, армированного трикотажем. Поэтому для эксперимента было решено использовать именно высокопрочные нити: параарамидную нить «Херакрон» (*Kolon Industries*, Южная Корея, 110 текс) и нить на основе сверхвысокомодульного полиэтилена «Дайнема» (*DSM High Performance Fibers*, Нидерланды, 176 текс). Для вязания нити «Херакрон» линейной плотности 110 текс был выбран плосковязальный двухфонтурный полуавтомат ПВК 8-го класса, а для

вязания нити «Дайнема» 176 текс – 3-го класса. С учетом результатов эксперимента, описанного в п. 2.1.3, было решено вязать образцы с ДНП, несколько увеличенной по сравнению с принятой в технологии трикотажа для одежды. Поэтому модуль петли (отношение ДНП к толщине нити) составил 24–39 вместо традиционного для бельевого и верхнего трикотажа диапазона 21–23.

Выработанные в результате образцы были исследованы по стандартным методикам [13]. После снятия с вязальной машины и отлёжки в течении 24 ч, образцы были приведены в условно-равновесное состояние путем влажно-тепловой обработки. Затем у них были измерены технологические параметры, которые сведены в табл. 2.8.

В качестве матрицы для образцов композита была выбрана эпоксидная смола как широко распространённый, сравнительно давно применяемый и хорошо изученный полимер. После анализа рынка Санкт-Петербурга для использования в работе была выбрана эпоксидная смола марки ЭД-20 с отвердителем ПЭПА (оба полимера производятся ЗАО «ЛенРеактив», Санкт-Петербург). Пропорция отвердителя к смоле была установлена 1:5, т. е. масса отвердителя в общем объеме пластмассы составляла 20 %. Заливка осуществлялась методом ручной выкладки в форму.

Таблица 2.8. Технологические параметры двойных кулирных переплетений

Вид нити, линейная плотность, текс	Вид переплетения	Плотность по горизонтали Пг, пет./дм	Плотность по вертикали Пв, пет./дм	Петельный шаг А, мм	Высота петельного ряда по лицу В, мм	Длина нити в петле, мм/модуль петли	Поверхностная плотность, г/м ²
«Дайнема», 176	Ластик 1+1	20	25	5,0	4,0	16,6/39	292
	Репс	18	33	5,5	3,4	13,7/33	288
	Миланский ластик	34	34	2,9	3,0	12,3/29	343
«Херакрон», 110	Ластик 1+1	37	47	3,1	2,4	8,9/27	524
	Репс	48	63	2,1	1,8	8,5/26	566
	Миланский ластик	44	76	2,3	1,3	7,8/24	576

Полученные образцы были испытаны на растяжение на измерительном комплексе *Instron* – 1195 при зажимной длине 50 мм и ширине образца 50 мм. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.9.

Для оценки полезности армирующего трикотажа введем **коэффициент армирования композита** – отношение прочности композита к прочности пластмассы без армирования.

$$K_{\text{арм}} = \sigma_{\text{рк}} / \sigma_{\text{рп}}, \quad (2.1)$$

где $\sigma_{\text{рк}}$ – разрушающее напряжение композита, МПа;
 $\sigma_{\text{рп}}$ – разрушающее напряжение пластмассы, МПа.

При этом полученное значение разрушающего напряжения эпоксидной смолы без армирования составило 60 ± 2 МПа.

Полученные средние значения разрушающих напряжений полученных композитов вынесены на гистограммы (рис. 2.12 и 2.13).

Т а б л и ц а 2.9. Средние значения разрывных характеристик трикотажа из нитей «Дайнема» и «Херакрон» и композитов на их основе

Вид переплетения	Поверхностная плотность трикотажа, г/м ²	Разрушающее напряжение композитов, МПа	Коэффициент армирования	Отношение разрушающего напряжения композитов к поверхностной плотности трикотажа
Образцы трикотажа из нитей «Дайнема» и композиты на их основе				
Ластик 1+1	290	174	2,9	0,59
Репс	285	160	2,7	0,55
Миланский ластик	340	185	3,1	0,53
Образцы трикотажа из нитей «Херакрон» и композиты на их основе				
Ластик 1+1	260	160	2,8	0,30
Репс	370	210	3,5	0,36
Миланский ластик	580	220	3,7	0,38
Кулирная гладь	310	130	2,1	0,42

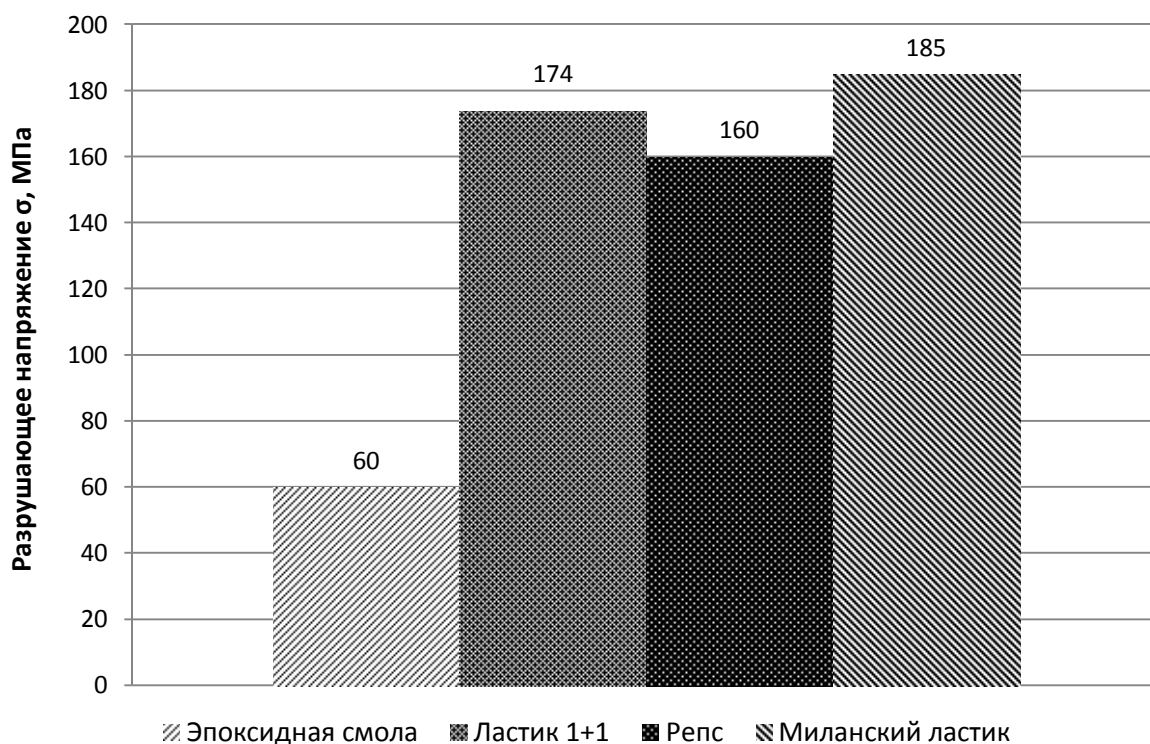


Рис. 2.12. Гистограмма средних значений разрушающего напряжения композитов, армированных трикотажем из нитей «Дайнема»

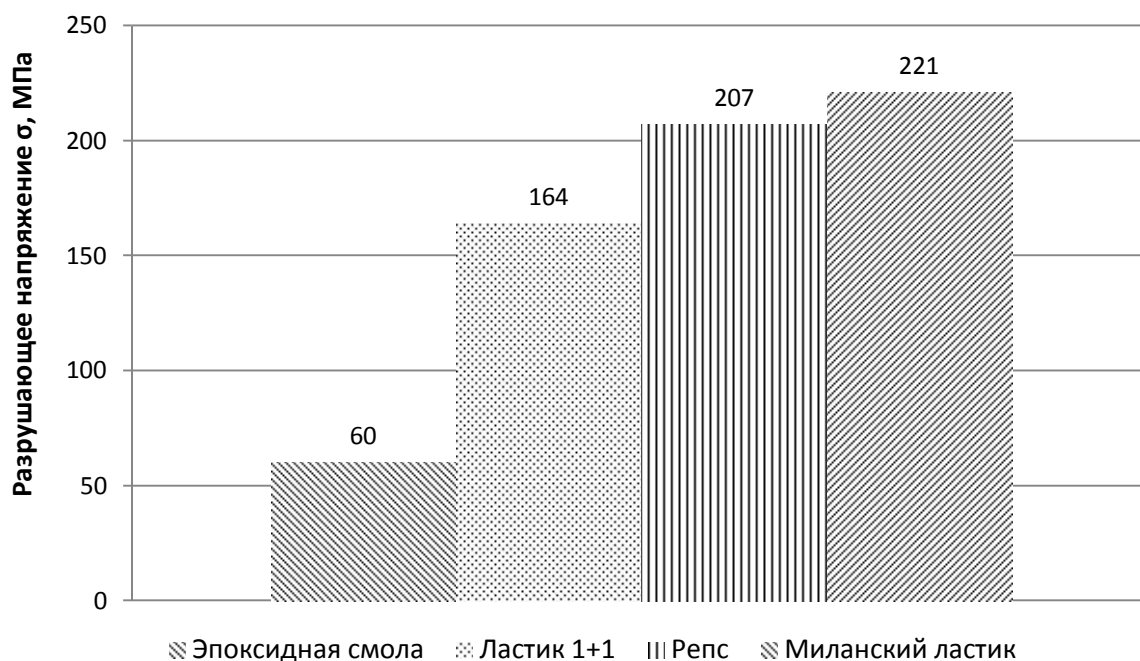


Рис. 2.13. Гистограмма средних значений разрушающего напряжения композитов, армированных трикотажем из нитей «Херакрон»

Представляет интерес сравнение результатов испытанных одинарных и двойных переплетений. Это возможно: технологические параметры ластика 1+1 из нити «Херакрон» сходны с технологическими параметрами кулирной глади из той же нити, связанного при глубине кулирования 6 мм, которые были изучены

ранее (п. 2.1.3). Таким образом, мы можем сравнить разрушающее напряжение композита, армированного кулирной гладью, с композитом, армированным ластиком 1+1. Эти показатели, соответственно, составляют: для кулирной глади – 130 МПа и для ластика 1+1 – 160 МПа. Соответствующие значения коэффициента армирования составляют 2,1 для кулирной глади и 2,8 для ластика 1+1. Таким образом, по прочности ластик превосходит гладь на 25 %, и армирует на 30 % лучше. Этот факт может быть объяснен тем, что петли одного ряда ластика находятся в двух пространственных слоях. Таким образом, они армируют больший объем матрицы композита, за счет чего и достигается увеличение прочности.

Впрочем, следует признать, что рост прочности имеет свою цену: по сравнению с одинарным трикотажем – кулирной гладью – двойной трикотаж обладает большей поверхностной плотностью (см. табл. 2.9), т. е. материалоемкостью, поэтому эффективность от армирования ластичным трикотажем ниже (когда речь идет о гомогенных материалах, например металлах, то сталь и алюминий иногда сравнивают между собой, разделив их прочность на объемную плотность (г/см^3) [1]; поскольку трикотаж – плоский объект, разделим удельную разрывную нагрузку композита на поверхностную плотность трикотажа – см. табл. 2.9). Данный негативный аспект может компенсироваться отличной облегаемостью, которую обеспечивает ластичный трикотаж, что важно при обтягивании сложных поверхностей.

2.2. Исследование свойств композитов с кулирным трикотажным наполнителем

Применение кулирного трикотажа в качестве наполнителя композиционных материалов создает широкие возможности получения бесшовных композитных конструкций любой пространственной формы. Это достигается за счет вывязывания армирующего трикотажа по заданному контуру или за счет придания ему нужной формы путем обтягивания некоторой поверхности. Данное обстоятельство обуславливает целесообразность разработки композитов на основе кулирного трикотажа для тех областей, где использование традиционных текстильно-армированных композитов неэффективно, например, для получения реплик объектов сложной пространственной формы [14].

2.2.1. Влияние анизотропии кулирного трикотажного наполнителя на свойства композита

При проектировании композита необходимо иметь представление о степени его анизотропии, в частности, о влиянии направления приложения внешней нагрузки на прочность материала. Этот вопрос особенно важен в нашем случае, ибо кулирный трикотаж обладает ярко выраженной анизотропией по прочности [6]. В то же время очевидно, что поведение трикотажа в композите существенно отличается от его свойств в свободном состоянии: точки контакта между петлями уже не могут свободно смещаться, и удлинение трикотажа воз-

можно лишь за счет деформирования самих нитей, а их растяжимость на 1–2 порядка ниже, чем у вязаной структуры в свободном состоянии. Так, при нагружении вдоль петельных столбиков будут нагружаться петельные палочки (рис. 2.14), а при нагружении вдоль петельных рядов – игольные и платинные дуги (рис. 2.15). На обоих рисунках на фрагменте (а) изображена петельная структура, на фрагменте (б) черным цветом выделены элементы петли, воспринимающие внешнюю нагрузку, на фрагменте (в) – их ориентация в пространстве, а на фрагменте (г) – условная модель «квазинепрерывного армирования» короткими однонаправленными нитями.

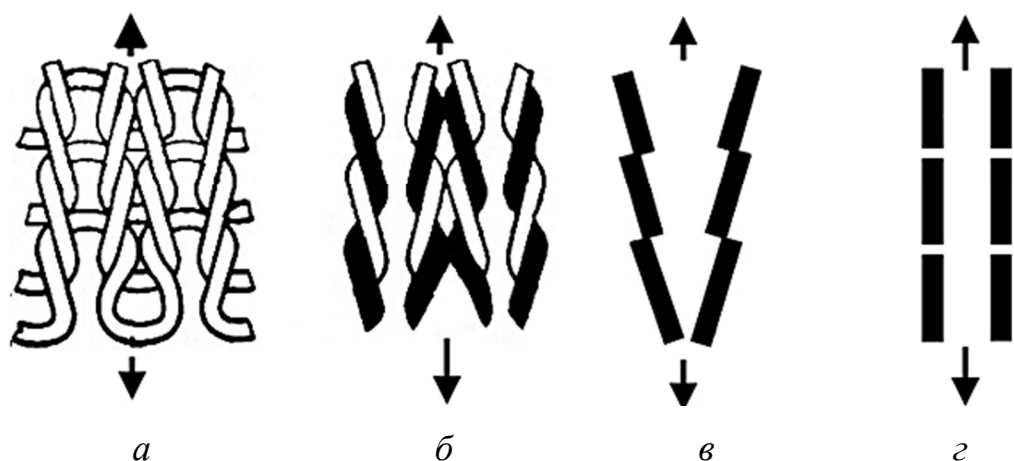


Рис. 2.14. Структура трикотажа и ее нагружение вдоль петельных столбиков

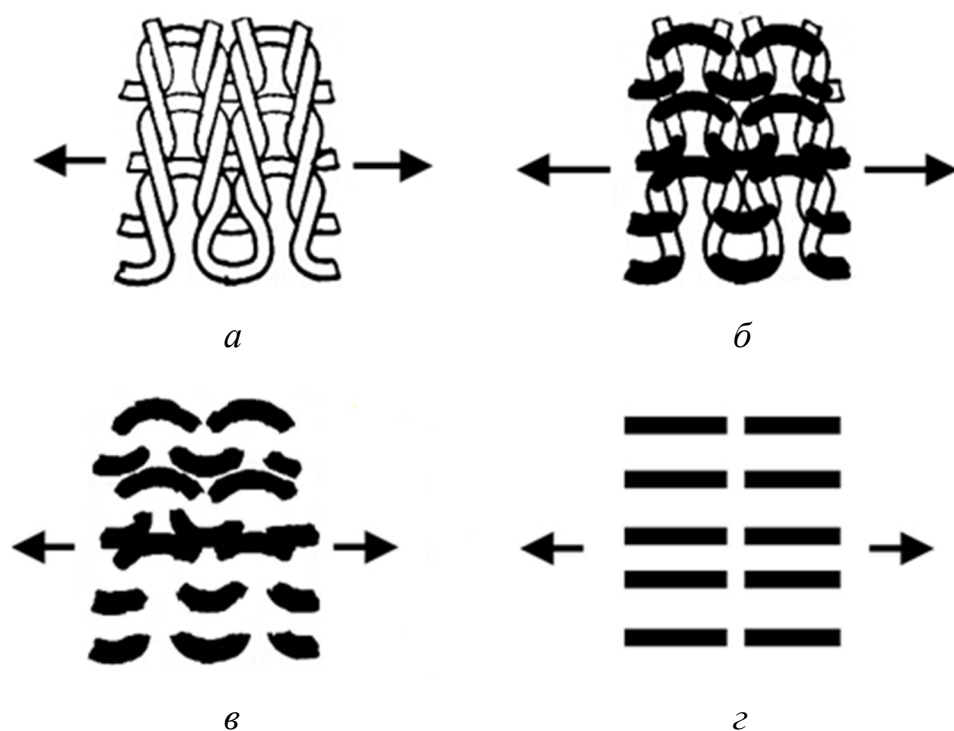


Рис. 2.15. Структура трикотажа и ее нагружение вдоль петельных рядов

Есть все основания полагать, что композит на основе кулирного трикотажа должен быть анизотропным материалом уже в силу того обстоятельства, что при нагружении петли вдоль петельных столбиков (по длине) растяжению сопротивляются две нити, а при нагружении вдоль петельных рядов (по ширине) – одна. В целях проверки этого утверждения был проведен эксперимент на композитах, армированных кулирным трикотажем, различающимся переплетением, волокнистым составом нити и ее линейной плотностью (табл. 2.10).

Таблица 2.10. Технологические параметры трикотажа-наполнителя

Вариант образца	Переплетение	Содержание волокон в пряже, %	Суммарная линейная плотность пряжи, текс	Плотность по горизонтали Пг, пет./дм	Плотность по вертикали Пв, пет./дм	Длина нити в петле, мм	Поверхностная плотность, г/м ²
1	Кулирная гладь	Хлопок 100	20	144	188	2,81	157
2	То же	Хлопок 96 Эластан 4	20	160	220	2,84	197
3	Ластик 1+1	Найлон 100	62,4	108	110	5,40	400
4	То же	Хлопок 100	58	120	88	5,52	338

Полотна вариантов 1 и 2 были связаны на однофонтурной кругловязальной машине 28-го класса, полотна вариантов 3 и 4 – на двухфонтурной кругловязальной машине 7-го класса. Разрывные характеристики трикотажа были получены на разрывной машине *Statigraph L*. Скорость растяжения образцов составляла 100 мм/мин, базовая длина образцов – 50 мм, ширина – 50 мм.

Для изготовления образцов композита был применен метод ручной выкладки, после чего они выдерживались при температуре 20 °С в течение суток. В качестве матрицы была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин. Образцы имели ширину 50 мм и толщину 4,5–5 мм (рис. 2.16). Разрывные характеристики композитов были получены на измерительном комплексе *Instron – 1195*. Скорость растяжения образцов составляла 50 мм/мин, а базовая длина образцов $L_0 = 20$ мм. Самописец прибора регистрирует диаграмму растяжения как зависимость $P(\Delta L)$, где P – нагрузка, а ΔL – абсолютное удлинение образца. Для получения анализируемых далее в работе диаграмм растяжения первичные данные перестраивались в виде зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ (σ – напряжение, ε – относительное удлинение). Пересчет нагрузки в напряжение проводился по формуле

$$\sigma = \frac{P}{S},$$

где σ – напряжение, МПа;
 P – нагрузка, Н;
 S – площадь поперечного сечения образца, мм².

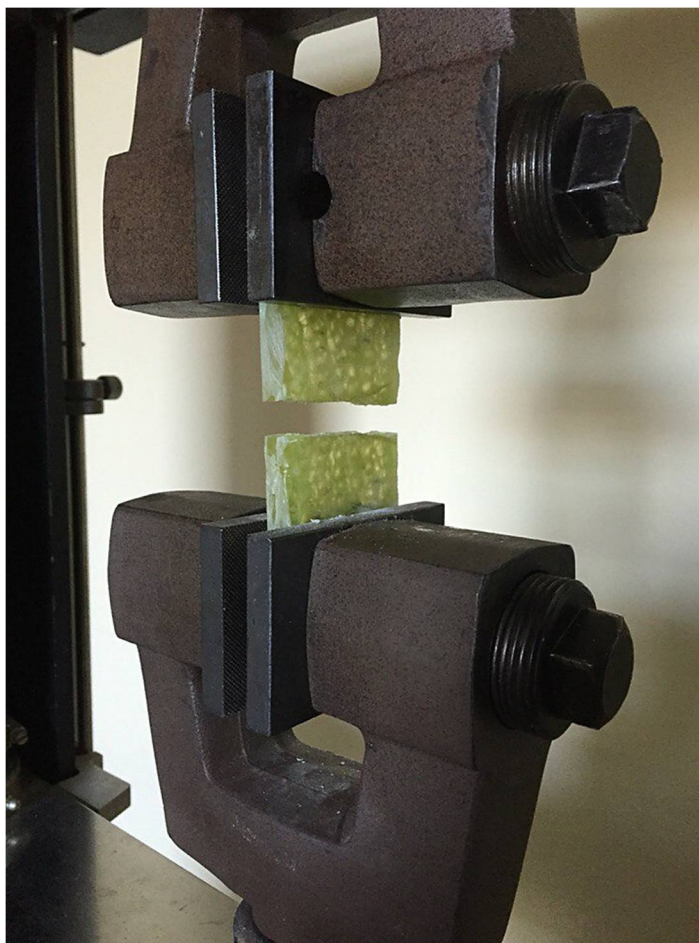


Рис. 2.16. Разрыв образца композита с кулирным трикотажным наполнителем на разрывной машине *Instron – 1195*

Полученные данные, характеризующие свойства трикотажных полотен и полученных на их основе композитов, сведены в *табл. 2.11*.

В теории вязания [6] существует понятие коэффициента анизотропии как отношения прочности трикотажа вдоль петельных столбиков к прочности трикотажа вдоль петельных рядов:

$$K_{\text{ан}} = P_{\text{д}} / P_{\text{ш}}, \quad (2.2)$$

где $K_{\text{ан}}$ – коэффициент анизотропии;
 $P_{\text{д}}$ – прочность трикотажа по длине (вдоль петельных столбиков), Н;
 $P_{\text{ш}}$ – прочность трикотажа по ширине (вдоль петельных рядов), Н.

Согласно А. С. Далидовичу [6], коэффициент анизотропии равен

$$K_{\text{ан}} = 2\Pi_{\text{Г}} / \Pi_{\text{В}}, \quad (2.3)$$

где $\Pi_{\text{Г}}$ – плотность по горизонтали (для двойного трикотажа – по обеим сторонам полотна), пет./дм;
 $\Pi_{\text{В}}$ – плотность по вертикали, пет./дм.

Расчеты по формуле (2.3) и экспериментальные данные сведены в *табл. 2.12*.

Таблица 2.11. Разрывные характеристики трикотажа и композитов

Вариант образца	Направление приложения нагрузки	Разрывная нагрузка трикотажа, Н	Относительное разрывное удлинение трикотажа, %	Разрушающее напряжение композита, МПа
1	По столбикам	102±12	82±2	33±6
	По рядам	65±2	156±2	21±5
2	То же	117±9	112±2	29±6
		62±2	183±5	21±6
3	— // —	920±47	90±4	60±8
		410±17	170±7	20±4
4	— // —	550±45	60±5	100±13
		170±11	90±5	30±4

Таблица 2.12. Отношение прочности трикотажа и композита вдоль петельных столбиков к прочности вдоль петельных рядов

Вариант образца	Коэффициент анизотропии трикотажа по прочности		Коэффициент анизотропии композита по прочности (эксперимент)
	Расчет по формуле (2.3)	Эксперимент	
1	1,53	1,57	1,57
2	1,46	1,89	1,38
3	2,60	2,20	2,70
4	2,70	3,30	2,80

Из *табл. 2.12* видно, что расчеты по формуле А. С. Далидовича лучше согласуются с характеристиками композита, чем с результатами испытаний трикотажа. Это можно объяснить тем, что при растяжении композита петельные столбики и петельные ряды армирующего трикотажа ориентированы строго по линии действия силы, как это предполагается в моделях растянутого трикотажа, предложенных А. С. Далидовичем [6]. Этого не наблюдается при растяжении трикотажа в свободном состоянии (вне композита), так как известно, что образец полотна всегда заметно сужается к середине, и при этом петельные ряды и столбики искривляются.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что композит с кулирным трикотажем в качестве наполнителя является анизотропным материалом. При разработке трикотажно-армированных композитов следует проектировать их коэффициент анизотропии по прочности, который может быть рассчитан как удвоенное отношение плотности трикотажа по горизонтали к плотности трикотажа по вертикали.

2.2.2. Влияние растяжимости кулирного трикотажного наполнителя на свойства композита

Как было отмечено выше, еще совсем недавно кулирный трикотаж не рассматривался в качестве возможного наполнителя композиционных материалов. И это неудивительно: согласно традиционным представлениям, армирующий материал должен иметь разрывное удлинение меньше, чем полимерная матрица, а прочность – больше [1]. Разрывное удлинение кулирного трикотажа обычно значительно превышает разрывное удлинение пластмассы. Впрочем, следует принять во внимание тот факт, что высокая растяжимость трикотажа достигается за счет легкого смещения точек контакта между петлями. Однако, будучи помещенным в связующее, трикотаж кардинальным образом меняет свои свойства – точки контакта между петлями уже не могут свободно смещаться, и удлинение возможно лишь за счет деформирования нити, растяжимость которой в 10–100 раз ниже, чем у вязаной структуры в свободном состоянии. Это обстоятельство объясняет способность кулирного трикотажа выступать в качестве армирующего компонента композита.

Из вышесказанного вытекает гипотеза о том, что разрывное удлинение трикотажа, измеренное в свободном состоянии, не должно влиять на прочность композита. Для её проверки был проведен следующий эксперимент. Прежде всего было решено определить прочность композитов, армированных кулирным трикотажом разной растяжимости. Для этого были взяты полотна переплетения кулирная гладь, выработанные на кругловязальной машине 28-го класса из пряжи линейной плотности 20 текс с разным содержанием хлопка и эластана (табл. 2.13). Образцы трикотажа и композитов имели ширину 50 мм, усилие к ним прикладывалось вдоль петельных столбиков.

Таблица 2.13. Технологические параметры трикотажа переплетения кулирная гладь

Вариант полотна	Содержание волокон в пряже, %	Плотность по горизонтали, пет./дм	Плотность по вертикали, пет./дм	Поверхностная плотность, г/м ²
5	Хлопок 100	144	188	160
6	Хлопок 96 Эластан 4	160	220	200
7	Хлопок 92 Эластан 8	150	230	220

Для изготовления образцов композита методом ручной выкладки была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин. Диаграммы растяжения и разрывные характеристики полотен были получены на разрывной машине *Statigraph L*, а композитов – на измерительном комплексе *Instron – 1195*. Результаты приведены в табл. 2.14.

Т а б л и ц а 2.14. Деформационные характеристики трикотажа переплетения кулирная гладь и армированного им композита

Вариант полотна	Относительное удлинение трикотажа, %			Разрывная нагрузка трикотажа, Н	Разрушающее напряжение композита, МПа
	при нагрузке 10 Н (2-я фаза растяжения)	при нагрузке 60 Н (3-я фаза растяжения)	при разрывной нагрузке		
5	31±3	66±3	82±2	102±12	33±6
6	55±3	93±3	112±2	117±9	29±6
7	89±3	146±3	175±10	128±12	32±6

Как видно из *табл. 2.14*, деформационные свойства выбранных полотен существенно различаются не только при разрыве. Это видно как при нагрузке 10 Н, которая соответствует второй фазе растяжения, для которой характерно смещение точек контакта между петлями, так и при нагрузке 60 Н, соответствующей третьей фазе, в которой петли уже полностью затянуты и макро-структура трикотажа исчерпала возможности скольжения, а поэтому удлинение образца возможно лишь за счет растяжения нити.

Можно заметить, что разрывное удлинение трикотажа с ростом доли эластана вырастает более чем вдвое, разрывная нагрузка трикотажа увеличивается на 25 %, а прочность композита практически не меняется. Обнаруженный факт подтверждает выдвинутую выше гипотезу об отсутствии явного влияния растяжимости трикотажа на прочность композита.

Опираясь на полученные результаты, было решено изготовить образцы композита, наполненного высокорастяжимым трикотажем. Он был выработан на плосковязальном автомате 8-го класса при совместной заправке хлопчатобумажной пряжи 100 текс и эластановой нити 55 текс. Параметры образцов сведены в *табл. 2.15*, деформационные характеристики трикотажа и композита – в *табл. 2.16*.

Т а б л и ц а 2.15. Технологические параметры одинарного прессового трикотажа

Вариант полотна	Доля прессовых петель в структуре, %	Плотность по горизонтали, пет./дм	Плотность по вертикали, пет./дм	Поверхностная плотность, г/м ²
8	0	52	68	408
9	30	64	74	480
10	50	60	66	409

Таблица 2.16. Деформационные характеристики одинарного прессового трикотажа и наполненного им композита

Вариант полотна	Относительное удлинение трикотажа, %			Разрывная нагрузка трикотажа, Н	Разрушающее напряжение композита, МПа
	при нагрузке 3 Н (2-я фаза растяжения)	при нагрузке 50 Н (3-я фаза растяжения)	при разрывной нагрузке		
8	7±1	145±8	245±14	284±25	44±4
9	7±2	134±4	240±2	342±27	52±8
10	8±1	133±10	249±2	376±18	63±3

Легко видеть, что значительное разрывное удлинение трикотажа, превышающее 240 %, не препятствует армированию композита. Интересно отметить, что полотна вариантов 8–10 имеют практически одинаковое разрывное удлинение, но прочности армированных ими композитов различаются в 1,5 раза, причем прочность растет по мере увеличения доли прессовых (вытянутых) петель. Этот феномен можно объяснить, предположив, что наполнитель-трикотаж осуществляет квази-непрерывное армирование композита. Как известно из теории композитов [15], армирование можно разделить на дискретное (например, в бетоне), непрерывное (например, в текстолите) и квази-непрерывное. К последнему обычно относят армирование матрицы короткими однонаправленными нитями. Можно предположить, что механизм армирования композита кулирным трикотажем наиболее близок к этому варианту. Например, при продольном нагружении такого композита петельная палочка выступает в качестве армирующего отрезка нити. Согласно теории композитов [15], должна существовать некая «критическая длина» отрезка, после превышения которой прочность материала резко повышается. Следуя предложенной гипотезе, прочность композита в направлении вдоль петельных столбиков определяется длиной петельной палочки, что роднит ситуацию с известным одномерным армированием дискретными нитями [1]. При этом увеличение длины «отрезка нити» до определенной «критической длины» повышает прочность композита. В рассматриваемом примере (табл. 2.15 и 2.16) прессовая (вытянутая) петля имеет петельные палочки, длина которых почти вдвое больше, чем у петель базового полотна (вариант 8). Увеличение доли прессовых петель до 50 % (вариант 10) приводит к повышению прочности композита также на 50 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что прочность трикотажно-армированного композита определяется прочностью нити [16] и структурой переплетения [17] (см. п. 2.1), а разрывное удлинение трикотажа не играет существенной роли. Следовательно, можно взять растяжимый трикотаж, обтягивать им объекты сложной формы и заливать полученный каркас пластмассой. Данный факт открывает широчайшие возможности для получения изделий практически любой формы. При этом активно используются все уникальные свойства трикотажа, в частности, высокая драпируемость, которая показана на рис. 2.1.

2.3. Композит с трикотажным наполнителем как материал с квази-непрерывным армированием

Проверим предлагаемую в п. 2.2.2 модель «квази-непрерывного армирования» короткими однонаправленными нитями. На *рис. 2.14* и *2.15* изображены: а) петельная структура кулирного трикотажа; б) элементы петли, на которые действует внешняя нагрузка (выделены черным цветом); в) пространственная ориентация элементов петли; г) условная модель «квази-непрерывного армирования» короткими однонаправленными нитями. Для проверки модели нужно было создать модельный материал и исследовать влияние длины армирующего отрезка нити (в нашем случае – петельной палочки) на прочность получаемого композита.

На *рис. 2.17* изображен кулирный трикотаж (A – петельный шаг, мм; B – высота петельного ряда, мм; d – диаметр нити, мм). Петли, расположенные горизонтально, образуют петельный ряд, а петли, расположенные вертикально – петельный столбик. Согласно теории вязания А. С. Далидовича [6], длина петельных палочек $бв$ и $де$ в кулирном трикотаже не очень высокой плотности практически неотличима от высоты петельного ряда B . Поэтому в дальнейшем длину армирующего отрезка нити будем оценивать по этой характеристике.

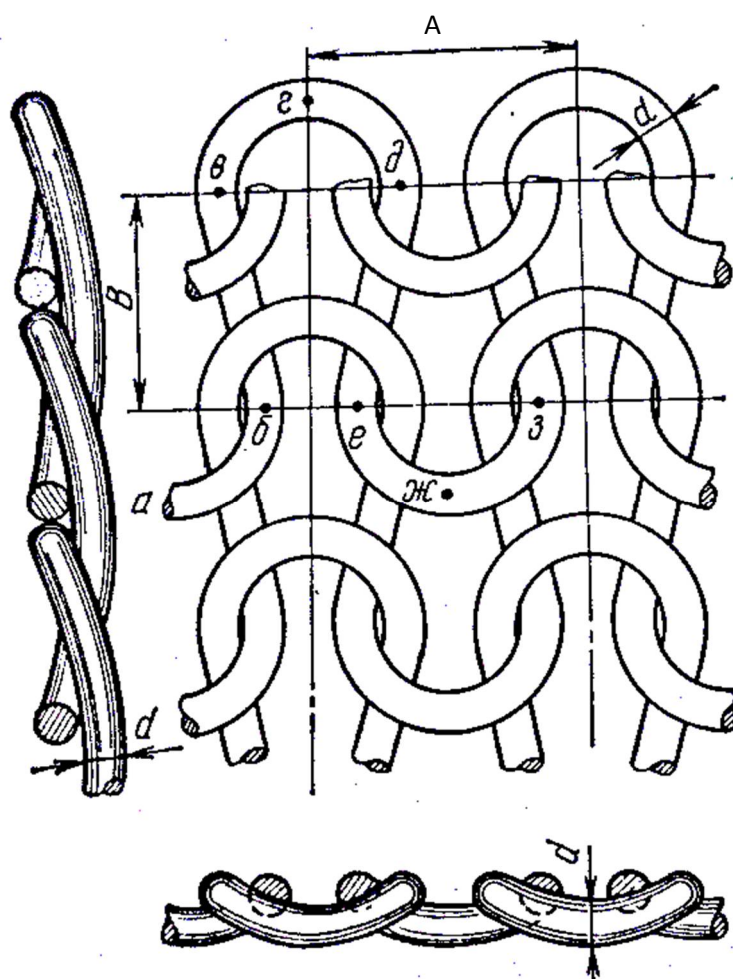


Рис. 2.17. Модель кулирного трикотажа по А. С. Далидовичу

Подходя к выбору переплетения кулирного трикотажа, необходимо учитывать следующие требования:

- полотно должно иметь равномерную однотипную структуру, следовательно, это не должен быть рисунчатый трикотаж;
- полотно должно позволять смоле проникать в свободное пространство между нитями, следовательно, это не должен быть производный трикотаж, который, как известно, имеет очень плотную структуру;
- полотно не должно закручиваться, следовательно, это должен быть двойной трикотаж (ластичный).

Целью эксперимента было выявление характера влияния длины петельной палочки армирующего кулирного ластичного трикотажа на прочность композита. Следовательно, требовалось выбрать машину, обеспечивающую: 1) широкий диапазон варьирования глубины кулирования; точность установки глубины кулирования (т. е. наличие регулировочного лимба) в целях обеспечения воспроизводимости эксперимента; 2) наличие двух фонтур для выработки переплетения ластик 1+1; 3) возможность точной установки усилия оттяжки для создания одинаковых условий петлеобразования во всех опытах.

Этими характеристиками обладают двухфонтурные машины *Silver Reed* (Япония) типа *SK*. Они выпускаются разных классов (4, 5, 7). Это создает возможность связать образцы из нити одной линейной плотности как очень плотной, так и очень редкой структуры, что позволит глубже изучить процессы армирования композита кулирным трикотажем и проверить гипотезу о квазинепрерывном его характере. Для получения максимально возможного диапазона плотностей были выбраны машины 4-го и 7-го классов, их технические данные сведены в *табл. 2.17*.

Таблица 2.17. Технические характеристики машин *Silver Reed* типа *SK*

Показатель	Значение
Класс машины	4–7
Рабочая ширина машины, мм	910
Тип игл	Язычковые
Число игл	150–250
Число игольниц	2
Число петлеобразующих систем	1
Число нитеводов	2
Число позиций игл	3
Число нитедержателей	2–4 (max 8)
Ход замковой каретки	Переменный
Программоноситель	Перфокарты
Раппорт программируемого рисунка	30 игл (или кратное 30)
Линейная скорость перемещения каретки (средняя), м/с	0,36

В качестве матрицы была использована эпоксидная смола. Для вязания модельного трикотажа была выбрана хлопчатобумажная пряжа как обладающая к ней исключительно высокой адгезией (см. п. 2.1.2 и [18]). Технологические параметры образцов трикотажа сведены в *табл. 2.18*.

Таблица 2.18. Условия вязания и технологические параметры образцов трикотажа переплетения ластик 1+1 из хлопчатобумажной пряжи линейной плотности 29×2 текс×2

Номер образца	Класс машины	Показания лимба на кулирном клине	Длина нити в петле l , мм	Петельный шаг A , мм	Высота петельного ряда B , мм	Плотность по горизонтали P_{Γ} , пет./дм	Плотность по вертикали $P_{\text{в}}$, пет./дм	Поверхностная плотность трикотажа ρ_s , г/м ²
11	7	2	7,3	2,5	1,4	80	70	484
12		5	10,1	2,8	2,1	72	47	399
13		10	14,6	3,7	3,7	59	27	247
14	4	R	15,8	4,0	3,8	50	26	241
15		5	20,6	5,0	4,5	40	20	212
16		10	26,6	7,6	5,3	26	19	153

Для изготовления образцов композита был применен метод ручной выкладки (*рис. 2.18*), после чего они выдерживались при температуре 20 °С в течение суток. В качестве матрицы была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин. Для проведения прочностных испытаний образцы имели ширину 50 мм и толщину 4,5–5 мм (*рис. 2.19*).



Рис. 2.18. Подготовка образцов методом ручной выкладки



Рис. 2.19. Залитые образцы трикотажа различных плотностей вязания

Разрывные характеристики композитов были получены на измерительном комплексе *Instron – 1195* (примеры разрыва образцов приведены на *рис. 2.20, 2.21*); скорость растяжения образцов составляла 50 мм/мин; зажимная длина образцов – 50 мм. Результаты эксперимента (средние значения) представлены в *табл. 2.19*.

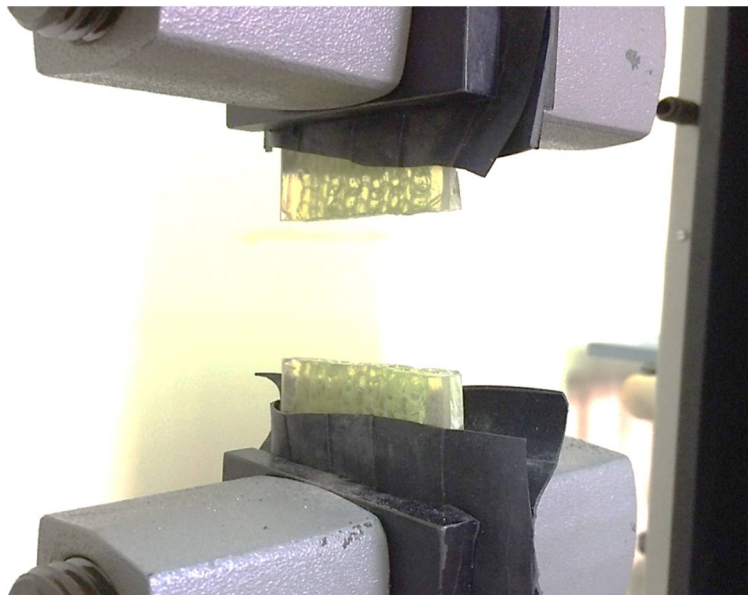


Рис. 2.20. Разрыв образца (опыт № 4) при испытании

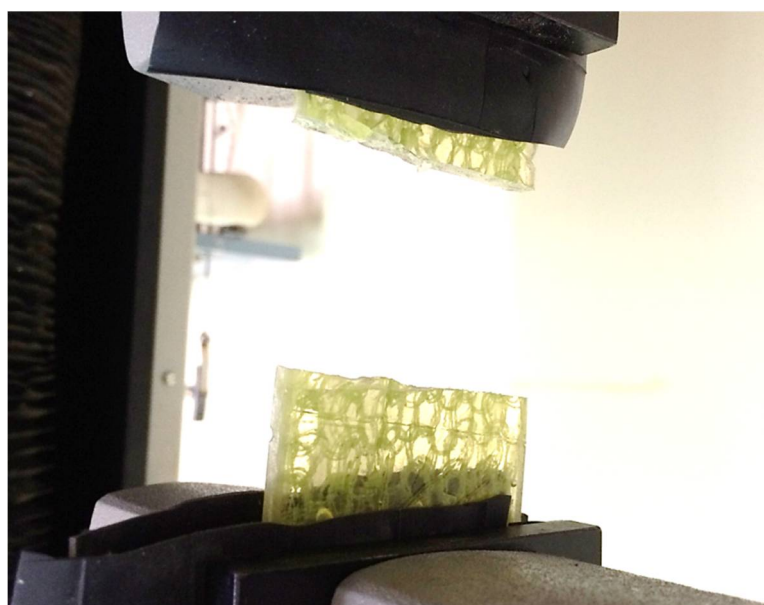


Рис. 2.21. Разрыв образца (опыт № 6) при испытании

Введём величину **удельной разрывной нагрузки композита** как величину усилия, приходящегося на один петельный столбик. Эту характеристику можно выразить следующим выражением:

$$P_{уд} = P_p / n,$$

где $P_{уд}$ – удельная разрывная нагрузка композита, Н;
 P_p – разрывная нагрузка образца композита, Н;

n – число петельных столбиков в образце.

Для исследуемых в работе образцов, имеющих ширину 50 мм:

$$n = \Pi_{\Gamma}/2,$$

где Π_{Γ} – плотность по горизонтали, петельных столбиков/дм.

Таблица 2.19. Зависимость прочности композитов от высоты петельного ряда трикотажа

Номер опыта	Высота петельного ряда B , мм	Модуль петли ℓ/d	Разрывная нагрузка композита P_p , Н	Удельная разрывная нагрузка композита $P_{уд}$, Н/пет. ст.
11	1,4	17	647±136	16
12	2,1	23	675±105	19
13	3,7	34	600±57	20
14	3,8	37	712±100	29
15	5,0	48	687±48	34
16	5,3	62	820±82	63

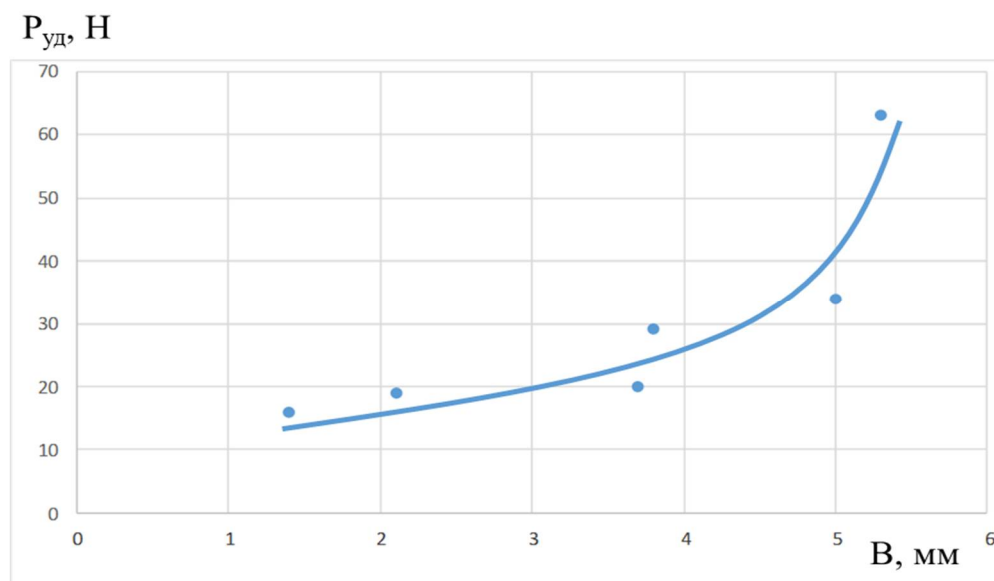


Рис. 2.22. Зависимость удельной разрывной нагрузки композита от высоты петельного ряда

На *рис. 2.22* видно, что зависимость удельной разрывной нагрузки композита от высоты петельного ряда носит ярко выраженный нелинейный характер. Из полученных результатов следует, что при нагружении вдоль петельных столбиков решающим фактором в прочности композита является высота петельного ряда, так как в роли отрезка однонаправленной дискретной нити оказалась петельная палочка. Существенным результатом является то, что при достижении определённого «критического» значения длины петельной палочки наблюдается резкое увеличение удельной разрывной нагрузки композита. Для исследуемых образцов такой «критической» областью значений B можно счи-

тать 4 мм. Этот результат хорошо согласуется со свойствами композитов, имеющих квази-непрерывное армирование, например, армированных дискретными однонаправленными нитями, и характерным для них наличием понятия «критической длины» отрезка нити, после превышения которой прочность композиционного материала существенно возрастает.

Оценим эффективность армирования композита трикотажным полотном. Когда речь идет о гомогенных материалах, например металлах, то сталь и алюминий сравнивают между собой, разделив их прочность на объемную плотность (г/см^3) [1]. Поскольку трикотаж – плоский объект, разделим удельную разрывную нагрузку композита на поверхностную плотность трикотажа и введём понятие «*приведенной удельной прочности композита*» как отношение

$$P_s = P_{\text{уд}}/\rho_s,$$

где P_s – приведённая удельная прочность композита, $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{г}$.

Данная характеристика отражает одновременно как прочностные свойства материала, так и расход нитей для армирования, поэтому может служить критерием эффективности армирования композита. Эффективным следует считать такой вариант армирования, который обеспечивает максимальную прочность при минимальном расходе армирующего материала. Универсальным показателем расхода сырья можно считать модуль петли m , представляющий собой отношение длины нити в петле ℓ к диаметру нити d [6]. Зависимость приведенной разрывной нагрузки композита от модуля петли представлена на *рис. 2.23*.

Проведенный эксперимент показал, что в исследуемом широком диапазоне модуля петли более разреженная структура трикотажа обеспечивает наиболее эффективное армирование. Оно начинает существенно возрастать при модуле петли более 35...40. Возможно, этим объясняется тот факт, что армирование композиционных материалов кулирным трикотажем не нашло широкого распространения – традиционно выпускаемые промышленные трикотажные полотна имеют модуль петли не более 25.

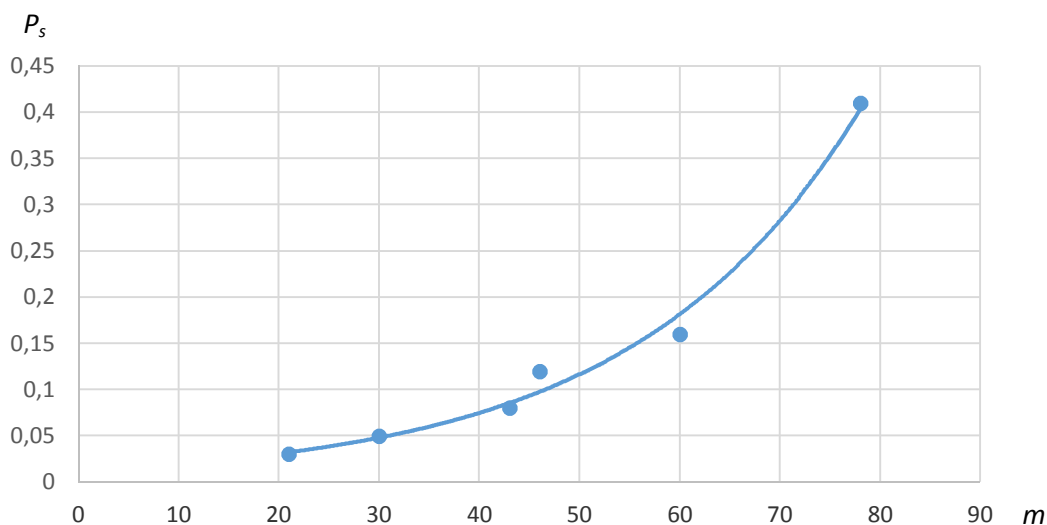


Рис. 2.23. Зависимость приведенной разрывной нагрузки композита от модуля петли

В то же время проведенные нами ранее эксперименты показали, что прочность нити существенно влияет на прочность трикотажного композита: армирование эпоксидной смолы кулирным трикотажем из параарамидной комплексной нити «Херакрон» (Корея) 110 текс дает упрочнение исходной пластмассы (эпоксидной смолы) в несколько раз, что наглядно демонстрируют данные, представленные в табл. 2.20.

Учитывая полученные в настоящей работе результаты, можно утверждать, что наиболее эффективное армирование композита кулирным трикотажным полотном можно получить при использовании трикотажа разреженной структуры, связанного из высокопрочных нитей.

Таблица 2.20. Зависимость прочности композита от структуры кулирной глади (трикотажа-наполнителя) из параарамидной нити

Нить	Длина петельной палочки (высота петельного ряда), мм	Модуль петли	Плотность по горизонтали, пет./дм	Разрывная нагрузка композита, Н	Разрушающее напряжение композита, МПа	Коэффициент армирования	Удельная разрывная нагрузка композита, Н/пет.ст.
Комплексная нить	2,17	30	36	3176	130	2,1	176
«Херакрон»	2,94	36	25	4397	180	3,0	352
110 текс	3,03	42	20	4886	200	3,3	489

Список литературы к гл. 2

1. *Композиционные материалы: справочник* / В. В. Васильев и др. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
2. *Агапов, В. А.* Будущее за мультиаксиальным трикотажем / В. А. Агапов, А. А. Карасева // *Курьер легкой промышленности*. – 2005. – № 3. – С. 12–14.
3. *Кобляков, А. И.* Структура и механические свойства трикотажа / А. И. Кобляков. – М.: Легкая индустрия, 1973. – 239 с.
4. *Гарбарук, В. Н.* Проектирование трикотажных машин: учебник для вузов / В. Н. Гарбарук. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1980. – 472 с.
5. *Белозеров, Б. П.* Свойства, технология переработки и применение пластических масс и композиционных материалов: учеб. пособие / Б. П. Белозеров, В. В. Гузеев, К. Е. Перепелкин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 224 с.
6. *Далидович, А. С.* Основы теории вязания / А. С. Далидович. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 472 с.
7. *Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. Кн. 2* / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А. Б. Геллера и др.; под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 584 с.

8. *Postle, R.* Analysis of the dry-relaxed knitted loop configuration / R. Postle, D. L. Munden // Journal of the Textile Institute. – 1967. – Vol. 58. – № 8. – P. 329–365.
9. *Труевцев, А. В.* Определение жесткости нити при изгибе с целью нахождения геометрических параметров петли кулирного трикотажа / А. В. Труевцев, В. Г. Кивипелто // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 1991. – № 6. – С. 71–77.
10. *Труевцев, А. В.* Конфигурация петли, образованной упругой нитью / А. В. Труевцев // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. – 1995. – № 6. – С. 10–13.
11. *Труевцев, А. В.* Расчет технологических параметров одинарного кулирного трикотажа / А. В. Труевцев, С. В. Полякова // Текстиль. пром-сть. – 1992. – № 12. – С. 47–49.
12. *Безкостова, С. Ф.* Трикотаж комбинированных переплетений / С. Ф. Безкостова, Н. Н. Позднякова, Л. П. Ровинская. – СПб.: СПГУТД, 2003. – 230 с.
13. *Торкунова, З. А.* Испытания трикотажа / З. А. Торкунова. – 2-е изд., перераб. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
14. *Молоснов, К. А.* Применение композита, армированного кулирным трикотажем, для создания реплик исторических предметов / К. А. Молоснов, А. В. Аранович, А. В. Труевцев // Дизайн. Материалы. Технологии. – 2013. – № 2. – С. 62–66.
15. *Капринос, Д. М.* Новые композиционные материалы / Д. М. Капринос, Л. И. Тучинский, Л. Р. Вишняков. – Киев: Вища школа, 1977. – 312 с.
16. *Труевцев, А. В.* Влияние вида нитей на механические свойства композитов, армированных трикотажем / А. В. Труевцев, К. А. Молоснов, А. В. Беяева, Д. М. Дарвиш // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 2011. – № 1. – С. 45–47.
17. *Молоснов, К. А.* Влияние вида переплетения на прочностные характеристики композита, армированного кулирным трикотажем / К. А. Молоснов, А. В. Труевцев, Е. С. Цобкалло // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 2012. – № 4. – С. 65–67.
18. *Молоснов, К. А.* Разработка трикотажных полотен для армирования композиционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / СПГУТД. – СПб., 2013. – 16 с.

3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КУЛИРНОГО ТРИКОТАЖА-НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как было отмечено выше, применение кулирного трикотажа в качестве наполнителя композиционных материалов создает широкие возможности получения бесшовных композитных конструкций любой пространственной формы. Это достигается за счет вывязывания армирующего трикотажа по заданному контуру или за счет придания ему нужной формы путем обтягивания некоторой поверхности. Данное обстоятельство обуславливает целесообразность разработки композитов на основе кулирного трикотажа для тех областей, где использование традиционных текстильно-армированных композитов неэффективно, например, для получения реплик объектов сложной пространственной формы.

3.1. Постановка задачи

Принятые в технологической практике методы проектирования параметров трикотажа [1] ориентированы на полотна, предназначенные для одежды и имеющие, как правило, весьма плотную структуру. Для «кулирной глади» – главного переплетения одинарного кулирного трикотажа (рис. 3.1) – она характеризуется соотношением

$$A = 4d,$$

где A – петельный шаг, мм; d – средний диаметр нити, мм.

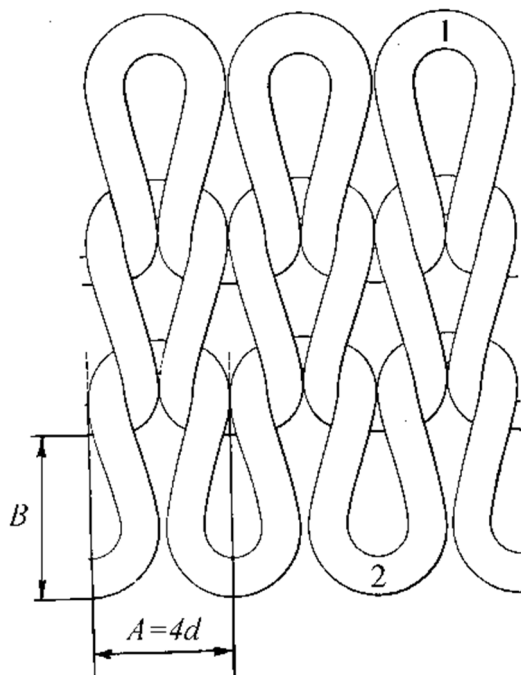


Рис. 3.1. Структура трикотажа для одежды (с обычной плотностью):

A – петельный шаг; B – высота петельного ряда;

d – средний диаметр нити

Этот факт был впервые зафиксирован ещё Э. Томкинсом [2] и прочно вошел в практику технологических расчетов с разработкой геометрической модели петли А. С. Далидовичем [3]–[5]. Легко видеть, что условие $A = 4d$ предполагает соприкосновение игольных дуг петель одного ряда (*рис. 3.1*), обеспечивающее необходимую формоустойчивость изделия. Столь плотная структура имеет модуль петли (т. е. отношение длины нити в петле к толщине нити) в диапазоне 20...23 [1]. Такие значения модуля петли хороши для одежды, но не для технического трикотажа, предназначенного быть наполнителем композиционного материала. Как показали последние исследования, наиболее рациональное армирование композита обеспечивается трикотажем с разреженной структурой (*рис. 3.2*) при модуле петли выше 30 [6], но связанным из высокопрочных нитей [7], наиболее распространенными из которых считаются паракрамидные комплексные нити [8].

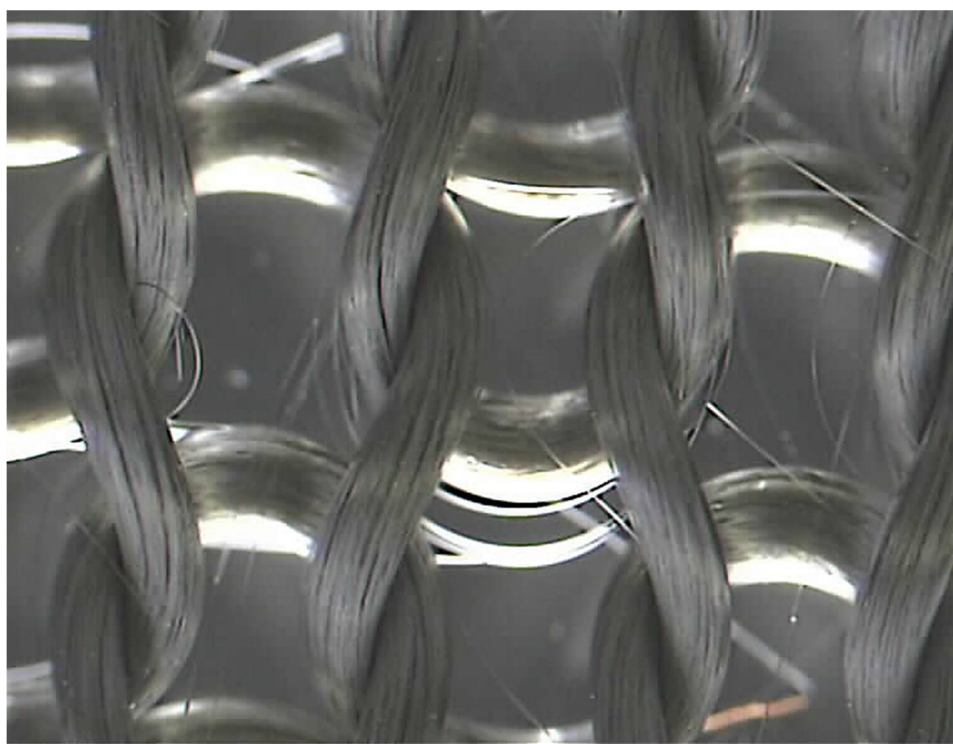


Рис. 3.2. Структура технического трикотажа с высоким модулем петли (фотография с микроскопа «Микроколор», $\times 20$)

Описываемый трикотаж имеет большой петельный шаг $A > 6d$, и методам его проектирования следует уделить особое внимание. Эта задача имеет и практическую сторону: трикотаж из высокопрочных нитей крайне тяжело кроить, поэтому желательно вывязывать его сразу по заданным форме и размеру, который можно точно рассчитать, лишь зная технологические параметры – петельный шаг A и высоту петельного ряда B (*рис. 3.1*).

3.2. Проектирование технологических параметров одинарного трикотажа переплетения «кулирная гладь»

3.2.1. Факторы, определяющие конфигурацию петли

Общеизвестно, что технологические параметры трикотажа весьма чувствительны к свойствам образующей его нити [1], [9], [10], [11], причем с ростом модуля петли это влияние возрастает: петля уже не фиксируется в пространстве соседними петлями, а располагается совершенно свободно, и главную роль в формировании её конфигурации играют жесткость нити при изгибе H и угол трения нити о нить β [9]. Эти характеристики высокопрочных комплексных нитей и – для сравнения – традиционной для трикотажного производства пряжи из натуральных и химических волокон сведены в *табл. 3.1* и 3.2.

Оценка жесткости была выполнена на приборе ИЖ-3 по методике [12] и результаты (средние из 10 измерений) сведены в *табл. 3.1*.

Т а б л и ц а 3.1. Жесткость нитей при изгибе

Волокно, образующее нить	Торговое название	Линейная плотность нити, текс	Удельная жесткость, сН×мм ² /текс	Примечание
Параарамидное	Херакрон	110	0,035	Комплексная нить
То же	Армос	100	0,063	То же
— // —	Русар	58,8	0,085	— // —
— // —	Тварон	110	0,137	— // —
Полиэтиленовое	Дайнема	176	0,065	— // —
Полиакрило-нитрильное	Нитрон	31 x 2	0,022	Штапельная пряжа
Хлопок	-	29 x 2	0,012	Пряжа
Полиамидное	Найлон 6.6	7,8 x 2	0,018	Текстурированная нить

Из *табл. 3.1* видно, что высокопрочные комплексные нити существенно жестче пряжи, традиционно перерабатываемой на вязальных машинах. Легко видеть, что из всех параарамидных нитей «херакрон» имеет изгибную жесткость, наиболее близкую к сырью, традиционному для трикотажного производства.

Измерение статического угла трения нити о нить было выполнено на установке типа «наклонная плоскость» по методике [12] и результаты (средние из 10 измерений) сведены в *табл. 3.2*.

Таблица 3.2. Статический угол трения нитей

Нить	Линейная плотность нити, текс	Угол трения β при нагрузке, сН/контакт				Зависимость угла трения от нагрузки $\beta = a - bP$	
		1	2	3	4	a	b
Херакрон	110	12,4	12,0	12,0	11,6	12,6	0,24
Армос	100	12,4	11,3	11,8	10,7	12,7	0,46
Русар	58,8	15,7	13,4	12,0	12,6	16,1	1,07
Тварон	110	16,4	13,8	13,4	13,4	15,8	0,78
Дайнема	176	9,0	8,1	7,5	7,4	9,4	0,54
Нитрон	31 х 2	23,5	21,5	19,6	17,5	25,5	1,98
Хлопок	29 х 2	31,0	29,0	27,0	25,0	33,0	2,00
Найлон	7,8 х 2	30,7	29,2	27,9	26,6	32,0	1,36

Из табл. 3.2 видно, что комплексные нити более «скользкие», чем пряжа, обычно применяемая в трикотажном производстве. Кроме того, по сравнению с ней они менее чувствительны к нагрузке, о чем говорит небольшой коэффициент b (0,54...1,07) в регрессионных уравнениях $\beta = a - bP$, в то время как у пряжи он составляет около 2. Понятно, что при расчете конфигурации петли нам будет интересно знать величину угла трения нити, соответствующую нагрузке, равной контактной силе P , действующей в структуре трикотажа (рис. 3.3 и 3.4).

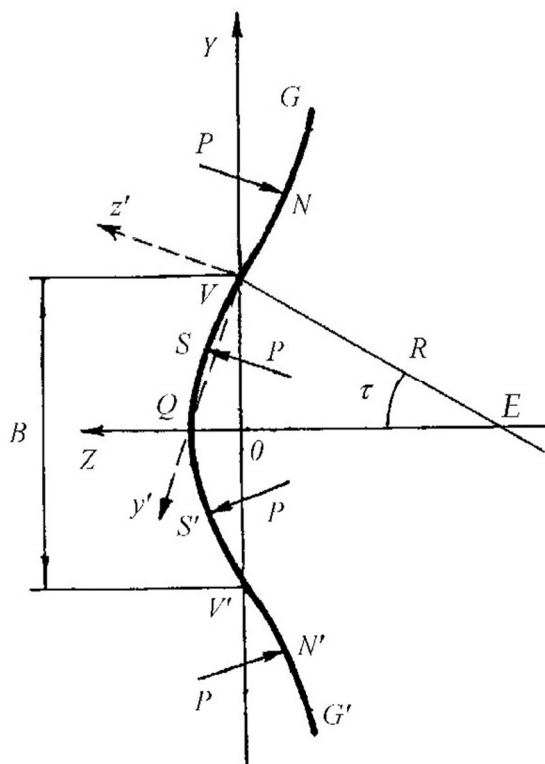


Рис. 3.3. Силы, изгибающие петлю относительно плоскости полотна

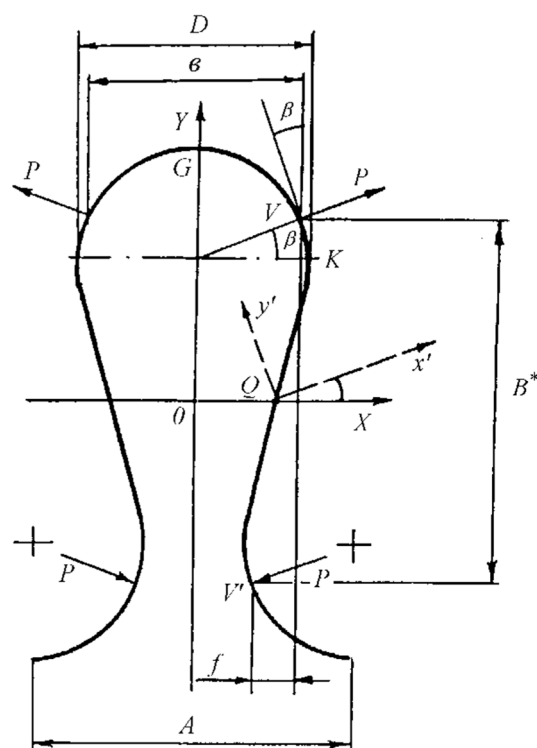


Рис. 3.4. Силы, действующие в петле в плоскости полотна

Нити, перерабатываемые в трикотажном производстве, имеют малую изгибную жесткость, поэтому усилия, необходимые для приобретения нитью изогнутой (петлевидной) формы, и соответствующие им изгибающие напряжения также малы. Такая ситуация оказывается близкой к задачам, рассматриваемым в нелинейной теории упругости [13], которая исходит из того, что вследствие малой толщины и изгибной жесткости стержня большие перемещения его концевых точек (соизмеримые с длиной самого стержня) достигаются при малых внутренних упругих деформациях. Так как в каждом малом элементе стержня присутствуют малые деформации, к ним применимы соответствующие уравнения теории упругости.

Термин «стержень» и соответствующие положения статики тонких стержней применимы к текстильной нити лишь при условии, что ее жесткость при изгибе определена экспериментальным путем. Это связано с тем, что модуль Юнга для нити при изгибе существенно меньше, чем при растяжении. Поэтому нельзя рассчитывать изгибную жесткость нити по формуле для сплошного упругого стержня $H = EI$, где E – модуль Юнга (при растяжении); I – осевой момент инерции сечения стержня.

Ни одна текстильная нить не является чисто «гуковским» материалом, но в определенном диапазоне нагрузок любой материал проявляет упругие свойства. С учетом вышеизложенного можно предположить, что при указанных малых изгибающих усилиях в трикотаже нить ведет себя как упругий стержень. Наличие большого компонента упругой деформации подтверждается закручиваемостью кулирной глади как следствием стремления нити распрямиться. Тем не менее, в изогнутой нити с течением времени, по-видимому, имеет место ре-

лаксация изгибающих напряжений. Однако петля в процессе релаксации напряжения сохраняет форму, приобретенную ею при первоначальном достижении равновесного состояния, за счет межниточного трения, препятствующего смещению точек контакта петель.

При формулировании подхода к проектированию геометрических параметров трикотажа нужно решить принципиальный вопрос: как следует выразить силовое взаимодействие нитей – как сосредоточенную силу или как распределенную нагрузку? Конечно, всякая нагрузка, возникающая при механическом взаимодействии пары деформируемых твердых тел, строго говоря, является распределенной по площади контакта. Однако это не мешает в большинстве задач механики сводить местную распределенную нагрузку к сосредоточенной силе, помещая точку ее приложения в геометрический центр зоны нагружения.

Подобная проблема была затронута в ткачестве [14] при расчете конфигурации осевой линии основы: анализ показал, что результат вычислений по двум схемам (при действии на нить распределенной нагрузки и при действии сосредоточенной силы) различается незначительно при объемном заполнении ткани волокном 31,4 %, но при увеличении этого показателя до 47,2 % разница становится ощутимой. Понятно, что повышение плотности текстильного материала увеличивает удельный вес контактирующих поверхностей. Специфика трикотажа заключается в том, что волокно занимает в его объеме не более 10 % [15]. Это позволяет сделать допущение о возможности сведения контактных нагрузок, действующих в петле, к сосредоточенным силам.

Возможность оперирования сосредоточенной силой при описании структуры трикотажа была проверена С. Де Жонгом и Р. Постлем [11]. Они рассмотрели схему нагружения нити распределенной нагрузкой и методом Ньютона – Рафсона получили решение, представленное графически на *рис. 3.5* в безразмерных координатах. Из *рис. 3.5* видно, что распределенная нагрузка явно концентрируется у точек контакта петель (в «точках переплетения»), а поэтому может быть заменена эквивалентной ей сосредоточенной силой. Понятно, что процедура такой замены должна предусматривать учет сжимаемости нити: в работе [11] это сделано при помощи коэффициента Постля W , зависящего от класса сжимаемости нити и фигурирующего в формуле для расчета межниточной силы P :

$$P = \frac{WH}{\ell^2}, \quad (3.1)$$

где P – сила, сН; ℓ – длина нити в петле, мм; H – жесткость нити при изгибе, сН·мм²; W – коэффициент Постля.

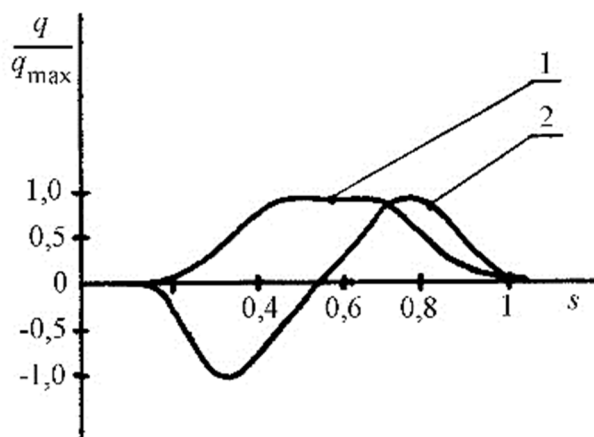


Рис. 3.5. Распределенные нагрузки, действующие в зонах контакта нитей в петле кулирного трикотажа (в точке G $s = 0$, в точке Q $s = 1$): 1 – в плоскости XOY ; 2 – в плоскости YOZ [11]

Для различных типов нитей предлагаются соответствующие значения W [11]: для монопнити она составит 115; комплексной нити – 120; штапельной пряжи – 122; высокообъемной пряжи – 138.

Различия знаков при пиках нагрузки (рис. 3.5) означает, что сила меняет свое направление на противоположное. Это совершенно закономерно, так как по своей природе контактная сила является силой нормального давления и должна быть направлена перпендикулярно («по нормали») к осевой линии нити. Иными словами, вектор силы P имеет «следящее перемещение» [13]. Это перемещение приводит к тому, что вектор силы совершает половину полного оборота.

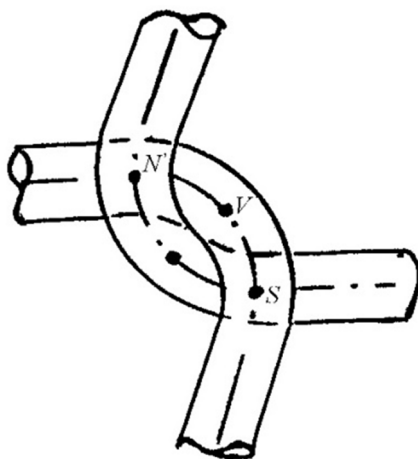


Рис. 3.6. Зона переплетения нитей

Можно сказать, что осевые линии переплетающихся нитей (рис. 3.6) образуют «двойную спираль», обвивающую воображаемый цилиндр (рис. 3.7). Его диаметр должен быть равен диаметру нити.

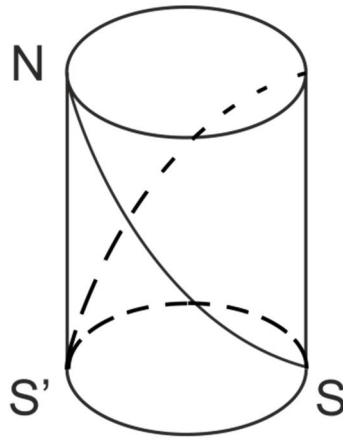


Рис. 3.7. Осевые линии переплетающихся нитей

Поскольку в зоне контакта нити сильно сжаты, то это будет условный диаметр нити d_y , характеризующий толщину нити без воздушных промежутков [16]. Он вычисляется как

$$d_y = 0,0357 \sqrt{\frac{T}{\gamma}},$$

где d_y – условный диаметр нити, мм;
 T – линейная плотность нити, текс;
 γ – плотность вещества нити, г/см³.

Развертка осевой линии нити даст равносторонний прямоугольный треугольник NSS' (рис. 3.8) с катетом, равным

$$SS' = \frac{\pi d_y}{2}.$$

Понятно, что углы в равностороннем прямоугольном треугольнике равны 45°, поэтому гипотенуза NS составит

$$NS = \frac{\pi d_y}{2 \sin 45^\circ}.$$

Таким образом, длина контактного участка составит

$$L_{NS} = \frac{\pi d_y}{\sqrt{2}}. \quad (3.2)$$

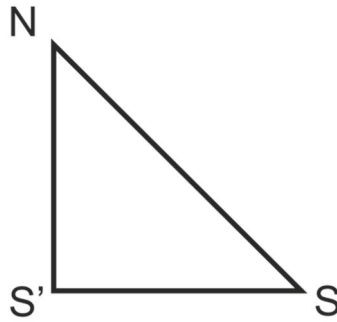


Рис. 3.8. Развертка осевой линии нити в зоне контакта

3.2.2. Расчет петельного шага

Для того чтобы рассчитать величину **петельного шага** A , удобно воспользоваться разверткой петли на плоскость полотна XOY (см. рис. 3.3). При этом петельный шаг и длина нити в петле на развертке петли равны соответствующим величинам для петли в естественном состоянии, а высота петельного ряда B заменена меридианой петельной палочки B^* (см. рис. 3.3), т. е. расстоянием между точками V и V' на развертке. Игольная дуга нагружена только силами P , приложенными в точках контакта V и V'' . Поэтому в игольной дуге имеет место чистый изгиб, и она действительно представляет собой дугу окружности диаметром D . То же самое относится к платинной дуге вследствие симметрии петли. Очевидно, что

$$D = \frac{2H}{M_{XOY}}, \quad (3.3)$$

где D – диаметр игольной дуги, мм;

H – жесткость нити при изгибе, сН·мм²;

M_{XOY} – момент, изгибающий нить в плоскости XOY , сН·мм.

Момент создается произведением силы на плечо. Вследствие симметричности петли в середине петельной палочки имеется точка перегиба Q (см. рис. 3.3), откуда и следует опустить перпендикуляр на линию действия силы P . Очевидно, что расстояние от точки Q до точки V по вертикали равно половине меридианы $B^*/2$. Сила P – сила нормального давления, поэтому ее линия действия наклонена к горизонтали под углом β . В итоге получим

$$M_{XOY} = P \frac{B^*}{2} \cos \beta. \quad (3.4)$$

Величина силы P определяется по формуле (3.1). Чему же равна величина B^* ? Согласно модели Постля-Мандена [9]

$$B^* = \frac{\ell}{5}, \quad (3.5)$$

что подтверждается микроскопическим анализом большинства образцов кулирного трикотажа главных переплетений. Подставляя значения меридианы пе-

тельной палочки в формулу (3.4), получаем значение момента и, как следствие, по формуле (3.3) вычисляем диаметр игольной дуги D . Вслед за А. С. Далидовичем [3], Р. Постлем и Д. Л. Манденом [9] можно записать

$$A = 2(D - d), \quad (3.6)$$

где d – средний диаметр нити, мм.

Его можно рассчитать традиционным путем:

$$d = \frac{\lambda \sqrt{T}}{31,6}, \quad (3.7)$$

где λ – коэффициент, учитывающий объемность нити [1], [4].

Очевидно, что просвет между игольными дугами составит, мм

$$n = A - D - d. \quad (3.8)$$

Пример. Рассчитать петельный шаг в полотне переплетения «кулирная гладь» из комплексной параарамидной нити «Херакрон» линейной плотности 110 текс при длине нити в петле 10,7 мм.

Из табл. 3.1 получаем значения удельной жесткости пряжи

$$h = 0,035 \text{ сН} \cdot \text{мм}^2 / \text{текс}.$$

Тогда жесткость составит, сН·мм²:

$$H = hT = 0,035 \times 110 = 3,85.$$

Следовательно, с учетом $W = 120$ по формуле (3.1) получим величину силы 4 сН. Для силы 4 сН угол трения нити «Херакрон» 110 текс (см. табл. 3.2) будет равен $\beta = 12^\circ$. Меридиана петельной палочки, рассчитанная по формуле (3.5), составит 2,14 мм. Имеющиеся данные позволяют вычислить по формуле (3.4) момент, изгибающий нить в плоскости полотна 4,19 сН·мм². Тогда диаметр игольной дуги в соответствии с соотношением (3.3) окажется равным 1,84 мм. Как показали проведенные нами эксперименты, для параарамидных нитей $\lambda = 1,44$. Следовательно, средний диаметр пряжи, рассчитываемый по формуле (3.7), равен 0,46 мм. В итоге по формуле (3.6) получаем петельный шаг 2,76 мм.

Легко видеть, что в рассматриваемом примере коэффициент линейного незаполнения трикотажа достигает $A/d = 6$, а просвет между игольными дугами $n = 2,76 - 1,84 - 0,46 = 0,49$ мм.

3.2.3. Расчет высоты петельного ряда

Определение **высоты петельного ряда B** напрямую связано с прогибом петли относительно плоскости полотна. Его порождают моменты, действующие в плоскости ZOY (см. рис. 3.4). Они создаются парами сил P , приложенных в точках S и N . Как и при расчете петельного шага A , момент равен произведению силы на плечо, представляющее перпендикуляр, опущенный из точки перегиба на линию действия силы. В данном случае перегиб имеет место в точке N , а расстояние от нее до линии действия силы, проходящей через точку S , столь

мало, что фактически неотличимо от длины участка оси нити SV . Тогда можно записать

$$M_{ZOY} = PL_{SV},$$

где M_{ZOY} – момент, изгибающий петли относительно плоскости полотна, сН·мм.

Как было установлено выше, длина контактного участка составит

$$L_{NS} = \frac{\pi d_y}{\sqrt{2}}.$$

С учетом формулы (3.2) получаем

$$M_{ZOY} = P \frac{\pi d_y}{2\sqrt{2}}. \quad (3.9)$$

Знание величины момента позволяет вычислить радиус кривизны прогиба петли, мм:

$$R = \frac{H}{M_{ZOY}}. \quad (3.10)$$

Тогда радиальный угол половины петельной палочки, т. е. дуги QV , составит, радиан:

$$\tau = \frac{\check{Q}\check{V}}{R} = \frac{B^* / 2}{R}. \quad (3.11)$$

Рассматривая треугольник $OE\check{V}$, получаем

$$B = 2 R \sin \tau, \quad (3.12)$$

где B – высота петельного ряда, мм.

Пример. Рассчитать высоту петельного ряда в полотне переплетения «кулирная гладь» из комплексной параарамидной нити «Херакрон» линейной плотности 110 текс при длине нити в петле 10,7 мм.

Как и в примере, предложенном в п. 3.2.2, жесткость нити равна 3,85 сН·мм². Таким образом, сила составляет 4 сН. Условный диаметр пряжи с учетом величины $\gamma = 1,45$ г/см³ [17], мм:

$$d_y = 0,0357 \sqrt{\frac{110}{1,45}} = 0,31.$$

С учетом формулы (3.9) момент будет равен, сН·мм:

$$M_{ZOY} = 1,38.$$

Следовательно, радиус кривизны, мм:

$$R = \frac{H}{M_{ZOY}} = \frac{3,85}{1,38} = 2,79.$$

Радиальный угол дуги QV , радиан:

$$\tau = \frac{\check{Q}\check{V}}{R} = \frac{B^*/2}{R} = \frac{2,14/2}{2,79} = 0,38.$$

Таким образом, имеются все данные для расчета высоты петельного ряда, которая составит 2,08 мм.

Интенсивность прогиба петли относительно плоскости полотна можно оценить как отношение меридианы петельной палочки к высоте петельного ряда. В данном примере она равна

$$\frac{B^*}{B} = \frac{2,14}{2,08} = 1,03.$$

Расход сырья обычно оценивают массой одного квадратного метра трикотажа, или поверхностной плотностью [1]. Коэффициент соотношения плотностей, плотность вязания и поверхностная плотность могут быть рассчитаны традиционным способом [16]:

$$C = \frac{B}{A}; \quad \Pi_{\Gamma} = \frac{100}{A}; \quad \Pi_{\text{В}} = \frac{100}{B}; \quad \rho_s = \frac{\ell T}{AB},$$

где C – коэффициент соотношения плотностей;
 Π_{Γ} – плотность вязания по горизонтали, пет./дм;
 $\Pi_{\text{В}}$ – плотность вязания по вертикали, пет./дм;
 ρ_s – поверхностная плотность, г/м².

Опытное вязание образца из параарамидной нити «Херакрон» 110 текс на однофонтурной плосковязальной машине 5-го класса с заданной длиной нити в петле 10,7 мм (линейный модуль петли, соответственно, составил 32) дало экспериментальные результаты, представленные в табл. 3.3. Отклонения расчета от эксперимента не выходят за пределы 5 %, что можно считать вполне приемлемым для практических задач проектирования материала [18].

Таблица 3.3. Технологические параметры трикотажа переплетения «кулирная гладь» из параарамидной нити «Херакрон» 110 текс

Технологический параметр	Эксперимент	Расчет
Петельный шаг, мм	2,78	2,76
Высота петельного ряда, мм	2,17	2,08
Плотность по горизонтали, пет./дм	36	36
Плотность по вертикали, пет./дм	46	48
Коэффициент соотношения плотностей	0,78	0,75
Коэффициент линейного незаполнения	6	6
Поверхностная плотность, г/м ²	195	205

3.3. Проектирование технологических параметров двойного трикотажа переплетения «ластик 1+1»

3.3.1. Особенности строения ластика 1+1 и уровень сил, действующих в его структуре

Как отмечал проф. А. С. Далидович, «причины, заставляющие петли изнанки в ластике заходить за петли лицевой стороны, заключаются в стремлении нити занять положение с наименьшей её деформацией. В этом стремлении, естественно, ... перемещение петель по ширине будет происходить до тех пор, пока силы упругости нити не уравниваются силами трения петель о петли, или же до тех пор, пока лицевые петли не встретятся одна с другой» [3, с. 87–88]. Эта мысль А. С. Далидовича неизбежно приводит к выводу о том, что степень захода лицевых петель за изнаночные (*рис. 3.9*), определение которой и составляет главную трудность в проектировании ластичных полотен [19]–[21], зависит от модуля петли, изгибной жесткости и фрикционных свойств нити. Именно модуль петли задает уровень сил P , в которых и проявляется стремление нити к распрямлению, т. е. к положению с наименьшей деформацией изгиба. Это вытекает из формулы (3.1), в которой в неявном виде присутствует квадрат модуля петли. В самом деле, можно принять и такую версию формулы (3.1)

$$P = \frac{1000 Wh}{\sigma^2}, \quad (3.13)$$

где h – удельная жесткость нити при изгибе, сН·мм²/текс.

В зеве вязальной машины ластик очень сильно растянут и по ширине, поскольку игольный шаг гораздо больше петельного шага ($t_{иг} > A$), и по длине (усилием оттяжки). Освобождение его от внешних усилий приводит к исчезновению полученной деформации. В процессе усадки трикотажа по мере приближения его структуры к условно-равновесному состоянию (УРС) происходит смещение точек контакта петель. Влажно-тепловые (или иные релаксационные) обработки лишь интенсифицируют этот процесс, но его физической сущности не меняют.

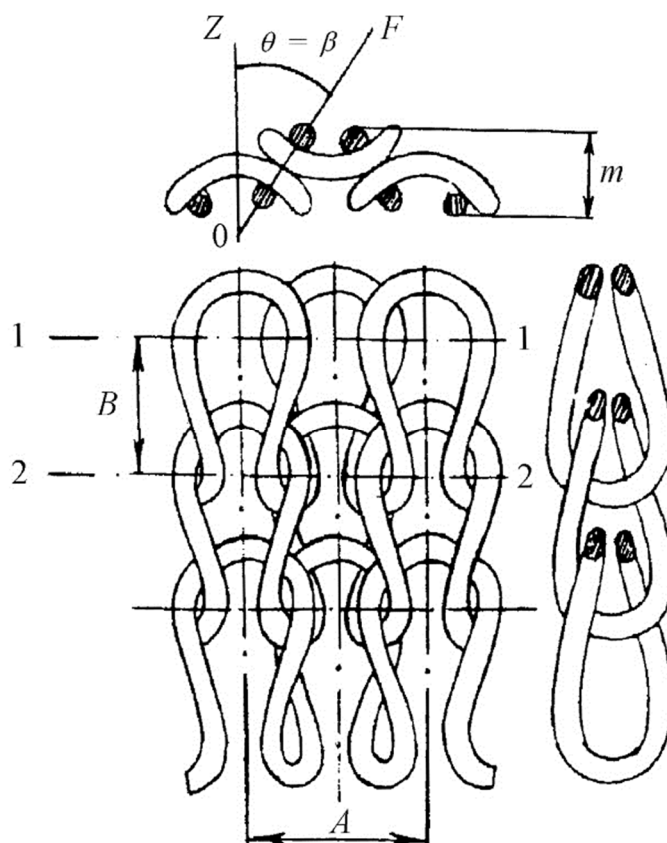


Рис. 3.9. Переплетение ластик 1 + 1

В направлении петельных столбиков (по оси OY) скольжение петель прекращается, когда угол между ними достигает угла трения нити о нить [9]. В направлении петельного ряда, очевидно, протекает аналогичный процесс, который заканчивается либо соприкосновением игольных дуг соседних лицевых петель, либо раньше – под действием сил трения, препятствующих повороту платинных дуг вокруг оси OY . Будучи неестественно ориентированными вдоль фронта игл при петлеобразовании, платинные дуги (протяжки) ластика стремятся к наиболее устойчивому состоянию. Для идеальной гладкой нити ($\beta = 0$) это состояние наступает при соприкосновении игольных дуг соседних петель одной стороны полотна (при $\theta = 0^\circ$).

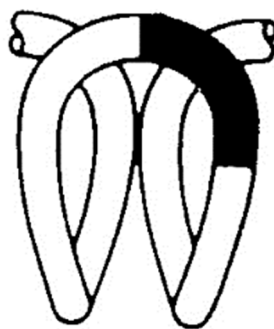


Рис. 3.10. Модель петли ластика 1+1 Нэптона-Вольфарта

Именно этот случай и рассмотрен в модели ластика Нептона-Вольфарта [20] (рис. 3.10), в ней угол поворота протяжки в процессе усадки составит порядка

90°. Для реальной шероховатой нити упомянутый поворот протяжек должен закончиться раньше. Как усадка полотна по оси OY смещает точку переплетения от точки G к точке K и не доходит до нее на величину, соответствующую углу трения β (см. *рис. 3.4*: угловое перемещение точки переплетения V составляет $90^\circ - \beta$), так же и вне плоскости полотна поворот протяжек должен составлять $90^\circ - \beta$. Интересно отметить, что еще 50 лет назад Дж. Смирфит на основании анализа структуры шерстяных ластичных полотен [19] пришел к выводу, что обычно $\theta \approx 23^\circ$. Как следует из работы [10], при действии силы 2...3 сН на одно пересечение нитей (т. е. при среднем уровне контактных сил в петле), угол трения шерстяной и полушерстяной пряжи составляет 20...25°. Этот факт согласуется с выдвигаемой гипотезой о физической сущности угла θ (*рис. 3.9*).

Предлагаемый подход позволяет приступить к решению вопроса о величине петельного шага ластика, а также о соотношении между диаметром игольной дуги петли и петельным шагом. То, что оно не такое, как в глади, – очевидно. Именно поэтому А. С. Далидович ввел условный петельный шаг ластика $A_y = 4d$ и приведенный $A_n = 5d$ [3]. Коэффициенты при ℓ в эмпирических уравнениях И. И. Шалова для расчета A также различны [1], [16]. Особенно важно то, что для глади

$$A = 0,2\ell + 0,02\sqrt{T},$$

а для ластика

$$A = 0,3\ell + 0,01\sqrt{T},$$

т. е. при фиксированной толщине пряжи и увеличении длины нити в петле (ДНП) петельный шаг в ластике растет в 1,5 раза быстрее, чем в глади! Почему же это происходит? Наверное, потому что в глади прирост A идет только за счет увеличения диаметра игольной дуги D , а в ластике еще и за счет увеличения угла θ . В самом деле, согласно формуле (1), при увеличении ℓ контактная сила P снижается, что приводит к росту угла трения β , который, согласно выдвинутой гипотезе, равен θ .

Означает ли это, что при $\beta > 0$ соприкосновение (зажатие) между соседними петлями одной стороны полотна невозможно? Вовсе нет. Ведь условие зажатия включает многие аспекты. В частности, при большом значении β и большой жесткости нити H диаметр игольной дуги (см. формулы (3.3) и (3.4))

$$D = \frac{4H}{PB^* \cdot \cos \beta}$$

может быть достаточно большим. Это означает, что конфигурация остова петли может привести к зажатию по горизонтали. При этом точка приложения силы V будет ощутимо смещена с центральной оси петли по причине большого β , и притяжка (явление, противоположное усадке) не сможет воспрепятствовать зажатию.

В свою очередь, и при $\beta = 0$ зажатия может не быть, если модуль петли велик. Каждому технологу известно, что в очень неплотном ластичном полотне зажатия не бывает.

Принципиально важным представляется вопрос о величине контактных сил в петле ластика. Экспериментальные данные указывают на то, что принципиальных различий в форме остова петли ластика и глади нет, причем высота петельного ряда глади и ластика с одинаковой ДНП, как правило, совпадают [2], [1], [19], [22], [23], а А. С. Далидович вводит этот постулат в свою модель петли ластика 1+1, опирающуюся на обширный экспериментальный материал [3]. Остается добавить, что простое визуальное изучение образца ластика под небольшим увеличением позволяет обнаружить характерную S-образность его петельных палочек. Особенностью формы петли ластика является лишь то, что ниже точки V' нить (платинная дуга) уже не видна, так как она уходит за плоскость полотна (рис. 3.11).

На основании вышеизложенного в качестве рабочей гипотезы примем, что контактные силы в петле ластика соответствуют силам в петле кулирной глади. Такая гипотеза однозначно возникает как следствие идентичности остовов петель глади и ластика: если материал нити и ее длина в остове петли одинаковы в обоих полотнах, то и силы, изгибающие эту нить, должны быть равны. В таком случае коэффициент Постля W , вычисленный им для кулирной глади [11], характеризует энергетическую устойчивость системы нитей, образующей любой кулирный трикотаж, приведенный в условно-равновесное состояние.

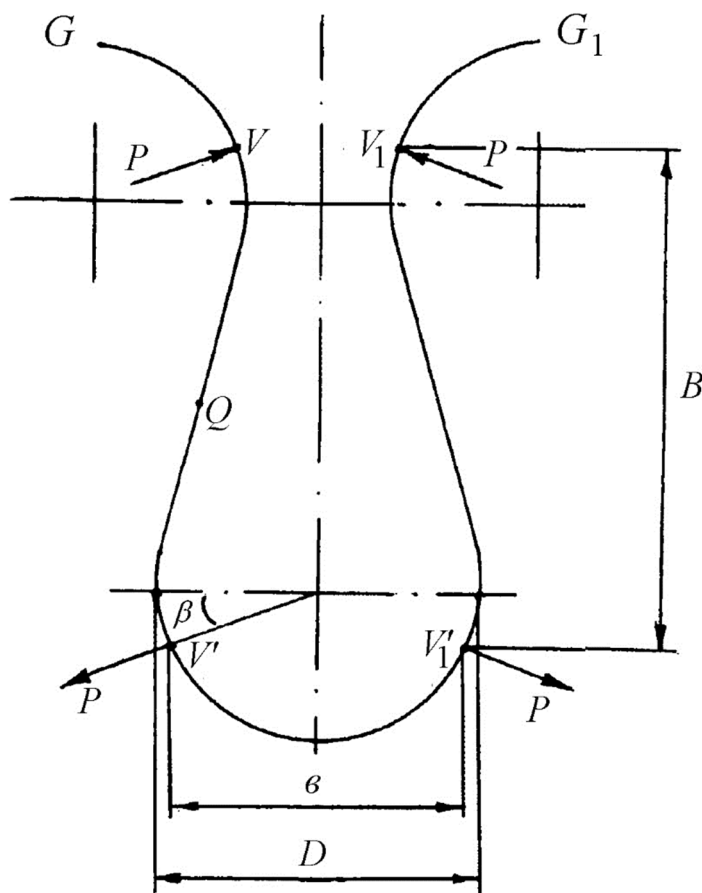


Рис. 3.11. Развертка лицевой и изнаночной петель ластика на плоскость YOF (см. рис. 3.9)

3.3.2. Определение геометрических параметров петли ластика 1+1, характеризующих ее прогиб относительно плоскости полотна

Существенным отличием петель ластика от глади является иной контакт нитей вне плоскости полотна. Как видно из *рис. 3.3* и *3.4*, в кулирной глади каждая четверть петли имеет две зоны такого контакта – выше (N) и ниже (L) «точки переплетения» V . В ластике протяжка (платинная дуга) уходит за плоскость полотна, поэтому даже на весьма условном чертеже (см. *рис. 3.9*) видно, что нижнего контакта петель вне плоскости полотна XOY тут нет. Из условия равновесия сил и моментов вытекает, что сила, «утапливающая» петлю ластика относительно плоскости полотна XOY (*рис. 3.11*), должна быть приложена в точке V , а сила, «выталкивающая» петлю, – в точке V' . Легко видеть, что конфигурация петли ластика вне плоскости полотна имеет S-образность, характерную для петельной палочки петли в плоскости полотна (см. *рис. 3.3*), а совокупность лицевой и изнаночной петель дает картину, аналогичную форме петли в плоскости полотна и поддающуюся соответствующему математическому описанию. Отталкиваясь от выдвинутой гипотезы об идентичности остовов петель глади и ластика, полученных из одинаковой нити с равной ДНП, неизбежно приходим к выводу о том, что диаметр платинной дуги ластика равен диаметру игольной дуги D . Т. е. при проектировании параметров ластика 1+1 можно пользоваться величинами B и D , рассчитанными для кулирной глади. Тогда толщина ластика составит (см. *рис. 3.9, 3.11*), мм:

$$m = b \cos \beta + d = D \cos^2 \beta + d .$$

3.3.3. Определение геометрических параметров петли ластика 1+1 в плоскости полотна

Основываясь на том, что остов петли ластика геометрически подобен остову петли кулирной глади, можно рассмотреть форму петли ластика, пользуясь *рис. 3.3*. Меридиана петельной палочки B^* при этом рассчитывается по формуле (3.5). Горизонтальное смещение точки V по отношению к V' составит величину f . Минимальный просвет n между петельными палочками одной петли будет рассчитываться по формуле (3.8) так же, как в глади $n = A - D - d$, где A – петельный шаг глади, определяемый по формуле (3.6), D – диаметр игольной дуги, определяемый по формуле (3.3). Петельный шаг ластика $A_{\text{л}}$, в общем случае, не равен петельному шагу глади при одинаковых исходных данных. Как отмечалось выше, важную роль в расчете $A_{\text{л}}$ играет угол θ , равный углу трения нити о нить β . Можно записать

$$A_{\text{л}} = D + d + \Delta , \quad (3.14)$$

где Δ – просвет между игольными дугами соседних петель одной стороны ластика (*рис. 3.12, а*); $A_{\text{л}}$ – петельный шаг ластика.

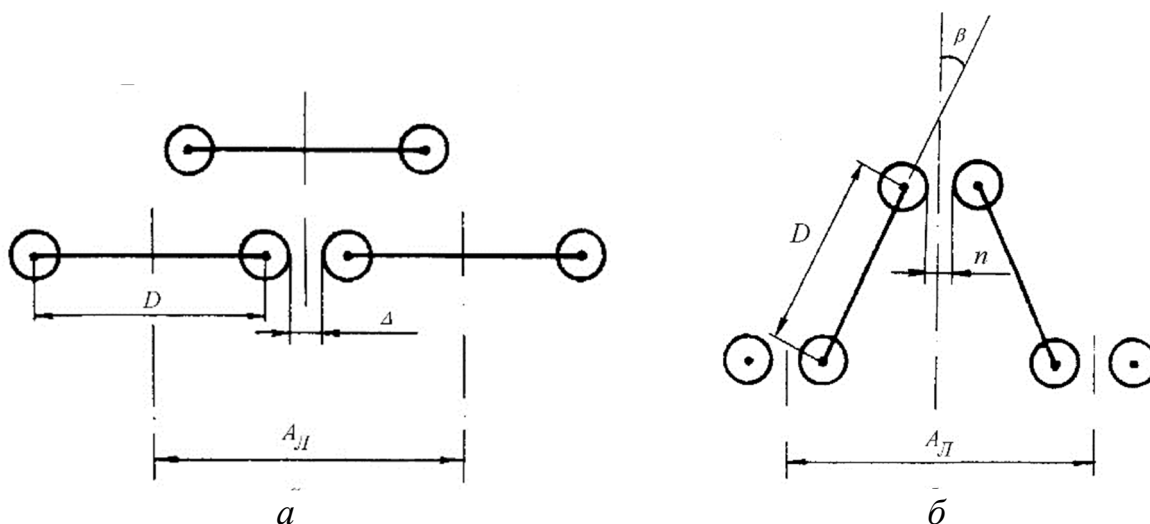


Рис. 3.12. Схема для расчета петельного шага ластика:
 а – разрез по 1–1 на рис. 3.9; б – разрез по 2–2 на рис. 3.9

В общем случае Δ не равен n , а $A_{\text{Л}}$ не равен A . Выполнив разрез ластика горизонтальной плоскостью на уровне точек максимального сближения петельных палочек, получим схему (рис. 3.12, б). Понятно, что

$$A_{\text{Л}} = 2(D \sin \beta + d + n). \quad (3.15)$$

Приравнивая (3.14) и (3.15), получаем $\Delta = 2D \sin \beta + d + 2n - D$.

При расчетах петельного шага ластика нужно учитывать, что при зажатой структуре базовой кулирной глади (где $n < 0$) следует в формулу (3.15) подставлять $n = 0$.

Пример. Рассчитать петельный шаг в полотне переплетения «ластик 1+1» из комплексной параарамидной нити «Херакрон» линейной плотности 110 текс при длине нити в петле $\ell = 10,7$ мм (см. пример в п. 3.2). Пользуясь уже известными величинами из примеров к п. 3.2, имеем:

- диаметр игольной дуги равен $D = 1,84$ мм;
- просвет между платинными дугами составляет $n = 0,49$ мм.

Вычислим по формуле (3.15) петельный шаг ластика 1+1, мм:

$$A_{\text{Л}} = 2(1,84 \cdot \sin 12^\circ + 0,46 + 0,49) = 2,67.$$

Легко видеть, что $A_{\text{Л}} \approx A = 2,76$ мм. Этот факт не согласуется с концепцией А. С. Далидовича ($A_{\text{Л}} = 5d > A$) [4], положенной в основу проектирования параметров ластика для одежды. Интересно отметить, что расчеты по формуле (3.15) для аналогичного ластика из хлопчатобумажной пряжи ($T = 56 \times 2 = 112$ текс, $h = 0,008$ сН·мм²/текс, $\beta = 23^\circ$), связанного с традиционным для одежды линейным модулем петли 21, приводят к совершенно иному результату: петельный шаг ластика на 10 % больше петельного шага кулирной глади (2,02 и 1,82 мм, соответственно). Данное обстоятельство, во-первых, подтверждает отсутствие принципиальных противоречий между теорией вязания А. С. Далидовича и предлагаемым нами подходом, а, во-вторых,шний раз указывает на необходимость учета свойств нити при проектировании трикотажа специального

назначения, резко отличающегося по структуре и свойствам сырья от традиционных полотен, вырабатываемых в трикотажном производстве.

Список литературы к гл. 3

1. Шалов, И. И. Основы проектирования трикотажного производства с элементами САПР / И. И. Шалов, Л. А. Кудрявин. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 288 с.
2. *Tompkins, E.* The science of knitting / E. Tompkins. – London, New York: John Wiley and sons, 1914. – 330 p.
3. Далидович, А. С. Теория переплетений и анализ трикотажа. Ч. 1 / А. С. Далидович. – М.: Гизлегпром, 1933. – 115 с.
4. Далидович, А. С. Основы теории вязания / А. С. Далидович. – М.: Гизлегпром, 1948. – 423 с.
5. Труевцев, А. В. Модель петли Далидовича в свете современных теоретических представлений / А. В. Труевцев // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. – 2002. – № 4–5. – С. 99–103.
6. Труевцев, А. В. Влияние вида нитей на механические свойства композитов, армированных трикотажем / А. В. Труевцев, К. А. Молоснов, А. В. Беяева, Д. М. Дарвиш // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 2011. – № 1. – С. 45–47.
7. Труевцев, А. В. Квазинепрерывное армирование композита кулирным трикотажем / А. В. Труевцев, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 2016. – № 1. – С. 64–67.
8. Труевцев, А. В. Структура и свойства композиционных материалов с кулирным трикотажным наполнителем / А. В. Труевцев, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк // Хим. волокна. – 2018. – № 4. – С. 71–76.
9. *Postle, R.* Analysis of the dry-relaxed knitted loop configuration / R. Postle, D. L. Munden // Journal of the Textile Institute. – 1967. – Vol. 58. – № 8. – P. 329–365.
10. Труевцев, А. В. Прикладная механика трикотажа / А. В. Труевцев. – 2-е изд., перераб. – СПб.: СПбГУПТД, 2016. – 69 с.
11. *Postle, R.* An energy analysis of the mechanics of weft-knitted fabrics / R. Postle, S. De Jong // Journal of the Textile Institute. – 1977. – Vol. 68. – № 10. – P. 307–329.
12. Агапов, В. А. Методы и средства исследований в технологии трикотажа / В. А. Агапов, А. В. Труевцев, С. В. Макаренко, Д. Р. Митропольский. – СПб.: СПГУТД, 2003. – 67 с.
13. Попов, Е. П. Теория и расчет гибких упругих стержней / Е. П. Попов. – М.: Наука, 1986. – 286 с.
14. Степанов, Г. В. Геометрия осевой линии нити / Г. В. Степанов // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. – 1994. – № 6. – С. 34–36.
15. Мазина, А. Л. Разработка метода и устройства для контроля поверхностной плотности трикотажных полотен в процессе вязания: автореф. дис. ...канд. техн. наук / СПГУТД. – СПб., 1994. – 17 с.

16. *Шалов, И. И.* Технология трикотажного производства / И. И. Шалов, А. С. Далидович, Л. А. Кудрявин. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 284 с.
17. *Перепелкин, К. Е.* Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
18. *Капица, П. Л.* Эксперимент, теория, практика / П. Л. Капица. – М.: Наука, 1987. – 496 с.
19. *Smirfitt, J. A.* Worsted 1×1 rib fabrics. Part I: Dimensional parameters / J. A. Smirfitt // Journal of the Textile Institute. – 1965. – Vol. 56. – № 5. – P. 248–259.
20. *Wolfaardt, C.* Dimensional properties of the all – wool 1×1 rib fabric / C. Wolfaardt, J. J. F. Knapton // Journal of the Textile Institute. – 1971. – Vol. 62. – № 10. – P. 561–584.
21. *Hepworth, B.* Investigating the dimensional properties of 1×1 rib fabrics / B. Hepworth // Knitting International. – 1989. – Vol. 96. – № 7 (1147). – P. 48–51.
22. *Fletcher, M.* The geometry of plain and rib knit cotton fabrics and its relation to shrinkage in laundering / M. Fletcher, S. Roberts // Textile Research Journal. – 1952. – Vol. 22. – № 2. – P. 84–89.
23. *Труевцев, А. В.* Теоретические основы проектирования параметров кулирного трикотажа и разработки технологических режимов его производства с учетом деформационных свойств нитей и полотен: дис... д-ра техн. наук / А. В. Труевцев; СПбУТД. – СПб., 1998. – 740 с.

4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ ИЗ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖЕМ

4.1. Использование свойств кулирного трикотажа для изготовления изделий сложной формы – реплик исторических объектов

Как показали проведенные исследования, трикотаж способен успешно выступать в роли армирующего компонента композиционных материалов. При этом можно использовать уникальные свойства трикотажных полотен и, прежде всего, способность принимать сложные пространственные формы за счет вязания изделия по заданному контуру, либо путем обтягивания изделия высокоэластичным трикотажем. Использование подобной технологии имеет большой потенциал, который еще необходимо раскрыть.

4.1.1. О целесообразности использования кулирного трикотажа для изготовления изделий сложной формы

Изготовление легких изделий сложной формы, обладающих при этом известной прочностью, часто требуется в самых разных областях. Этот вопрос был подробно рассмотрен в гл. 1. Продемонстрируем возможности кулирного трикотажа при изготовлении так называемых «реплик» исторических предметов – элементов костюма, обмундирования, декораций, часто используемых в театральных постановках, военно-исторических реконструкциях, киносъёмках и прочих подобных мероприятиях.

Совершенно очевидно, что использование натуральных материалов, таких как металлы, для создания исторических реплик нерационально не только с точки зрения материальных затрат, но и с точки зрения организации самого технологического процесса: создания специальных мастерских, изготовление матриц и болванок. Конечно, когда речь идет о сотнях экземпляров одинаковых изделий, изготовление прессов и постановка производства на поток становятся единственным правильным решением.

Традиционный способ создания реплик исторических предметов, таких как «средневековые доспехи», головные уборы, декорации – технология «папье-маше». Это простая и дешевая технология, позволяющая создавать прочные и легкие изделия из бумаги. Полученные изделия высыхают и становятся твердыми через 1–5 суток, это зависит от размеров (толщины) изделий и температурного режима. Предметы из папье-маше боятся сырости и быстро портятся, для того чтобы избежать этого, необходимо покрывать поверхность изделий защитными покрытиями. Однако работа с такими изделиями сложна и требует большого опыта. Кроме того, у папье-маше есть еще один существенный недостаток – невысокая прочность реплик. На протяжении всего XX в. эта технология по-прежнему применялась из-за ограниченного перечня материалов, которые были доступны бутафорам. Использование папье-маше до недавнего вре-

мени оставалось единственным возможным вариантом для небольших тиражей. Пример использования данной технологии показан на *рис. 4.1*.



Рис. 4.1. Использование технологии папье-маше для изготовления реплики шлема

Однако использование разработанного в данной работе материала для изготовления реплик изделий сложной формы, таких как шлемы, каски, наручи, поножи, кирасы и т. п. даёт интересную альтернативу. Полученному таким образом композиционному материалу не требуется специальная форма, поэтому можно сделать слепок прямо с оригинального объекта, не повреждая его. Как было показано в гл. 2, использование композита вместо обычной эпоксидной смолы даёт улучшение прочностных характеристик в 1,5–6 раз. Трикотаж укрепляет материал, не позволяя ему разрушиться даже при наличии большого количества трещин. Со своей стороны, эпоксидная смола в качестве связующего устраняет необходимость использования высоких температур для отвержде-

ния, а следовательно, мастеру не требуются различного рода прессы и автоклавы. Как показали эксперименты, полученный материал достаточно технологичен – его можно пилить, шлифовать, красить, склеивать.

4.1.2. Выбор объекта для изготовления реплики

В качестве оригинального объекта была использована подлинная каска Адриана типа М26. На представленных photographиях (рис. 4.2, 4.3) продемонстрированы её виды спереди и сзади.

В конце Первой мировой войны после обобщения практики применения стальных шлемов как французской, так и другими армиями и выявления недостатков каски Адриана возникает необходимость в усовершенствовании принятой во французской армии каски Адриана модели 1915 г. – М15. Несмотря на то, что этот вопрос неоднократно прорабатывался всевозможными комиссиями, никаких решений до середины 1920-х годов так и не было принято [1].

В 1926 г. появляется усовершенствованная модель каски Адриана. Защитные характеристики шлема модели 1926 г. (М26) по сравнению с М15 были улучшены, в результате чего увеличился вес каски почти до 1 кг, варьируясь в зависимости от размера (всего было три размера, как и в предыдущей модели). Форма шлема стала более округлой по сравнению с моделью 1915 г. Кроме того, упростилась технология изготовления шлема, который изготавливался из двух частей – непосредственно раковины шлема и характерного гребня, придающего шлему дополнительное усиление и прикрывающего вентиляционное отверстие.

В отличие от каски модели 1915 г., которая изготавливалась из стали, модель 1926 г. изготавливалась из более прочного сплава стали и марганца. Значительные изменения затронули и подшлемник. Подбородочный ремень оставался такой же, как и на модели 1915 г. [2].

В 1937 г. происходит замена фронтальных эмблем. Старые контурные эмблемы модели 1915 г. заменялись новыми, которые представляли собой круг с рельефным изображением в центре гренады с литерами RF для пехоты или символа другого рода войск. Новые эмблемы постепенно заменяли контурные эмблемы образца 1915 г., и на протяжении Второй мировой войны в армии применялись оба типа фронтальных эмблем [3]. Большое количество шлемов модели 1926 г. было закуплено испанским правительством в период гражданской войны 1936–1939 гг. и использовалось для снаряжения интернациональных бригад.



Рис. 4.2. Подлинная каска, вид спереди



Рис. 4.3. Подлинная каска, вид сбоку

Шлемы окрашивались в регламентный синий цвет или в цвет хаки. Так же как и в предыдущей модели, в М26 были предусмотрены регламентные чехлы серого цвета. Шлем этой модели состоял на вооружении до начала 1950-х годов, причем наравне с армией он использовался жандармерией и пожарными. Подлинник был любезно предоставлен в распоряжение авторов председателем Санкт-Петербургского Военно-исторического общества проф. А. В. Арановичем.

Шлем состоит из четырех частей: полусферический свод шлема, передний и задний козырьки, а также гребень, прикрывающий вентиляционное отверстие и усиливающий защитные свойства шлема. Материал – сталь толщиной 0,7 мм, масса 700–800 г., варьирующаяся в зависимости от размера. Кожаный подшлемник состоит из 6–7 скреплённых сверху частей. Подбородочный ремень шириной 0,5 см также изготовлен из кожи.

4.1.3. Технология изготовления композита по заданной форме

4.1.3.1. Разработка методики изготовления реплики

В процессе снятия реплики было сделано несколько попыток, которые позволили выявить различные возникающие проблемы и разработать пути их устранения, усовершенствовав, таким образом, техпроцесс.

В теории алгоритм работы выглядит следующим образом:

- 1) оригинал (*рис. 4.4, а*) покрывается защитным слоем, предотвращающим прилипание к нему эпоксидной смолы (*рис. 4.4, б*);
- 2) оригинал обтягивается трикотажем;
- 3) трикотаж заливается эпоксидной смолой, после чего полученная заготовка оставляется на сутки для завершения отвердевания смолы;
- 4) заготовка снимается с оригинала;
- 5) заготовка дополнительно механически обрабатывается для ликвидации возможных неровностей. Далее следует покраска.

Первый шаг алгоритма продемонстрирован на *рис. 4.4*.

В процессе разработки методики было сделано несколько пробных попыток. Первоначально в качестве армирующего трикотажа было решено использовать полотно переплетения ластик 1+1, связанное на машине 10-го класса. Предполагалось, что толщина ластика будет в точности соответствовать толщине стенок оригинальной каски. Результат обтягивания оригинала представлен на *рис. 4.5*.

В процессе работы были выявлены некоторые проблемы, они также видны на *рис. 4.5*. Во-первых, толщина данного трикотажа не позволяет с абсолютной точностью воспроизвести форму каски. Для устранения этого недостатка трикотаж требуется стягивать, что в данном случае было осуществлено с помощью хлопчатобумажной швейной нитки.



а



б

Рис. 4.4. Обтягивание оригинала защитной плёнкой



Рис. 4.5. Оригинальная каска, обтянутая трикотажем

Во-вторых, на материале возникает складка, которая грубо нарушает требуемую форму. В процессе снятия реплики с оригинала была выявлена еще од-

на проблема: части козырька реплики, которую требуется отделить, в процессе трескаются, что портит внешний вид и прочностные качества реплики. Также выяснилось, что слой эпоксидной смолы не покрыл весь трикотаж полностью – сверху отчетливо проступала структура переплетения. Полученный результат первой пробы оказался неудовлетворительным, однако полученный в процессе работы опыт позволил усовершенствовать технологию.

Первым изменением, внесенным в технологию, стало полотно. Поскольку ластик 1+1 с машины 10-го класса оказался слишком толстым, было решено, наоборот, взять как можно более тонкое полотно – кулирную гладь из полиамидной нити линейной плотности 5 текс. Также было решено в качестве средства для сжимания трикотажа и улучшения прилегаемости к форме использовать не швейные нитки, а тонкую и гибкую проволоку.

Кроме того, следовало решить вопрос о толщине трикотажа, обтягивающего оригинал объекта. Связь между параметрами структуры трикотажа переплетения ластик 1+1 в равновесном состоянии может быть установлена с использованием его геометрической модели (рис. 4.6) [4].



Рис. 4.6. Геометрическая модель трикотажа ластик 1+1
(по А. С. Далидовичу)

Толщина ластика M , мм:

$$M = 4 \times d = 4 \times 0,32 = 1,31,$$

где d – диаметр пряжи, мм:

$$d = \frac{\lambda \sqrt{T}}{31,62} = \frac{1,32 \sqrt{31 \times 2}}{31,62} = 0,32,$$

где λ – коэффициент, характеризующий волокнистый состав пряжи;
 T – линейная плотность пряжи, текс.

Для переплетения «кулирная гладь» теоретическая толщина будет рассчитываться на основе соответствующей геометрической модели (рис. 4.7) [4].



Рис. 4.7. Геометрическая модель трикотажа переплетения кулирная гладь (по А. С. Далидовичу)

Толщина кулирной глади M , мм

$$M = 2 \times d = 2 \times 0,1 = 0,2.$$

Для измерения толщины трикотажных полотен был проведен эксперимент на приборе ТЭМ-1 (толщиномер для эластичных материалов) [5]. Полученные результаты сведены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1. Толщина трикотажных полотен

Вид переплетения	Толщина трикотажного полотна, мм	
	экспериментальная	теоретическая (по А. С. Далидовичу)
Ластик 1+1	1,25±0,01	1,31
Кулирная гладь	0,75±0,02	0,20

Из *табл. 4.1* видно, что толщина кулирной глади наиболее приближена к толщине оригинальной каски (0,7 мм).

Использование швейных ниток не подходит по нескольким причинам: оно требует использования иглы, из-за чего возникает риск повредить защитную плёнку, что может привести к попаданию смолы на поверхность оригинальной вещи и прилипанию реплики к оригиналу; кроме того, сами нитки не обладают прочностью, необходимой для того, чтобы крепко прижать трикотаж к поверхности оригинала. Полученная в результате реплика также оказалась неудовлетворительного качества, слишком тонкой и гибкой. Однако было установлено, что подобный трикотаж позволяет очень точно воспроизводить поверхность оригинала, т. е. является наиболее подходящим для поставленной задачи. Вопрос только в его толщине. После нескольких проб была установлена наиболее подходящая линейная плотность нити, из которой изготавливается полотно, – 11 текс. При этом трикотаж натягивается на форму в два слоя.

4.1.3.2. Описание разработанной технологии

Прежде всего, каска обтягивается защитной плёнкой, как это показано на *рис. 4.4, б*. Затем на неё натягивается первый слой трикотажа, а после – второй. Это представлено на *рис. 4.8*.



Рис. 4.8. Обтягивание каски трикотажем

Как видно из *рис. 4.8*, какие-либо складки полностью отсутствуют. Однако хорошо видно, что форма обтягивается неидеально, и требуется дополнительно прижать трикотаж к поверхности каски. Это было сделано с помощью трёх отрезков проволоки, результат представлен на *рис. 4.9*.

Процесс заливания заготовки эпоксидной смолой представлен на *рис. 4.10*. Через сутки после этого смола окончательно отвердевает и заготовку можно снимать с формы.



а



б

Рис. 4.9. Придание заготовке формы



а



б

Рис. 4.10. Заливание заготовки эпоксидной смолой:
а – начало процесса; *б* – завершение

Также отрезаются лишние отрезки проволоки. Результат показан на *рис. 4.11*. Из него хорошо видно растрескивание материала в области козырька, которое происходит в процессе снятия с формы. В целях упрочнения материала и устранения возможных неровностей поверхность заготовки была дополнительно залита слоем эпоксидной смолы. Впрочем, этот шаг является опциональным, его можно не осуществлять.



Рис. 4.11. Заготовка, снятая с формы

После отверждения второго слоя смолы поверхность была обработана напильником для устранения неровностей и наждачной бумагой для улучшения адгезии к грунтовке. После этого поверхность заготовки была загрунтована в несколько слоёв с помощью аэрозольной грунтовки для пластика *Tamiya Surface Primer*. Процесс представлен на *рис. 4.12*.



а



б



в

Рис. 4.12. Грунтовка заготовки: *а* – используемый баллончик; *б* – процесс грунтования; *в* – полученный после высыхания всех слоёв результат

После грунтования заготовку можно красить. Для этого было решено использовать акриловые краски для пластика, применяемые в моделировании. Правильный подбор цвета крайне важен для сохранения исторической точности и полного соответствия модели оригиналу. Первоначально предполагалось использовать цвет *Tamiya Flat Green XF-5*, но чтобы удостовериться в правильности выбора, было решено сначала покрасить одну половину заготовки и сравнить с оригиналом. Процесс окрашивания представлен на *рис. 4.13*.



а

б

в

Рис. 4.13. Подбор цвета краски: *а* – начало окрашивания; *б* – завершение процесса; *в* – результат после высыхания краски

Как видно из *рис. 4.13, в*, результат оказался несколько светлее, чем требовалось. В результате корректировки была выбрана лучше подходящая краска – *Tamiya Deep Green XF-26*. Итоговый результат представлен на *рис. 4.14*. При необходимости после крашения объект может быть покрыт лаком.



а

б

Рис. 4.14. Окончательная покраска заготовки: *а* – в процессе; *б* – результат после высыхания краски

На *рис. 4.15* представлено сравнение полученной реплики с оригиналом. Видно, что точность копирования удовлетворительна. В данной работе не ставилась задача идеально точного воспроизведения всех деталей, а прежде всего демонстрация потенциальных возможностей применения данной технологии, а также выявление ограничений метода.



Рис. 4.15. Непосредственное сравнение реплики с оригиналом

Прежде всего, следует отметить ограничения по радиусу кривизны обтягиваемых поверхностей. Трикотажное полотно не «прилипает» к поверхности, его требуется дополнительно прижать. Из-за этого кривизна обтягиваемых поверхностей несколько сглаживается и угол изгиба становится меньше, что в определенных случаях может быть неприемлемо. Также видно, что из-за упомянутого эффекта небольшие изгибы, например на краях гребня или на заклёпках, не могут быть переданы, их требуется изготавливать дополнительно, как и эмблему. Впрочем, эту проблему можно решить с помощью рисунка на поверхности.

4.1.3.3. Экономическая эффективность предлагаемой технологии

Прежде всего, требуется сосчитать стоимость используемых исходных материалов. Для этого они были сведены в *табл. 4.2*.

Таблица 4.2. Расчет стоимости используемых материалов (в ценах 2013 г.)

Наименование	Цена за упаковку, руб.	Количество использованного в 1 изделии материала	Стоимость использованного в 1 изделии материала, руб.
1. Трикотажное полотно	200	0,5 м ²	200
2. Эпоксидная смола ЭД-20	250	400 г	100
3. Отвердитель ПЭПА	250	20 г	5
4. Проволока стальная	30	3 шт.	90
5. Полиэтиленовая плёнка	50	2 м ²	1
6. Грунтовка <i>Tamiya Surface Primer</i>	400	1/3 баллончика	133
7. Краска <i>Tamiya Deep green XF-26</i>	100	2 банки	200
8. Разбавитель для акриловых красок <i>Tamiya Thinner X-20A</i>	150	¼ упаковки	37,5
9. Стаканчики пластиковые	80	5 шт.	4
10. Шпатели деревянные	3	1 шт.	0,03
11. Резинка	150	1 шт.	1,5
Итого	772 руб.		

Итоговая сумма всех компонентов составила 772 руб. Важно отметить, что подшлемник в этом расчете не учитывался, поскольку его изготовление не входило в задачу проведенной работы. Поэтому стоимость полноценной каски будет несколько дороже.

Теперь рассчитаем время, необходимое для изготовления одного изделия по разработанной технологии. Данные по всем технологическим операциям сведены в табл. 4.3. Указанное затрачиваемое время является средним показателем по всем пяти опытам.

Таблица 4.3. Время выполнения технологических операций

Операция	Затрачиваемое время, мин
1. Подготовка рабочего места, материалов и инструментов	3
2. Обтягивание оригинала защитной плёнкой и прижимание плёнки резинкой	4
3. Обтягивание оригинала трикотажем в два слоя	10
4. Прижимание трикотажа к форме струной, три раза	30
5. Смешивание смолы и отвердителя	10
6. Заливка заготовки матрицей	30

Операция	Затрачиваемое время, мин
7. Отверждение матрицы	1440*
8. Снятие заготовки с оригинала	8
9. Механическая обработка поверхности заготовки	60
10. Грунтование поверхности в три слоя с учетом высыхания каждого слоя	60
11. Покраска загрунтованной поверхности в два слоя с учетом высыхания каждого слоя	240
Итого	1895

* – сутки, 24 ч.

Итого получается порядка 455 мин (7,5 ч) на сами технологические операции и еще сутки (1440 мин) на отверждение эпоксидной смолы. Следует отметить, что данная конкретная технология создана на основе того, что было сделано автором лично. Возможны вариации и улучшения. Например, можно окрашивать заготовку не кисточками, а из баллончика или аэрографа, что уменьшает как затраты времени, так и расход краски, поскольку в таком случае используется сильно разбавленная краска, которая быстрее наносится и быстрее сохнет, и при этом её требуется меньше. Также теоретически возможно использовать специальный краситель, чтобы окрашивать саму матрицу уже в процессе её смешивания. Существует возможность добавить в полимерную композицию пластификатор, что должно облегчить снятие реплики с оригинала и уменьшить вероятность появления трещин в области козырька за счет увеличения гибкости смолы. Время различных операций также может варьироваться в зависимости от опыта исполнителя. Так, некоторые из сделанных первоначальных пробных образцов требовали сравнительно много времени на механическую обработку их поверхности, а в более поздних вариантах это время сократилось до минимума. Или можно привести другой пример – снятие реплики с оригинала в самый первый раз заняло более трёх часов, а в самом последнем варианте эта процедура потребовала около минуты.

4.1.3.4. Пути совершенствования технологии изготовления реплики

Описанная выше технология вполне удовлетворяет условиям, в которых каска не подвергается никаким силовым воздействиям. Главная цель создания реплики – воспроизведение характерных особенностей внешнего вида, и прежде всего, формы объекта. Это удовлетворяет требованиям сценических постановок, изготовления наглядных учебных пособий. Однако при необходимости использования реплики в «полевых условиях», например в военно-исторических реконструкциях, достигаемая по приведенной технологии прочность совершенно недостаточна. В этом случае можно рекомендовать **двухпроцессный способ** изготовления реплики: верхний (наружный) слой будет обеспечивать соответ-

ствие внешнего вида, и наполнителем может быть трикотаж из нити 10 текс или даже 5 текс, но под ним должен находиться второй слой – «грубая» реплика, армированная любым прочным наполнителем, хотя бы приблизительно повторяющим контуры объекта. В рассматриваемой задаче двухпроцессный способ был реализован при помощи наполнителя внутреннего слоя из одинарного трикотажа футерованного переплетения, имеющего в несколько раз большую толщину, чем кулирная гладь, использованная для наружного слоя. Полученное изделие приведено на *рис. 4.16*.



Рис. 4.16. Реплика каски, полученная двухпроцессным способом (внешний вид)

На *рис. 4.17* показан вид двухпроцессной реплики изнутри. Можно заметить, что его форма сильно отличается от оригинала, но это в данном конкретном случае не так существенно, поскольку вид внутренней стороны не важен: если каску предполагается надевать, то внутри нее будет находиться подшлемник.



Рис. 4.17. Реплика каски, полученная двухпроцессным способом
(вид изнутри)

Двухпроцессный способ позволил получить реплику даже такого сложного объекта, как пехотная каска Вермахта периода Второй мировой войны (рис. 4.18, 4.19).



Рис. 4.18. Каска Вермахта периода Второй мировой войны
(оригинал из коллекции проф. А. В. Арановича)



а

б

Рис. 4.19. Этапы изготовления реплики каски Вермахта:

а – обтягивание оригинала трикотажем;

б – реплика после заливания эпоксидной смолой

Не будучи связанными ограничениями, зависящими от прочности верхнего слоя реплики, авторы смогли использовать для вязания наполнителя полиамидную нить 5 текс, а внутренний слой реплики (как и в предыдущем случае) изготовить при помощи толстого футерованного полотна.

4.2. Применение композита с кулирным трикотажным наполнителем для изготовления конструктивных элементов и изделий

4.2.1. Выбор изделия

Конструкционным изделием из композиционного материала на основе трикотажа может быть любой объект сложной формы, к примеру, *труба*, которая будет служить в сантехнических, водосточных, вентиляционных или иных подобных системах. Основные преимущества такого изделия перед традиционным (металлическим) – отсутствие швов от сварки, резьбовых соединений, стойкость к коррозии, малый вес. Наполнитель композита можно сделать «трубчатым». В технологии трикотажа даже известна структура, которая так и называется – «трубчатая кулирная гладь» (рис. 4.20).



Рис. 4.20. Графическая запись переплетения «кулирная гладь»

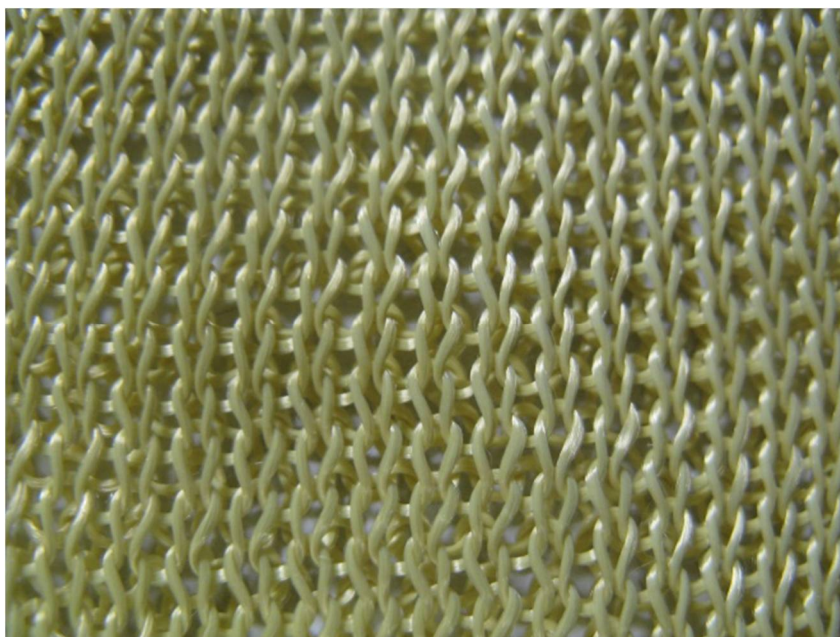


Рис. 4.21. Образец трикотажа-наполнителя (плосковязальный автомат *CMS-320.6*, 7-й класс, «машинная плотность» 15 ед., модуль петли 32)

В итоге встает задача создания такого конструкционного материала, как труба, в целях улучшения технических характеристик существующего, а также создания изделий на основе разрабатываемых композитов. Идеей изобретения является изготовление трубы такой конструкции, которая сообщала бы ей не только стойкость к коррозии и истиранию, но и увеличивала ее прочность, жесткость и обеспечивала работу при высоких давлениях и давлении, близком к предельному давлению прорыва с отсутствием утечки, по сравнению с ее аналогами. С такой задачей вполне может справиться композит с армирующим компонентом – кулирным трикотажем из высокопрочной комплексной нити «Херакрон» (рис. 4.21) ввиду своей особой прочности (см. разд. 2).

Проведенные ранее патентные исследования показали, что работы по разработке новых изделий из технического текстиля и композитов на его основе активно ведутся в ведущих странах мира. Интересующий объект исследования – композиционная сантехническая трикотажно-армированная труба – обладает новизной и может превосходить аналогичные изделия по свойствам, поэтому дальнейшие исследования данного объекта являются необходимыми и актуальными. Основным интерес на данном этапе составляет рассмотрение кулирного трикотажа из высокопрочной нити для изготовления композитных труб. Необходимо изучить его свойства, выделить важные и особо влияющие параметры данного объекта на его качество как армирующего компонента.

4.2.2. Расчет ожидаемой ширины вязаной трубки для проектируемого изделия – сантехнической трубы

Прежде чем вязать трикотаж для армирования, необходимо спроектировать длину и ширину образца. К примеру, чтобы изготовить композит трубча-

той формы, нужно знать размеры готового образца, отсюда и рассчитывать, каких размеров будет трикотажная «трубка» (рис. 4.22).

Чтобы изготовить подобный образец, необходимо иметь форму. В данном случае, исходя из размеров имеющейся формы для будущего композита, были рассчитаны размеры итоговой композитной трубки. Экспериментальный образец трубчатого трикотажа планируется шириной 80 мм, а значит 160 мм – длина окружности трубки, диаметр трикотажной трубки $d = 160/\pi = 160/3,14 = 51$ мм. Расчет петельного шага приведен в гл. 3.



Рис. 4.22. Бесшовная труба с кулирным трикотажным наполнителем, связанным на плосковязальном автомате

Предложенная технология позволяет получить реплики исторических предметов, не повреждая их и не требуя специальных затрат. Имеются определенные ограничения применения технологии, связанные с радиусами кривизны обтягиваемых поверхностей, которые можно обойти разными способами. При всех упомянутых ограничениях разработанная технология может стать хорошим компромиссом цены и качества для тех случаев, когда не требуется абсолютно точное соответствие используемого предмета оригиналу, например, в театральной постановке или для массовых сцен при съемках кинофильма. При этом уменьшение веса изделия по сравнению с металлическим оригиналом при обеспечении определенной прочности тоже является важным достоинством данной технологии.

Список литературы к гл. 4

1. *Struye, P. P.* Les casques de combat du monde entier de 1915 a nos jours / P. P. Struye. – Paris: Editions PSD, 1996. – 108 p.

2. *Marzetti, P.* Combat helmets of the world / P. Marzetti. – Parma: Ermanno Albertelli Editore, 2001. – 308 p.
3. *Bruyelle, F.* Les casques de l'armee francaise. De 1915 a 1945 / F. Bruyelle, R. Mansuy, F. Raquillet. – Paris: Editions ESP, 1997. – 144 p.
4. *Далидович, А. С.* Основы теории вязания / А. С. Далидович. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 472 с.
5. *Торкунова, З. А.* Испытания трикотажа / З. А. Торкунова. – 2-е изд., перераб. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

ТРУЕВЦЕВ Алексей Викторович – доктор технических наук (1998 г.), профессор (2001 г.), заведующий кафедрой технологии и художественного проектирования трикотажа (ТХПТ) СПбГУПТД.

Окончил ЛИТЛП им С. М. Кирова (1984 г.) и аспирантуру по специальности «Технология текстильных материалов» (1987 г.). После защиты кандидатской диссертации работает на кафедре ТХПТ в должности ассистента (с 1987 г.), доцента (с 1993 г.), профессора (с 1999 г.), заведующего кафедрой (с 2005 г.). Деформационные свойства нитей и трикотажа исследует с 1981 г., технический трикотаж – с 2007 г. Руководитель раздела НИР «Разработка классификации геосинтетических материалов» (подпрограмма «Автомобильные дороги» Федеральной целевой программы «Модернизация транспортной системы России (2002–2010 гг.)»), член группы разработчиков стандартов РФ на геосинтетические материалы (2012 г.).

Читает лекционные курсы «Инженерное творчество» (с 1991 г.), «Прикладная механика трикотажа» (с 1992 г.), «Технология трикотажа» (с 1999 г.), «История техники» (с 2001 г.), «Технический текстиль» (с 2008 г.). Опубликовал 240 научных и методических работ, посвященных технологии, прикладной механике и материаловедению трикотажа, истории текстильной техники.

Ученый секретарь Петербургского текстильного коллоквиума (с 1989 г.), член Международного общества инженерной педагогики – *IGIP*, имеет звание «*European Engineering Educator*» (2001 г.), член (с 2004 г.) и председатель (с 2014 г.) Российской национальной секции Международной трикотажной федерации – *IFKT*, председатель Программного комитета 44 конгресса *IFKT* (2008 г.). Член диссертационного совета по специальности «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья» (с 2003 г.), руководитель научно-педагогической школы «Разработка современных направлений производства текстильных материалов» (с 2011 г.).

ЦОБКАЛЛО Екатерина Сергеевна – доктор технических наук (2002 г.), профессор (2003 г.), заведующая кафедрой инженерного материаловедения и метрологии (ИММ) СПбГУПТД, почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Окончила в 1976 г. Ленинградский политехнический институт (в настоящее время Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого), радиофизический факультет. Обучалась в аспирантуре (1978–1982 гг.), в 1982 г. защитила кандидатскую диссертацию, в 2002 г. – докторскую диссертацию. В СПбГУПТД работала в следующих должностях: ассистент кафедры сопротивления материалов (1976–1990 гг.); доцент кафедры сопротивления материалов (1990–2002 гг.); профессор кафедры сопротивления материалов (2002–2010 гг.); заведующая кафедрой сопротивления материалов, затем инженерного материаловедения и метрологии (2010 г. – по настоящее время).

Читает следующие курсы лекций: Сопротивление материалов; Материаловедение; Механика материалов и конструкций; Деформирование полимеров;

Прикладная механика текстильных материалов; Структурная механика текстильных материалов; Механика полимерных и композиционных материалов и др.

Является научным руководителем лаборатории «Механики ориентированных полимеров». Опубликовала более 230 научных и методических трудов, в том числе в ведущих зарубежных и отечественных журналах. Сфера научных интересов: физика, механика, структура и свойства полимерных, композиционных и нанокомпозиционных материалов, релаксационные явления в материалах. Является председателем Редакционно-издательского совета СПбГУПТД; заместителем главного редактора научного журнала «Известия ВУЗов. Технология лёгкой промышленности». Является руководителем научной школы «Материаловедение полимерных, композиционных и нанокомпозиционных волокнистых материалов со специальными свойствами. Разработка, моделирование, прогнозирование структуры и свойств волокнистых полимерных и нанокомпозиционных материалов», вошедшей в реестр ведущих научных и научно-педагогических школ Санкт-Петербурга.

МОСКАЛЮК Ольга Андреевна – кандидат технических наук (2012 г.), доцент кафедры инженерного материаловедения и метрологии (ИММ) СПбГУПТД.

Окончила СПГУТД (2009 г.) и аспирантуру по специальности «Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности» (2012 г.). На кафедре ИММ работает в должности ассистента (с 2012 г.), доцента (с 2016 г.).

Читает следующие курсы лекций: Сопротивление материалов; Материаловедение; Механика материалов и конструкций; Деформирование полимерных материалов; Архитектурно-дизайнерское материаловедение; Современные отделочные материалы.

Опубликовала 115 публикаций, из них 7 учебных изданий и 108 научных трудов, в том числе в научных изданиях баз *WoS* и *Scopus* и включая патенты на изобретения. Сфера научных интересов: разработка функциональных композиционных материалов на основе полимерных матриц и наполнителей различной структуры, вида и формы; установление взаимосвязи свойств полимерных композиционных материалов со структурными особенностями; исследование структуры и свойств натуральных волокон, подвергнутых различным внешним воздействиям; изучение и прогнозирование релаксационных процессов в полимерных и полимерных композиционных материалах (в том числе нанокомпозициях).

Является обладателем грантов Фонда содействия инновациям по программам «УМНИК» (2013–2015 гг.) и «СТАРТ1» (2018–2019 гг.) и премий молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов, отраслевых и академических, финансируемых при поддержке Правительства г. Санкт-Петербурга (2013, 2014 и 2015 гг.). Регулярно принимает участие в международных и всероссийских конференциях. Постоянно повышает свою педагогическую и научную квалификацию.

МОЛОСНОВ Константин Алексеевич – кандидат технических наук (2014 г.).

Окончил СПГУТД (2009 г.) и аспирантуру по специальности «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья» (2012 г.). Работал на кафедре ТХПТ в должности инженера (с 2010 г.), ассистента (2012–2015 гг.). Сотрудник технической группы по проведению 44 конгресса *IFKT* (2008 г.). Автор имеет 12 публикаций, посвященных эксплуатационным свойствам трикотажа и разработке композиционных материалов.

Учебное издание

**Труевцев Алексей Викторович
Цобкалло Екатерина Сергеевна
Москалюк Ольга Андреевна
Молоснов Константин Алексеевич**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С КУЛИРНЫМ ТРИКОТАЖНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Монография

Издательский редактор Н. А. Ерина

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=2020157, по паролю.
– Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 22.09.2020 г. Рег. № 157/20

ФГБОУВО «СПбГУПТД»
Юридический и почтовый адрес:
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.
<http://sutd.ru/>