

ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Фотоактивные и
композиционные материалы
и их защитные свойства

САФОНОВ В.В.

ЧАСТЬ 4



В.В. САФОНОВ

ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ

**Часть 4. Фотоактивные и композиционные материалы
и их защитные свойства**

УДК 677.027
С 12

Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Часть 4. Фотоактивные и композиционные материалы и их защитные свойства: Монография. – М.: МГУДТ, 2015. – 239 с.

В книге рассмотрены вопросы получения и свойства современных люминесцирующих, фото- и электрохромных, камуфляжных материалов, оптических отбеливателей, а также представлены строение и свойства основных волокон для технического текстиля, композиционных материалов на их основе и их защитные свойства.

Книга предназначена для научных, инженерно-технических работников соответствующих отраслей и ведомств, а также для преподавателей, аспирантов, студентов химико-технологических, технологических и технических университетов.

Рецензенты:

д.х.н., проф. В.Ф. Третьяков (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н., проф. Г.В. Авраменко (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

д.х.н., проф. С.А. Еремин (МГУ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н., проф. Б.А. Измайлов (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова)

ISBN 978-5-87055-235-4 © ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2015
© Сафонов В.В., 2015
© Обложка. Дизайн. Целикова Г.А., 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Люминесцирующие, фото-, электрохромные и камуфляжные материалы.....	4
1.1. Люминесценция красителей и полимеров.....	4
1.2. Люминесценция редкоземельных элементов в присутствии кремнийорганических полимеров.....	27
1.3. Технология покрытия люминесцирующими кремнийорганическими полимерами.....	37
1.4. Фотохромные материалы.....	50
1.5. Электрохромные и термохромные материалы.....	73
1.6. Камуфляжные материалы.....	90
1.7. Оптические отбеливатели.....	112
Литература к главе 1.....	128
Глава 2. Функциональные композиционные материалы и их защитные свойства.....	137
2.1. Структура и свойства композиционных материалов.....	137
2.2. Связующие композиционных материалов.....	142
2.3. Композиционные материалы на основе базальтовых и карбидокремниевых волокон.....	161
2.4. Углеродные волокна.....	164
2.5. Синтетические термопластичные волокна для композиционных материалов.....	188
2.6. Основы теории прочности полимерных материалов.....	199
2.7. Баллистическая стойкость полимерных композиционных материалов.....	204
Литература к главе 2.....	235

ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ, ФОТО-, ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ И КАМУФЛЯЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Люминесценция красителей и полимеров

В настоящее время известно много органических соединений, светящихся (люминесцирующих) под действием активирующего излучения. В зависимости от вида возбуждающей энергии различают (рис. 1.1):

- фотолюминесценцию (под действием УФ и видимых лучей);
- радиолюминесценцию (сцинтилляция) – воздействие радиоактивным излучением;
- рентгенолюминесценцию (катодные и рентгеновские лучи);
- хемилюминесценцию в ходе некоторых химических реакций;
- электрохемилюминесценцию, в ходе электрохимических процессов;
- триболюминесценцию (свечение при трении);
- сонолюминесценцию (под действием ультразвука);
- биолюминесценцию.

Вещества, способные люминесцировать, называют люминофорами.

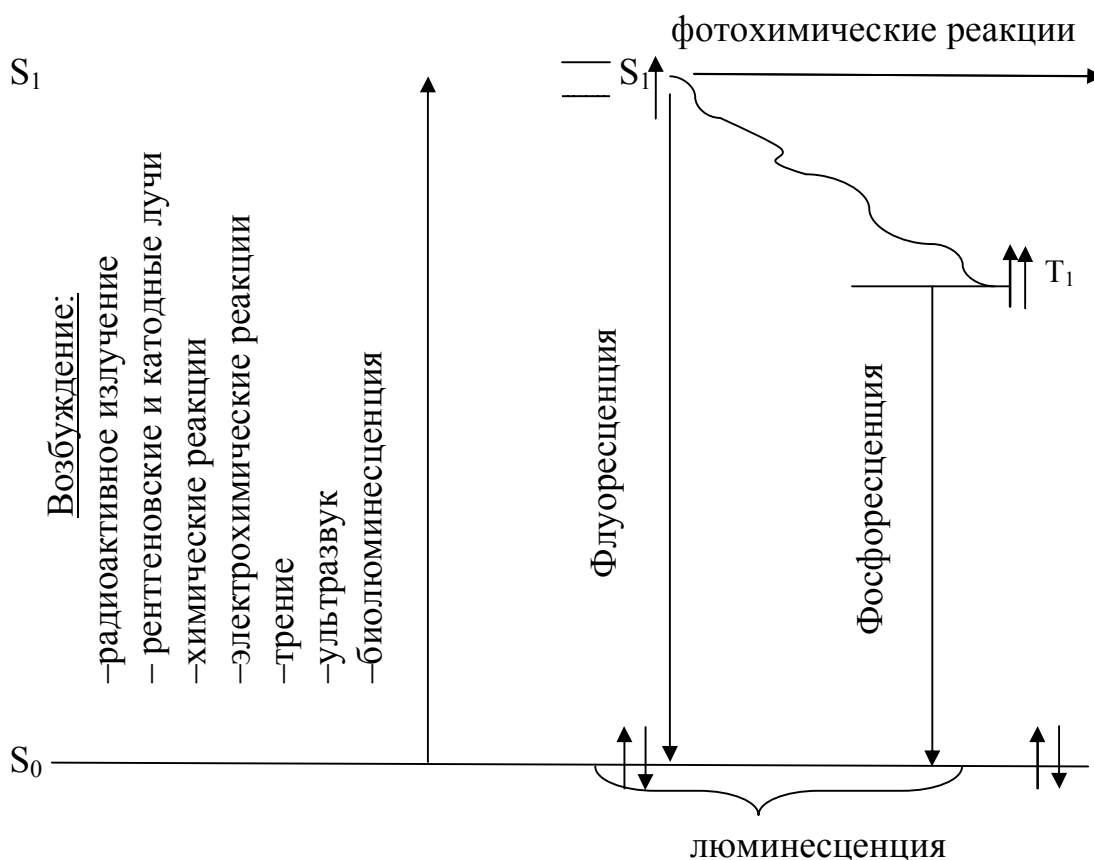


Рис. 1.1. Схема люминесценции

Основными характеристиками люминесцирующих веществ являются:

- электронные спектры;
- квантовый выход;
- продолжительность свечения.

Электронные спектры обусловлены энергетическими переходами между невозбужденными (основными) состояниями и возбужденными состояниями молекулы. Переход из основного состояния в возбужденное характеризуется спектром поглощения, а из возбужденного состояния в основное состояние – спектром испускания (люминесценции).

По закону Стокса частота излучения всегда меньше или равна частоте поглощения света, поэтому обычно спектр люминесценции расположен в более длинноволновой области, чем спектр поглощения (рис. 1.2). Часто они зеркально симметричны (правило Левшина).

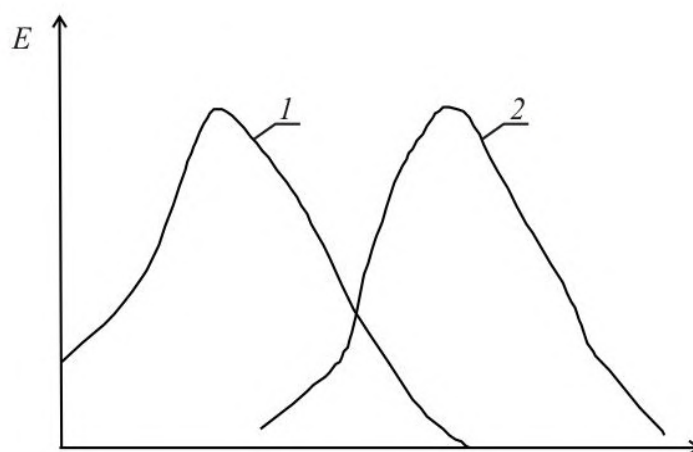


Рис. 1.2. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2)

Яркость свечения люминофора зависит от мощности источника возбуждения и интенсивности поглощения. Важный показатель – квантовый выход – это отношение числа излученных квантов к числу поглощения, своего рода к.п.д. люминофора [1].

Время излучения из возбужденного состояния – время послесвечения, т.е. время, в течение которого после прекращения возбуждения продолжается испускание света. В зависимости от его значения выделяют флуоресценцию (10^{-7} - 10^{-9} с) и фосфоресценцию (10^{-4} - 10^1 с).

При использовании люминесцентных веществ в качестве красителей (или оптических отбеливателей) большое значение имеет их устойчивость к свету.

Факторы, благоприятствующие появлению люминесценции:

- это развитая система сопряженных связей: с удлинением цепи сопряжения максимум люминесценции смещается в длинноволновую область и повышается интенсивность свечения;

- наличие жесткой структуры молекулы, уменьшающей безызлучательные потери энергии. Такая структура образуется за счет внутримолекулярных Н – связей и замыкающих циклов;
- пространственное строение молекул;
- влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.

Наиболее распространенным приемом исследования процессов деактивации возбужденных состояний в полимерах является наблюдение тушения флуоресценции различными добавками [2].

Можно получить кинетические уравнения, описывающие скорости отдельных реакций через концентрации молекул донора в основном состоянии D_0 , в возбужденном состоянии D^* и концентрации тушителя $[Q]$:

$$V_1 = k_0[D_0];$$

$$V_2 = k_d[D^*];$$

$$V_3 = k_1[D^*];$$

$$V_4 = k_q[D^*][Q].$$

Концентрация молекул донора в возбужденном состоянии в стационарном состоянии и в отсутствие необратимой фотохимической реакции постоянна и определяется уравнением

$$\frac{d[D^*]}{dt} = V_1 - (k_1 + k_d)[D^*] = 0;$$

в присутствии тушителя Q

$$\frac{d[D^*]}{dt} = V_1 - (k_1 + k_d + k_q[Q])[D^*] = 0.$$

Отсюда $V_1 = (k_1 + k_d + k_q[Q])[D^*]$.

В отсутствие тушителя квантовый выход испускания молекулы донора равен

$$\varphi_0 = \frac{k_1[D^*]}{V_3} = \frac{k_1}{k_1 + k_d};$$

в присутствии молекул тушителя:

$$\varphi_Q = \frac{k_1[D^*]}{V_3} = \frac{k_1}{k_1 + k_d + k_q[Q]},$$

или

$$\frac{\varphi_0}{\varphi_Q} = \frac{k_1 + k_d + k_q[Q]}{k_1 + k_d} = 1 + \frac{k_q}{k_1 + k_d}[Q].$$

Учитывая, что время жизни возбужденного состояния определяется обратной величиной суммы констант скорости мономолекулярных процессов дезактивации

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} = \frac{1}{k_1 + k_d};$$

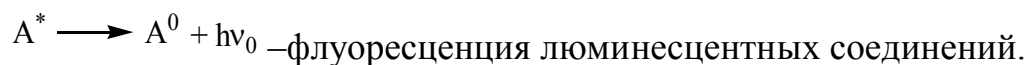
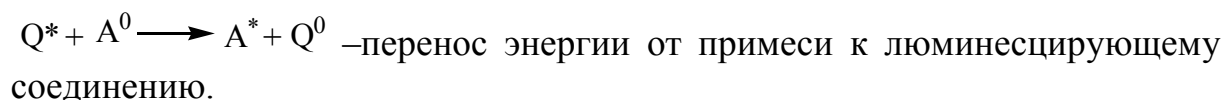
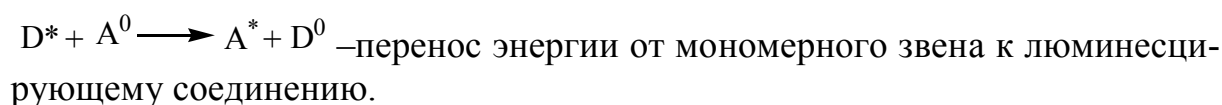
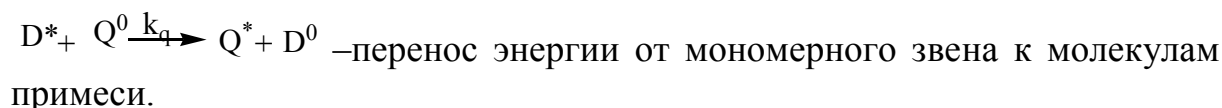
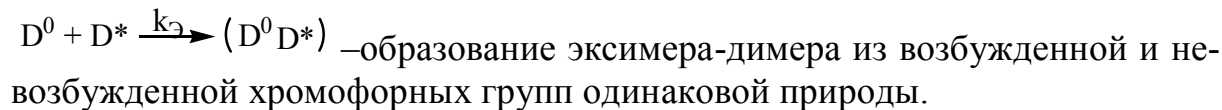
$$\frac{\varphi_0}{\varphi_Q} = 1 + \tau \cdot k_q[Q]$$

Это выражение носит название уравнения Штерна-Фольмера, или

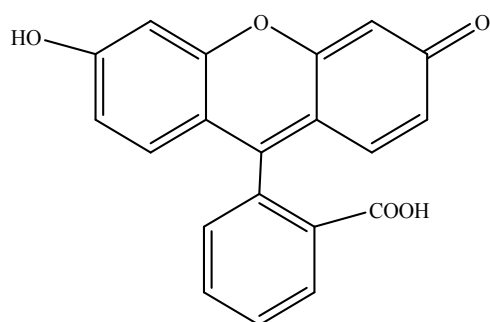
$$f = \frac{k_d \cdot \tau \cdot [Q]}{1 + k_d \cdot \tau [Q]},$$

где f – эффективность переноса энергии от возбужденного состояния; τ – время жизни донора в возбужденном состоянии D^* в отсутствие тушителя [3].

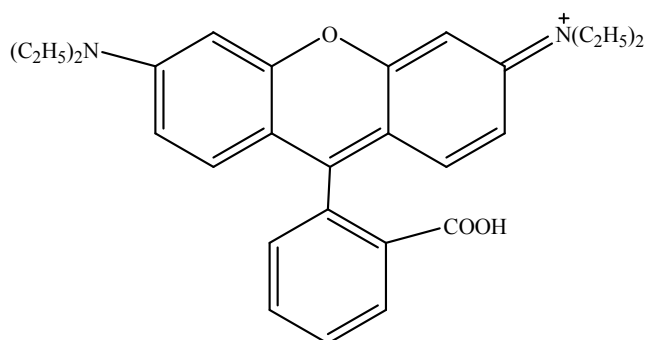
Схему люминесценции полимеров обычно представляют следующим образом [4]:



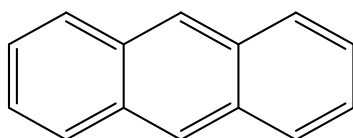
Обладают флуоресценцией поликапрамиды с диаминоантраноновыми красителями [5], а также полиэфиры с люминесцентным красителем Родамином С, а также полимеры с введением карбазольных, антраценовых или других конденсированных ароматических ядер. Некоторые из типичных люминофоров приведены ниже:



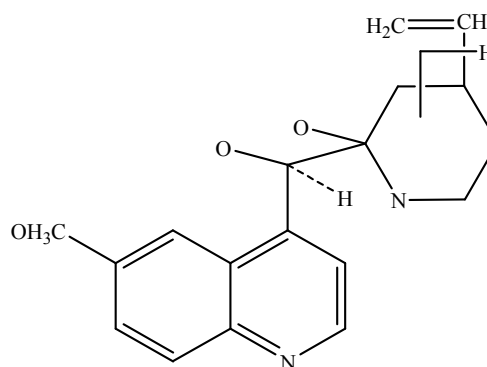
флуоресцеин



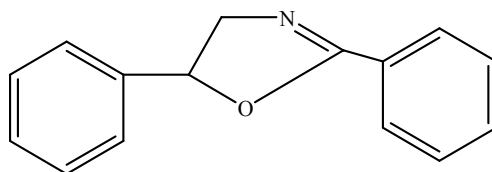
Родамин В



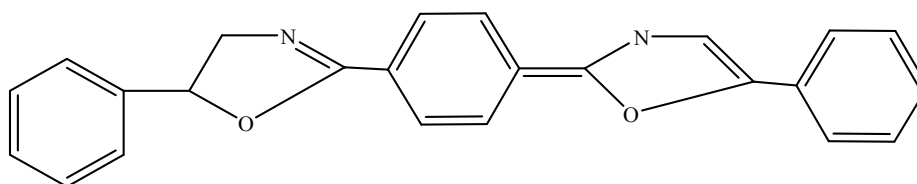
антрацен



ХИНИН

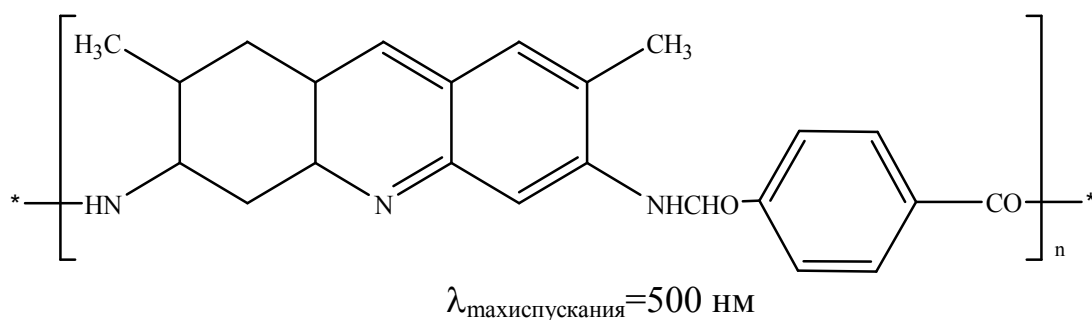


2,5 – дифенилоксазол

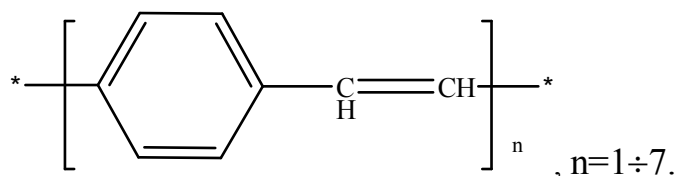


n – бис[2 – (5фенилоксазолил)бензол

Пленки полиамидов, модифицированные звеньями стильбена, дифенилоксадиазола, акридиновых производных, например акридинового желтого, обладают высокой флуоресценцией, например, типа



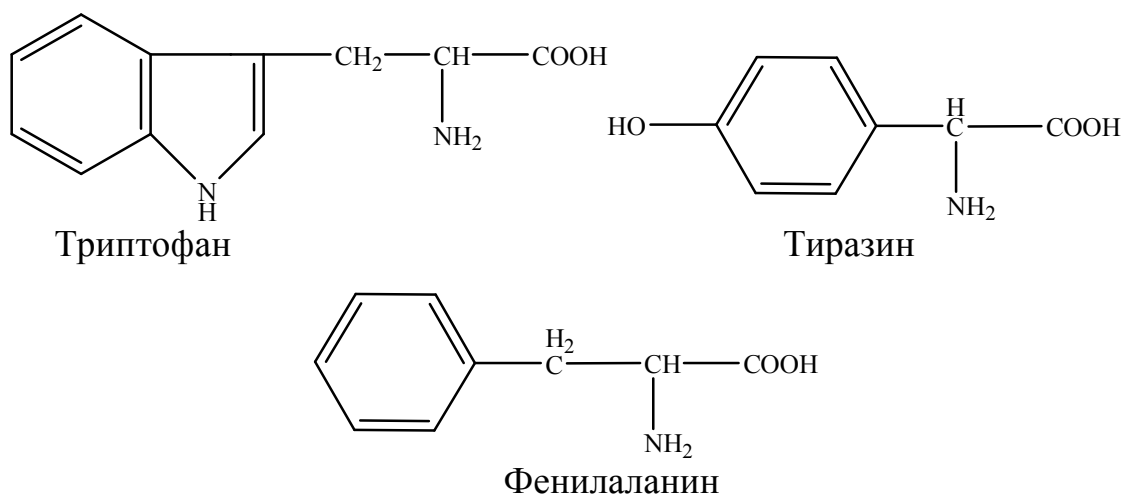
Для линейных полимеров сформулировано эмпирическое правило, установленное для линейных полиенов и поли-*n* – фениленов: чем длиннее цепь сопряжения, тем меньшей энергией может обладать квант света, который требуется для возбуждения π - электронной системы молекулы [6], например для поли-*n* – ксилилиденов:



Прослеживается еще одна характерная для полисопряженных систем закономерность: дальнейший батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения прекращается после того, как цепь сопряжения достигает определенной длины, т.е. роль хромофорной группы выполняет фрагмент макромолекулы. Подсчитано, что хромофорная группа полимера приблизительно эквивалентна 3-4 элементарным звеньям макромолекулы [7].

Однако для поли-мета-фениленов наблюдается обратная картина (рис.1.3).

Белки обладают высокими показателями флуоресценции за счет поглощения остатков ароматических аминокислот – триптофана, тирозина и фенилаланина:



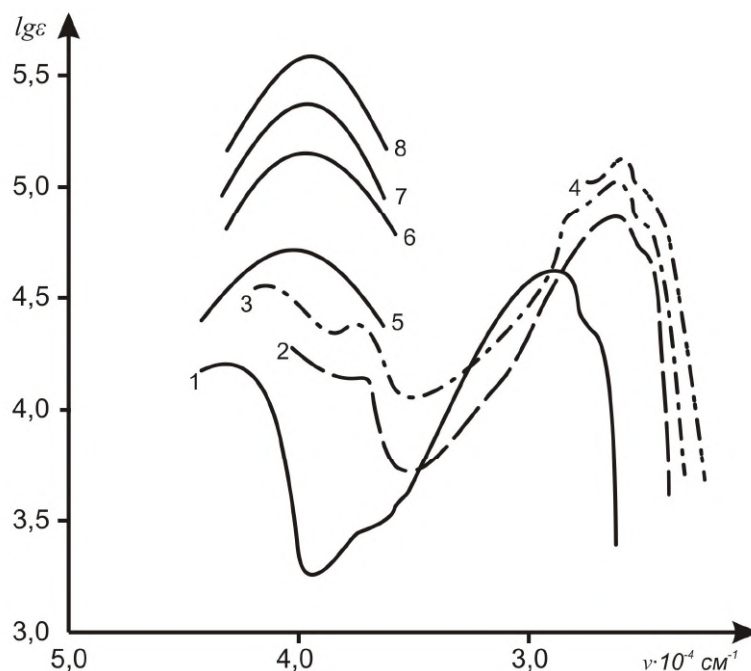
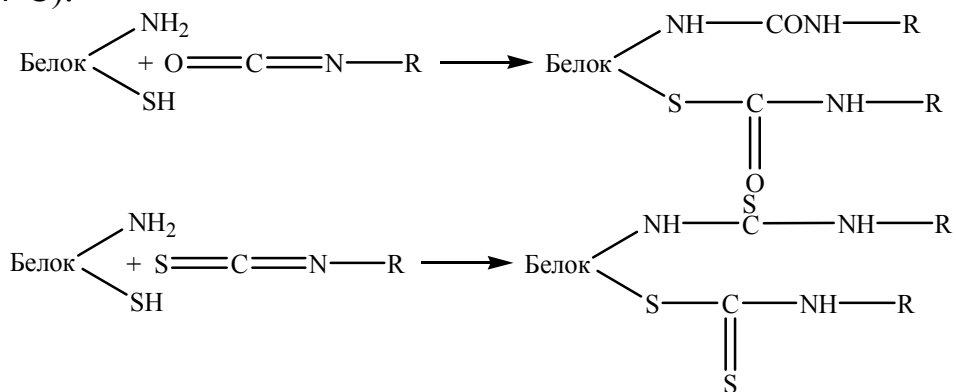


Рис. 1.3. Спектры поглощения поли-*p*-ксилилиденов (1-4) и поли-*m*-фенилена (5-8): 1 – в гексане (*n*-2); 2 – в хлороформе (*n*-3); 3 – в диоксане (*n*-4); 4 – в метилнафталине (*n*-7); 5 – в хлороформе (*n*-2); 6 – в хлороформе (*n*-3); 7 – в хлороформе (*n*-4); 8 – в хлороформе (*n*-5)

Спектры возбуждения флуоресценции белков и ароматических аминокислот имеют те же максимумы, что и соответствующие спектры поглощения:

$\lambda_{\text{максфенилаланин}} = 282 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{макс триптофан}} = 348\text{-}353 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{макс тиразин}} = 303 \text{ нм}$ с высокими выходами – 0,42 триптофан и 0,21 тиразин; $\epsilon_{205} = 3,84 \cdot 10^6$; $\epsilon_{220} = 9,5 \cdot 10^5$; $\epsilon_{250} = 3,39 \cdot 10^4$; $\epsilon_{280} = 8,79 \cdot 10^4$.

Реакционноспособные группы красителей фиксируются на белковой молекуле, главным образом, через аминогруппу, точнее, через ϵ -аминогруппы остатков лизина, но помимо этого изоцианатная и тиоизоцианатная группы реагируют с сульфгидрильными остатками ($\text{pH}_{\text{opt}} = 7,5\text{-}8,5$; $0 - 4^\circ\text{C}$):



Для флуоресцентной метки белков используется реакция с активными дихлортриазиновыми и другими красителями при pH=5,6-5,8 (0,15 М фосфатный буферный раствор) (табл. 1.1.).

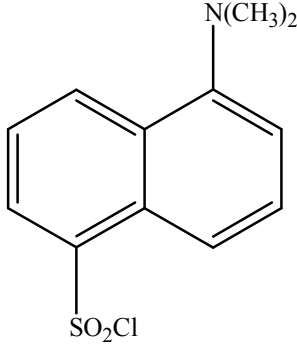
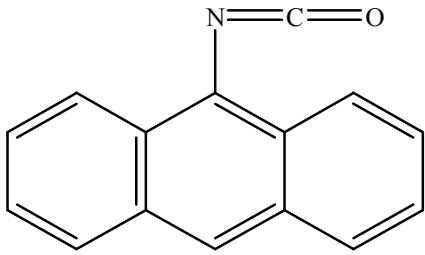
Перспективными материалами для полимерных активных элементов (ПАЭ) являются полиуретаны [8], особенностью строения которых является наличие плотной сетки из Н – связей. Она имеет высокую подвижность и может легко перестраиваться в результате термических и механических воздействий, что делает такую матрицу прочной и фотоустойчивой в лазерных элементах.

Флуоресцентные краски, которые светятся во время возбуждения световыми лучами и прекращают свечение по окончании возбуждения, подразделяются на обычные и дневные.

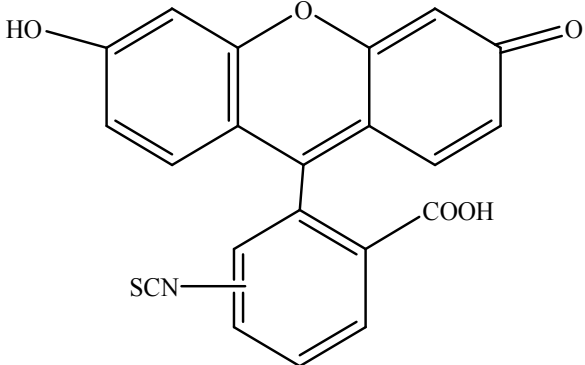
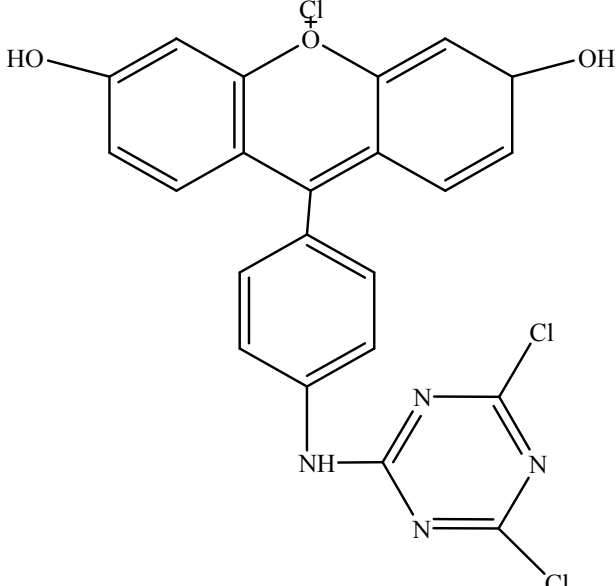
Свечение обычных флуоресцирующих красок происходит в результате возбуждения только УФ- и коротковолновыми видимыми лучами, в связи с чем увеличивается яркость таких красок по сравнению с нефлуоресцирующими, особенно желто-зеленых, оранжевых цветов.

Таблица 1.1

Флуоресцентные красители для прокрашивания белков

Краситель	Формула	Цвет свечения конъюгата	Источник
1	2	3	4
Диметиламино-5-сульфонил-хлорид		Желто-зеленый	[9]
9-Антрилизоцианат		Голубой	[10]

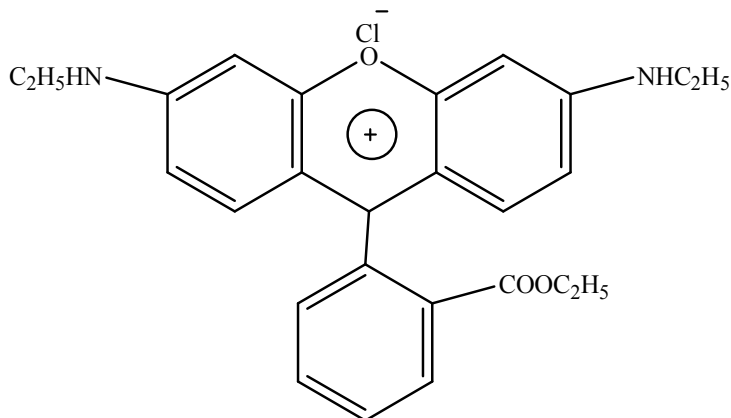
1	2	3	4
Сульфохлорид родамина Б		Красный	[10]
Изоцианат флуоресцеина		Зеленый	[11]
Флуорескамин		Голубовато-зеленый	[12]
3-Гидрокси-пирен-5,8,10-трисульфохлорид		Зеленый	[9]
Изотиоцианат родамина Б		Оранжево-красный	[9]

1	2	3	4
Изотиоцианат флуоресцеина		Зеленый	[11]
Дихлор-трианизиламинофлуоресцеин		Зеленый	[13]

Яркость дневных флуоресцирующих красок (ДФК) вызвана наличием в них люминофоров, в то время как яркость обычных красок определяется только отраженными от окрашенной поверхности лучами. Эмалевые, художественные и печатные ДФК получают комбинацией Дневных флуоресцирующих пигментов (ДФП) с различными связующими. При этом число люминесцирующих составляющих фиолетового и синего цветов в ДФП невелико, в частности фенилина 4-ацетиламинофталевой кислоты с синим катионным красителем для получения голубого пигмента

Интенсивность флуоресценции оценивается по полосе поглощения в видимой области по коэффициенту экстинкции $\varepsilon \sim 10^5$ л/моль·см. Такое большое значение перехода (ε) соответствует тому, что время жизни флуоресценции равно примерно 10^{-9} с. Такое короткое время повышает эффективность флуоресценции по сравнению с другими процессами, приводящими к безызлучательной дезактивации. Спектр флуоресценции обычно симметричен относительно спектра поглощения, а стоксово смещение составляет около 500 см^{-1} . Из-за биполярности молекул красителей с сильной поляризуемостью они обладают склонностью к ассоциации и агрегации

при высоких концентрациях. Эти красители типа незамещенного родамина, акридинового желтого обладают склонностью к ассоциации.

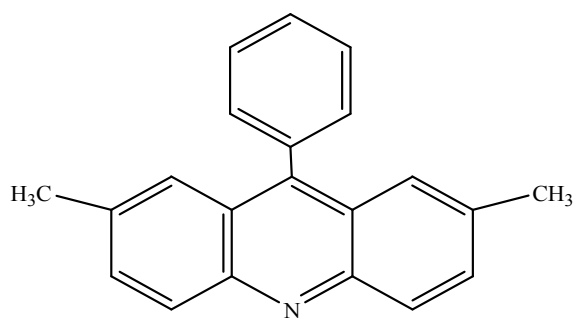


Родамин Ж

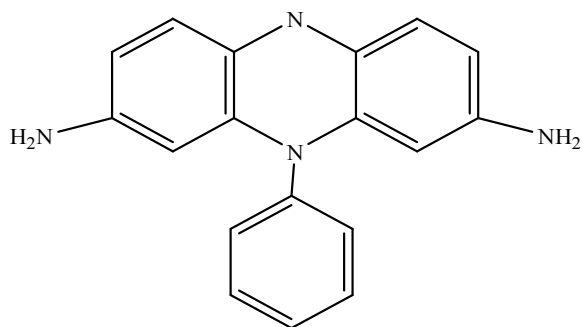
Родамин С и родамин 3В в виде бензольных растворов не флуоресцируют, тогда как добавление полярного растворителя н-пропилового спирта или подкисление растворов, приводит к появлению интенсивной флуоресценции [14, 15].

Связь протонов [16] с атомами азота аминогрупп красителя, образующаяся при подкислении, носит электростатический характер. Таким образом, влияние протона состоит в том, что он выключает из сопряжения свободную электронную пару азота аминогруппы. У основания же Родамина 3В ОН – группа ковалентно связывается с углеродным атомом, соседним с аминогруппой. В этом случае электронная пара атома также не может входить в сопряжение.

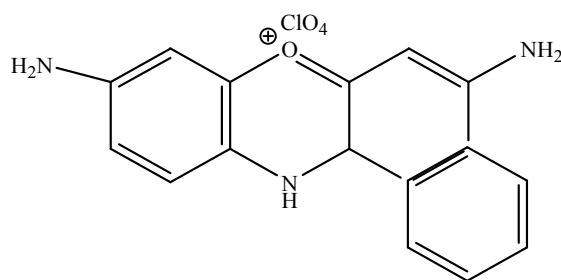
Отсутствие флуоресценции в растворах оснований связано с протеканием безызлучательного размена энергии возбуждения в результате возникновения ковалентной связи протона с гидроксильной группой. При добавлении же полярных растворителей или подкислении растворов основания родаминов эта связь рвется, и флуоресцентная способность молекул родаминов восстанавливается. Перспективными люминофорами считаются диамины:



бензофлавин



сафранин



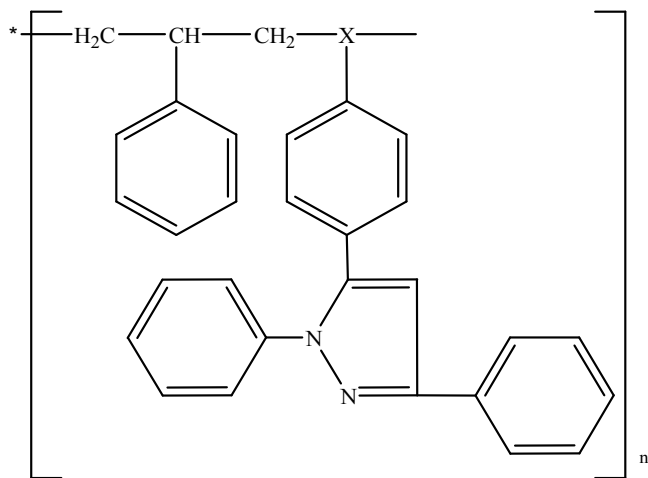
крезиловый фиолетовый

Флуоресцирующие полимеры можно разделить на две основные группы:

- с насыщенными С — С связями в основной цепи;
- полимеры с системой сопряженных связей.

В первом случае полимеры проявляют флуоресцентные свойства, если в боковых группах имеется π -сопряженная система. Одним из первых исследованных подобных систем были опыты с сополимерами полистирола. В этом имеется как эксимерная флуоресценция, так и фосфоресценция.

При введении в оптимальных количествах производных антрацена в полистироле, особенно содержащих винильную группу, флуоресценция возрастает:



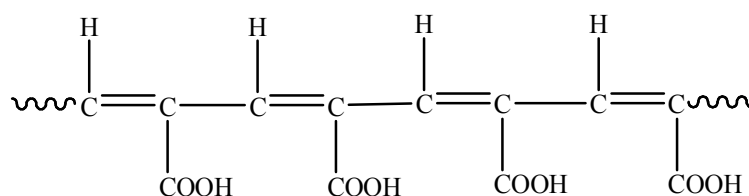
Поли N-винилкарбазол и его производные являются наиболее исследованными флуоресцирующими полимерами.

Обобщая спектрально-люминесцентные свойства хромофорсодержащих полимеризационных систем, можно сделать вывод, что в большинстве из них более или менее эффективно протекают процессы переноса и миграции энергии от тех мест, где она поглотилась, до тех участков, где близость и параллельное расположение плоскостей хромофорных фрагментов способствует образованию эксимеров.

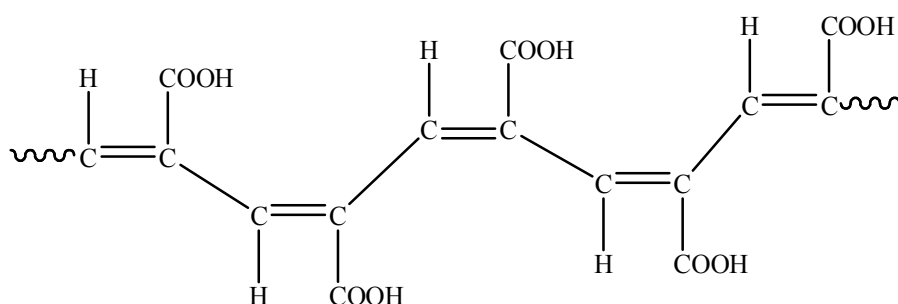
Следствием этих процессов является появление в спектрах флуоресценции полимеров наряду с полосой мономерного испускания, положение и характер которой определяется главным образом природой хромофора,

одной или нескольких полос эксимерного свечения. Когда эксимерная флуоресценция отсутствует, это свидетельствует об отсутствии миграции энергии электронного возбуждения по цепи полимера, видимо, за счет повышенной гибкости макроцепей, нарушения копланарности в расположении хромофоров.

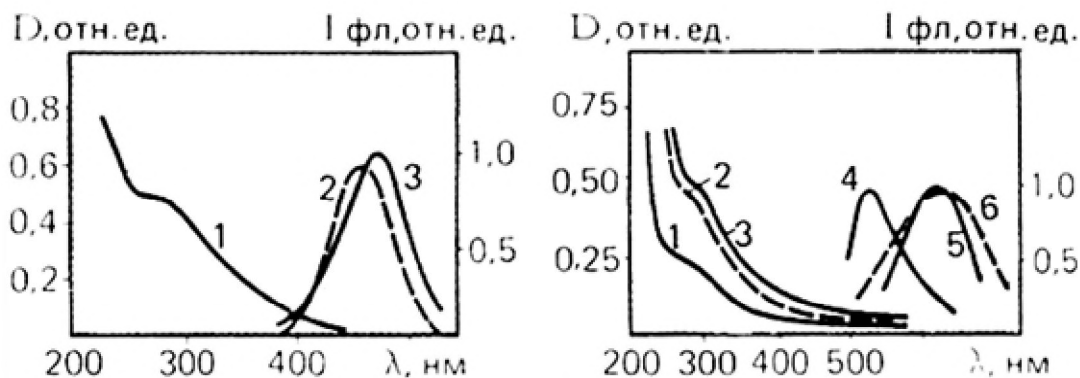
Полимеры с сопряженной связью в основной цепи. Полимеры этого типа отличаются необычными электрофизическими свойствами. Например, в работах [19, 20] изучены люминесцентные характеристики полипропиоловой кислоты (ППК) различного пространственного строения (рис. 1.4), где а - спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) водных растворов ППК цис-трансoidной (2) и транс-трансoidной (3) конфигурации; б - спектры поглощения (1, 2, 3) и флуоресценции (4, 5, 6) твердых образцов ППК с молекулярной массой 2100 (1, 5), 1540 (2), 1400 (3 и 4) и смеси образцов с молекулярной массой 2100 и 1400 (6):



- транс-трансoidконфигурация



-цис-трансoidконфигурация



а б
Рис. 1.4. Люминесцентные характеристики ППК

Механизм переноса энергии с возбужденного состояния одной молекулы на более низкое возбужденное состояние других молекул осуществляется по механизму Ферстера. В соответствии с этим механизмом в результате перераспределения энергии происходит длинноволновое смещение люминесценции.

Спектрально-люминесцирующие вещества полифенилацетилена и полидифенилацетилена изучены в работах [19, 20]. В первом случае в спектрах люминесценции присутствует широкая бесструктурная полоса с максимумом при $\lambda = 580-660$ нм со значением эффективного сопряжения $n=5-6$.

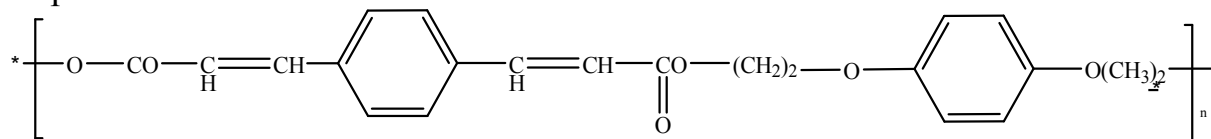
Для спектра флуоресценции полидиацетиленов общей формулы $\left[\text{C(R)=C}\equiv\text{C-C(R)=C} \right]_n$, где $\text{R} = \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---OCONHCH}_2\text{COOK}$ или $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---COOK}$ характерна полоса с максимумом 545 нм.

Таким образом, как и в случае полимеров с хромофорсодержащими звеньями, в полисопряженных системах размер блоков эффективного сопряжения и конформационная структура макромолекул полностью определяют особенности формирования их спектрально-люминесцентных свойств.

Вообще, яркость красок обусловлена не только излучением поглощенной части падающего света, но и отражением непоглощенной его части. Поэтому флуоресцентные краски наносят, как правило, на покрытие белого цвета с высокой отражающей способностью. Для описания оптических свойств поверхностей, окрашенных флуоресцентными пигментами, используются те же колористические характеристики, что и для обычных красок: цветовой тон, чистота цвета и коэффициент яркости.

Цветовой тон определяется длиной волны монохроматического излучения, которое нужно добавить к белому для воспроизведения исследуемого излучения.

Флуоресцентные свойства промышленного фотопроводящего полимера



на основе *p*-фенилендиакриловой кислоты и 1,4-бис(2-оксиэтокси)циклогексана (1), модельного диэтилового эфира *p*-фенилендиакриловой кислоты (3) в дихлорэтано, в виде пленок (2) и раствора модельного соединения приведены на рис. 1.5.

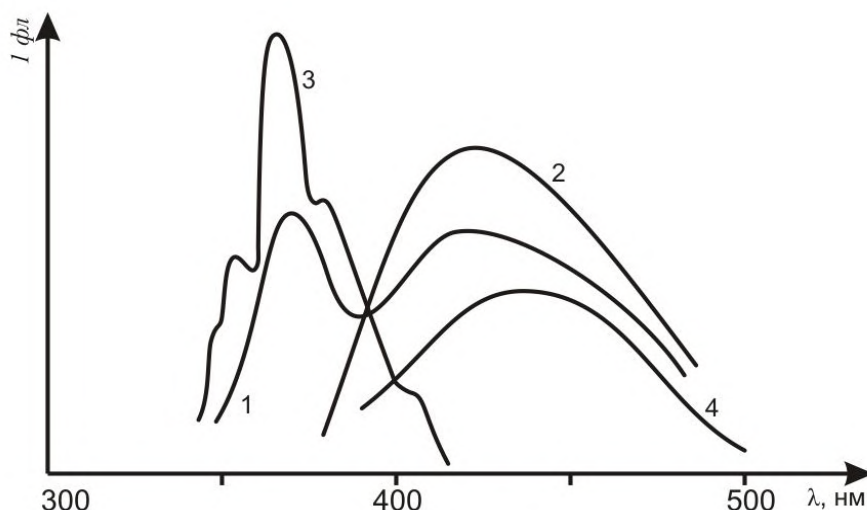
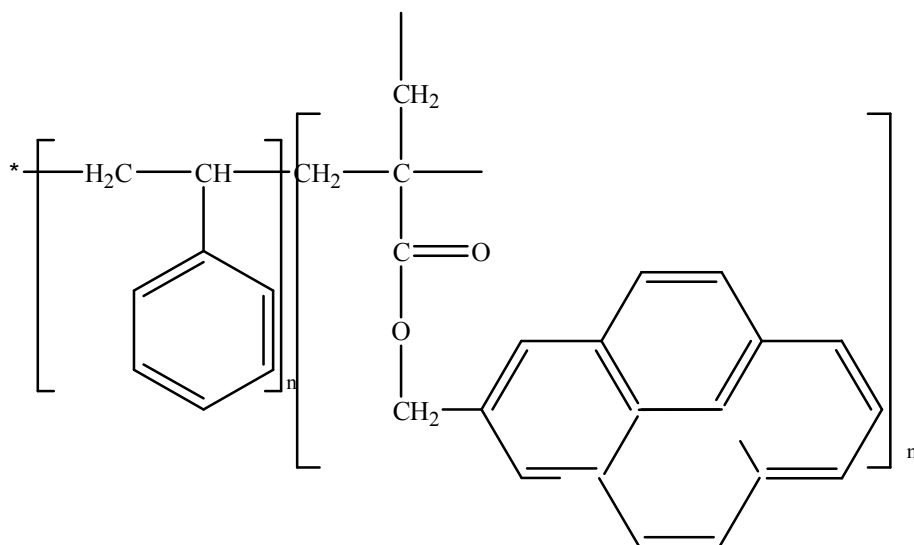


Рис. 1.5. Спектры флуоресценции разбавленных растворов полимера (1) и модельного соединения (3) в дихлорэтано, пленки полимера I (2) и концентрированного раствора соединения (4)

Интересные результаты получены при исследовании фотопревращений лейкопроизводного красителя Кристаллического фиолетового в виде смешанных растворов следующих полимеров:



Изучена флуоресценция сополимера стирола и акриловой кислоты, содержащего ионы Eu^{3+} [17]. Показано, что интенсивность флуоресценции с максимумом 660 нм, обусловлена переходами с $^5\text{D}_0$ – уровней на мультиплетные уровни ^7F , сначала возрастает с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} до 4-5%, а затем вследствие концентрационного тушения уменьшается.

Другой широко используемый полимер, как и полистирол, – метилметакрилат (ПММА). Ряд антраценсодержащих ПММА, а также с винилдифенилом представляют практический интерес. В зависимости от содер-

жания ароматических хромофоров может превалировать либо мономерная флуоресценция, либо при высоких концентрациях (выше 30%) эксимерная флуоресценция. Подробно исследованы сополимеры ММА с аценафтиленом [18], а также полиаценафтилена и его сополимеров с малеиновым ангидридом и метилакрилатом, спектры флуоресценции которых представлены на рис. 1.6 и 1.7.

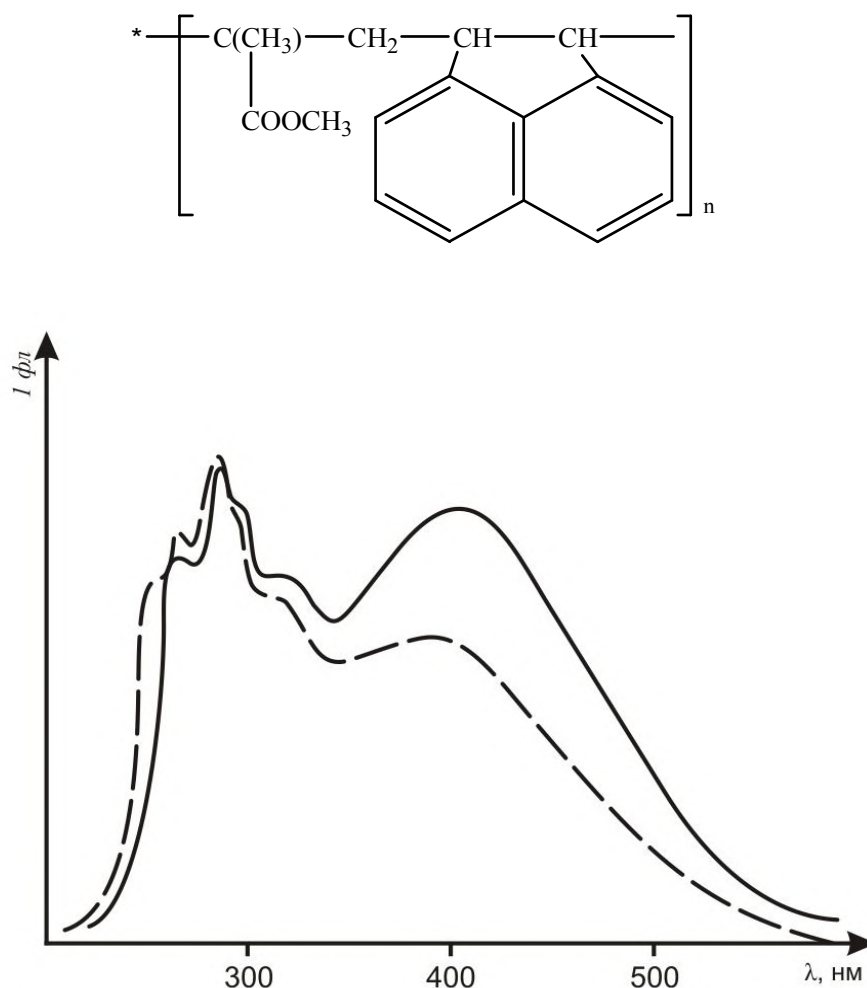


Рис. 1.6. Спектры флуоресценции растворов полиаценафтилена в тетрагидрофуране (1) и сополимера аценафтилена с малеиновым ангидридом (2)

Люминофоры разделяют по химической природе на неорганические, относящиеся большей своей частью к кристаллофосфорам, и органические. Люминесценция кристаллофосфоров определяется особенностями строения их кристаллической решетки, у органолюминофоров за люминесценцию отвечает структура индивидуальной молекулы [21].

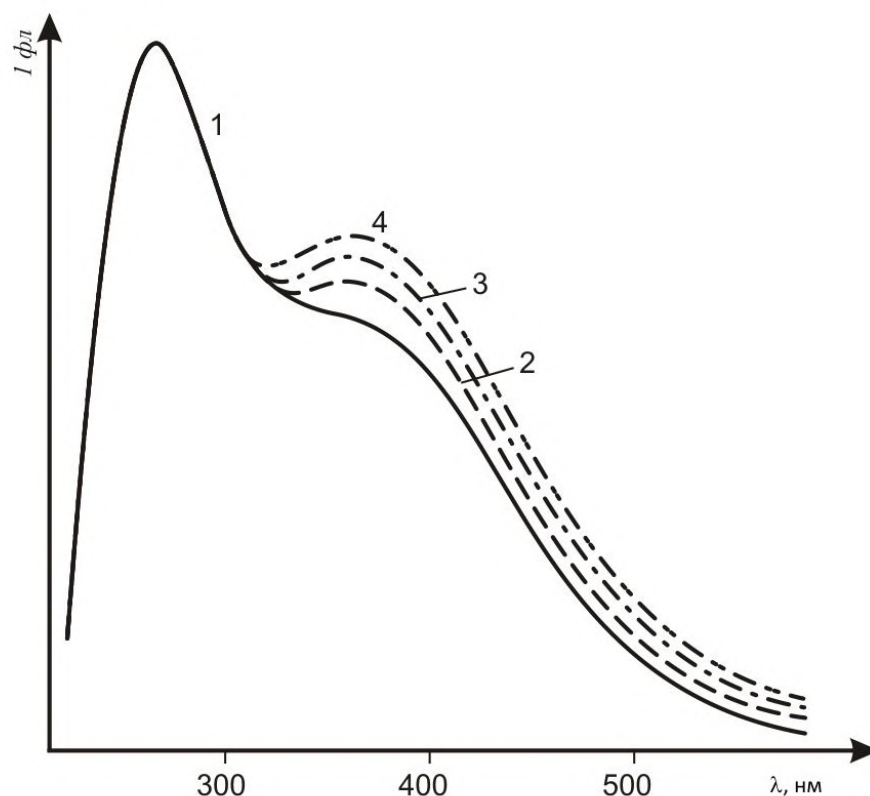


Рис. 1.7. Спектры флуоресценции растворов поли-1-нафтилметакрилата различной молекулярной массы в метиленхлориде: 1 – 40000; 2 – 88000; 3 – 250000; 4 - 360000

Органические люминофоры в современной научно-технической литературе встречаются под названием люмогены (люмоген светло-желтый, люмоген оранжево-красный). Люмогены образуют группу сложных органических соединений разнообразного строения (рис. 1.8), обладающих интенсивной люминесцирующей способностью под действием ультрафиолетовой и коротковолновой части видимого спектра [22, 23].

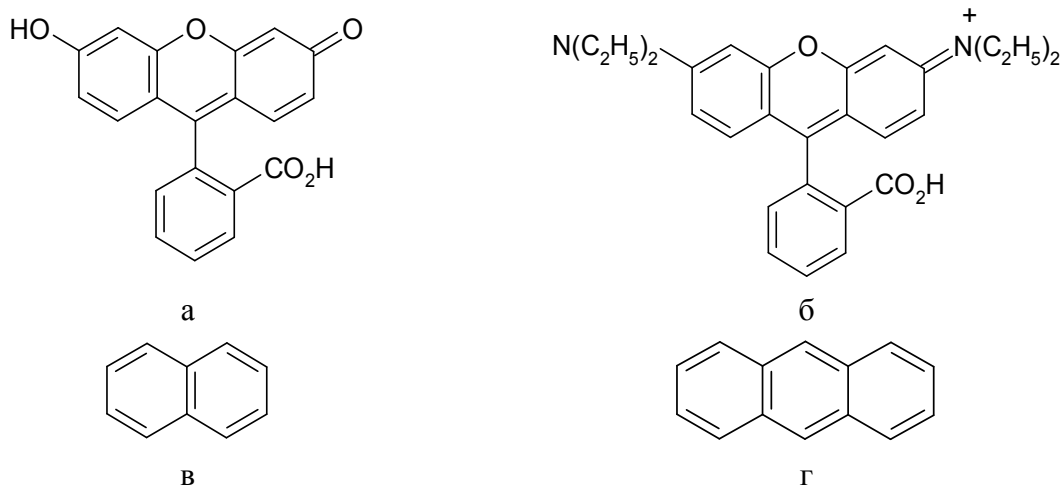
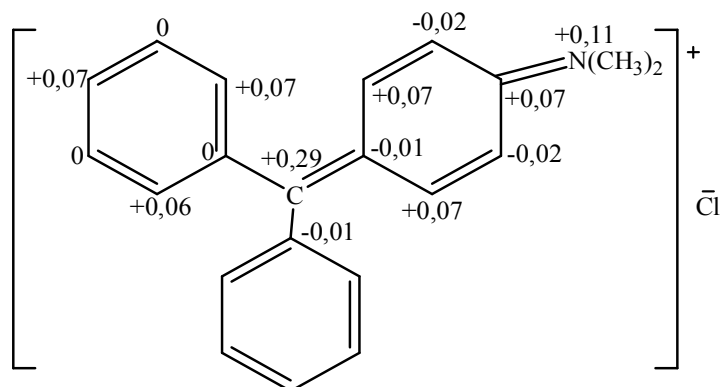
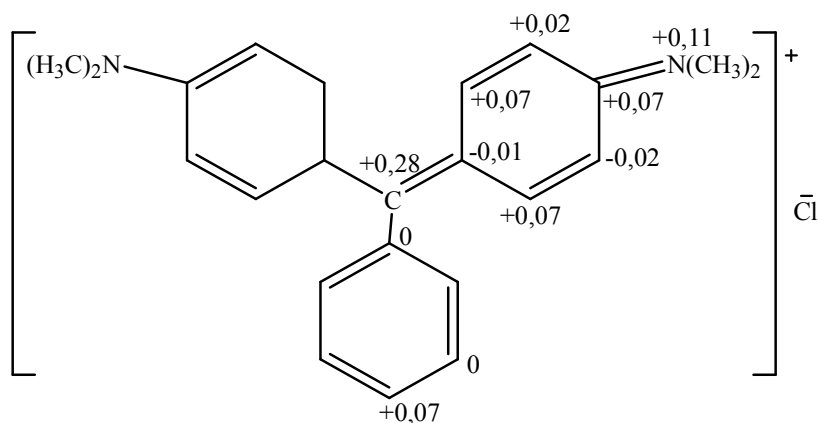


Рис. 1.8. Примеры структур некоторых органических люминофоров: а – флуоресцеин, б – родамин В, в – нафталин, г – антрацен

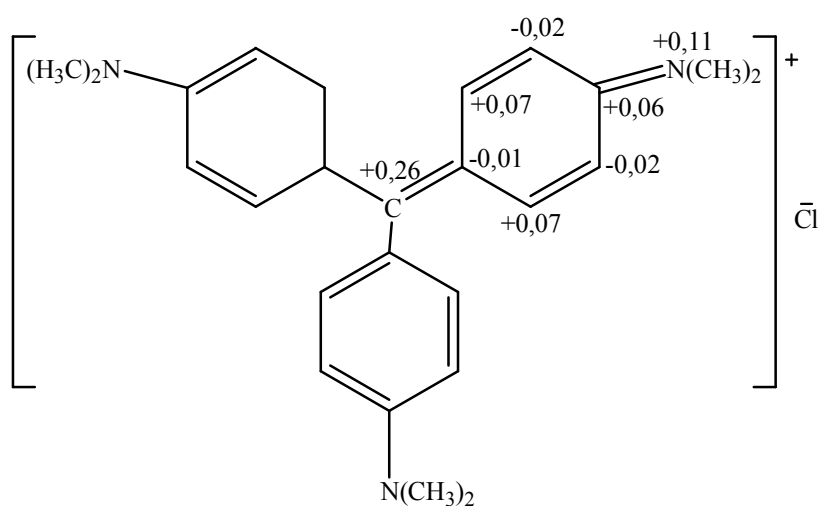
Рассчитанные значения π - электронных зарядов некоторых флуоресцирующих красителей приведены на рис. 1.9.



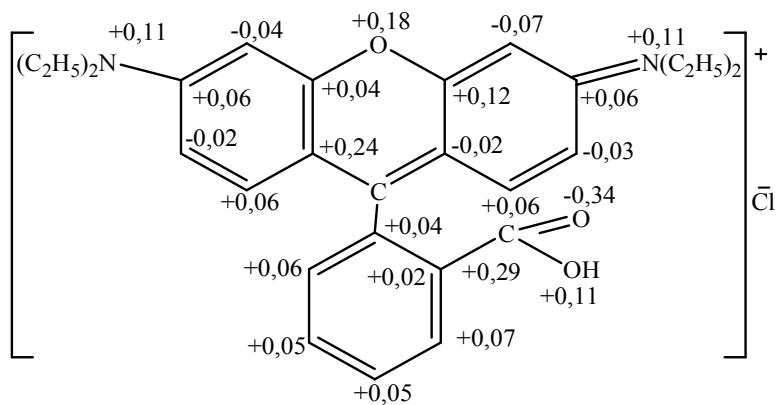
(1) n-Диметиламинотрифенилметилкарбоний хлорид



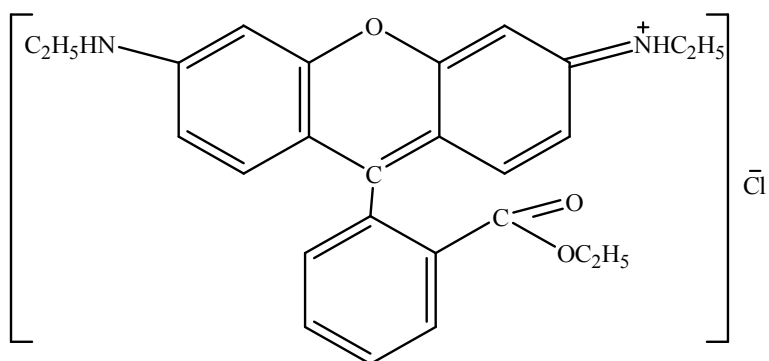
(2) Малахитовый зеленый (тераметил-ди-п-диаминофуксонийхлорид)



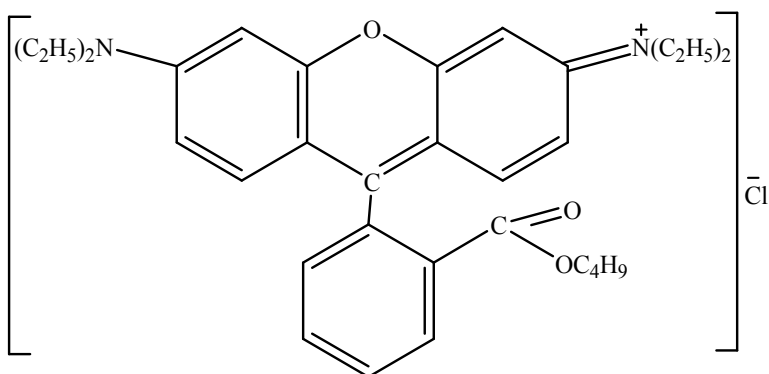
(3) Кристаллический фиолетовый (гексаметил-п-розанилинхлорид)



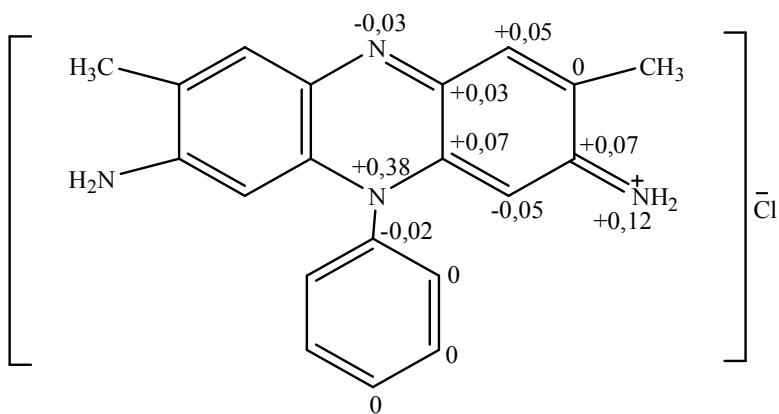
(4) Родамин С



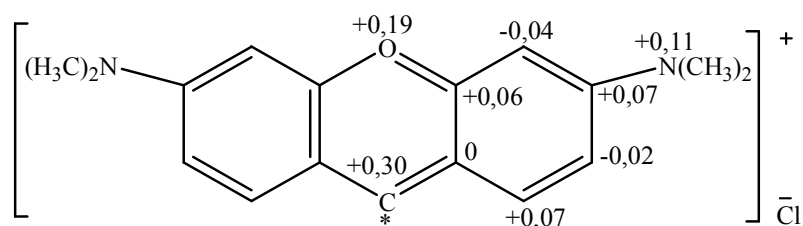
(5) Родамин 6Ж



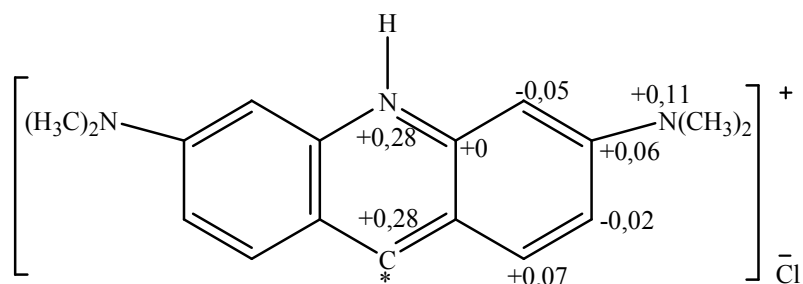
(6) Бутилродамин С



(7) Сафранин Т



(8) Пиронин Ж

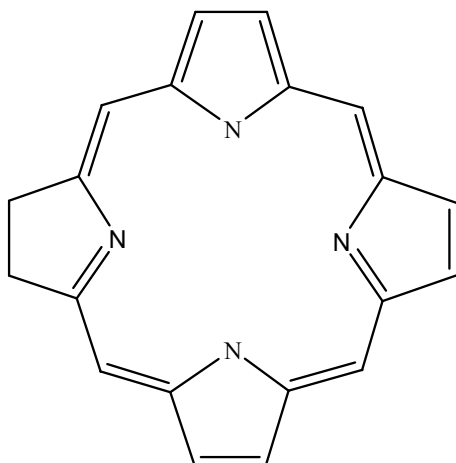


(9) Акридиновый оранжевый

Рис. 1.9. Рассчитанные значения π -электронных зарядов на атомах некоторых основных красителей (все красители – однозарядные катионы)

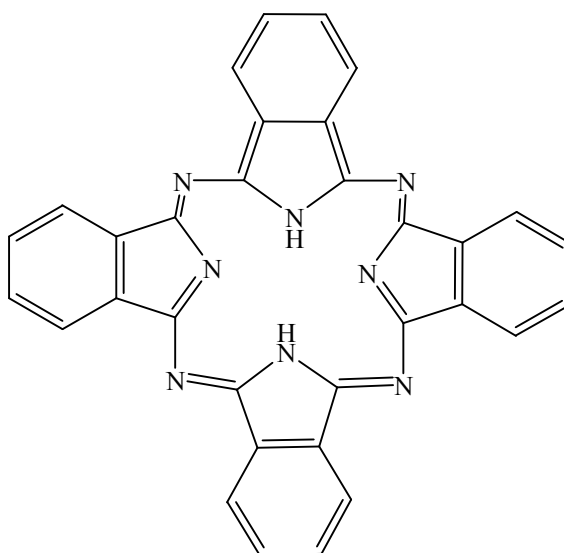
Любопытно, что азокрасители представляют собой один из самых обширных классов нефлуоресцирующих соединений. Отсутствие флуоресценции объясняется большой вероятностью $S \rightarrow T$ – конверсии, что также связано с фотохимической неустойчивостью азосоединений. Причиной тушения люминесценции у алифатических азосоединений связывают с увеличением вероятности безызлучательной дезактивации электронного возбуждения за счет нежесткой структуры молекулы и легкостью возникновения крутильных колебаний. Активизации флуоресценции соединений способствует введение о-окси-заместителя, приводящее к образованию с помощью водородной связи внутримолекулярного шестичленного квазиароматического цикла. Ортооксиазосоединения обладают яркой флуоресценцией в порошках и замороженных растворах. Образование в них квазиароматического цикла не только вызывает изменение $\pi\pi^*$ - $\pi\pi^*$ - уровней, но и повышает жесткость структуры из-за включения хромофорной группы $-N=N-$ в цикл, что и благоприятствует появлению флуоресценции.

Молекулы производных стильбенов – основной класс оптических отбеливателей типа дифенилполиенов $Ph-(CH=CH)_n-Ph$ – в транс-изомерной форме флуоресцируют, но не фосфоресцируют, а цис-изомеры обычно оказываются нелюминесцирующими. В зависимости от величины n спектр поглощения и люминесценции смещается в длинноволновую область. Играть роль и фенильные и другие производные в стильбенах.

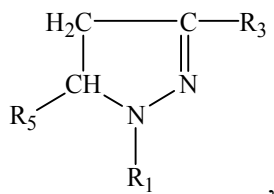


Вышеприведенное циклическое соединение порфин – родоначальник порфиринов – не фосфоресцирует, но введение в порфинное ядро атома металла увеличивает выход фосфоресценции.

Фталоцианины – распространенный класс красителей – также не обладают интенсивной флуоресценцией, например:



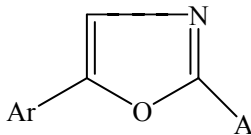
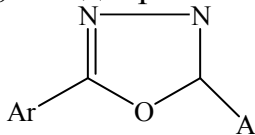
Пиразолины, точнее 1, 3, 5 – триарилинрадомины в растворах и твердом состоянии, – класс оптических отбеливателей – также обладает яркой фото- и радио- люминесценцией, что нашло применение не только при оптическом отбеливании, но и как сцинтилляторов, например:

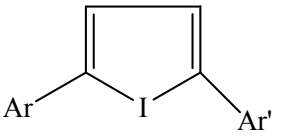


где R_1 – фенил; R_2 и R_5 – фенил, бифенилфлуоренил, нафтил и антрил.

Введение нитрогруппы обычно приводит к тушению флуоресценции. Тиоиндиго и его производные в бензольных растворах флуоресцируют

только в виде трансизомера, что обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом, при котором энергия возбуждения в значительной степени сосредоточена на группе $C = C$, а не на группе $C = O$. Это согласуется с легкостью цис- транс – фотоизомеризации тиюиндиго. Аналогично ведет себя и индиго. Существенное различие в цвете у индиго и тиюиндиго вызвано различной способностью этих соединений к ассоциации за счет межмолекулярной водородной связи. У индигоидов наблюдается сильная ассоциация, что подтверждается плохой растворимостью, молекулы же тиюиндиго не могут образовывать H – связи между собой.

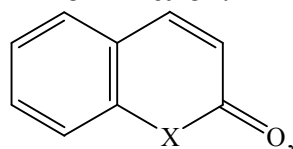
Весьма эффективными люминофорами являются 2, 5 - диарилзамещенные оксазола  и 1, 3, 4 – оксадиазола , излучающие свет в фиолетовый и голубой части спектра, что нашло применение в пластмассовых сцинтилляторах.

Пятичленные гетероциклы фурана с арильными заместителями  обладают флуоресценцией; например 2, 5 – дифенилфуран обладает интенсивной голубой флуоресценцией, что позволило использовать соединения с 5-членными гетероциклами в качестве сцинтилляторов с характеристиками, не хуже широко их используемого п – терфенила. Повышенная устойчивость к свету позволила применять их в качестве оптических отбеливателей.

Многие карбонильные соединения обладают фосфоресценцией и флуоресценцией, особенно при введении электродонорных заместителей.

Одно из наиболее интересных соединений этого ряда – 1 – гексиламино – N – метил-антрапиридон – эффективный люминофор с желто-зеленым свечением, значительно превосходящим по квантовому выходу 3 – метоксибензантрен.

Кумарин представляет собой лактон О-гидроксикоричной, а карбостирол – лактам О-аминокоричной кислот:



где X = O, NH.

Эти соединения содержат шестичленный гетероцикл, включающий карбонильную группу, находящуюся в α - положении к гетероатому. Многие производные кумарина представляют большой практический интерес в связи с широким их применением в качестве оптических отбеливателей. Карбостиролы находят меньшее применение, но среди них известны эффективные оптические отбеливающие вещества.

Применяются люмогены в полиграфии и при оптическом отбеливании тканей из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Особенностью красителей на основе люмогенов является значительно большая, по сравнению с обычными, яркость и чистота получаемых оттенков цветов [22].

Широкое распространение получило отбеливание органическими люминофорами (оптическое отбеливание), осуществляемое при технологических условиях, аналогичных крашению текстильных материалов обычными красителями [24].

Оптическое отбеливание рассматривают как обесцвечивание природной желтизны натуральных волокон флуоресцентными красителями. Эффект белизны достигается за счет оптического наложения флуоресценции на желтые лучи, отраженные отбеливаемым материалом. Однако видимый результат такого отбеливания снижается при свете ламп накаливания, в котором недостаточно УФ-лучей. В связи с этим при отделке натуральных волокон часто комбинируют оптическое отбеливание и химическое отбеливание.

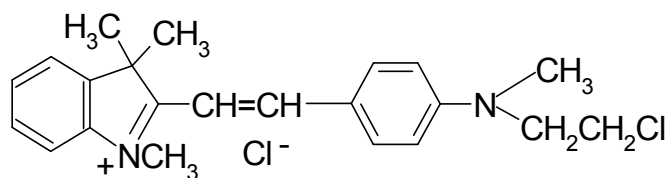
Беление оптическими отбеливателями проводится в «массе» или погружением в растворы люминофоров. В зависимости от типа и свойств волокна, а также структуры люминофора в отбеливающие растворы вносят соответствующие добавки и выбирают подходящие оптимальные режимы процесса [25].

Органические люминофоры широко применяются для крашения синтетических волокон, поскольку известные красители, используемые для крашения текстильных материалов природного происхождения, в большинстве случаев оказываются непригодными для синтетических волокон.

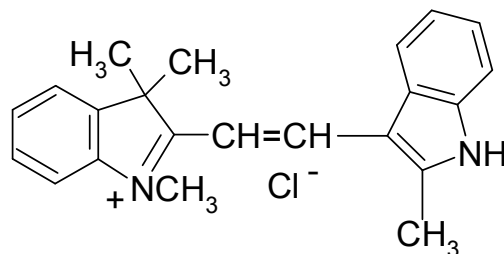
Для крашения полиэфирных и полиамидных волокон в массе большое значение приобрели 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол, его замещенные и производные. При введении в капрон указанных соединений получают желто-зеленые и желтые окраски с высокой устойчивостью к мокрым обработкам и трению.

Известны также водорастворимые и дисперсные красители среди производных нафталимида и нафтоиленбензимидазола, дающие возможность получить широкую цветовую гамму флуоресцирующих окрасок, охватывающую зеленую, желтую, оранжевую и красную области спектра [26, 27-29].

Для крашения полиакрилонитрильных волокон используют люминесцентные катионные красители. Примерами данных красителей являются стирильные красители – катионный розовый 2С (I), катионный оранжевый Ж (II) [24]:

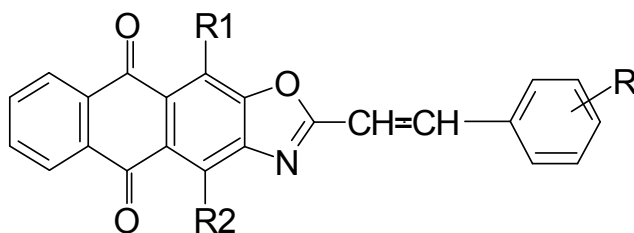


I



II

В патенте [30] описаны дисперсные люминесцентные красители антрахиноноксазолового ряда (III):



III

При введении в бензольное или антрахиноновое кольцо различных заместителей происходит изменение окраски. При введении в положение 1 или 4 антрахиноновой группировки аминогруппы получают желтые красители, а при одновременном введении амино- и гидроксильной групп в положение 1 и 4 – алые. Крашение полиэфирной ткани ведут в водной ванне в присутствии поверхностно-активных веществ [23, 24].

1.2. Люминесценция редкоземельных элементов в присутствии кремнийорганических полимеров

Неорганические люминофоры по типу возбуждения подразделяются на фото-, катодо-, электро-, рентгено-, радио-, хемилюминофоры и др. Наибольшее применение находят фотолюминофоры, применяемые для аварийного освещения, светящихся красок, маркирующих изображений и т.п. В случае фотолюминесценции энергией, необходимой для приведения системы в возбужденное состояние, является световое излучение [22].

Среди индивидуальных неорганических веществ число люминесцирующих в обычных условиях невелико. К ним относятся, например, ураниловые и платиносинеродистые соли, соединения редкоземельных эле-

ментов, вольфрамиты. Однако обнаруживается все больше случаев люминесценции чистых неорганических кристаллов (например, щелочных галоидов, сульфидов) при низких температурах. Большинство неорганических люминесцирующих веществ относится к кристаллофосфорам, в которых имеются примеси или активаторы, образующие в основном веществе центры свечения (табл. 1.2) [31].

В настоящее время наибольшее распространение для получения люминесцирующих соединений находят соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). В отличие от описанных люминофоры, получаемые на основании редкоземельных металлов, обладают большей светоотдачей и длительным послесвечением [32].

Таблица 1.2

Некоторые фото- и катодо- люминофоры

Вещество-основа	Активатор, сенситизатор	Цвет свечения	Применение
I_2O_2S	Tb, Gd, Dy	Голубой	Катодолуминофоры, возбуждаемые пучком электронов
Y_2O_2S	Eu, Nd, Ca	Красный	
$ZnSiO_4$	Mn	Зеленый	Фотолуминофоры, возбуждаемые световым излучением
$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	Eu	Синий (красный)	
$2BaO \cdot TiO_2 \cdot P_2O_5$	Ce	Синий	
$(Zn, Ca)_3(PO_4)_2$	Sn	Красный	
I_2O_3	Eu	красный	

В Периодической системе Д.И. Менделеева редкоземельные элементы располагаются в четной подгруппе элементов третьей группы под общим названием лантаноиды. Два внешних электронных слоя в атомах лантаноидов построены однотипно, а основное изменение претерпевает 4f – орбиталь третьего слоя, число электронов на которой при переходе от Ce к Lu возрастает от 1 до 14. Так как химические свойства элементов связаны со структурой главным образом внешних электронных слоев, изменение числа электронов в третьем слое отражается на них довольно слабо. В связи с этим все лантаноиды по свойствам похожи друг на друга. В природе лантаноиды очень рассеяны и встречаются всегда смешанными друг с другом, лантаном и иттрием.

Применение люминофоров на основе редкоземельных элементов является актуальным направлением, поскольку, как отмечалось выше, они обладают большей светоотдачей и длительным послесвечением.

По данным исследователей [33, 34] при нанесении люминофоров на основании РЗЭ, осуществляемом введением в полимерную шликту отдельных компонентов люминесцирующего соединения или растворением в органическом растворителе, интенсивность светоотдачи возрастает на 15%. Разработано несколько технологических решений для нанесения и активации люминесцирующих соединений на основе РЗЭ.

При первом способе активация полимерного материала осуществляется введением в шликту хотя бы одного люминесцирующего комплексного соединения на основе РЗЭ (Eu, Sm, Dy, Tb). Предварительный синтез соединения – сложный, многоступенчатый, длительный технологический процесс, при завершении которого теряется до 20 – 30% люминесцирующего металла и комплексообразующего агента. Полученный материал характеризуется малой интенсивностью люминесценции и фотоустойчивостью [33].

В патенте [34] предлагается способ активирования полимерных материалов, обеспечивающий высокую интенсивность люминесценции и фотоустойчивости материалов за счет синтеза активирующего компонента непосредственно в процессе получения полимерного материала при добавлении в шликту соединения РЗЭ в виде оксида, гидроксида или соли и одного комплексообразователя, сенсibiliзирующего люминесценцию РЗЭ.

В патентах [35-41] описаны составы и некоторые свойства для скрытой маркировки одежды, включающие в себя люминофоры из алюминатов щелочноземельных металлов типа стронция, активированных европием, диспрозием и иттрием для проявления метки в противопожарной огнезащитной композиции в спектре видимых, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей. Люминесцентный состав готовится на базе бинарной смеси люминофоров с длительным послесвечением (ЛДП-1-3М) и фотолюминофоров с требуемым цветом светоиспускания (желтый, голубой, красный, белый) в соотношении 70:30 массовых частей. Смесь люминофоров вводят в состав полимерного связующего в соотношении от 0,01 до 35 мас.ч. на 100 мас.ч. полимерного связующего и используют для скрытого нанесения меток вручную или методами экспликации и печати.

Таким образом, органические и неорганические люминофоры нашли широкое применение для анализа различных веществ, изготовления светящихся приборов, при добыче полезных ископаемых, в биологии и т.п., следовательно, дальнейшее развитие научного направления в поиске принципиально нового применения данных веществ, в том числе и для текстильных материалов, является очень перспективным.

Из большого числа синтезированных мономерных кремнийорганических соединений практическое применение для синтеза различных продуктов и полимеров нашли органохлорсиланы типа $R_nSiH_mCl_{4-n-m}$ и органоалкоксисиланы типа $R_nSiH_m(OR')_{4-n-m}$ где $n = 1, 2, 3$; $m = 0$ или 1 ; R и R' – органический радикал. Соединения вышеуказанных типов могут быть полу-

чены несколькими путями [42, 43]. Выбор того или иного метода их синтеза определяется доступностью исходных реагентов, имеющейся аппаратурой, желаемыми количеством, чистотой продукта, экономическими соображениями и т.д.

Кроме того, реакционноспособные кремнийорганические мономеры, имеющие у атома кремния от двух до четырех достаточно легко гидролизующихся заместителей, и полученные на их основе олигомеры, содержащие два – шесть атомов кремния в молекуле, широко применяются для отделки текстильных материалов и обладают рядом преимуществ перед кремнийорганическими полимерами:

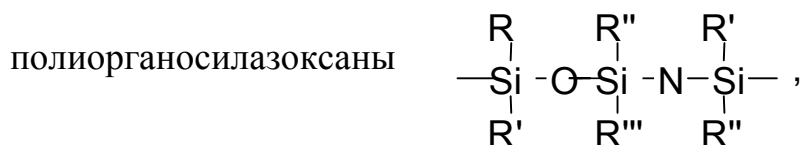
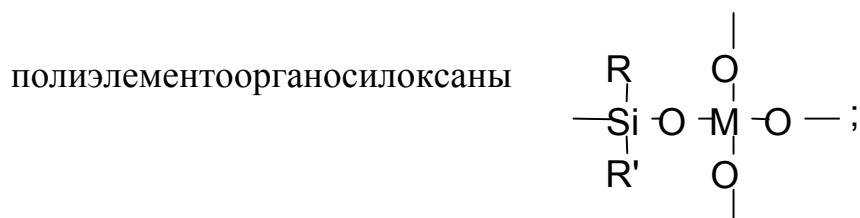
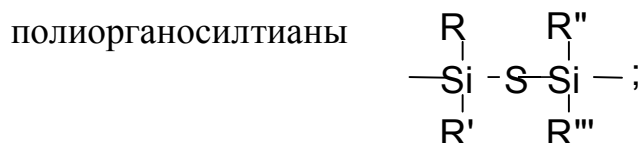
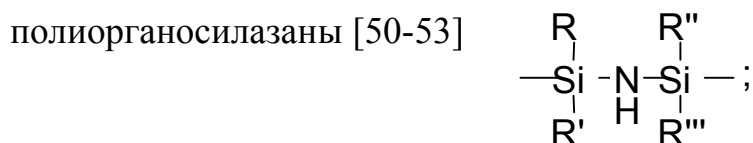
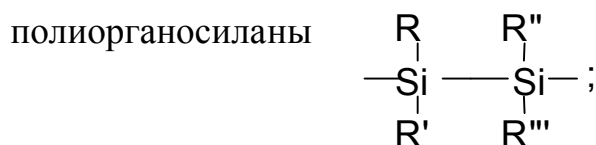
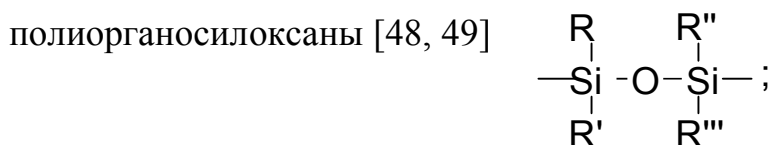
- индивидуальность, обеспечивающая стандартные характеристики аппретированного материала;
- более высокая реакционная способность и заданная повышенная функциональность, приводящие к надежному химическому связыванию аппрета с волокном и позволяющие регулировать структуру аппретирующего слоя и прочно фиксировать на ткани необходимое количество аппрета;
- широкий ассортимент кремнийорганических мономеров, дающий возможность в значительной степени изменять природу поверхности текстильных материалов и благодаря этому придавать им самые разнообразные полезные свойства;
- способность карбофункциональных кремнийорганических мономеров функционировать в качестве сшивающих агентов, обеспечивающих химическое связывание поверхности текстильных материалов с органическими и кремнийорганическими полимерными аппретами, красителями и другими кроющими и импрегнирующими составами.

Химия кремнийорганических соединений начала бурно развиваться после второй мировой войны. В нашей стране большой вклад в разработку и исследование новых кремнийорганических продуктов внес академик К.А. Андрианов. Отличительными свойствами кремнийорганических материалов от других материалов является стойкость к термическому и окислительному разложению, а также сильная водоотталкивающая способность, низкое поверхностное натяжение и способность образовывать «дышащее» покрытие. Кремнийорганические покрытия могут эксплуатироваться при температурах 200-700°C в течение длительного времени [44, 45]. Как и было выше сказано, кремнийорганические соединения могут быть использованы для ковалентного связывания концевых групп текстильных волокон с реакционноспособными группами силиконов и/или выступать в качестве полимеров-носителей.

Анализ приведенных в обзоре литературных данных показывает, что для придания текстильным материалам электролюминесцентных свойств целесообразно использование конъюгатов редкоземельных металлов и функциональных силиконов, стерически не препятствующих формированию полимерного покрытия непосредственно на текстильном материале.

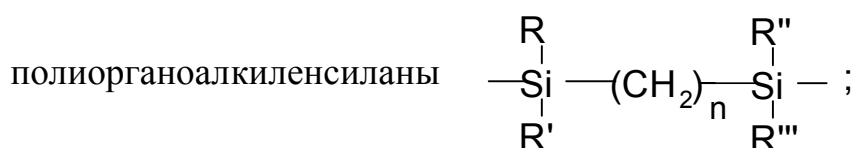
Кремнийорганические полимеры – высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы. В зависимости от химического строения главной цепи кремнийорганические полимеры делятся на:

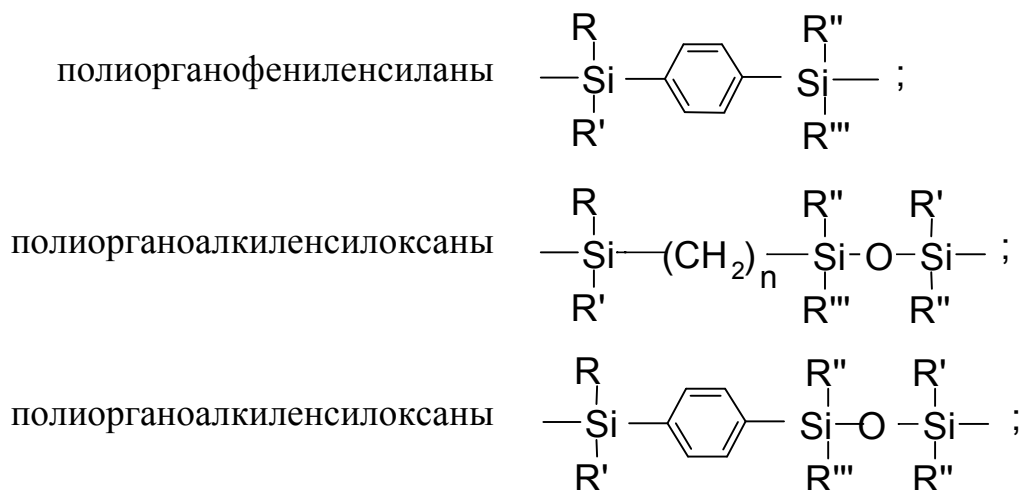
– полимеры с главными неорганическими цепями макромолекул, состоящие из чередующихся атомов кремния и органогенных элементов – кислорода, азота, серы [46, 47]:



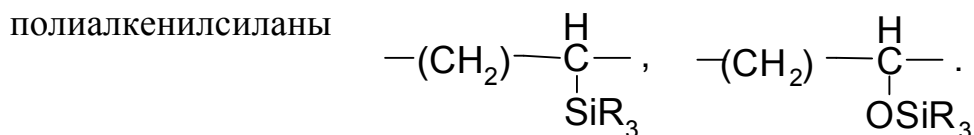
где R, R', R'', R''' – одинаковые или различные алкильные, арильные, алкенильные радикалы, алкокси-, арокси-, ацилоксигруппы, атомы водорода, галогена и другие, М – титан, бор, алюминий, фосфор, сурьма;

– полимеры с главными органоорганическими цепями макромолекул, состоящие из чередующихся атомов кремния и углерода, и кислорода:





– полимеры с главными органическими цепями макромолекул:

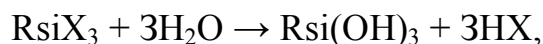
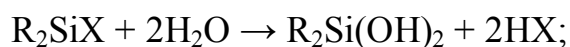
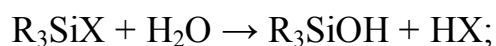


Из всех типов полимерных кремнийорганических полимеров наибольшее практическое значение имеют полиорганосилоксаны, полиэлементоорганосилоксаны, полиорганосилазаны.

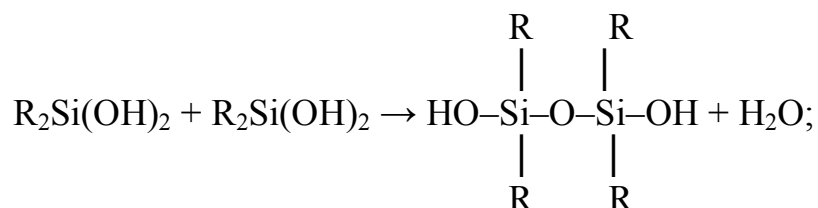
Основными методами получения полиорганосилоксанов являются:

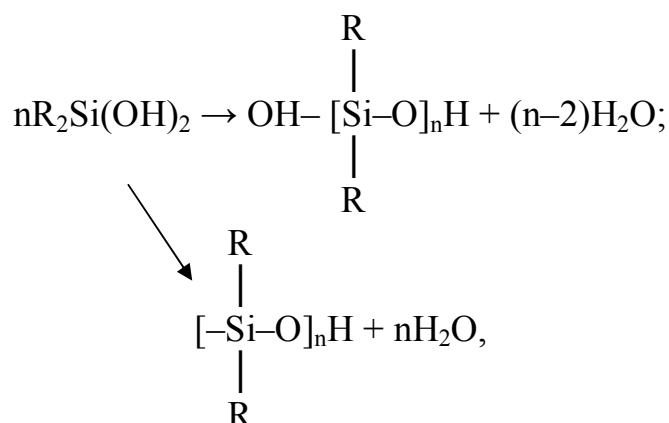
- гидролитическая поликонденсация;
- каталитическая перегруппировка;
- гетерофункциональная поликонденсация.

Метод гидролитической конденсации основан на гидролизе мономерных кремнийорганических соединений по схеме, с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза органосиланолов по схеме:

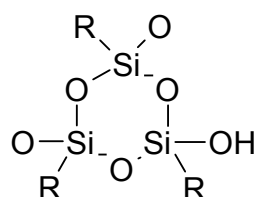


где R – органический радикал (алкил, арил); X – галоген, алкокси, арокси-, ацилокси-, аминогруппа;





где $nR_2Si(OH)_2$ – сложная смесь полимеров структур: циклической – $[OSi(OH)R]_n$; линейной $-H[OSi(OH)R]_nOH$, циклолинейной –



На практике для получения полиорганосилоксанов того или иного назначения используют совместный гидролиз (согидролиз) различных ор-ганохлорсиланов, отличающихся как функциональностью, так и органиче-ским радикалом, связанным с кремнием. При согидролизе процессы поли-конденсации значительно сложнее. При проведении согидролиза необхо-димо устранить неодинаковую скорость гидролиза и конденсации отдель-ных компонентов, чтобы получить сополимер, состоящий из звеньев раз-личной функциональности, а не смесь различных полимеров. Получение полиорганосилоксанов методом гидролиза и согидролиза кремнийоргани-ческих мономеров имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что этим путем практически трудно получить линейные высокомолеку-лярные полиорганосилоксаны.

Применение двух вышеописанных методов получения полиорганил-силоксанов (согидролиза и каталитической перегруппировки) не даёт воз-можности получать полимеры с определённым чередованием органиче-ских радикалов. Это вызвано тем, что образование дисилоксановых связей происходит за счет межмолекулярной дегидроконденсации силанольных групп $-Si-OH$, в результате которой происходят статистически неупорядо-ченные связывания неодинаковых фрагментов, составляющих полимер. Почти всегда при гидролизе дифункциональных и трифункциональных мономеров образуются в значительных количествах циклические низкомо-лекулярные соединения, которые существенно ухудшают технические свойства полимера в целом [54].

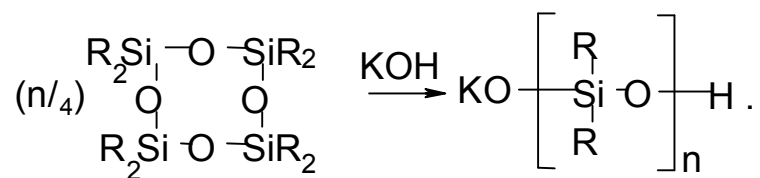
Последние исследования, посвященные получению полиорганоси-локсанов методом гидролитической поликонденсации (ГПК) [55, 56], пока-

зали, что этот процесс следует рассматривать как гетерофазный реакционно-массообменный процесс.

Гетерофазность процесса является основным фактором, определяющим условия образования реакционных центров и способов дальнейшего формирования олигоорганосилоксанов. Основной зоной реакций образования олигоорганосилоксанов является органическая фаза реакционной системы, характеризующаяся недостатком воды по отношению к органохлорсилану, что обуславливает протекание частичного гидролиза с последующими реакциями гомоконденсации силанолов (ГМК) и их гетероконденсации (ГТК) с органохлорсиланами. Данные комплексного исследования частичного гидролиза, ГМК и ГТК показали, что химическая сборка олигомерных молекул на начальных стадиях ГПК протекает по механизму ГТК силанолов с органохлорсиланами. Приоритетная роль ГТК в сравнении с ГМК обусловлена, очевидно, наличием реагента (R_nSiCl_{4-n}) с активной уходящей группой (Cl). Получены также данные, позволяющие предположить значительную роль в этом процессе обменных реакций между органосиланолами и органохлорсиланами.

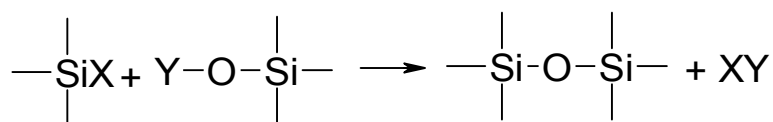
Выявлена возможность управления составом продуктов ГПК органохлорсиланов (силанолов, органоциклосилоксанов, олигоорганосилоксанов, органосилсесквиоксанов). Установлено также, что при получении КОС гидролизом органохлорсиланов гидролизующий агент следует вводить в минимальном количестве, обеспечивающем требуемую молекулярную массу и структуру [57].

Для улучшения эксплуатационных свойств полимеров в промышленности пользуются методом каталитической перегруппировки, позволяющей получать линейные полиорганосилоксаны и избавиться от низкомолекулярных циклосилоксанов. В качестве катализаторов процесса каталитической перегруппировки используют минеральные кислоты, щелочи, алкогольаторы и силанолы щелочных металлов. Реакция каталитической перегруппировки под действием щелочи может быть представлена схемой



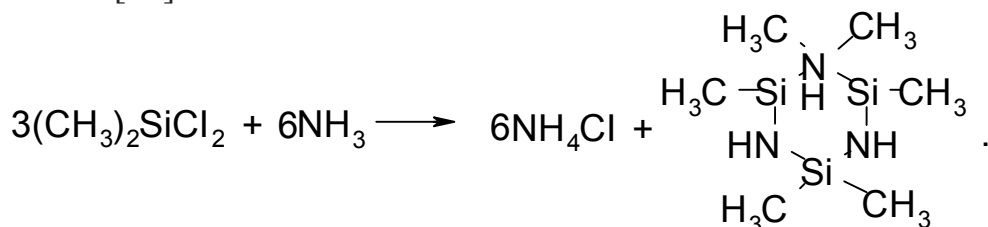
Совершенно иной принцип лежит в основе метода гетерофункциональной конденсации. По этому методу силоксановая связь образуется в результате взаимодействия двух различных функциональных групп, принадлежащих различным мономерам. Как правило, одинаковые группы в условиях реакции не реагируют между собой.

В общем виде реакция может быть представлена схемой

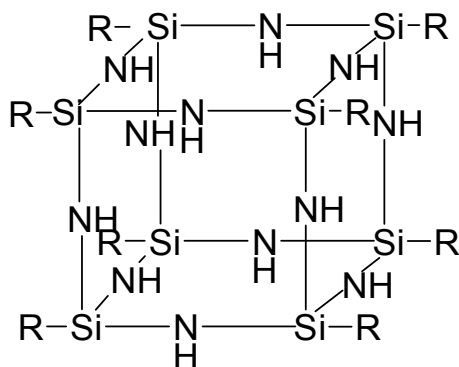


где X = Cl, -OR, -NH₂, -OH; Y – водород, щелочной металл, алкильная или ацильная группа.

При этом в значительном количестве также образуются циклические соединения [58]:



Известны полиорганосилазановые жидкости с высшими алкильными радикалами у атомов кремния, получаемые аммонолизом высших алкилтрихлорсиланов (RSiCl₃), где R от C₄H₉ до C₁₉H₂₅ [59]. Структура таких соединений может быть представлена следующим образом:



Синтез может быть закончен с образованием как закрытого, так и открытого цикла.

В настоящее время высокая стоимость большинства кремнийорганических соединений обуславливает необходимость использования для синтеза более дешевого сырья. Особый интерес в этой связи представляют кремнийорганические соединения, полученные на основе поли(алкокси)силсесквиоксанов (метил- и этилсиликата) [60, 61]. Метил- и этилсиликаты представляют собой сложные смеси эфира ортокремневой кислоты и продуктов его гидролиза с различной степенью конденсации. Силсесквиоксаны – соединения, в которых каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода и каким-либо органическим заместителем [RsiO_{1,5}]_{2n}. Силсесквиоксаны относятся к лестничным полимерам, которые благодаря особенностям их структуры обладают рядом ценных свойств: растворимостью, повышенной термостойкостью, прочностью, инертностью к агрессивным средам [62, 63]. Указанные соединения обладают уникальной способностью к изменению валентного угла -Si-O-Si-, что при-

водит к большой гибкости цепи и способности образовывать циклы различной структуры. Основным фактором, обуславливающим структуру цикла, является природа заместителя у атома кремния и условия синтеза [63, 64].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- кремнийорганические полимеры обладают рядом ценных свойств: высокой термической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями, морозостойкостью, а также повышенными бензо- и маслостойкостью;

- дипольное строение силоксановой группы вызывает и поляризацию связи кремния с углеродом, индуцируя в ней дипольный момент. Это повышает прочность связи C-Si и придает ей большую устойчивость к тепловым воздействиям и окислительной деструкции;

- данные полимеры обладают высокой гибкостью цепей, что способствует повышенной механической прочности по сравнению с иными полимерными аналогами.

- благодаря наличию реакционно способных концевых групп олигоорганосилоксаны могут выступать в качестве полимеров-носителей с целью функционализации различных поверхностей: стекла, волокна, кожи, меха, дерева и т.д. [58, 59].

Целлюлозное волокно является наиболее пригодным для воздействия люминофоров, поскольку наиболее эффективно отражает лучи видимого спектра волн [65-71].

К настоящему времени синтезировано очень много органических люминофоров. Тем не менее, непрерывно ведется поиск новых соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач с помощью люминофоров нужны текстильные и полимерные материалы, обладающие не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств (термо- и светостойкостью, определенным цветом люминесценции, химической активностью или, наоборот, инертностью). В литературе существует лишь несколько патентов, посвященных получению и применению таких материалов [40, 72-77].

Существенный интерес представляют люминесцентные комплексы, содержащие ациклические, карбоциклические и гетероциклические лиганды со свободной или включенной в гетероцикл связью C=N (основания Шиффа, β -аминовинилкетоны, β -аминовинилтионы, β -аминовинилимины, азолы, азины, краун-эфирные макроциклы) [78-80].

Хелатные комплексы металлов, способные в зависимости от структуры лигандов и природы координирующего центра в широких пределах изменять спектральные характеристики излучения, представляются весьма перспективными люминофорами, благодаря относительной легкости их

получения, способности к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них [81, 82].

Достаточно эффективными люминесцирующими соединениями также являются координационные соединения редкоземельных элементов. Такие соединения обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью и способностью к образованию пленочных покрытий [83, 84].

Как видно из представленных немногочисленных данных люминесцентный целлюлозный материал представляет собой значительный практический интерес, так как обеспечивает повышенную видимость в темноте не только при действии источника света, но и без такового за счет эффекта фосфоресценции.

1.3. Технология покрытия люминесцирующими кремнийорганическими полимерами

Разработанная технология колорирования полимерных материалов с применением олиговинилэтоксисилоксанов и люминесцирующих соединений включает следующие стадии:

– плюсование тканей суспензией в органическом растворителе, содержащей в массовом соотношении, масс. ч.:

олиговинилэтоксисилоксан	2
бутилацетат.....	10
конъюгат РЗЭ.....	1

Конъюгат РЗЭ в виде мелкодисперсного порошка тщательно перемешивали с заданным количеством бутилацетата и добавляли в полученную смесь спиртовой раствор олиговинилэтоксисилоксана (I-III).

- отжим 90%;
- сушка на воздухе;
- термообработка при температуре 140 °С в течение 5 мин.

Плюсование, сушку и термообработку проводили многократно до получения привеса на ткани 1, 5, 10, 15% масс.

В литературе имеется достаточное количество сведений о том, что в результате указанной обработки олигосилоксаны (I-III) ковалентно закрепляются на поверхности волокон текстильного материала вследствие конденсации этоксигрупп олигосилоксана с функциональными группами полимера волокон [50-53, 59]. На поверхности образуется паро-, газопроницаемая пленка с включениями конъюгата РЗЭ. Химически активные винильные группы у атомов кремния олигосилоксана при термообработке образуют с молекулами РЗЭ координационные связи по схеме, приведенной на рис. 1.10.

С целью сокращения затрат на энергоресурсы было предложено использовать в качестве кремнийорганического модификатора поливинилдиметилсилазан, использование которого исключает стадию высокотемпературной обработки.

Таким образом, аналогично вышеописанной технологии получали люминесцирующие силазановые покрытия на поверхности полимеров, которая включает в себя следующие стадии:

– обработка полимера суспензией в органическом растворителе, содержащей в массовом соотношении, масс. ч.:

поливинилдиметилсилазан	2
бутилацетат.....	10
конъюгат РЗЭ.....	1

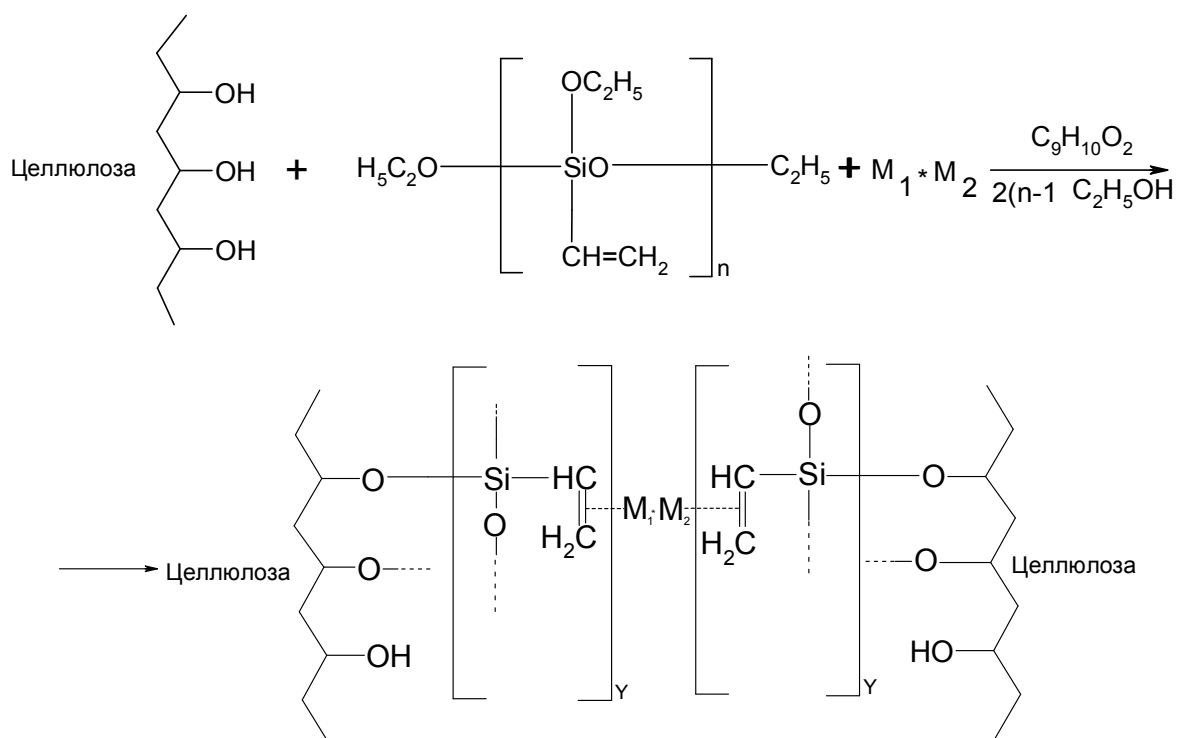


Рис. 1.10. Образование координационных связей олигосилоксана,
где $n = 5, 10, 15$; $y = 3$; $M_1 = \text{Eu}^{3+}$; $M_2 = \text{Dy}^{3+}$

Конъюгат РЗЭ в виде мелкодисперсного порошка тщательно перемешивали с заданным количеством бутилацетата и добавляли в полученную смесь толуольный раствор поливинилдиметилсилазана (V);

- отжим 90%;
- сушка в течение суток на воздухе при комнатной температуре;
- термообработка при температуре 30-50 °С в течение 10 мин.

Плюсование, сушку и термообработку проводили многократно до получения привеса на ткани 1, 5, 10, 15% масс.

В результате указанной обработки на поверхности полимера образуется паро-, газопроницаемая поливинилдиметилсилазановая пленка, ковалентно связанная с поверхностью волокна [50-52, 59], вследствие конденсации аминосилильных групп силазана с функциональными группами полимера волокон с включениями люминесцирующего порошка. Химически активные винильные группы у атомов кремния силазана при выдержке на воздухе образуют с ионами РЗЭ координационные связи по схеме, приведенной на рис. 1.11, где $m = 20$; $x = 0,1$; $M_1 = \text{Eu}^{3+}$; $M_2 = \text{Dy}^{3+}$.

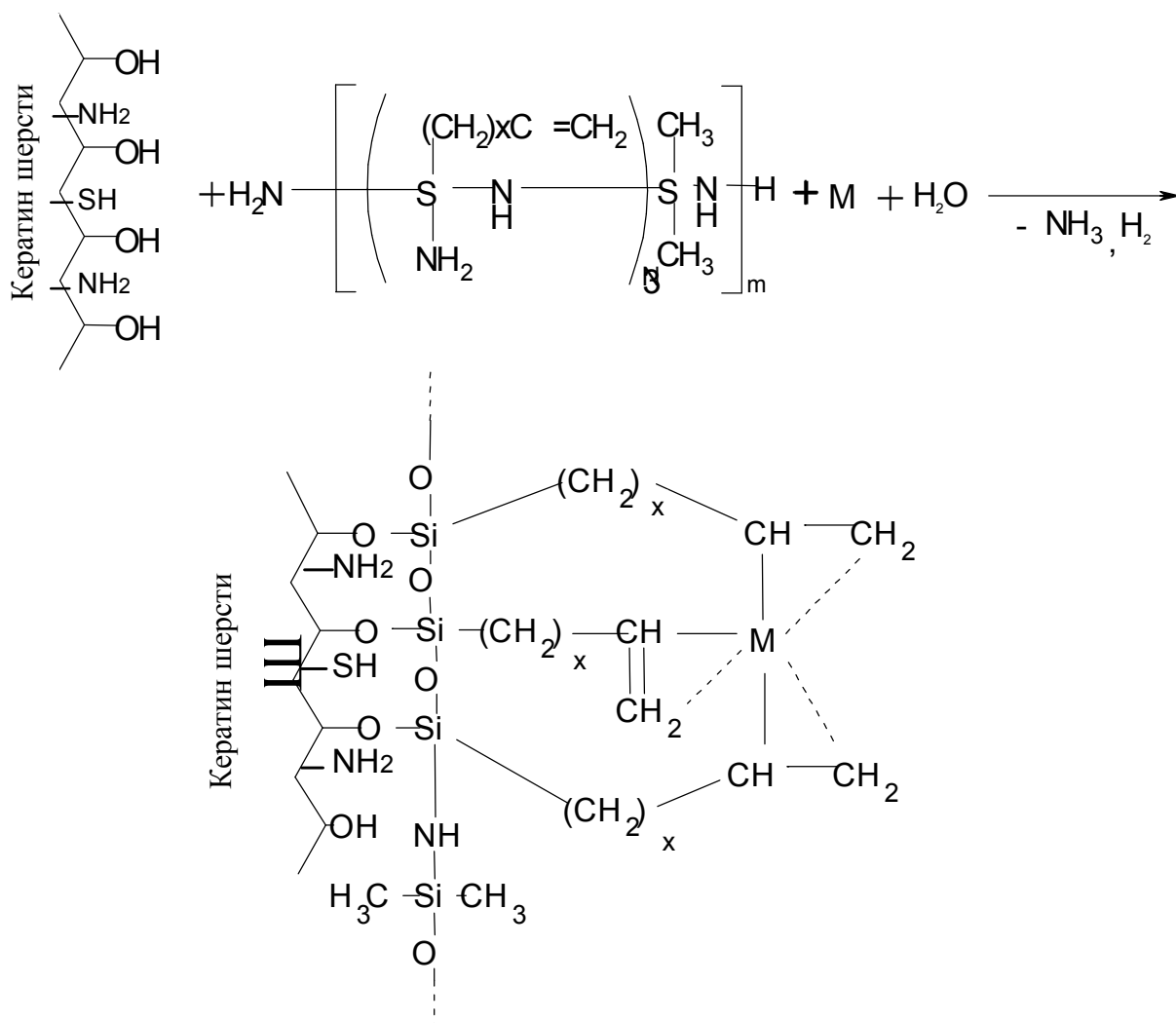


Рис.1.11. Образование координационных связей силазана

Спектры флуоресценции органосилоксановых и органосилазановых покрытий с включениями конъюгатов РЗЭ на стеклянных подложках измеряли с помощью спектрофлуориметрического анализатора «Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», Россия). Измерения проводили вне кюветного отделения с использованием приставки, соединенной с анализатором волоконно-оптической линией связи. Источником возбуждающего излучения служила лампа накаливания мощностью 150 Вт. Расстояние от источника возбуждения до исследуемого объекта 5 см.

На рис. 1.12 – 1.15 приведены спектры флуоресценции образцов суспензий РЗЭ нанесенных на целлюлозную пленку.

В спектре образцов, содержащих конъюгат ЛДП-2мА и ЛДП-3мА (рис.1.12, 1.13) присутствуют зеленая и сине-зеленая полосы свечения, что соответствует максимуму интенсивности свечения при длине волны ~525 и ~490 нм соответственно. На спектрах флуоресценции образцов, содержащих конъюгат ПЛ-1 и ПЛ-2 (рис. 1.14, 1.15), высокие квантовые выходы наблюдаются в зеленой (~520 нм) и синей (~475 нм) полосе свечения.

В табл. 1.3 приведены результаты испытаний длительности послесвечения образцов ткани, модифицированных олигоэтоксид(алкенил)силоксаном (I-III) и конъюгатами редкоземельных элементов ЛДП-2мА и ЛДП-3мА.

Из данных табл.1.3 видно, что тип текстильных волокон в тканях не оказывает существенного влияния на длительность послесвечения органо-силоксановых покрытий. Однако природа конъюгата и содержание в них РЗЭ оказывает существенное влияние на длительность послесвечения. Так, при содержании в покрытии РЗЭ от 0,39 до 1,74 ммоль длительность послесвечения составляет 5 ч.

При увеличении в покрытии содержания РЗЭ в 5 раз длительность послесвечения увеличивается в 1,3, а при увеличении в 10-15 раз – в 1,6-1,8 раза. При содержании в покрытии РЗЭ от 5,85 до 26,0 ммоль длительность послесвечения достигает 8 ч.

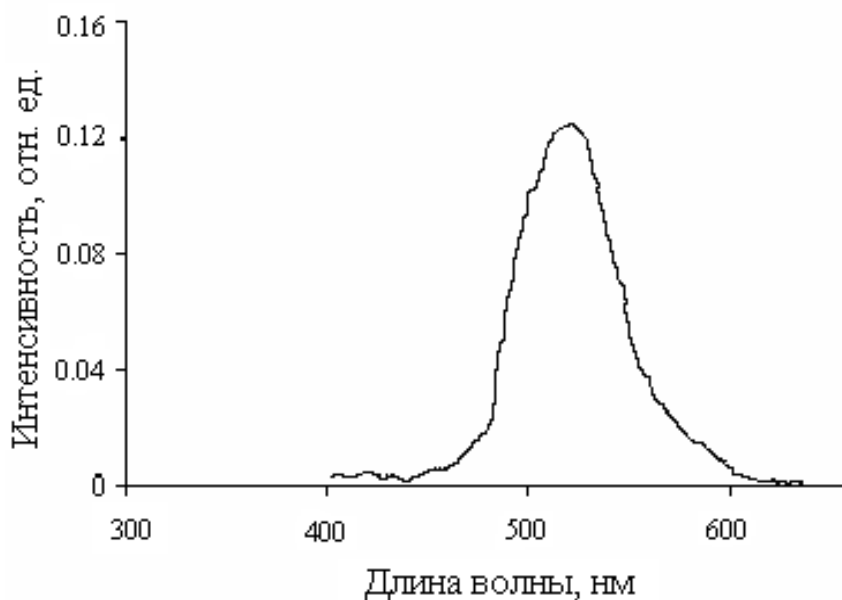


Рис. 1.12. Спектр флуоресценции суспензии зеленого конъюгата ЛДП-2мА и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке

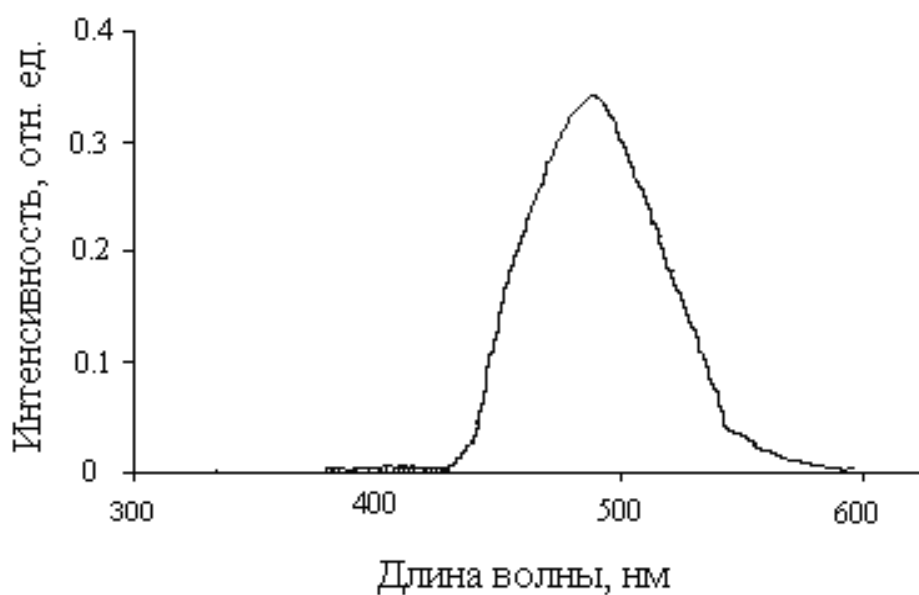


Рис. 1.13. Спектр фосфоресценции суспензии голубого конъюгата ЛДП-3мА и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке

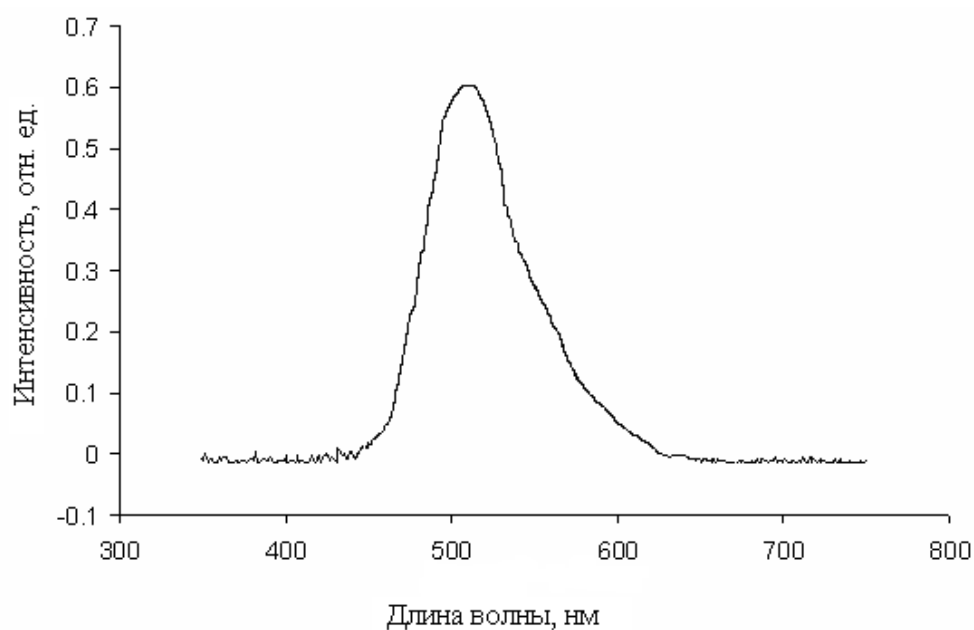


Рис. 1.14. Спектр фосфоресценции суспензии желто-зеленого конъюгата ПЛ-1 и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке

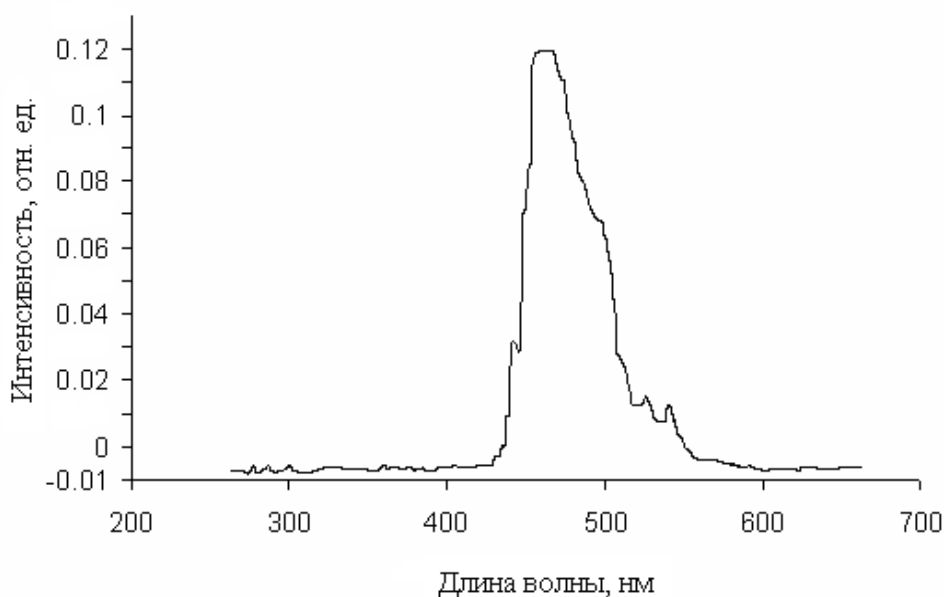


Рис. 1.15. Спектр флуоресценции суспензии синего конъюгата ПЛ-2 и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке

В табл. 1.4 приведены результаты испытаний длительности послесвечения образцов ткани, модифицированных олигоэтоксид(алкенил)силоксаном (I-III) и конъюгатами редкоземельных элементов ПЛ-1 и ПЛ-2.

Таблица 1.3

Длительность послесвечения модифицированных образцов тканей

№ п/п	Ткань	S^* , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Олигомер	Конъюгат РЗЭ ^{**}	ΔM^{***} , % масс	Содержание РЗЭ в покрытии, ммоль	Время свечения T^{****} , час
1	ХБ	4,5	I	K1	1	1,74	5,0
2	ХБ	4,5	I	K1	5	8,7	6,5
3	ХБ	4,5	I	K1	10	17,4	8,0
4	ХБ	4,5	I	K1	15	26,1	8,0
5	ПЭ	0,5	II	K1	1	1,74	5,0
6	ПЭ	0,5	II	K1	5	8,7	6,5
7	ПЭ	0,5	II	K1	10	17,4	8,0
8	ПЭ	0,5	II	K1	15	26,1	8,0
9	Ш	0,8	III	K2	1	0,39	4,5
10	Ш	0,8	III	K2	5	1,95	6,0
11	Ш	0,8	III	K2	10	3,9	7,5
12	Ш	0,8	III	K2	15	5,85	8,0

* Удельная поверхность ткани. ** K1 – конъюгат РЗЭ SeAl_2O_4 : EuDyB; K2 – конъюгат РЗЭ $\text{Se}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: EuDyB. *** Привес люминесцирующего покрытия. **** Длительность послесвечения.

Таблица 1.4

Длительность послесвечения модифицированных образцов тканей олигоэтоксид(алкенил)силоксаном (I-III) и конъюгатами редкоземельных элементов ПЛ-1 и ПЛ-2

№ п/п	Ткань	Олимер	Конъюгат РЗЭ	Цвет послесвечения	ΔM^* , % масс	Характер послесвечения через				Время свечения, T^{**} , час
						10 мин	30 мин	60 мин	120 мин	
1	ХБ	I	ПЛ1	Желто-зеленый	1	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	4,5
2	ХБ	I	ПЛ1		5	— —	— —	— —	то же	5,0
3	ХБ	I	ПЛ1		10	— —	— —	— —	— —	5,5
4	ХБ	I	ПЛ1		15	— —	— —	— —	Яркое	6,5
5	ПЭ	II	ПЛ1	Желто-зеленый	1	— —	— —	— —	Менее яркое	4,5
6	ПЭ	II	ПЛ1		5	— —	— —	— —	то же	5,0
7	ПЭ	II	ПЛ1		10	— —	— —	— —	— —	5,5
8	ПЭ	II	ПЛ1		15	— —	— —	— —	Яркое	7,0
9	Ш	III	ПЛ2	Синий	1	— —	— —	Менее яркое	Слабое	4,0
10	Ш	III	ПЛ2		5	— —	— —	то же	— —	4,0
11	Ш	III	ПЛ2		10	— —	— —	— —	— —	4,5
12	Ш	III	ПЛ2		15	— —	— —	Яркое	Яркое	6,0

* - привес покрытия; ** - длительность послесвечения.

Из данных табл. 1.4 видно, что тип текстильных волокон в тканях не оказывает существенного влияния на длительность послесвечения органо-силоксановых покрытий. Однако природа конъюгата и привес покрытия на ткани оказывает существенное влияние на характер и длительность послесвечения. Так, при привесе на ткани покрытия от 1 до 5 % масс. длительность послесвечения составляет от 4 до 5 ч. При увеличении привеса покрытия на ткани до 10 и 15 % масс. длительность послесвечения увеличивается до 6 и 7 ч. и характер свечения изменяется незначительно от яркого до менее яркого.

Для изучения поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была использована целлюлозная пленка, аналогичная по строению с целлюлозным волокном, и полиэфирное волокно.

При обработке олигоэтоксид(алкенил)силоксаном II и конъюгатом РЗЭ ПЛ-1 целлюлозной пленки на поверхности полимера обнаруживаются соединения кристаллической формы (рис. 1.16, 1.17). На поверхности пленки кристаллы имеют четкие контуры.

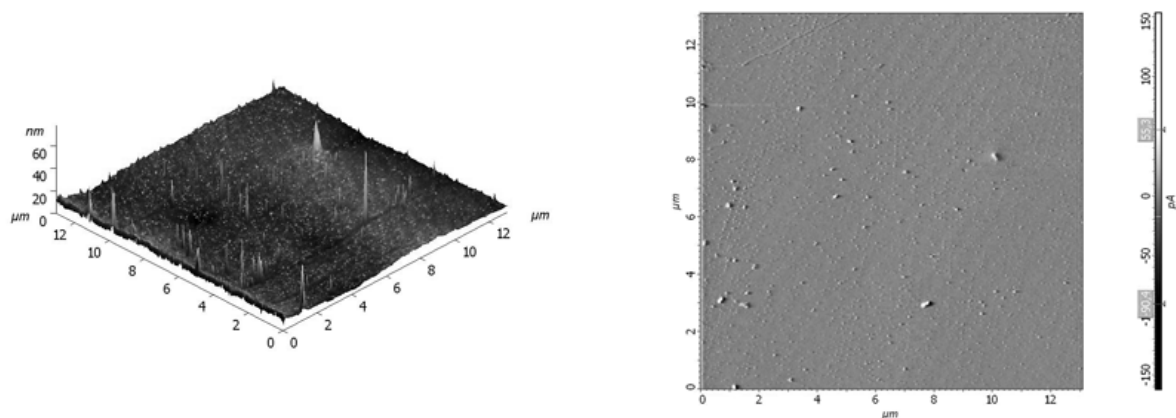


Рис. 1.16. Микрофотографии поверхности исходной целлюлозной пленки

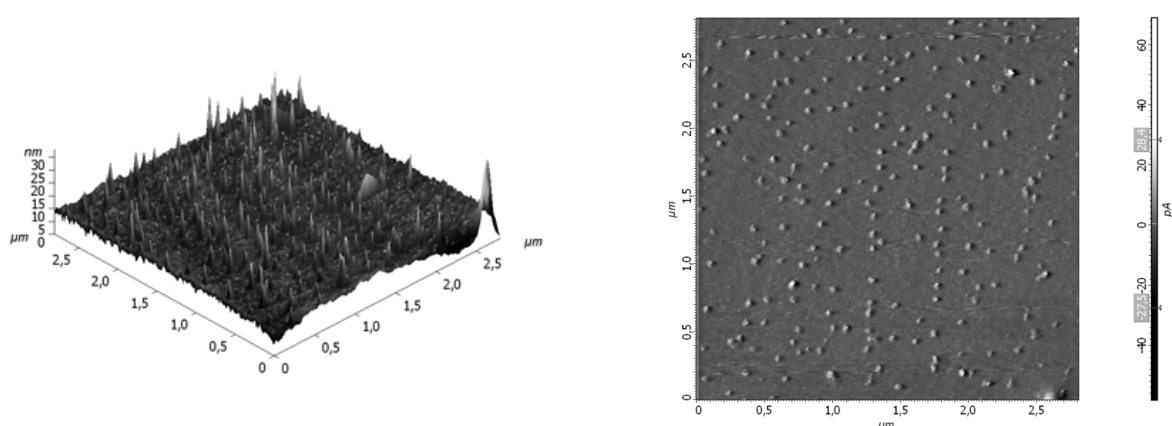


Рис. 1.17. Микрофотографии поверхности целлюлозной пленки, обработанной олигоэтокси(алкенил)силоксаном II и конъюгатом желто-зеленым ПЛ-1

При обработке полиэфирного волокна силаном и конъюгатами РЗЭ на поверхности волокна также обнаруживаются соединения кристаллической формы, которых нет на поверхности исходного волокна (рис. 1.18, 1.19).

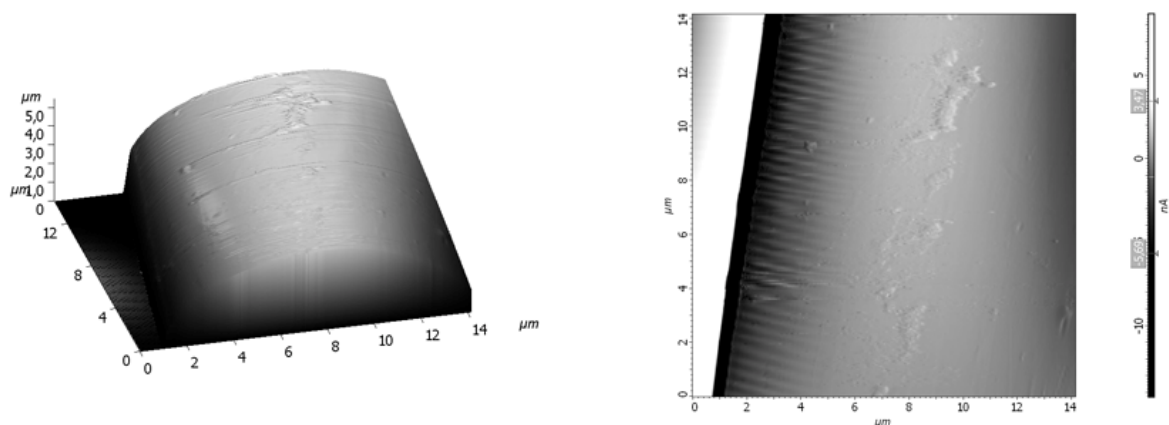


Рис. 1.18. Микрофотографии поверхности исходного полиэфирного волокна

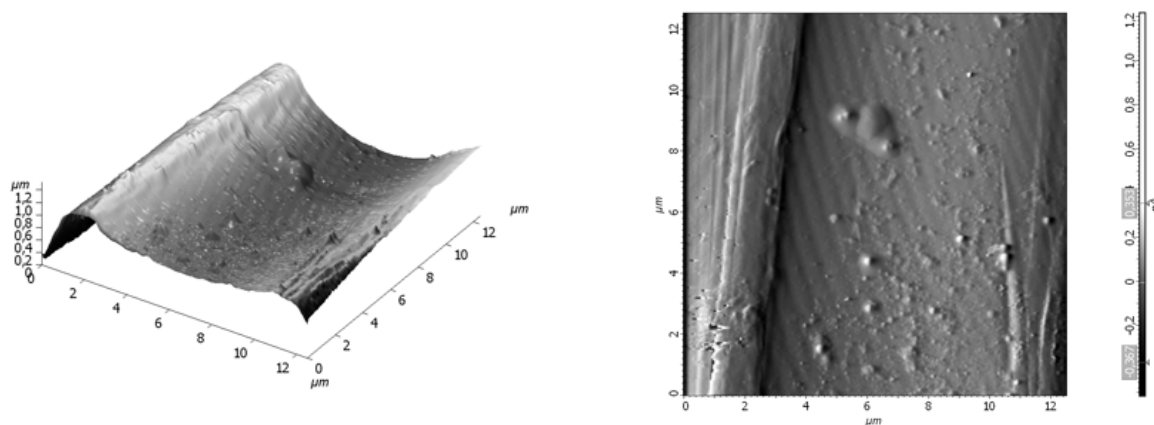


Рис. 1.19. Микрофотографии поверхности полиэфирного волокна, обработанного олигоэтокси(алкенил)силоксаном II и конъюгатом голубым ЛДП-3мА

Из литературы известно [85], что метод электронной растровой микроскопии позволяет получить данные об изменении поверхности текстильных волокон. Для исследования измерений были рассмотрены отдельные волокна, а также поверхности тканей. Полученные фотографии представлены на рис. 1.20-1.21.

На рис. 1.22 представлены микрофотографии хлопкового волокна, модифицированного поливинилдиметилсилазаном и конъюгатом ЛДП-2мА после стирки. Из полученных фотографий можно заключить, что обработка хлопчатобумажной ткани кремнийорганическим препаратом и конъюгатом РЗЭ не приводит к склеиванию элементарных волокон ткани и конъюгат РЗЭ закрепляется на поверхности волокон и не вымывается после стирки.

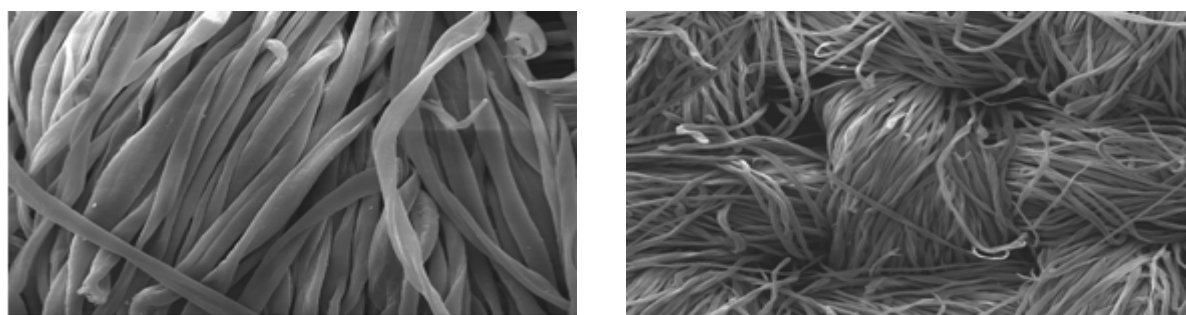


Рис. 1.20. Микрофотографии исходного хлопкового волокна

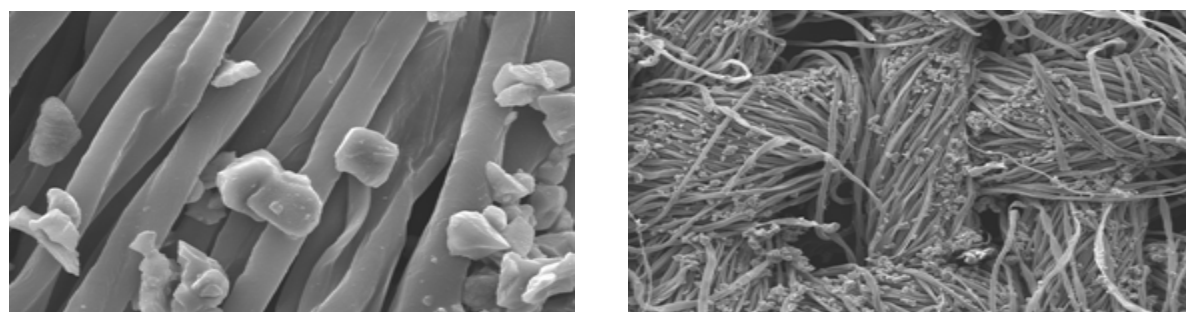


Рис. 1.21. Микрофотографии хлопкового волокна, модифицированного конъюгатом ЛДП-2мА

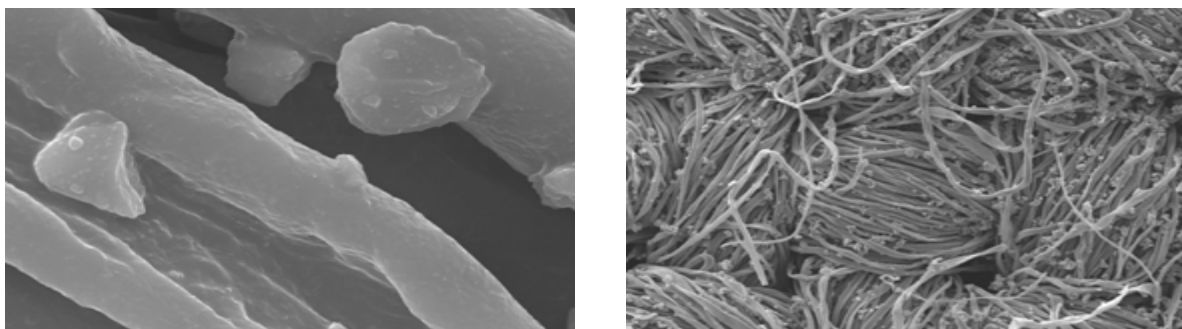


Рис. 1.22. Микрофотографии хлопкового волокна, модифицированного конъюгатом ЛДП-2мА, после стирки

Известно, что КОС способны гидрофобизировать гидрофильные поверхности, поэтому представляло интерес исследование гидрофобных свойств модифицированных образцов ткани. Гидрофобность образцов оценивали по контактному углу смачивания на полифункциональном приборе «Тракер» фирмы IT Concept (Франция).

Образцы ткани, модифицированные силоксанами на основе декавинилдодэкаметоксидакасилоксана, помещали в камеру тензиометра, после нанесения капли воды фиксировали ее изображение с помощью цифровой видеокамеры через каждые 30 с. Были получены следующие результаты экспериментальных измерений: при привесе люминесцирующего покрытия на хлопчатобумажной ткани 0,0 ; 5,0 ; 10,0 и 15,0 масс.% краевой угол смачивания составил соответственно $38 \div 40$; $50 \div 54$; $71 \div 75$ и $95 \div 100^\circ$ (рис. 1.23).

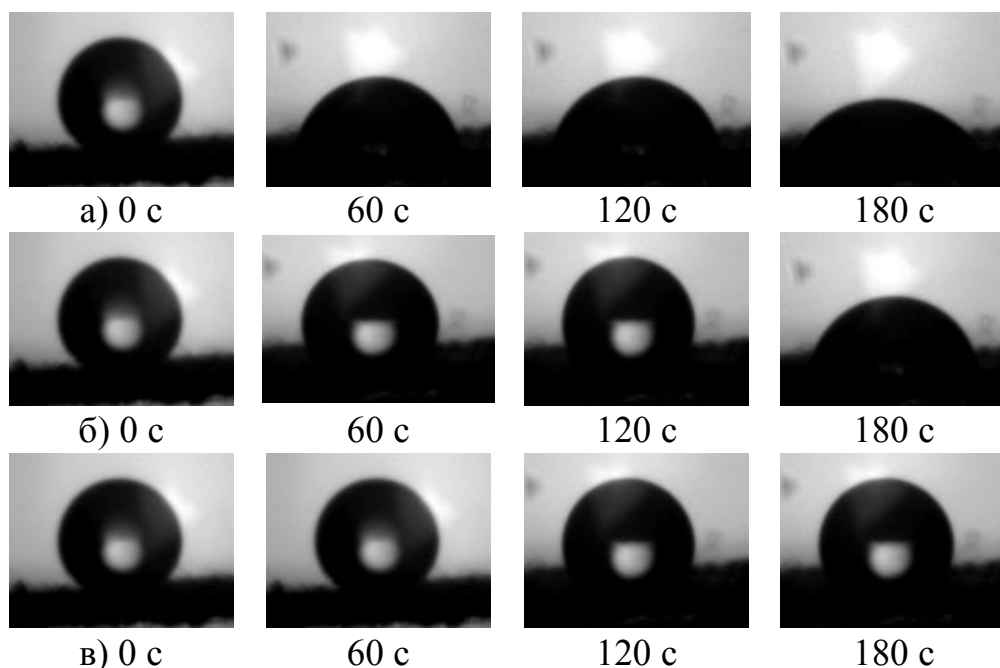


Рис. 1.23. Взаимодействие капли жидкости с поверхностью хлопчатобумажной ткани, модифицированной олиговинилсилоксаном II с привесом: а – 5,0% масс.; б – 10,0% масс.; в – 15,0% масс

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации привеса олигомера на ткани происходит увеличение краевого угла смачивания. При содержании покрытия 15,0% масс поверхность ткани становится гидрофобной, величина краевого угла смачивания составляет $95 \div 100^\circ$ и капля жидкости не растекается на поверхности текстильного материала. Аналогичные исследования были проведены на шерстяной и полиэфирной ткани, которые подтвердили, что природа волокна не оказывает существенного влияния на гидрофобизацию.

Представляло интерес изучение физико-механических и физико-химических свойств хлопчатобумажной, шерстяной и полиэфирной ткани, модифицированных кремнийорганическими соединениями и фотолюминофорами различного спектра.

Исследуемые ткани обрабатывали синтезированными кремнийорганическими олигомерами и фотолюминофорами и подвергали физико-механическим испытаниям. Перед проведением испытаний все образцы выдерживались в климатической камере при относительной влажности $\varphi = 65 \pm 2\%$ и температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Результаты испытаний представлены в таблицах 1.5-1.7.

Таблица 1.5

Физико-механические свойства хлопчатобумажной ткани, обработанной олиговинилэтоксисилоксаном II и фотолюминофором зеленым ЛДП-2мА

Привес покрытия, % масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН x см ²		Устойчивость к истиранию, циклы
	по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку	
0,0	379	294	8,8	13,3	755	413	2990
1,0	385	324	9,3	13,8	755	415	4120
5,0	405	327	10,6	14,5	850	530	4618
10,0	427	343	10,5	15,0	1698	657	4660
15,0	441	365	11,3	15,3	2218	730	4856

Таблица 1.6

Физико-механические свойства шерстяной ткани, обработанной олиговинилэтоксисилоксаном III и фотолюминофором зеленым ЛДП-2мА

Привес покрытия, % масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН x см ²		Устойчивость к истиранию, циклы
	по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку	
0,0	147	214	8,5	12,4	528	586	2325
1,0	155	228	9,2	13,3	550	596	2540
5,0	268	243	11,8	15,6	684	691	2680
10,0	281	264	12,7	17,6	812	827	2720
15,0	205	295	13,7	17,4	850	869	2768

Таблица 1.7

Физико-механические свойства ткани из полиэфирных волокон, обработанной поливинилдиметилсилазаном и фотолюминофором зеленым ЛДП-2мА

Привес покрытия, % масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН x см ²		Устойчивость к истиранию по х/б системе, циклы
	по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку	
0,0	429	449	25,8	26,1	690	755	9300
1,0	437	464	26,3	27,7	710	770	9360
5,0	458	483	27,5	26,8	788	842	9368
10,0	470	506	28,3	28,8	875	912	9384
15,0	492	524	29,6	29,4	969	1004	9403

Из данных, приведенных в табл. 1.5-1.7 следует, что обработка кремнийорганическими олигомерами и фотолюминофором приводит к улучшению физико-механических свойств хлопчатобумажных, шерстяных и полиэфирных тканей, что обеспечивает хорошие эксплуатационные свойства тканей. С увеличением содержания (% масс.) покрытия на ткани наблюдается увеличение прочности ткани на разрыв. При содержании покрытия 5,0% масс разрывная нагрузка увеличивается у хлопчатобумажной ткани на 7% по основе и на 11% по утку, у шерстяной ткани – на 14% по основе и на 13% по утку, у полиэфирной ткани – на 7% по основе и на 8% по утку. Разрывное удлинение с повышением содержания покрытия на ткани изменяется незначительно. Заметно повышается устойчивость хлопчатобумажных и шерстяных тканей к истиранию. Это, видимо, связано с образованием прочной полимерной пленки на поверхности волокна. Об этом же свидетельствуют данные о повышении жесткости образцов ткани.

Необходимо также отметить, что повышение содержания покрытия на ткани приводит к увеличению жесткости тканей. При содержании покрытия 1,0% масс. увеличение жесткости не наблюдается. В наименьшей степени изменение жесткости наблюдалось у хлопчатобумажной ткани.

Важным показателем физико-химических свойств окрашенных тканей является устойчивость полученных окрасок.

Полученные данные для хлопчатобумажной, шерстяной и полиэфирной тканей представлены в табл. 1.8 и 1.9.

Проведенные исследования на устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям показали, что наилучшие результаты получены для хлопчатобумажной и шерстяной ткани при содержании покрытия 1,0 и 5,0% масс. При увеличении концентрации покрытия до 10,0 и 15,0% масс. устойчивость окрасок уменьшается, после стирки происходит частичное вымывание фотолюминофора и длительность послесвечения составляет 4-5 ч вместо 7-8 ч.

Таблица 1.8

Устойчивость окрасок тканей, обработанных олиговинилэтоксисилоксаном II и фотолуминофорами
различного цветового спектра, баллы

Методы испытаний	Хлопчатобумажная ткань, обработанная желто-зеленым ПЛ-1				Шерстяная ткань, обработанная синим ПЛ-2				Ткань из полиэфирных волокон, обработанная зеленым ЛДП-2мА			
	Привес покрытия, масс.%											
	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0
Устойчивость к стирке 40 ⁰ С 60 ⁰ С	5/5/5*	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/3
	5/5/4	5/4/5	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/5	5/4/4	4/4/3	5/4/4	4/4/4	4/4/3	4/3/3
Устойчивость к поту	5/5/5	5/4/5	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/3/3
Устойчивость к трению сухому мокрому	5/4/5	5/4/4	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/3/4	4/3/4
	5/4/5	5/4/4	5/4/5	4/4/4	5/4/4	4/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/3/4	4/3/4	4/3/4

* Цифры чрез дробь - показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТу 9733.0-23.83

Таблица 1.9

Устойчивость полученных окрасок тканей, обработанных поливинилдиметилсилазаном и фотолуминофорами
различного спектра, баллы

Методы испытаний	Хлопчатобумажная ткань, обработанная желто-зеленым ПЛ-1				Шерстяная ткань, обработанная синим ПЛ-2				Ткань из полиэфирных волокон, обработанная зеленым ЛДП-2мА			
	Привес покрытия, масс.%											
	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0
Устойчивость к стирке 40 ⁰ С 60 ⁰ С	5/5/5*	5/5/5	5/4/4	5/4/4	5/5/5	5/5/5	5/4/4	4/4/4	5/4/5	5/4/4	5/4/4	4/3/4
	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/5/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	5/4/4	4/4/4	5/4/4	4/3/4
Устойчивость к поту	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/5	4/4/3	4/4/4	5/4/4	4/3/4	4/3/4
Устойчивость к трению сухому мокрому	5/5/4	5/4/5	4/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/4/4	5/4/4	4/3/3	4/3/3
	5/4/5	5/4/5	4/4/4	4/3/4	5/4/5	5/4/5	4/4/4	4/3/4	4/4/4	5/4/4	4/3/3	4/3/3

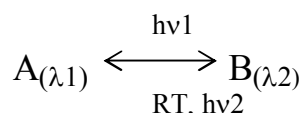
* Цифры чрез дробь - показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТу 9733.0-23.83

1.4. Фотохромные материалы

Выделяют химические фотохромы, у которых происходит переход между двумя химическими соединениями А и В с различным поглощением или испусканием, и физические фотохромы, у которых фотоиндуцированная окраска вызвана светопоглощением возникающих возбужденных молекул.

Эффект фотохромизма характерен для некоторых красителей и родственных органических соединений, в том числе полимеров, которые под действием света могут изменять цвет, а при его прекращении вернуться к исходному цвету [86].

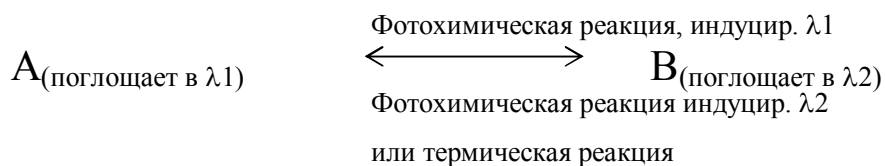
Фотохромный эффект в общем виде можно представить как переход под действием кванта света $h\nu_1$ из состояния А с поглощением при длине волны λ_1 в состояние В с поглощением при λ_2 :



В исходное состояние вещество возвращается либо за счет тепловой энергии RT , либо под действием света $h\nu_2$.

Наиболее интересным является появление или изменение окраски непосредственно под действием фотоактивного света. Иногда выделяют «физический» и «химический» фотохромизм. Физический фотохромизм обусловлен переходом в электронно-возбужденное состояние.

Химический фотохромизм связан с глубокими внутримолекулярными перестройками вещества, приводящими к временному образованию термодинамически нестабильных химических соединений. Иначе говоря, при физическом фотохромизме не происходит разрушения молекулы, в нашем случае красителя, в отличие от химического.



Изменение светопоглощения и люминесценции вызвано резким изменением хромофорной системы с перестройкой молекулы [87].

Для фотохромных систем характерно следующее:

изменения структуры обратимы – из т/д стабильного соединения образуются метастабильные соединения;

со структурными изменениями меняются свойства, например окраска;

прямая и обратная реакция могут протекать через возбужденные S или T – состояния, соответственно время жизни метастабильного состояния очень разные;

фотохромные системы часто бывают термохромными, т.е. изменяющие цвет под воздействием теплоты;

хотя теоретически прямую и обратную реакции можно повторить любое число раз, но практически происходит «старение» и ограничивается число циклов из-за побочных реакций [88].

Большинство фотохромных систем основано на расщеплении связей, изомеризациях, редокс реакциях.

Расщепление связей может протекать гомо- или гетеролитически: гомолитически – —C—C— связи в бисарилимидазолах, N—N— в нитрозодимерах; гетероциклически – полиметины (мероцианины, триарилметильные красители).

Изомеризация между E и Z изомерами у ненасыщенных соединений ($\Delta\lambda > 100$ нм): стильбены, полиметины, индигоиды, азосоединения, триазины и др., с раскрытием цикла в спиропиранах (таутомерия).

Окислительно-восстановительные системы – это перенос электрона под действием света между донором и акцептором: хлорофилл, тиазиновый краситель Fe^{2+} .

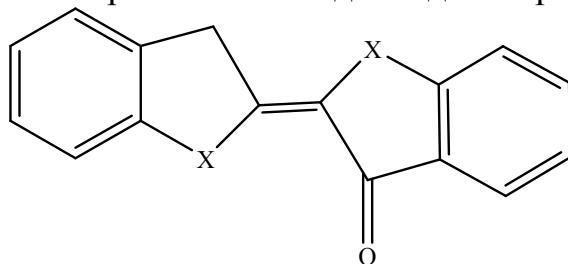
Ниже приведены примеры фотохромных систем, основанных на вышеприведенных причинах (табл. 1.10).

Таблица 1.10

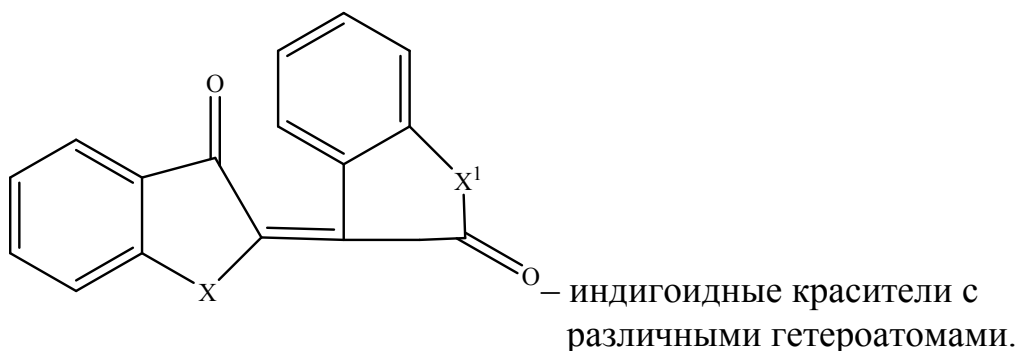
Характеристика фотохромных органических систем с обратимым фотопереносом электрона

Фотохромная система	Среда	$\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon_{\text{A}}^{\text{макс}}$, л/(моль·см)	$\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon_{\text{B}}^{\text{макс}}$, л/(моль·см)	k'_{T} , с ⁻¹
Трифенилен + ПМДА	Хлористый метилен	415	$1,4 \cdot 10^3$	600	$\sim 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$ (15°C), $8,4 \cdot 10$ (25°C)
Фенотиазин + фталевый ангидрид	Ацетон полиметилметакрилат	320	$5,5 \cdot 10^3$	460, 550	—	$3,5 \cdot 10^{-5}$ (0°C), $E_{\text{акт}}=210$ кДж/моль

Фотохромные тиюиндигоидные красители:

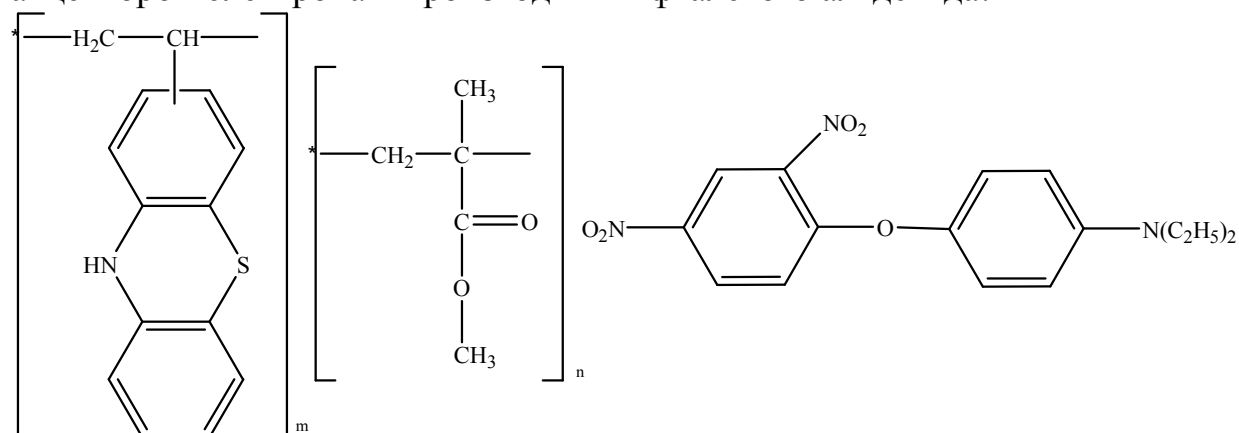


– индигоиды X = NH;
– тиюиндигоиды X = S;



Фотохромия тиюиндиго вызвана фотоизомеризацией, а индиго не подвергается фотохромизму.

В донорно-акцепторных системах, где возможно образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии, фотохромный эффект наблюдается при возбуждении с длиной волны в области полосы переноса заряда, например в пленке, содержащей хромофор фенотиазин с акцептором электрона – производными фталевого альдегида:



Облучение светом с длиной волны полосы поглощения фенотиазина $\lambda=313$ нм приводит к резким изменениям в спектрах поглощения пленки (рис. 1.24).

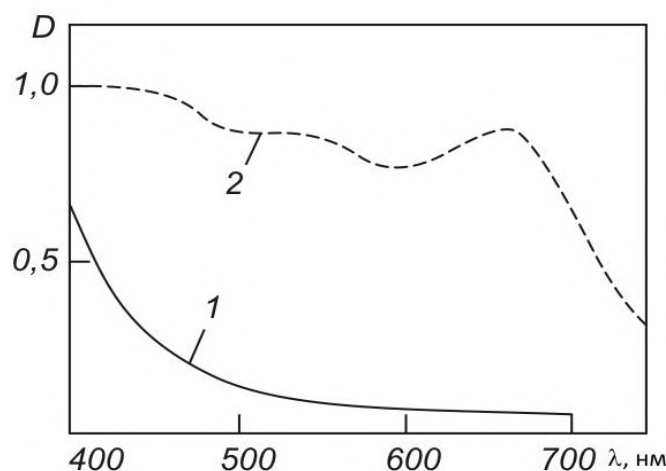
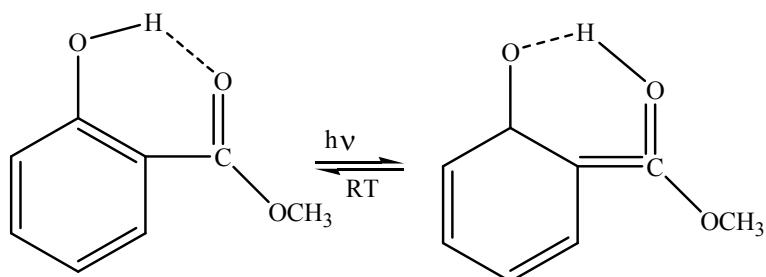


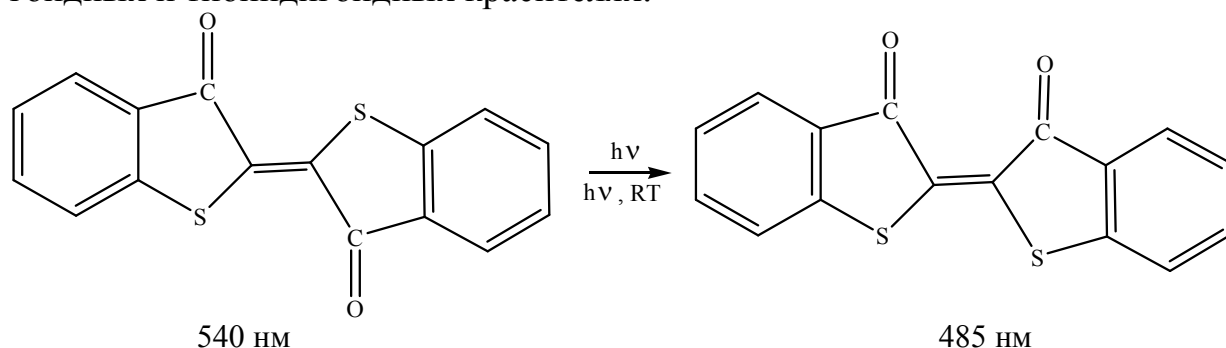
Рис. 1.24. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм комплекса фенотиазина с фталевым ангидридом в полиметилметакрилатной пленке

Таутомерные превращения – бензоидно-хиноидную в метилсалицилат:



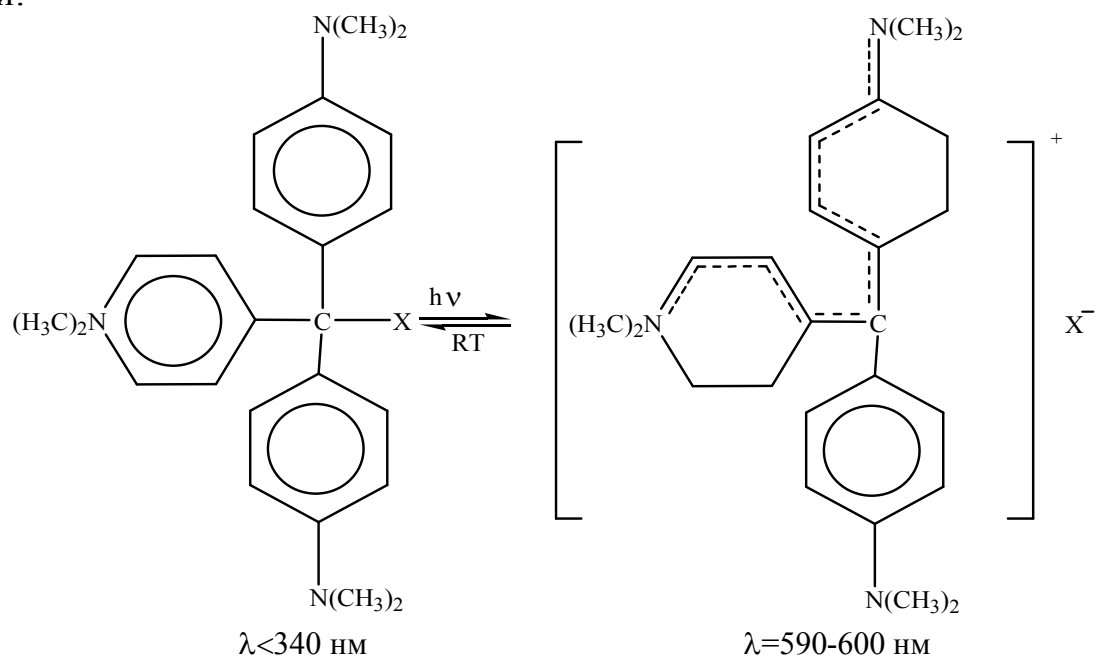
Внутримолекулярный перенос протона осуществляется благодаря перераспределению электронной плотности в возбужденном состоянии.

Цис-транс-изомеризация вокруг двойной связи —HC=CH— обусловлена фотохромными переходами в стильбене, а вокруг связи – в индигоидных и тиюиндигоидных красителях:



Изомеризация вокруг двойной связи —N=N— осуществляется у производных азобензола.

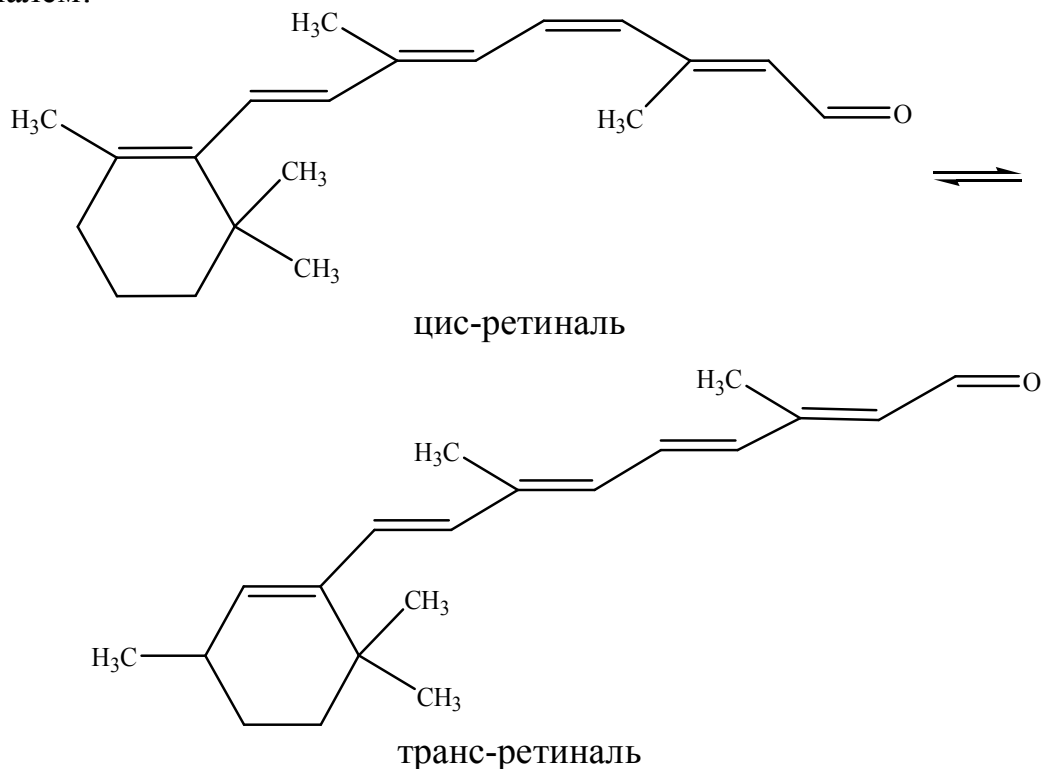
Возможен и гетеролитический разрыв связи с образованием ионов в лейкосоединениях трифенилметановых красителей при их фотовозбуждении:



где X – H, OH, CN, SO₃H.

Диссоциация на ионы зависит и от диэлектрической проницаемости среды; среда с $\epsilon = 4,5$ – критическое значение. ниже которого не наблюдается фотодиссоциация на ионы.

Зрение также является фотохромным процессом, происходящим с альдегидной формой витамина А – ретиналем. Зрительный пигмент родопсин представляет собой комплекс белковой компоненты – опсина с 11 цис-ретиналем:



Под действием света 11 цис-ретиаль превращается в транс-ретиаль, что приводит к распаду комплекса. Фермент – изомераза регенерирует в темноте 11 цисизомер



Скорость обесцвечивания фотохромных соединений зависит от состояния матрицы: скорость релаксации уменьшается при переходе от жидкого раствора к твердому, что вызвано пространственными затруднениями возвращения фотоиндуцирования стереоизомеров в исходное состояние (рис. 1.25).

Для защиты глаз от излучений можно использовать триарилметановые красители в лейкоформе (малахитового зеленого и др.), спиропираны, неорганические галогениды щелочных металлов.

TiO_2 используется для очистки поверхности, например, одежды.

Цис-транс-формы красителей вызывают преобразование солнечной энергии в механическую или химическую.

Цис- трансфотополимеры вызывают фотосжимаемость из-за конформационных различий.

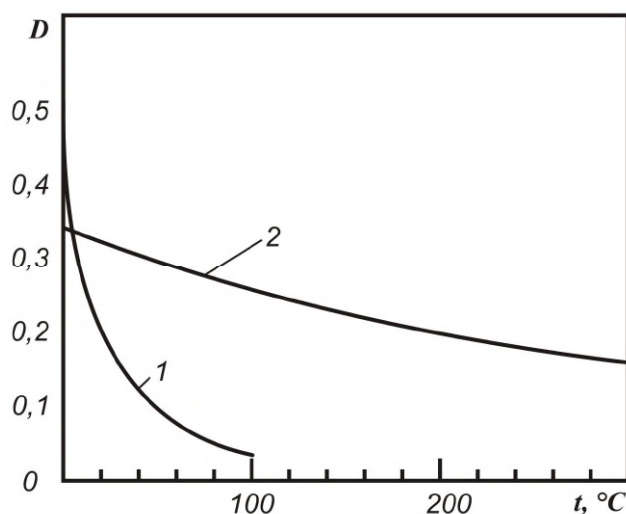
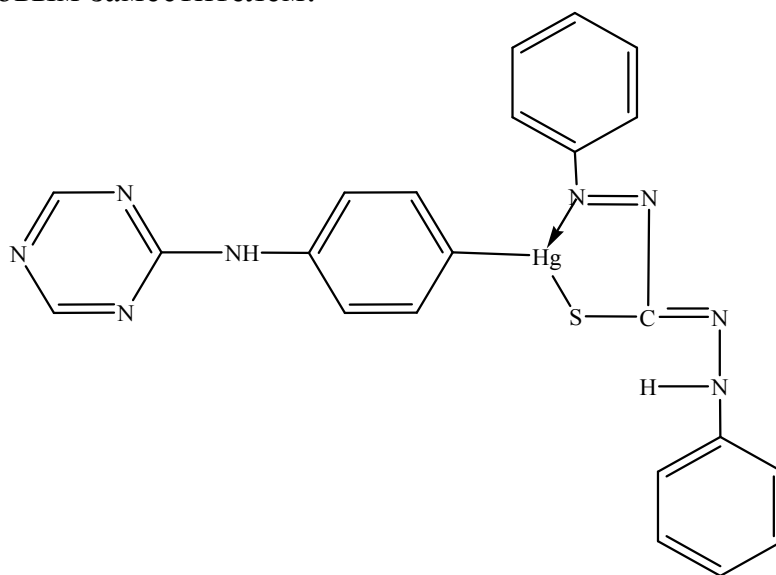


Рис. 1.25. Кинетика термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы: 1, 3, 3 – триметил - 6' нитроспиропирана в толуоле (1) и в полиметилметакрилате (2)

Фотохромные покрытия наносятся на требуемую основу в виде пленок. Ткани часто окрашивают фотохромными красителями – производными диизонантов металлов. Применение фотохромных покрытий в военной камуфляжной технике ограничено в значительной степени маскировкой тех объектов, которые неподвижны или перемещаются по однообразному ландшафту.

Для крашения нейлона предложен 1, 5 – дифенилтиокарбозанат ртути с триазиновым заместителем:



В зависимости от интенсивности падающего света, температуры и влажности фотонайлон изменяет окраску от оранжевой через серую до го-

лубой. На солнечном свете окрашивание происходит ~11 мин, время полуобесцвечивания в темноте – 14 мин.

Пригодны и азокрасители, обесцвечивающиеся на поверхности ткани в результате транс- цис-изомеризации под действием света. Используются п и о – оксиазокрасители (дисперсные), придающие ацетатным тканям фотохромные свойства (рис. 1.26).

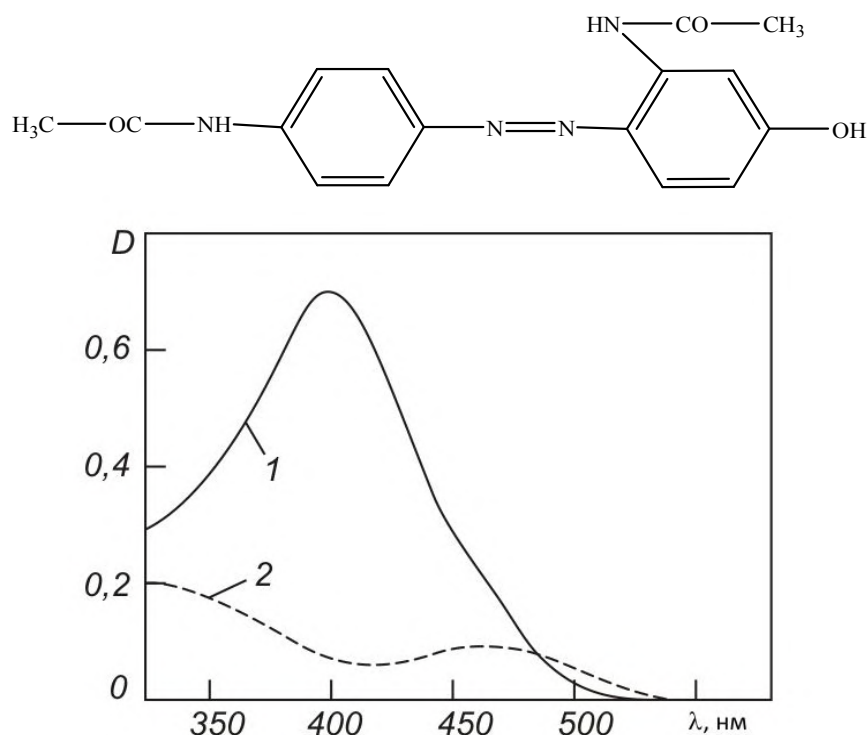
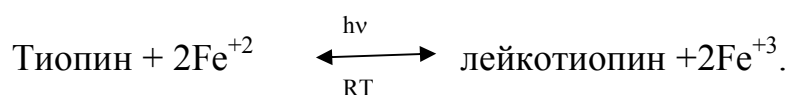


Рис. 1.26. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм-оксиазокрасителя в ацетатной пленке

Используются и тиоиндигодные красители.

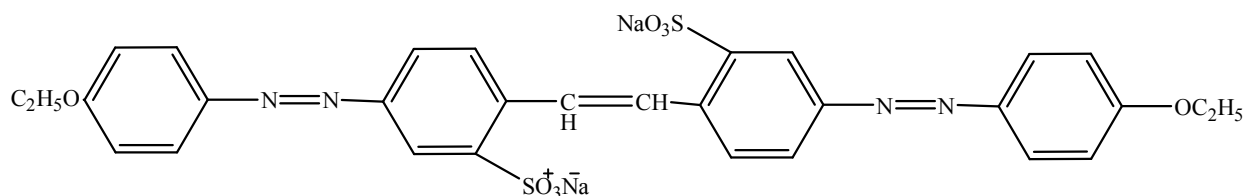
В преобразователях солнечной энергии в электрическую – фотохромизм вызван Red-Ox реакциями; например, это ячейки, в которых ток протекает между электродами, погруженными в облучаемый фотохромный раствор, например



В темноте система смещена в левую сторону; на свету краситель быстро переходит в лейкоформу. (Без доступа O₂ система является высокообратимой, ЭДС = 0,22 в). Используются и системы:

Метилвиологен – красители (метиленовый голубой, рибофлавин, профлавин).

Изменяются и механические свойства самой пленки, например: 2 – окси-этилметакрилата с диметилакрилатом и фотохромным хризофенином ЦП:



При освещении гель сжимается на 1,2%, в темноте возвращается в исходное состояние, а в случае полиспиропиранов гель сжимается до 6% (рис. 1.27).

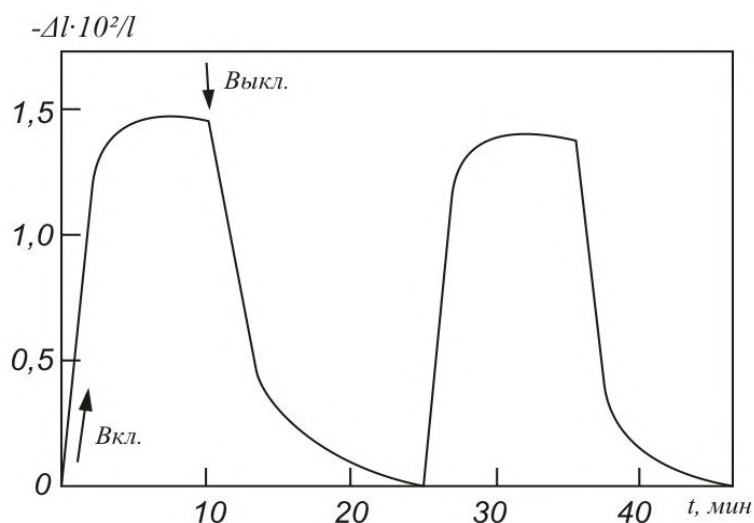
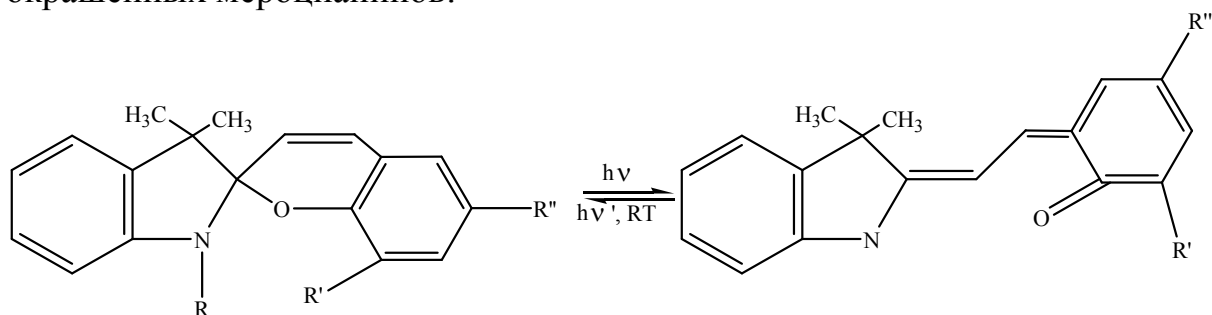


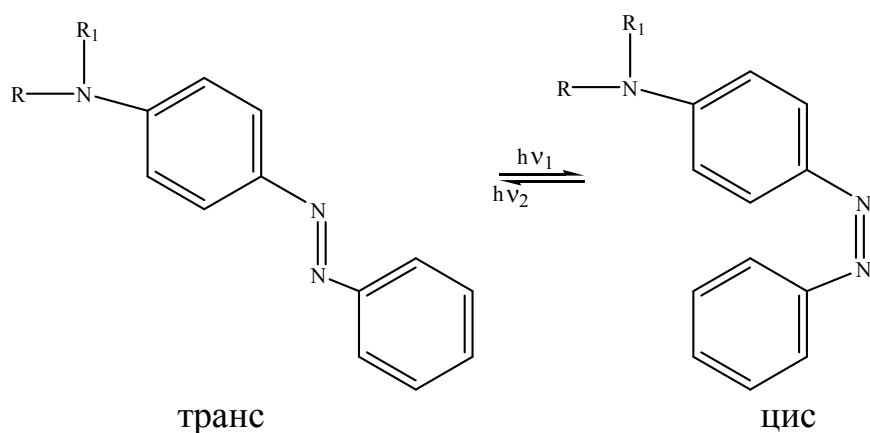
Рис. 1.27. Фотоиндуцированное изменение длины пленки сополимера этилакрилата и бис-3,3-диметилспиропирана ($\lambda=0,48$ нм) (Вкл. и Выкл. – моменты включения и выключения света)

Большинство E – и Z – форм азосоединений не обнаруживает люминесценции, за исключением E-азобензолов алкилоамино- и диалкиламиноазобензолов, которые слабо люминесцируют в твердых матрицах при низкой температуре.

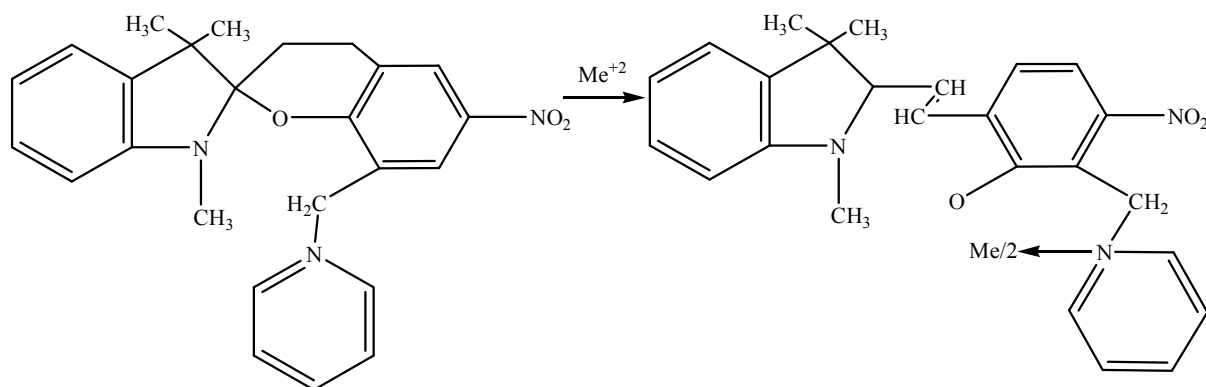
Спиропираны. Фотохромизм поглощающих в Уф-области спиропиранов основан на фотодиссоциации связи C=O, приводящей к образованию окрашенных мероцианинов:



В азосоединениях фотохромизм осуществляется через n, π^* -природу нижнего триплетного состояния



Некоторые фотохромные соединения способны реагировать с ионами, в частности, спиропираны, что используется для обнаружения и определения количества ионов металлов, (Zn, Co, Cu) в ацетон-спиртовых растворах. Комплексы имеют оранжевую или красную окраску, возникающую в результате появления мероцианиновой формы вещества:



Полимерный фотохромный материал на основе дитизоната ртути имеет фотоиндуцированную полосу поглощения при $\lambda=480$ нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon=5,0 \cdot 10^4$ л/моль·см.

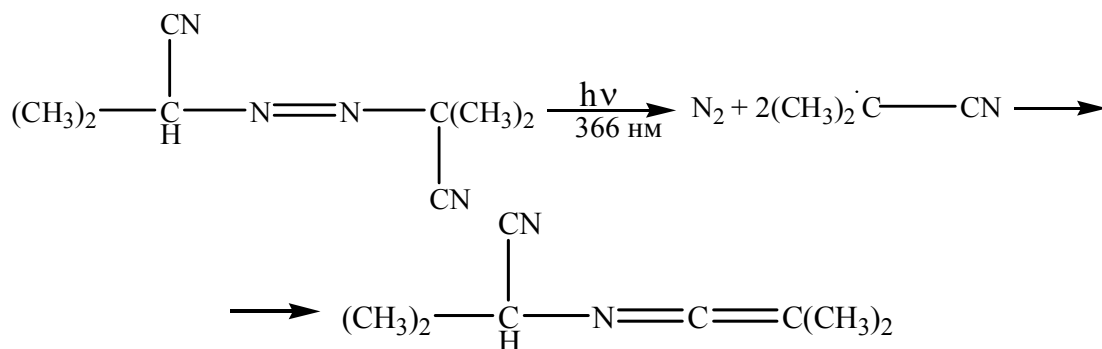
Фотохромные материалы используются и в качестве дозиметров, основанные на их чувствительности к радиоактивному излучению и электронному потоку. В этом случае пригодны полимерные и желатиновые слои лейкоцианидов трифенилметановых красителей (малахитового зеленого), а также спиропиранов.

Фотохромные монокристаллы, легированные железом, титаном, стронцием, являются перспективными для измерения характеристики высокоэнергетических частиц.

Кроме спиропиранов или триарилметановых красителей в лейкоформе нашли применение в качестве фотохимических материалов полициклические и гетероциклические углеводороды, обладающие триплет-триплетным поглощением: хризен, 1, 2-бензкорона, пицен. С целью увеличения углов зрения пилотов самолетов и большего для них удобства предложена разновидность фотохромного защитного устройства с активацией

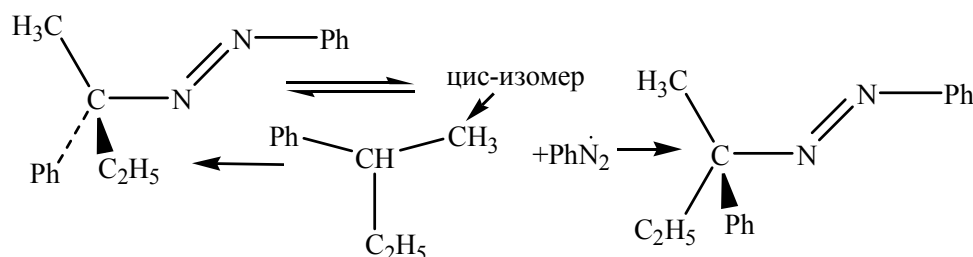
фотохромного материала дополнительным источником активирующего излучения. Фотохромный элемент выполнен в виде контактной линзы, вставленной в глаз, а активация осуществляется источником УФ-излучения, смонтированного либо на гермошлеме, либо в кабине (от ядерного взрыва, лазеров), могут быть использованы полимерные фотохромные фильтры.

Алифатические азосоединения, такие как 2,2'-азобис-2 метилпропионитрил (азоизобутиронитрил), под действием света распадаются на свободные радикалы (квантовый выход $\phi=0,43$), что используется для инициирования радикально-цепных процессов



Полоса с максимумом 350 нм ($\epsilon=15$ л/моль·см) соответствует транс-изомеру, область полос с длиной волны 380 нм ($\epsilon=140$ л/моль·см) - цис-изомеру. Эта полоса поглощения соответствует переходу $n \rightarrow \pi^*$, в котором электрон переносится с несвязывающей орбитали азота на разрыхляющую π^* -орбиталь. При прямом или сенсibilизированном фотолизе алифатических азосоединений осуществляется изомеризация вокруг $-\text{N} = \text{N}-$ связи.

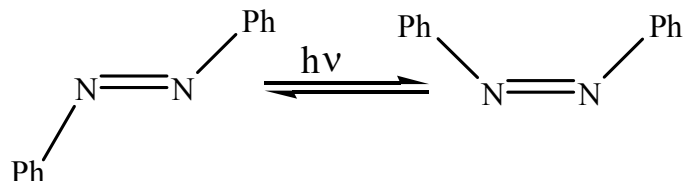
Реакционным состоянием азосоединения может быть самое низкое состояние (π , π^*), но, возможно, также плоское триплетное состояние (n , π^*), где атом азота может быть в инвертированном возбужденном состоянии:



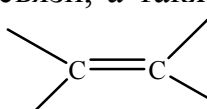
Циклические алифатические азосоединения выделяют азот при облучении.

Спектр поглощения азоароматических соединений существенно отличается от спектра соответствующих алифатических азосоединений из-за сопряжения азогруппы с ароматической системой. Наблюдается полоса средней интенсивности в видимой области и сильная полоса в ближнем

ультрафиолете. Длинноволновая полоса соответствует переходу $n \rightarrow \pi^*$, коротковолновая – $\pi \rightarrow \pi^*$. Энергия возбужденного состояния при фотолизе соответствует транс-цисизомеризации:



Примером фотохромизма может служить цис-трансизомеризация азокрасителей относительно азосвязи, а также изомеризация в стильбено-

вых производных относительно  связи. При этом изменяется спектр поглощения красителей (рис. 1.28).

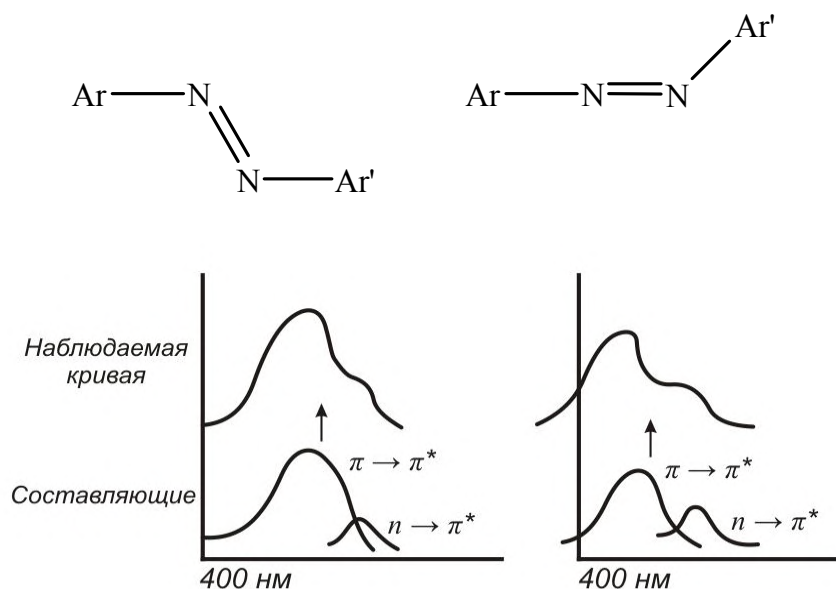


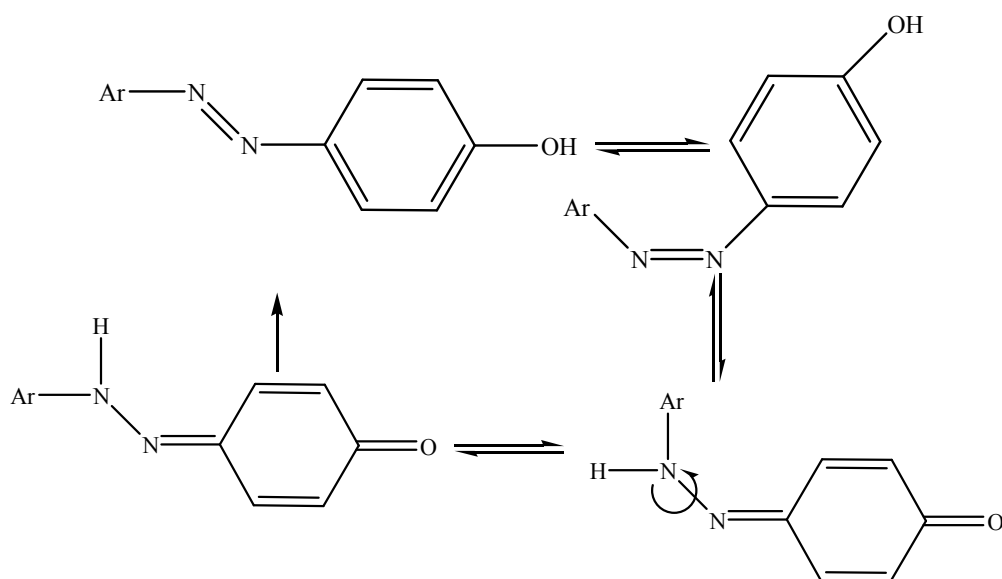
Рис. 1.28. Изменение спектров поглощения красителей

Так, при переходе от транс-изомера – к цис-изомеру красителя $\pi - \pi^*$ переход становится более гипсохромным и менее интенсивным. Но при этом в противоположном направлении осуществляется $n - \pi^*$ переход, в котором цис-изомер красителя обладает батохромным сдвигом и более интенсивен, чем транс-изомер. В результате при наложении этих двух противоположно направленных эффектов спектр цис-изомера приобретает батохромный сдвиг. На волокне из-за взаимодействия красителя с субстратом этот вид изомеризации затруден.

Наличие сильно полярных групп также уменьшает вероятность фотохромизма, так как резонансные взаимодействия снижают энергию активации цис-транс-изомеризации. Так, красители, содержащие нитрогруппы

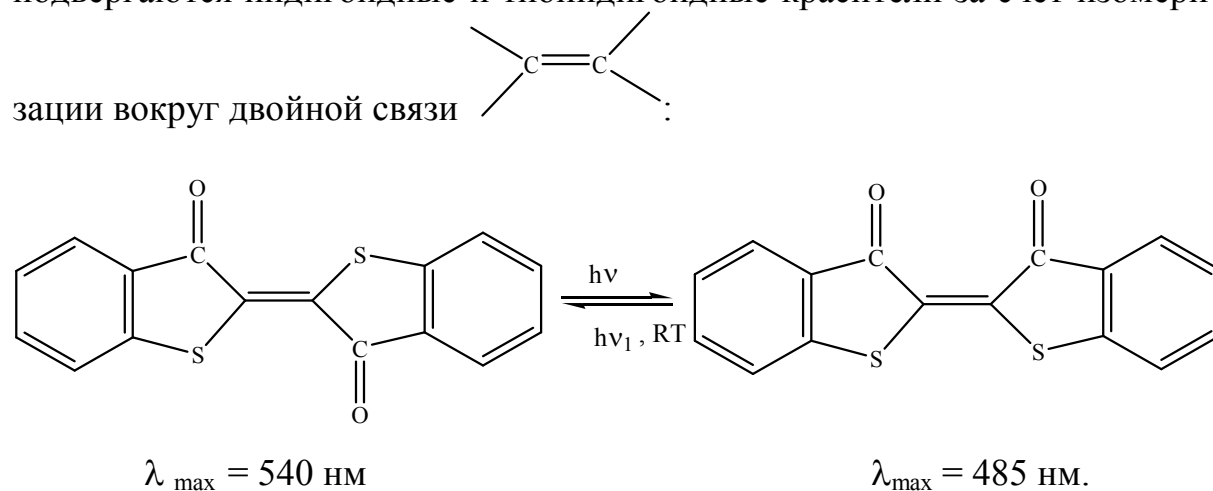
или другие полярные группы, обычно проявляют фотохромизм, что характерно для красителей красно-синего диапазона. В то же время в красителях желтых и оранжевых цветов, не содержащих сильно полярные группы, это явление весьма распространено. Для предотвращения фотохромизма можно ввести, например, ОН-группы в орто – или пара положении по отношению к азогруппе.

Это приводит к равновесию гидроксиазокрасителя с гидразонной формой, в которой сразу же происходит поворот вокруг одинарной связи, и краситель превращается в транс-изомер:



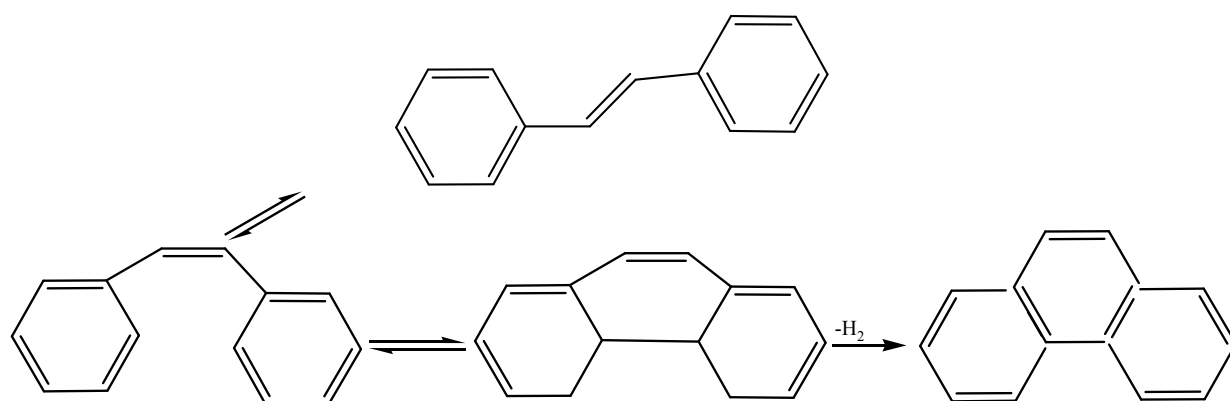
Кубовые красители сорбируются целлюлозным волокном в виде лейко-формы. При окислении цвет восстанавливается. Цианиновые красители при фотохромизме вызывают батохромный сдвиг.

Изомеризация вокруг двойной связи – НС = СН – вызвана фотохромными переходами в таких соединениях, как стильбен (оптические отбеливатели), в полиметиновых красителях. Фотохромным превращениям подвергаются индигоидные и тиюиндигоидные красители за счет изомеризации вокруг двойной связи

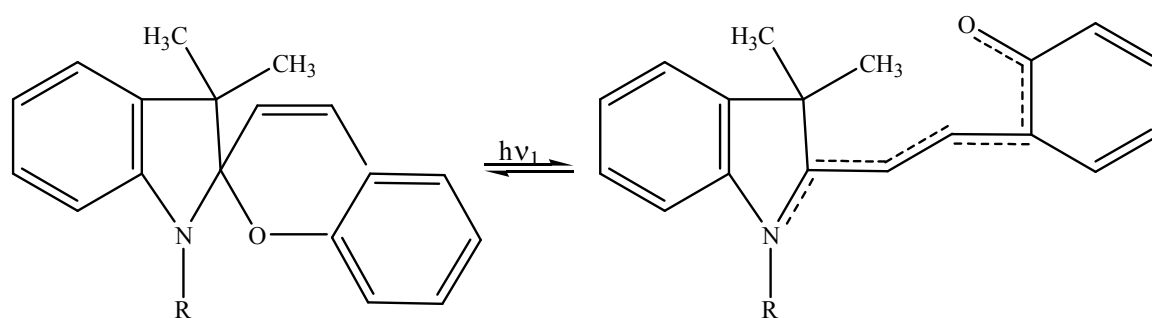


В соединениях типа азометина, в формазанах, содержащих связи $-N=C-$ и $N=N'-C'=N-NH-$ соответственно, также может наблюдаться изомеризация.

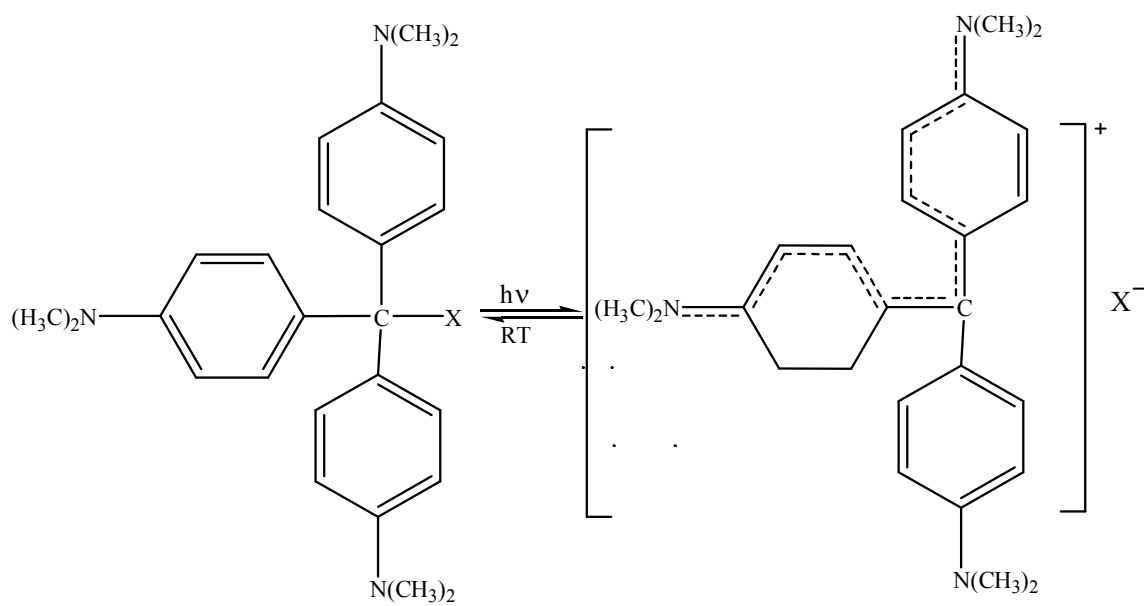
Во всех вышеперечисленных соединениях, содержащих двойные связи $-C=C-$, $-N=N-$, $-N=C-$, кроме изомеризации при фотовозбуждении, могут протекать реакции фотоциклизации, в инертной среде являющихся обратимыми; например, для цис-стильбена:



Спиропираны – наиболее важный класс органических фотохромных соединений, так как подбором левых и правых фрагментов молекулы и введением различных заместителей можно изменять в широких пределах спектральный диапазон фотохромных переходов и время жизни фотоиндуцированных форм:

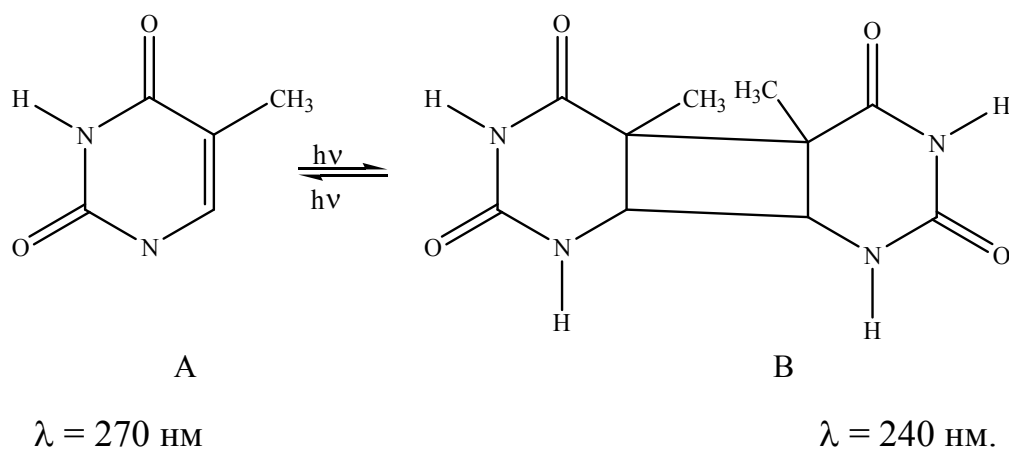


При фотовозбуждении может происходить и разрыв связи с образованием ионов, например, для трифенилметановых красителей. Необходимым условием может быть полярность среды ($\epsilon > 4,5$):



где X = H; OH; CN; SO₃H.

Интерес при создании фотохромных соединений представляют α , β - ненасыщенные циклические кетоны, полиацены и их гетероаналоги. При этом после облучения образуются димеры, как для тимина:



Фотодимеры полиаценов и их гетероаналоги в обычных условиях не склонны к термическому переходу в исходное состояние, что делает их очень устойчивыми во времени. К тому же реакции фотомеризации сопровождаются резким изменением спектров поглощения, как видно из данных табл. 1.11.

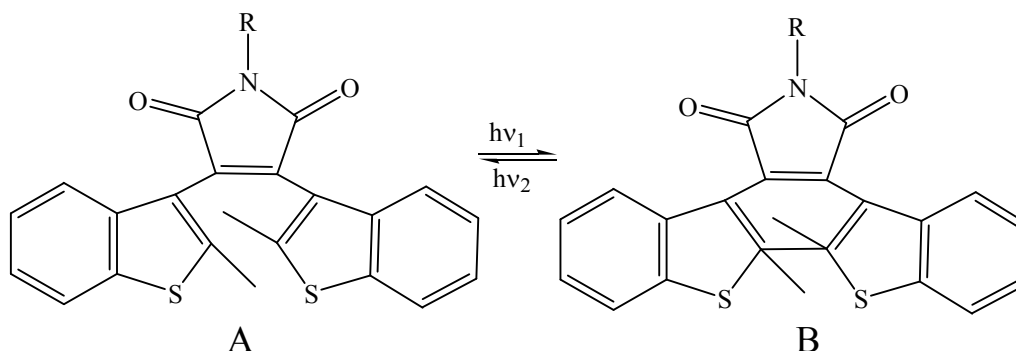
Таблица 1.11

Изменение спектров полиаценов при облучении

Показатели	Антрацен		Тетрацен		Пентацен		Соль акридин-зина		Соль бензакридин-зина	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
λ_{max} , нм	379	270	471	280	576	280	405	300	500	365

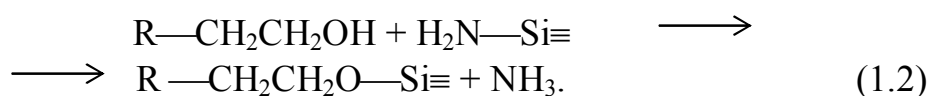
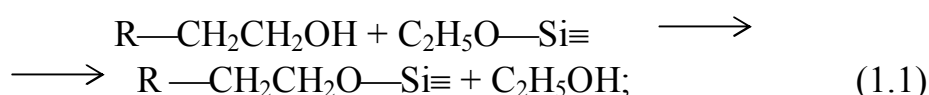
Для получения функциональных полимерных материалов, свойства которых можно регулировать световым излучением, в макромолекулы вводят фотохромные фрагменты, которые позволяют изменять характеристики полимеров под действием светового облучения.

В качестве фотохромных фрагментов перспективны 1,2-дигетергилэтены (ДАЭ). Такие соединения под действием света испытывают обратимые фотопревращения между бесцветной открытой формой А и окрашенной циклической формой В, обусловленные валентной изомеризацией между ними:

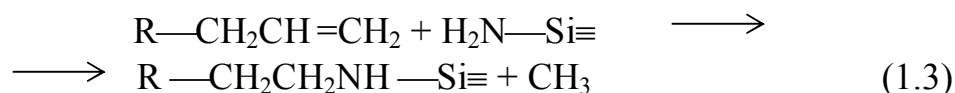


В работе [89] эти фрагменты вводили в структуру кремнийорганических полимеров – полисилоксанов и полисилозанов, которые под действием влаги воздуха образовывали прозрачные фотохромные полимерные покрытия. Фотоокрашивание осуществлялось под действием УФ-света с длиной волны 380 нм, а фотообесцвечивание – при облучении видимым светом с длиной волны более 500 нм.

При взаимодействии ДАЭ с этилсилимигатом-40 или полиизононилсилазаном фотохромный фрагмент входит в структуру полимера за счет протекания следующих реакций:

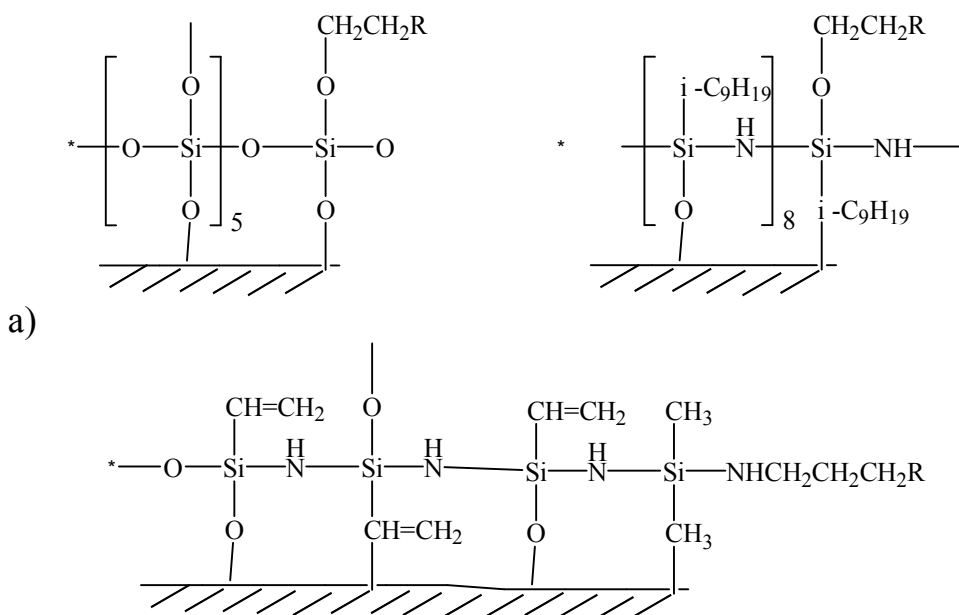


В последнем случае для непредельных производных реакция может идти по следующему типу:



Группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ этилсиликата и группы NH_2 полисилозанов реагируют с влагой воздуха и поверхностью, образуя трехмерные силиконовые покрытия.

Структура полимерных покрытий может быть следующей: а – для различных полисилозанов:

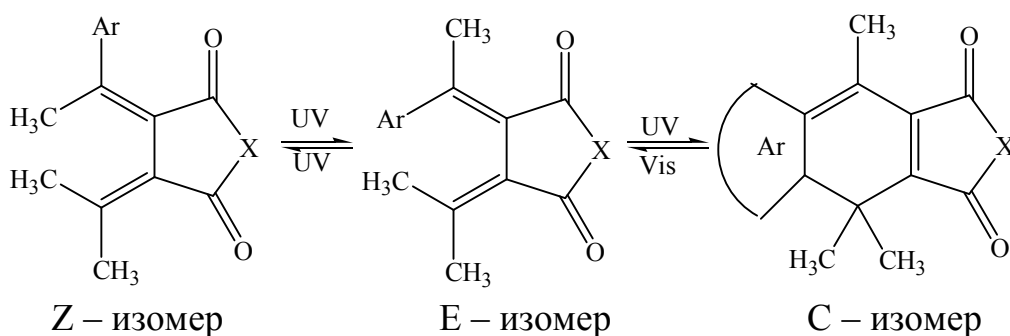


Светочувствительность поливинилдиметилсилазанов возрастает с увеличением содержания дигетарилэтенновых фрагментов в полимерной цепи.

При введении в полимерную цепь фотохромных соединений максимум полос поглощения как в открытой, так и циклической форм сдвигается в сторону больших длин волн.

Более высокими фотохромными характеристиками обладают полимеры на основе функциональных фульгимидов, олигосилоксанов и олигосилазанов с последующей иммобилизацией полученных структур на полимерной подложке, приводящей к образованию «сэндвичевых» пленок путем молекулярной сборки [90]. В качестве подложки можно использовать полиизотерефталат 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (ПИТД).

Фульгиды и фульгимиды существуют в трех изомерных формах:



где $\text{X} = \text{O}, \text{NR}$.

Все три изомера находятся в фотохимическом равновесии, причем фотохромные превращения происходят только между E – и C – формами.

На примере фульгимидсодержащей олигосилоксановой пленки образующаяся трехмерная структура на поверхности полиарилатной пленки может быть представлена следующим образом:

ных связей с ионами металлов, а также возможностью вызывать изменение фотооптических свойств таких систем [91].

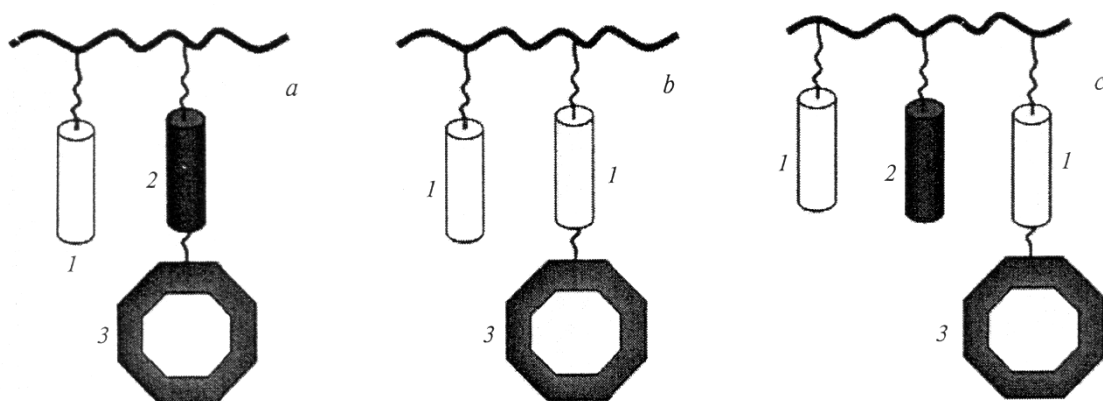


Рис. 1.29. Схематическое изображение макромолекул бинарных (а, б) и тройных (с) сополимеров, состоящих из мезогенных (1), фотохромных (2) и краунсодержащих (3) фрагментов

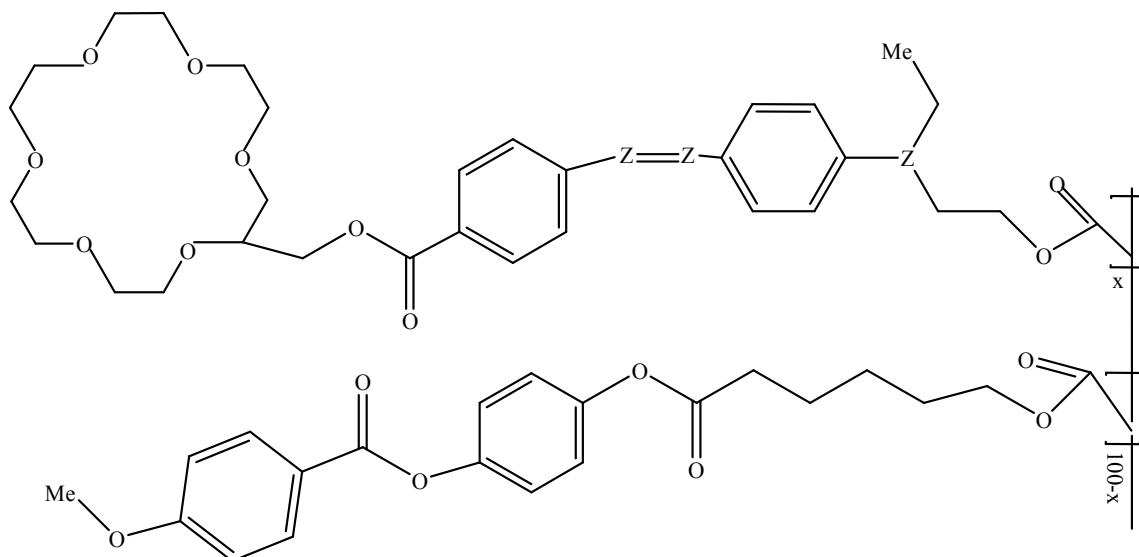
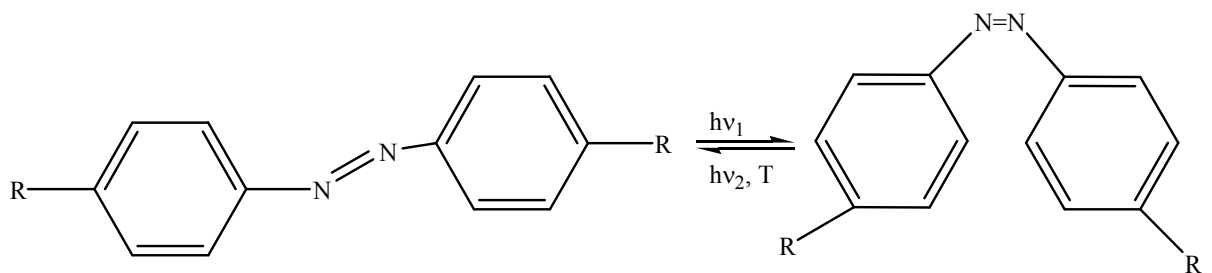
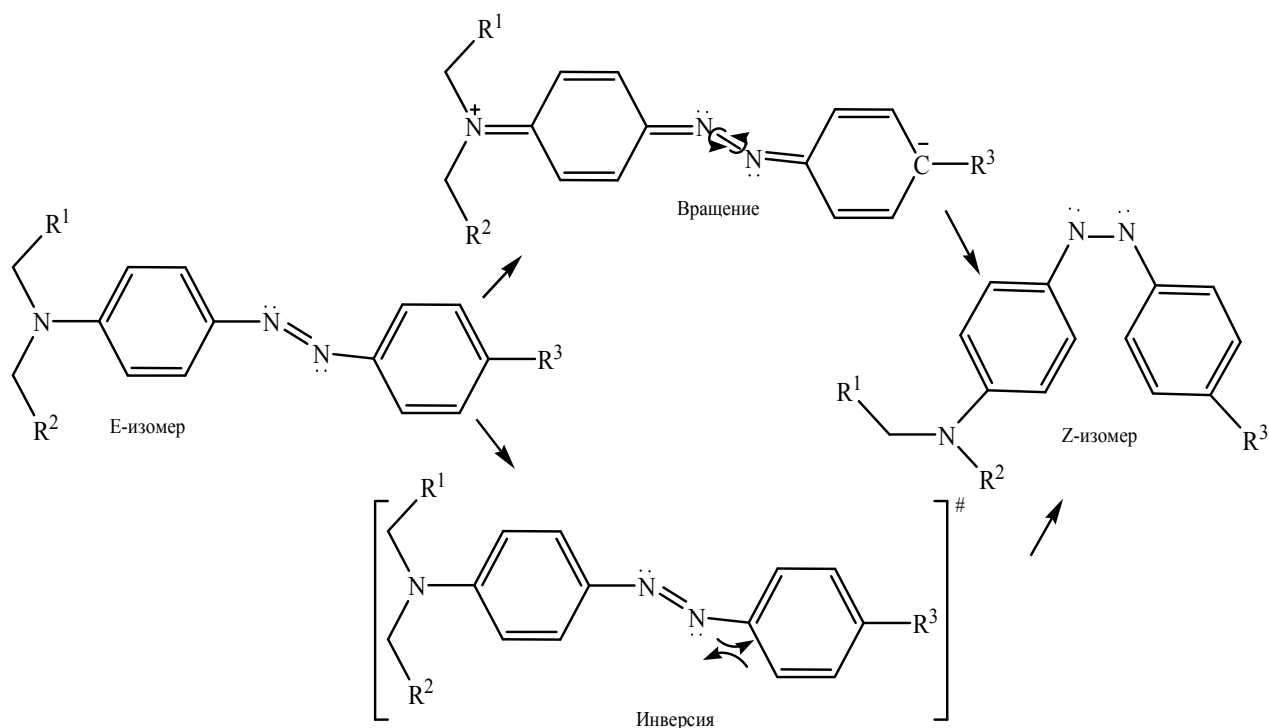


Рис. 1.30. Пример синтезированного полимера

Прямой процесс E – Z-изомеризации таких сополимеров под действием света соответствует π – π^* переходу красителя. Из-за нестабильности Z - формы азосоединения обратный процесс протекает самопроизвольно, но может ускоряться при облучении светом с длиной волны, соответствующей n – π^* переходу, или при нагревании:



Реакция E – Z-изомеризация может идти по двум механизмам - инверсионному и ротационному:



Существенное различие механизмов заключается в том, что изомеризация по ротационному механизму происходит через биполярное переходное состояние и сопровождается относительно большим изменением объема, в то время как для гибридизации атома азота по инверсионному механизму не требуется значительного свободного объема. Электронодонорные и –акцепторные заместители в азобензоле стабилизируют биполярное переходное состояние ротационного механизма, делая его энергетически более выгодным [91].

Фотохромная группа в сополимере может содержать донорные и акцепторные концевые заместители, поэтому возможно существование двух равновесных форм (рис. 1.31).

Стабилизация формы II достигается за счет эффекта push –pull, вызванного наличием с одной стороны донорного концевого заместителя (D), а с другой – акцепторного заместителя (A). За счет перераспределения электронной плотности в молекуле красителя характер двойной связи N = N становится менее выраженным. Поэтому процесс изомеризации E → Z и Z → E может происходить по ротационному механизму через мезомерную II форму за счет вращения заместителей вокруг связи между атомами азота (рис. 1.31).

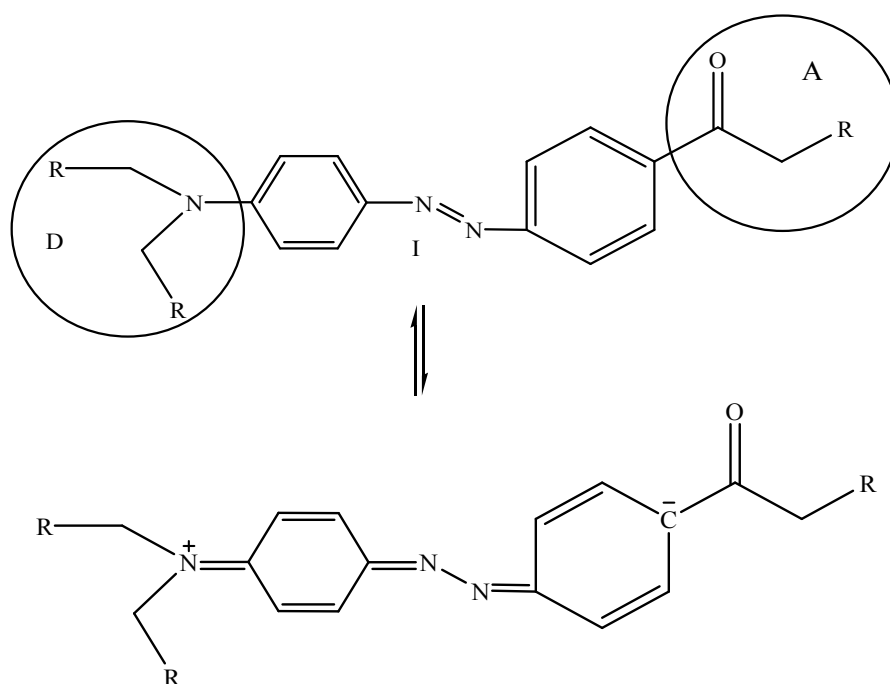


Рис.1.31. Схема двух равновесных форм

Кроме фоточувствительных полимеров, содержащих азобензольные группы и обладающих линейной топологической цепи, в последнее время внимание исследователей обращено на дендритные системы – особый класс сверхразветвленных соединений, характеризующихся сферической симметрией.

Особый интерес представляют фотоактивные дендримеры, образующие жидкокристаллические фазы из-за способности таких соединений к самоорганизации и тем самым возможности управления их молекулярным строением и супрамолекулярной структурой под действием света.

Это могут быть, например, карбоксилановые гомо-, блок-дендримеры и статистические дендримеры второй генерации с мезогенными азобензолсодержащими алифатическими концевыми группами (рис. 1.32).

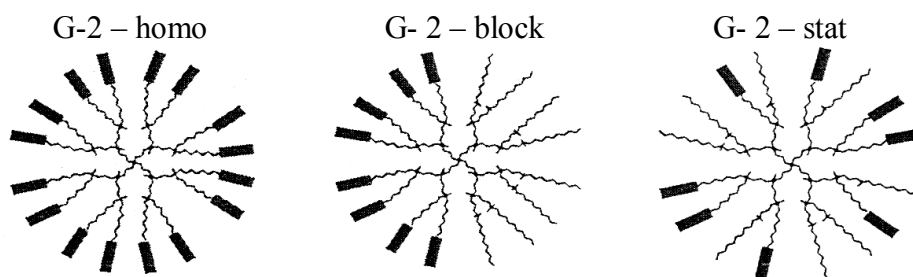
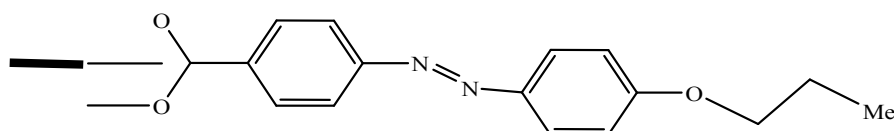
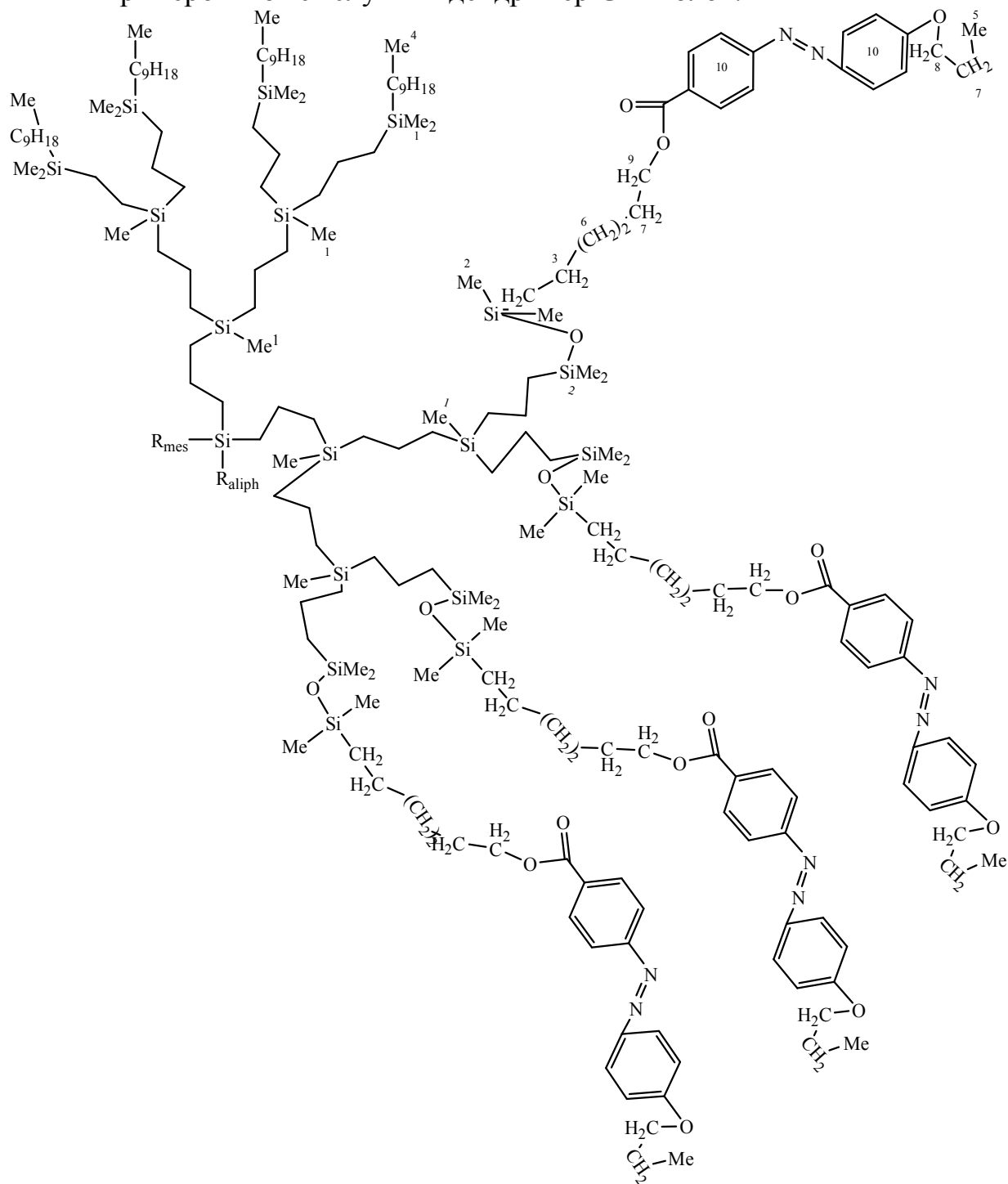


Рис. 1.32. Схематическое изображение синтезированных в работе фотохромных карбоксилановых ЖК-дендримеров:

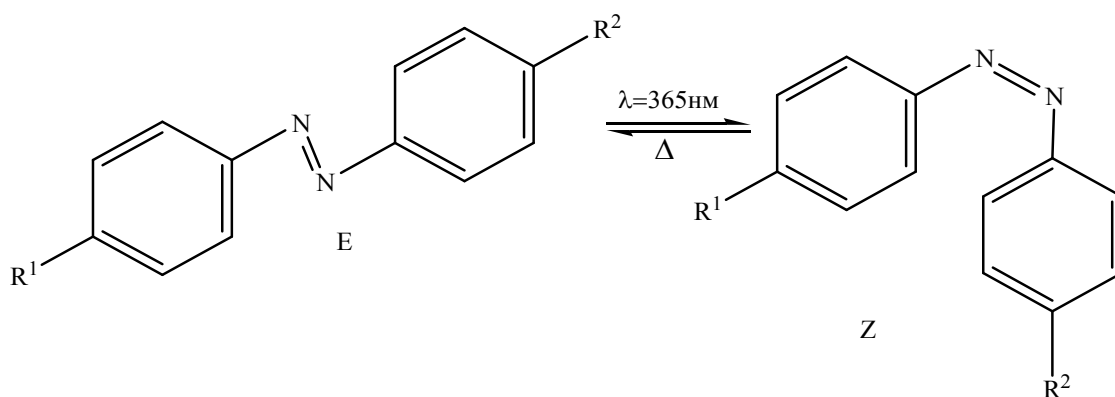


Азобензольный фрагмент выполняет двойственную функцию: с одной стороны, его жесткая анизометрическая форма обеспечивает возможность формирования жидкокристаллической фазы; с другой – наличие хромофора придает дендимеру необходимую чувствительность к действию света.

Примером может служить дендимер G – 2 блок:



Под действием УФ – света происходит процесс E – Z изомеризации азобензольных групп, что характерно и для азокрасителей [92]:



Ниже приводятся примеры получения фотохромных материалов. В работе [93] дается метод получения фотохромного текстильного материала, который включает в себя смешивание фотохромного красителя из красного, синего или желтого красителя и чернильной смолы, ДМФА, осушающего агента. Затем следуют печатание фотохромными чернилами, которые содержат фотохромный краситель – 15- 25 %, смолу – 65-80%, органический растворитель – 5 -10%, а затем сушка при температуре 120 - 150°C.

В другой работе [94] силикагель, смешанный с фотохромным красителем, наносили на шерсть с образованием фотохромного покрытия. Такая обработанная шерсть демонстрировала очень быстрое изменение цвета. В качестве прекурсоров использовали 5 различных силанов, при этом фотохромные свойства слабо зависят от типа силанов, в то время как они влияют на жесткость.

Часто при печатании тканей катионными красителями метод заключается в смешивании катионных красителей X,% с природными модификациями загустителей (содержание твердого вещества – 10 - 60%), уксусной кислотой– 0,5%, мочевиной – 3% в воде до образования печатной краски. Затем следуют печатание, нагрев до 125 °C и запаривание в течение 30 мин, промывка и сушка.

Краситель содержит: катионный фиолетовый 5BLH – 0,2%, катионный желтый X10 GFF – 0,4 -0,9% и катионный красный X5 GN – 0,1-0,2%. В качестве прекурсора использовали триалкоксисилан или 3-глицидокси пропилтриметоксисилан (GPTMS).

Метод получения фотохромной ткани включает [95]:

- крашение синтетических нитей фотохромным красителем;
- нанесение защитной поверхности.

Находят применение и фотохромные ламинаты [96]. Ламинаты, используемые в одежде, игрушках, ювелирных украшениях, содержат цветоизменяющиеся слои, содержащие производные спиропиранов, растворимые в олигомерах стирола с м.м. 200-6000. Например, смесь в соотношении 1:10 1, 3, 3 – триметил – 6 – трифторметилиндомин – 6 – (1 – пиперидинил) – спиронафтоксазин и сополимер стирола и α-метилстирола, нане-

сенная на синтетическую бумагу, показывает увеличение излучения после 1 мин в 7,3 раза светоизлучения, обесцвечивание в темноте через 2 мин и сохраняет 20-40% светоизлучения после 4 ч облучения.

В ряде работ [97] предлагается смешивать фотохромный краситель и волокнообразующий полимер и с помощью электропрядения образовывать волокно, в котором краситель глубже проникает в волокно, чем при обычном крашении.

Фотохромные волокна в виде нетканого материала используются как индикаторы УФ-дозы. В качестве волокна можно применять вискозное, полиэфирные волокна, обработанные фотохромным красителем Photopia AQ Ink Yellow-AQ-G [98].

Для фотохромных шелковых тканей использовались водорастворимые спироксазиновые красители. Они показывают высокую яркость при УФ-излучении и медленно изменяют цвет до оригинального при удалении УФ-света. Мокрая ткань демонстрирует лучшее фотохромное поведение, чем сухая [99].

Имеются обзоры [100] по использованию фотохромных красителей, демонстрирующие новые возможности при применении в пигментной печати.

Применение фотохромных красителей при покрытии гибридными неорганическими – органическими полимерами находит место в техническом текстиле, используемом в архитектуре, автомобильной, медицинской отраслях. Целью нанесения покрытия является улучшение износостойкости материала из стеклянного волокна и создание тонкого барьера для защиты материалов от агрессивной окружающей среды. Эти покрытия поглощают УФ-излучение, что предотвращает фотохимическое разложение.

Предложены новые фотохромные красители – производные 2, 4 – дихлор – 6 пламинофенил ртути (II) дитизонаты для крашения нейлона. Эти красители показали хорошие устойчивости к свету, отличную устойчивость к стирке и к трению, а также хорошие фотохромные свойства (цвет – оранжевый) [101].

Фотохромные полиуретановые покрытия. Фотохромные полиуретановые покрытия получают из следующих компонентов:

- органических полиспиртов;
- изоцианатов;
- фотохромных соединений;
- катализаторов.

Отношение NCO – групп к OH – группам меняли от 0,3:1 до 3:1 [102].

Для более эффективного использования фотохромных красителей применяют микрокапсулы, в качестве которых используют метилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, алкильные эфиры полиэтилена [103].

Для солнцезащитных линз предложены фотохромные полиалкоксиллированные производные -2Н – нафто [1,2-в] пираны 3Н-нафто[2,1-

в]пираны, инден [2, 1-f]нафто[1,2-в]пираны, причем каждый имеет один заместитель – A (C₂H₄)_x (C₃H₆)_y(C₄H₈)_zQ, где A=0, CO₂, CH₂; Q = C1-C5; x, y, z=0-50, x+y+z = 2-50 [104].

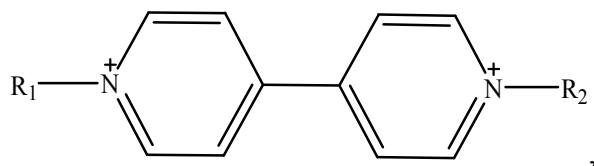
Для получения волокон Хамелеон использовали фотохромные соединения 4-(диметиламино)азобензол и его производные [105].

В работе [106] предложены новые фотохромные гидроксилат/карбоксилатные соединения нафтопирана с особыми заместителями в нафто-, инден и/или пирановых циклах, например в таких, как 2Н-нафто[1,2-б]пираны, 3Н-нафто [2,1-в]пираны, инден [2, 1-f]нафто[1,2-в]пираны, имеющие ≥1 карбоксильных или гидроксилатных заместителей в предшествующих формулах, вводимых в такие субстраты, как стекло, полимерные материалы, особенно в контактных линзах.

В другой работе предложены фотохромные нафтопирановые обратимые соединения, имеющие циклоалкильные эфирные заместители C(O)O R₁ в позиции 5 (R₁+C₃ – C₁₂ и др.) [107].

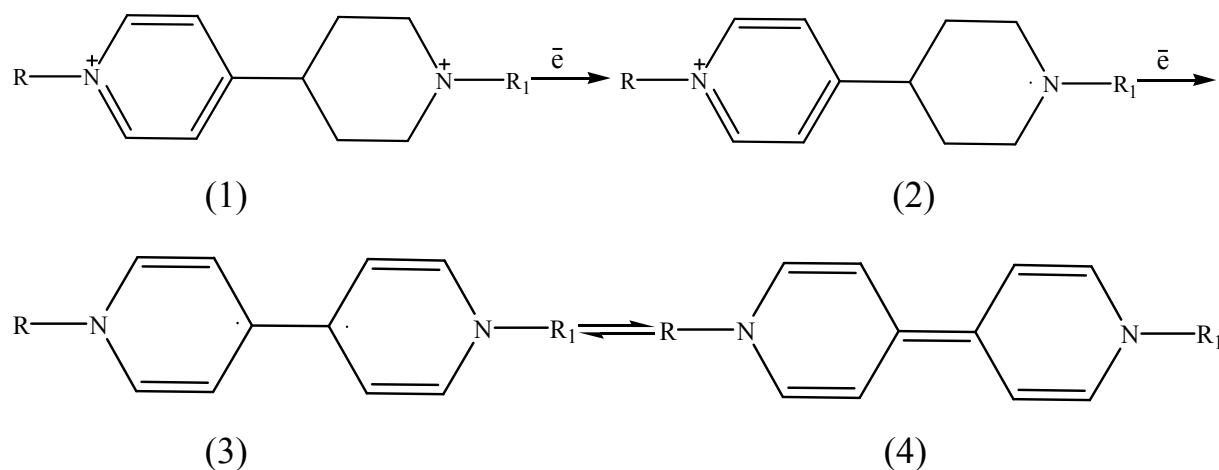
1.5. Электрохромные и термохромные материалы

Электрохромным эффектом называется явление обратимого изменения окраски под действием электрического тока. Среди широкого круга электрохромных соединений значительное место занимают производные 4,4' - бипиридилов (виологены) [108]



где R₁, R₂ – алкильные или арильные заместители.

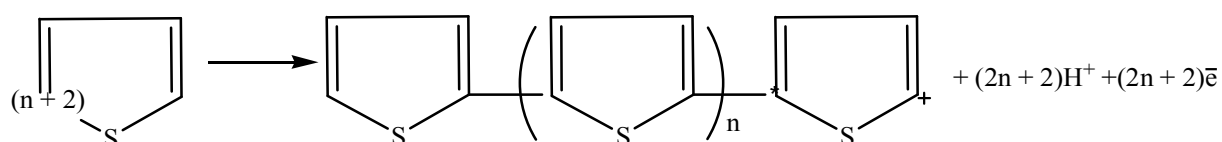
Электрохромные системы, содержащие в качестве рабочего вещества растворы таких электрохромных соединений, характеризуются высоким контрастом и большой скоростью переключения. В основе таких процессов изменения окраски лежат следующие химические реакции E – Z:



Дикатионная форма виологена (1) неокрашена. При восстановлении на катоде образуется катион – радикал (2), обладающий интенсивной окраской, оттенок которой зависит от заместителей R и R₁. При дальнейшем восстановлении возможно образование слабо окрашенного бирадикала.

Интерес, конечно, представляет первая стадия восстановления. Эти цветовые явления могут протекать в растворе, но перспективнее вводить виологены в полимеры или пленки. При введении их в боковые цепи полимеров редокс – потенциал на первой стадии снижается, а на второй – наоборот, возрастает. Это в целом приводит к более сильному разделению зарядов и их стабилизации. Процесс можно проводить и в условиях сорбции виологенов, которые связываются с полимерной матрицей за счет водородных связей в комплекс. Это является основой для получения новых электрохромных полимерных материалов, используемых, например, для визуальной оценки протекания или не протекания электрического тока на высоковольтных линиях:

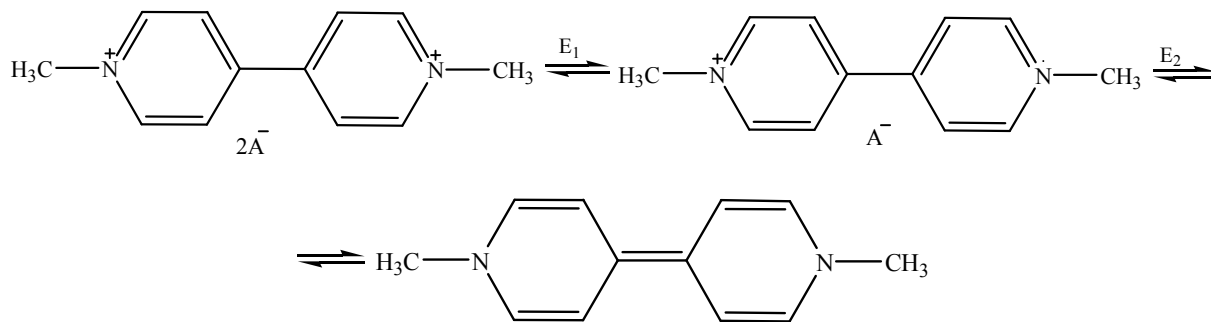
Полиитиофен



В качестве допанта добавляют, например, йод.

Интерес, проявленный в течение последних лет к изучению как мономерных, так и олигомерных виологенов N, N' – замещенных производных 4,4' – дипиридила – в значительной мере обусловлен их электрохромными свойствами. Среди электрохромных органических веществ виологены являются наиболее известными.

Для простейшего из виологенов – метил – виологена (MB²⁺) схема восстановления следующая:



где A⁻ – анион (обычно Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻) E₁ = – 446 мВ, E₂ = – 880 мВ (относительно насыщенный каломельный электрод).

Катион – радикал MB^{•+} интенсивно поглощает в видимой области. При димеризации спектр меняется. В водных растворах производные вио-

логенов образуют с несколькими алкильными заместителями обратимые нерастворимые окрашенные слои (рис. 1.33).

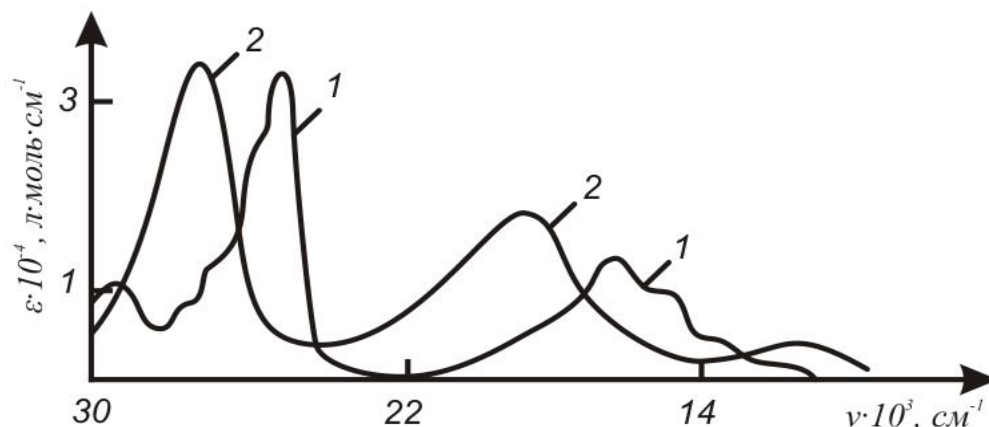
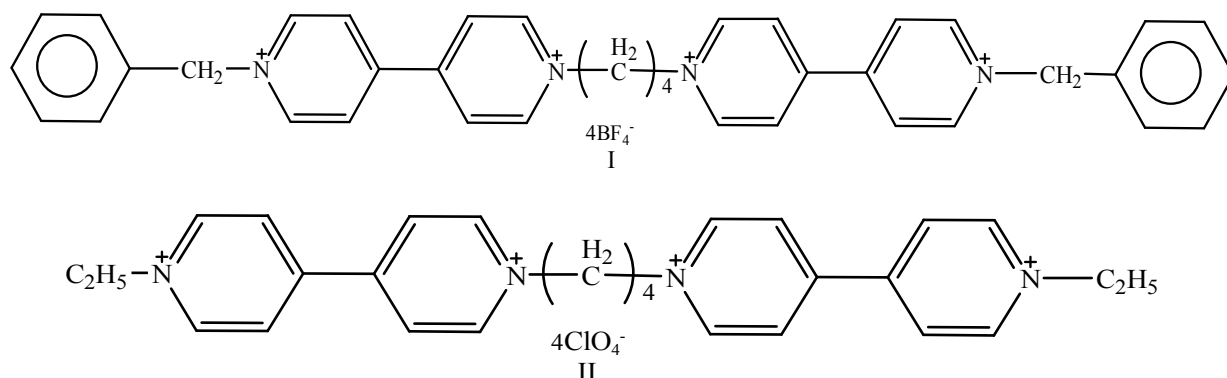


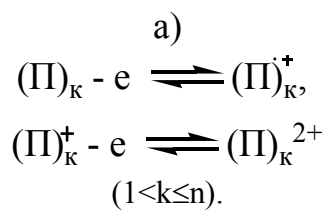
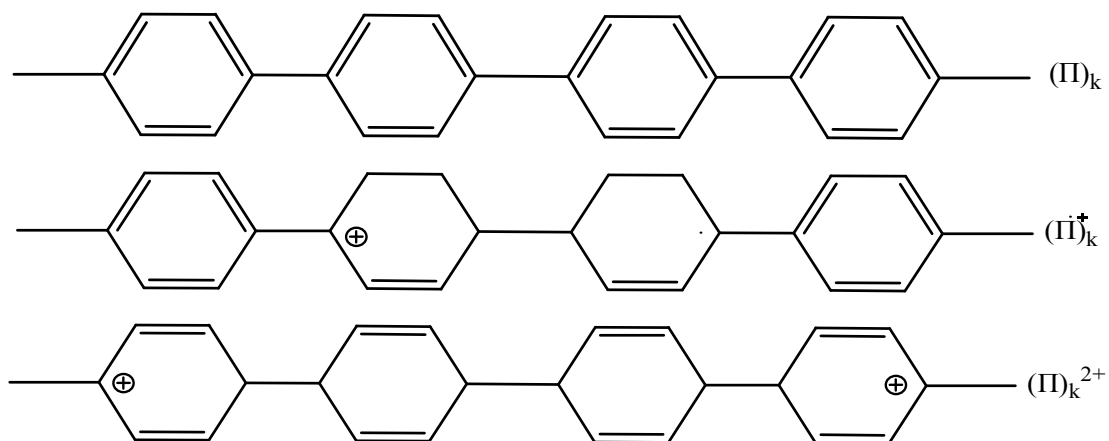
Рис. 1.33. Спектры коэффициентов экстинкции (ϵ) мономерной (1) и димерной (2) форм катион – радикалов метилвиологена дихлорида в поливиниловом спирте

Пленки из олигомерных виологенов характеризуются следующими показателями: напряжение 0,5 – 1,0 В, число рабочих циклов – 10^7 , электрохромная эффективность – $200 \text{ см}^2/\text{кл}$.

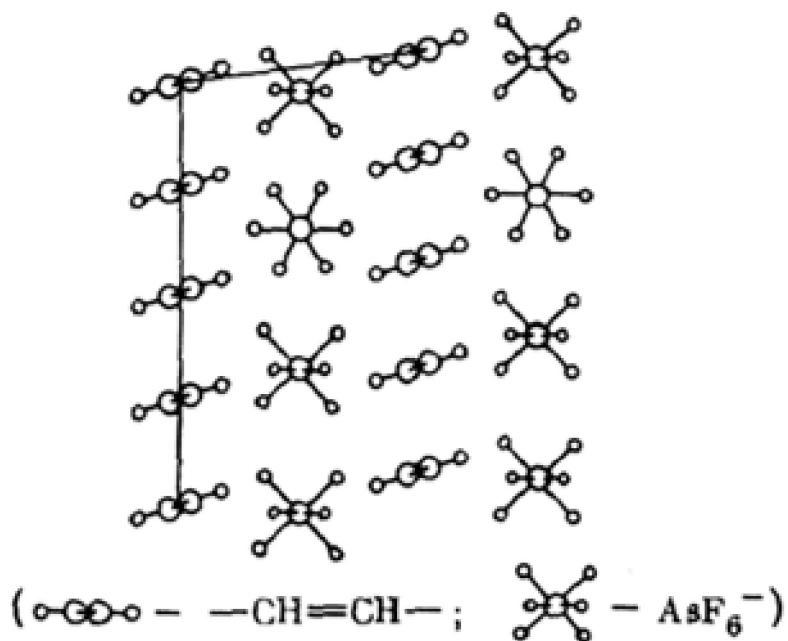


Сам полимерный материал представляет собой довольно сложный объект, характеризующийся развитой морфологической структурой, предпочтительной текстурой, различным молекулярно-массовым распределением, сложным пространственным взаиморасположением полимерных молекул, наличием в них сшивок и других дефектов.

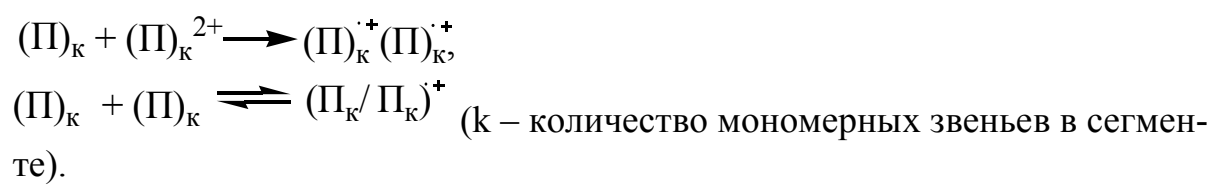
Для понимания электрохимических закономерностей реакции легирования полимеров рассматриваемого типа представляется целесообразным выделить в полимерном электроде четыре основных молекулярно-морфологических уровня, различающихся структурой и природой эффектов, контролирующих перенос носителей заряда. На рис. 1.34 а, б, в, г, д представлены структурно-морфологические уровни и соответствующие реакции электроактивных полимеров.



б)



в)



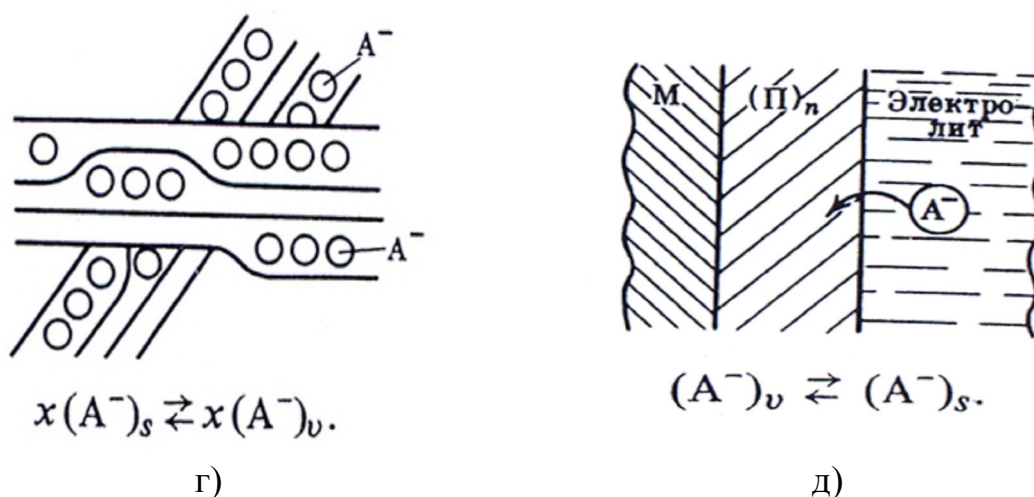
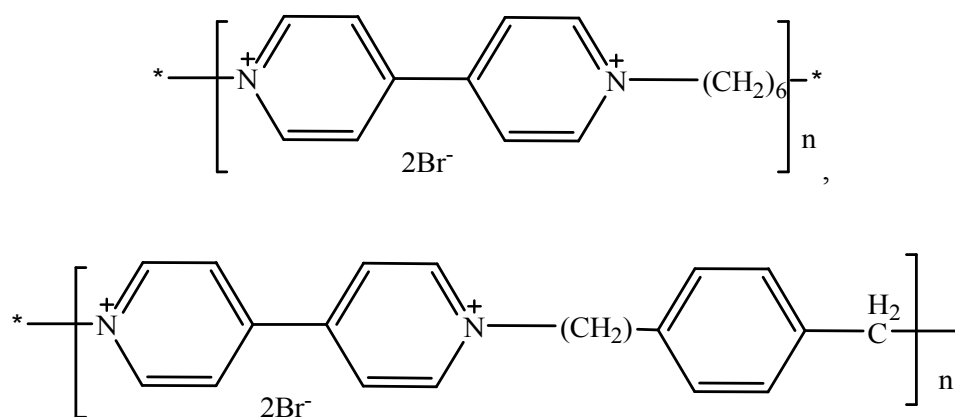


Рис. 1.34. Структурно-морфологические уровни и соответствующие им реакции электроактивных полимеров

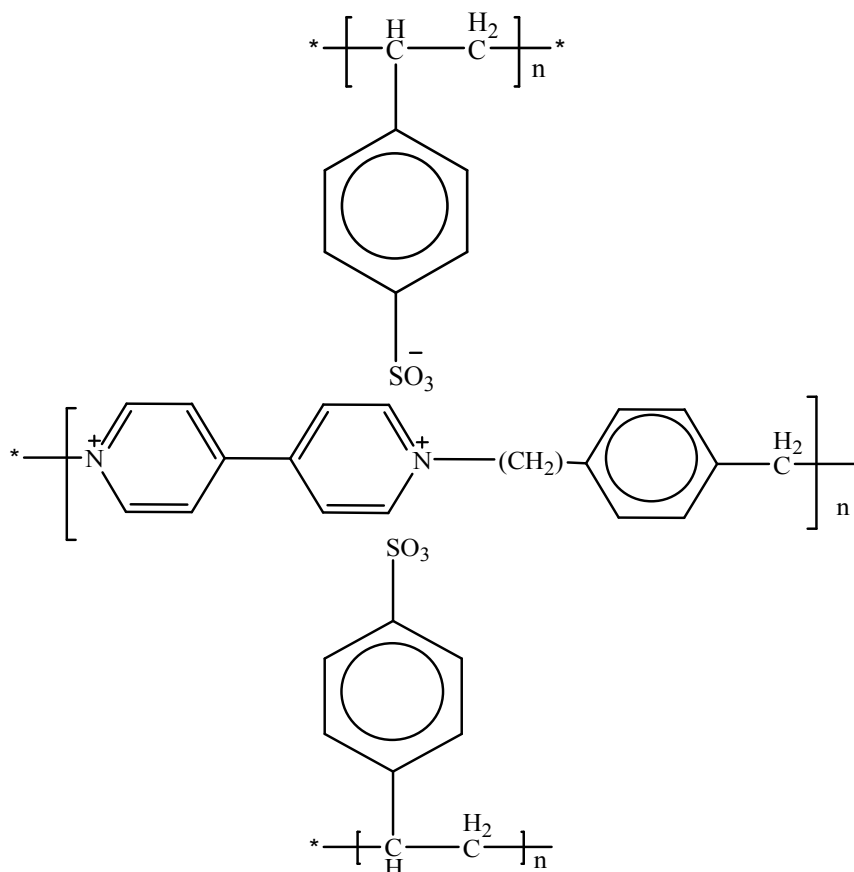
Полимерные виологены составов



образуют стабильные голубые пленки в апротонных растворителях и в водных растворах.

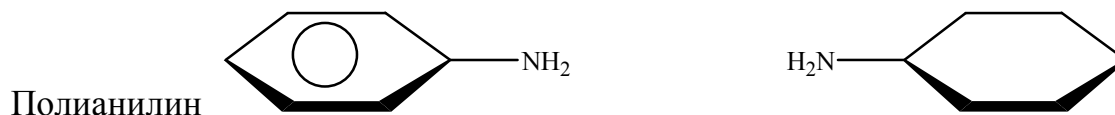
При ступенчатой подаче потенциала окрашивания в таких системах наблюдаются симбатные изменения силы тока, и оптической плотности, что свидетельствует о диффузно-контролируемом характере процесса. Время полупревращения таких виологенов с силоксановыми связями на платине составляют 4 – 54 мс.

Высокую электрохромную эффективность демонстрирует пленка на основе полистиролсульфоната натрия и поли-*n*-ксилолвиологена:

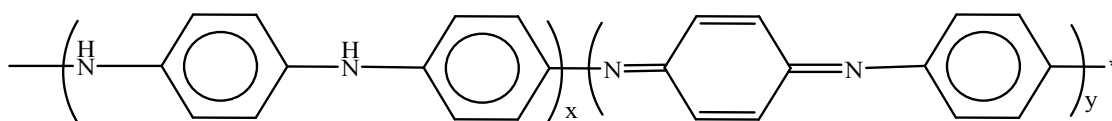


Электрохромная эффективность пленки такого комплекса в максимуме поглощения 560 нм при толщине пленки 120 нм составляет 95 см²/кл.

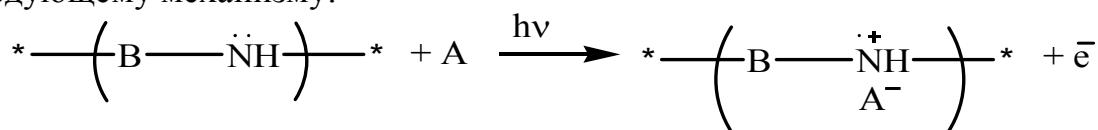
Интересно отметить, что электрохромные свойства таких полимеров зависят от pH. При pH < 7 обратный процесс наиболее быстр:



Первоначально образуется π – комплекс, а затем парарегиорегулярный полимер:



При допировании (легировании) различными веществами, например воды, наблюдается значительный рост электропроводности таких полисопряженных полимеров. Такой полимер может выступать как фотокатод по следующему механизму:



Полимеры с сопряженными связями благодаря π - электронной системе давно претендуют на роль активных элементов оптоэлектронных устройств и сенсоров. Так, полидиацетилен (ПДА) при различных воздействиях (измене-

ние температуры, pH, химические или механические напряжения) изменяет окраску с голубой на красную (рис. 1.35).

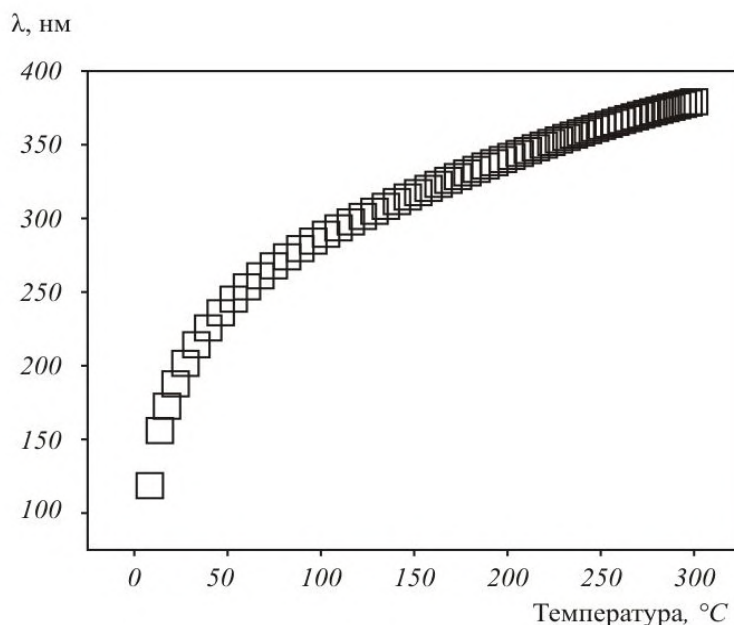


Рис. 1.35. Температурная зависимость проводимости УНТ/ПДА

Это связано с тем, что увеличение подвижности боковых цепей ПДА при этих воздействиях приводит к возникновению более разупорядоченной полимерной структуры с меньшими по размеру фрагментами с сопряженными связями. Было сделано много попыток расширить круг возможных воздействий, приводящих к изменению окраски, но до сих пор не было найдено способа изменить цвет ПДА под действием электрического тока, хотя это открыло бы новые возможности неразрушающего мониторинга в различных областях – от авиастроения до микроэлектроники.

Создание нанокompозитов является одним из возможных решений этой проблемы. При протекании через нанокompозит электрического тока может возникнуть электрическое поле, достаточное для механического изменения структуры ПДА, что приведет к макроскопическому изменению цвета, видимому невооруженным глазом. Один из лучших кандидатов для создания таких композитов – углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают очень высокой проводимостью – до 101 См/см при комнатной температуре.

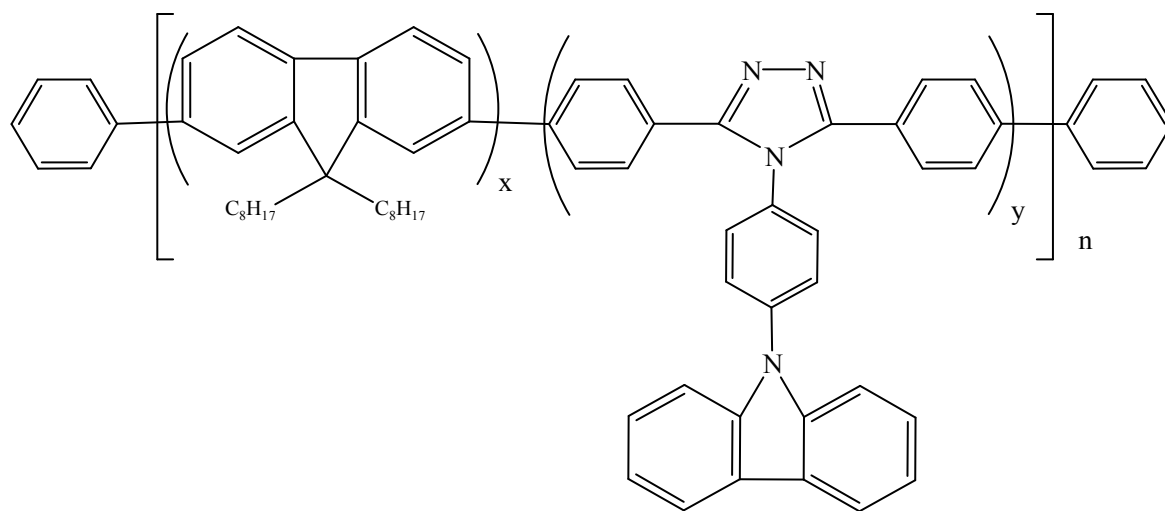
Для исследования этой возможности методом CVD были получены «нанотрубчатые волокна» диаметром 4 – 20 мкм; сами же нанотрубки, по данным ПЭМ, являются многослойными с диаметром ≈ 10 нм. Композиты были получены непосредственно нанесением УНТ прекурсоров ПДА, например, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CC} - \text{CC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, с их последующей фотохимической полимеризацией УФ излучением. СЭМ демонстрирует хорошее упорядочение композитного материала. Свежесинтезированный композит УНТ/ПДА имеем голубой цвет, что хорошо видно визуально. Проводи-

мость композита составляет 102 – 103 См/см, а температурная зависимость проводимости соответствует полупроводниковому поведению. УНТ/ПДА, скорее всего, обладает прыжковым механизмом проводимости.

При протекании тока такой компонент быстро меняет цвет с голубого на красный. Минимальный ток, при котором наблюдается изменение цвета композитных волокон диаметром 11 мкм, составляет 10 мА при комнатной температуре. Кроме того, при не очень больших токах такое изменение цвета обратимо. Скорость переключения составляет 2 с.

Возможный механизм такого изменения цвета вряд ли связан с нагреванием композита при протекании тока, поскольку, во – первых, нагревания не было зарегистрировано, а во – вторых, термохромизм, возникающий только при 56°C, необратим, тогда как наблюдаемое изменение цвета в определенном интервале силы тока происходит обратимо. Скорее всего, это связано с взаимодействием между нанотрубками при протекании тока, приводящим к возникновению электрического поля, вызывающего поляризацию COOH – групп боковых цепей ПДА. Эта поляризация снижает делокализацию π - электронов, что и приводит к изменению цвета.

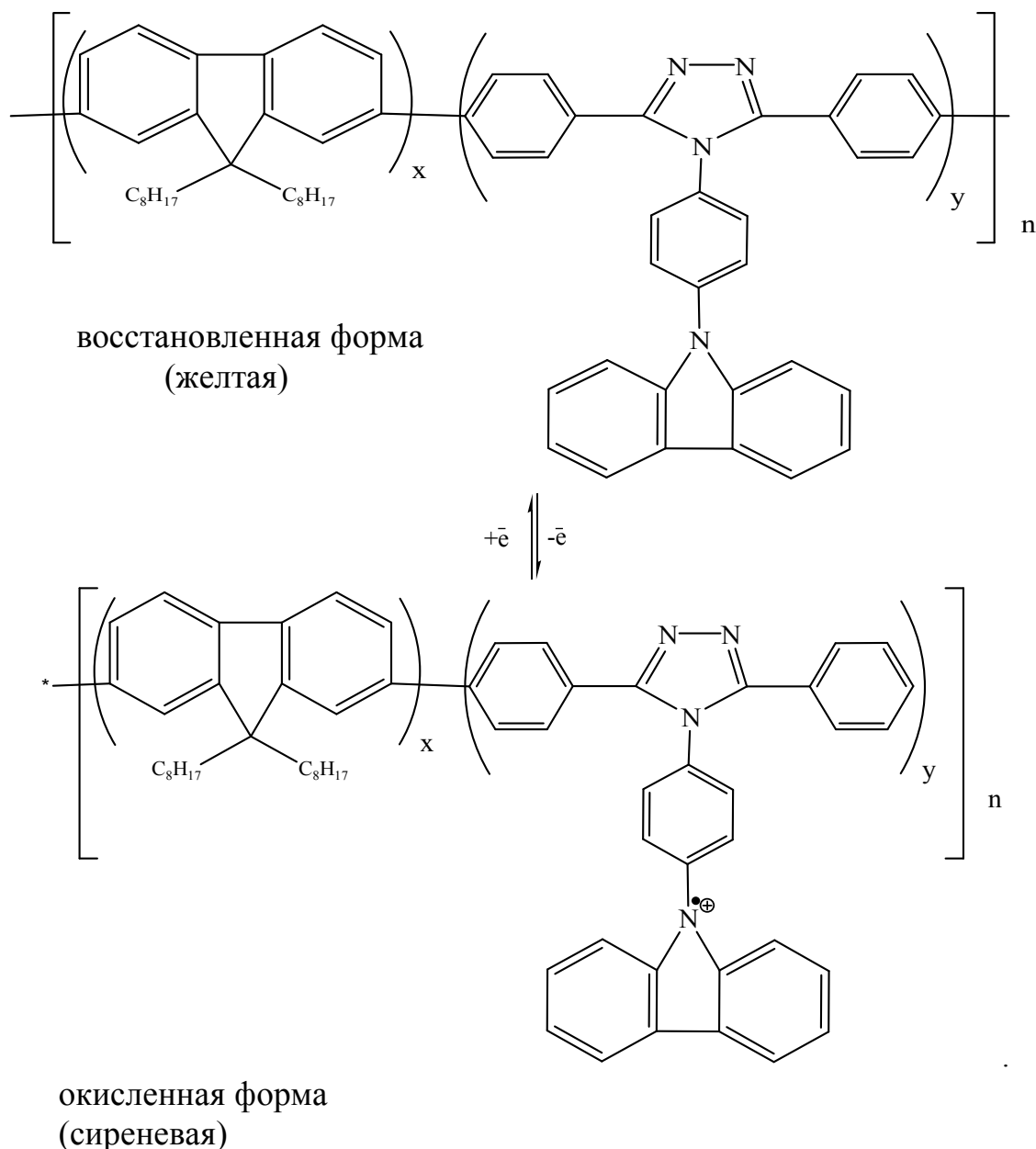
Поскольку подавляющее большинство известных полимерных систем имеет дырочную проводимость, то актуальным является поиск новых структур с одновременным электронным и дырочным транспортом, а также с высокой фотолюминесценцией в области спектра, в идеале совпадающем с солнечным спектром. Одним из таких полимеров может быть полифлуорен и его производные (ПФ). В работе [109] синтезирован новый биполярный мономер, включающий электроноакцепторный ароматический триазольный и электродонорный карбазольный фрагменты, и на его основе разработана серия новых сопряженных донорно-акцепторных сополифлуоренов и изучены их фото-, электролюминесцентные и электрохромные свойства:



Эти соединения обнаруживают электрохромные свойства, их цвет меняется от желтого и коричнево-красного (нейтральная форма) до бордо-

во - красного или сиреневого (окисленная форма). При увеличении приложенного потенциала от 0 до 1,9 В в процессах окисления интенсивность характеристического пика при 390 нм, принадлежащего нейтральной форме СПФ, постепенно уменьшается, в то время как при 540 нм появляется широкий сигнал, который растет постепенно по мере увеличения приложенного потенциала из-за образования стабильного катион-радикала, приписываемого триазольному фрагменту.

При этом цвет пленки меняется от желтого (нейтральная форма) до сиреневого (окисленная форма) согласно схеме:



Время переключения цвета (время окрашивания) (90% изменения полного поглощения после приложения потенциала) составляет для СПФ – 50 2,5 с при 1,7 В для полного окрашивания и 0,6 с для обесцвечивания.

Электрохромные покрытия находят широкое применение и как для камуфляжа, так и для получения новых ценных свойств.

Предложена ткань с электрохромными комплексами с послойной сэндвичевой структурой, в которой используются в качестве анода полианилиновые пленки, а катода – проводящие полианилиновые ткани, а в качестве электролита – ПВА – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Это реализуется в виде двух слоев: электрохромного и контрэлектродного, между которыми имеется проводящий слой электролита. Анион входит в проводящий полимерный слой р-типа. Проводящая и цветоизменяющаяся пленка может быть получена в сочетании с процессом допирования.

Ткань с электрохромным полимером обеспечивает высокую чувствительность полимера к физико-механическим изменениям [110].

В другой работе предложена камуфляжная ткань, содержащая основной и вспомогательный цвета. Основной цвет образуется на многослойной структуре и содержит гибкую проводящую камуфляжную ткань, состоящую из металлизированной ткани и обычной ткани, слоя NiO , V_2O_5 , CoO , полианилин, а также слой электролита (гель/твердый электролит, содержащий Li^+ или H^+), слой электрохимического полимера (неорганическая/органическая кислота с введением полианилина, полипиррола или политиофена) и прозрачную проводящую пленку, в состав которой входит оксид индия, полиэфирная проводящая пленка или полиуретановая пленка, базирующаяся на оксиде металла. Гибкая проводящая камуфляжная ткань и прозрачная проводящая пленка присоединены к отрицательному электроду, а положительный электрод – к источнику энергии через провода. Цветоизменяющаяся камуфляжная ткань адаптирует электрохимическую структуру к внешней среде [111].

Метод получения фотохромной камуфляжной ткани, основанной на электрохимическом дивайсе отраженного типа. Фотохромная камуфляжная ткань содержит тона доминирующий и вспомогательный. Доминирующее пятно состоит из нескольких слоев с охватом от верхних до нижних тонов, гибкой проводящей ткани, ионного слоя, содержащего оксид никеля, ванадия, кобальта, полианилина, полипиридина, оксид молибдена, иридия и прозрачного защитного слоя (полиуретановая пленка толщиной 1-50 μm), где проводящая ткань и камуфляжная ткань связаны с положительными и отрицательными электродами источника энергии через провода. Метод изготовления такой ткани с электрохромными свойствами содержит следующие этапы:

- ткнут металлизированную ткань с обычной тканью для получения белой проводящей ткани с сопротивлением 1-1000 ом·см;
- ротационная или цифровая печать, печать чернилами (крашение) пигментами с образованием беспятенного белого доминантного и темно-коричневого, черного и светлосерого тона;

– покрытие электрохимического полимера на доминантный тон для образования электрохромного полимерного слоя;

– электропокрытие слоем металла на обычной полиэфирной или нейлоновой ткани, или же адаптивное шага 1 к гибкой проводящей ткани;

– покрытие материала, обладающего функцией сохранения ионов, на проводящую ткань для образования проводящего слоя;

– в случае получения проводящей камуфляжной ткани на гибкой проводящей ткани пропитывают электрохромным полимерным слоем электролита с образованием электролитной пропитки в доминантном слое и проводящем слое;

– ламинирование слоя прозрачной пленки;

– использование гибкого проводящего слоя и проводящей камуфляжной ткани в качестве электродов и подведение проводов с двух сторон этих тканей с напряжением ≤ 3 , в результате чего образуется фотохромная камуфляжная ткань.

Такая ткань обладает несколькими цветами, изменяя яркость цвета [112].

Интересным является применение электрохромных дисплеев на основе соединений для лейкокрасителей [113]. Дисплеи, демонстрирующие хорошие показатели при повторяющемся использовании, обладали электрохромными слоями, содержащими лейкокрасители, электролиты, полярные растворители и добавки гидрохиноновых и/или катехиновых производных, саксинимид, малимид, гексагидрофталиимид, 2, 3-нафтилимид и/или их производные, а также соль пиридиния с R^{13} -C₁₋₁₆ алкил, R^{14} -R¹⁶=H, Г, алкил, арил, алкилкарбония, и др. X=Г, BF₄, PF₆, MeSO₃. Полагают, что электролитные компоненты могут проникать в пористые слои между веществами в панели.

Используют электрохромный слой, встроенный в высококонтрастный электролюминесцентный дисплей с субстратом А, парой электродов, В и С, содержащий материал, с эмиссией света, вызванного электрохимической Red-Ox системой.

Разработаны дисплеи, обладающие эмиссионной и отражающей способностью в отдельных слоях [114]. Дисплеи имеют 1-й субстрат А, образующий первый и второй электроды; второй субстрат В, образующий третий электрод, электро-хемилюминесценция (ECL) слой на субстрате А, электрохромный (ЕС) слой на субстрате В, и слои электролитов, расположенные между двумя слоями материала. В качестве электролитного слоя можно использовать нетканый материал, пропитанный сшитым полимером.

Производятся и электрохромные устройства, в которых используются органические-неорганические гибридные материалы как белые матрицы. Неорганические-органические гибриды представляют собой компози-

ты и олимеры (полиамидов, полиуретанов, полиуреаз с оксидами кремния и/или металла). Эти гибриды готовятся по реакции диаминов с ≥ 1 дикарбоксигалогенами, дихлорформатами, и фосгенов в присутствии неорганических соединений щелочных металлов. Фильтр может быть выполнен из нетканого материала с металлическими или углеродными проводами.

В качестве твердого электролита используют прекурсор, содержащий набухаемый электролитом полимер в виде нетканого материала или пористой мембраны.

Полианилидные производные 1 готовят восстановлением полишиффовых оснований с NaBH_4 , а так же – поликонденсацией N4, N4 -бис (4-аминофенил) – N4, N4' - ди-1 –нафталенил [1,1' –бифенил] -4,4' –диамина. Эти производные используются для фотоэлектроматериалов, таких как электрохромные, нелинейные оптические материалы в камуфляжных материалах, автомобильных зеркалах и дисплеях [115].

Согласно работе [116] для камуфляжа используют как минимум три электролюминесцентных материала для полного цветного охвата (красный, синий, зеленый), а также три материала для получения каждого из цветов, а также электроэмиссионный элемент для излучения в ИК-области.

Цветные материалы способны изменять цвет обратимо в соответствии с внешними условиями. Например, термохромные материалы могут получать в виде тканей, в которых цветовые изменения вызваны изменением температуры, а электрохимические материалы – в виде материалов, в которых изменение цвета вызвано электрическим током. Термохромизм уже находит широкое применение в текстильной области, но электрохромизм еще необычен.

Гибкий электрохромный текстильный дисплей состоит из четырехслойной сэндвичевой структуры.

Предлагается *метод придания электрохромных свойств ткани с использованием полианилиновой проводящей ткани* [117]. Метод включает:

- получение тонкой пленки оксида индия в растворе этанола и деионизированной воды с применением УЗ-обработки и сушки в азоте;
- нанесение эмульсии полианилина на пленку оксида индия; сушка, нанесение гель-электролита ПИМА на поверхность полианилиновой эмульсии;
- нанесение такой эмульсии на ткань, аппретирование и сушка.

Электрохромное нанесение улучшает структуру ткани, обратимо изменяет цвет, повышает чувствительность к изменению цвета; устойчиво обеспечивает хорошую гибкость.

Разрабатываются новые электрохимические ячейки с использованием трифениламиносополимеров [118]. Электрохромные полимеры, содержащие 4-бутилтрифениламин в основной цепи были получены по реакции Suzuki-Miyaura с поперечной сшивкой между 4-бутил- N, N-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-4-фенил)анилином и некоторых арилдиб-

ромидов для модуляции электронных свойств сополимеров. Полученные полимеры хорошо растворимы в органических растворителях, благодаря чему для получения пленок из спрея. Электрохромные ячейки включают: стекло покровное или пластик, электрохромный полимер и гель-электролит.

В работе для военного камуфляжа [119] использовали электрохромные ячейки путем разбрызгивания с образованием пленок, электрохром-конъюгированные полимером $P_1 - P_3$ как активным слоем. Цвет получали на основе аддитивного смешения цветов. Могут быть приготовлены и электрохромы дальнего ИК-диапазона в области 2-25 μ , основанные на электропроводящих полимерах для космического и военного использования, и излучением $>0,5$ в виде проводящих электрохромных тонких ($<0,5$ мм), гибких, легких панелей. Изменяемая площадь (от 1 см^2 до 0,5 м^2) внутренних твердых панелей обеспечивает прочность в космическом пространстве со временем выдержки <5 с и удобстве в военном камуфляже против ракет с ИК-наведением.

Получение электрохромных устройств – производных Di-блоков сополимеров PPV – производных. Одной из целей в дизайне электрохромных материалов – способность тонировать цвет. В этой работе использован блок сополимера поли (1-метокси-4(2-этилгексилокси)парафениленвинилена (МЕН-PPV) и поли(2-диметилоктилсилил) парафениленвинилена (ДМОС-PPV) [120].

Использование диблоков сополимеров позволяет использовать свойства обоих гомополимеров с обратимым изменением цвета от оранжевого (нейтральная форма) до зеленой (окисленная форма). Гомополимеры МЕН-PPV и ДМОС-PPV дают изменение цвета от красно-оранжевого (нейтральная форма) и от желтого (нейтральная форма) до светло-голубого и бесцветного (окисленная форма) соответственно. Диапазон соотношений лежит от 36,6% для МЕН-ДМОС и 39% для МЕН-PPV, оба с окислительным потенциалом около 1 В.

Имеются покрытия, основанные на случайно ориентированных коротких углеродных волокнах, комбинированных с окрасками, как активный камуфляж для военных самолетов по технологии Stealth. Описываются компоненты самолета: Ti вместо Al или стали, применяются термостойкие эпокси и малеидимиды и углеродные волокна, т.е. поглощающие радары материалы. Представлено развитие электрохромных полимеров для использования в активных камуфляжных покрытиях. Полимеры основываются на мономерах 3, 4 – алкилендиокситиорена [РЕДОТ-С14Н29]; в восстановленной нейтральной форме полимер глубоко пурпурный и поглощает полный видимый спектр, тогда как в полностью окисленном состоянии полимер очень слабо зеленый и прозрачный.

Проводящие полимеры, органические соединения металлов, способные к изменению цвета и яркости, используются и для камуфляжных покрытий.

Развитие покрытий, предотвращающих коррозию, включающих индикаторы pH в чистой акриловой краске, и пьезоэлектрическая краска, основанная на керамическом порошке титаната Pb, Zr, который может обнаруживать пятна и структурные разрушения [121].

Применяются новые добавки и допирующие эффекты для контроля подписи с помощью проводящих полимерных систем. Важным для материалов является динамический контроль (подпись) в области от видимой до дальней ИК-области спектра, для использования от сигналов, камуфляжа и миниатюрных панелей дисплеев до ставней и широкоспектральной электроники. Проводящие полимеры – один из немногих материалов, которые могут обеспечивать такой динамичный контроль в широком диапазоне спектра, а также такие свойства, как стабильность и во многих случаях легко создаваемые для сложных дисплеев. Обычные проводящие полимеры, такие как полипиррол и полианилин, показывают плохую прозрачность, разный тоновый диапазон (цветовой контраст) и неустойчивость к действию окружающей среды.

Кроме выбора проводящего полимера, ключом к получению подходящего в широком спектральном диапазоне (видимая и ИК-область) электрохромизма может быть применение допантов. Ashwin-Ushas Corporation предлагает серию полиароматических аминов в сочетании с некоторыми новыми допантами для получения дисплеев и других с очень широкими цветовыми возможностями в диапазоне от видимого до ИК. Цвета в видимом диапазоне могут изменяться от чистого стеклянного через радужные цвета до черного, а также диапазон в области ИК- до 95% для зеркального и диффузного отражения. При этом очень эффективны и другие представляющие интерес свойства, такие как продленная цикличность и сохранение оптической памяти [122].

В работе [123] представлена камуфляжная структура, содержащая камуфляжный графический слой и цветоизменяющийся слой, наложенный на графический. Сама камуфляжная структура представляет собой первичное цветовое состояние. Например, прозрачный или полупрозрачный цветоизменяющийся слой может отражать или излучать красный свет и может быть наложен на камуфляжный, имитирующий дерево и землю графический слой, что для окружающих создает эффект появления цветов от зеленоватого древесно-земляного цвета до коричневатого пустынного камуфляжа. Наоборот, камуфляжная структура, которая может охватывать зеленоватый камуфляжный графический слой, делается из материала с красноватыми характеристиками, что означает, что зеленоватый камуфляжный графический слой состоит из различных слоев цветных материалов с обратимыми красно-оттеночными характеристиками.

Зеленоватый камуфляжный графический слой может быть красно-оттеночным с использованием методов таких же, как при появлении коричневатого «пустынного» камуфляжа.

Активный камуфляж включает капсулы, и более точно, экран с электронными компонентами люминесцентно-эмиссионного и отраженного типа, такие как органические или неорганические электрохромные материалы, или же термохромные или газохромные или образующие не только одинаковые ансамбли, в которых каждый компонент охватывает как минимум три электролюминесцентных материала, способных к излучению красного, синего и зеленого цветов соответственно, и как минимум три материала, способных к превращению экрана в различные цвета, а в дальнейшем еще четвертый компонент для генерации ИК-излучения [124].

Обычно камуфляжная структура представляется в первую очередь цветом. После слоя с изменяющимся цветом изменяется сам фоновый цвет. Например, прозрачный или полупрозрачный слой может отражать или испускать красный цвет, который может располагаться на камуфляжном слое, отражающем лесистую местность, что позволяет использовать и коричневатый камуфляж.

Наоборот, камуфляжная структура может охватывать зеленоватый камуфляжный напечатанный слой, изготовленный из материала с красно-ватыми характеристиками, что означает, что зеленоватый слой состоит из различных цветов цветных материалов с обратимыми красноватыми характеристиками [125].

Американские химики разрабатывают «одежду-хамелеон», которая, повинаясь командам микропроцессора, сможет изменять свой цвет и даже позволит ее владельцу полностью слиться с окружающей средой, сообщает PhysOrg.

Грэг Сотзинг, профессор университета штата Коннектикут изобрел так называемые электрохроматические полимерные волокна, изменяющие свой цвет в зависимости от потенциала воздействующего на них электрического поля. Электроны в атомах этих полимеров поглощают электромагнитные колебания с длинами волн, лежащими в видимом диапазоне. Когда прикладывается внешнее электрическое поле, электроны переходят на более высокие энергетические уровни, соответственно изменяется и спектр поглощения, в результате чего меняется цвет материала.

На сегодняшний день волокна проф. Сотзинга могут менять цвета в диапазоне от красного до синего. На следующем этапе предполагается создать материал, способный синтезировать белый цвет из красного, синего и зеленого. В конечном итоге проф. Сотзинг надеется создать ткань, состоящую из переплетенных электрохимических волокон. Каждый центр пересечения тончайших нитей будет своеобразным пикселем – крохотной точкой, как на экране телевизора или монитора компьютера. Электрическое поле будет создаваться миниатюрной батареей. Микропроцессор, управляя

полем, сможет контролировать как цвет, так и рисунок ткани, согласно желанию и настроению владельца.

Если подключить к «костюму» из такой ткани микрокамеру, то процессор будет повторять изображение камеры, таким образом помогая владельцу слиться с фоном. Теоретически на основе этого открытия можно создать костюм для человека-невидимки.

Другие ученые также работают в этом направлении. В настоящий момент создаются электрохроматические полимерные пленки, способные изменять цвет поверхности. Эти пленки могли бы автоматически затемнять оконные стекла при слишком ярком освещении. Их можно будет также использовать для размещения рекламных объявлений, личных сообщений и поздравительных открыток.

Таким образом, как фотохромные, так и электрохромные материалы находят все более широкое применение как для целей камуфляжа, так и создания других колористических эффектов.

Термохромные материалы. К ним относятся соединения, меняющие цвет с изменением температуры. Для спортивной, ежедневной одежды стали использовать термохромные покрытия. Одной из таких технологий является пенная технология, состав пены включает: 40 – 100 частей эмульсии полиуретановых смол, 0 – 70 частей акриловой эмульсии, 0 – 10 частей латекса нитриловой резины, 0 – 10 частей пенообразователя в микрокапсулах акриловых, этиленвинилацетатных сополимеров с эпоксидной пленкой диаметром 3 – 20 мкм. Для достижения необходимой вязкости применяют акриловые производные. После нанесения такой пены сначала производят подсушивание при температуре 100 – 120 °С, а затем термообработку при температуре 150 – 170 °С с последующим охлаждением [126].

Для придания дополнительных опций таким тканям в состав могут быть добавлены фторполимеры [127] или кремнийорганические силоксаны [128].

Интересным является разработка тканей, в которых изменение цвета происходит с изменением температуры при нанесении холестеринных методом печати. Кроме холестеринных жидких кристаллов в состав печатной краски вводят красители. После нанесения следует сушка при температуре 50 – 70 °С в течение 1 ч, вторичное покрытие полиэфирными или акриловоуретановыми смолами, сушка при температуре 80 – 100 °С в течение 30 мин [129].

Используются термохромные материалы для изготовления кукол [130], для декоративных, ворсовых тканей [131] с различными эффектами, в том числе: устойчивостью к свету, металлическим блеском и др.

В качестве термохромных красителей находят применение различные соединения, например лактан кристаллического фиолетового, бензо-4-гидроксibenзоат3, а также холестеринные жидкие кристаллы, лактанбис - [4-(диметиламино) фенил]-n -диметиламино-о-карбоксифенилметана,

меняющий цвет из темно-синего при температуре 8 – 12 °С в светлоголубой при температуре 13°С [132].

В качестве оптического микросенсора и «умного текстиля», встроенного в солдатскую униформу, в работе [133] используют такие термохромные материалы, как сегментированные полиуретан-диацетиленовые сополимеры, а также полианилин.

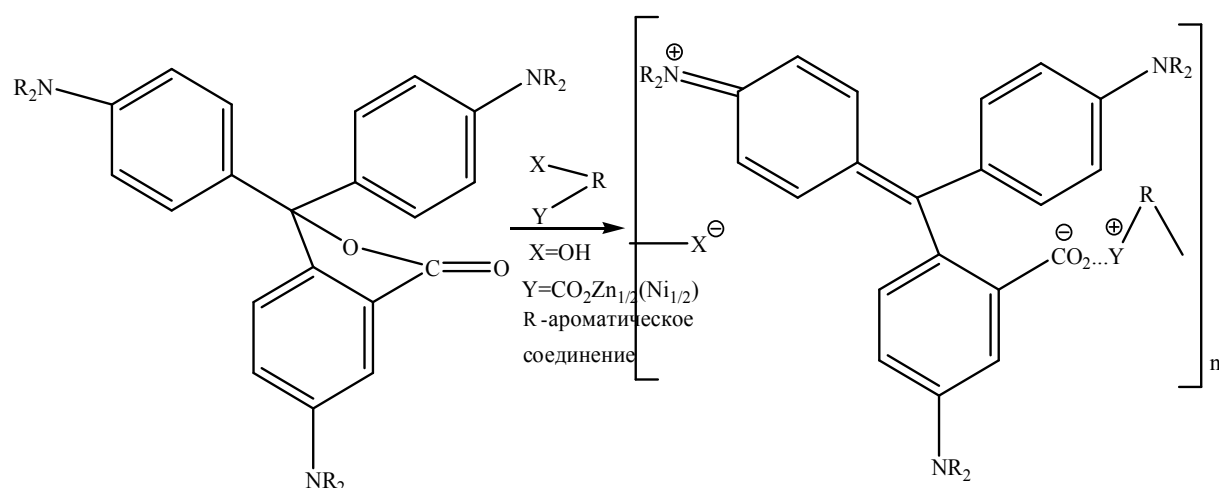
Анализ применения термохромных систем приведен в работе [134].

Разработаны *термохромные ткани, содержащие фоточувствительные слои волокон*. Ткани включают фоточувствительный покровный слой, полиуретановый промежуточный слой и первичный слой.

Фоточувствительный слой содержит синтетические ткани, фотохромные вещества – тиюфеновые производные, и активные красители, образуя промежуточный слой при горячем опрыскивании. Ткани обладают высокой воздушной проницаемостью, высокими влагосорбционными и теплоизолирующими показателями, и способны изменять цвет от светлоголубого (при 8-10°С) до зеленого и желтого при возрастании температуры.

Ткани могут использоваться для производства камуфляжной одежды, зимней спортивной и других видов одежды [135].

Часто термохромные системы, используемые для получения текстильных изделий, обладают плохой светостойкостью. Для улучшения этих характеристик и большей длительностью использования вводят стабилизаторы, в качестве которых эффективны УФ- абсорберы, в частности 2,4 –дигидроксibenзофон-3карбоксилаты цинка и никеля [136]:



1.6. Камуфляжные материалы

Идея камуфлированной окраски принадлежит самой природе и призвана скрывать жертву от глаз потенциального противника, недаром слово «камуфляж» в переводе с французского означает «маскировка» [137].

Первоначально для маскировки использовались элементы природной среды – ветки, трава и др. Человек привязывал их к телу в попытке слиться с местностью. Применялись в качестве маскировочных материалов и перья птиц, и шкуры зверей. Много способов маскировки испробовал человек и его предки за сотни тысяч лет опыта выживания на планете Земля.

Современная история камуфляжного рисунка ограничена несколькими десятками лет минувшего и нынешнего столетий (рис. 1.36). Впервые ее стали использовать военные. Двух-, трех- и четырехцветные рисунки более пятидесяти лет господствовали в армейской экипировке, но абсолютно не использовались в одежде у охотников и рыболовов [138].



Рис. 1.36. Примеры камуфляжных рисунков

Первая камуфляжная маскировочная расцветка была применена в английской армии в самом конце XIX в. Она имела всего лишь один цвет хаки. Изменение расцветки ярких камуфляжей было связано с изменением тактики ведения боевых действий и появлением высокоэффективного оружия для уничтожения личного состава.

В первой мировой войне так называемый «осколочный» камуфляж был применен в немецкой армии. Название «осколочный» связано с ри-

сунком, состоящим из цветных геометрических фигур различной формы и размера, хаотично разбросанных по поверхности.

Все армии мира рано или поздно пришли к использованию камуфляжных рисунков при изготовлении военной экипировки – это помогало сохранить численность личного состава при ведении открытых боевых действий [138].

Принципиальные схемы армейских камуфляжных рисунков разрабатывались и разрабатываются под конкретную местность, в зоне которой могли бы находиться военнослужащие, и с учетом нормативных требований, предъявляемых к маскировке на открытой местности. За основу берется человеческое зрение в светлое время суток, которое является точкой отсчета при составлении цветовой насыщенности элементов рисунка, его формы, контрастности между граничащими фрагментами [139].

Этот же принцип применен современными дизайнерами для разработки камуфляжного рисунка одежды охотников.

Исследование ученых, к которым не раз обращались разработчики камуфляжа, показывают, что зрение животных отлично от зрения человека, т.е. одевая современный камуфляж, мы «прячемся» не столько от зверя или птицы, сколько от себе подобных. Наша способность видеть (или не видеть) играет в данном случае злую шутку с разработчиками, не позволяя им взглянуть на свой продукт глазами животных [137].

При создании камуфляжных изделий могут использоваться термостойкие волокна.

Арамид – полипарафенилентерефталамид, синтетическое волокно с высокой механической и термической прочностью. Состоит из бензольных колец, соединённых друг с другом через группу $-NH-CO-$, между водородными и кислородными отростками соседних молекул образуются прочные межмолекулярные связи, обеспечивающие высокую механическую прочность всего волокна.

Впервые арамидное волокно было получено в 60-х годах в лаборатории фирмы DuPont командой специалистов во главе со Стефани Кволек. На рынок оно было выпущено в 1975 г. под торговой маркой Kevlar. Несколько позже, но совершенно независимо, аналогичное волокно было получено в СССР и стало известно под названием ТСВМ (позднее – СВМ). В наше время выпуск арамидного волокна налажен по всему миру под самыми различными торговыми марками.

Главным отличием арамидного волокна является его высочайшая механическая прочность. В зависимости от марки, разрывная прочность волокна может колебаться от 280 до 550 кг/мм² (у стали, для сравнения, этот параметр находится в пределах 50-150 кг/мм², лишь самые высокопрочные сорта стали со специальной обработкой приближаются по прочности к наименее прочным сортам арамида). Наибольшую прочность имеет российское волокно, выпускаемое под маркой Армос, его прочность

500–550 кг/мм². Такая высокая прочность сочетается с относительно малой плотностью – 1400–1500 кг/м³ (плотность чистой воды 1000 кг/м³, плотность стали порядка 7800 кг/м³).

Кроме того, арамидное волокно отличается высокой термической стойкостью. Оно способно длительное время работать при температуре 250 °С, на короткое время температура может повышаться до 400 °С, а при достаточном запасе прочности – еще выше. Арамид, как и подавляющее большинство других органических соединений, горит в атмосфере кислорода, но концентрации кислорода в воздухе недостаточно для устойчивого горения – волокно быстро самостоятельно гаснет, если находится вне пламени.

Изначально арамидное волокно было создано для армирования автомобильных шин, оно и сейчас с успехом применяется для этого, но за счёт своих высоких характеристик оно нашло самое широкое применение в самых различных отраслях. Чистое арамидное волокно применяется для изготовления сверхпрочных тросов и тканей, оплетки оптических и иных кабелей. Композиты на основе арамида имеют высокую прочность при малой массе, что делает их незаменимыми в производстве авиационной и космической техники, спортивных снарядов и т. д. Стефани Кволек особенно гордилась применением ее изобретения в производстве бронежилетов и огнезащитной одежды – это применение арамидных тканей спасло десятки, если не сотни тысяч человеческих жизней.

У арамидного волокна есть три основных недостатка: высокая цена, «боязнь» воды и старение.

При намокании в волокне нарушаются водородные связи, что снижает его механическую прочность почти в два раза. Однако, при высыхании оно восстанавливает свои качества. Кроме того, со временем волокно теряет механическую прочность. Как правило, производители дают 5 лет гарантии на сохранение волокном своих свойств. Однако, применяя различные способы обработки, можно добиться практически полного устранения двух последних недостатков. Так, например, производители волокна Twaron утверждают, что добились надёжной защиты от действия воды и гарантируют не менее 10 лет стабильной эксплуатации.

Также к недостаткам арамидных волокон следует отнести их плохую окрашиваемость. Волокно бывает практически исключительно жёлтого цвета. Это не имеет значения при техническом применении, но может мешать при изготовлении из него повседневной одежды.

Работа над созданием камуфлированного рисунка начинается с фотосъёмки местности как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне в разное время суток. Полученные данные дают представление о том, какого размера, формы и цвета должны быть пятна рисунка для обеспечения хорошей «разбивки» фигуры с целью обеспечения «скрываемости» от приборов ночного видения. Следует учитывать, что рисунки и показатели

ремиссии (спектры отражения в инфракрасной области 700-1200 нм) для средней полосы России, гористой местности или пустыни различны, соответственно и различен камуфляж по характеру пятен и колористической гамме [140].

После аэросъемки начинается работа колористов и технологов, т.е. подбор красителя и разработка рецептур, по «принципу треугольника», в углах которого находятся: оттенок, ремиссия и устойчивость окраски (рис. 1.37).

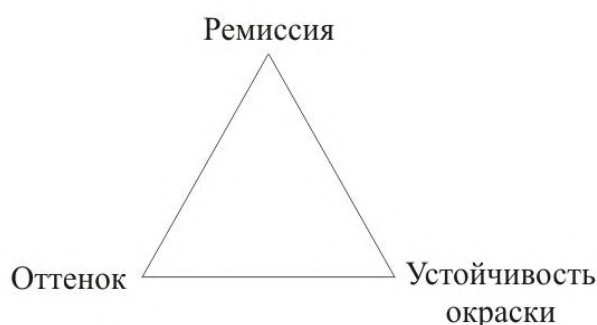


Рис. 1.37. Принцип треугольника при разработке ткани с камуфлирующей окраской

Исходным является угол этого треугольника, в котором находится оттенок. «Подогнав» оттенок, необходимо измерить показатель ремиссии и подкорректировать его, например, введением в рецептуру черного красителя. Однако ввод черного красителя ухудшает устойчивость окраски и приводит к необходимости вновь корректировать как рецептуру, так и процесс.

Процесс «принципа треугольника» повторяется до тех пор, пока не будут получены необходимые результаты по всем его трем вершинам.

Современные приборы ночного видения главным образом работают в ближней ИК-области с длиной волны от 700 до 1200 нм, кроме приборов 3-го поколения, работающих до 2000 нм. Все предметы и тела имеют в этой области определенный коэффициент отражения, или процент ремиссии. При ремиссии, близкой к 100%, тело ярко светится; близкой к 0 – наоборот, тело выглядит «черной дырой». Коэффициенты отражения большинства природных объектов (стволов и листьев деревьев, почвы, камней, водоемов и т.д. различаются между собой и лежат в пределах 10-80%). Ремиссия текстильных материалов зависит в основном от красителей, которыми они окрашены. При ремиссии выше 60% фигура человека ярко «горит» и легко обнаруживается приборами ночного видения. При ремиссии ниже 5-10% – проваливается сквозь природный фон, выглядит черным пятном и также легко дешифруется (рис. 1.38; 1.39).

При подборе красителей для создания камуфляжного рисунка учитывают уровень ремиссии для каждого цвета. Он индивидуальный, но обя-

зательно лежит в пределах 10-60%.

Данные ИК-аэрофотосъемки позволяют определить желательные уровни показателя отражения (ремиссии) каждого пятна рисунка для обеспечения хорошей «разбивки» фигуры с целью обеспечения ее «недешифрируемости» приборами ночного видения. Рисунки и показатели ремиссии для средней полосы России, пустыни, гористой местности или джунглей будут совершенно различными. Пигмент Принтофикс зеленый НСА (ремиссия в ИК-области – 30-40%) и Принтофикс коричневый НСА (ремиссия 10-20%), имеют степень ремиссии в ИК-лучах 70-80%. Это отвечает требованиям маскировки в ИК-области приборов ночного видения и требованиям МО РФ.

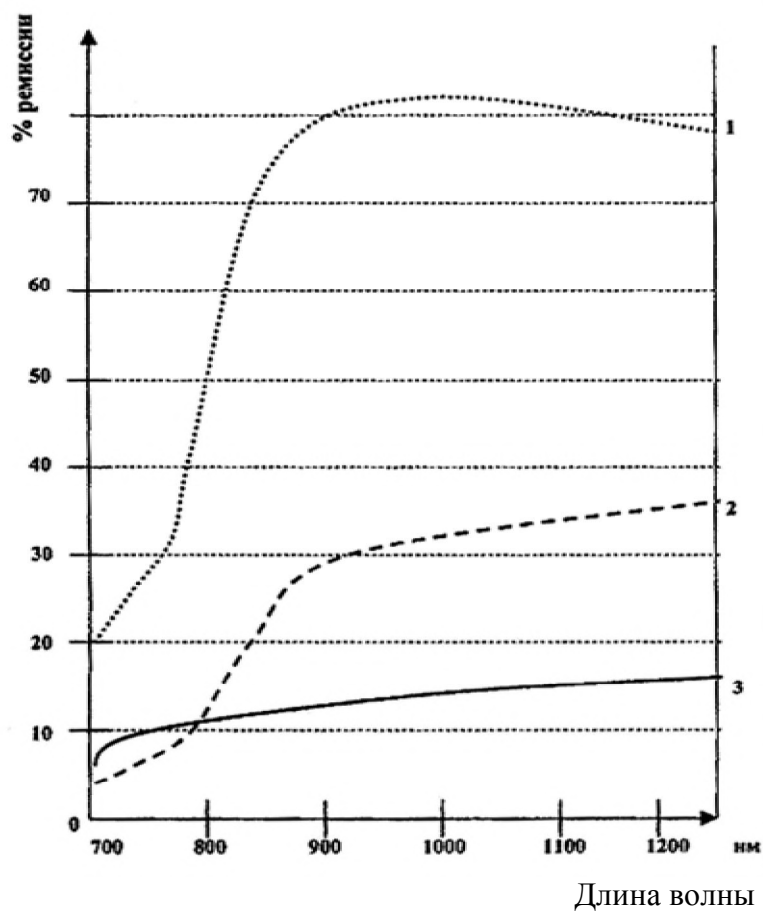
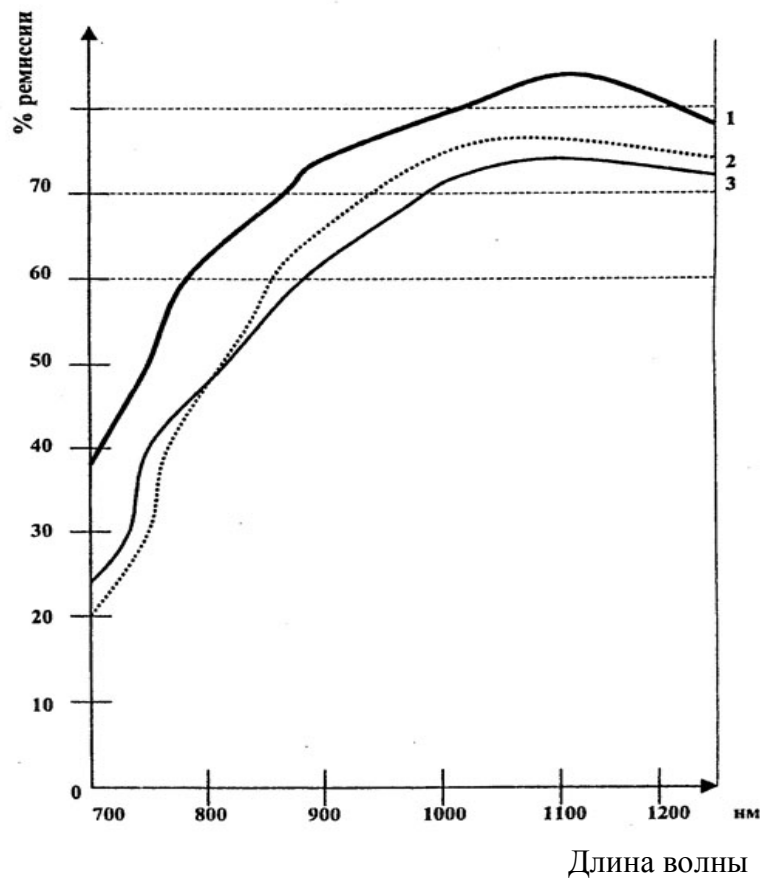
Как было сказано выше, спектры отражения в инфракрасной области соответствуют области 700-1200 нм. В этой области работают современные приборы ночного видения. Все предметы и тела имеют в этой области определенный коэффициент отражения, или процент ремиссии (при ремиссии, близкой к 100%, тело ярко светится, близкой к 0 – наоборот, тело выглядит «черной дырой») [141]. Коэффициенты отражения большинства природных объектов (стволов и листья деревьев, почвы и камней, водоемов и т.д.) различаются между собой и лежат в пределах 10-80% [140].

Ремиссия текстильного материала зависит в основном от красителя, которым он окрашен.

Таким образом, задача колорирования недешифрируемого камуфляжа заключается в следующем:

- создание стилизованного и повторяющего рисунка;
- подборе красителей, обеспечивающих необходимый уровень ремиссии для каждого цвета (обычно до пяти), индивидуальный, но лежащий в пределах от 10 до 60%. Например, в случае трехцветного камуфляжа используется следующая комбинация красителей: коричневый – 10-20%; темно-зеленый – 30-40%; оливковый – 50-60%.

Приведенные ниже графики (рис. 1.38-1.40) показывают разницу в значениях ремиссии на тканях, напечатанных разными классами и марками красителей. Ткани, напечатанные и окрашенные смесью дисперсных и прямых красителей, «светятся» в ИК-лучах спектра; коэффициент отражения каждого пятна находится в пределах 70-80%, т.е. не происходит разбивки фигуры. При печати тканей пигментной композицией фирмы «Минерва» получили следующие данные: темно-зеленый фрагмент рисунка выше нормы и уровень ремиссии составляет 50% (рис. 1.40). При печати пигментной композицией фирмы «Клариант» необходимый уровень ремиссии получен для каждого цвета, чем и достигается эффект маскировки камуфляжной ткани в ИК-лучах спектра.



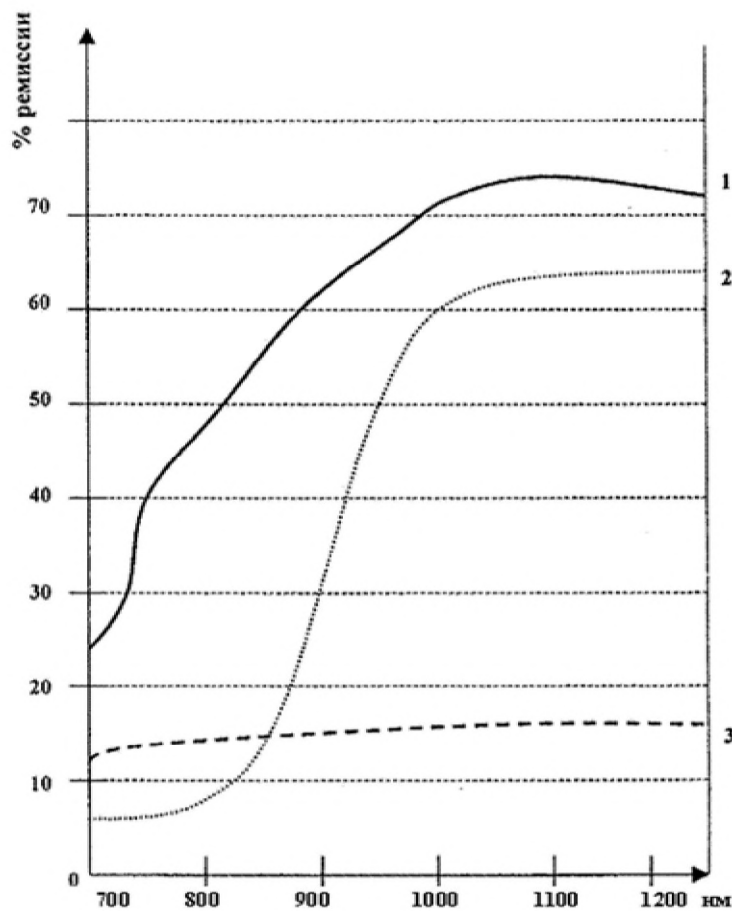


Рис.1.40. Спектры ремиссии для ткани, напечатанной пигментной композицией ф. «Минерва»:

- 1 — хаки (фон);
- 2 — зеленый;
- 3 — коричневый

Длина волны

При маскировке важным является также принудительное изменение спектральных характеристик и интенсификации излучения. Например, в случае трехцветного рисунка — коричневый 15-25%, зеленый 30-50%, хаки (фон) 60-80%, задача считается выполненной, если с точки зрения маскировки в инфракрасном свете фигура или предмет выглядят в приборах ночного видения "разбитыми" на части, по-разному отражаются в инфракрасном свете, с показателями ремиссии, характерными для естественного фона местности [140].

Немаловажным фактором являются показатели устойчивости окрасок к мылу, сухому и мокрому трению, свету.

Боевая униформа армии США (US Army Battle Dress Uniforms — BDU) — это то же самое, что в Российской Армии называют «полевая форма одежды». Основным нормативным документом, регламентирующим внешний вид, порядок ношения и расцветки боевой униформы является Руководство AR 670-1 Wear and Appearance of Army Uniforms and Insignia (Ношение и внешний вид униформы и знаков различия армии) введенное в действие 4 августа 1997 г. [142].

Руководством AR 670-1 установлены расцветки боевой униформы. Она может быть одного цвета — зеленого (green) или многоцветной, т.е. ка-

муфляжных окрасок (camouflage patterns). Зеленая окраска униформы считается универсальной (компромиссной) для большинства естественных фонов европейского и средне-американского театров военных действий. Однако в большинстве случаев ношение униформы зеленого цвета считается вынужденным и чаще используется униформа камуфляжных окрасок.

Штатными вариантами камуфляжной окраски (camouflage patterns) униформы руководством AR 670-1 установлены (рис. 1.41): стандартный трехцветный зеленый (regular 3-color green); пустынный 3-цветный (desert 3-color); пустынный 6-цветный (desert 6-color); зимний (winter); снежный белый (snow white).

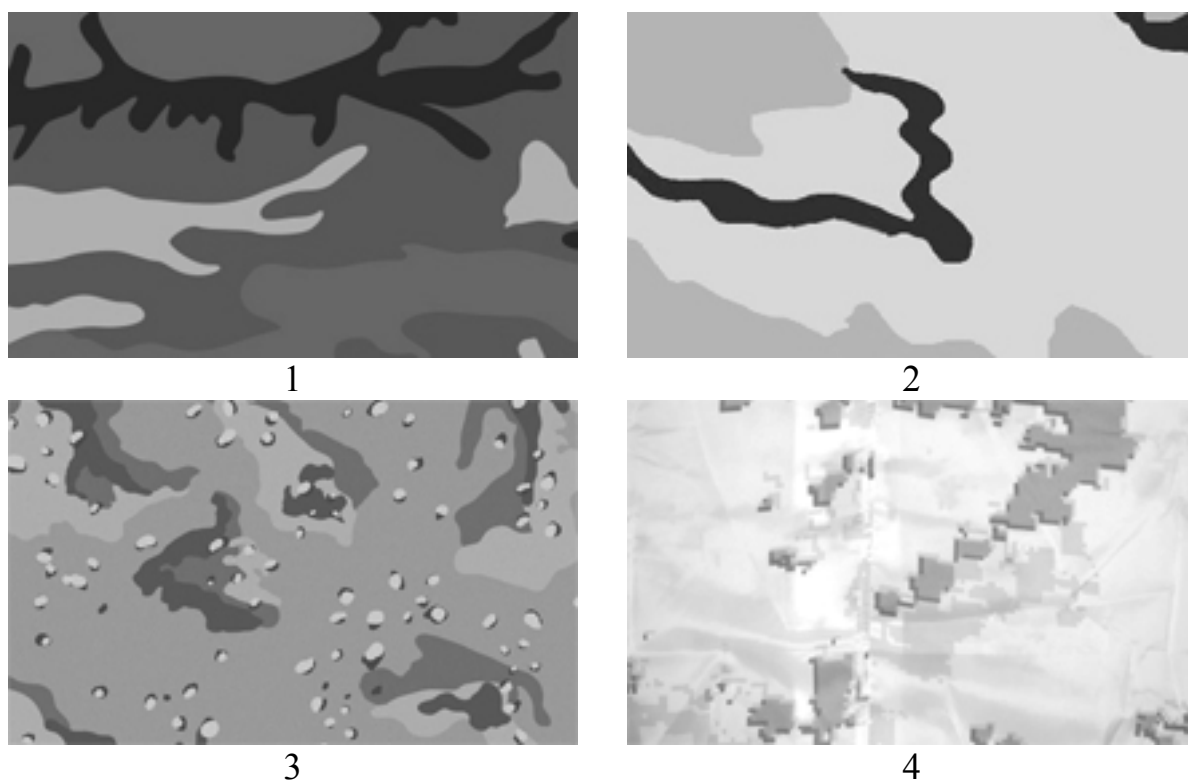


Рис.1.41. Штатный вариант камуфляжной окраски: 1 – стандартный трехцветный зеленый (woodland); 2 – пустынный трехцветный (desert 3-color); 3 – пустынный шестицветный (desert 6-color); 4 – зимний (winter)

Стандартный трехцветный зеленый именуется также как цвет «лесной местности» (woodland). В зависимости от конкретной местности применяется один из вариантов окраски. В трех из них все же преобладает коричневый светлый и коричневый темный цвета. Фоновой окраской является цвет хаки (грязно-желтый). Пятна имеют неопределенную размытую форму (не оскольчатую и не тигровыми полосами!). Головной убор из ткани такого же цвета. Защитный шлем обтягивается тканью того же цвета. По мнению американских специалистов цвета различных пустынных районов очень разнообразны (включая даже синий и розовый) и создать универсальную расцветку для всех пустынь невозможно. Вместе с тем количество цветов для той или иной пустынной местности очень невелико. Фон

местности очень монотонный и смена цветов фона обозреваемой местности в десять раз меньше, нежели в лесистой местности [142].

Стандартной расцветкой униформы для пустынной местности (DBDU) является «пустынная 3-цветная» (desert 3-color). Она существует в двух вариантах (рис. 1.42, варианты 1 и 2).

Вторым типом стандартной пустынной расцветки является «пустынная 6-цветная» (desert 6-color). Она также существует в двух вариантах (3 и 4). Шестицветный камуфляж использовался во время операции войск США против Ирака «Буря в пустыне» (Desert Storm). Однако по опыту использования было признано, что образец 4 («шоколадный чип» (chocolate chip)) является неудачным. Производство ткани этой расцветки прекращено.

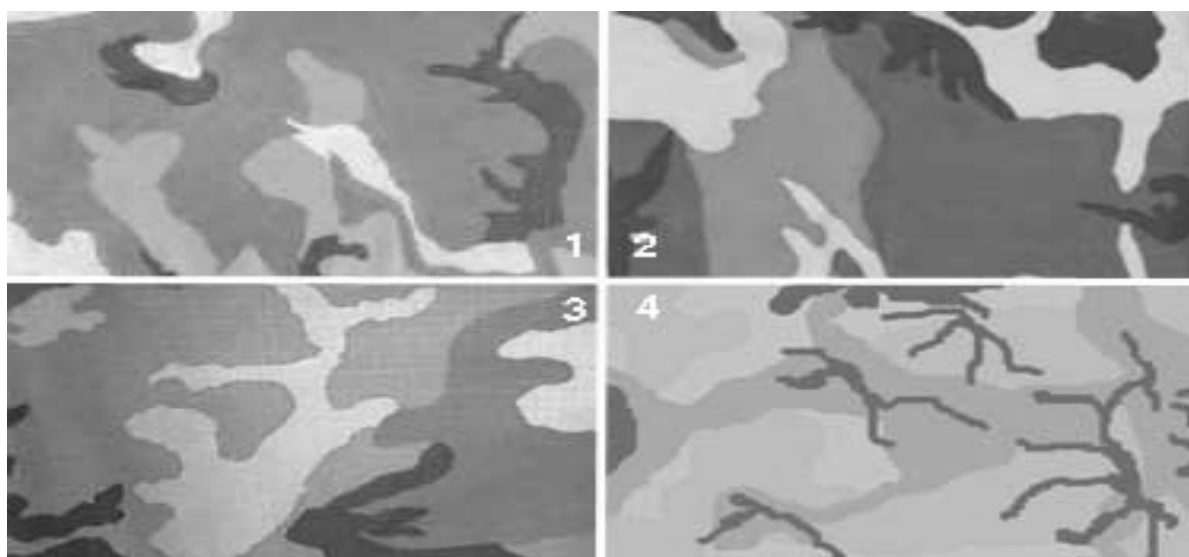


Рис. 1.42. Стандартные расцветки камуфляжа (пояснение в тексте)

Для районов с холодным (арктическим) климатом используется обмундирование окраски «зима» (winter). К таким районам относят Канаду, штат Аляска, Норвегию, Гренландию, Антарктиду, Сибирь [142]. Эта окраска напоминает пустынную, за исключением того, что преобладающим (свыше 60% площади) цветом является белый, а светло-коричневый имеет очень размытые края, так же как и средне-коричневый. Из ткани этой расцветки шьется как обмундирование обычное, так и зимние меховые куртки и брюки [142].

Вышеперечисленные типы камуфляжной окраски считаются стандартными и могут выдаваться всем военнослужащим всех родов войск армии, морской пехоты и национальной гвардии.

Для фирм, производящих обмундирование для армии США, разработана шкала камуфляжных расцветок, которые может заказывать военное ведомство (сверх стандартных) (рис. 1.43).

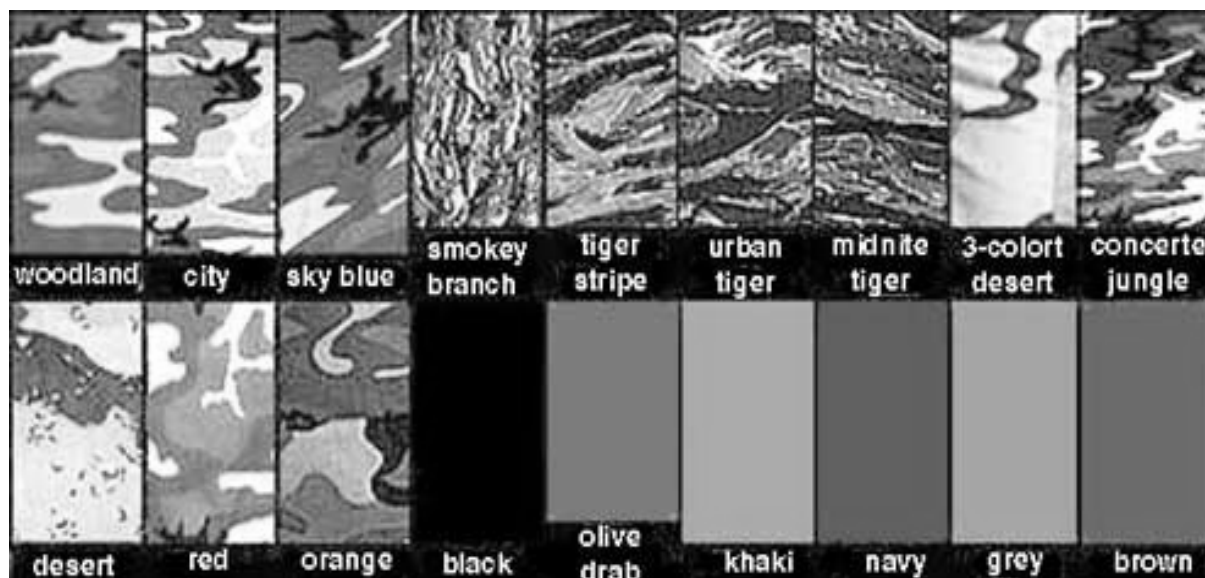


Рис. 1.43. Шкала камуфляжных расцветок

В настоящее время в армии США нет стандартной камуфляжной окраски (urban camouflage) для действий в городских условиях, хотя, по мнению командования, существует потребность в этом типе расцветки. В настоящее время идет выработка требований к расцветкам городского камуфляжа, так как опытное применение таких расцветок, как city, sky blue, smokey branch, urban tiger, midnite tiger, red, orange выявило, что они не отвечают специфике ведения боевых действий на близких расстояниях и в условиях резко меняющейся освещенности [142].

Установлено, что форма пятен должна быть оскольчатая с преобладанием вертикальных и горизонтальных направлений.

Технология колорирования камуфляжа. Колорирование хлопчатобумажных текстильных материалов для камуфляжа проводится по схеме, которая представлена на рис. 1.44 [141]:

крашение фона проводится в большинстве случаев кубовыми и сернистыми красителями, так как остальные красители (прямые и активные) дают неудовлетворительные результаты по показателю дешифровки;

печатание проводится кубовыми, пигментами и редко активными красителями. В случае активных красителей необходима коррекция ремиссии путем введения в печатную краску на основе альгинатной загустки специального пигмента и дополнительного синтетического связующего для него. Это значительно усложняет и удорожает технологию. Ремиссия при чисто пигментной печати легко регулируется введением в рецептуру определенного количества пигмента Принтофикс черный Н – TR;

наиболее распространенная в СССР технологии крашения и печати использовалась кубовыми красителями, так как из их ассортимента достаточно легко было выбрать красители, дающие необходимые показатели

ремиссии, а также обеспечивающие высокие устойчивости окраски. Однако сейчас эта технология является устаревшей по следующим причинам:

кубовые красители являются самым дорогим классом красителей;

единственный в бывшем Союзе производитель кубовых красителей находится за рубежом (производство и поставки крайне нерегулярны, предприятие часто стоит, ассортимент резко сузился и не позволяет выбрать необходимые красители для производства армейского камуфляжа);

наиболее современной технологией является крашение жидкими сернистыми красителями марки Дирезул и печать пигментами марки Принтофикс. Высокопрочные красители Дирезул и новая пигментная композиция на основе Принтофикс Биндера 77 способны обеспечить необходимые требования по устойчивости окраски, близкие к показателям устойчивости кубовых красителей [141].



Рис. 1.44. Схема колорирования х/б текстильных материалов для камуфляжа

При производстве камуфляжа применяются смеси красителей. Они должны соответствовать требованиям по уровню ремиссии окрашенных и напечатанных тканей [140]: крашение фона производится стандартными красителями, соответствующими составу ткани (кубовые, активные, дисперсные, сернистые т. д.); каждый из перечисленных классов красителей имеет ограниченные возможности по созданию указанного качества:

- кубовые красители – высокая стоимость, хорошая светостойкость, сложная технология крашения, не всегда высокие прочностные свойства к трению, ограниченный набор цветов. Можно достичь необходимого уровня ремиссии;

- активные и дисперсные красители – приемлемые цены, необходим

тщательный отбор по устойчивости к свету и светопогоде, завышенные показатели ремиссии по сравнению с допустимыми значениями;

– сернистые красители – ограниченные возможности по получению хорошей устойчивости окраски к трению.

В случае, если получаемые прочностные характеристики крашения недостаточны, особенно по светостойкости, проводится крашение в 1/2 или 1/3 интенсивности фона, а затем печать пигментами всего рисунка – цветные пятна и фон в раппорт. Таким образом, обеспечивается полная подгонка рисунка по всем параметрам, в том числе и по ремиссии, и корректируются недостатки выбранных для крашения фона красителей [143].

Выбор подходящего связующего (биндера) или комбинации биндеров производится с учетом субстрата, способа печати, условий термофиксации. Например, бутадиеновые биндеры под воздействием УФ-лучей и кислорода могут стареть, что приводит к постепенному пожелтению напечатанного рисунка. Акрилатные биндеры обеспечивают высокую прочность к мокрым обработкам, сухому и мокрому трению. Светостойкость пигментов не ухудшается при работе с ними. Акрилатные биндеры подходят для печати камуфляжа [140].

Для расчета рецептуры печати использовались пигменты фирмы «Минерва» (Италия), которые позволяют воспроизвести практически любые заданные спектральные характеристики как в видимой, так и в ИК области. Расчет проводится с учетом влияния цвета окрашенного фона [140] (табл. 1.12).

Таблица 1.12

Рецептура пигментной композиции для печати камуфляжа

ТВВ	Расход, г/кг	Комментарии
Основные ТВВ		
Биндер АСМ	150–200	Акрилатное связующее, обеспечивающее высокие прочностные характеристики, в том числе и по светостойкости
Клеар СР	25–30	Средневязкий загуститель с высокими реологическими показателями
Финиш S	15–30	Эмульгатор/пластификатор — обеспечивает реологию печатной краски, прочностные показатели, мягкий гриф
Дополнительные ТВВ		
АнтиФоам W conc	1–2	Пеногаситель
Фиксатор C/New	10–20	Закрепитель – повышает прочности к мокрым обработкам, сухому и мокрому трению
ПринтоФиксUPRA	5	Специальная добавка для улучшения реологии печати по полиэфирным и смесовым тканям
Пигмент	-	-

Камуфляж из смеси тканей. В группу «Костюмные смесовые ткани» для спецодежды включаются ткани, произведенные из смесовых (хлопок с полиэфиром) пряж саржевого переплетения с содержанием полиэфира более 51% и удельным весом от 160 до 300 г/м.кв. Эти ткани обладают очень хорошей гигроскопичностью и высокими прочностными показателями. Также эти ткани имеют превосходные показатели по прочности крашения и обладают повышенной несминаемостью [144].

Сегодня во всем мире костюмные смесовые ткани занимают лидирующее положение при изготовлении рабочей, специальной и форменной одежды, пошиве специальных и военно-полевых костюмов.

Ткань может выпускаться в гладкокрашеном, камуфлированном и отбеленном виде.

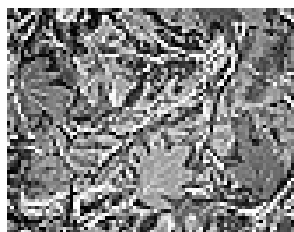
Разработаны модели камуфлированной одежды не только для военных, но и для охотников, рыбаков и т.д. Они также обладают высокими изнosoустойчивыми свойствами [145] (рис. 1.45 а, б, в, г, д).

Для того, чтобы получить на тканях качественные крашение и печать, необходимо провести предварительную подготовку ткани, которая включает отпаривание ткани и стабилизацию. Необходимость подготовки связана с требованиями, предъявляемыми к текстильным материалам в процессах крашения и печати, целью которой является обеспечение необходимой эффективности протекания этих процессов [143].

Первая операция – качественная отварка, которую проводят препаратами, представляющими собой смесь ПАВ. Следующей операцией является стабилизация тканей. Необходимость этой операции объясняется тем, что ткани из синтетических волокон при обработке в водных растворах в свободном состоянии при повышенной температуры подвергаются усадке, вследствие чего изменяются линейные размеры и форма изделий; а ткани имеют тенденцию к образованию трудно устранимых в дальнейшем заломов [143].



а – «Камуфляж»-грета – 4-цветный камуфляж, состав ткани: 50% х/б, 50% п/э, плотность 220/240 г/кв.м, водоотталкивающая пропитка, производство России, Кореи;



б – «Дубок»-грета – состав ткани: 53% х/б, 47% п/э, плотность 220 г/кв.м, водоотталкивающая пропитка, производство Кореи;



в – «Лес» - оригинальный рисунок фирмы ХСН; состав ткани: 65% х/б, 35% п/э, плотность 240 г/кв.м, водоотталкивающая пропитка, производство Кореи. Брашинг-персиковый эффект;



г – «Камыш»-грета – состав ткани: 53% х/б, 47% п/э, плотность 240 г/кв.м, водоотталкивающая пропитка, производство Кореи;



д – «Белый лес» - оригинальный рисунок фирмы ХСН; состав ткани: 65% х/б, 35% п/э, плотность 240 г/кв.м, водоотталкивающая пропитка, производство Кореи. Брашинг-персиковый эффект.

Рис. 1.45. Рисунки камуфляжа

Следующим этапом является крашение тканей из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон. Для получения ярких, ровных окрасок при печатания хлопко- полиэфирных тканей необходимо подобрать красители и условия, в которых оба волокна столь неодинаковые по диффузионной проницаемости и сорбционной способности, в одинаковой мере зафиксировали бы краситель. Проблему можно решить двумя способами:

- колорирование целлюлозных волокон с использованием красителей двух классов
- колорирование с использованием красителей одного класса.

Подходящими для этой технологии являются пигментные красители, универсального типа, которые фиксируются на поверхности волокон [143]. Внешний вид камуфляжа, его эксплуатационные качества и механическая прочность могут быть улучшены при использовании смешанной хлопко-полиэфирной ткани с вложением от 20 до 40-50% ПЭФ. При содержании ПЭФ в ткани до 20% технологическая проводка выглядит так же, как для 100% хлопка [141], при вложении свыше 20% ПЭФ существует иная технологическая схема.

Технологическая схема производства камуфляжа из смешанной хлопко-полиэфирной ткани (20/80%, 30/40%, 40/60%) представлена на рис. 1.46.

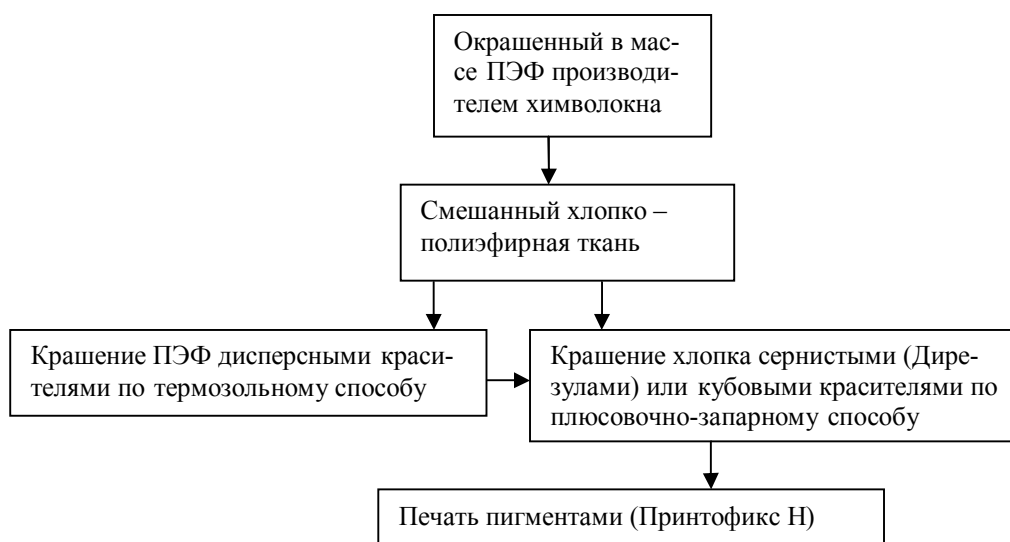


Рис. 1.46. Схема производства камуфляжа из смешанной хлопко-полиэфирной ткани

В схеме приведены два возможных варианта:

- использование поставляемого производителем ПЭФ, окрашенного в массе волокна;
- крашение смешанной ткани по двухстадийному способу: дисперсными красителями по термозольному и кубовыми или сернистыми по плюсовочно – запарному.

Выбор красителей как для крашения ПЭФ в массе, и дисперсных красителей для термозольного способа также должен осуществляться с учетом всех рассмотренных ранее требований.

При содержании ПЭФ свыше 20% печать возможна только пигментами, так как кубовые красители не закрашивают, а только запачкивают ПЭФ, что резко снижает все показатели устойчивости окраски [141].

При печатании смешанной ткани необходимо выбирать пигментную композицию, позволяющую получать высокие устойчивости окраски. Так, композиция марки Принтофикс обеспечивает одинаково высокие устойчивости окраски как на чистом хлопке, так и на смешанных хлопко-полиэфирных материалах [146].

Исходя из назначения камуфляжа формируются предъявляемые к нему требования. Для камуфляжной одежды гражданского назначения – рабочей одежды, формы охранников, костюмов охотников, рыбаков и дачников – жесткие требования к маскировке отсутствуют [140].

Для армейского камуфляжа необходимо:

- обеспечение надежной маскировки фигур и предметов в дневное время;
- отсутствие возможности дешифровки приборами ночного видения (в ИК-области спектра);
- экономичность технологии;

высокие показатели устойчивости окраски к свету и погоде, стиркам, «поту», сухому и мокрому трению. Согласно ГОСТу 29222-91 камуфляжные ткани из смеси синтетических и природных волокон должны отвечать следующим требованиям:

- устойчивость окраски к сухому трению не менее 4 баллов;
- устойчивость окраски к мокрому трению – не менее 4 баллов (для гражданского камуфляжа – не менее 3 баллов);
- устойчивость окраски к «поту» - не менее 4/4 балла;
- устойчивость окраски к стирке – не менее 4/4 балла;
- устойчивость окраски к свету и погоде – не менее 5 баллов;

механическая прочность к разрыву и раздиру, а также сохранение прочности текстильных материалов и изделий из них при длительном складском хранении;

аккуратный внешний вид изделий и их высокие эксплуатационные качества;

ткани должны обладать гидрофобностью, эффект водоотталкивания должен составлять не менее 70 усл. ед. [143].

Для создания ткани соответствующей всем требованиям необходимо:

1. Создать ткань из качественного сырья. Ткань должна выдерживать высокие разрывные нагрузки, иметь утвержденные ширину и переплетение.

2. Провести оптимальный технологический процесс подготовки под крашение, обеспечивающий высокую равномерную по поверхности ткани смачиваемость и капиллярность. В результате процессов подготовки ткани должны быть очищены от природных и технологических примесей. Особенно важно для крашения фона камуфляжа получить полностью расшлихтованную ткань. Это создаст условия для полноценной фиксации красителей и пигментов.

3. Провести выбор класса красителей, парка оборудования и технологического режима крашения фона камуфляжа. При крашении активными или активными с дисперсными красителями в каждом классе следует выбрать светостойкие хорошо совместимые красители.

4. Наиболее современной является технология печати камуфляжных рисунков пигментами. Применение пигментной печати с экономической точки зрения имеет ряд известных преимуществ. Для печатного рисунка следует подбирать пигменты, способные обеспечить необходимые маскирующие оттенки.

5. Пигментная композиция должна образовывать на материале тонкую, эластичную пленку, прочно связанную с волокном, хорошо структурированную поперечными сшивками. Не должно быть налипания на «кирзу» и забивания шаблонов. Печатная композиция должна иметь стабильную вязкость и быть адаптирована к субстрату. Пигментная композиция

обычно включает специальные добавки, которые влияют на реологические свойства и на способность к фиксации на субстратах различного состава (ПА, ПЭ, смешанные пряжи или использование в основе комплексных текстурированных ПЭ нитей). Композиция может быть пригодна для печати камуфляжа [140], если она отвечает всем указанным требованиям.

При рассмотрении показателей устойчивостей окрасок необходимо принимать во внимание, что они зависят не только от применяемых красителей, но и от:

- качества применяемого сырья (хлопок, полиэфир);
- качества подготовки;
- соблюдения технологического режима на предприятии;
- используемых в заключительной отделке ТВВ;
- методов испытания устойчивостей и лабораторного оборудования [141].

Поэтому для проведения сравнительного анализа показателей устойчивостей при колорировании различными классами красителей берут усредненные данные, полученные при использовании разных рецептов на различных предприятиях, разном сырье и оборудовании.

Из табл. 1.13 видно, что в случае крашения Дирезулами и печати Принтофиксами выполняются все требования по устойчивости окрасок. Обычные сернистые красители критичны по светостойкости, кубовые – по мокрому трению. Этот показатель, находящийся на нижнем допустимом пределе, приводит также к значительному снижению устойчивости к стиркам в реальных, а не в лабораторных условиях [141].

Устойчивость окраски при печати пигментами определяется не столько пигментами, сколько пигментной композицией. Требования, предъявляемые к пигментной композиции, следующие:

- пигментная композиция должна образовывать на текстильном материале тонкую эластичную прозрачную пленку;
- пленка должна быть прочно связана с волокном;
- пленка должна быть хорошо структурирована поперечными сшивками;
- компоненты печатной композиции должны быть устойчивы к светопогоде;
- компоненты пигментной композиции должны быть идеально совместимы как друг с другом, так и с применяемыми пигментами по ионогенности, рН и т.д.
- пигментная композиция не должна вызывать налипания на «кирзу» или забивания шаблонов, а также иметь стабильную вязкость во время работы печатной машины;
- один и тот же набор компонентов пигментной композиции должен быть пригоден как для печатания 100%-ных хлопчатобумажных тканей, так и для тканей и смеси волокон.

Таблица 1.13

Устойчивость окрасок камуфляжа различными классами красителей,
баллы

Устойчивость окраски	Требования	Крашение и печать кубовыми красителями	Крашение сернистыми, печать кубовыми красителями	Крашение Дирезулами, печать Принтофиксами Н
Стирка при 1, при 40 град.	4-5	4-5/5	5/5	5/5
Стирка при 3, при 60 град	4-5	4-5/5	5/5	5/5
Свет	4-5	5-6/5-6/4	3/5-6/4	4-5/5-6/5-6
Сухое трение	3-4	4	4-5	4
Мокрое трение	2-3	2	-3	-4
Вода	4-5	4-5	5	5
Пот щелочной	4-5	4/4-5	3-4/5	4-5/5
Химическая чистка	5	5	5	5

Отвечает этим требованиям например пигментная композиция, получившая название «Печать Супер», которая была представлена на Симпозиуме «Текстильная печать – 2000». Композиция «Печать-Супер» открывает новое поколение пигментных композиций [141].

Ее отличительными особенностями являются:

- универсальная четырехкомпонентная система биндер-загуститель-мягчитель-фиксатор, предназначенная для печати на любых субстратах;
- полностью неионогенная композиция;
- отсутствие как в рецептуре, так и в составе компонентов эмульгатора и антивспенивателя (каждый снижает устойчивость к трению на полбалла);
- суперконцентрированный нейтрализованный загуститель, расход которого в два раза меньше по сравнению с принятым в мире;
- биндер, дающий супер-тонкую пленку.

Композиция «Печать-Супер» обладает уникальными реологическими свойствами, почти мгновенно разжижаясь под действием ракли до вязкости воды и практически немедленно восстанавливая свою вязкость до исходной после снятия давления ракли. Это является основным условием для получения супер-тонкой пленки со всеми присущими ей преимуществами [141].

Большим недостатком порошков и паст кубовых и сернистых красителей является необходимость их восстановления на химстанциях текстильных предприятий, часто - длительном разваривании. Даже небольшие ошибки при взвешивании, восстановлении (температура, время и т.д.), а также запаривании приводят к ярко выраженной разнооттеночности.

Что касается пигментов, то следует подчеркнуть, что их применение в печати исключает операцию запаривания, ошибки в которой при печати кубовыми часто приводят к разнооттеночности [141].

Печать трафаретная с фотохромными этилцеллюлозными спирооксазиновыми композитными наночастицами. Фотохромные материалы могут обратимо изменять свой цвет как результат действия электромагнитного излучения. Такие материалы представляют значительную важность как для науки, так и для промышленности, будучи использованы в офтальманических линзах, обратимых оптических воспроизводящих средах, данных памяти, оптических сенсорах. Широкое применение фотохромные препараты находят и для маскировки одежды [147]. Спирооксазины (SO_3) – это хорошо изученная группа фотохромных красителей, содержащих мероцианиновую форму, окрашивающуюся под действием УФ-излучения, и быстро обесцвечивающихся за счет бесцветной формы в темноте. Спирооксазины обладают очень хорошим сопротивлением к фоторазложению, что обеспечивает их различное использование.

Текстильные материалы, которые образуют адекватные отклики, склонные улучшать свою защитную функцию как следствие экстремальных воздействий (изменение УФ-интенсивности, температуры, давления, электрического поля и др.) и называются умным текстилем. Примером умного текстиля может быть фотохромный текстиль, который изменяет свой цвет при экспозиции на свету [148]. Использование фотохромизма на текстиле может дать новые возможности развивать «умный текстиль», способный блокировать УФ-радиацию, чувствительный к изменению окружающей среды, способный создавать эффекты дизайна, или функциональные эффекты, такие как камуфляж, безопасная печать и защитное «клеймо» [149]. Сенсоры, основанные на текстиле, и текстиль с активной защитой обладают структурой, удобной для получателя сшивкой, термическим связыванием или склеиванием.

Они обладают высокой удельной поверхностью и низким удельным весом с улучшенной прочностью, растяжимостью и эластичностью. Уход за ними в процессе эксплуатации заключается в стирке и химической чистке.

Способность функционировать без изменения технологии производства, возможность совместить эти типы сенсоров с системой защиты одежды, а также их низкая цена и легкая доступность – все это даст им следующие преимущества [148, 150]. Хлопок – наиболее используемое сырье для тканей и трикотажа. Однако из-за небольшой массы хлопчатобумажные изделия не обладают высокой защитной функцией от УФ-излучения без обработки УФ-абсорберами. Цвет ткани играет важную роль в защите от УФ-излучения на образцах с существенно закрытой структурой.

Черные и голубые цвета демонстрируют высокое поглощение в диапазоне УФ длин волн и могут оказывать отличную защиту [151].

Имеется сравнительно немного работ по применению фотохромных соединений на текстиле [148]. Фотохромный текстиль получают по традиционной технологии крашения, используя фотохромные красители в диспергированной форме либо методом выбирания [149, 152, 153], либо методом печати [154-156], либо методом микрокапсулированных красителей [157].

Такие наноматериалы, как частицы волокна, трубки, нанесенные на субстрат, могут демонстрировать новые функциональные свойства ткани благодаря структурному и размерному эффекту [158].

Для широкого применения фотохромного текстиля необходимо, чтобы он отвечал следующим требованиям [159]: быстрое колорирование и обесцвечивание в широком температурном диапазоне.

Печатание текстиля – наиболее разносторонний и важный метод, используемый для нанесения красителя на ткань [160]. Трафаретная печать, в свою очередь, наиболее благоприятный способ в текстильной печати. Основные факторы их широкого использования – высокое качество печати, возможность применения для всех видов волокон и их смесей и устойчивость окраски к стирке [161].

В работе [162] было найдено, что этилцеллюлоза и полиметилметакрилат – хорошая среда для спирооксазинового красителя, и Тинувин 144 (BASF), препятствующий светостабилизации, может в дальнейшем существенно улучшить усталостное сопротивление фотохрома в этих полимерных матрицах [163].

Было найдено, что спирооксазиновое микрокапсулирование этилцеллюлозой может увеличиться в 1,5 раза с использованием Тинувина 144 [162]. Однако, полиметилметакрилат – спирооксазин (PMMA – SO) обладает значительно бóльшим временем жизни, чем этилцеллюлоза – спирооксазиновые (EC– SO) фотохромные наночастицы, хотя оба содержат Тинувин 144. Колорирование и обесцвечивание было в несколько раз медленнее, что является недостатком их применения. Недавно показано [162], эти фотохромные наночастицы намного более сопротивляемы фоторазложению, чем растворы спирооксазина.

В этой работе фотохимическое поведение ткани, напечатанной краской, содержащей этилцелспирооксазиновые наночастицы, сравнивают с тканью, напечатанной краской EC– SO с Тинувином 144, который добавляли для улучшения фотостабильности фотохимического поведения.

Фотохромные нанокапсулы синтезировались в эмульсии масло – вода методом испарения органическим растворителем [162]. Для этого 40 – 70 мг этилцеллюлозы, 0 – 60 мг спирооксазины и в ряде случаев 20 мг Тинувина 144 добавляли в 4 мл дихлорметана, перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения и образования чистой органической фазы. Эмульсию получали УЗ в органической фазе в 10 мл воды, содержащей 1% поливинилового спирта как эмульгатора УЗ методом в течение 60 с и в

ледяной ванне. Затем дихлорметан удаляли из эмульсии испарением на магнитной мешалке 2 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Базовая паста была получена из воды, 3,5% синтетического утончителя; 2,5% эмульгатора и 10% биндера. Печатные краски получали смешиванием базовой пасты и 1,5% нанодисперсии, содержащей воду и 10% фотохромных нанокapsул. Концентрации сипрооксазина составляли в нанокapsулах 30% и 60%. В других малосопротивляемых нанокapsулах было 30% сипрооксазина и 20% Тинувина 144.

Печатные краски были гомогенизированы и нанесены на ткань с помощью шаблона 70 меш, со скоростью 1 м/мин и при давлении 1 атм. Процесс печати проводился один раз и затем дополнительно еще три раза. После этого ткань подвергалась термообработке при 150°C в течение 5 мин.

Количество пасты на сухих отпечатках измерялась по SIST ISO 3801:1996 [164], на изгиб – по DIN 53362: 2003 [165], толщина ткани – по SIST EN ISO 9084:1999 [166].

Фотохромные образцы облучались лампой Osram мощностью 300 Вт на расстоянии, 74 м.

После УФ облучения, немедленно измеряли цветовые характеристики. Так как обесцвечивание – термический процесс, то образцы охлаждали при температуре ниже 0°C, во время УФ облучения помещая охлаждающий блок под образцом. Обесцвеченный отпечаток возвращался к исходному цвету в течение нескольких мин. Ошибка (отклонение) не превышала 5%.

Измерение размера ЕС – SO наночастиц показало, что введение фотохромного красителя дает немного меньшие размеры при концентрации красителя от 5 до 15%, чем эмульсия без красителя (см. ниже):

Концентрация красителя, %	Диаметр средний, нм
0.....	230
5.....	216
10.....	211
15.....	213
30.....	231
45.....	252
60.....	270
30+20 Тинувин 144.....	247

При бóльших концентрациях (30-60%) размер частиц ЕС – SO увеличивается.

В дисперсиях УФ-видимые спектры показывают, что введение Тинувина 144 существенно увеличивает как адсорбцию, так и рассеяние света. При этом рассеяние света играет, видимо, основную роль, так как установлено, что с увеличением концентрации фотохромного красителя изменяет-

ся не только поглощение в УФ-области, но и рассеяние нанокapsул в видимом диапазоне.

Это явление не может быть объяснено только эффектом размера наночастиц, так как изменение размера незначительное, тогда как концентрация спирооксазина изменяется, но и увеличение концентрации фотохромного красителя увеличивает мутность частиц, что ведет к пропорциональному изменению рассеяния света.

Ранее [162] было найдено, что увеличение концентрации красителя соответствует изменению поглощения в ЕС – фотохромных нанокapsулах, содержащих другой спирооксазин {5-хлор-1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-(3Н)нафта(2,1-в),1,4-оксазин]}.

Было найдено, что 1,5% дисперсии наночастиц с 10% нанокapsул, содержащих 30% спирооксазина, дает интенсивный голубой цвет, и четыре слоя печати дает его на хлопке. Следовательно, концентрация спирооксазина была 0,045%, что на уровне работ [154-156].

Печатную краску наносили на хлопчатобумажную ткань и затем термически полимеризовали. Брали среднее значение из 5 измерений (табл. 1.14).

Таблица 1.14

Зависимость печатно-технических свойств от концентрации Тинувина

Образец	Количество краски, г/м ²	Четкость, мм	Жесткость, мм
Исходный	-	0,34	23,92
SO 0,045%	189,8	0,39	35,81
SO 0,09%	191,03	0,38	36,92
SO 0,045% + Тинувин 144	188,47	0,40	35,20

Как и ожидалось, печатание увеличивает жесткость примерно на 50%, при этом нет существенной разницы в содержании фотохромного красителя и светостабилизатора. Четкость слабо увеличивалась при печати.

Цвет красителя на хлопчатобумажной ткани, напечатанной краской, содержащей микрокапсулированный фотохромный краситель, обратимо превращался из белого в голубой при УФ-излучении.

Измерения проводились на цветоизмерительной аппаратуре при выделении УФ-света в координатах L, a, b, используя CIELab цветную сферу (табл. 1.15).

Таблица 1.15

Зависимость колористических характеристик ткани от концентрации Тинувина

Образец	L	a	b
SO 0,045%	66,2	-12,04	-22,97
SO 0,09%	62,34	-12,49	-24,71
SO 0,045% + Тинувин 144	63,34	-11,62	-26,41

Светлота L была самой высокой при наименьшей концентрации си-прооксазина (0,045%) и ее спектральное отражение было особенно высоким в диапазоне 500-620 нм, где глаза наиболее чувствительны к свету. Голубизна b была сильной во всех трех образцах и, как и ожидалось, была выше при удвоенной концентрации красителя.

Однако при этом наиболее интересным было то, что можно получить высокую степень изменения цвета при более низкой концентрации SO и Тинувина 144. Это находится в согласии с выводом Литл и Кристи [156], которые нашли, что Тинувин 144 значительно увеличивает не только время жизни хромофора SO при печатании, но и изменяет колорирование напечатанной ткани.

Результаты показывают, что, удваивая концентрацию SO, субстантивные изменения цвета не могут быть достигнуты, чему есть три возможных объяснения: во-первых – это ограниченная растворимость красителя в биндер-системе, где микрокапсулированная SO уже имеет место, во-вторых – это агрегация красителя, и, в-третьих – сама УФ-адсорбция мероцианина, которая растет с ростом содержания красителей, что ограничивает превращения SO в более глубоких слоях напечатанной пленки.

Таким образом, ЕС наночастицы, содержащие SO и Тинувин 144, могут быть прекрасно диспергированы в печатной краске. Их можно использовать и в чернилах для цифровой печати из-за малого размера. Наночастицы обладают фотохромными свойствами при высокотемпературной печати и не влияют на печатные свойства краски. Содержание SO 0,045% обеспечивает хорошее колорирование, тогда как удвоение концентрации не изменяет цвет. Введение Тинувина 144 слабо увеличивает цвет напечатанной ткани.

1.7. Оптические отбеливатели

Обычный белый цвет бывает субъективным. Большая яркость всегда вызывает ощущение более белого, а оттенок белого цвета может оказывать ощущение большей или меньшей яркости. Так, белые образцы с голубым или голубовато-фиолетовым оттенком будут казаться белее, чем образцы с желтым оттенком при одинаковой субъективной яркости. Следовательно, большая хроматичность или насыщенность будет уменьшать уровень белизны в случае желтого оттенка и иметь тенденцию к увеличению в случае голубоватого оттенка. При этом нужно учитывать, что данный эффект имеет ограничения.

Если насыщенность в голубой части спектра растет выше определенного уровня с одновременным увеличением яркости, то белый образец становится с пастельным оттенком. На практике это может иметь место в случае подсинивающего красителя со слишком большим повышением на-

сыщенности, тогда как субъективная яркость в действительности уменьшается.

В отличие от этого случая при применении флюоресцирующих отбеливающих агентов насыщенность и субъективная яркость увеличиваются одновременно. Максимально получаемая яркость зависит в этом случае от типа используемого оптического отбеливателя и его взаимодействия с субстратом.

Сегодня оптические отбеливатели представляют собой значительную часть продуктов большинства производителей красителей (например, в США более 15% производства красителей). Мировой рынок сейчас насчитывает около 3000 торговых марок оптически отбеливающих веществ стоимостью только в США сотни миллионов долларов. Более 30 крупных компаний в мире производят оптические отбеливатели.

Ниже приведены данные, %, об использовании оптически отбеливающих веществ в производстве:

стиральных порошков.....	40
бумаги.....	30
Текстиля.....	25
синтетических волокон и пластиков.....	5

Оптические отбеливающие вещества – это по своей природе органические вещества, по сути красители, которые, находясь на субстрате, флуоресцируют [51]. Обычно они содержат систему конъюгированных двойных связей в молекуле. Эти молекулы способны поглощать излучение коротких длин волн, которые обычно невидимы человеческому глазу (в области ультрафиолетовой части спектра), переходя в возбужденное состояние с большей энергией, и затем возвращаются в основное состояние с переизлучением в более длинноволновой области спектра (с меньшей энергией), что соответствует уже видимой части спектра:

$$h\nu_{\text{погл}} > h\nu_{\text{фл}};$$

$$\lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{изл.}}$$

В соответствии законом Стокса часть энергии теряется безызлучательным способом. Для реализации высокой флюоресцирующей активности молекулы оптические отбеливающие вещества должны отвечать следующим требованиям:

- содержать систему конъюгированных связей;
- в существенной степени соблюдать компланарность;
- содержать электронно-донорные группы, такие как – OH, –NH₂;
- быть свободными от электронно-акцепторных групп, таких как – NO₂; –N = N–.

Кроме того, для реализации бóльшей эффективности оптические отбеливатели должны показывать мономолекулярное распределение, так как агрегация и агломерация ведут к излучению света с бóльшей длиной волны, т.е. к обесцвечиванию. Флуоресценция очень чувствительна к внешним воздействиям, в частности, зависит от технологии нанесения на субстрат.

Практически доминирующая длина поглощаемого света составляет примерно 350 нм, а длина волны излучаемого света – около 450 нм, т.е. поглощение идет в ультрафиолетовой части спектра без поглощения в видимой части, а излучение – в синей видимой области спектра.

Бумага, текстильные нити и ткани имеют природную кремовую основу и даже после химического беления еще имеют бледно-кремовый цвет. Были сделаны попытки компенсировать эту желтизну окрашиванием синькой, т.е. голубым красителем, поглощающим избыток желтизны ткани и сдвигающим равновесие за счет увеличения отражения голубого цвета. Однако образующийся нейтрализованный белый цвет был серее из-за уменьшения общей отраженности. Оптические отбеливающие вещества обеспечивают получение голубовато-фиолетового цвета, требующегося для компенсации желтого, без собственного поглощения любого видимого света. Дневной свет в значительной степени содержит ультрафиолетовый компонент в диапазоне 300-400 нм и отбеливатель, не поглощающий практически в видимой области, поглощает не видимый глазу ультрафиолетовый свет, переизлучая эту энергию в виде видимого света с бóльшей длиной волны в области 400 – 460 нм. Как результат этой световой конверсии полимерный материал, обработанный оптически отбеливающим веществом, отражает больше видимого света, чем действительно падает на него, и, следовательно, проявляется не только как более белый, но и как более блестящий и яркий.

Каждый белый свет излучает некоторую долю лучей с длиной волны меньшей, чем видимый свет. Около 40% солнечной радиации достигает земли как видимый свет, 5% - как невидимый УФ и оставшийся – как длинноволновая ИК – радиация. Лучи с более короткой длиной волны, обладающие богатой энергией, поглощаются частично и полностью веществами, на которые они падают. Энергетические уровни молекул увеличиваются, молекулы переходят в возбужденное состояние, как уже отмечалось в главе 2. Когда молекулы возвращаются в свое исходное основное состояние, избыток энергии излучается в виде тепла или света.

В случае нефлюоресцирующих веществ вся энергия переходит в тепло за период $10^{-12} \dots 10^{-13}$ с. В случае флюоресцирующих веществ молекулы становятся электронно- и вибрационно-возбужденными за счет поглощения световой энергии, затем они могут перегруппироваться так, что теряют только часть вибрационной энергии в виде тепла. Затем молекулы возвращаются в основное состояние с эмиссией энергии, соответствующей их

электронному возбуждению в виде флюоресценции света, с частотой меньшей, чем возбужденный свет; разница обычно соответствует количеству колебательной энергии, которая выделяется в виде тепла. Квант света, выброшенный электроном при возвращении на основной уровень, обычно меньше по энергии, чем квант поглощенного света, и излучаемый свет обладает меньшей частотой и большей длиной волны.

Флуоресцентные материалы излучают свет за очень короткий период ($10^{-9} - 10^{-8}$ с), эмиссия следует экспоненциальному закону. Флуоресцирующие материалы эмитируют свет, находясь в возбужденном состоянии.

Использование оптически отбеливающих веществ (ООВ) зависит от сдвига длины волны в соответствии с законом Стокса; они касаются в основном веществ, которые бесцветны или дают бесцветный раствор и которые поглощают ближний УФ – диапазон дневного света, превращая его в голубой или сине - фиолетовый свет.

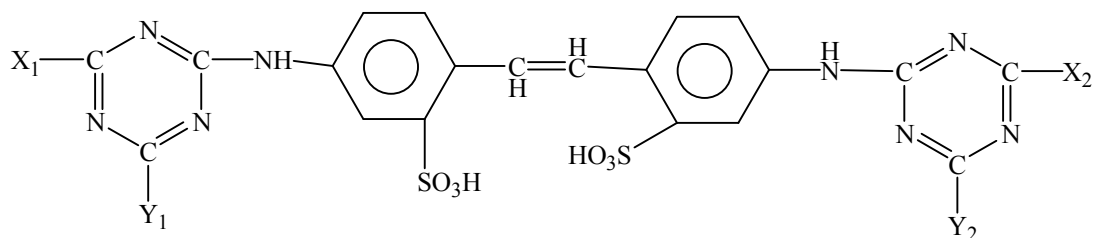
Спектр поглощения молекулой обычно имеет прямую связь со спектром излучения в видимой области, а именно, существует зеркальная симметрия между ними. При получении новых ООВ спектры поглощения и излучения показывают большинство одинаковых линий и могут показывать, годится ли молекула в качестве ООВ.

Большинство ООВ имеет максимальное поглощение при 340 – 380 нм, а эмиссия – при 430 – 460 нм; они показывают несущественное излучение выше 500 нм. Эти вещества известны под различными названиями: оптические отбеливающие агенты, оптические отбеливатели, флуоресцирующие агенты, отбеливатели и др. В «Колор Индексе» они называются флуоресцирующие яркие агенты.

В нашей стране используется около 20 ООВ, имеющих название бленкофоров. Всего в мире насчитывается около 3000 торговых названий ООВ, основные из них: бланкофоров (БАСФ, ФРГ), увитексы («Циба – Гейги», Швейцария), флуолиты («Ай – Си – Ай», Великобритания), лейкофоров («Сандоз», Швейцария) и др.

ООВ выпускаются в различных формах: порошки, пасты, жидкие растворимые формы или устойчивые дисперсии. Жидкие формы содержат от 10 до 40% ООВ, дисперсии – около 15%.

Первоначально оптические отбеливатели обладали в основном следующей стильбеновой структурой:



Группы X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 могут быть ароматическими или алифатическими алкенами, алкоксигруппами, ионами галогенов, –ОН. Обычно молекулы симметричны, так как X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 идентичны. Были синтезированы соединения, в которых заместители были различными, но их производство сложное и дорогостоящее, а сами отбеливающие вещества не обладают особыми преимуществами в свойствах. Вариации в группах X и Y являются контролирующим фактором в самых различных свойствах, таких как степень флюоресценции, сродство, растворимость, оттенок флюоресценции, устойчивость к кислотам и щелочам, метод нанесения на полимерный материал.

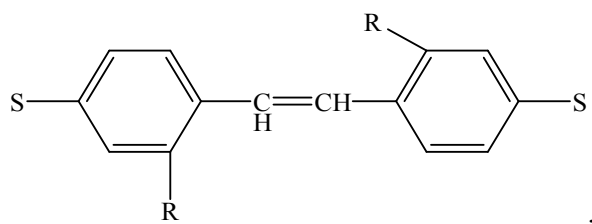
Недостатком стильбенов-триазинов является недостаточная устойчивость к хлору в отбеливающих системах. Для преодоления этого недостатка были предложены многочисленные различные структуры; они были основаны на триазолах, таких как 2-(4-сульфостильбен)-нафтотриазол и бис-(триазол)-стильбеновых производных.

Нанесение на шерстяное или нейлоновое волокно осуществляется с помощью аминокумаринов. Это водорастворимые соединения, которые широко используются для полиамидных, целлюлозных, белковых субстратов.

Современные оптические отбеливатели являются производными нескольких основных групп. Наибольшее распространение получили производные стильбена, бензоксазола, кумарина и диарилпиразолона.

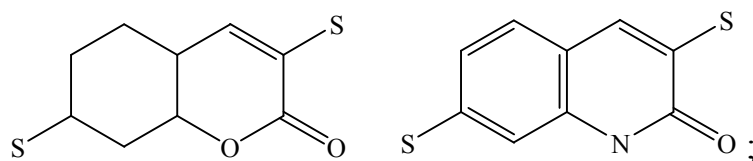
В настоящее время оптические отбеливатели производят 30 стран на более 100 фирмах. Химия оптических отбеливателей насчитывает 15 основных типов соединений из следующих основных химических структур:

производные стильбена

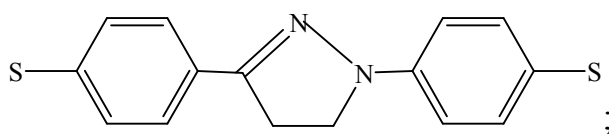


где S – заместители;

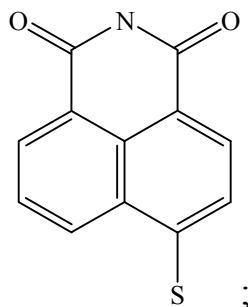
производные кумарина и карбостирила



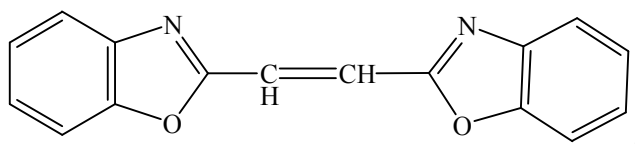
1,3 – дифенил – 2 – пиразолины



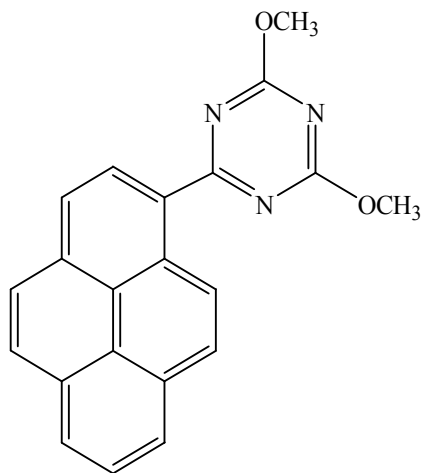
нафталимиды



этилен-, фенилэтилен-, стильбен –тиофеновые продукты с бензазо-
линовыми заместителями



комбинированные гетероароматические соединения типа тиазолов,
пиразолов, окодиалолов, триазинов, с этиленовыми или ароматическими
системами, например



Основные структурные типы оптических отбеливателей со-
держат –CH=CH –, – CO –, –CH= – группы, возбуждаемые ультрафиоле-
товым светом, в сочетании с бензольными, нафталиновыми, пиреновыми и
бензольными системами. Области поглощения основных структур ООВ
ультрафиолетовым светом приведены в табл. 1.16.

В случае стильбенового типа преобладают водорастворимые оптиче-
ские отбеливатели.

Отбеливающий эффект при воздействии ООВ зависит от большого числа факторов:

- эффективность излучений как источника флуоресценции;
- спектральные характеристики (спектры поглощения, и спектры излучения);
- содержание ультрафиолетовых лучей в составе света;
- собственный цвет материала;
- концентрации ООВ на субстрате.

Таблица 1.16

Основные характеристики ООВ

Структурная группа	λ_{\max} , нм	ν_{\max} , см ⁻¹	Коэффициент молекулярного поглощения, м/см·моль
Стильбен	298	33500	28200
	311	32200	28900
Кумарин	324	30800	18100
	312	32100	14500
3-фенилкумарин	325	30800	14700
1,3-дифенил-пиразолин	349	28600	
Нафталимид	328	30400	12400
	339	29400	11200
	346	28850	10800
Стирилбензоксазол	345	29000	
Био(бензоксазол)этилен	355	28170	

Трудности в оценках влияния ООВ усугубляются еще и тем, что инструментальная оценка справедлива лишь при сравнении идентичных соединений, а при оценке соединений различного химического строения такие инструментальные оценки могут быть лишь как вспомогательный «ориентир» для визуальной оценки обработанного материала.

Технологические факторы зависят от свойств ООВ:

- сродство к субстрату;
- начальная скорость «отбеливающего крашения»;
- получение оттенка;
- чувствительность к наличию электролита;
- влияние температуры;
- влияние рН ванны.

ООВ обладают такой особенностью, что с увеличением их концентрации на субстрате флуоресценция сдвигается в область более длинных волн, т.е. к более зеленой части спектра. При низких концентрациях флуоресценция ООВ имеет красно-фиолетовый оттенок. С увеличением концентрации флуоресценция становится сине-фиолетового, затем синего и сине-зеленого оттенков. Белый тон, который образуется добавлением этого цвета к желтоватому цвету грунтованного субстрата, образует сначала фиолетовый, постепенно становясь нейтрально белым, затем зеленоватым

и окончательно принимает зеленовато-серый оттенок. Этот окончательный эффект относят к так называемому «серому ограничению». Следовательно, можно получить только ограниченную максимальную белизну, значение которой различно для каждого ООВ. Повышение концентрации выше этого максимума образует лишь тусклую белизну в соответствии с законом изменения флуоресценции Штерна - Фольмера. Поэтому важно проверить поведение каждого ООВ с увеличением концентрации.

Кроме выбираемости ООВ стильбентриазинового ряда, которые родственны прямым красителям, необходимо учитывать миграционные свойства, особенно для текстильных материалов, выпускаемых в белом виде. Оптические отбеливатели групп 2, 3 редко создают проблемы миграции из-за низкого сродства. Ровная белизна может быть получена путем регулирования процессом добавления электролита и температуры. Особую важность неровнота приобретает для групп 1, 2, которые при низких температурах выбираются полностью за 10 мин. Такие ООВ рекомендуются использовать для одновременного химического и оптического отбеливания, например, совместно с пероксидным отбеливанием.

В настоящее время ООВ несут самостоятельную цветовую нагрузку. Они наносятся либо как самостоятельная операция, либо в ходе процесса заключительной отделки. Это означает, что для практических требований должны специально подбираться оттенки белизны. В настоящее время имеется довольно широкий диапазон ООВ. Выбор подходящего ООВ зависит от ряда факторов, таких как состав субстрата, метод нанесения, тип оборудования и др. Для получения оптимального эффекта необходимо использовать различные ООВ в зависимости от вида полимера. Кроме того, поскольку ООВ ведут себя как красители, их эффективность зависит от важных внешних факторов, таких как концентрация, время обработки, температура, модуль, наличие электролита, рН ванны, наличие других химических материалов.

Изменение этих факторов может оказать заметное влияние на поведение ООВ, особенно если этот отбеливатель присутствует в ванне в относительно малых концентрациях. Необходимо также учитывать, что для оптимального эффекта оптические отбеливатели должны наноситься на хорошо подготовленную химически отбеленную поверхность. ООВ не могут быть применены как заменители химических отбеливателей.

В идеале ООВ не должны поглощать видимый свет, т.е. должны быть бесцветными, но большинство их обладает желтым цветом, который становится заметным лишь при очень высоких концентрациях, когда собственный желтый цвет ООВ поглощает и весь голубой, который излучается при поглощении ультрафиолетового света, т.е. оптический отбеливатель в таких условиях тушит собственную флуоресценцию. Все ООВ имеют максимальную критическую концентрацию, выше которой начинает уменьшаться видимый отбеливающий эффект, но не общая флуоресцен-

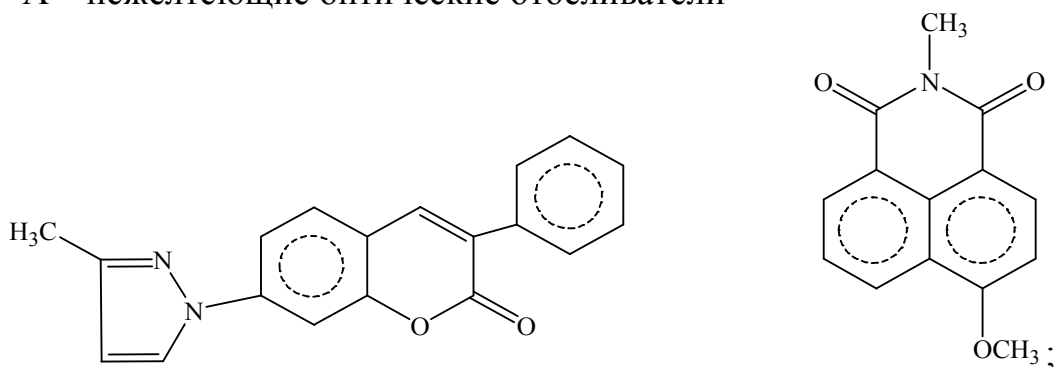
ция. Эта критическая концентрация изменяется с различными текстильными субстратами и различными химическими веществами.

Пожелтение полимеров, обработанных оптическими отбеливателями, являлось темой многих исследований. Предполагали, что пожелтение при хранении вызывают оксиды азота, находящиеся в атмосфере. Исследования показали, что пожелтение часто вызывается реакцией оксидов азота с антиоксидантом – бутилированным окситолуолом, который является компонентом упаковочного материала. Показано, что пожелтение происходит в результате реакции оксидов азота с оптическими отбеливателями.

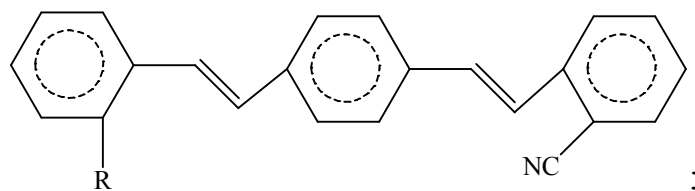
Исследованные оптические отбеливатели были разделены на следующие группы: А – нежелтеющие, В – необратимо желтеющие, С – обратимо желтеющие.

Ниже приведены структурные формулы типичных представителей указанных групп:

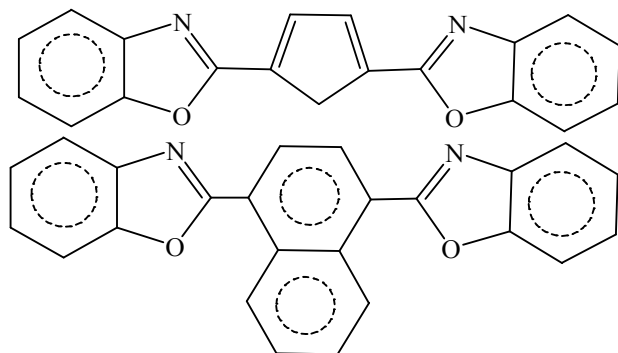
А – нежелтеющие оптические отбеливатели



В – необратимо желтеющие оптические отбеливатели



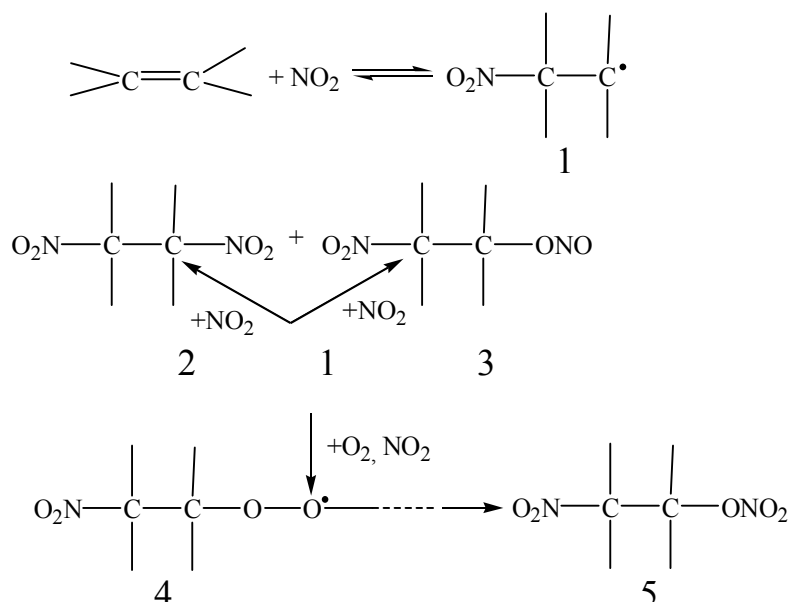
С – обратимо желтеющие оптические отбеливатели



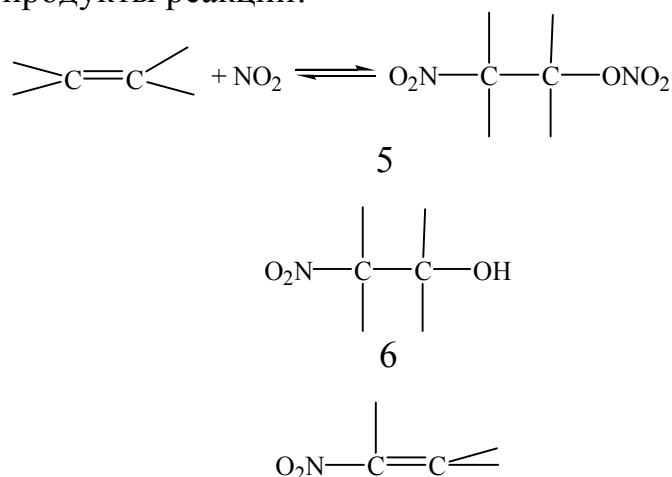
Оптические отбеливатели группы А включают кумарин и производные нафтойной кислоты. Они обычно не используются. Оптические отбеливатели группы В используются часто в смесях, они имеют свободные двойные углерод – углеродные связи, т.е. являются производными стибена. Группа С включает в основном бензоксазольные оптические отбеливатели, а также многие другие, содержащие основные структурные элементы.

Необратимо желтеющие оптические отбеливатели содержали одну или больше свободных углерод – углеродных двойных связей как структурных элементов. Из литературных источников известно, что эти двойные связи подвергаются действию диоксида азота [167]. Сначала диоксид азота присоединяется к двойной связи, как показано на схеме 1. Образующийся радикал нестабилен, он может реагировать в дальнейшем с образованием различных продуктов или первоначальных соединений.

Причина необратимого пожелтения следующая:



Основные продукты реакции:

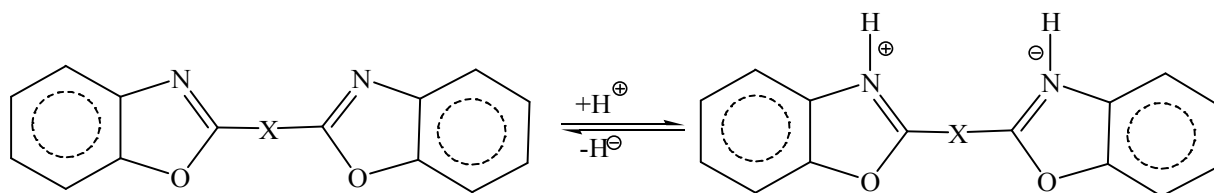


В присутствии оксида азота соединение 1 реагирует с образованием продуктов 2 и 3. Они отщепляют азотистую кислоту, образуя соединение 7, или гидролизуются, образуя соединение 6. В присутствии кислорода реакция протекает через образование соединений 4 и 5. Ранее было определено, что эта группа продуктов существует лишь, когда диоксид азота присутствует в высоких концентрациях ($c \text{ NO}_2 \geq 2000$ мг/л, преимущественно при $c \text{ NO}_2 \geq 10000$ мг/л).

Были экстрагированы и проанализированы продукты, полученные после испытания по методу быстрой оценки, из оптических отбеливателей стильбенового ряда. ИК – спектры показали, что осталось очень небольшое количество исходных двойных связей. Кроме того, были обнаружены продукты присоединения со структурными элементами 5 и 6 и продукты замещения с группой 7.

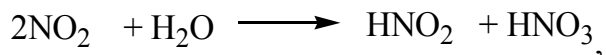
Отсюда следует, что пожелтение при испытании оптических отбеливателей, относящихся к группе В, обусловлено реакцией, которая имеет место только в атмосфере, содержащей высокие концентрации оксидов азота.

К обратимо желтеющим оптическим отбеливателям относятся главным образом отбеливатели бензаксозольного ряда. Не выяснено, какая реакция с оксидами азота могла бы вызывать обратимое пожелтение. Возможно, однако, что это реакция протонирования:



Протонирование бензоксазола протекает лишь под действием достаточно высоких концентраций сильных кислот.

В методе быстрой оценки кислота может образовываться, например, при гидролизе диоксида азота в соответствии с ниже представленной формулой:



Анализ спектров растворов подтверждает, что протонирование оптических отбеливателей группы С вызывает сдвиг спектров поглощения и флуоресценции в длинноволновую область.

Если обратимое пожелтение является реакцией протонирования в присутствии сильных кислот, то оно должно удаляться как нагреванием образцов (для испарения кислот), так и разбавлением кислоты, например погружением в воду и, в частности, выдерживанием в газообразном аммиаке. Эти предположения были подтверждены экспериментально.

Исследования показали, что оптические отбеливатели группы С обратимо изменяют цвет, поскольку они становятся протонированными. Однако это происходит только при испытании по методу быстрой оценки, потому что оптические отбеливатели подвергаются действию концентрированных кислот, сравнимых с 60%-ной серной кислотой. Как и ожидалось, эти оптические отбеливатели не желтеют при определении устойчивости окраски к действию оксидов азота.

Эффективность оптического отбеливания оценивают на практике почти исключительно визуальным путем – сравнением с каким-либо образцом или эталоном. Наряду с этим существуют многочисленные цветометрические методы, позволяющие дать количественную оценку степени белизны материала.

Визуальный метод основан на том факте, что субъективное впечатление от двух образцов одинаковой белизны зависит от их взаимного расположения. По самому распространенному варианту один образец накладывают на другой. При этом нижний кажется светлее. Если образцы поменять местами и нижний снова будет казаться светлее, то это означает, что они обладают одинаковым эффектом оптического отбеливания. Если же один из них светлее другого, то разница по этому качеству будет еще более заметна именно тогда, когда этот образец находится внизу.

Можно изготовить серию образцов, отличающихся по концентрации оптического отбеливателя, и описанным способом попеременного наложения на эталон или под него установить, какой образец самый светлый, и определить таким образом минимально необходимую и оптимальную концентрацию отбеливателя. Полезным при визуальной оценке является изготовление концентрационного эталона, поскольку известно, что степень оптического отбеливания возрастает пропорционально логарифму концентрации отбеливателя, причем в некоторой концентрационной области точки ложатся на прямую. Такую зависимость строят для известного продукта, нанося выбранные концентрации на расстояниях, меняющихся по логарифмическому закону.

Такие эталоны пригодны для практических применений, особенно в производственных лабораториях. Ошибка определения составляет $\pm 5\%$.

Недостатком является недолговечность упомянутых эталонов. Были сделаны попытки изготавливать их на полимерных пластинках, однако сравнение с текстильными материалами в этом случае не вполне корректно, поскольку оптимальная белизна на полимерных твердых материалах и на текстиле достигается при различных концентрациях. Кроме того, при визуальных оценках существует опасность того, что различия в окраске, обусловленные различием оттенков оптических отбеливателей, разными экспертами воспринимаются неодинаково. Особенно характерно для людей разное восприятие голубого оттенка, чем и объясняется сильный разброс в оценках белизны одних и тех же образцов в одинаковых условиях

опытов. Немаловажную роль играет и проблема освещения: значительные изменения спектрального состава света, в том числе и вклада УФ-области, могут быть вызваны как временем и местом испытаний, так и типом источника света (естественное или искусственное освещение и т.п.). Все эти факторы могут приводить к различиям в оценке белизны.

Рассмотренные выше ограничения заставляют изыскивать способы цветометрических оценок оптических отбеливателей. В простейшем случае это можно осуществить, воспользовавшись источником света, достаточно богатым УФ-излучением и снабженным подходящим фильтром, и снимая спектры отражения и (или) ремиссии (отражение + собственная флуоресценция оптического отбеливателя). Обычно применяют фильтр с максимумом пропускания в области 460 нм и пользуются так называемой «формулой яркости» (степень белизны):

$$W = R_{460}.$$

При этом, однако, учитывается очень малая часть ремиссионной кривой оптического отбеливателя. Часто в эту область попадает не максимум ремиссионной кривой, а область спада кривой на длинноволновом участке спектра.

Цвет белых образцов измеряется по отражению света по стандартам CIE в координатах X, Y, Z. Точками внутри треугольника X, Y, Z описываются все возможные комбинации цветов и степени их насыщенности. Граничные линии отвечают цветам спектрально чистым и потому максимально насыщенным. Чем ближе к центру треугольника, тем меньше насыщенность. Точку с координатами $x = 0,333$ $y = 0,333$ называют белой точкой (точкой белого цвета) для равноэнергетического спектра. Эта точка в зависимости от соотношения яркостей белого и черного может отвечать различным плотностям серого тона. Двухмерные диаграммы CIE строятся только для цветов одинаковой яркости.

В качестве источника света обычно служит ксеноновая лампа с фильтрами, называемая источником D₆₅, как указано выше.

Действие оптического отбеливателя также можно удовлетворительно описать в рамках данного метода CIE – диаграммы. По величинам x и y определяют положение данного цвета на треугольной диаграмме. Чем дальше она удалена от нецветной точки освещающего источника D₆₅, тем выше отбеливающий эффект при нанесении значений для ряда концентраций двух оптических отбеливателей.

На рис. 1.47 представлена хроматическая диаграмма. Ахроматическая (белая) точка находится в центре.

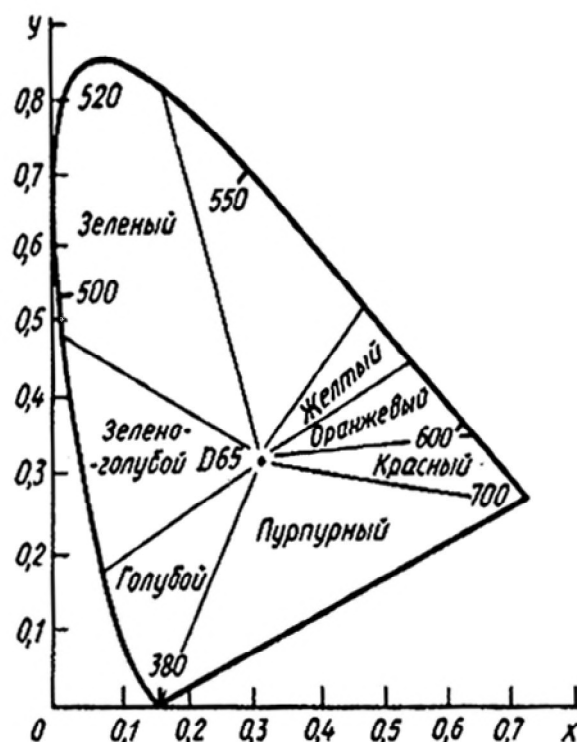


Рис. 1.47. Цветовая диаграмма CIE (Y – яркость)

Различные оттенки белого цвета, имеющиеся у ООВ, лежат на диаграмме в небольшом диапазоне вокруг ахроматической точки. Для образца ткани, отбеленной с использованием разных концентраций ООВ или без них, соответствующая точка приведена на рис. 6.44. Для оценки эффекта ООВ используют цветовое различие между двумя образцами. Методом оценки эффективности действия ООВ может быть флюоресценция или суммарная отраженность. Для визуального описания цветовых различий между образцами используются 3 направления: желто-синее, красно-зеленое и ярко-серое, два из которых приведены на рисунке. Делались попытки объединить три переменных в одну, названную степенью белизны, в связи с чем имеется много разных формул подсчета белизны тканей, отбеленных с ООВ. С.Ваек [168] предложил свою белую пластиковую шкалу с весьма сложным компьютерным подсчетом.

На рис. 1.47 показана диаграмма CIE, рассчитанная по этой универсальной формуле белизны.

Более точными являются методы, учитывающие повышенную чувствительность глаза к синему цвету. Исходят из того, что в диаграмме CIE имеется оптимальная желто-синяя ось, расположение вблизи которой дает максимальный вклад в визуальное восприятие белизны. Эта прямая линия проходит «нецветную» точку оптимального цвета 467 нм. Отклонения от этой прямой соответствуют различным оттенкам. Один из методов, разра-

ботанных на основе вышеизложенных представлений, описан впервые С.Ваком (рис. 1.48, рис. 1.49) [168].

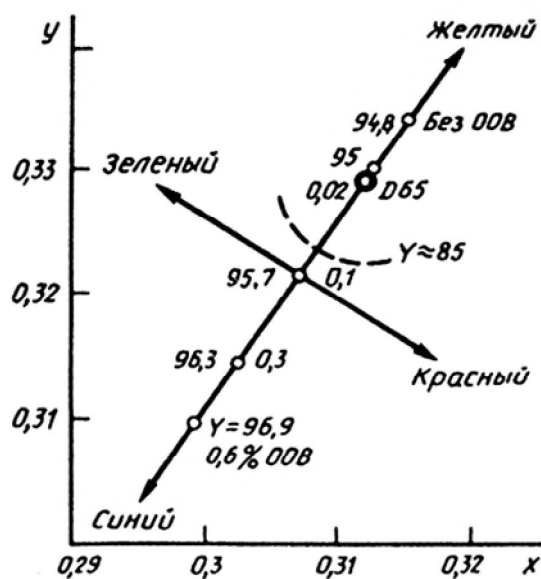


Рис. 1.48. Цветовая диаграмма СIE с точками для образцов, отбеленных с различными концентрациями ООВ (Y- яркость)

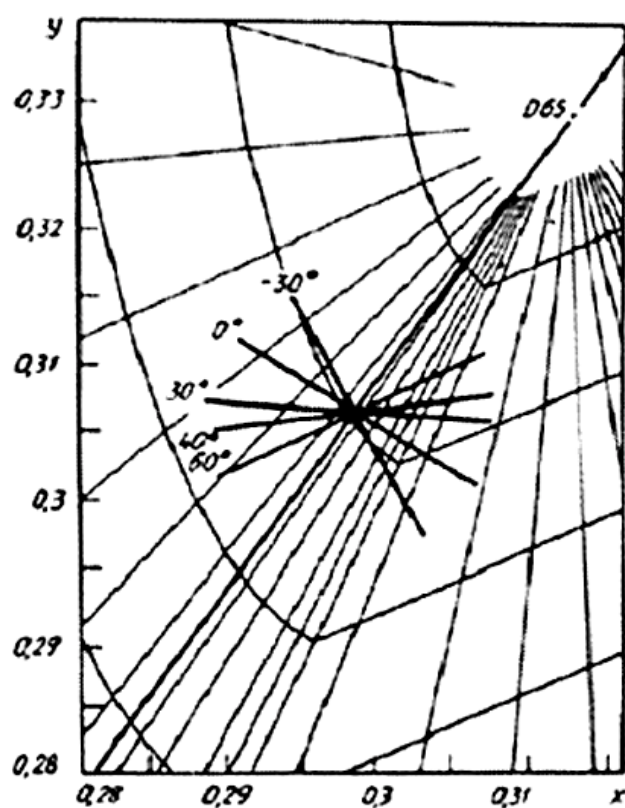


Рис. 1.49. Цветовая диаграмма СIE, полученная по формуле С. Вака

Метод Ваека – графический, и расчеты по нему очень сложны. По этой причине, а также из-за недостаточного учета статистики он не нашел применения.

В формуле Стенсби

$$W = L + 3a - 3b$$

также используются желто-синее (b) и зелено-красное (a) направления осей в объемной диаграмме L, a, b.

Достаточно сложный расчет величин L, a и b можно упростить введением констант [169].

Имеется много попыток выразить степени белизны одним единственным числом. Однако и здесь есть свои недостатки. Случается, что образцы имеют по расчетам одинаковую высокую степень белизны, но получают противоречивые оценки экспертов из-за различных оттенков. Поэтому предлагают численно определить два параметра – степень белизны и оттенок. Нижеприведенные формулы, используемые при измерениях, были предложены Ганцом:

$$W = -227,8X - 4960Y + 1603,6 + 2Z;$$

$$NV = -1132X + 725Y + 115,46,$$

где W – степень белизны; NV – оттенок; константы могут изменяться по желанию наблюдателя.

Все формулы предполагают точное значение величин X, Y, Z, которые определяются на приборах относительно оксида магния или сульфата бария. При этом, как правило, не учитывается доля УФ-света в полном излучении источника света, что приводит к расхождению результатов, получаемых в разных местах. Для калибровки УФ-света используют флюоресцирующие эталоны, например полимерные. В результате получают поправочный коэффициент, который используют далее при определении отражения.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии./ Пер. с англ. – М.: Мир. – 1991. – С.16.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров./Пер. с англ. – М.: Мир. – 1973. – С.15.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
4. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры.- М.:Химия.-1987.- С.8.
5. Быков А.Н., Кириллова Т.М., Лиц Н.П. // ВМС.-1963.- Т.5.-№3.- С.428-431.
6. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука – 1967. – 616 с.
7. Hörhold H.H., Ztschr. Chem.- 1972.-Bd 12.- S.41-45
8. Безродовко В.М., Прижанская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квантовая электроника.- 1982.- Т.9.-№12.- С.2455-2464.
9. Юденфрейд С. Флуоресцентный анализ в биологии и медицине./ Пер. с англ.-М.: Мир.-1965.- 485 с.
- 10.Люминесцирующие антитела в микробиологии /(Под ред. Е.Н. Левиной).- М.: Медгиз, 1962.-240 с.
- 11.Marshall J.D., Eveland W.L., Smith S.W. Proc. Soc. Exp. Biol. Med.- 1958.-v.98.- №4.-Р. 898-900.
- 12.Фрайштат Д.М. Реактивы и препараты для микроскопии.-М.: Химия, 1980.-480 с.
- 13.Барский В.Е., Иванов В.Б., Скляр Ю.Е. и др. // Извест. АН СССР. Сер. Биология.- 1968.-№5.- С.744-747.
- 14.Барашков Н.Н. // Успехи химии.- 1985.- Т.54.-№7.- С.1175-1207.
- 15.Левшин Л.В., Митцель Ю.А., Низамов Н.Н. // Ж. прикладной спектроскопии.-1969.- Т.11.-№3.- С.509-514.
- 16.Левшин Л.В., Акварова Д.М. // Вестник МГУ. Сер. физика.-1964.- №2.- С.16-20.
17. Banks E., Okamoto Y., Ueba Y.-J. Appl. Polymer Sci.-1980.-V.25.- №3.-P.359-368.
18. Phillips D., Roberts A.J. Soutar I. J.Polymer Sci., Polymer Letter Ed.- 1980.-V.18.-№2.-P.123-129.
19. Черкашин М.И. Исследования в области химии π -сопряженных систем: автореф... док. хим. наук.- М, 1970.- 78 с.
20. Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. // Успехи химии.-1979.- Т.48.- №6.-С.1119-1149.
21. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. – New York.: Kluwer Academic, 1999. – 725 p.

22. Марковский Л.Я., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Люминофоры. – Л.: Химия, 1966. – 232 с.
23. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – С.272.
24. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 6. – Л.: Химия, 1977. – 419 с.
25. Емельянов А.Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 272 с.
26. Патент № 2007113042 РФ. Одежда специальная сигнальная, люминесцентный сигнальный элемент и материал для его изготовления./Андреевский А.М.
27. Дистанов В.Б., Ромоданова Э.А., Рошаль А.Д., Гуркаленко Ю.А., Дюбко Т.С., Тиманюк В.А., Окладной Ю.Г. Перспективы использования производных нафталевой кислоты в научных исследованиях и промышленных технологиях. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2004. – Т. 5. – № 11. – С. 43.
28. Stolarski R. Fluorescent Naphtalimide Dyes for Polyester Fibres. // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. – 2009. – V. 17. – № 2(73). – P. 91.
29. Patent № 2008043834. WO. 2008. Process for producing safety textiles in one of the colours fluorescent yellow, fluorescent orange-red or fluorescent red/Hendel R.
30. Patent № 0229121. EP. 1987. Method for obtaining luminescent effects on textile materials. / Zappe J.
31. Химическая энциклопедия // Большая Российская энциклопедия. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – 1226 с.
32. Aitasalo T., Deren P., Hölsä J., Jungen H. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. // Solid State Chemistry. – 2003. – V. 171. – P. 114.
33. Patent № 1448553 CN. 2003. Manufacture of long persistence luminescent polypropylene textile fiber. / Chunlei S.
34. Патент № 20770567. РФ. 1996. Способ активирования полимерных материалов люминофорами. / Карасев В.Е.; Карасева Э.Т.; Калиновская И.В.
35. Patent № 20010076458. KR. 2001. Method for manufacturing innocuous luminescent pigment and product using the same. / Suck Y.I.
36. Patent № 1190682. CN. 1998. Artificial fibre with luminous and color changeable effect and making method thereof. / Li Z.
37. Патент № 2365318. РФ. 2009. Одежда специальная сигнальная, люминесцентный сигнальный элемент и материал для его изготовления. / Андреевский А.М.

38. Патент № 2118785. РФ. 1998. Маскирующий материал (варианты). / Воронин Н.Г., Молохина Л.А., Филин С.А., Белкин Н.Д., Билибин С.В., Шафран К.Д., Шилохвост Ю.П., Алексеев В.А.
39. Патент № 2243985. РФ. 2002. Светонакопительный полимерный слой. / Артамонова Э.В., Комиссаров А.Б., Леонов А.Ф., Социн Н.П., Федоровский П.Ю., Федоровский Ю.П., Чебышов С.Б.
40. Patent № 723789. GB. 1955. Improvements in relating to luminescent material and indicators which include such material. / Friday J.
41. Patent № 202004001060. DE. 2004. Crash helmet cover with flashing LED lamps for motor cycle and scooter drivers for providing warning of hazardous situation made of luminescent textile material colored green/yellow. / Koenig M.
42. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономаренко В.А., Чернышев Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – 552 с.
43. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. – Л.: Химия, 1966. – 542 с.
44. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. – М.: ГХИ, 1960. – 710 с.
45. Хананашвили К.А., Андрианов Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1983. – 416 с.
46. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 327 с.
47. Андрианов К.А. Некоторые современные проблемы полимерной науки. Синтез и модифицирование полимеров. – М.: Наука, 1976. – 522 с.
48. Орлов Н.Ф., Андреева М.В., Введенский Н.В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 239 с.
49. Abe Y., Gunji T. Oligo- and polysiloxanes // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V.29. – № 3. – P.149-182.
50. Нессонова Г.Д., Гриневич К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1972. – 51 с.
51. Мельников Б.Н., Губина С.М., Музовская О.А. Применение силиконов для отделки тканей. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1973. – 40 с.
52. Волкова Л.М. Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. – М.: ЦНИИТЭИ, легпром, 1970. – 51 с.
53. Алюшин М.Т. Силиконы в фармации. – М.: Медицина, 1970. – 124 с.
54. Гришаева Т.И. http://irbis.kraslib.ru:8081/cgi-bin/irbis64r/irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EKU&P21DBN=EKU&S21STN=1&S21REF=

10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=M=&S21STR=. Методы люминесцентного анализа. – СПб.: Профессионал, 2003. – 225 с.

55. *Иванов П.В., Голубых Д.Н. и др.* // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1998. – № 6. – С. 87.

56. *Иванов П.В., Голубых Д.Н., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Юрьева О.А., Козлова Н.В., Чернышев Е.А., Зыкунова Е.А.* Концентрационные колебания в конденсации органосилоанолов. // Изв. АН. – 1997. – № 12. – С. 2256.

57. *Измайлов Б.А., Калинин В.Н., Жданов А.А., Захаркин Л.И.* Синтез и свойства полиорганосилоксанов с 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями. // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – С. 1253.

58. *Журавлева Н.В. Корзинкина Т.Ф., Маркова Г.Б., Нессонова Г.Л.* // Тематический сборник научных трудов. Вып. 1. – М.: МТИ, 1973. – С. 49.

59. *Андреанов К.А., Измайлов Б.А., Нессонова Г.Д., Хрисоекуше Н.А.* Применение силиконов в текстильной промышленности. – М.: ЦНИИ-ТЭИлегпром, 1971. – С. 35

60. Патент № 2034867 РФ. 2005. Поли(алкокси)(ацилокси)-силсесквиоксаны в качестве жирующее – гидрофобизирующего средства для мехового и кожевенного полуфабриката и способ их получения. / Романов Ю.А., Измайлов Б.А., Комиссаров С.А., Князев Г.Н.

61. *Клытина Р.В., Антипин Л.М., Борисенко А.И.* Количественный анализ некоторых силоксановых олигомеров. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 12. – № 10. – С. 1924.

62. *Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В.* Октаэдральные силсесквиоксаны и их применение для синтеза органо-неорганических нанокмпозитов. // Полимерный журнал. – 2005. – Т. 27. – № 1. – С. 3.

63. *Schumacher M., Ruppel M., Yuan J., Schmalz H., Colombani O., Drechsler M., Muller A.H.E.* Smart organic-inorganic nanohybrids based on amphiphilic block copolymer micelles and functional silsesquioxane nanoparticles. // Langmuir. – 2009. – V. 25. – № 6. – P. 3409.

64. *Schumacher M., Ruppel M., Burkhardt M., Drechsler M., Colombani O., Schweins R., Muller, A.H.E.* Novel class of organic-inorganic nanohybrids from functionalized silsesquioxane-based nanoparticles and micelles of poly(n-butyl acrylate)-block-poly(acrylic acid). // Polym. Mater. Sci. Eng. – 2007. – № 96. – P. 374.

65. Волокно хлопковое. Базовая номенклатура показателей качества. Стандарт: СТ. СЭВ 2039-79.

66. Волокна искусственные. Общие наименования. Стандарт: Группа Л00 ИСО 2070-73(A).

67. Материаловедение швейного производства: учеб. пособие / Са-востицкий Н.А., Амирова Э.К. и др. – М.: Высшая школа, 2000. – 240 с.
68. Садов Ф.И., Корчагин М.В., Матецкий А.И. Химическая техно-логия волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1968. – 783 с.
69. Кукин Г.Н., Соловьёв А.Н. Текстильное материаловедение. Ч. 1. Исходные текстильные материалы. – М.: Легпромиздат, 1985. – 128 с.
70. Справочник бумажника. В 3-х томах. – М.: Лесная промышлен-ность, 1965. – 260 с.
71. Садыкова Д.М., Садыкова Н.И. Текстильное материаловедение и базы текстильных производств. – М.: Химия, 2008. – 412 с.
72. Patent № 20050084907. KR. 2005. Process for incorporation of UV-luminescent compounds in polymeric materials. / Hall G.V., Koller S., Nueffer L.
73. Patent № 101139743. CN. 2008. False-proof special-purpose rare earth luminescent fiber. / Ge M., Zhao J., Li Y.
74. Patent № 102007001368. DE. 2008. Tool e. g. for needle processing textile materials, can manually change and or process textile materials with elongated elements is provided having luminous decorative end having sections with coating layer. / Graf E.-M.
75. Patent № 202004008097. DE. 2004. Reflecting muzzle for dogs, lu-minescent in dark, with one or more textile surfaces suspended between muzzle belts, coated with luminescent pigments. / Rivero G.
76. Patent № 1274452. GB. 1972. Luminescent coated detonating fuse-cord. / Sheeran H.W.
77. Patent № 201097942. CN. 2008. Ground cushion. / Dai Y.
78. Воробьев С.С. Синтез бензANNELИРОВАННЫХ гетероциКЛОВ на ос-нове 1,3,5-тринитробензола.: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – М., 2006.
79. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Оптические молеку-лярные сенсоры и фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров. // Обзоры. Российские нанотехнологии. – Т. 3. – № 1-2. – С. 42.
80. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Рациональный дизайн коор-динационных соединений металлов с азометиновыми лигандами. // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 11. – С. 1064.
81. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н., Кужаров А.С., Гохон-Зорилла Г., Бурлов А.С., Васильева О.Ю., Павленко В.А, Харисов Б.И., Херец Б.М., Бланко М.Л., Гарновский Д.А. Прямой синтез коорди-национных соединений. / Под ред. академика НАН Украины В.В. Скопенко. – Киев.: Вентури, 1997. – 176 с.
82. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Таутомерия и различные ви-ды металлокоординации типичных хелатирующих лигандов. // Успехи хи-мии. – 2005. – Т. 74. – № 3. – С. 211.
83. Патент № 2179469. РФ. 2002. Материал с люминесцентным по-крытием. / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В.

84. Patent № 202004003433. DE. 2004. Multicolor color-phase strongly luminescent adhesive decorative ribbon and designs useful in textile applications. / Seidenbusch R.

85. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Сер. Мир материалов и технологий. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.

86. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. – М.: Химия. – 1977. 279 с.

87. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия. – 1984. – С.272.

88. Органические фотохромы./Под ред. А.В.Ельцова. – Л.: Химия. – 1982. – С.274.

89. Измайлов Б.А., Васнев В.А., Кешигов М.Л., Краюшкин М.М., Шимкина Н.Г., Барачевский В.А., Дунаев А.А. /Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2009. – Т.51. – №6. – С. 1 – 6.

90. Радловская Е.Н., Измайлов Б.А., Васнев В.А., Комарова Л.И., Луйксаар С.И., Краюшкин М.М., Барачевский В.А., Кобелева О.И., Валова Т.М. // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 2011. – Т.53. – №6. – С. 988 – 994.

91. Шибеев В.П., Медведев А.С., Бобровский А.Ю. Фотохромные жидкокристаллические краунсодержащие сополимеры. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №12. – С. 2332 – 2342.

92. Лысачков А.И., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибеев В.П. Жидкокристаллические карбоксилановые деидримеры различной молекулярной архитектуры, содержащие концевые фотохромные мезогенные и алифатические группы. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №12. – С. 2325 – 2331.

93. Пат. Кореи KR2009022411

94. Cheng Tong. Fiber and Polymas. -2008.-т. 9.-№3.- p.– 301- 306.

95. Clark, Anthony Lavant, Pat US 20060147708, 2006.

96. Yasuda Michiyuki Пат Японии JP 2006035496 .

97. Пат. WO 2005090654 (Rabolt John, Bianco A).

98. Пат Японии JP 2005120482.

99. Shan M., Christie R., Morgan K., Shamey R. “Mol. Crystals and Liquid Chrystals”.- 2005.- v.431.- p.535-539.

100. Galbraith. Jolic AATCC Review.- 2004.- т.4.-№12.- p.26-30.

101. Raval J., Desai K. Indian Journal (Chemistry).-2004.- т.1.-№8.- p.569-572.

102. Bowles R US 6187444 B₁20010213 (2001).

103. Yabushi Naoya Пат. Японии JP 07159924A 19950623 (1995).

104. Van Gemert B., Stewart K. Пат. США 5961892A 19991005, (1999).

105. Kamogawa Hironi “Senryo to Yakuhin, 1968.- v.13.-№6.- p.237-244.

106. *Walters R., Van Gemert B.*, From PCT Int. Appl. (2001).
107. *Lin Jibing*, From PCT Int. Appl. (2001).
108. *Закиров М.И., Шандрюк Т.А., Бондаренко Г.И., Нодова Е.Л., Крыльский Д.В., Тальроде Р.В.* Формирование электрохромных систем на основе нековалентно связанных комплексов типа полимер – виологен. // ВМС. – Серия Б. – 2012. – Т.54. – №1. – С. 121 – 131.
109. *Кеитов М.Л., Мальцев Е.И., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Перевалов В.П., Хохлов А.Р.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т.53. – №12. – С. 2196 – 2206.
110. *Zhuang* Пат. Китая 102135692 от 27.08.2011
111. *Xiao* и др. Пат. CN 101819007 от 1.09.2010.
112. *Xiao* Пат. CN 101830090 от 15.09.2010.
113. *Enomoto Shintaro* и др. *Tosiba Corp.* Пат. JP 2007286561.
114. *Mizumo Yukimoto Tosiba Corp.*, Пат. JP 2006113355 от 27.04.2006.
115. Пат. КНР 102585218 от 18.08.2012.
116. Пат. Франции 2966275 от 20.04.2012.
117. *Xin, Binjie* и др. Шанхайский ун-т, ф-т инженерной науки. Пат Китая №102902124 от 30.06.2013.
118. *Beaupre Serge, Dumas Jean, Leclerc Murco.* Chemistry of Materials.- 2006.-18(17).-p.4011-4018.
119. *Chandrasekhar P.*, ACS Syenposium Series. Chromogenic Phenomena in Polymers.-2005.- p. 66-79, p.888.
120. *Рон Л.* и др., 60-й Юго-западный региональный симпозиум американского химического общества, форт Ворд, Техас, 29 сентября-4 октября 2004, SEPT 04-145.
121. *Kingston Rob.*- Chemistry in Britain.-1999.- v. 35 .-№10.-p.24-26.
122. *Proc. SPIE 2528.*- Optical and Photonic Applications of Electroactive and Conductiing Polymers.-190 (September 15.-1995).
123. *Tsa, Chen-Chen.*- Industrial Technology Research Institute.- Taiwan.- Pat.A1 US 201153645 от 22.03.2011.
124. *Landeau S.* и др. Пат. FR 2010-4026 от 20.04.2012.
125. Патент США 201 20148797 от 14.07.2012 *Tsai.Chem-Chu.*.
126. Пат. Кор. респ. 2000 – 87345 от 12.07.2002.
127. Пат. Яп. №2002004181.
128. Пат. Яп. №2001 123088.
129. Пат. Кореи 2001016217 от 5.05.2001.
130. Пат. Яп. 2001 120854 от 8.05.2001.
131. Пат. Яп. 2001 314661 от 13.11.2001.
132. Пат. Яп.58032671 от 25.02.1983.
133. *Sherif El. J.* of Intelligent Material Systems and Structures”.- 2001.- v.11.-№5.-p.407-414.

134. Aitren D., Burkinshaw S., Griffiths. j, Towns A.- review of Progress in Coloration and Related Topics.-1996.- v. 26.-p.1-8.
135. Yan, Xuming Пат. КНР 102166841 от 31.08.2011.
136. Hirinori Oda. Dyes and Pigments.- 2005.- v. 66.-№2.-p.103-108.
137. журнал Geo №9, 2000. Стать невидимым чтобы выжать.
138. <http://www.krugosvet.ru>
139. http://comuflage.webservis.ru/main_main.html
140. *Щебан Г.В и др.* Разработка технологий создания камуфлированных тканей, соответствующих требованиям М.О. // Рабочая одежда – 2005. – №1- С.22-23.
141. *Разуваев А.* Практическое колорирование армейского камуфляжа. // Текстильная химия –2000. – №2 – С.100-111.
142. <http://www.triton-m.ru/index-ea=1&roll=1&ln=&chp=showpage&num=114>
143. *Олехнович И.А.* Опыт работы отечественных отделочных предприятий. Подготовка текстильных материалов из синтетических волокон.
144. <http://airsoft.com.ua/forum/viewtopic.php?p=6518&sid=afe4ccab79d39c230ecabb87e5443fc>
145. <http://www.club762.samtel.ru>
146. <http://www.textile.dyes.com>
147. Crano C.J.C and Guglielmetti R.J. (Eds), Organic Photochromic and Thermochemic Compounds. Vol.1. – New York. – Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 1999.
148. Vikova M. AIC 2004 Color and Paints. – Porto Alegre. – Brazil. – 2004. – p. 130.
149. Billah S.M.R., Christie R.M. and Morgan K.M. Color. Technol. – 124. – 2008. – p. 229.
150. Vikova M. and Vik M. Mol. Cryst. Liq.Cryst. – 431. – 2005. – p. 403.
151. Gabrijelcic H., Urbas R., Sluga F. and Dimitrovski K. Fibrea Text. East. Eur. – 72. – 2009. – p. 46.
152. Billah S.M.R., Christie R.M. and Shamey R. Color. Technol. – 124. – 2008. – p. 223.
153. Aldib M. and Christie R.M. Color. Technol. – 127. – 2011. – p.282.
154. Little A.F. and Christie R.M. Color. Technol. – 126. – 2010. – p.157.
155. Little A.F. and Christie R.M. Color. Technol. – 126. – 2010. – p.164.
156. Little A.F. and Christie R.M. Color. Technol. – 127. – 2011. – p.275.
157. Kamata M., Sasaki O., Suefuku S. and Maeda T. EP 19910114585 (Matsui Shikiso Kagaku Kogyosho. – Japan. – 1992.
158. Lin T. and Wang X. Int. J. Nanotechnol. – 6. – 2009. – p. 579.

159. Salemi-Delvaux C., Pottier E., Guglielmetti R., Dubest R. and Aubard J. *Dyes Pigm.* – 40. – 1999. – p. 157.
160. Fijan R., Basile M., Lapasin R. and Šostar –Turk S. *Carbohydr. Polym.* – 78. – 2009. – p.25.
161. Neral B., Šostar –Turk S. and Voncina B. *Dyes Pigm.* – 68. – 2006. – p. 143.
162. Feczko T., Varga O., Kóvacs M., Vidóczy T. and Voncina B. J. *Photochem. Photobiol. A.* – 222. – 2011. – p. 293.
163. Feczko T., Kóvacs M. and Voncina B. J. *Photochem. Photobiol. A.* – 247. – 2012. – p. 1.
164. SIST ISO 3801 Textiles – Women fabrics – Determination of mass per unit length and mass per unit area (Ljubljana:Slovenian Institute for Standardization. – 1996.
165. DIN 53362. Determining the flexural rigidity of plastic film and women textile fabrics with or without plastic coating by the cantilever method. – Berlin. – Deutsches Institut für Normung. – 2003.
166. SIST EN ISO 5084 Textiles –Determination of thickness of textile and textile products (Ljubljana:Slovenian Institute for Standardization. – 1999.
167. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов. – М.:Легпромиздат. – 1991. – С.214 – 239.
168. Vaeck S. *Journal Society of “Dyers and Colorists”*. – 1979. – V. 95. – №7. – P. 262 – 269.
169. Цвет в промышленности. /Под ред. Р. Мак – Дональда. – М.: Логос. – 2002. – С.217.

ГЛАВА 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА

2.1. Структура и свойства композиционных материалов

Композиционные полимерные материалы широко применяются в различных областях техники, благодаря высокой удельной прочности и жесткости, тепло- и электрофизическим свойствам, взаимодействию с излучениями различной физической природы и т.д. Основой наполнителей являются материалы различной химической природы:

- полимерные;
- углеродные;
- металлические;
- керамические.

На начальных этапах к композиционным материалам относятся изотропные материалы первого поколения, которые могут быть однофазными (полимеры, модифицированные низкомолекулярными добавками, или смеси термодинамически совместимых полимеров) или гетерофазными (композиционными) [1].

К последним относятся материалы, наполненные дисперсными частицами (порошки, короткие волокна) и сохраняющие изотропность свойств на микроуровне. Совершенствование полимерных композиционных материалов (ПКЦ) первого поколения связано с нанокompозитами, использующими в качестве наполнителей частицы наноразмеров (металлические, керамические, углеродные). Из-за высоких значений удельной поверхности наночастиц композиции приобретают ценные свойства даже при малых объемах наполнителей.

Для композиционных полимерных материалов второго поколения характерны гетерофазные композиции на основе непрерывных армирующих высокопрочных и высокомодульных волокон различных форм (ВПКМ): нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани. Они могут быть сотовые, интегральные, многослойные, металлополимерные.

Основными матрицами ПКМ являются составы на основе термореактивных смол: отвержденных эпоксидных, фенольных, эпоксифенольных, полиимидных связующих. Используются термопластичные связующие на основе жесткоцепных полифениленсульфидов, полиэфиркетонов, полисульфонов, полиэфиримидов. В этом случае технология переработки ПКМ в изделие упрощается и удешевляется. В ПКМ могут сочетаться конструкционные свойства с тепло- и термостойкостью, хемостойкостью, способностью экранировать ионизирующие излучения, радиопрозрачностью, радиоэкранированием и радиопоглощением.

Токопроводящие, магнитодиэлектрические ПКМ, наполненные углеродными компонентами, ферритами, аморфными металлами, являются

узко- или широкодиапазонными радиопоглощающими материалами, используемыми для уменьшения радиолокационной заметности (УРЗ, технология Stealth).

При этом материалы обладают хорошими вязкоупругими свойствами с гашением колебаний при вибрациях, остановкой роста трещин стопперами и т.д.

К ПКМ третьего поколения относят так называемые «интеллектуальные полимерные композиционные материалы» (ИПКМ), самодиагностирующиеся и адаптирующиеся к внешним воздействиям. В них вводят сенсоры, элементы микросенсорики, активаторов, элементы микромеханики, элементы систем связи, обработки информации и управления (оптические волокна, микропроцессоры и др.). В ИПКМ реализуются возможности самодиагностики и адаптирования. Используются для этого токопроводящие, электроактивные, фоторефрактивные, люминесцирующие, пьезоэлектрические, фоторезисторные, дендримерные, жидкокристаллические и другие полимеры и процессы.

В основе свойств ПКМ лежат свойства матрицы и наполнителей, с их микро- и макроструктурой, границей раздела фаз. Важную роль играет межфазный слой. Так, площадь контакта матрица – наполнитель в объеме ПКМ в 1 мм^2 со степенью заполнения 50% составляет $450 - 460 \text{ мм}^2$. Этот слой воспринимает внешние нагрузки и перераспределяет их на наполнитель. Сочетая в одном материале компоненты разной природы, формы, размеров и регулируя их содержание, можно получать ПКМ с требуемыми свойствами. Основным преимуществом ПКМ является получение материалов, обладающих свойствами, заметно превышающих верхние и нижние границы свойств исходных компонентов.

В качестве матрицы используют различные полимеры (связующие), а упрочняющий компонент – наполнитель – может иметь различную природу. Непрерывная матрица воспринимает внешние нагрузки, передает их волокнам, что приводит к диссипации (поглощению) энергии, выделяемой при разрушении волокон, и характеризуется при растяжении коэффициентом интенсивности высвобождения упругой энергии деформации параметром G . Достаточный уровень трещиностойкости при обычных условиях нагружения обеспечиваются при значениях $\sigma = 250-350 \text{ Дж/м}^2$, для сильнонагруженных конструкций величина должна быть больше 1000 Дж/м^2 . Матрица защищает наполнитель - волокно от воздействия окружающей среды, определяет многие функциональные свойства, такие как радиопрозрачность, хемостойкость и др.

Важную роль играет межфазный слой, благодаря его «смачивающей» способности. Поверхностное натяжение жидкого связующего – $23 - 50 \text{ мН/м}$, тогда как поверхностная энергия металлов – более 1300 мН/м , кварца – 260 , углерода $50 - 70$. стекла – 425 , полимеров – $30 - 60 \text{ мН/м}$.

Наиболее распространенными матрицами являются эпоксидные, малеинимидные составы.

Изготовление изделий может осуществляться, например, через стадию препрегов. Суть этой технологии состоит в использовании промежуточного полуфабриката – препрега в виде рулона наполнителей с плюсованным связующим, разделенные слоями для того, чтобы они не слипались. Заготовки препрега затем нарезаются по форме изделий с помощью струи воды, ножей или лазера и далее следует формование с отверждением.

Механизм перераспределения напряжений в ВПКМ следующий:

- при растяжении волокон они удлиняются, а в поперечном направлении сжимаются;
- в плоскости, перпендикулярной приложенной силе, растягивающие напряжения препятствуют поперечному сжатию волокон;
- при поперечном сжатии слой связующего, прилегающий к волокнам, либо растягивается (деформация волокна приводит к деформации матрицы), либо отрывается, либо растрескивается;
- для разрушения ВПКМ под нагрузкой требуется преодолеть не только суммарную прочность волокон, но и силы, препятствующие поперечному сжатию;
- эти силы тем больше, чем, с одной стороны, больше адгезия связующего к поверхности наполнителя ($W = \sigma(1 + \cos\Theta)$), где σ - поверхностное натяжение жидкого связующего, с другой стороны, выше упругие свойства матрицы.

Высокая эффективность применения ПКМ для снижения вибрации и шума обусловлена специфической способностью полимеров к диссипации внешней энергии. Молекулярный механизм поглощения энергии колебаний объясняется теорией релаксации, в основе которой лежат процессы перехода полимера к состоянию термодинамического равновесия за счет, видимо, конформации или других молекулярных движений, сопровождающихся диссипативными потерями энергии. Каждому виду молекулярного движения соответствует релаксационный процесс, характеризующийся определенным значением энергии активации и временем релаксации.

Для этого процесса характерно появление резонансного максимума и коэффициента механических потерь; наиболее интенсивный релаксационный переход и наибольшая диссипация энергии соответствуют переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное состояние [2]. У гомополимеров область перехода перекрывает частотный и температурный диапазоны. В широких пределах ($\tan \delta$ 0,1÷0,3, частоты 5 – 10000 Гц) изменяются параметры при сополимеризации с изменением соотношений как в основной цепи, так и в боковых звеньях, что можно регулировать. Полимеры с высокими значениями $\tan \delta$ обладают высоким уровнем вибропоглощения.

В значении логарифмического депременту затухания колебаний Θ играет роль текстура армирующего наполнителя (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Значения Θ при свободных и вынужденных колебаниях

Наполнитель в ПКМ	Значения Θ при	
	свободных колебаниях	вынужденных колебаниях
Кордная тканая лента	0,8	1,5
Жгут	0,5	1,1

Демпфирующая способность углероднасыщенных материалов определяется в основном рассеиванием энергии в матрице, сопровождающимся переходом механической энергии в тепловую, химическую и электрическую.

При аппретировании, обработке углеродных наполнителей электрохимическим окислением величина Θ существенно снижается (до 50 – 55 %).

Демпфирующая способность образца анизотропна: для углеродных пластиков экстремальные значения составляют $15-30^\circ$, для стеклопластиков – $30-45^\circ$, что используется для вибропрочности материалов путем изменения схемы укладки волокон. Эта характерная способность ВПКМ, в отличие от металлов. Прочность некоторых видов ВПКМ (до 2,2 ГПа) приближается к прочности стали.

Первые конструкционные ПКМ – стеклопластики имеют наиболее высокие прочностные показатели среди других ПКМ. ВПКМ на основе стеклянных и кварцевых волокон являются основами радиопрозрачных конструкций, но модуль упругости однонаправлен, что не всегда удобно. Для повышения модуля упругости были разработаны высокомодульные углеродные и полимерные волокна, угле- и органопластики на их основе.

ВПКМ имеют высокую устойчивость к ползучести, а их теплопроводности существенно ниже теплопроводности металлов. При этом, однако, на свойства ВПКМ могут влиять дефекты, из которых наиболее распространен дефект расслоения материала. К возникновению расслоений, высокой концентрации напряжений, нарушения целостности ВПКМ приводят трещины [3]. На упругопрочностные свойства ВПКМ оказывают существенное влияние технологические причины, такие как: складки, раковины, подмятки, стыки, нахлесты, инородные включения, возникающие в процессе сборки.

Свойства ВПКМ зависят не только от состава, природы матрицы и наполнителя, но и от структуры ВПКМ:

- использование волокон и матриц различной химической природы с различным содержанием компонентов;
- оптимальное армирование;

- использование наполнителей различной структуры с различной степенью искривления волокон;
- использование различных технологических приемов формования изделия;
- использование комбинации волокон разной химической природы;
- сочетание материалов разной химической природы.

Каждый тип ВПКМ имеет недостатки: модуль упругости стекловолоконитов E^* в 1,5 – 2 раза ниже E^* сплавов алюминия, кевлароволокониты имеют низкие значения разрушенного напряжения σ , угле- и полимерволокониты - низкие значения $\sigma \tau_{ед}$ (напряжения).

В отношении термо-, тепло- и огнестойкости показатели ВПКМ в значительной степени определяются полимерной матрицей, сочетающей высокие $T_{стекл.}$, $T_{пл.}$, высокую деформационную устойчивость, высокую огнестойкость.

Присутствие наполнителей существенно повышает деформационную устойчивость и модуль упругости наполненного полимера за пределами его $T_{стекл.}$.

Наполнение полимера даже дисперсными частицами приводит к повышению деформационной теплостойкости и упругопрочностных свойств. Характеристикой таких свойств являются температурный индекс – температура сохранения 50% начальных свойств – прочности и др. – при нагреве в течение 100 000 ч (11,5 мб).

Первыми наполнителями были термопласты на основе жесткоцепных полимеров, у термореактивных ПКМ – эпоксидные, эпоксифенольные, полиимидные соединения.

ТПКМ второго поколения используют связующие (матрицы) на основе термопластичных полиакриленов. Применяются и термотропные жидкокристаллические полиэфиры.

Наполнители с термопластичными ПКМ образуют гетерофазные композиции. При этом наполнители могут быть инертными (fillers) и усиливающими, формирующими (reinforcements). Это могут быть порошки с различной формой и текстурой: волокна, нити, жгуты, ленты, ткани и др.

С термопластами (матрицей) они объединяются в изделия экструзией, пультрузией, но основной технологией для термопластов является расплавленная технология, но до этого компоненты смешивают, используя УЗ диспергирование, а также в «кипящем» слое, диспергирование полимера и наполнителя в инертной жидкости с последующим фильтрованием и др.

При порошковом методе получения ТПКМ с дискретными волокнами (порошками) совмещение их с термопластами проводят сухим смешением в барабанных смесителях, в которых процесс протекает под действием центробежных и гравитационных сил, а также в устройствах с псевдо-сжиженным слоем, с напылением, вибрационным воздействием с частотой до 20 кГц.

После смешения полимер переводят в вязкотекучее состояние, «смочив» расплавом поверхность наполнителя, покрыв ее непрерывной пленкой для обеспечения максимальной площади контакта. Учитывая высокую вязкость композиции, при переработке литьем экструзией изделия необходимо увеличить напряжение сдвига.

Нанокomпозиционные полимерные материалы используют наполнители углеродной, керамической, наноглянистой, металлической природы с размером частиц менее 100 нм. Размерные показатели влияют на механические, ферромагнитные, сегнетоэлектрические свойства. По сравнению с микрочастицами количество наночастиц увеличивается в 10^9 раз. В результате большая часть полимерной фазы оказывается в сфере влияния поверхности наполнителя, т.е. возникает «скелетная» структура наночастиц, а наполненные полимеры приобретают новые качества.

Для увеличения коэффициента теплопроводности используют керамику, стекло, отвержденные фенольные смолы, а для повышения электрической прочности используют тальк, слюду, оксид алюминия.

2.2. Связующие композиционных материалов

Используют связующие на основе смесей олигомеров (смол) из низкомолекулярных линейных полимеров и на основе высокомолекулярных линейных и разветвленных аморфных и частично кристаллических полимеров с компонентами, оптимизирующими технологические и эксплуатационные свойства [4].

Отверждение олигоэфирных связующих по механизму радикальноцепной полимеризации проводят при температуре разложения инициаторов (пероксидов и др.)

Фенолоальдегидные связующие дешевы, благодаря чему используются в строительстве, электро-, авто-, авиа-, ракетостроении. Это продукты поликонденсации фенолов, крезолов, ксиленолов с формальдегидом, фурфуролом и др. При введении в них ионов и нульвалентных металлов образуются ионно-кластерные (до 1 нм) и ионно-доменные (> 1 мкм) материалы с радиопоглощающими экранирующими ионизирующими излучениями и конструкционные пиролитические материалы с повышенными термоокислительными свойствами.

Имеются связующие на основе ненасыщенных сложных олигоэфиров: олигомалениаты, олигоакрилаты, олигоаллиаты, винилэфирные смолы.

При использовании термореактивного связующего желательно, чтобы модификаторы растворялись в основном полимере (смоле), растекались по поверхности наполнителей.

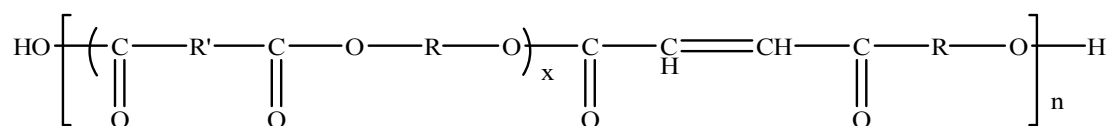
Образующиеся композиции при традиционном использовании смол в сочетании с компонентами, оптимизирующими технологические про-

цессы, обычно дефектны с высоким уровнем остаточных напряжений, низкой трещиностойкостью, упругопрочностными свойствами. При теоретической прочности полимеров при растяжении 2650-4000 МПа практическая прочность отвержденных реактопластов составляет примерно 100 – 150 МПа, что составляет 1/200 прочности связи –С – С –.

Применение термопластичных составляющих (полиариленов, гетероариленов и др.) позволяет упростить технологию ВПКМ, повысить упругопрочностные свойства. Рассмотрение матриц (волокон) изолированно, без учета специфики гетерофазных систем, не позволяет объективно оценить ее роль, так как свойства матрицы без наполнителя отличаются от свойств матриц в наполненном материале. Это же относится к межфазному объему. Играет роль и гидрофильность матриц. Многообразие требований, предъявляемых к матрицам (теплостойкость, диэлектричность, радиопрозрачность, радиопоглощение, радиоэкранирование, радиационная стойкость и др.), приводит к необходимости использования различных классов термореактивных (фенолальдегидных, эпоксидных, эпоксифенольных, олигоэфирных, аминокальдегидных, кремнийорганических, полиимидных, фуранных и др.) и термопластичных связующих, их смесей.

Фенолальдегидные смолы – это продукты поликонденсации фенолов, крезолов, ксиленолов с формальдегидом, фурфуролом. Используется в виде спиртовых растворов, водных дисперсий и порошков [5].

Олигомалеиаты – олигоэфиры гликолей и ненасыщенных двухосновных кислот (малеиновой или фумаровой):

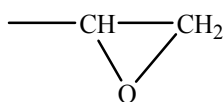


где R' – радикал двухосновной кислоты; R – радикал гликоля или двухатомного фенола.

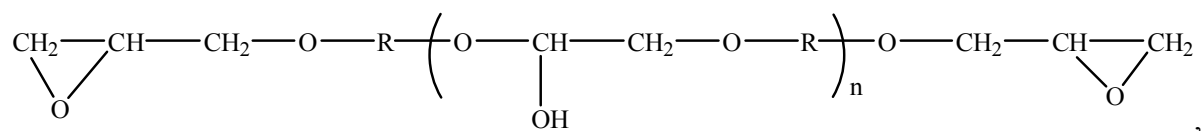
Для ускорения процесса проводят сополимеризацию со стиролом, диаллилфталатом, диаллилизфталатом, олигоакрилатами и др. в присутствии инициаторов-пероксидов.

Эпоксидные связующие занимают ведущее место в производстве конструктивных ВПКМ. Мировое производство эпоксидных смол в 2000 г. превысило 1 млн. т, в 2003 г. в России – 12 000 т. Около 50% выпуска используется в производстве лакокрасочных покрытий, 25% – в производстве ПКМ электротехнического назначения и в электронной промышленности.

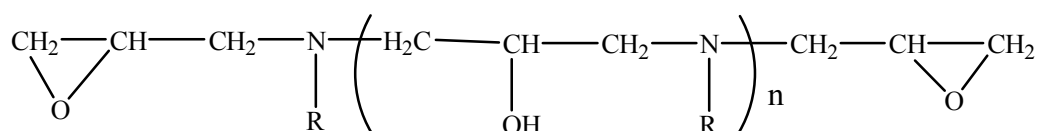
Основной компонент эпоксидных связующих – олигомер или смола, молекулы которой содержат не менее двух эпоксидных групп



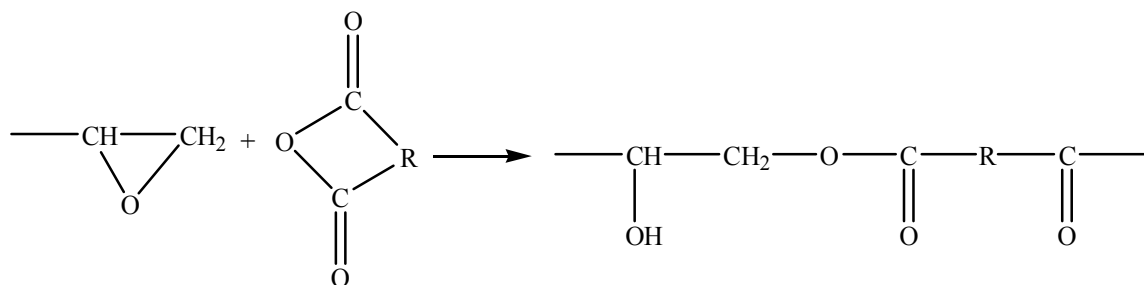
–взаимодействием эпихлоргидрида с двухатомными спиртами или фенолами с образованием диглицидных оксиэфиров:



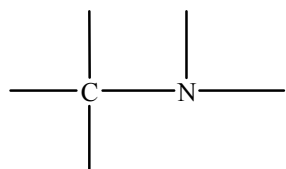
–эпоксидированием соединений с двойными связями (циклоалифатические эпоксидные смолы).


$$\begin{array}{l}
 2 - \text{CH} - \text{CH} \xrightarrow{\text{katal}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{O} - \\
 \quad \diagdown \quad / \\
 \quad \text{O} \\
 \\
 2 - \text{CH} - \text{CH} + \text{H}_2\text{N} - \longrightarrow - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{|}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \\
 \quad \diagdown \quad / \\
 \quad \text{O}
 \end{array}$$

При отверждении ангидридами кислот преимущественно протекает ионная сополимеризация эпоксидных и ангидридных групп:

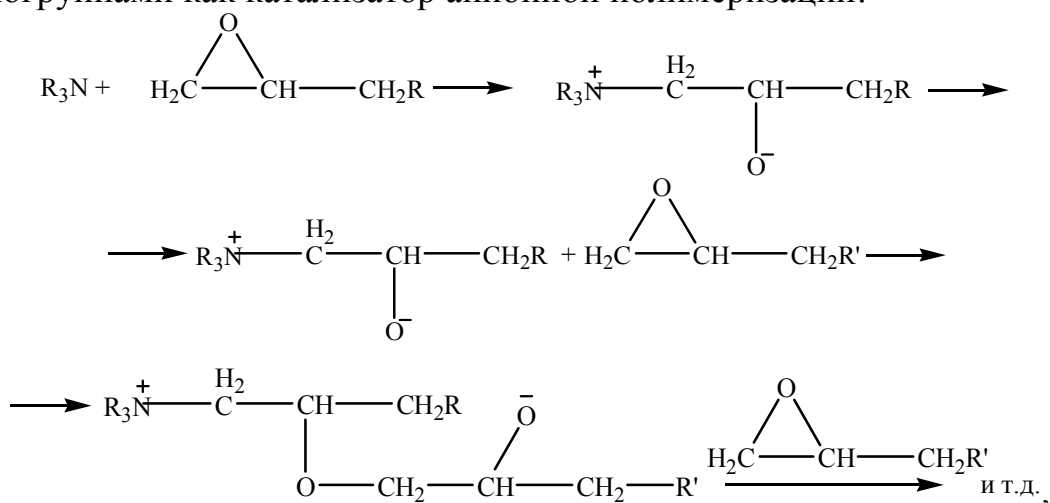


Реакция между алифатическими аминами и эпоксидными группами протекает «на холоду», тогда как в случае ароматических аминов требуется нагревание.



Связь при сшивке олигомеров аминами устойчива к кислотам и щелочам. Эти эпоксидные смолы обладают меньшими электроизоляционными показателями, чем в случае других отверждаемых агентов, что связано с полярностью образующихся ОН – групп.

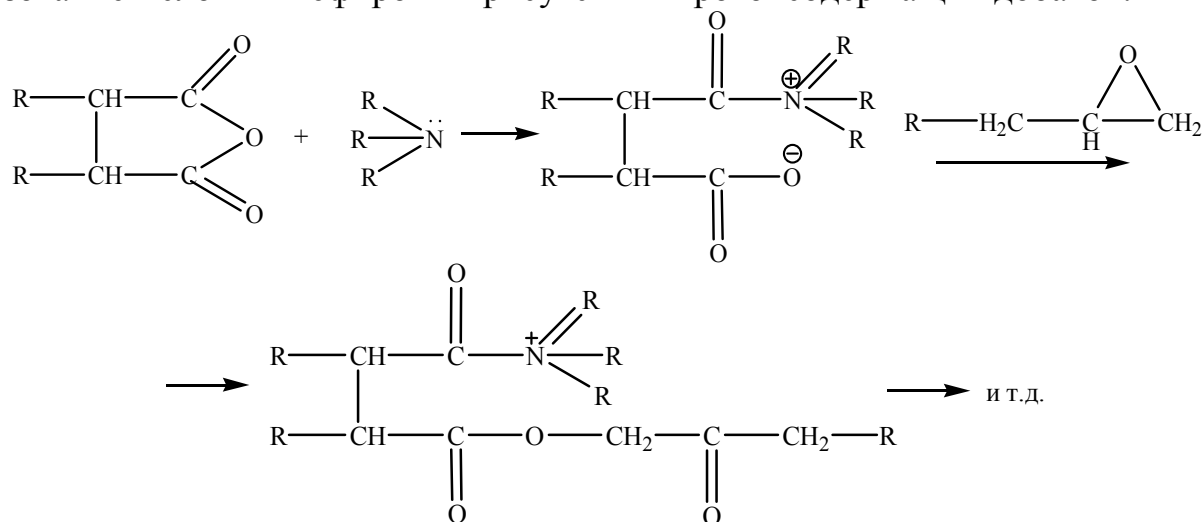
Третичные амины, являющиеся основаниями Льюиса, отверждают эпоксидную смолу в отличие от отверждения первичными и вторичными аминогруппами как катализатор анионной полимеризации:



т.е. образуется простой полиэфир, обладающий большей теплостойкостью, чем смолы, отвержденные другими аминами.

В качестве алифатических аминов используются олигоамиды, диэтилентриамин, триэтилентетрамин и др., а в качестве ароматических аминных отвердителей – 4,4' – диаминодифенилметан, 4, 4' – диаминодифенилсульфон и др.

Ангидриды кислот взаимодействуют с эпоксидными смолами с образованием сложных эфиров в присутствии протонсодержащих добавок:



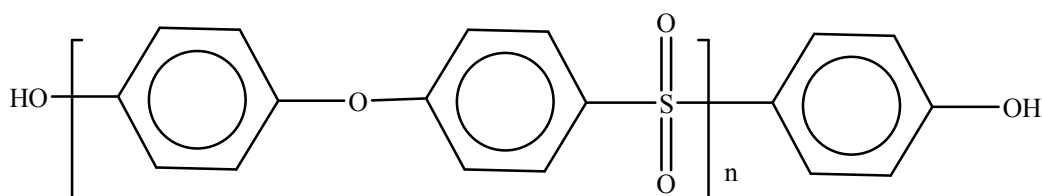
Образующаяся сложноэфирная группа устойчива к действию кислот, но разрушается щелочами, а связующие приобретают лучшие теплостойкие и электроизоляционные свойства.

Используют фталевый, гексагидрофталевый, метилэндиковый, додецилантарный, малеиновый и др. ангидриды. Проводят отверждение при 180 – 200° С или используют катализаторы, в качестве которых выступают третичные амины – основания Минниха и их соли, а также кислоты Льюиса (BF₃, SnCl₂).

Для сохранения жизнеспособности реакционной среды, содержащей катализатор, в период ее хранения. Экранируют (блокируют) полярность атома азота или фосфора переводом третичного амина и фосфина в четвертичные:



Эпоксидные связующие имеют сравнительно низкую трещиностойкость и для повышения стойкости к растрескиванию вводят эластификаторы, в качестве которых используют гибкоцепные олигомеры и полимеры, способные в процессе отверждения образовывать сетчатый блоксополимер с эпоксидным олигомером, например бутадиен – акрилонитрильный каучук с концевыми карбоксильными группами, но наиболее высокий эффект эластификации достигается при использовании пиперидина, дициандиамида и др., содержащих третичную аминогруппу, а также олигоэфирсульфоны с концевыми OH - группами:



Основные характеристики неорганических дисперсных наполнителей представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Основные характеристики неорганических дисперсных наполнителей

№ п/п	Наполнитель	Удельная поверхность, м ² /г	Модуль упругости частиц Е, ГПа	Коэффициент Пуассона частиц, μ	Форма частиц	Диаметр частиц, мкм	Плотность частиц ρ, г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Стеглосферы						
	монолитные	0,3	60	0,23	Сферическая	25-44	2,8
	полые	0,6	0,2	0,40		50-150	2,48
2	Мел молотый	1,2	26	0,27	Блочная	5-35	2,71
		0,3	26	0,27		120-590	

3	Волластонит	1,1-1,4	30	0,30	— —	0,6-4,4	2,9
4	Барит	0,6	30	0,30	— —	3-40	4,5
5	Кварцевая мука	0,8	30	0,30	— —	10-74	2,65
6	Каолин	18-22	20	0,30	Блочно-чешуйчатая	0,6-10	2,58
		6=10	20	0,30		5-45	
7	Тальк	6-8	20	0,30	— —	6-60	2,8
8	Слюда	30	30	0,30	Чешуйчатая	5-14	2,82
9	Гидроксид алюминия	6-8	30	0,30	— —	0,7	2,4
10	Асбест	0,6	145	0,20	Волокнистая	0,17	2,4-2,6

Часто наполнители имеют вид полых сфер. В этом случае такие пенопласты, кроме низкой плотности, приобретают более высокие показатели прочности при сжатии. При ударных нагрузках микросферы незначительно повышают вязкость расплавов композиции, уменьшают усадки, обеспечивают лучшее распределение напряжений, практически не разрушаются при прессовании, обеспечивают тепло- и температуропроводность, высокую диэлектрическую проницаемость, радиопрозрачность.

Широкое распространение получили наноразмерные минеральные наполнители природного происхождения, например слоистые силикаты, наноглины. Такие частицы получают различными методами, в частности, частицы монтмориллонаты, бектониты, алюмосиликаты, гекториты. Кроме того, минеральные наночастицы диаметром 3-100 нм получают флокуляцией (осаждением) органо- и гидрозолей (золь-гель-технология), пламенными, электрохимическими и другими способами.

Золь-гель технологией получают нанокомпозиты с полимерной и керамической фазами, в которых композитами, образующими керамическую фазу, служат алкоголяты кремния, алюминия, титана, циркония, бора $M(OR)_n$, а компонентами полимерной фазы – чаще всего полиамиды, полиимиды, полистиролы и др., а также полимеры, получаемые из мономеров и олигомеров.

Золь-гель реакции в спиртовых растворах мономеров и смесей олигомеров в набухших полимерах проходят при гидролизе алкоксисоединений до алкоголятов с последующей их поликонденсацией, не требуют высоких температур и приводят к образованию молекулярных наноразмерных структур со взаимопроникающими неорганическими, например $\equiv Si-O-Si \equiv$ и полимерными сетками, а также других надмолекулярных организаций (рис. 2.1) [9]: 1 – тактоиды, стопки с частично расслоенными слоями; 2 – тактоиды малых размеров; 3 – полностью расслоенные до нанопластин через переход от плоских структур «а» к наклонным «б» так-

тоиды); 4 – расслоенные нанокомпозиты; 5 – нанокомпозиты с включениями; 6 – микрокомпозиты.

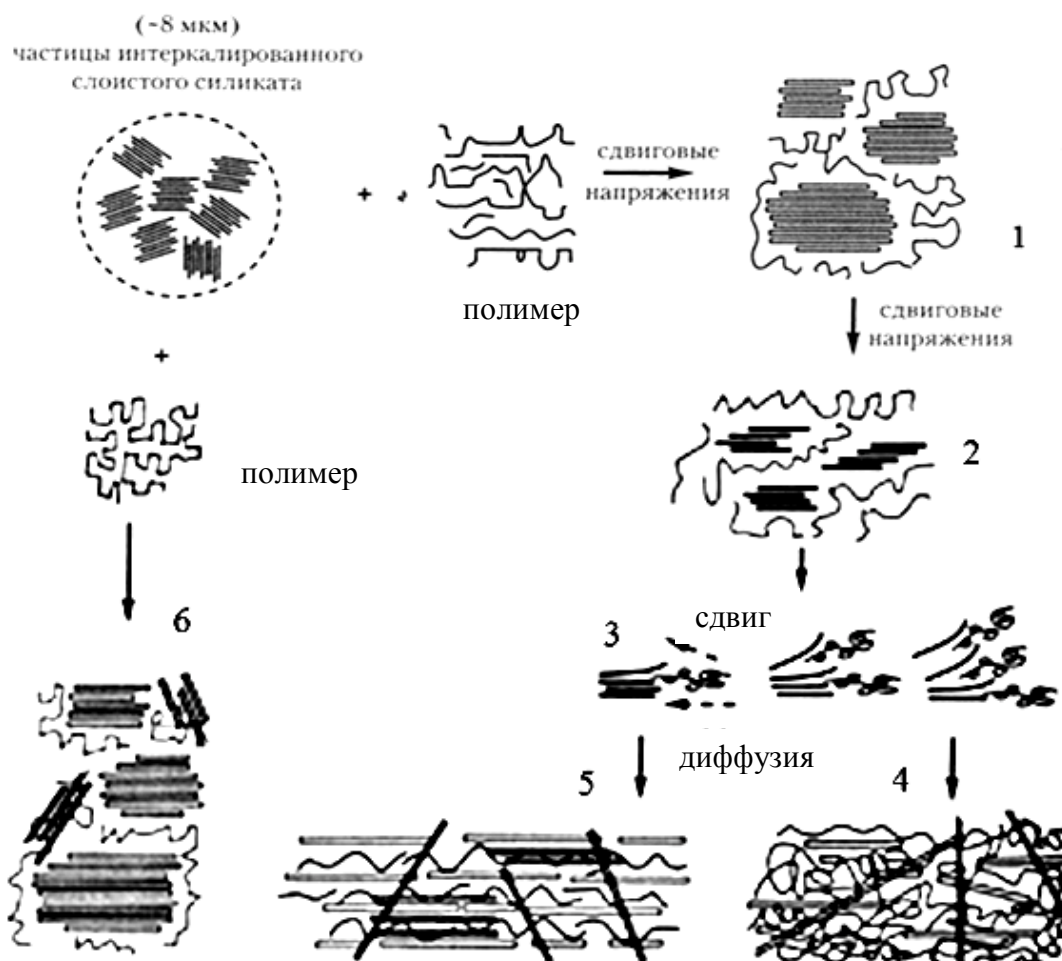


Рис. 2.1. Стадии диспергирования интеркалированных органическими катионами органофильных слоистых силикатов в расплавах наполненных ими полимеров при экструдировании и типы получаемых дисперснонаполненных композиций

Такие полимер-керамические нанокомпозиты, сочетающие упругопрочностные свойства и перерабатываемость полимеров, с одной стороны, и твердость, износостойкость, высокие оптические показатели, с другой стороны, являются перспективными в качестве конструктивных материалов, адгезивов, адсорбентов, материалов для оптических волокон.

Наногибридные материалы (нанокомпомеры) получают осаждением наночастиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 на поверхность частиц полимерных латексов с образованием оболочек неорганического состава. При переработке оболочки разрушаются, наночастицы распределяются в расплаве полимера и фиксируются в его объеме при охлаждении. В нанокомпомерах обеспечивается эффективное адгезионное взаимодействие полимерных матриц с минеральными наночастицами за счет ионных связей.

Наночастицы кремневого золя Levasil размером 5-100 нм аморфного оксида кремния с группами OH на поверхности получают ионным объе-

мом, используя коллоидные растворы (золи) мономерных и полимерных кремниевых кислот. Эти частицы позволяют получать покрытия с шероховатостью поверхности менее 1 нм, что используется при наноминиатюризации метаграфических структур в нанoeлектронные.

Наноструктурирование поверхностей мощных танталовых конденсаторов повышает их удельную электрическую емкость. При наполнении наночастицами поликарбонатов, полистиролов, сополимеров стирола и акрилонитрила с органофосфатными антипиренами наночастицами повышение огнестойкости связано с ускорением образования карбонизованных структур: 10% частиц β -сиалона (твердый раствор Al_2O_3 и AlN в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) размером 80 нм и оксинитрида кремний-иттрия снижают объемные КТР ароматического полиамида фенилона С – 2 на 25%.

Слои из наночастиц SiO_2 в полиэтиленгликоле, полиизоцианате задерживают проникновение пуль, летящих со скоростью до 600 м/с («жидкая» броня).

Наряду со сферическими наночастицами в производстве нанокомпози́тов используют нанопластинки мусковита (К-слюда), флогонита (Mg - слюда), Fe-слюды, стеклянные наночешуйки толщиной 100 нм.

Полимерные нанокомпози́ты с металлическими и полупроводящими наноразмерными фазами можно получить различными методами:

- совместное осаждение паров металла или полупроводников и мономеров с последующей полимеризацией;
- введение в набухший полимер солей металлов с последующим их восстановлением;
- введение в раствор блоксополимеров солей металлов с последующим их восстановлением;
- каталитическая полимеризация перборненовых металлосодержащих мономеров с образованием наноразмерных доменов металлов или полупроводников;
- синтез металлокомплексных фенолальдегидных полимеров.

Комплексы редкоземельных, переходных, щелочных (Ba, Pb, Ni, Fe, Zr, Ti, W, Mo, Sm, Er), ферромагнитных металлов с олигометиленфенолятами после отверждения образуют ионно-кластерные (до 1 нм) и ионно-доменные (до 1 мкм) структуры. Связующие таких элементосодержащих олигометиолфенолятов используются для получения стекло-, базальто-, углепластиков, экранирующих от ионизирующих излучений, радиопоглощающих и радиоэкранирующих, теплозащитных композиционных материалов.

Существенное улучшение свойств ПКМ достигается при использовании в качестве наполнителей термо- и реактопластов неорганических волокон и текстильных материалов. Используются стеклянные, кварцевые, базальтовые, борные и другие волокна.

Асбест-минерал, образующий трубчатые кристаллы, особенно хризотил-асбест, водный силикат магния $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$ – пучки волокон длиной 9-50 мм. Пучки волокон диаметром 38 мкм можно расщепить на 1,9 млн. филаментов с внешним диаметром 26 нм, внутренним – 13 нм (рис. 2.2) [10].

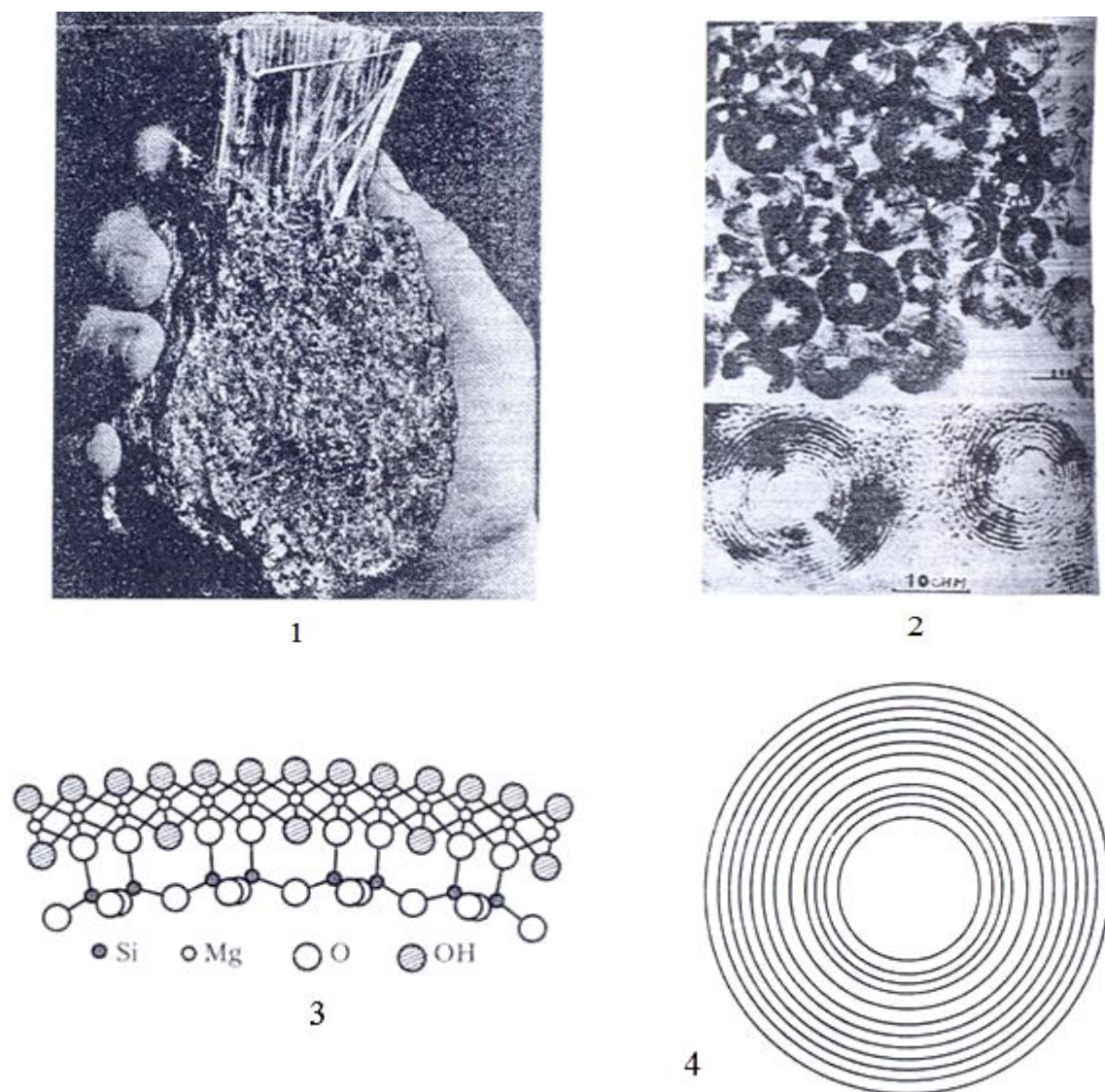


Рис. 2.2. Внешний вид (1) волокнистой структуры хризолит-асбеста (2), химический состав слоев (3) в многослойных стенках (10-15 слоев) филаментов (4)

При использовании асбестовых волокон имеется ряд серьезных ограничений.

Борные волокна получают пиролитическим восстановлением BCl_3 с осаждением бора на волокнистые подложки из вольфрама или на поверхность углеродных волокон (рис. 2.3) [11], где 1 - внешний вид текстурированной поверхности; 2 – увеличенное изображение отдельного зерна с субструктурой, зависящей от диаметра волокна; 3 – вольфрам (исходный диаметр 12,7 мкм); 4 – кристаллические зоны (с внешним диаметром 18 мкм)

состава; 5 – слой аморфного бора из частиц размером $2 - 0,3$ нм плотностью $2,35 \text{ г/см}^3$, дающий дифракционную картину, типичную для межплоскостных промежутков $0,42, 0,25, 0,17, 0,14$ нм; 6 – поверхность волокна состава.

Поверхностная энергия борных волокон $22-30 \text{ эрг/см}^2$ после активации поверхности травлением, обработкой азотной кислотой, термообработкой в аргоне при температуре $200-1000^\circ\text{C}$, электрополированием величина γ достигает значения $54-56 \text{ эрг/см}^2$. Это позволяет получить эпоксидные бороволокниты с τ $100-110$ МПА. Борные волокна позволяют одновременно получать высокие значения прочности и модуля упругости, но низкие значения деформации, чувствительность к разрушению ограничивают их применение. Подложкой (керном) могут быть соединения: вольфрам, углеродное волокно, SiC. Они используются в конструкциях, работающих на сжатие, а также при разработке металлических композиционных материалов.

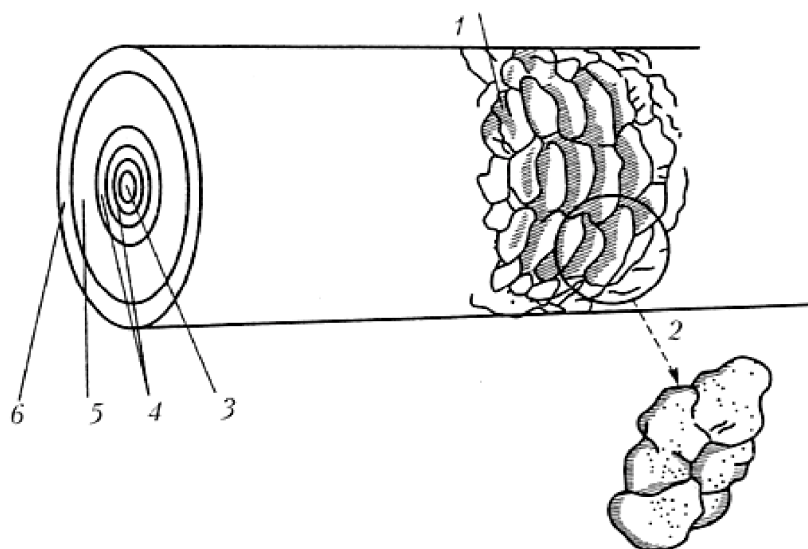


Рис. 2.3. Схематическое строение борного волокна

Состав стеклянных, кремнеземных, кварцевых волокон существенно различается, но материалы на их основе называют в целом стеклопластиками. Высокий уровень упруго-прочностных свойств определяется использованием эвтектических смесей оксидов, обеспечивающих стабильность стеклянной структуры в условиях расплавления, охлаждения, стеклования. Схема получения стекловолокна представлена на рис. 2.4 [12], где 1 – глина; 2 – известняк; 3 – уголь; 4 – кварцевый песок; 5 – флюорит; 6 – борная кислота; 7 – автоматические дозаторы; 8 – смеситель; 9, 10 – бункера; 11 – шнековый питатель; 12 – ванна; 13 – секция приготовления замасливателя (шлихты); 14 – платиновые фильеры (бушинги) с электронагревом и автоматическим управлением; 15 – замасливатель; 16 – высокоскоростное намоточное устройство; 17, 27 – посты контроля и взвешивания; 18 – камера

для кондиционирования волокна; 19 – крутильные машины; 20 – участок отделки и упаковки пряжи; 21 – участок термообработки; 22 – шпулярники; 23 – намоточная машина для ровинга; 24 – резальная машина; 25 – ровинг; 26 – резаное волокно (штапель); 28 – участок упаковки; 29 – участок отгрузки продукции.

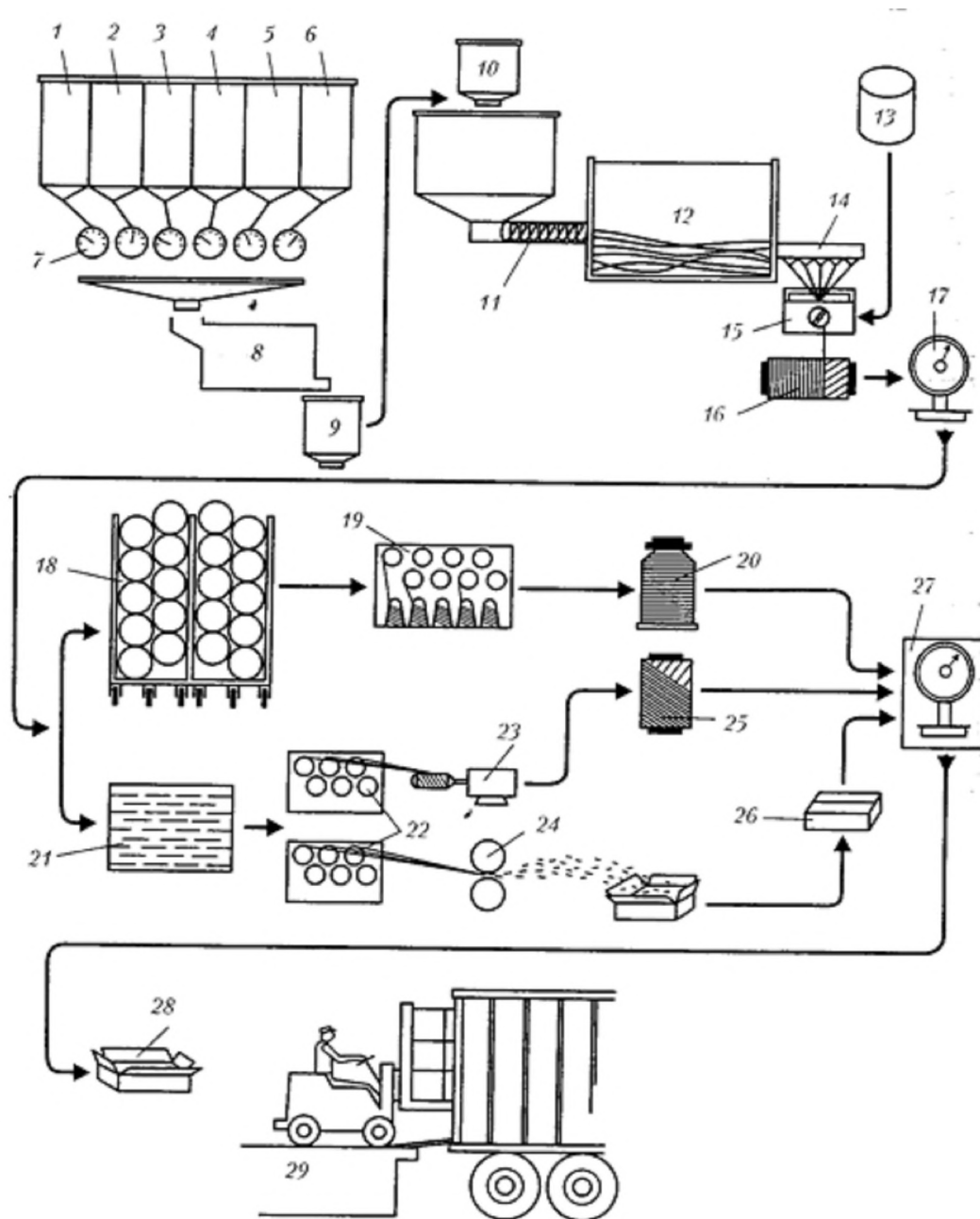


Рис. 2.4. Схема одностадийного получения стекловолокна

В процессе варки стекла происходит сплавление оксидов с образованием эвтектических сплавов ($T_{\text{пл. SiO}_2} = 1730^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл. SiO}_2 + 25\% \text{ Na}_2\text{O}} = 793^\circ\text{C}$).

При остывании возможно нежелательное образование как ситаллов (кристаллов), так и аморфной фазы (расстеклование), так как они на поверхности снижают прочность.

Структуру стекла может быть представлена несколькими моделями. Согласно одной из них, она представляет собой объемную сетку (3D), как у жидкостей (рис. 2.5): в виде сеток А: а – кристаллического кварца; б – кварцевого стекла; в – натрийсиликатного стекла в виде деформированных нанокристаллитов Б: а – кристаллы кварца, б – тетраэдры SiO_4 , в – натрий. В ее узлах расположены атомы, группы атомов, ионы.

По другой модели стекла рассматриваются как ансамбль сильно деформированных нанокристаллов, особенно в граничных областях (рис. 2.5, б).

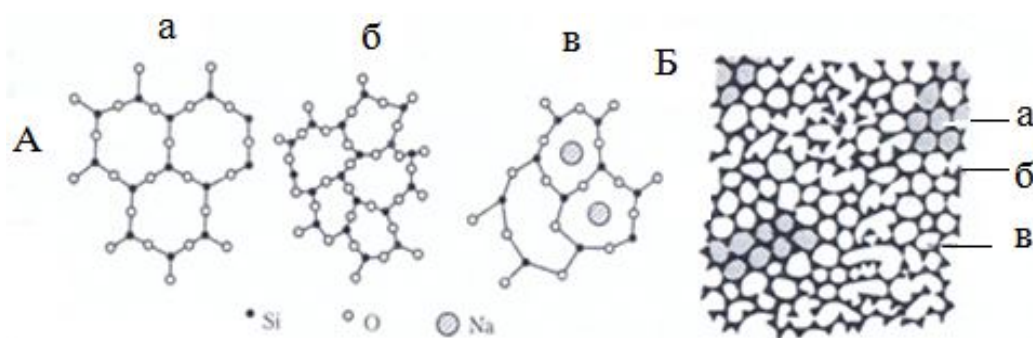


Рис. 2.5. Проекция структур стекла

По кластерной модели (рис. 2.6, а, б, в) структура стекла представляет собой совокупность областей А, В, С, (в) внутри которых неупорядоченность меньше, чем в случайной сетке связей (б). Механизм стеклования силикатных стекол – т/флуктуационный распад и затем рекомбинация первичных химических связей SiO , $\text{Mg} - \text{O}$ и др.

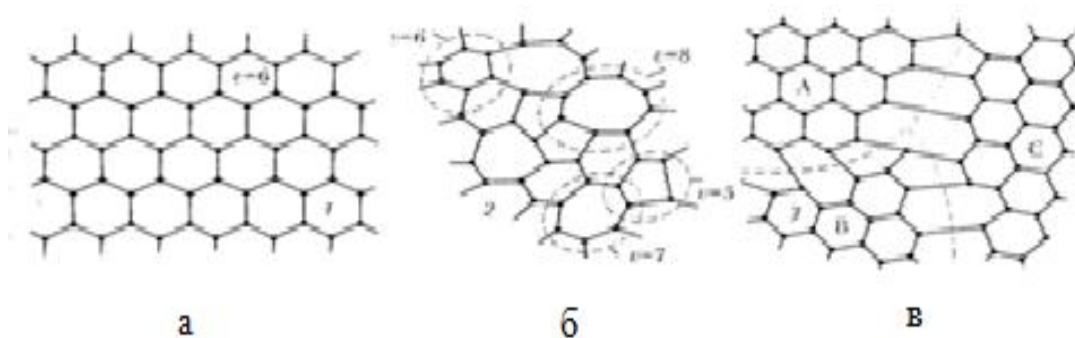


Рис. 2.6. Проекция регулярной сетки атомов в кристалле (а, число атомов v в замкнутом многоугольнике сетки равно 6), непрерывной случайной сетки из тех же атомов в соответствующем стекле (б, $v = 5, 6, 7, 8$), сетки атомов в стекле кластерной структуры (в, совокупность областей А, В, С с некоторой внутренней упорядоченностью)

Для предотвращения кристаллизации при формировании волокон важным является снижение термических напряжений отжигом и закалкой. После такой обработки прочность блочного стекла возрастает в 2,5 -10 раз. Релаксация напряжения и закалка стеклянных волокон происходит в процессе вытяжки, что позволяет повысить прочность σ волокон в 40-50 раз по сравнению с блочным стеклом.

Для изготовления кварцевых волокон используют кварцевый песок, который обрабатывается HCl с выделением SiCl_4 . Последний очищается, этирифицируется до тетрэтоксисилана, который подвергают термолитизу с получением SiO_2 (99,5 -10%). Фильерная технология из-за высокой вязкости расплава SiO_2 не может быть использована, поэтому используются специальные приемы для кварцестеклянных волокон. Алюмоборосиликатные волокна (рис. 2.7) могут быть получены по фильерной технологии [13].



Рис. 2.7. Схематическая структура стеклянного алюмоборосиликатного волокна (филамента) фильерной вытяжки

На рис. 2.7: 1 – поверхностный слой (толщина около 100 нм) с дефектами, снижающими прочность; 2 – промежуточный кольцевой бездефектный слой (высокая степень полимеризации Si —О каркаса, толщина 8000-10000 нм); 3 - центральный слой (цилиндрический) с газовыми аксиальными дефектами; 4 – сетка поверхностных поперечных субмикротрещин, возникающая из-за разрывов поверхностной пленки при охлаждении (количество трещин $10^2 - 10^3$ на см^2 зависит от диаметра волокна и скорости вытяжки, длина трещин у волокон диаметром до 10 мкм – от 0,6-1,2 нм до 0,3 мкм, 30-60 мкм – 0,3-0,5 мкм, более 60 мкм – более 0,5 мкм; основной вклад в снижение σ^+ волокон); 5 – сглаженные дефекты, ямки, царапины; 6 – тонкие каналы с заостренными концами, возникающие при вытяжке пузырьков в расплаве

The diagram illustrates the chemical reaction between a silicate monomer and a hydroxyl group to form a silicate chain. The reaction is shown in three stages:

- Initial Reactants:** A silicate monomer (represented by a silicon atom bonded to three oxygen atoms) reacts with a hydroxyl group (HO-Al). The silicon atom is labeled with a negative charge ($-\sigma$) and the aluminum atom is labeled with a positive charge ($+2\sigma$). The reaction is indicated by a large arrow pointing to the right.
- Intermediate Structure:** The reaction results in the formation of a silicate chain (represented by a silicon atom bonded to two oxygen atoms) and the release of $Mg(OH)_2$. The silicon atom is labeled with a negative charge ($-\sigma$) and the aluminum atom is labeled with a positive charge ($+2\sigma$).
- Final Product:** The silicate chain is shown as a continuous structure, with the silicon atom bonded to two oxygen atoms. The reaction is labeled with $+Mg(OH)_2$ on the right side.

Аппреты. При контакте связующих с поверхностью минеральных волокон в зоне действия адсорбционных сил проходят процессы, изменяющие состав и структуру матрицы и тем самым создающие напряженность в межфазном слое [14].

Полярная группа сорбируется на поверхности минерального наполнителя, а неполярная – взаимодействует с полимером – матрицей; например, композиции АГМ-9 и другие кремнийорганические соединения.

155

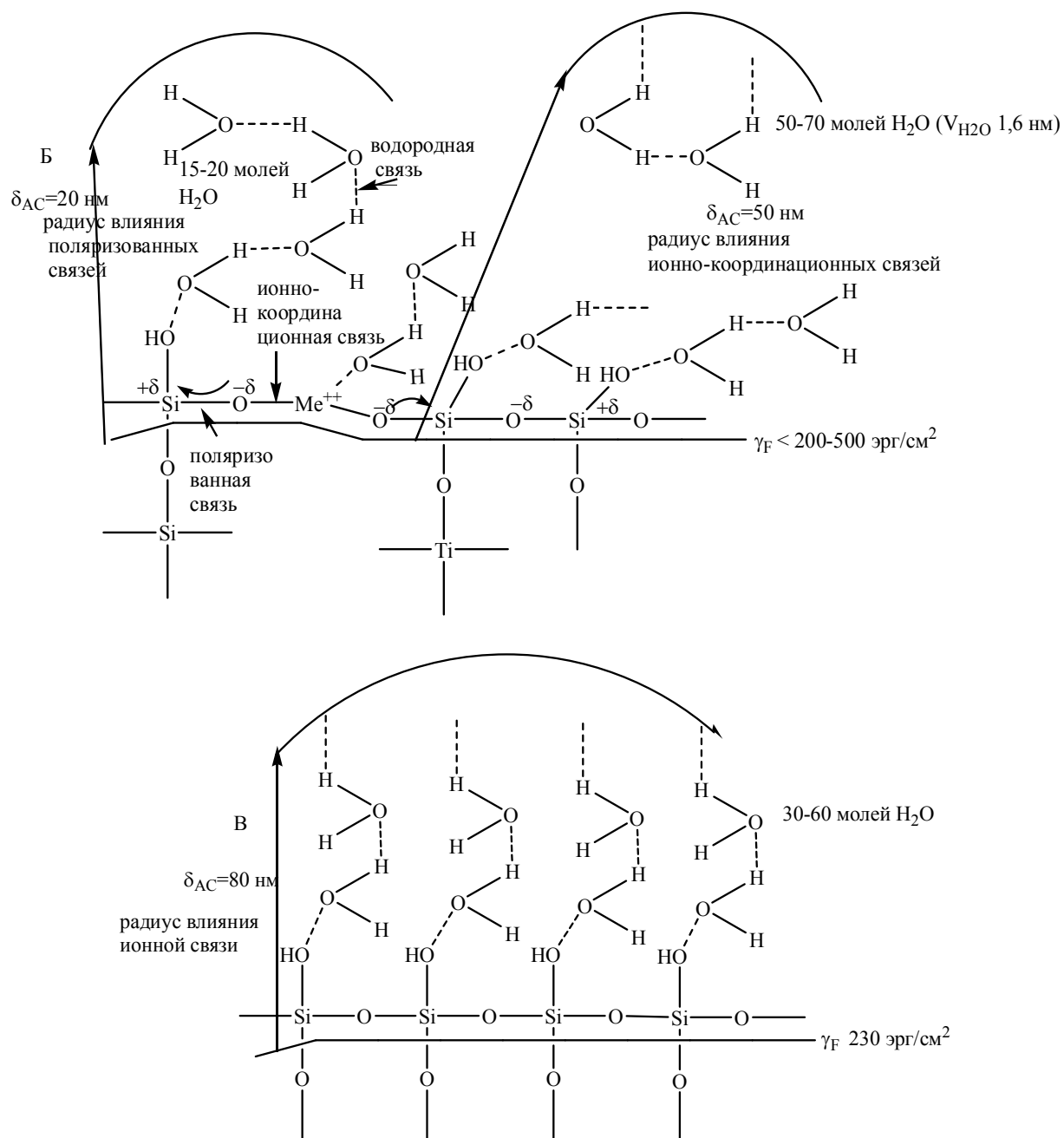
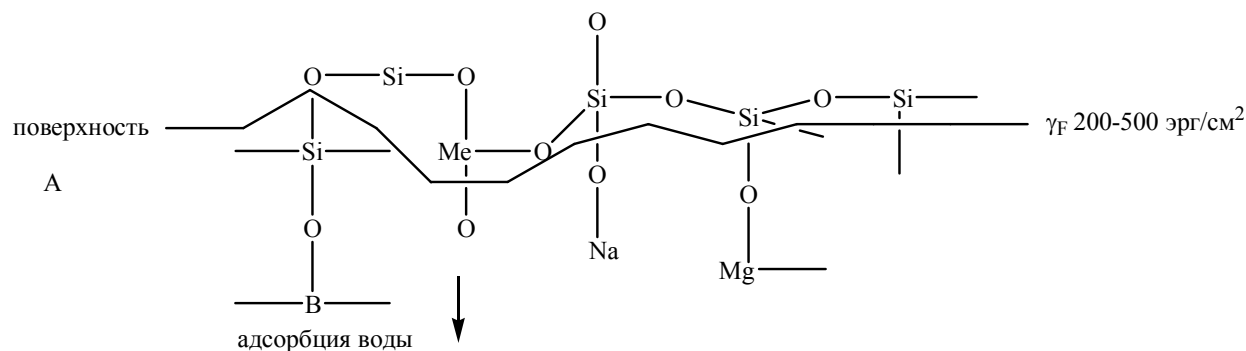


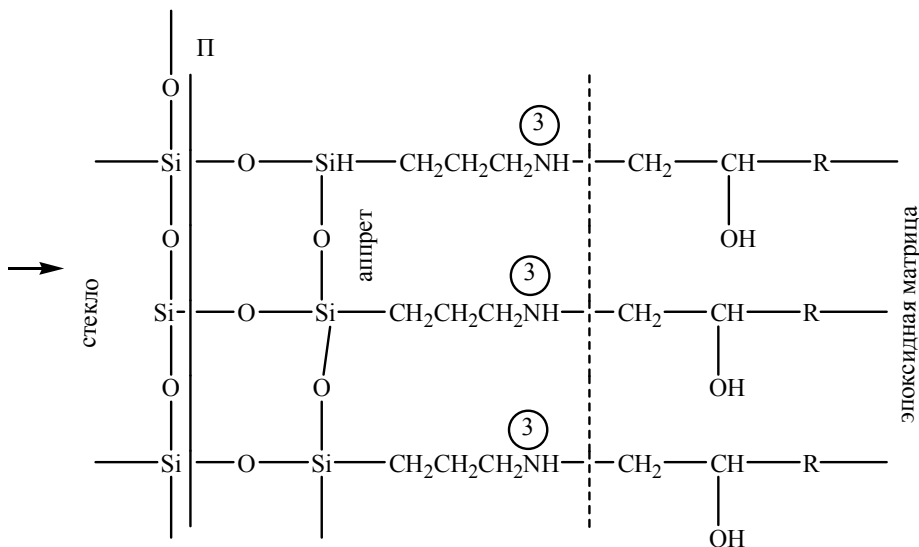
Рис. 2.8. Химический состав поверхности стекла (Б) и кварца (В) и схема формирования адсорбционных слоев (толщина δ_{AC}) под влиянием ковалентных поляризованных и ионно-координационных связей и групп ОН на поверхности стекла, ковалентных поляризованных связей и групп ОН на поверхности кварца.

Алкилтриалкоксисиланы —R—Si(OR)_3 гидролизуются на гидрофильной поверхности минеральных наполнителей до алкилсилантриолов —R—Si(OH)_3 и сорбируются на поверхности, образуя связи с одновременной поликонденсацией по силанольным группам с образованием пленки полисилоксана, например у АГМ-9:

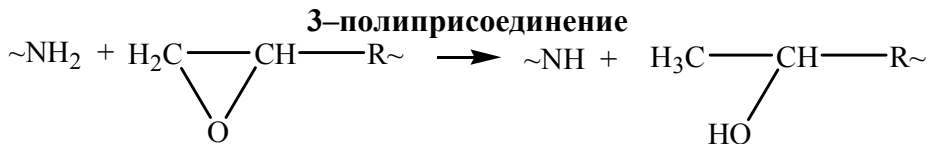
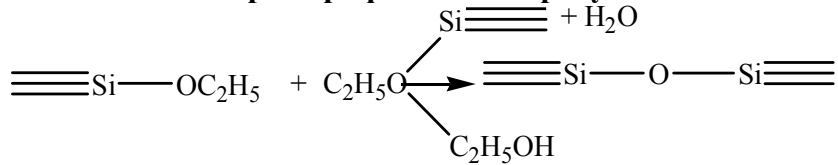


и др.

157

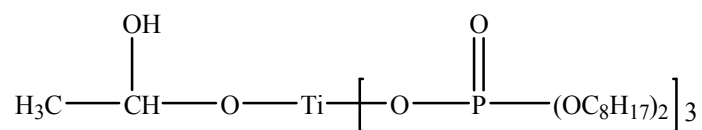


1 – перезтерификация

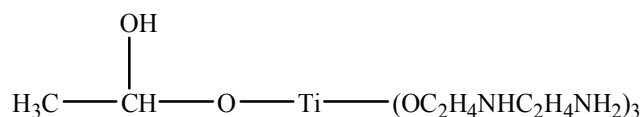


Аппретами могут быть органотитановые соединения, соединения хрома (рис. 2.11).

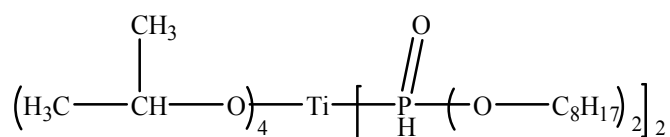
изопропилтри(диоктилфосфат)титанат, KR 12;
изопропилтри(диоктилпирофосфат)титанат, KR 38S



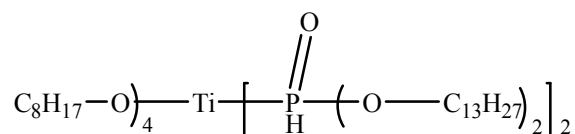
изопропилтри(-этиламин-этиламин)титанат, KR 44



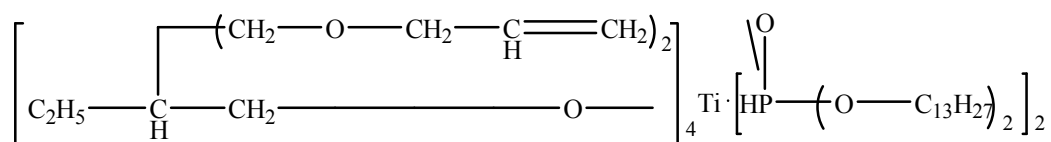
тетраизопропилди(диоктилфосфит)титанат, KR 41B



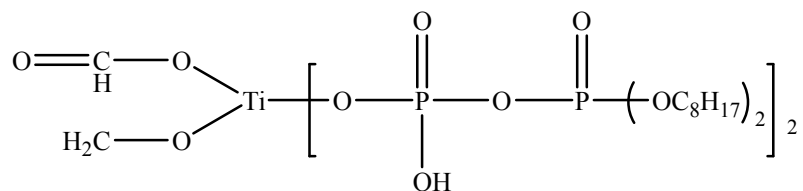
ди(дидецилфосфит)тетраоктилоксититанат, KR 46B



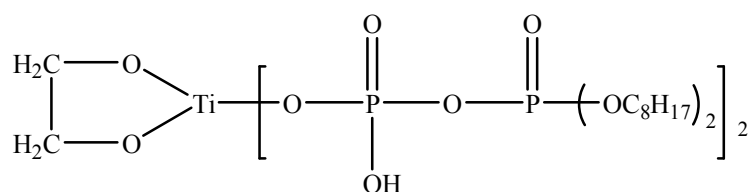
ди(дитридецил)фосфиттетра
(2,2-диаллил оксиметил-1-бутокс)титана, KR 55



ди(диоктилпирофосфат)оксиацетат титана, KR 138S



ди(диоктилпирофосфат)этилентитанат, KR 238S



Тетраалкилтитанаты $(R-O)_4Ti^{2+}$

R в $(R-O)_4$; изопропил $(CH_3)_2CHO-$, Н-бутил $(CH_3(CH_2)_3O-$,
2-этилгексил $(CH_2(CH_2)_3-CH(CH_2-CH_3)CH_2O-$
крезил $CH_3C_6H_4O-$

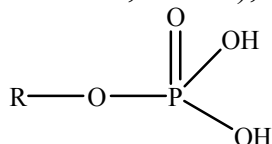
Рис. 2.11. Примеры титаносодержащих аппретов

Кроме того, в качестве аппретов, могут использоваться соединения хрома, фосфорсодержащие вещества (рис. 2.12)

Фосфатсодержащие аппреты:

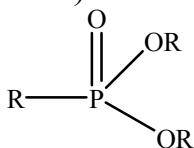
Фосфаты

R – бутиловый (фирмы Stauffer, Mobil), этиловый изоамиловый;



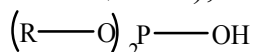
Фосфонаты

R – дифенилфенил, диметилметил, диэтилэтил; Зибутилбутил, бис-(2-этилгексил)-2-этилгексил;



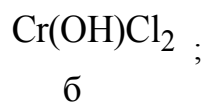
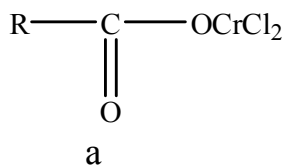
Фосфиты

R – диметил, диэтил, диизопропил, диоктил, Westrink E (структура не общается);

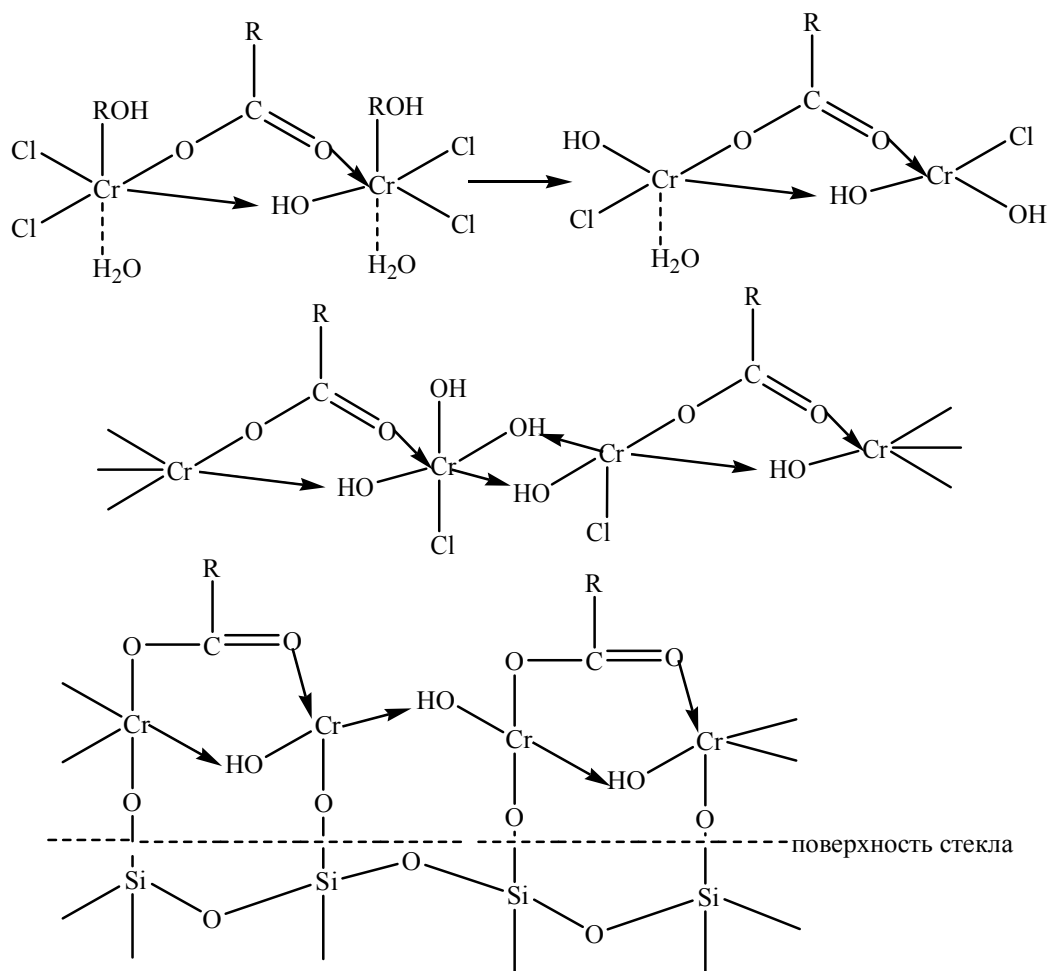


Комплексы хрома [15]:

в растворе (0,1-5% масс. в изопропиловом спирте, ацетоне, воде) - комплексное соединение смеси хромовых солей метакриловой, стеариновой и соляной кислот (а) и хромосилихлорида (б)



на поверхности стекла



R – метакриловый – Волан А (Volan); стеаратный – Valchrome5015

Рис. 2.12. Примеры аппретов соединений хрома и фосфора

Стекло- и кварцпластики благодаря высоким диэлектрическим свойствам являются материалами, используемыми для радиопрозрачных конструкций (антенны РЛС, радиопрозрачные обтекатели, средства связи), арматуры в бетонах, кислой среде, растворах солей.

2.3. Композиционные материалы на основе базальтовых и карбидокремниевых волокон

Базальтовые волокна и материалы на их основе. Базальт-минерал, в состав, которого входит не менее 9 оксидов: SiO₂ –до 60%, Al₂O₃ –до 20%, в виде анионов: Si_xAl_yO_z, Fe₂O₃ –0,9-9,4% FeO –0,7-12,9%; TiO₂ – до 3%, CaO – до 15%, MgO – до 15%, K₂O– до 3,5%, Na₂O – до 5%, P₂O₅ менее 1%. Базальты – магматические горные породы, запасы которых практически не ограничены.

Базальтовые волокна получают из однокомпонентного дешевого сырья при одностадийной технологии, что делает их себестоимость на 15-20% ниже чем, например, стеклянных волокон. Эти волокна обладают вы-

соким уровнем физико-механических и химических свойств, стабильностью и используются как наполнитель в композиционных материалах – базальтопластиков.

Изготовление непрерывных волокон возможно при температурах 1260-1275°C. Промышленные установки для производства базальтовых волокон включают устройства для подготовки расплава, вытяжки и формирования волокон, замасливания (рис. 2.13) [16], где 1 – расплав базальта; 2 – узел плавления (фильер печи); 3 – струйный питатель; 4 – фильерный питатель; 5 – элементарные волокна; 6 – узел замасливателя; 7 – нитесборник; 8 – жгут готового волокна (200 – 400 филаментов с замасливателем); 9 – механизм вытяжки и намотки; 10 – бобина; 11 – узел формирования (включает струйный и фильерный питатели); 12 – холодильник.

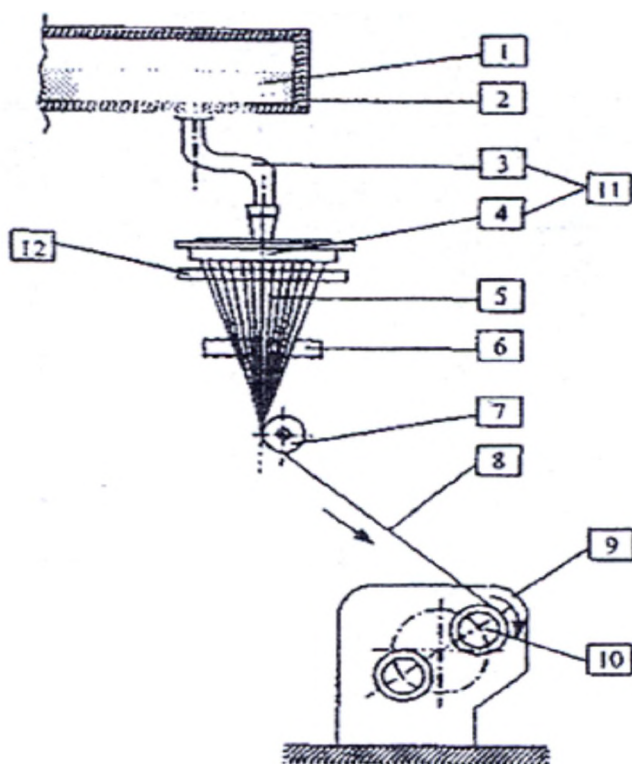


Рис. 2.13. Получение непрерывных базальтовых волокон со струйной загрузкой фильерного питателя

Применительно к препреговой технологии эффективно использование в качестве связующих смесей фенолоальдегидных и олигоэфирных олигомеров.

Базальтовые волокна эффективно заменяют асбестовые во фрикционных композициях.

Карбидокремниевые волокна и материалы на их основе. Карбид кремния SiC , образующийся в виде кристаллитов с sp^3 -гибридизацией атомов C и Si. Температура взаимодействия SiO_2 с карбидом кремния находится в диапазоне 1450-1600°C. На поверхности SiC формируется пленка SiO_2 .

При производстве SiC –волокон используют:

- газофазное осаждение продуктов пиролиза хлорсиланов на поверхности вольфрамовых или углеродных волокон;
- пиролиз волокон из поликарбосилана.

Эти волокна, полученные методом газофазного осаждения, являются бикомпонентными. Технология их получения похожа на технологию получения борных волокон (керновые волокна), включающую подачу на подложке из вольфрама или углерода смеси алкилсиланов.

Для получения бескерновых SiC–волокон также используют технологию, аналогичную технологии изготовления углеродных волокон. Пиролизу подвергают волокна из поликарбосиланов (ПКС), включая стадию их синтеза, по схеме: формование ПКС волокон из расплавов ПКС, пиролиз ПКС до SiC (рис. 2.14), где 1 – диметилхлорсилан; 2 – натрий; 3 – химическая реакция; 4 – полисилан; 5 – полимеризация; 6 – поликарбосилан; 7 – прядение нити; 8 – придание нитям неплавкости; 9 – пиролиз; 10 – волокна из карбида кремния марки Nicalon.

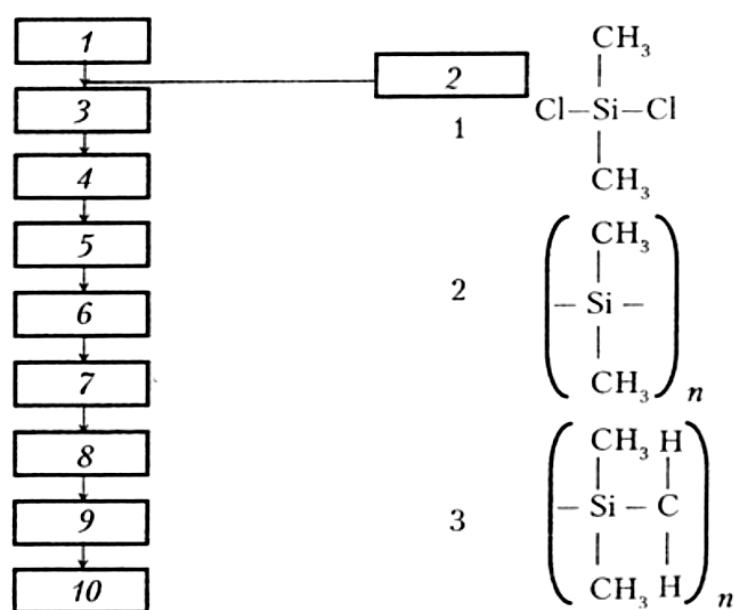


Рис. 2.14. Этапы производства волокон карбида кремния марки Nicalon пиролизом волокон из поликарбосилана

Ткани, нити, ленты из SiC-волокон перспективны для изготовления конвейерных ремней и лент для транспортировки при высокой температуре.

Пластики с SiC-наполнителями эффективны в производстве высоконагруженных (лопасти вертолетов, винты ВВД, балки, детали ГТД и др.) и радиопоглощающих конструкций с малой радиолокационной заметностью.

Эти волокна могут образовывать металлические (Al) или керамические композиционные материалы, работающие при высоких температурах,

используемые для солнечных батарей, радиопрозрачных и радиопоглощающих целей.

Используются и поливолоконистые (гибридные) полимерные композиционные материалы.

2.4. Углеродные волокна

Для производства материалов с высокими упруго-прочностными свойствами, особенно с удельной прочностью σ/ρ и жесткостью E/ρ , наиболее перспективны структуры с легкими элементами, особенно на основе углерода, так как теоретически прочность зависит от радиуса атома R.

Связь: Прочность, кДж/моль

- металлическая 110-350
- ионная 590-1050
- ковалентная 160-940
- донорно-акцепторная До 1000

$R_c = 0,71 \text{ \AA}$; $R_{c-c} = 0,77 \text{ \AA}$ (в полимерах $1,4 - 1,54 \text{ \AA}$).

Теоретическая прочность в различных материалах, ГПа:

Материал:

- полиэфиры 25 – 30
- ПВХ, ПАН, ПЭТФ, целлюлоза 15-20
- ПЭ, ПП 10-16

Энергия диссоциации связи $C_{ал} - C_{ис} = 410-540 \text{ кДж/моль}$, $R_{c-c} = 0,67 \text{ \AA}$, без сопряжения – $1,34 \text{ \AA}$. Длина связи $C_{аром} - C_{аром} = 1,387 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Прочность π -связей в карбо- и гетероциклах составляет $210 - 290 \text{ кДж/моль}$, энергия диссоциации – $420 - 613 \text{ кДж/моль}$.

Аллотропные модификации углерода имеют высокие теоретические значения упруго-прочностных свойств (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Упруго-прочностные свойства аллотропных модификации углерода

№ п/п	Углеродный материал	$\sigma_{теор}$, ГПа	$E_{теор}$, ГПа
1	Органические полимеры	26,5 -39,2	40-350
2	Карбин(крист.)	220-230	—
3	Алмаз	200	1220
4	Графит (идеал. крист.)	140	1060
5	Стеклоуглерод	300	1000
6	Высокопрочные углеродные волокна НТ	70	500
7	Высокомодульные углеродные волокна НМ	25	1060
8	Сверхмодульные углеродные волокна типа ИНМ из ЖК-пексов	25	980
9	Однослойные нанотрубки	45	1280-1800
10	Многослойные нанотрубки	7	600

Практическое значение показателей, особенно прочности, намного ниже теоретических из-за наличия дефектов. Диаграмма состояния углерода дана на рис. 2.15 [17, 18], его аллотропные модификации представлены на рис. 2.16, где 1 – алмаз; 2 – графит; 3 – карбин; 4 – фуллерены; 5 – эндо-металлфуллерен Me_xC_{82} ; 6 – однослойные нанотрубки (а – открытая, б – закрытая с одной стороны) 7 – многослойные нанотрубки MW-CNT (диаметр 10-15 нм, длина 1-150 мкм) 0,3354-0,3358 нм (идеальная структура); 0,340-0,345 нм (в других формах); 0,339 нм (в УВ из ЖК-пеков); 0,343 нм (в УВ из ПАН); ванн-дер-ваальсовы силы (4,2-18,2 кДж/моль); $E_{\text{C-C}} (\text{sp}^2\text{-связи})=710$ кДж/моль.

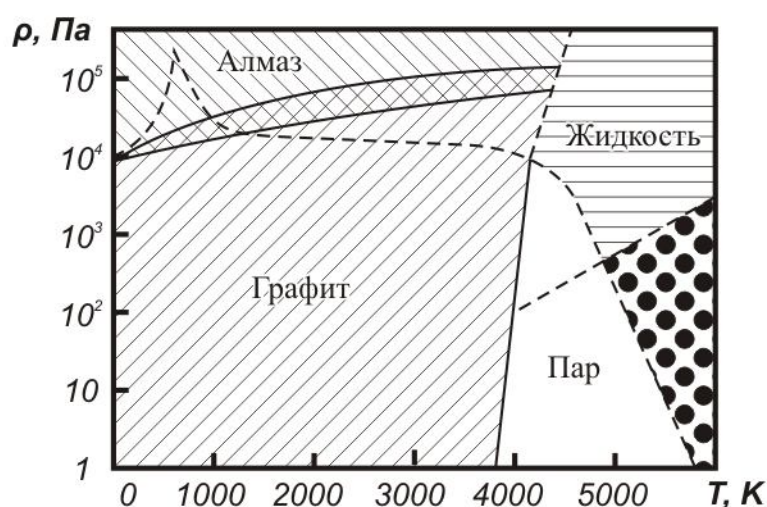


Рис. 2.15. Диаграмма состояния углерода

Переходные формы углерода: углеродные волокна, графитизированные волокна, пироуглерод, пирографит, стеклоуглерод, сажи, коксы, фуллерены, нанотрубки – широко используются в технике. Наиболее широко распространены углеродные волокна для создания конструкционных, теплозащитных, радио-технических устройств. Токопроводящие углеродные материалы, в том числе углеродные, графитизированные и металлизированные волокна используют в качестве наполнителей, поглощающих и экранирующих электромагнитную энергию радиодиапазона. Нанотурбулярные формы (нановолокна, нанотрубки, графены) – эффективные компоненты наноэлектроники и наноматериалов [19].

С применением углеродных волокон связаны и нанотехнологические подходы. С середины 80-х гг. был синтезирован фуллерен. Нанотехнологии базируются на понимании того, что частицы размером порядка 100 нм и менее, но больше, чем отдельные атомы и молекулы, имеющие поверхность раздела, придают материалам новые свойства и поведение. Изменяются электронные структуры проводимости, прочность и другие характеристики.

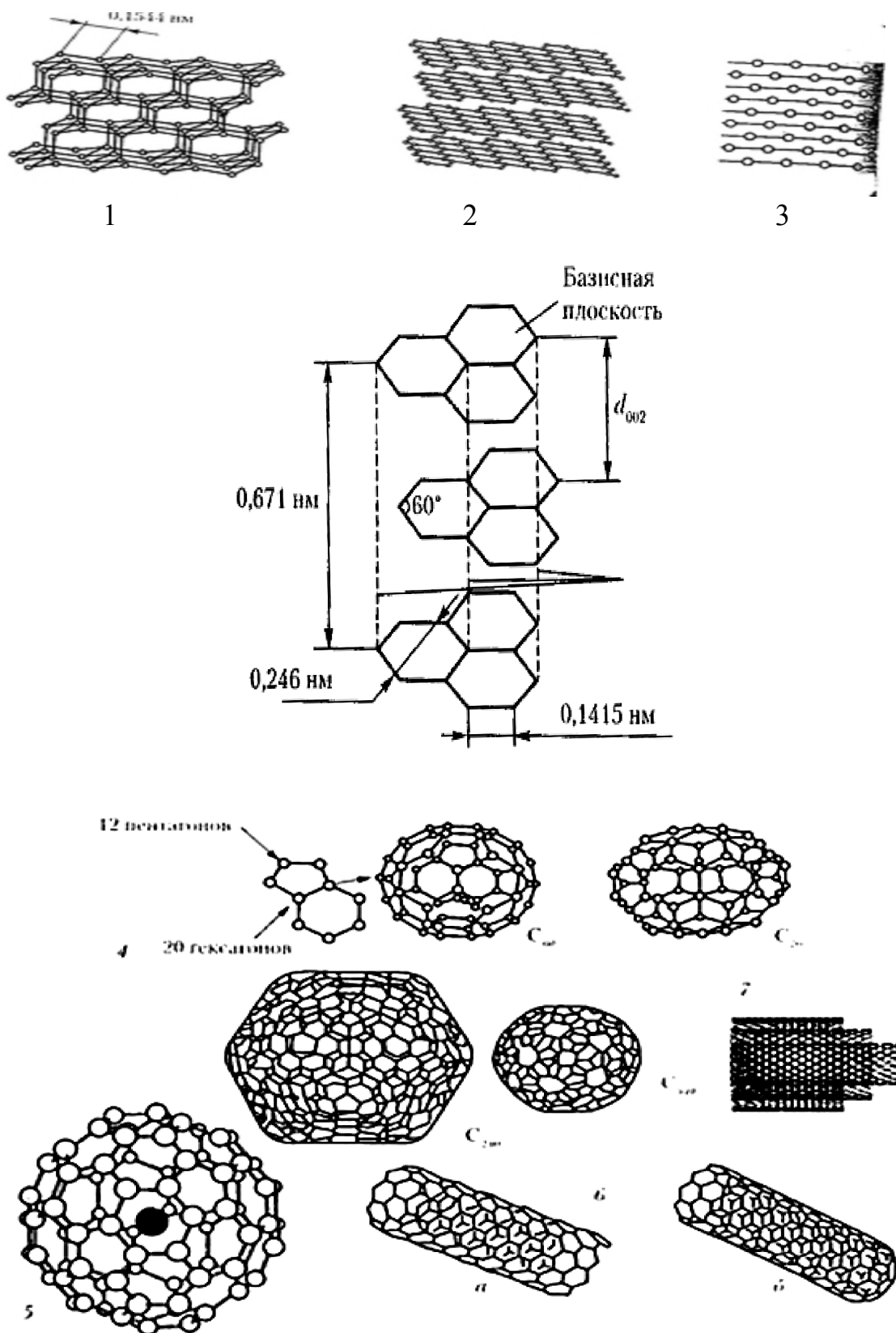


Рис. 2.16. Аллотропные модификации углерода

Механизм электросопротивления вещества возникает в результате рассеяния электронов проводимости, которые имеют длину свободного

пробега. Свойства наноструктур определяются законами квантовой механики, а не классической физики и определяются свойствами атомов и молекул на поверхности наночастиц с высоким отношением площади поверхности к объему.

При размерах, меньших, чем длина волны видимого света, некоторые материалы становятся прозрачными, диэлектрики – проводниками, резко повышаются упруго-прочностные, химические, сорбционные показатели. Причинами этого являются изменение соотношения вклада в процессы поверхностных частиц по отношению к объему, энергетическая нулевая (электрохимическая, магнитная) активность поверхности.

В наночастице диаметром 0,7 – 0,8 нм, содержатся ≤ 12 атомов, которые находятся на поверхности, имеющую величину удельной поверхности $> 600 \text{ м}^2/\text{г}$, а некомпенсированная валентность приводит к высоким значениям поверхностной энергии ($> 370 \cdot 10^{-7} \text{ дин}/\text{см}^2$), т.е. они хорошо смачиваются.

Нановолокна из лестничного полиэдрального силсесквиоксана, повышают радиационную способность нанокомпозитов.

Необходимо учитывать, что высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к их агрегированию, слипанию, они химически активны и при взаимодействии с другими веществами утрачивают свои уникальные свойства. Поэтому получить нанокомпозитный полимерный материал традиционными технологиями наполнения полимеров сложно.

При одинаковой объемной доле количество наночастиц в 10^9 раз больше, чем микрочастиц (10-15 μ), и большая часть непрерывной фазы (связующее, матрица) оказывается в сфере влияния поверхности наноразмерного наполнителя с удельной поверхностью 20 – 600 $\text{м}^2/\text{г}$. Это приводит к отличию в наноматериалах физических, электронных, механических, оптических свойств.

Такие материалы получают совмещением нанодисперсных наполнителей и термопластичных или термореактивных связующих, выполняющих роль матрицы.

Углеродные и графитизированные волокна получают пиролизом в контролируемых условиях волокон из гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила, изотропных и жидкокристаллических, каменноугольных и нефтяных пеков. Структура углеродных волокнистых материалов наследуется от исходных химических волокон. Базисные ленты переходных форм углерода по строению аналогичны графитовым плоскостям; в гексагональных сетках углерода, чередуются одинарные и двойные связи. Расстояние между атомами углерода в цикле – 1,417 Å, угол между ними 60°. Высокие упруго-прочностные свойства углеродных волокон во многом определяются наличием фибрилл и кристаллитов, имеющих диаметр примерно 50 нм и 5 нм соответственно.

Межплоскостное расстояние в пакетах (кристаллитах) $3,36 - 3,95 \text{ \AA}$, оно больше, чем в графите. Пакеты связаны между собой различными гибридными формами аморфного углерода и образуют пространственный полимер.

Переходные формы углерода подразделяются на гомогенно-графитизирующиеся и неграфитизирующиеся. Первые отличаются от вторых ориентацией пакетов, более слабыми поперечными связями, меньшей пористостью. В углероде с неграфитизирующимися формами монослои ароматического углерода сшиты термически прочными полииновыми связями ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) или кумуленовыми ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) цепочками углерода (с двумя σ -связями и двумя π -связями).

Монослои гомогенно-графитизирующегося углерода сшиты термически менее прочными цепочками полиенового типа ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) тремя σ -связями и одной π -связью.

При термическом превращении органических веществ в углерод выделяют 4 стадии:

- предварительная карбонизация, науглероживание (пиролиз при $400 - 500^\circ\text{C}$);
- карбонизация – образование турбостратной структуры (до 1500°C);
- предкристаллизационная стадия – начало образования поликристаллического графита ($1500 - 1900^\circ\text{C}$);
- кристаллизация ($>1900^\circ\text{C}$).

Каждая фибрилла состоит из лентообразных графитоподобных слоев углерода с поперечными размерами L_c (толщина ленты) и L_a (минимальная длина прямого участка базовых плоскостей в ленте $L_c \approx 1,7 \text{ нм}$, $L_a \approx 17 \text{ нм}$, а при вытяжке возрастает до 25 нм).

Межплоскостное расстояние $d_{\text{ог}}$ является важным параметром кристаллической ячейки, характеризующее степень совершенства структуры. Для углеродных волокнистых материалов минимальное значение $d_{\text{ог}} = 0,34 \text{ нм}$.

Другим важным параметром структуры углеродных волокнистых материалов является степень ориентации. С повышением температуры термообработки степень ориентации возрастает, особенно при температуре $>2000^\circ\text{C}$. Вытягивание способствует ориентации базисных плоскостей.

Композиты на основе углеродных волокон отличаются высокими значениями трех основных показателей любой конструкции – прочностью, жесткостью и низким удельным весом. Углеродные волокна превосходят все известные волокнистые наполнители композитов по значениям прочности и модуля упругости. В результате упруго-прочностные характеристики композитов на их основе значительно превышают аналогичные показатели алюминия и стали. При этом удельный вес углеродных волокон не

превышает 2 г на куб. см, что позволяет получать конструкции вдвое легче алюминиевых и впятеро легче стальных.

Углеродные волокна из гидратцеллюлозных волокон получают, предварительно обрабатывая их неорганическими соединениями NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HCl , H_3PO_4 , смесями, а также кремнийорганическими соединениями, повышающими огнестойкость и тем самым способствуя повышению выхода и оптимизируя условия повышения выхода углеродных волокон.

При использовании смесей неорганических соединений выход углеродных волокон повышается в два раза по сравнению с использованием кремнийорганических катализаторов.

Схема технологического процесса приведена на рис.2.17 [11], где 1 – вязкозная лента (полоски из нитей); 2 – окислительная печь для низкотемпературной (240-400°C) стабилизационной термообработки; 3 – электроды; 4 – печь для карбонизации (инертный газ, под натяжением); 5 – система валков для протягивания ленты; 6 – печь для графитизации под натяжением при температуре 2500-2800°C в инертной среде.

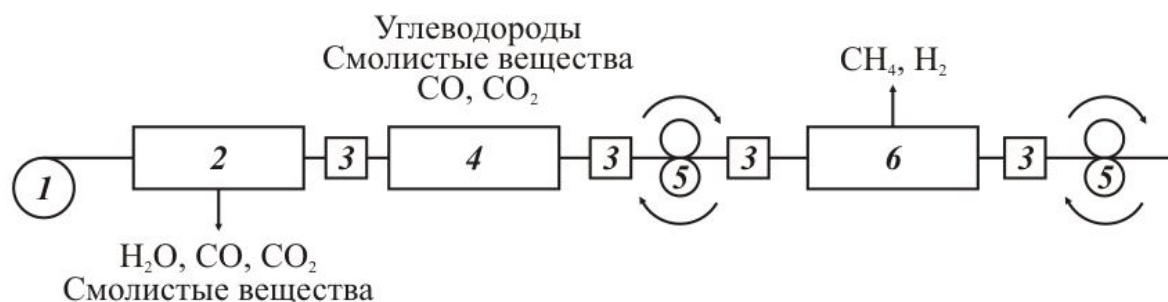
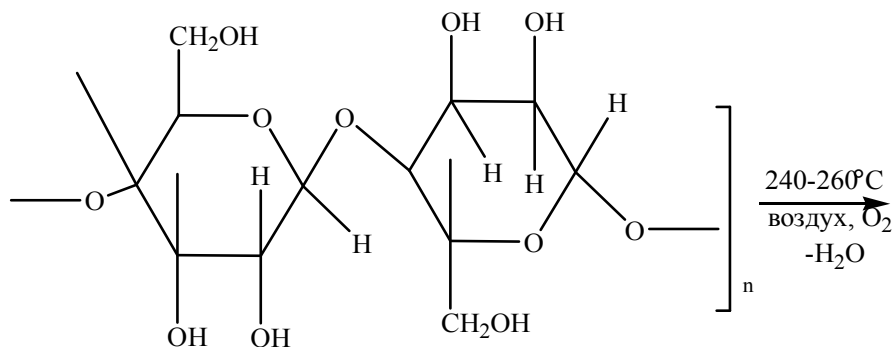


Рис. 2.17. Принципиальная технологическая схема получения углеродного волокна из гидратцеллюлозы 2

Он включает в себя низкотемпературную стабилизацию, гидратцеллюлозную карбонизацию и графитизацию под натяжением. В процессе выделяют два основные стадии:

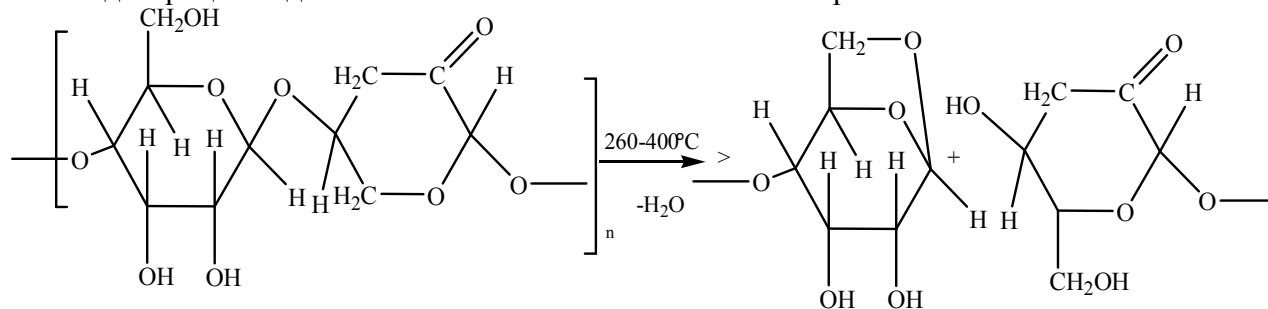
- низкотемпературную обработку до 300-400°C;
- высокотемпературный пиролиз (карбонизацию и графитизацию) при температурах до 2800°C.

Химические превращения, происходящие при пиролизе целлюлозы (вискоза (ГЦ), обработанная NH_4Cl или H_3PO_4 (45-55%С)), приведены ниже [20]:



Низкотемпературная стабилизация ГЦ,
десорбция воды

Разрывы глюкозных связей



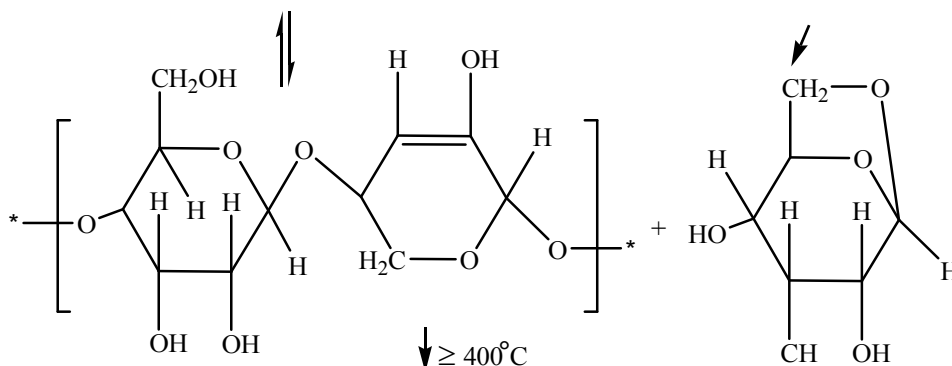
—CO

—CO₂ Углеводороды

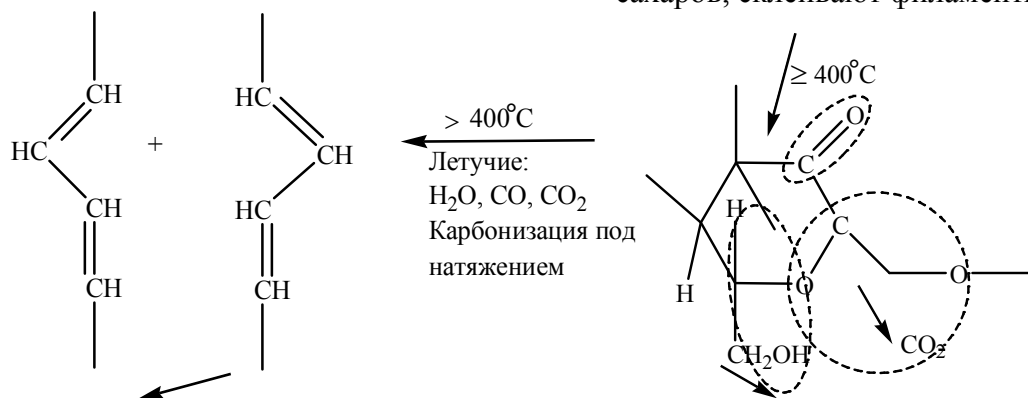
Нагрев со скоростью 10°/с до 400°С

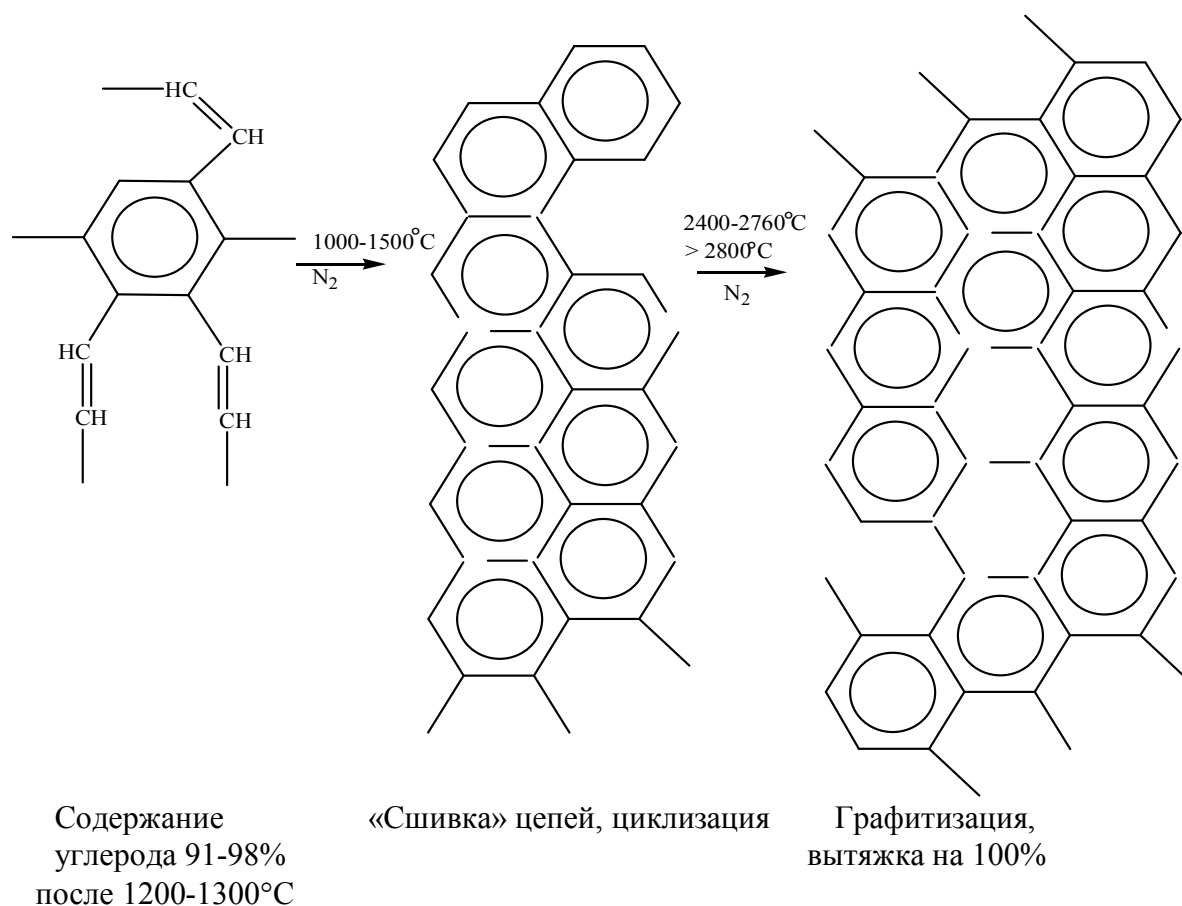
240-280°С – разрушение кристаллической структуры

→



Глюкозаны (ангидриды сахаров, склеивают филаменты)





Кислоты Льюиса являются катализаторами дегидратации. Кремний-органические добавки практически не оказывают или оказывают слабое влияние на химические превращения целлюлозы при нагреве, и при низких температурах можно вытягивать волокна и получать УФ с высокими физико-механическими показателями на более ранних стадиях термообработки, но при этом выход волокна более низкий и достигает 18-25%.

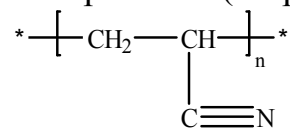
Характерной особенностью процесса получения УФ из гидратцеллюлозы является его длительность, особенно первая стадия. Общая продолжительность процесса карбонизации может продолжаться в течение 250 часов. Повышение упруго-прочностных свойств углеродных волокон достигается вытягиванием волокон на стадии графитизации, что позволяет получать волокна с прочностью 2,5 ГПа и модулем упругости 180 ГПа.

Технология получения углеродных волокнистых материалов различного текстильного ассортимента включает две схемы:

- текстильный материал готовится из вискозной технической нити с последующей термообработкой;
- углеродные волокнистые материалы изготавливают непосредственно из углеродных нитей.

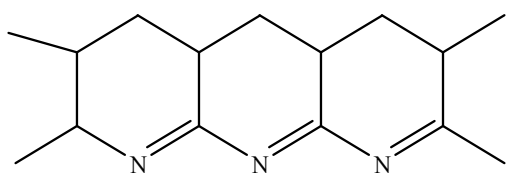
Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила. В качестве наполнителей углепластиков широко используются углеродные волокна, полученные пиролизом полиакрилонитрила (ПАН) [11].

ПАН получают полимеризацией акрилонитрила в гетерогенных или гомогенных условиях; гомогенную полимеризацию осуществляют в водных растворах NaCNS, а также в нуклеофильных растворителях (тетрагид-



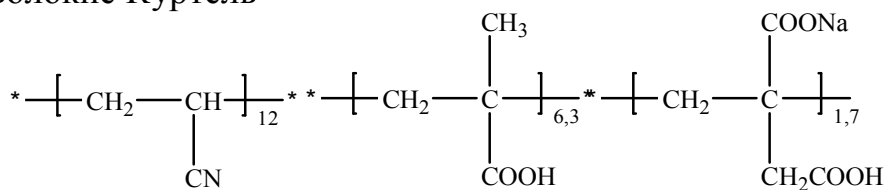
рофуран, гексан, ДМФА). Образующийся полимер трудно кристаллизуется, так как имеет температуру размягчения 220-230°C с одновременной деструкцией, которая сопровождается до температуры 200°C циклизацией без разрыва цепи и образованием нафтипиридиновых

структур и хромофорных групп $-\text{N}=\text{C}$



Выше температуры 250°C происходит быстрая деструкция с выделением NH_3 , HCN , водорода, винилацетонитрила, ди-, три-, тетрамеров.

Некоторые волокна являются сополимерами, например, акрилонитрила ($\geq 85\%$), метакриловой кислоты (6-12%), Na-соли итаконовой кислоты (1-2%) в волокне Куртель



При превращении ПАН-волокон в углеродные волокна процессы протекают легче, чем у вискозных, что приводит к образованию малодефектной углеродистой структуры, так как:

- не требуется при карбонизации деструкции основной полимерной цепи;
- из-за наличия атомов водорода вдоль цепи макромолекулы легче образуются полисопряженные участки цепи как зародыши углеродной структуры;
- расположение нитрильных групп способствует образованию 6-членных конденсированных гетероциклов, также обладающих полисопряженной структурой.

Кроме того, слабо выраженная кристалличность и дефектность кристаллитов способствует минимизации напряжения. При превращении ПАН-волокон в углеродные волокна происходит глубокая структурная перестройка, включающая внутри- и межмолекулярные реакции. Она включает в себя следующие стадии:

- низкотемпературное окисление с растяжением; стабилизация при температуре 200-300°C на воздухе,

- карбонизация при 1000-1500°C в атмосфере инертного газа;
- графитизация при 2500-3000°C в атмосфере инертного газа.

В процессе первой стадии – окисления происходит циклизация полиакрилонитрила в волокна с изменением цвета с образованием полимера лестничной структуры. Окраска изменяется от желтого до черного цвета.

Углеродные волокна из пеков. Углеродное волокно можно получить по схеме: полициклическое соединение → волокно с полициклической структурой → углеродное волокно [21].

В качестве полициклических соединений используются пеки (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Свойства мезофазного каменноугольного пека (соотношение мольное C/H=2,07)

Показатели	Пеки			
Содержание нерастворимых фракций, % масс.	1	2	3	4
в хинолине	30,1	42	19	9
в бензоле	95,8	85	91	92
Температура размягчения, °C	265	290	308	319
Доля анизотропного компонента, % об.	97,5	>98	100	100
Вязкость, Па·с (при 380°C)	-	-	10-25	-

Продукты сухой перегонки каменного угля или производные нефти получают по схеме (рис.2.18): газообразные углеводороды → жидкие углеводороды → смола, деготь → гудрон, асфальт, пеки → кокс → графит (стеклоуглерод).

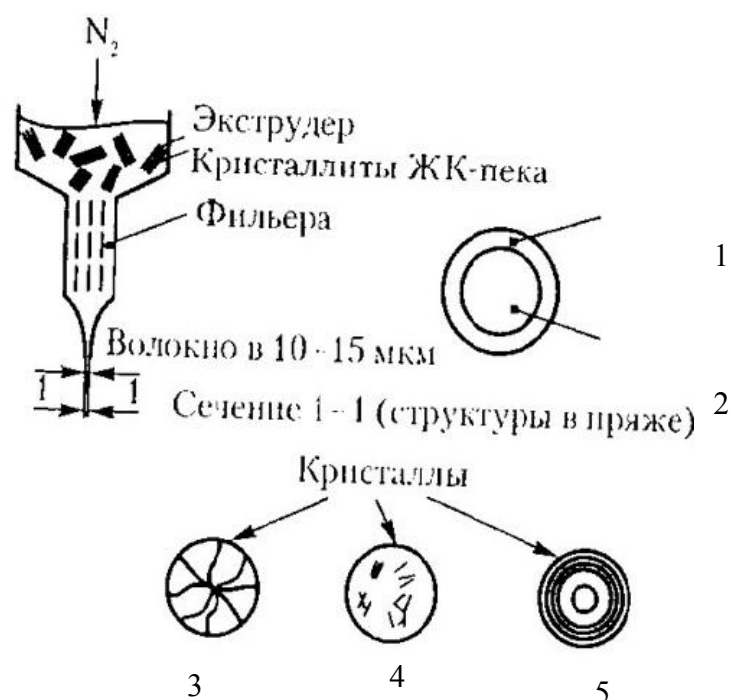


Рис. 2.18. Получение продуктов сухой перегонки каменного угля и их структура

Структура продукта представлена на рис. 2.19, где 1 – оболочка (упорядоченное распределение кристаллов); 2 – ядро (неупорядоченное

распределение кристаллов); 3 – радиальная (с продольными трещинами); 4 – радиально-изотропная; 5 – луковичная (встречается редко).

Плавкое («зеленое») волокно получают прядением исходных пековых волокон (азот, 300-450°C) из термодинамически стабильного расплава с содержанием 50-85% мезофазы. Скорость вытяжки – 130 м/мин, степень фильерной вытяжки 1000:1, параметр ориентации кристаллов (угол α) после вытяжки около 30°.

Неплавкое стабилизированное («сшитое») волокно получают в результате окислительной жидкофазной ($T < 300^\circ\text{C}$) или газофазной (200-400°C) полимеризации («отверждение»; образование полициклов). Углеродные структуры в стабилизированном волокне – конденсированные полициклы:

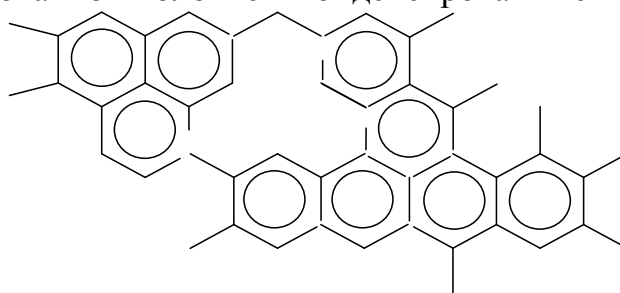


Рис. 2.19. Структура перегонки каменного угля или производных нефти

Они являются единственными волокнообразующими твердыми веществами, способными как плавиться, так и переходить в неплавкое состояние. Это позволяет формовать волокна из расплава, без растворителей, структура которых представлена на рис. 2.20.

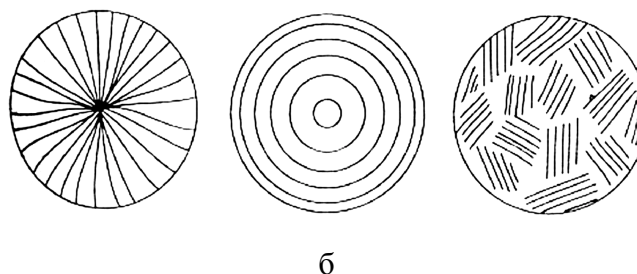


Рис. 2.20. Структуры волокон, полученных из пеков: а – радиальная; б - луковичная; в – радиально-изотропная

Процесс получения волокнообразующих пеков включает три основные стадии из изотропных или мезотропных фаз (рис. 2.21):

- получение или выделение полупродукта, способного при последующей термополиконденсации образовывать пек;
- термополиконденсация полупродукта сопровождается увеличением содержания углерода и повышением молекулярной массы и приводит к образованию пека с определенным соотношением алифатических, циклоалифатических и ароматических компонентов;
- очистка пека путем фильтрации, экстракции, отгонки летучих продуктов и другими методами для получения волокнообразующих пеков (рис. 2.22).

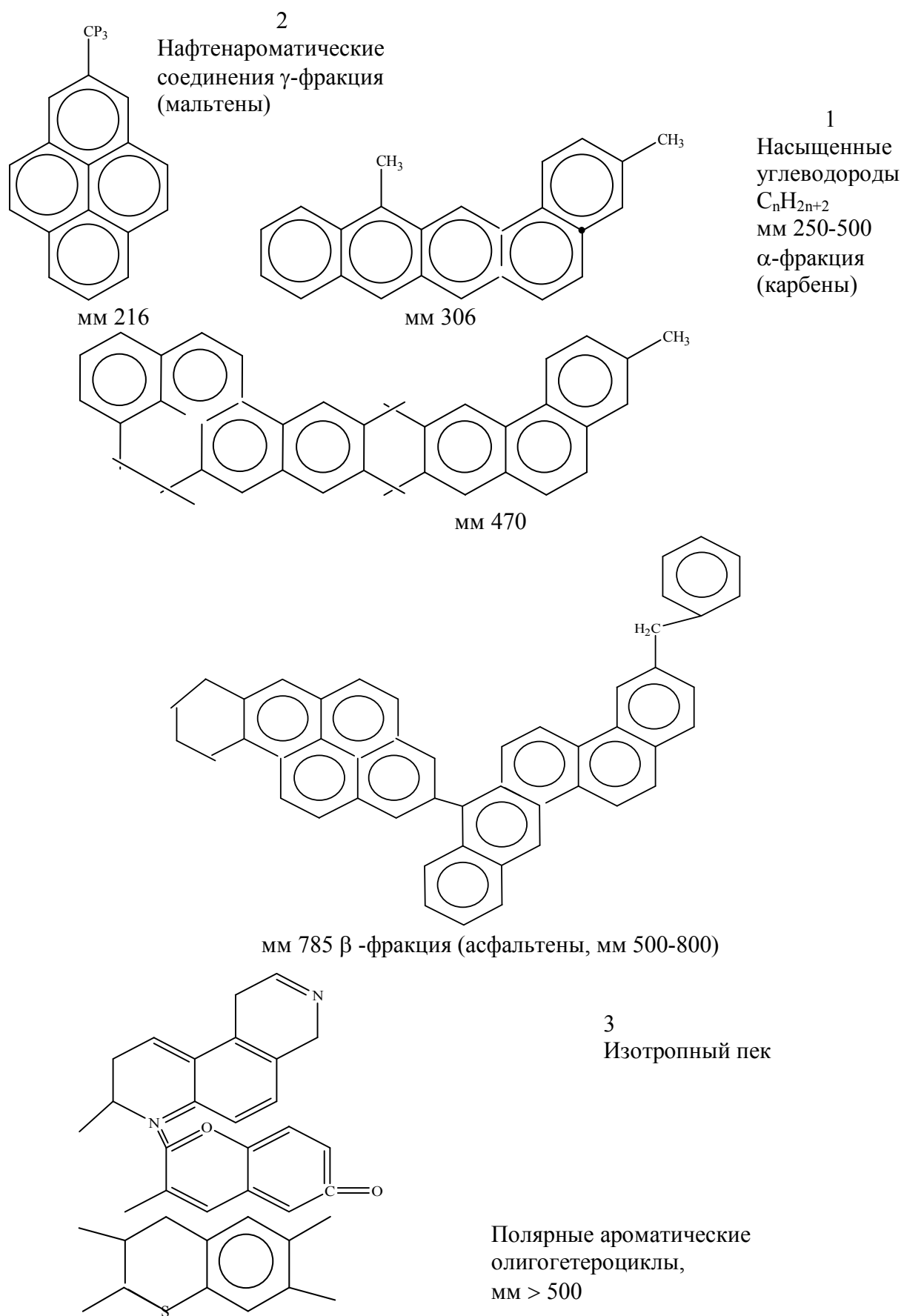


Рис. 2.21. Стадии получения волокнообразующих пеков

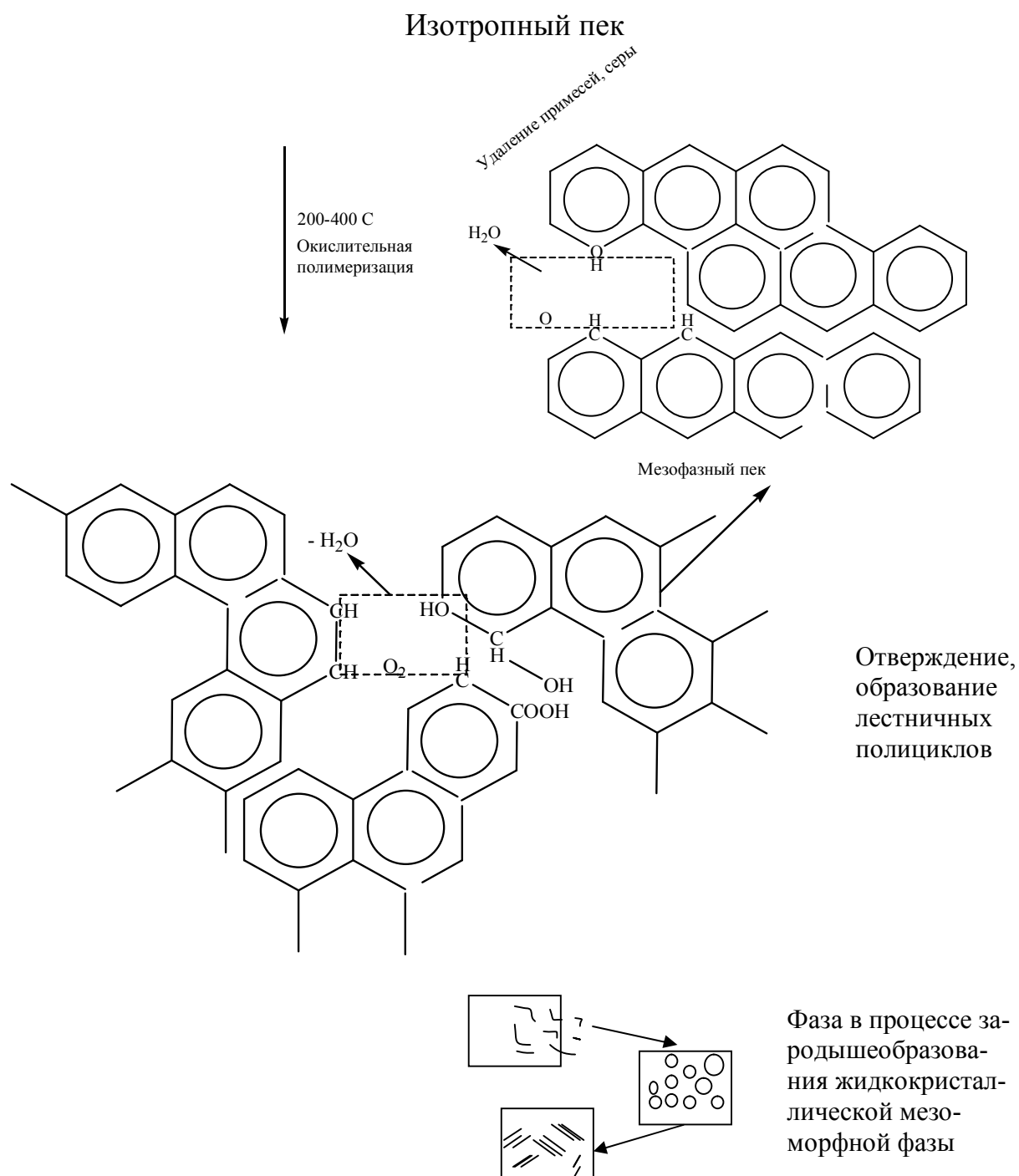


Рис. 2.22. Получение волокнообразующих пеков методом очистки пека путем фильтрации, экстракции, отгонки летучих продуктов

Схема получения углеродных волокон из ПАН-волокна представлена на рис. 2.23, где 1 – исходное ПАН-волокно; 2 – вытяжка ПАН-волокон; 3 – низкотемпературное окисление (термоокислительная стабилизация); 4 – карбонизация; 5 – графитизация; 6 – поверхностная обработка (ЭХО); 7 – шлихтование (нанесение покрытия с использованием эпоксидных смол без отвердителя, поливинилового спирта и др.); 8 – прием готовой продукции.

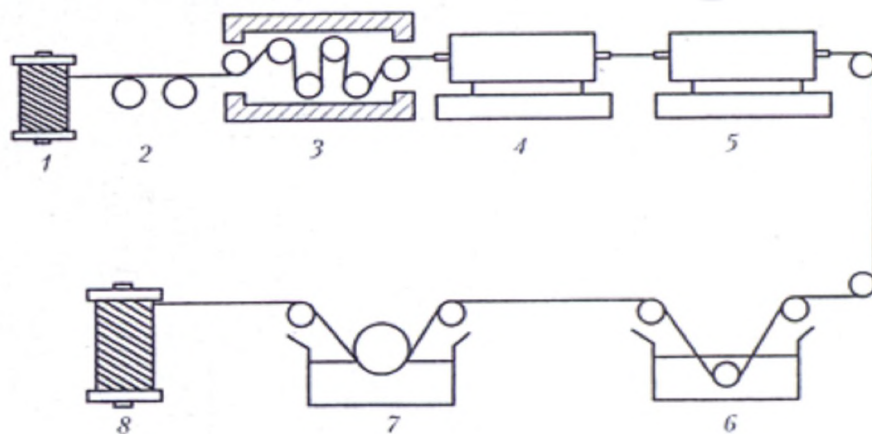
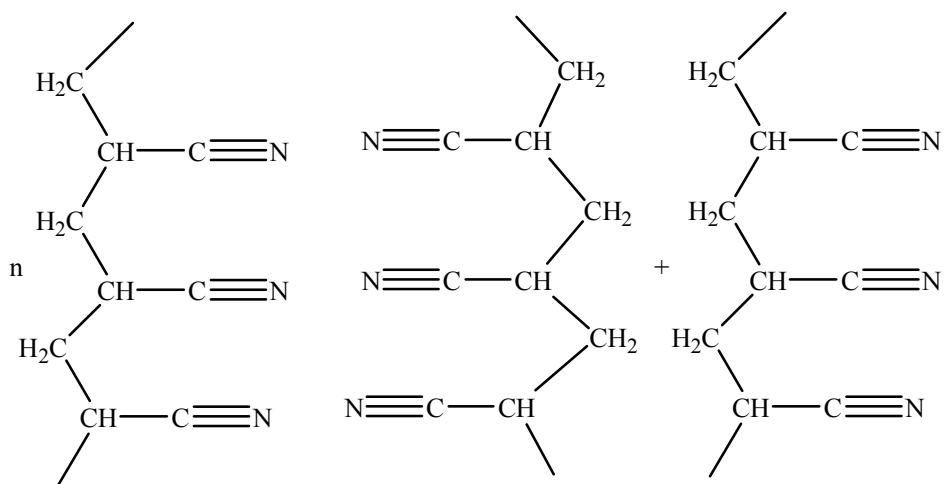
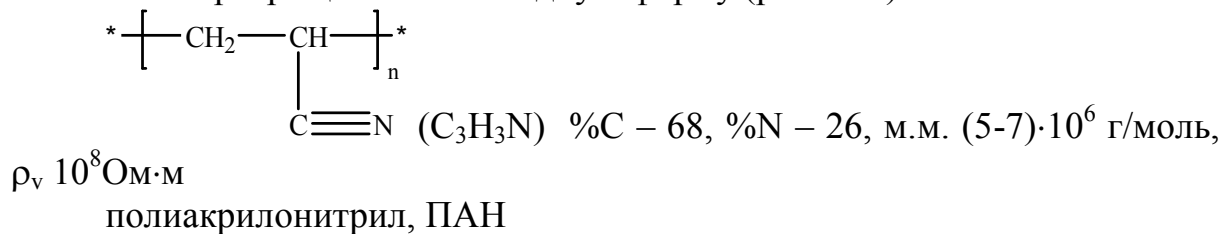


Рис. 2.23. Схема процесса производства углеродных волокон из ПАН-волокон

Образуются нафтипиридинные циклы, которые поглощают кислород и частично превращаются в оксидную форму (рис.2.24)



по технологии фирмы Courtalds:

- предварительная вытяжка 190°C, удлинение 6%;
- предварительное окисление 220°C, 60 мин;
- окисление <230°C, 120 мин.

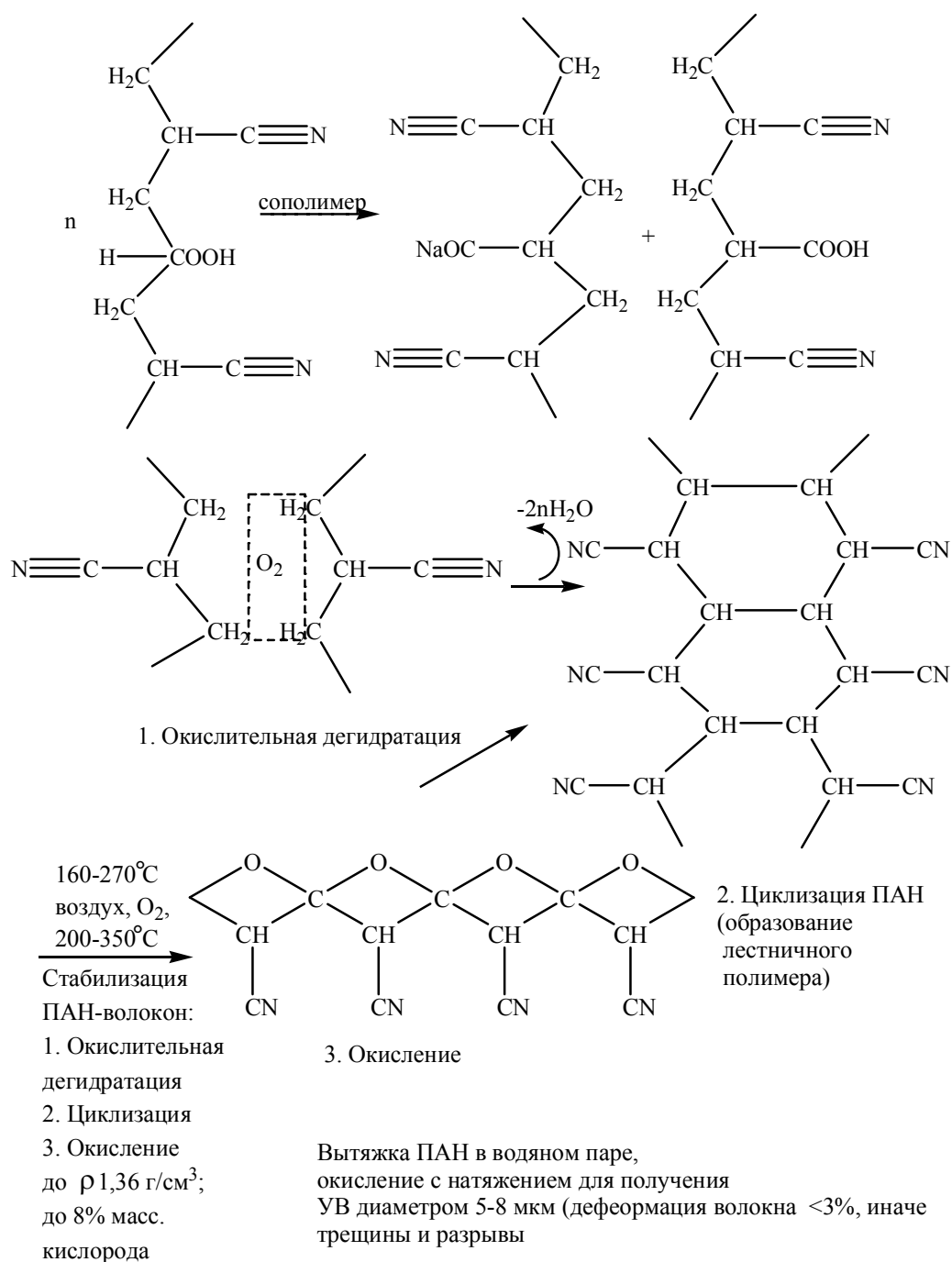


Рис. 2.24. Химические процессы, проходящие на стадии низкотемпературного окисления ПАН-волокон и молекулярно-структурная модель окисленного ПАН, содержащего до 8% масс. кислорода (по данным ИКС, элементарного анализа, пространственного моделирования)

Образование лестничных структур значительно повышает термическую стабильность материалов за счет образования углеродных π -связей (рис. 2.25):

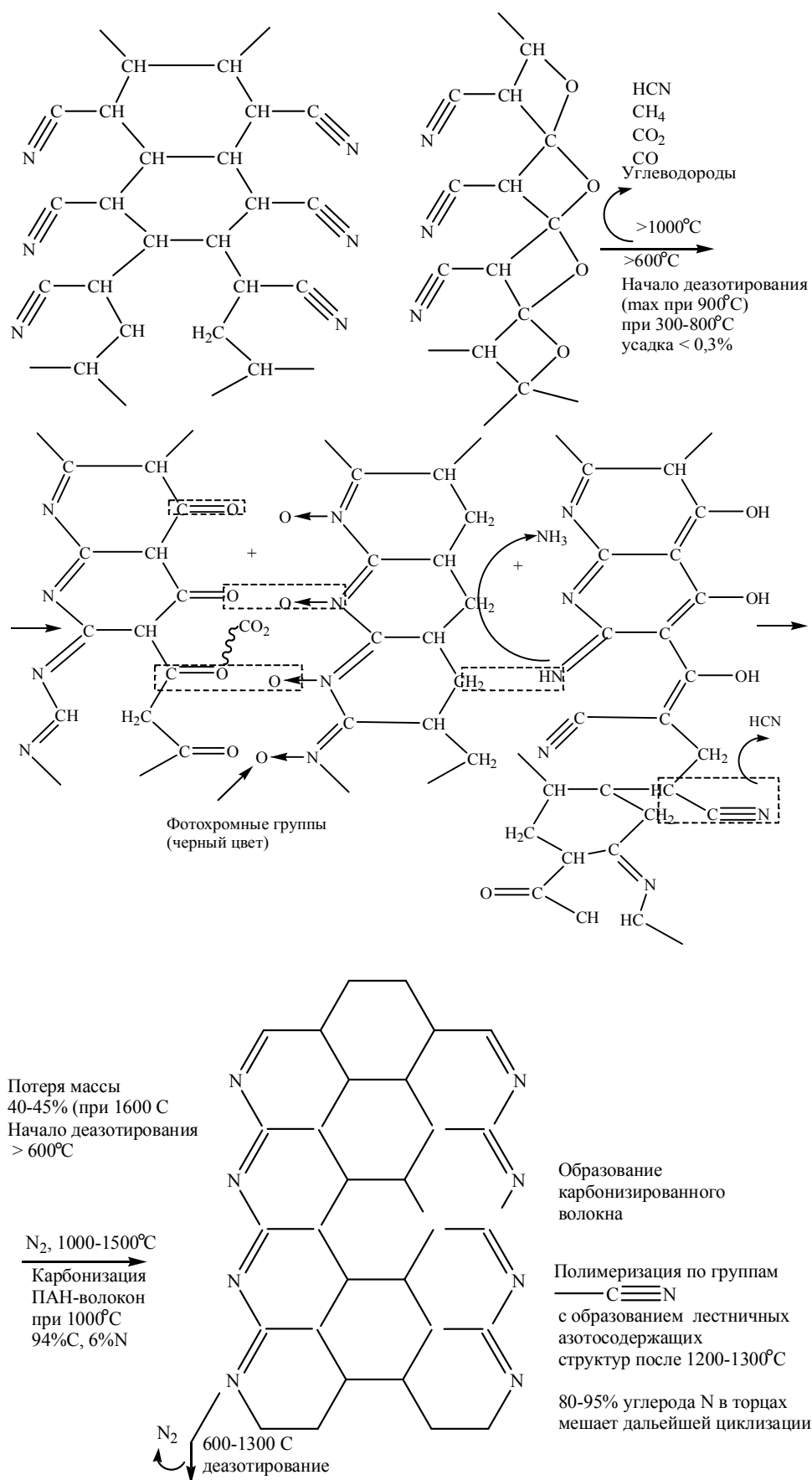
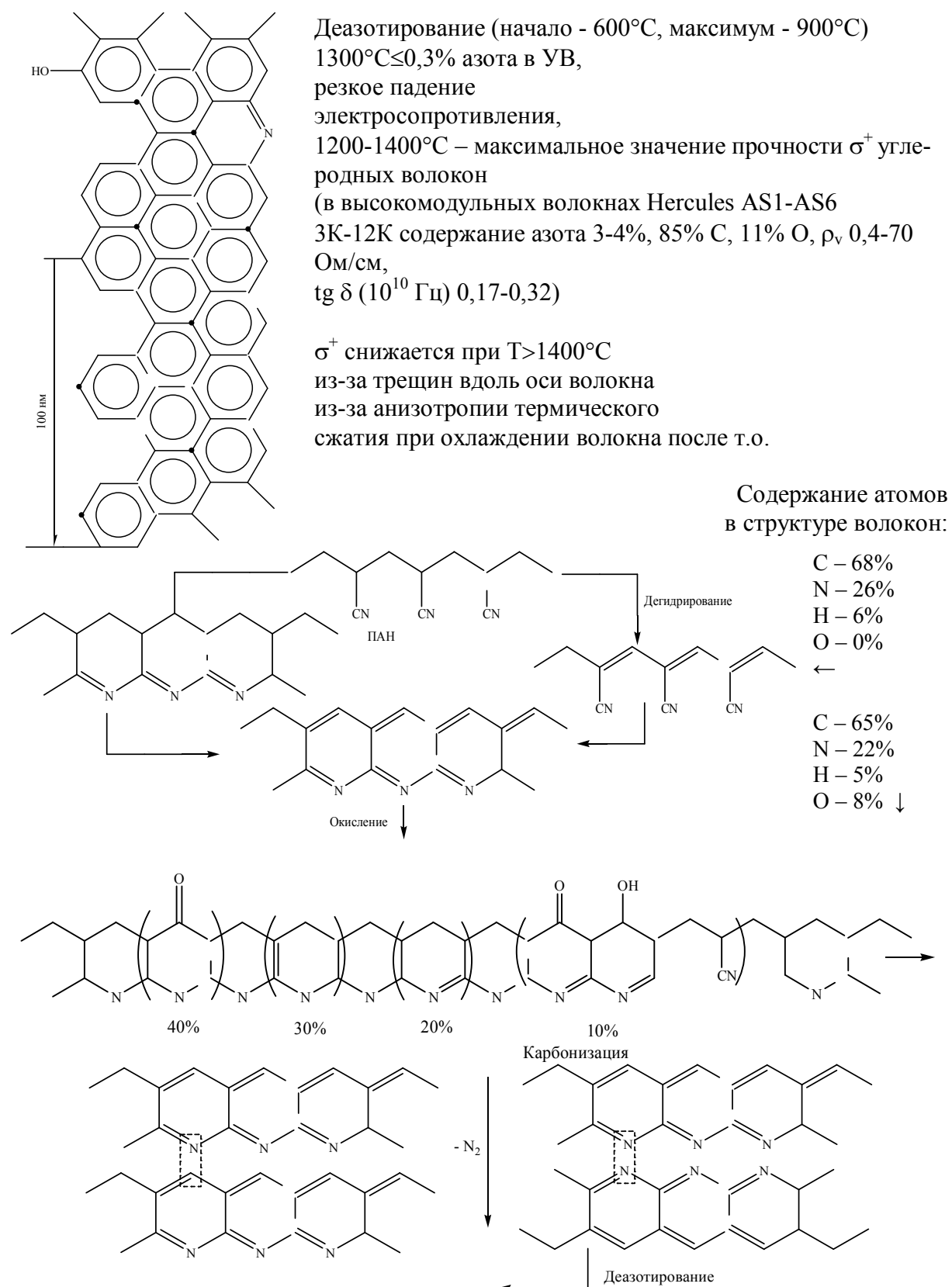
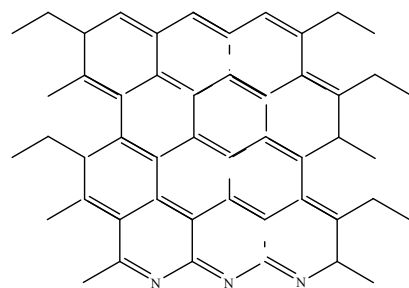


Рис. 2.25. Образование лестничных нафтипиридиновых структур

Полициклизация должна предшествовать карбонизации, являясь по сути процессом стабилизации (рис. 2.26).





C, % > 92, N, % < 7, H, %, > 0,3, O, % < 1

Рис. 2.26. Химические процессы, протекающие на стадии карбонизации ПАН-волокна

Сомомеры ПАН-волокна также оказывают влияние на термическое разложение волокна ПАН с выделением летучих продуктов, тормозя образование лестничной структуры или уменьшая скорости образования полициклической структуры (рис.2.27). Это может быть и положительным фактором, не приводя к перегреву волокна.

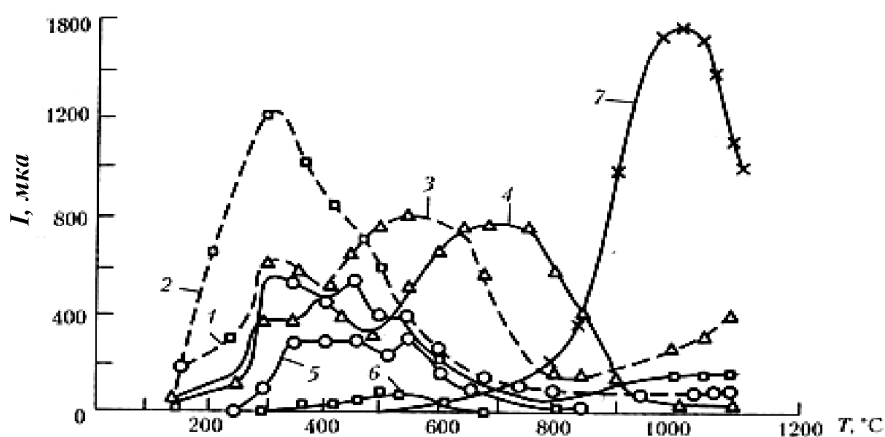


Рис. 2.27. Выделение летучих продуктов при пиролизе окисленного ПАН-волокна [1]: 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – CO ; 4 – HCN ; 5 – NH_3 ; 6 – CH_4 ; 7 – N_2

При окислении происходит усадка до 20-40%. а вытяжка способствует ориентации предструктур, возникающих при окислении (рис. 2.28, а, б, в).

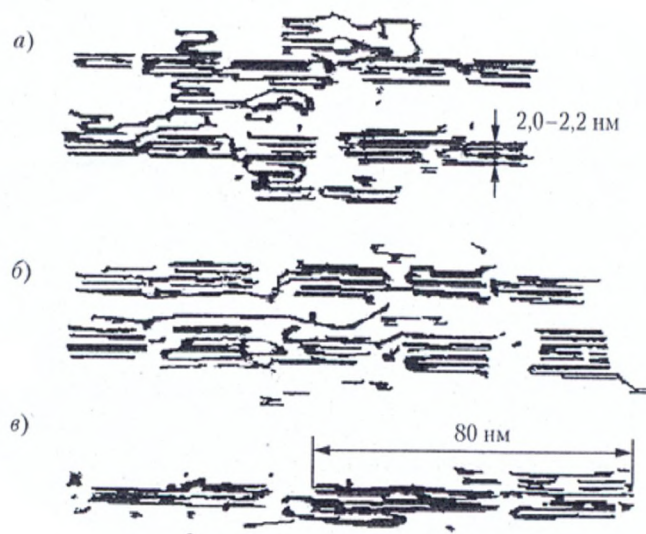


Рис. 2.28. Модель деформационного механизма горячей вытяжки в трех (а, б, в) температурных областях с различной кажущейся энергией активации: а – $T=100-130^\circ\text{C}$, $E_a=50$ кДж/моль; б – $T=133-143^\circ\text{C}$, $E_a=150$ кДж/моль; в – $T=143-150^\circ\text{C}$, $E_a=300-600$ кДж/моль

Защитной средой при высокотемпературной обработке служит азот. На стадии графитизации ПАН-волокон проходят следующие химические процессы (рис.2.29).

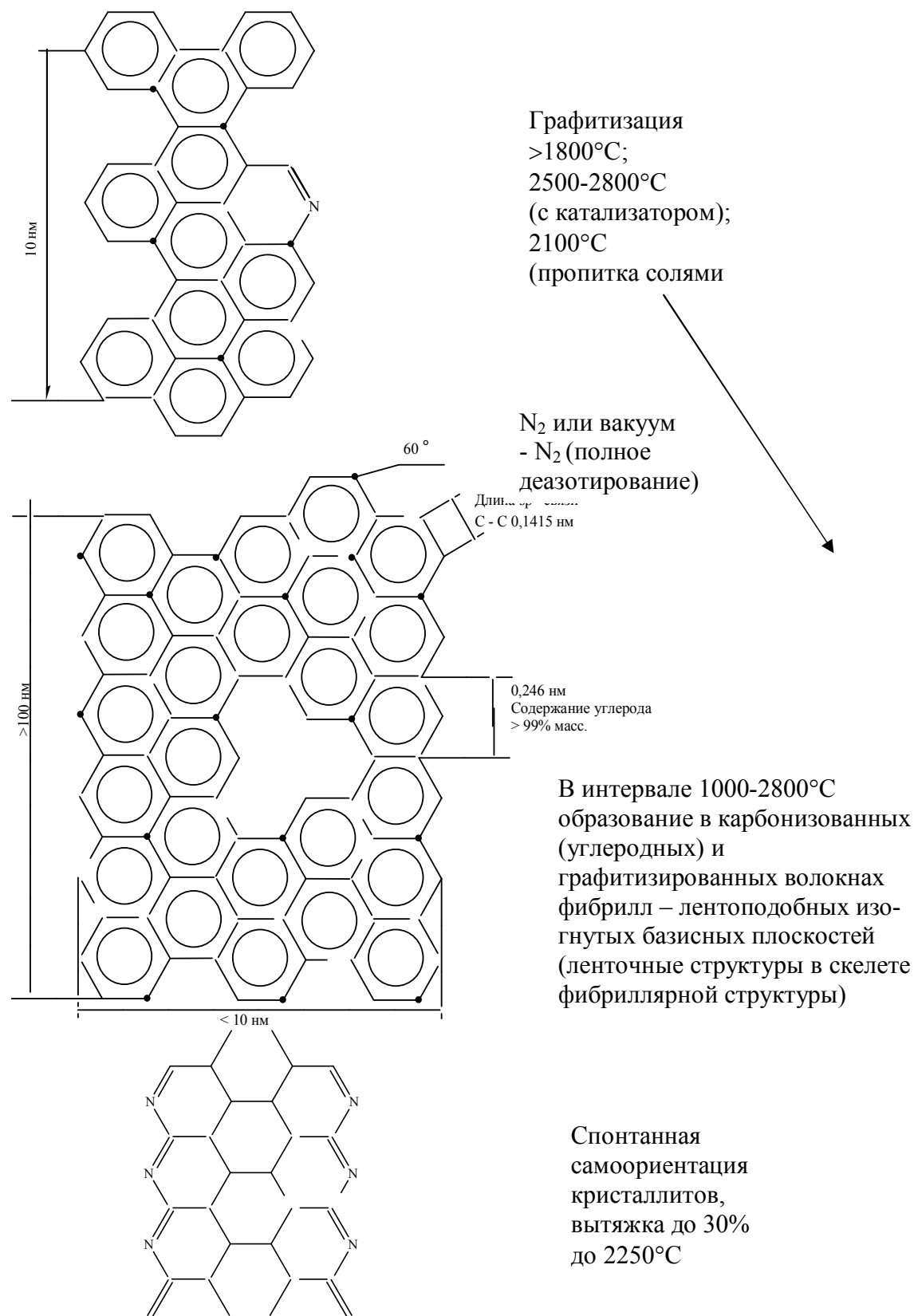
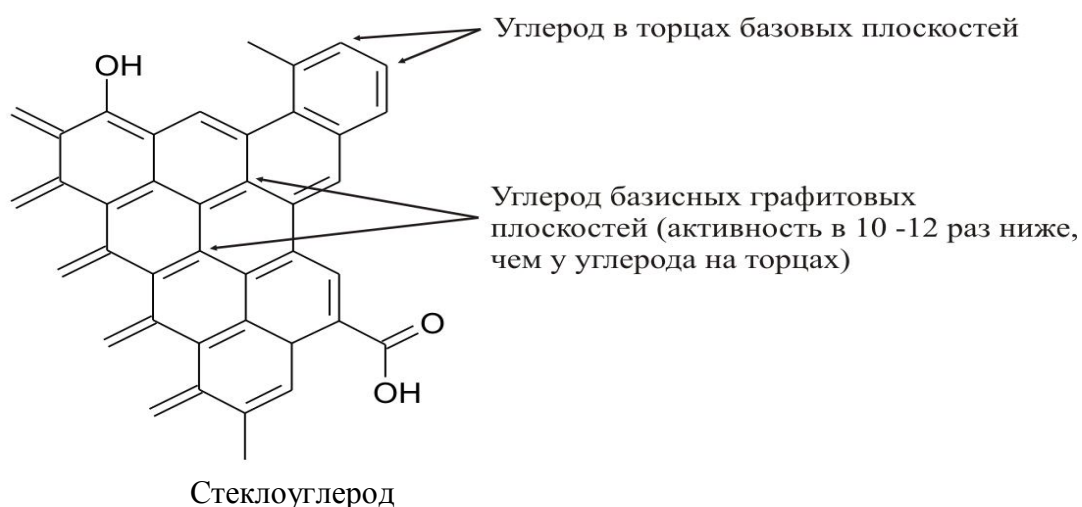


Рис. 2.29. Химические процессы, проходящие на стадии графитизации ПАН-волокон

При температуре 1600°C потеря массы составляет 55-60%, а при температуре 1750°C происходит резкое изменение электронной структуры в волокне (высокая проводимость базовых графитовых плоскостей после полного деазотирования – удаление атомов азота – «ловушек» электронов, с изменением радиотехнических свойств (радиопоглощение, радиоотражение). Графитизированные волокна способны отражать радиоволны, тогда как углеродные (карбонизованные) волокна поглощают радиоволны: ρ_v 0,003-0,6 Ом·см, $\text{tg } \delta$ (10^{10} Гц) 0,25-0,33, λ 83,74-125,6 Вт/м·К.

Углеродные волокна представляют собой конгломерат высокоориентированных фибрилл, взаимное расположение которых «унаследовано» от исходного полимерного волокна (рис. 2.30, а, б, в, г), где а - 1 – ядро (сердцевина). Фибриллы не параллельны поверхности – стеклоуглерод; 2 – оболочка (шкурка, 0,3-0,5 диаметра волокна), фибриллы параллельны поверхности – турбостратный углерод; 3 – внутренние и поверхностные трещины, поры: l_v до 30 нм., d 0,1-2 нм; 4 – торцы базисных плоскостей; 5 - базисные плоскости; б – фибриллы (1) – волнистые ленты (в «графитизированных» волокнах длина > 100 нм ширина <10 нм. В оболочке волокна длина и амплитуда лент малы – турбостратный углерод. В ядре волокна длина и амплитуда велики – стеклоуглерод); в – L_c -толщина ленты микрофибриллы графита, число слоев 5-30 (2-9 нм); L_a –длина «прямого участка базовых плоскостей в ленте; а – расстояние между плоскостями $d_{0,02}$ 0,3337-0,345 нм (монокристалл 0,335 нм) α - угол разориентации; г – зародыши разрушения – разориентированные относительно оси волокон микрокристаллы со слабой сдвиговой прочностью.

Основу углеродного волокна составляют плоские длинные узкие ленты поликонденсированного ароматического углерода с ориентацией вдоль оси волокна. Ширина ленты 6-10 нм и длина 100 нм и более.



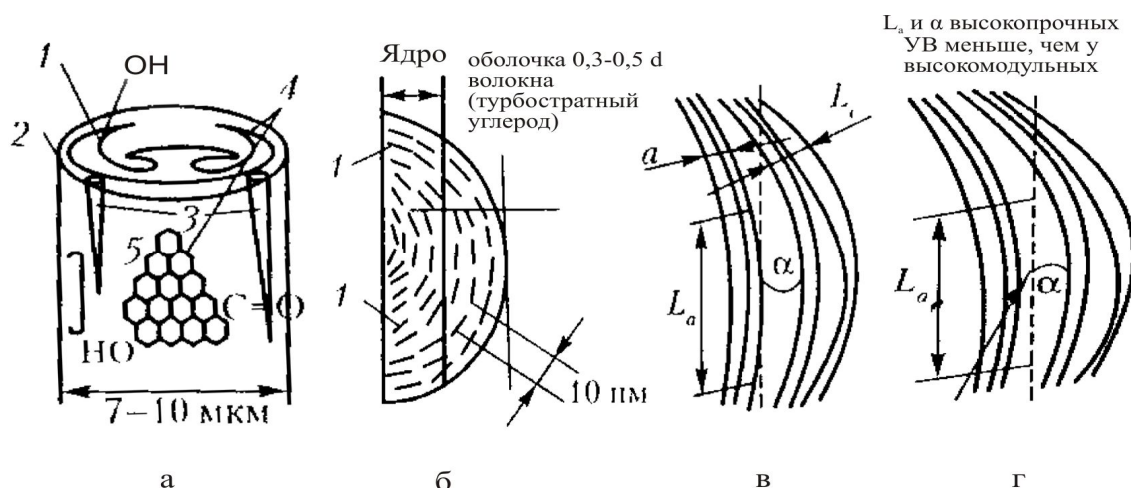


Рис. 2.30. Структура углеродных волокон из ПАН и параметры, определяющие их свойства

Фибрилла построена из 15-20 пачек, каждая из которых состоит из 6-12 монослоев с поперечным размером 5-8 нм. Формование волокна через отверстия фильеры с лепестковой формой может повысить прочность и модуль упругости углеродных волокон (рис.2.31) [21].

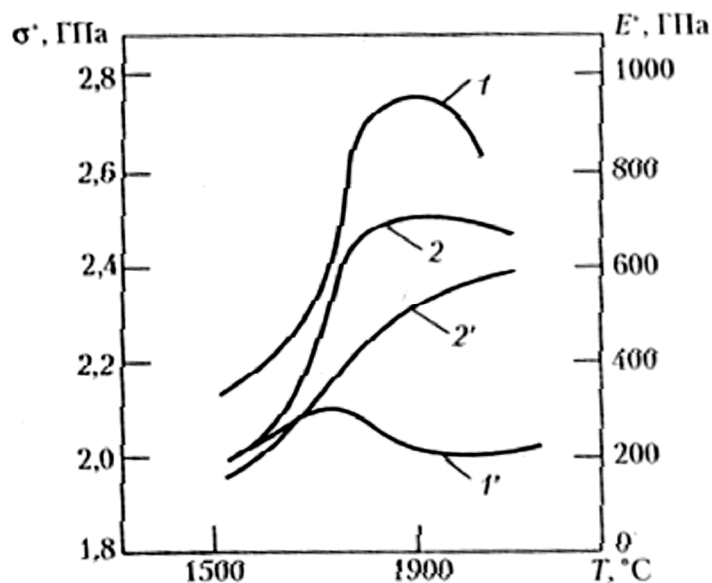


Рис. 2.31. Влияние температуры обработки на прочность (1, 1') и модуль упругости (2, 2') углеродных волокон, полученных из пековых волокон, сформованных через отверстия с трехлепестковым (1,2) и круглым (1', 2') поперечными сечениями

Для изготовления сверхвысокомодульных углеродных волокон используют нефтяные и каменно-угольные пеки – смеси продуктов деструкции (до 5000 химических веществ, только 500 из них идентифицированы), образующиеся при термической обработке, состоящие из:

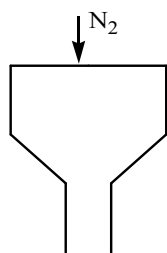
- алифатических соединений (насыщенные углеводороды с м.м. 250-500, 10 – 20 масс %, α – фракция, карбены);
- нефтеароматических соединений (М.м. 200-300, γ – фракция, мальтены);
- полярных ароматических и гетероциклических (5-40%) и олиго – и полициклических соединений с высокой степенью ароматичности (20-85%) с м.м. >500, β – фракция, асфальтены.

Структурообразными фракциями являются:

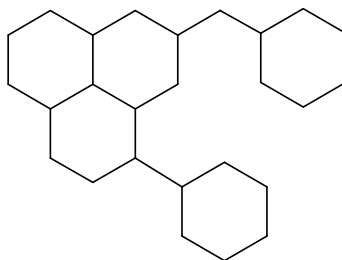
- α – фракция (карбиды, карбены);
- β – фракция (асфальтены, блюдцеподобные молекулы ароматических омпоциклов и олигогетероциклов, гетероатомы которых N, S, O) участвует в процессах отверждения термоплавкого пека с образованием летучих соединений;
- γ – фракция (мальтены, жидкие или легкоплавкие соединения) отвечает за формирование волокон и сохранение формы при отверждении.

Промышленная технология получения углеводородных волокон из пеков состоит из трех стадий:

- получение мезофазного жидкокристаллического пека термообработкой изотропного пека при 600 – 700°C в течение 10-20 ч, очищенного от серы, с получением вторичной мезофазы. Последние выделяют экстракцией и центрифугированием;
- прядение (получение) плавкого «зеленого» волокна) исходных пек-овых волокон среда - азот; 400-450°C из твердого стабильного расплава с содержанием 50-85% мезофазы. Скорость вытяжки 130 м/мин; степень фильерной вытяжки – 1000:1;



- получение неплавкого «сшитого» волокна в результате окислительной жидкофазной ($T < 300^\circ\text{C}$) или газофазной (200-400°C) полимеризации (стадия «отверждения» с образованием полициклов:



Ускорение стабилизации можно добиться предварительной обработки бором, H_2SO_4 или ароматическим нитросоединением.

При отверждении труднорастворимого или стекловании тугоплавкого связующего ключевую роль играет межфазный слой. Его толщина 3-6 нм, а прочность определяется смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю, т.е. должно обеспечиваться неравенство $\gamma_F \gg \sigma_{\text{пов.}}$, т.е. поверхностная энергия волокна \gg поверхностного натяжения раствора или расплава полимера. Это требует времени: из раствора 4 – 6 ч, из расплава – несколько дней.

Для оптимальных характеристики поверхности углеводородных волокон используют различные виды обработки:

прививка, анионная полимеризация с раскрытием эпоксидного цикла;

электропрививка полиакриламида;

электрополимеризация сомономерной системы;

обработка аммиачной и другой плазмой;

фотоокисление в кислороде;

обработка низкомолекулярными каучуками;

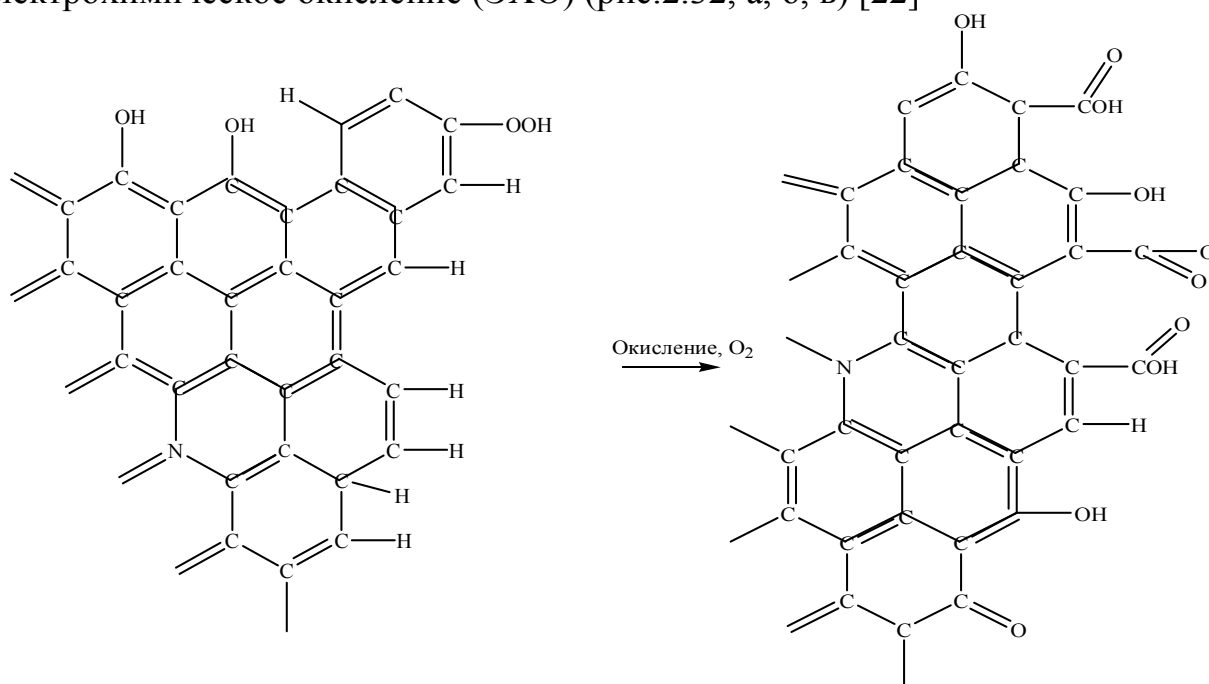
металлизация (покрытие Ni^0 $\delta=0,2$ мм для радиопоглощения и повышения числа циклов до разрушения;

фторирование;

криогенная обработка, обработка водяными парами;

электрохимическая обработка в H_3PO_4 .

Наиболее широкое применение для активации поверхности углеродных волокон нашло газообразное или жидкофазное окисление, а также электрохимическое окисление (ЭХО) (рис.2.32, а, б, в) [22]



а)

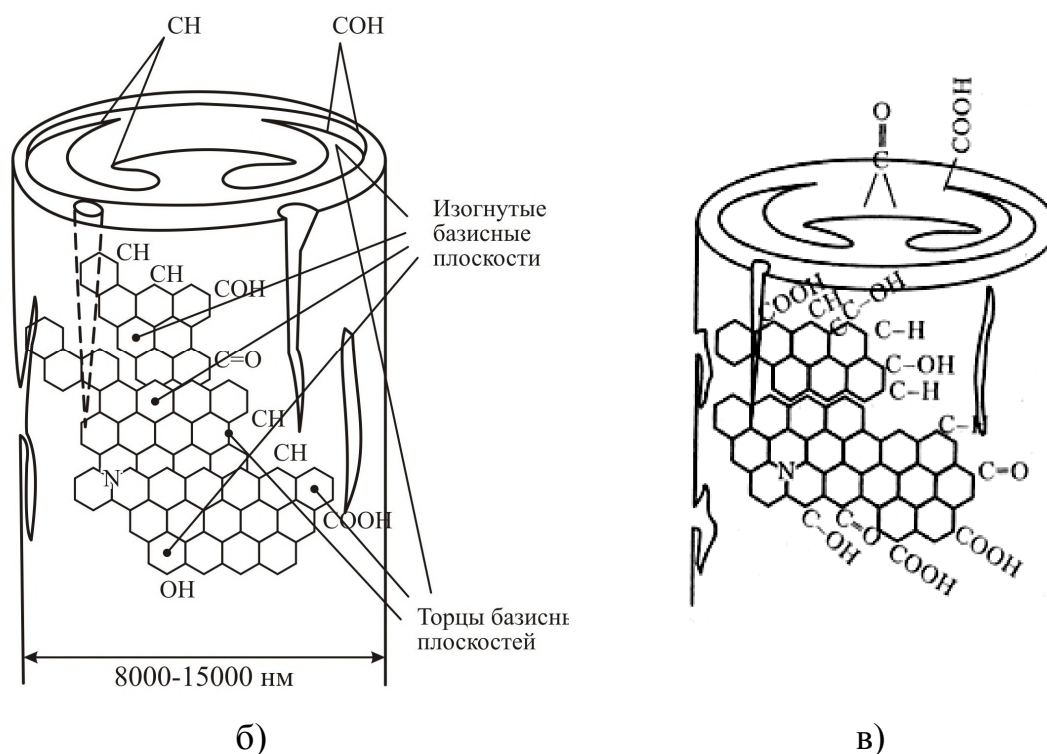


Рис. 2.32. Химизм процесса электрохимического окисления (метод ЭХО) поверхности углеродных волокон: а – окисление; б – необработанное углеродное волокно; в - обработанное (окисленное) углеродное волокно

Углерод базисных плоскостей имеет активность в 10-12 раз ниже, чем углерод в торцах. Энергия связей С – С, образующих базисные плоскости из гексагональных сопряженных циклов 710 кДж/моль. Концентрация кислородсодержащих групп, % масс:

В исходных УВ	В УВ после ЭХО
	15,3-22,1
	0,9-3,8
	10,3-12,6
С _{в циклах} 76,5-79	64,2-72,04
Кислород 7,86-9,02 (11)	16,18-22,04
Азот (% ат.) 4	3-4

Углепластики – полимерные материалы на основе связующих (т/п, т/р, в основном эпоксидных) и углеродных волокон (как наполнителей). Наибольшее применение находят эпоксидные, эпоксифенольные и другие производные, однако высокое водопоглощение, низкие показатели тепло-,

огне-, трещиностойкости эпоксидных связующих ограничивают их использование при создании современных конструкционных полимерных материалов.

Высокий уровень упруго-прочностных свойств, высокую тепло-, термо- и огнестойкость имеют полиарилены и полигетероарилены, описанные выше, например на основе маленимидов и смесей имиδοобразующих мономеров.

95% углеродного волокна перерабатывается в армированные углеродным волокном пластики (углепластики). В качестве связующего в углепластиках могут применяться термореактивные смолы (эпоксидные, фенольные, полиэфирные и др.),



термопласты (полиамиды, поликарбонаты, полисульфоны, полиэфирные и др.) Наполнители могут быть в виде углеродных нитей, жгута, ленты, ткани, коротких рубленых волокон. Используют такие композиты для воздушных турбин, в фюзеляжах самолетов, корпусов катеров, лыж, труб, при реконструкции мостов, колонн, в строительной отрасли, в качестве сердечников высоковольтных электрических проводов, и опор ЛЭП, муфт для ремонта нефтегазопроводов, баллонов высокого давления и в других отраслях.

2.5. Синтетические термопластичные волокна для композиционных материалов

Основными наполнителями композиционных материалов кроме углеродных и минеральных, являются термопластичные волокна.

Капрон по устойчивости к истиранию превосходит лен в 10 раз. Сравнительные данные по удельной прочности и термопрочности приведены ниже (табл. 2.5) [23].

Свойства синтетических полимерных волокон представлены в табл.2.6.

Ткани особого строения, в том числе из гидрофобизированного полиарамидного и СВМПЭ волокон нашли применение в качестве основы

полимерных броневых материалов, включая супергибридные материалы из органотекстолитов и ткани с керамическими и металлическими слоями.

Волокно	Прочность σ , сН/текс
Полиамидное.....	63-90
ПАН.....	6,3-45
ПВХ.....	6,3-16,2
Полиэфирное.....	40,5-45,0
Полиуретановое.....	39,6-49,5
Ацетатное.....	11-14
Вискозное.....	16-50

Таблица 2.5

Термические свойства синтетических волокон

Волокно	ρ	$T_{\text{дестр}}^{\circ}\text{C}$
Сульфон (полисульфигаид)	1,45	342-392
Опсалон (полиоксазол)	1,43	490-685
Кофос (хлорированный фенилон)	1,35	340-380
Кермель	1,34-1,39	245-588
Терлон	1,45	330-360
СВМ	1,43	380-420

Таблица 2.6

Свойства синтетических полимерных волокон

Волокно	ρ , г/см ³	Прочность, НПа	$T_{\text{дестр}}^{\circ}\text{C}$
Полиамидное	1,14	770-850	196-216
Полиэфирное	1,38	480-620	235-255
Полипропиленовое	0,9	450-520	155-165
ПАН	1,17	460-560	Циклизация
ПВС	1,26	600-1000	225
Кевлар 49	1,45	2200-2800	300-400
СВМ, Русар	1,4	2000-2800	300-400
Стеклоанное	2,6	1400-2200	700(плавление)

Волокна используются прежде всего для уменьшения веса конструкции. Это полифениленсульфид (Е-до 100 ГПа), ПЭЭК (Е до 160 ГПа) и др., используемые в качестве армирующих и матричных волокон в компози-тах. На стадии приготовления ПКМ полимерные волокна играют роль свя-зующих на стадии эксплуатации – роль матрицы. Для баллистической за-щиты существенную роль играют циклическая прочность σ_N , вибропроч-ность σ_{x9} , трещиностойкость, что присуще арамидным волокнам (табл. 2.7).

Таблица 2.7

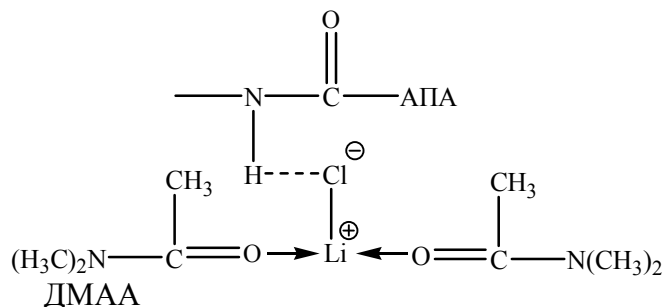
Прочности арамидных волокон

Волокно	$E_{\text{практ}}$ ГПа модуль упругости	σ^* ГПа, разруш. напряжение
СВМ, Русар	3,8-4,2	120-130
Терлон	3,6-3,8	85-120
Армос	4,5-5,0	145-170
ВМН -88	3,7-4,5	157-167
Кевлар PRD-149	2,4-4,2	160-180
Технора НМ-50	3,1	71
Тварон (аналог Кевлара)	2,5-3,0	70-130

Производство волокна осуществляют сухим или мокрым прядением из растворов.

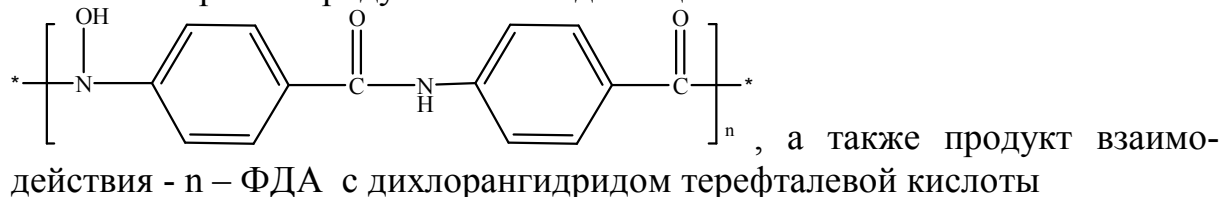
В процессе сухого прядения растворитель выпаривают, а при мокром прядении раствор ekstrудируют в виде волокна в коагуляционную ванну и протягивают через нее. Растворителем для фенилена ДМАА с LiCl, Кевлар, СВМ, Терлон служит H_2SO_4 . В качестве коагулирующих растворов для волокон Номенс используют воду, смесь воды с 5-15% ДМФА, 5% NaOH; для Кевлара - воду, 5-15% H_2SO_4 [24].

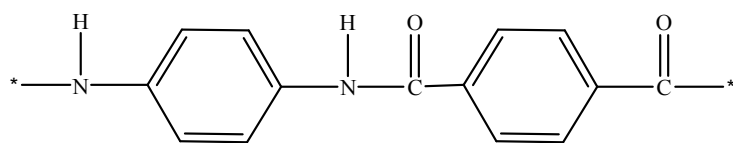
Арамиды, используемые при производстве Русар, получают, используя смеси ароматических диаминов и дихлорангидрид терефталевой кислоты. При этом могут образовываться жидкокристаллические мезофазы. Разрушение гелей для фенила связано с разрушением комплекса «Полимер – растворитель – соль»:



Кристаллизация аморфного полимера в волокне осуществляется при вытяжке в течение 1 ч и термообработке 1 – 3 с при 300-350°C.

Кевлар 49 – продукт поликонденсации п-аминобензойной кислоты





, чаще всего используемый для получения Кевлара 49.

До температуры 300°C волокно сохраняет 81-82% прочности σ и удлинения ε .

Модель структуры волокна Кевлар 49, 194 (электронно-микроскопическое исследование в темном поле, травление аргоновой плазмой) представлена на рис. 2.33 [25]:

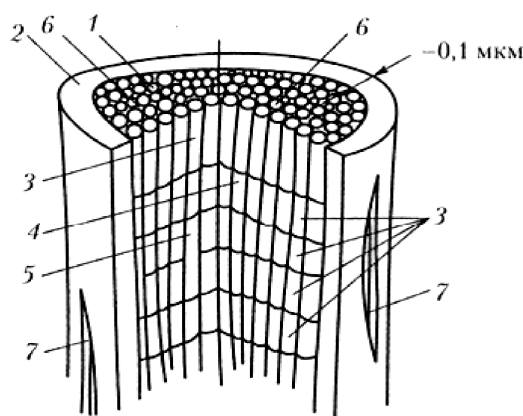


Рис. 2.33. Модель структуры волокна Кевлар 49, 149

1 – ядро, образованное параллельными слоями 3, перпендикулярными продольной оси волокна; 2 – оболочка (толщина 0,1-0,2 d_B) d_B 9-11 мкм (11,9 мкм для 135 текс), модуль упругости выше, чем у ядра, слабо связана с нижележащими слоями; поверхность состоит из множества глобулярных частиц и желобков, преимущественно ориентированных в продольном направлении (малодефектная поверхность с аксиальной ориентацией микро-структур); 3 – параллельные слои из плотно упакованных палочкообразных кристаллов; фибриллярные структуры – стержни размером $\leq 0,5$ мкм, состоящие из плотноупакованных слоев толщиной $\leq 0,05$ мкм; 4 – палочкообразные кристаллиты, образующие слой (средний диаметр ≈ 50 нм, длина – функция молекулярной массы полимера); размер кристаллитов 450 (Кевлар 29)- 605 (Кевлар 49) нм; угол разориентирования (49), 11° (АРМОС), $12-17^\circ$ (СВМ, Терлон); 5 – кристаллиты, проходящие через несколько слоев (увеличение продольной прочности волокна), организованы в более сложные ориентированные структуры, размеры > 70 нм; 6 – поры (длина 1,5-20 нм, диаметр 0,05-0,1 мкм, адсорбция 4-6% масс. H_2O). В межфибриллярных областях поры, сливаясь, образуют микрополости и трещины; 7 – трещины длиной 10-500 нм, шириной – 2 нм

Многие свойства этого волокна объясняются микрокомпозитной моделью филамента, в которой фибриллы рассматриваются как несущие единицы, а межфибрильная аморфная среда – как микроматрица.

Разрушение волокон из ароматических полиамидов (Кевлар, СВМ, Армос, Терлон) протекает через стадию межфибрилярного расщепления волокна с последующим обрывом отдельных продольно расположенных структурных элементов с вырывом участков микрофибрилл. При механическом разрушении волокон выделяется вдвое больше энергии, чем при разрушении хрупких стеклянных и углеродных волокон. Примерно 75% этой энергии расходуется на создание развитой поверхности разрушения и деформацию расщепленных волокон и его можно классифицировать как обширное аксиальное расщепление, в котором длина трещины примерно в 70 раз превышает диаметр волокна при статическом напряжении, тогда как при знакопеременном усталостном напряжении – в 485 раз. Это обуславливает важные эксплуатационные свойства – стойкость к ударному и усталостному напряжению, высокую трещиностойкость.

Различие в энергии продольных (ковалентных) и поперечных (межмолекулярных и водородных) связей вызывает высокую анизотропию свойств, в частности, высокую продольную и низкую поперечную прочность волокна.

В общем случае, ассортимент волокон из ароматических полиамидов различного строения широк высок (табл.2.8). Они хорошо перерабатываются в нити, жгуты, ровницу, ткани, и при ткачестве потери прочности невелики ($\sigma_{\text{кевлар}}$ при этом снижается на 10%; для сравнения стеклянных – на 25-40%).

Таблица 2.8

Волокна из ароматических полиамидов различного строения и их физико-механические свойства

Волокно	Страна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %
Кевлар PRD, В, К-29	США, Du Pont	1,45	2,75-2,8	63-83	–
Кевлар 49, К-49, T969, T981	»»»	1,44-1,45	3,6-4,0	130-140	1,9-2,3
Кевлар PRD-149, В, К-29	»»»	1,47-1,48	3,8-4,2	150-180	2-4
Twaron, Arenka 900, Arenka930	Голландия, Enka akzo	1,44 1,45	2,5-3,0 2,5-3,0	68-70 130	– –
Technora, НМ-50	Япония, «Тэйдзин»	1,39	3,1	71-75	4,4
СВМ	Россия	1,43-1,44	3,8-4,2	120-130	2-4
Армос	»»»	1,43-1,44	4,5-5,0	135-150	4
Терлон СД	»»»	1,45	3,5-3,8	–	–
Терлон С	»»»	1,45	3,5-3,8	–	1-2,5
ВМН-88	»»»	1,45-1,46	3,7-4,5	157-167	2,9
Фенилон	»»»	1,37-1,38	0,62-0,65	90	–
Nomex	США	1,37-1,38	0,73-2,70	70	–
Konex	Япония	1,37-1,38	0,65	77	–

Текстильная переработка углеродных и борных волокон возможна только при использовании нитей специальных марок и на специальном оборудовании.

Короткие волокна и ленты из Фенилана, Номекса используются для получения фенилоновой бумаги, используемой для изготовления полимерсотопластов как электроизоляции. (1 гтекс=0,1 текс Н/текс=102 гс/текс; 1 н/текс=102 км нити, разрушающейся под действием собственной массы. 1 денье – масса нити длиной 9 км в г; 1 г/денье=8,826 сН/текс).

Основные направления применения АПА: шинный корд (27%); тормозные колодки (вместо асбеста) (24%); транспортные ленты, ремни (8%); органопластики (10%); другие (30%).

В шинной промышленности преимуществами армирования шин АПА являются:

- меньший вес;
- высокая устойчивость при высоких скоростях;
- меньшее выделение тепла;
- бóльшая долговечность;
- прочность корда из Кевлара в 2 раза выше, чем стеклянного и в 5 раз выше, чем стального.

Канаты из кевлара заменили стальные при бурении, на судах, конвейерных лентах, подвесных канатных дорогах, в космосе и др. Одежда из Номекса с Кевларом обладает лучшей огнезащищенностью (см. табл. 2.9).

На основе параарамидных волокон созданы различные виды бронезащиты, особенно в комбинациях с керамическими или металлическими пластиками.

Кевлар НрТ специально создан для изготовления пуленепробиваемых жилетов и шлемов, Кевлар Нр с более гладкой поверхностью – для изготовления лодок, клюшек, досок для серфинга и других изделий, эксплуатируемых в морской воде, а также для упрочнения оболочек волоконно-оптических кабелей, что в 1,5 раза делает их легче (рис.2.34), где 1 – упрочняющая оболочка из Кевлара Нр (68) Т968В, Кевлар 49 Т-989; 2 – защитная оболочка из полибутилентерефталата Celanex 2001 (фирма Ticona, Германия); 3 – оптические волокна из оптически прозрачных полимеров (ЖКПЭ, НММА, ПС, полифторакрилаты); 4 – защитные оболочки из эпоксикрилатов, уретанакрилатов; 5 – оболочка из полиэтилена; 6 – центральный силовой элемент из Кевлара.

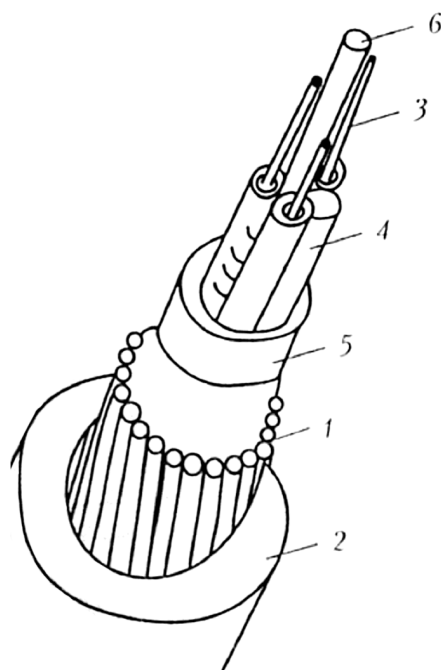


Рис. 2.34. Оптоволоконный кабель, использующий полимеры различного назначения

Арамидные волокна используются и в качестве фрикционных материалов, например, вместо вредного асбеста в тормозных колодках большегрузных автомобилей, увеличивая срок службы в 5 раз по сравнению с асбестовыми волокнами срок службы барабана увеличивается в 2 раза.

Волокна на основе ариленов (кроме АПА, это полисульфоны, полифениленсульфиты, полиэфиркетоны, ароматические полиэфиры, полигетероарилены (полиэфиримиды, полибензимидазолы, полибензтиазолы и др.) обладают высокой тепло-, термо- и огнестойкостью. Это позволяет расширить температурный интервал работоспособности полимерных материалов.

Эти волокна получают по фильерным технологиям, используя растворы или расплавы.

Таблица 2.9

Огнезащищенность синтетических волокон

Волокно	КИ	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Водопоглощение, % (20 $^\circ\text{C}$, 65%)
Фортен (Полифенилен сульфит)	40	280-290	0,02
Номекс (фенилон)	27-28	—	4,5-5,0
Кевлар (Русар)	29-31	—	1,5-3,5
Полиимид (ПМ-1)	38	—	3,0
ПТФЭ	>40	—	0
ПЭТ	22	250-260	0,2-0,4
ПБТ	21	220	0,2-0,4
ПА-66	20	255-260	4,0-4,5

Полиэтилен. Наиболее распространенные полимеры (35% мирового производства, 65-70 млн. т ежегодно). При этом их ассортимент постоянно

расширяется. Так, полиэтилен высокой плотности используется для получения волокон. Интересно, что полиэтилен используется в качестве экранирующих (нейтронных) излучений (см. гл.8). Это связано с тем, что атомы водорода в структуре $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ обладают высокими значениями $\sigma_{\text{захвата}}$ и $\sigma_{\text{упругого рассеяния}}$ наведенной радиации после поглощения γ -излучения тяжелыми элементами в составе таких покрытий после взаимодействия с нейтронами [26] (рис. 2.35), где а- закристаллизованные из расплава; б - закристаллизованные из полуразбавленных растворов; в – закристаллизованные из разбавленных растворов.

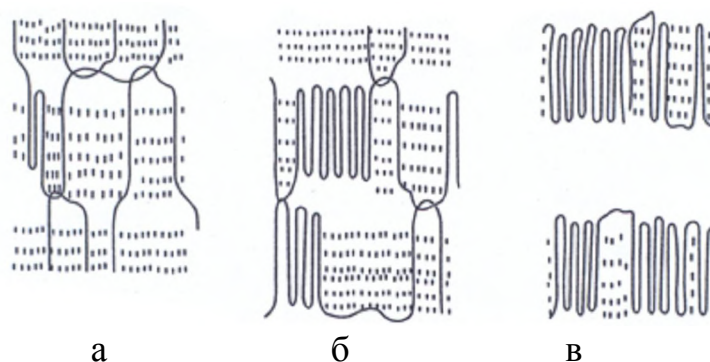


Рис. 2.35. Топология цепей в закристаллизованном СВМПЭ, показывающая, как полимерная цепь (жирная кривая) связана с соседними цепями (тонкие и пунктирные кривые)

Сверхвысокомолекулярными полиэтиленами (СВМПЭ) принято считать полиэтилены линейной структуры с молекулярной массой $>1,5$ млн. г/моль. Их получают суспензионной полимеризацией с помощью катализатора Циглера-Натта или хромсодержащих катализаторов.

Растворяющую способность СВМПЭ можно оценить при любой температуре:

$$\delta_{\text{ПЭ}} = 84822 - 0,00642T$$

Поведение упрочненных цепей гибкоцепных полимеров при ориентационном вытягивании похоже на поведение «сшитых» каучуков.

Распрямление полимерных цепей при растяжении сетки приводит к увеличению числа цепей на единицу сечения. Кроме того, обеднение конформационного набора в результате растяжения дает дополнительный вклад в рост модуля упругости. Кристаллизация растянутого полимера в основном необходима для фиксации достигнутых при растяжении механических показателей, а также для торможения релаксационных процессов. Для получения сверхвытяжки полиэтилен должен находиться в гелеобразном состоянии (рис. 2.36).

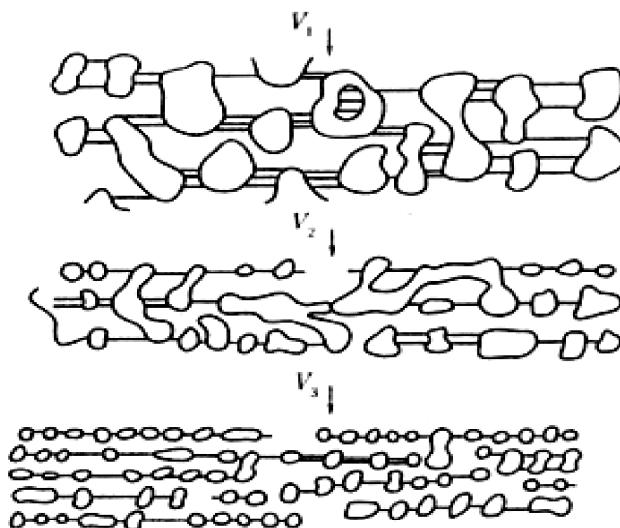


Рис. 2.36. Схема изменения морфологии «единиц течения» от скорости течения раствора, задаваемой скоростью приемки: $V_1 < V_2 < V_3$

Фактором, ограничивающим предельную растяжимость, является сетка зацепления, которая сохраняется при образовании геля во время кристаллизации, критическая концентрация составляет для СВМПЭ 0,4 г/100 мл декалина.

Морфологически исходный гель представляет собой систему связанных ламелей с сеткой зацеплений. Формуемый гель идентифицируется как «шиш-кебабы», и при вытяжке шишкебабные структуры разрушаются и трансформируются в той или иной степени в фибриллы [27].

В зависимости от скорости формования могут образовываться «пучки» волокон (рис. 2.37). Все это обуславливает использование СВМПЭ для баллистического применения,

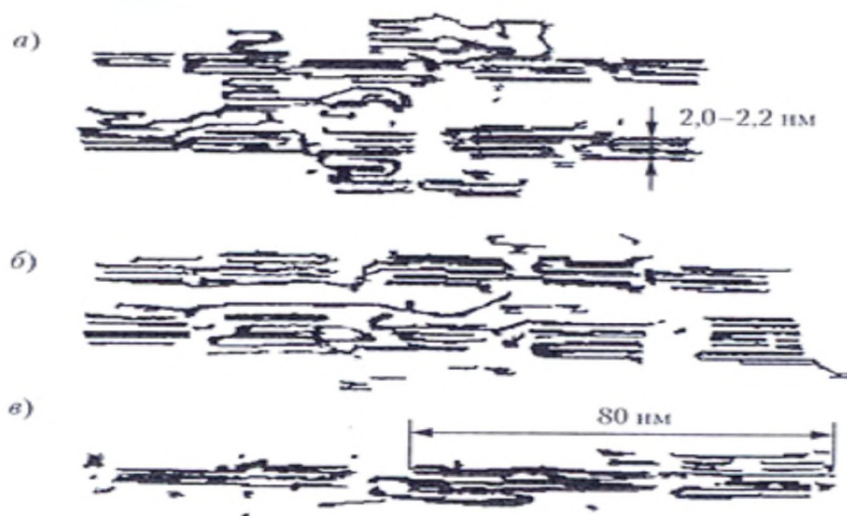


Рис. 2.37 Образование «пучков» СВМПЭ

а морфологическая структура СВМПЭ гель-волокон представлена на рис. 2.38 [28], где 1 - кристаллиты СВМПЭ-фибриллы «шиш-кебабной» структуры (L 50 нм, \varnothing 10 нм); 2 – последовательность (\varnothing 0,20-0,22 нм) вытянутоцепных орторомбических кристаллических блоков (0,7 нм); неупорядоченных дефектных областей (0,4 нм); 3 – дефекты, концы молекулярных цепей. перехлесты; 4 – внутрифбриллярные проходные цепи (97%); 5 – межфбриллярные проходные цепи.

Армирующие компоненты ВПМ (Кевлар, СВМ, их низкая поверхностная энергия 20-40 эрг/см², как связующие ограничено высокой вязкостью расплавов полимеров, плохой смачиваемостью расплавов низкоактивными поверхностями полимерных волокон. Реологические свойства расплавов полимеров при пропитке должны обеспечить контакт между связующими и волокнами при вязкости 10^2 - 10^3 Па·с, который необходимо сохранить после стеклования, кристаллизации матричного термопласта.

Наиболее эффективны пленки из жесткоцепных полимеров (ПФС, ПЭЭК, ПЭИ, полисульфоны, ароматические полиэфир). Вместо пленок более эффективно применение волокон. В волоконной технологии используют полуфабрикаты, сформированные из волокон, выполняющих в материале роль наполнителей, а также волокон, которые после расплавления выполняют роль связующих.

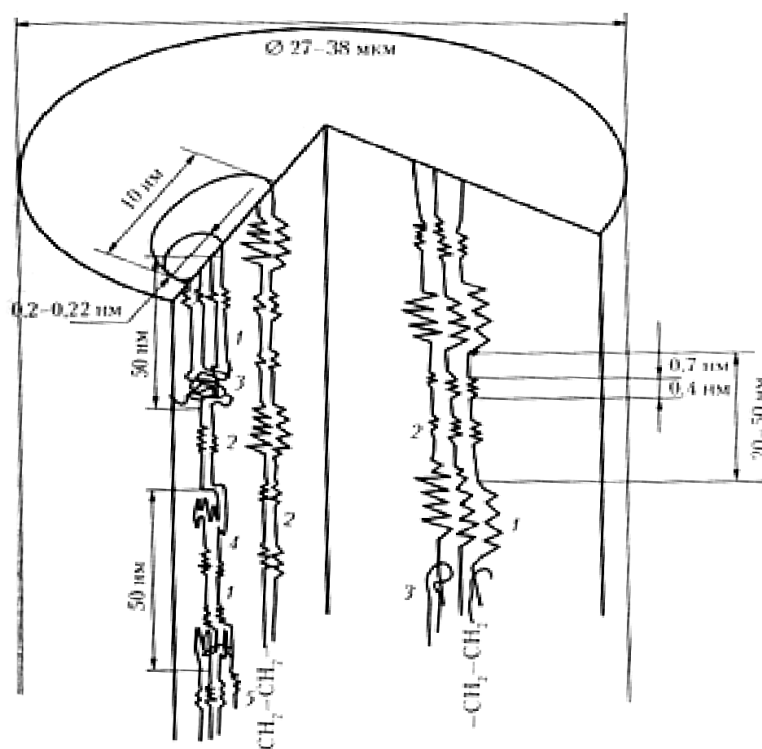


Рис. 2.38. Морфологическая структура СВМПЭ гель-волокон

Аномально низкая вязкость ароматических полиэфиров в качестве матричных волокон вызвана вторичными и третичными структурами в

жидкокристаллическом состоянии. В таком состоянии вязкость снижает \approx в 100 раз (при $T_{ст} \eta=10-100 \text{ Па}\cdot\text{с}$) за счет образования доменов молекул, внутри доменов существует высокая степень упорядоченности. В итоге наблюдается образование самоусиливающихся полимеров.

Такой молекулярный ПКМ состоит из жестких молекул – наполнителей, которые диспергированы в полимерной матрице из статистических клубков. Для этих материалов характерна многофункциональность – сочетание высокой несущей способности с высокими диэлектрическими теплофизическими, теплозащитными свойствами.

Органопластики используют полиарамиды и др., и связующие с оптимальными упруго-прочностными свойствами.

При степени заполнения ПКМ волокнами ($\varnothing=7 \text{ мкм}$) в 1 см^3 , равную 60%, поверхность контакта составляет 3400 см^2 . Протяженность межфазного слоя составляет 30-60 нм, он во многом определяет свойства ПКМ. На прочность контакта волокон с матрицей влияет усадка матрицы при отверждении.

Поверхностная энергия волокон низкая, и поверхность плохо смачивается труднорастворимыми и особенно трудноплавкими связующими. Арамидные волокна обладают высокой сорбционной активностью и проницаемостью, где в сорбции принимают участие также функциональные группы как концевые $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, так и внутримолекулярные $-\text{CONH}-$, способные поглощать до 4-6% H_2O за счет пор размером 1,5 – 20 нм и трещин длиной 10- 500 нм. Низкомолекулярные компоненты, отверждающие связующих пластифицируют, ориентационную «рубашку» волокна, создают релаксационные эффекты, в результате чего изменяется структура и снижаются уровни свойств волокон.

Этому способствует и набухание волокон. Для предотвращения нежелательной дезориентации целесообразно использовать связующие, температура отверждения которых ниже температуры стеклования, или связующие с высокой скоростью отверждения. С этой точки зрения наиболее подходящие эпоксидные связующие. В органоволокнитах пористость не превышает 1-2%, тогда как содержание пор в других композитах может достигать 10-20%. Их разрушение начинается с расщепления волокон и отрыва оболочки от ядра. Для повышения прочности используют плазменную обработку поверхности волокон в коронном разряде для эпоксидного волокнита с волокнами Spectra (СВМПЭ) с 25 до 57 МПа), ионное травление, аппретирование, прививку изоцианатов, эпоксидных соединений, резорцинальдегидных олигомеров, сополимеров стирола с дивинилбензолом, акрилонитрила, поливинилпиридина, набухание в ДМФА, нанесение активных барьерных слоев толщиной 20-35 нм (используя 15%-ные растворы фурфурола и резорцина в ацетоне, растворы М-ФДА и малеинового альдегида) для защиты от диффузии компонентов связующего в волокно.

Для снижения истирания на волокно Кевлар наносят составы из растительных масел, полиуретанов, полиэфирных смол.

Термодинамические органолептики. Арамидные волокна обладают хорошей способностью к текстильной переработке, сохраняя 90% прочности. Широко распространено сатиновое переплетение. В качестве связующих в основном используют труднорастворимые эпоксидные связующие.

Структура полиарамидных волокон определяет высокую трещиностойкость органопластиков, в том числе при воздействии ударных нагрузок, высокоэнергетического высокоскоростного проникающего воздействия («баллистический» удар).

По волоконной технологии матричными являются волокна из ПЭ, ПП, ПВДФ, упрочняющими – фенилон, СВМ, Терлон, Армос.

Повышенный уровень вязкости расплава связующего затрудняет процесс уплотнения. Среди термопластов конструкционного назначения перспективно использование полиариленов – полисульфонов, термотропных ЖК, ароматических полиэфиров.

Минеральные наполнители и полимерные композиционные материалы на их основе. Такие минеральные наполнители как неорганические, керамические, металлические в виде волокон и текстильных изделий длительное время были основными наполнителями. Например, применение ферритов, порошков и волокон, аморфных металлов обеспечивает радиопоглощение.

Высокая поверхностная энергия металлов (200-1000 эрг/см²) обеспечивает их взаимодействие с полимерными связующими.

2.6. Основы теории прочности полимерных материалов

По характеру структурных превращений и по внешнему проявлению (наличие предразрывных деформаций и др.) различают три основных вида разрушений [29]:

- хрупкое;
- пластическое;
- высокоэластичное.

Для твердых тел в аморфном, кристаллическом, стеклообразном состояниях характерны хрупкий и пластический виды разрыва, а высокоэластичный разрыв имеет место только у полимеров в диапазоне температур от стеклования до плавления. В случае пластического разрыва ему предшествуют пластические необратимые деформации. Большое значение в процессе разрушения имеют первичные структурные дефекты, например, микротрещины, всегда существующие в реальных материалах.

Хрупкое разрушение, хрупкий разрыв образца происходит без каких-либо заметных предшествующих явлений и распространяются, как пра-

вило, перпендикулярно плоскости максимальных растягивающих напряжений со скоростью звука в данной среде.

Гриффитс предположил, что при разрушении тела напряжения обязательно должны достигать теоретического значения по всему объему тела; достаточно произойти этому лишь в вершине длинной и узкой микротрещины (микродефекта). Такие микродефекты всегда существуют в объеме и на поверхности реальных образцов материалов. Гриффитс вывел условие хрупкого разрушения из энергетических соображений. Согласно этому условию разрушение произойдет тогда, когда при бесконечно малом удлинении трещины будет выделяться больше упругой энергии, чем это требуется для образования новых поверхностей. В этот момент скорость освобождения упругой энергии напряженного образца в результате продвижения трещины достаточна для того, чтобы уравновесить скорость увеличения поверхностной энергии. Рост трещины в этом случае становится самоподдерживающим процессом. Напряжение разрушения по Гриффитсу определяется выражением:

$$\sigma = K\sqrt{E}$$

где K – коэффициент, зависящий от формы трещины и вида напряженного состояния образца; E – модуль Юнга; α – удельная поверхностная энергия материала; L – длина трещины.

Значение поверхностной энергии для большинства органических полимеров $\alpha=10\div50$ эрг/см².

Следует отметить, что увеличение длины трещины L сверх исходной, характерной для равновесной трещины, приводит к возрастанию напряжения по ее краям и к нестационарному ускорению роста трещины. В этом случае трещина растет самопроизвольно. Если длина трещины меньше критической, то она может сомкнуться. Однако в большинстве реальных твердых тел, кроме хрупких стекол, при низких температурах у вершины трещины могут возникать местные остаточные пластические деформации.

Специфическая особенность разрушения полимеров по сравнению с разрушением твердых тел – это резко выраженная зависимость прочности от времени действия нагрузки и температуры, что вызвано релаксационным характером деформирования полимеров. Для стеклообразных и кристаллических полимеров влияние температуры и скорости нагружения на характер разрушения вызвано в основном сочетанием хрупкости и вынужденной высокоэластичности. Разрушение полимеров в высокоэластическом состоянии определяется в большинстве случаев релаксационными процессами, а вклад термофлуктуационного разрыва невелик в отличие от

хрупкого разрушения, где термофлуктуационный разрыв химических связей является основным.

Повышение температуры приводит к снижению прочности полимеров; повышение скорости деформирования, наоборот, повышает их прочность.

Известно, что разрушение образца может происходить не только мгновенно при приложении нагрузки, но и через определенное, иногда длительное время при действии значительно меньших, чем мгновенно разрушающих, нагрузок. В этом случае пользуются понятием долговечности материала, которое характеризуется скоростью разрушения или временем τ от момента приложения нагрузки до момента разрыва образца. Долговечность материала связывают с процессом зарождения и роста микротрещин, пор и других дефектов в напряженном теле.

Было показано, что долговечность при растяжении определяется выражением (уравнение Журкова)

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - \sigma V}{kT}\right),$$

где τ_0 – приблизительно равно периоду тепловых колебаний атомов в полимерах и составляет $10^{-12} - 10^{-13}$; u_0 – энергия химических связей материала, по порядку величины равна энергии сублимации атомов или энергии термодеструкции макромолекул; V – структурная константа или характеристический объем, равный примерно нескольким тысячам атомных объемов, зависит от структуры материала, сформировавшейся в процессе предварительной термической, механической обработки во время нагружения; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Это уравнение лежит в основе кинетической термофлуктуационной концепции прочности. В соответствии с этой концепцией причиной образования первичных микроразрывов химических связей, приводящих к возникновению микротрещин и растущих трещин, является разрыв тепловыми флуктуациями связей между атомами при действии механического напряжения на эти же связи.

При низких температурах в условиях хрупкого разрушения существует почти постоянное предельное значение напряжения, выше которого образец разрушается практически мгновенно, а ниже – живет неограниченно долго.

Случайное распределение структурных неоднородностей по объему образца, по размерам и степени прочности, случайный характер сочетания термических флуктуаций и механических напряжений приводит к разбросу значений долговечности τ и предела прочности σ_0 при испытаниях образцов разных размеров. Вероятность встретить в образце одного и того же материала слабое место тем больше, чем больше размер образца. Поэтому прочность, разрушающее напряжение у малых образцов обычно выше, чем

у больших. В этом проявляется так называемый масштабный эффект прочности материалов.

В композиционном полимерном материале волокна представляют собой армирующий элемент, а полимер – матрицу. Если композит однонаправлен, то необходимо учитывать анизотропию его свойств. Если направления приложенных напряжений совпадают с главными осями материала, деформации описываются выражениями:

$$\varepsilon_{21} = \frac{\sigma_1}{E_{11}} - \mu_{21} \frac{\sigma_2}{E_{22}};$$

$$\varepsilon_2 = -\mu_{12} \frac{\sigma_1}{E_{11}} + \frac{\sigma_2}{E_{22}},$$

где E_{11} – модуль Юнга в продольном направлении; E_{22} – модуль Юнга в поперечном направлении; μ_{21} и μ_{12} – коэффициенты Пуассона.

Следовательно,

$$\sigma_2 = \frac{\mu_{12} \cdot E_{22} \cdot \varepsilon_1}{1 - \mu_{12} \mu_{21}} + \frac{E_{22} \cdot \varepsilon_2}{1 - \mu_{12} \cdot \mu_{21}}.$$

Сложность определения прочности композита связана, в частности, с множеством механизмов разрушения (разрушением волокон, матрицы или границы раздела). На прочность также влияет локальный характер разрушения и концентрация напряжения. При этом определение продольной прочности гораздо точнее, чем поперечных и сдвиговых характеристик.

Прочность композита описывается формулой

$$\widehat{\sigma_{1T}} = \sigma_f^* \cdot V_f + \widehat{\sigma_m} (1 - V_f),$$

где σ_f^* – напряжение в волокнах при деформации, соответствующей разрушению матрицы; $\widehat{\sigma_m}$ – прочность матрицы.

Критическая точка перехода от разрушения из-за растрескивания матрицы к разрушению из-за разрыва волокон равна

$$V_f^1 = \frac{\widehat{\sigma_m}}{\widehat{\sigma_f} - \sigma_f^* + \widehat{\sigma_m}}.$$

Для композитов на основе полимерных матриц (армированных пластиков) $\widehat{\sigma_f} \gg \widehat{\sigma_m}$ и V_f^1 обычно очень мало ($\approx 0,1$).

Если $\widehat{\varepsilon_f} < \widehat{\varepsilon_m}$, то при большом содержании волокон их разрыв приводит к разрушению матрицы. Прочность композита описывается соотношением

$$\widehat{\sigma_{1T}} = \widehat{\sigma_f} \cdot V_f + \widehat{\sigma_m} (1 - V).$$

где σ_m^* – напряжение в матрице при деформации разрушения волокон.

Для армированных пластиков вторым членом уравнения можно пренебречь. При очень малом содержании волокон после их разрыва матрица способна нести дополнительную нагрузку и прочность композита определяется формулой

$$\bar{\sigma}_{1T} = \bar{\sigma}_m (1 - V_f).$$

Известно, что прочность хрупких материалов имеет значительный разброс, который может быть описан функцией распределения Вейбулла. Распределение Вейбулла характеризуется двумя величинами, соответствующими нижнему σ_1 и верхнему σ_n пределам прочности. Последняя величина эквивалентна теоретическому пределу прочности волокна при отсутствии внутренних или поверхностных дефектов, ответственных за снижение прочности:

$$G(\sigma) = 1 - \left[1 - \left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^m \right],$$

где $G(\sigma)$ – вероятность разрыва волокна при напряжении, равном или меньшем σ ; $\sigma_0 = \sigma_n - \sigma_1$; $W = l/2r$, где r – радиус волокна; l – длина волокна; m – показатель степени, называемый коэффициентом Вейбулла, обратно пропорционален величине разброса прочности.

Одним из центральных мест в решении задач прочности материала является выбор теории предельного состояния.

Известны различные подходы, рассматривающие механизмы прочности и разрушения полимеров.

Роль дислокаций. Она связана с ролью дефектов в полимерах, позволяющая качественно оценивать взаимосвязь между разрывами молекулярных цепей и макроскопической прочностью, но пока не удалось проследить четкой корреляции с количественной стороны.

Роль надмолекулярной структуры. В данном подходе рассматривается зависимость прочности и разрушения от надмолекулярной структуры полимеров: размеры кристаллитов, распределение их по размерам, соотношение и ориентация кристаллической и аморфной фаз. Для некоторых материалов существуют методы регулирования размеров кристаллитов. Для обеспечения механизма пластичного течения предложены различные структурные модели. Для любых полимеров с частично кристаллической, а также аморфной структурой начало пластического течения или разрушения определяется надмолекулярной структурой или структурной неоднородностью. И в дальнейшем во всех случаях необходимо учитывать связь между структурой и началом разрушения и способностью к росту трещины под действием макроскопического напряжения.

Подход с позиции механики сплошных сред не всегда применим для полимеров.

Термодинамический и статистико-механический подход. Использование статистико-механического подхода к описанию процесса разрушения предполагает, что число локально нагружаемых полимерных цепей со временем уменьшается и при некотором предельном количестве цепей, несущих нагрузку, происходит разрушение. Данный подход применим для объяснения процесса разрушения аморфных полимеров со случайным зацеплением полимерных цепей и с учетом свободы локальных движений полимерных цепей при температуре выше температуры стеклования. Однако он не годится для описания поведения кристаллических или стеклообразных полимеров. Для выявления механизма начала пластического течения кристаллических полимеров используется термомеханический анализ.

Вероятностно-статистический подход к теории прочности и разрушения сводится к проблеме нахождения с использованием статистического подхода наименьшего значения функции распределения прочности дефектов, существующих в материале. Хорошо разработан вероятностный подход к анализу прочности и разрушения каучуков. Лучше всего согласуется с экспериментом распределение Вейбула, но оно недостаточно универсально. Объектом изучения статистической теории является пространственное распределение дефектов.

Кроме того, следует учитывать влияние окружающей среды, например, одновременное действие окружающей среды и динамического нагружения (усталостные испытания и др.). Игрет роль и химическое старение.

2.7. Баллистическая стойкость полимерных композиционных материалов

Для изготовления материалов, предназначенных для однократного удержания высокоскоростного высокоэнергетического удара, используют [30-32]:

- ткани на основе волокон из ароматических полиамидов (Kevlar, СВМ, Русар и др.), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (Spectra, Дунеста и др.) – полимерная тканая броня [33];

- органо- и стеклотекстолиты на основе тканей из волокон Kevlar, СВМ, Армос, Русар, стеклянных и их смесей с полимерными терморезистивными волокнами (олигоакрилаты, олигоmaleинаты, эпоксидные), термопластичные (блоксополимерные, иономерные), эластомерных связующих с высокой энергией разрушения при ударных нагрузках – полимерная композиционная броня;

- супергибридные полимер-металлические и полимер-керамические межслоевые композиционные материалы – комбинированная броня;

- нанополимерные материалы на основе полимерных гелей и электроактивных полимеров.

Для оценки эффективности броневых материалов используются такие баллистические показатели, как:

- работа разрушения;
- значение импульса, поглощенного при ударном изгибе;
- работа разрушения при раскрытии трещин;
- величины максимального раскрытия трещины после ударной нагрузки;
- коэффициенты интенсивности напряжения и др.

В полимерных текстильных материалах инденторного воздействия («мягкая» броня) используют многослойные пакеты из тканей (и войлоков) с определенным плетением волокон (текстурой). Наличие фибриллярной структуры (это в волокнах Kevlar – стержни палочкообразных кристаллитов диаметром 50 нм, в СВМПЭ – шишкебабной структуры 50-70 нм) является проявлением анизотропии энергетических характеристик полимера. Межфибриллярные прослойки в гибкоцепных полимерах (например, в СВПЭ) имеют большое число цепей, проходящих из одного кристаллита в другой в поперечном направлении. Высокая жесткость макромолекул ароматических полиамидов затрудняет межфибриллярный переход цепей, вследствие чего образуется продольная расщепляемость микрофибрилл со значительной затратой энергии на преодоление межмолекулярного взаимодействия.

Удержание высокоскоростного удара полимерными волокнами с фибриллярной структурой обеспечивается комплексным механизмом торможения роста трещин:

созданием барьеров на пути трещин – фибриллярное расщепление волокон на плоскости с минимальной поверхностной энергией; участием межфибриллярного взаимодействия в перераспределении механических напряжений между структурными элементами волокна и межфазной областью; ветвлением трещин преимущественно в аксиальном направлении, в результате чего поверхность разрушения волокон в сотни раз превосходит площадь их поперечного сечения; участием аморфных областей в перераспределении и релаксации напряжений;

затуплением вершины трещины вследствие многостадийного протекания релаксационных процессов; демпфированием и релаксацией напряжений при создании растущей трещины с поверхностью из-за низкой поверхностной энергии волокна;

низкой чувствительностью волокон к концентраторам напряжений; сильной фибриллярностью с отщеплением микрофибрилл с поверхности волокон при увеличении деформации, накоплением дефектов.

Обмен энергиями между двумя системами трещин выражается в том, что при предельном напряжении и проскальзывании структурных элементов волокна относительно друг друга волокно частично выполняет функцию матрицы вплоть до момента разрыва фибрилл отдельного филамента.

Разрушение волокон практически при всех видах механического нагружения обязательно проходит через стадию межфибриллярного расщепления волокна с последующим обрывом отдельных продольно расположенных структурных элементов.

При разрушении волокон Kevlar расходуется в два раза больше энергии, чем при разрушении хрупких волокон. Три четверти этой энергии расходуется на создание развитой поверхности разрушения и деформации расщепленных волокон. Процесс разрушения высокопрочных арамидных волокон можно классифицировать как обширное аксиальное расщепление, в котором при статическом нагружении волокна длина трещин примерно в 70 раз превышает диаметр волокна, а в случае усталостного нагружения знакопеременными нагрузками длина трещин в 485 раз превышает диаметр волокна.

Это обуславливает высокую стойкость к ударному и усталостному нагружению. При импульсном высокоскоростном растяжении для филаментов СВМ, Армос характерно одноэтапное разрушение, а для филаментов Русар – трехэтапное, что резко повышает стойкость изделий на основе Русар-С, Русар-НТ к пенетрации. Соотношение $\sigma_A/\sigma_B = 0,4-0,6$, характерное для Русар-С, -НТ, определяет повышенную устойчивость тканой брони на их основе к инденторному воздействию, тогда как для нитей СВМ, Армос $\sigma_A/\sigma_B = 0,9-1,0$, где σ_A – реально достижимая прочность; σ_B предельная прочность (рис. 2.39), где 1 – пенетрация пулями со стальным сердечником (сталь 10, HRC 35): а – внедрение в лицевой слой брони; б – образование выпучины на тыльной стороне брони; в – образование трещин в выпучине; г – откол с наметившейся пробкой; д, е - разрушение пробки; 2 – пенетрация пулями с тонким стержнем (ТУС, сталь У9, HRC 65): а – пластическое расширение отверстия, б – выбивание пробки; в – образование лепестков пробоины.

В современной бронеодежде используются ткани полотняного, саржевого, сатинового переплетения линейной плотностью волокон 14-110 текс (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Энергетические характеристики металлов при высокоскоростном ударном воздействии [34]

Материал (образцы с надрезом)	Энергия удара до начала пластической деформации, Дж	Энергия удара, вызывающего разрушение, Дж
Алюминиевый сплав 2024-T6	0,007	9,1
Алюминиевый сплав 7075-T6	0,084	0,42
Нержавеющая сталь 17-7PH	0,105	9,38
Сталь 4130	0,224	14,28
Титановый сплав 6Al-4V	0,294	1,47
Сталь 4340	0,476	0,84
Углепластик Hercules 3501/AS (для сравнения)*	0,476	0,84

* Эпоксидный (связующее 3501) углеволокнит (волокна Hercules AS-4).

Для придания эффективности пакеам из слоев тканей различного типа, верхние слои должны обеспечить максимальный отбор энергии индентора, а нижние слои не должны подвергаться пенетрации и минимизировать травмирование организма человека. Лицевые слои пробивают по механизму «раздавливания», для которых необходимы ткани со структурой, которая преобразует локальное воздействие индентора в конус деформации, где нити работают в основном на растяжение.

Толщина тканей средних слоев меньше, чем лицевых и тыльных слоев. Для оценки прогиба предложена эмпирическая зависимость [34]

$$W = \frac{mV^{1/5}}{kE^{1/5} \cdot \rho^{5/5} \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot d_1},$$

где m – масса пули; V – скорость пули; E – модуль упругости нити; n_1 – количество нитей под пулей; n_2 – количество слоев ткани; k – эмпирический коэффициент (для пуль АПС, пистолета Макарова $k = 1,5-2$); d_1 – диаметр нити

Бронежилеты из семи слоев ткани из Kevlar 29 в 5-7 раз легче бронежилетов со стальными бронеэлементами.

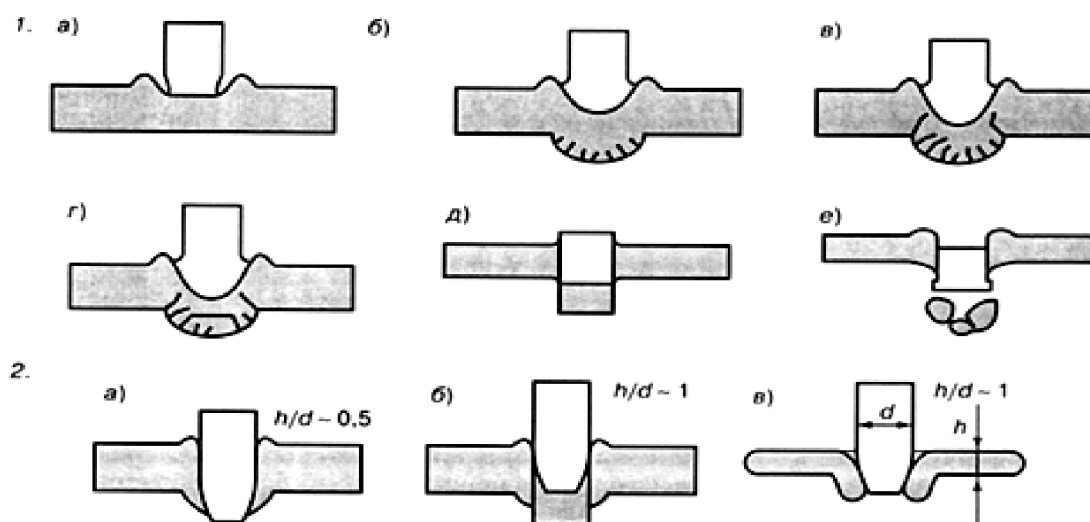


Рис. 2.39. Пенетрация металлической брони и металлического слоя в металло-полимерной броне при высокоскоростном ударном воздействии [30]

Деформации волокнистой фазы ВПКМ, зафиксированной в материале отверждением застеклованным связующим, ограничены, что приводит к снижению показателей защитных свойств по сравнению с показателями многослойных тканевых пакетов из волокон Kevlar, СВМ, Русар. При этом можно изготавливать изделия сложных форм (бронешлемы, бронекаска и др.), а также использовать в качестве подложек в полимер-полимерной, полимер-керамической, полимер-металлической брони.

Броневые материалы на основе эпоксидных и полиэфирных связующих с полиарамидными волокнами характеризуются высокими показателями поглощенной энергии, вязкости разрушения и др. Их конкурентами являются ВПКМ с волокнами из СВМПЭ спектра, их трещиностойкость в 3 раза выше, чем у эпоксидных стеклопластиков и углеволоконитов, в 2 раза выше, чем у алюминия, они гораздо легче их.

Полимерные текстильные и композиционные материалы не эффективны для защиты от высокоскоростных пуль и осколков. В этом случае используются многослойные комбинированные (супергибридные) защитные конструкции (полимер-металлическая, полимер-керамическая броня) (рис. 2.40). Особенности поглощения энергии высокоскоростного удара позволяет разделить слои по функциональности, в зависимости от выполнения специфических задач:

- торможение высокоскоростных инденторов; деформация (расплющивание) головной части бронебойного индентора, его разрушение в слоях с высокой вязкостью и высоким уровнем поглощения энергии удара;
- остановка индентора в слоях из полимерных волокон (тканевых пакетах).

В полимер-металлической броне используются металлические бронезлементы, закрепленные на подложках из текстильной или композиционной брони. Наиболее часто используют высокопрочную легированную сталь толщиной 1-2 мм. Для полимер-керамической защиты используются пластины примерно 50 x 50 мм, в некоторых случаях – 100 x 100 мм, причем по краям толщина больше, чем в центре, примерно на 2 мм для корундовой керамики с общей толщиной ~ 10 мм. Этот вид защиты используется больше для боевой техники (рис. 2.41) [30].

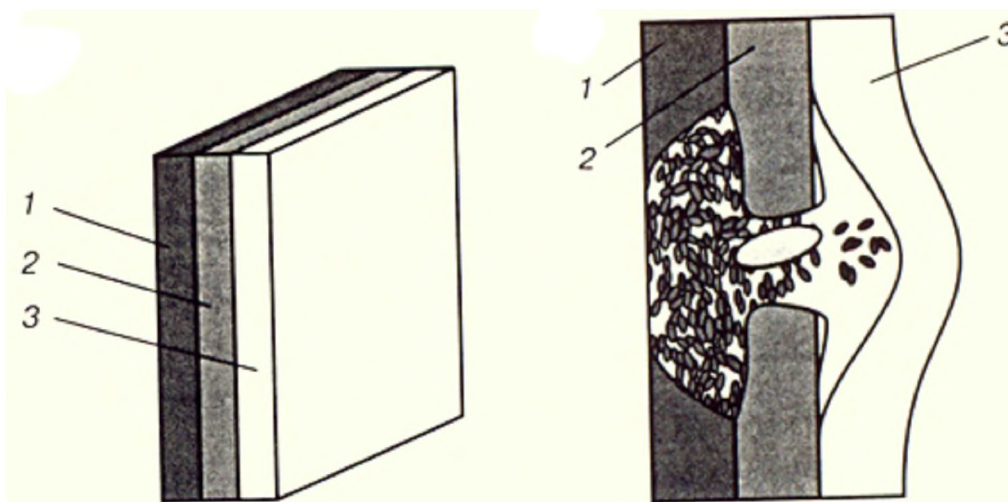


Рис. 2.40. Принципиальная схема (а) комбинированной супергибридной брони (1 – лицевой керамический или металлический слой; 2 – органопластик или стеклопластик; 3 – полимерная тканая броня) и характер разрушения бронепанели (б) после воздействия высокоскоростного удара

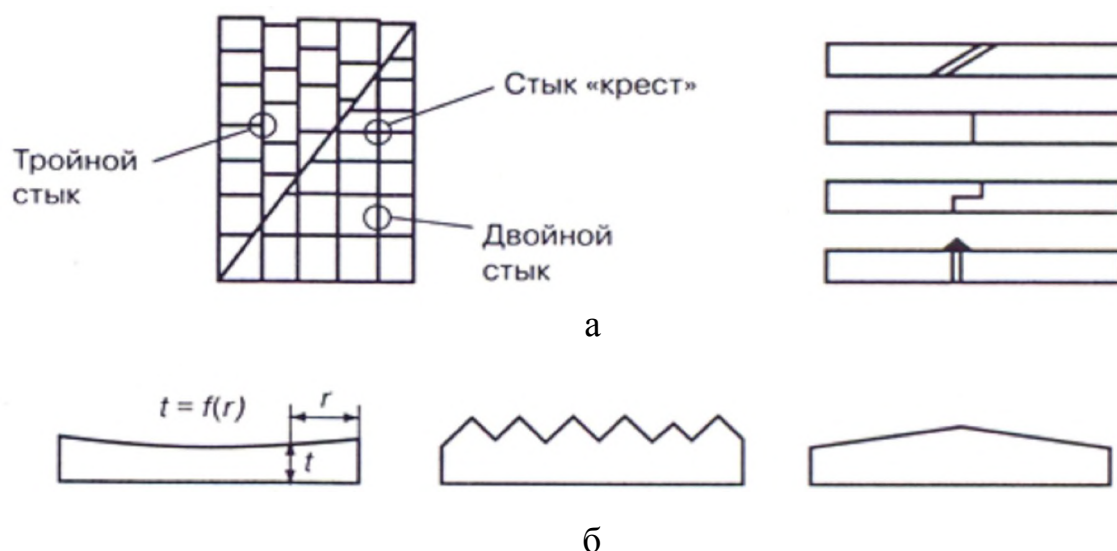


Рис. 2.41. Различные конфигурации керамических элементов брони: а – стыки; б – формы передней поверхности керамических бронез элементов

Полимер-керамическая броня представляет собой двухслойную конструкцию, передняя поверхность которой выполнена в виде набора из керамических пластин, но для нее существует проблема пулестойкости стыков [30, 34].

Исследования, проведенные в работе [35], показали, что баллистическая стойкость тканей, выработанных из регенерированных арамидных штапельных волокон, лишь на 16,55% ниже баллистической стойкости тканей, изготовленных из пара-aramидных комплексных нитей. Эти результаты были получены на тяжелых тканях с поверхностной плотностью 340-420 г/м² и вызвали оживленную дискуссию среди специалистов – баллистиков о механизме разрушения защитного пакета при воздействии поражающего элемента. Было признано, что основная часть кинетической энергии пули или осколка рассеивается за счет взаимного перемещения нитей и волокон под воздействием баллистического снаряда. Исходя из этого, а также принимая во внимание, что с увеличением количества слоев ткани в пакете баллистическая стойкость последнего растет, было принято решение повторить серию испытаний на облегченных тканях.

По мнению специалистов, занимающихся разработкой баллистических материалов, проектируемая ткань должна: иметь поверхностную плотность не более 130 г/м², одинаковые физико-механические характеристики по основе и по утку, одинаковое усилие выдергивания основных и уточных нитей, саржевое или полотняное переплетение.

Для определения основных параметров строения ткани и параметров заправки ткацкого станка был использован метод проектирования ткани по поверхностной плотности. Параметры изготовления ткани приведены в табл. 2.11, результаты физико-механических испытаний тканей – в табл. 2.12.

Таблица 2.11

Параметры заправки ткацкого станка

№ п/п	Параметры заправки	Переплетения	
		саржевое	полотняное
1	Линейная плотность нитей основы, текс	30 х 2	30 х 2
2	Линейная плотность нитей утка, текс	30 х 2	30 х 2
3	Плотность ткани по основе, нитей на 10 см	95	95
4	Плотность ткани по утку, нитей на 10 см	95	95
5	Число нитей, пробранных в зуб берда	2	2

Таблица 2.12

Результаты физико-механических испытаний баллистических тканей, выработанных из регенерированного арамидного волокна

№ п/п	Показатели	Переплетение	
		саржевое	полотняное
1	Поверхностная плотность, г/м ²	11,8	116,9
2	Разрывная нагрузка полоски ткани 25 мм х 100 мм, Н по основе по утку	547	534
		545	592
3	Удлинение при разрыве полоски ткани 25 мм х 100 мм, % по основе по утку		
		8,0	8,5
		9,2	10,6
4	Толщина ткани, мм	0,37	0,30

Изготовленные ткани обоих переплетений были подвергнуты баллистическим испытаниям на противоосколочную стойкость, которую характеризуют скоростью V_{50} , при которой вероятность не пробития составляет 50%. Испытания проводили в лаборатории контроля защитных характеристик №2922 ЗАО «Армоком» путем метания одиночного поражающего элемента (шарика 1,03 г) в определенном диапазоне скоростей с оценкой результатов его взаимодействия с преградой. Результаты испытаний баллистических пакетов представлены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Результаты испытаний баллистических пакетов

№ п/п	Переплетение	Поверхностная плотность ткани, г/м ²	Количество слоев ткани	Поверхностная плотность пакета, г/м ²	V_{50} , м/с
1	Саржевое	111,8	44	4987,5	503
2	Полотняное	116,9	43	5030,1	481,6

Из табл.2.13 видно, что баллистическая стойкость пакетов, изготовленных из легких изотропных тканей, находится на высоком уровне по сравнению с баллистической стойкостью пакетов, изготовленных из тяжелых тканей ($V_{50}=411-434$ м/с).

С целью дальнейшего повышения защитных характеристик тканей из регенерированного пара-арамидного волокна было принято решение изготовить ткани различного переплетения из комбинированной нити.

Для этого одиночную пряжу из регенерированных арамидных волокон линейной плотностью 30 текс скрутили с комплексной арамидной нитью линейной плотностью 29,4 текс. Параметры заправки ткацкого станка оставили такими же, как в предыдущем опыте (см. табл. 2.11), заменив при этом пряжу 30 текс на комбинированную нить 30 текс + 29,4 текс. Результаты физико-механических испытаний полученных тканей представлены в табл. 2.14.

Баллистические испытания ткани проводили в лаборатории контроля защитных характеристики №2922 ЗАО «Армоком». Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 2.15.

Из табл. 2.15 видно, что баллистическая стойкость пакетов из тканей, изготовленных из комбинированных нитей, возросла по сравнению с баллистической стойкостью пакетов из тканей, изготовленных из регенерированного волокна в среднем на 13%, несмотря на то, что разрывная нагрузка ткани при этом возросла в 3 раза. Полученные результаты еще раз подтвердили, что прочность исходной нити является важной для баллистической стойкости защитного пакета, но не является определяющей эту стойкость.

Разработанные ткани из регенерированного арамидного волокна прошли натурные испытания при создании внутренней противоосколочной защиты экипажей бронированной техники. Эта проблема условно делится на две части: бронирование тяжелых машин (танк, БМП); бронирование автомобилей.

Таблица 2.14

Результаты физико-механических испытаний баллистических тканей, изготовленных из комбинированных нитей (пряжа 30 текс + нить 29,4 текс)

№ п/п	Показатели	Переплетение	
		саржевое	полотняное
1	Поверхностная плотность, г/м ²	111,2	11,8
2	Разрывная нагрузка полоски ткани 25 мм х 100 мм, Н по основе по утку	1529	1513
		1756	1780
3	Удлинение при разрыве полоски ткани 25 мм х 100 мм, % по основе по утку	5,5	6,3
		7,1	6,8
4	Толщина ткани, мм	0,49	0,43

Таблица 2.15

Результаты баллистических испытаний защитных пакетов из тканей,
изготовленных из комбинированных нитей

№ п/п	Переплетение	Поверхностная плотность ткани, г/м ²	Количество слоев ткани	Поверхностная плотность пакета, г/м ²	V ₅₀ , м/с
1	Саржевое	111,2	45	5005,4	539,5
2	Плотняное	111,8	45	5032,4	576,9

Если в первом случае броня машины, как правило, выдерживает воздействие поражающего элемента и обеспечивает необходимую защиту экипажа, приборов, боеукладку от вторичных осколков, возникающих при ударе, то во втором случае броня пробивается, при этом возникает поток вторичных осколков, которые вместе с поражающим элементом (пулей, сердечником пули) необходимо задержать.

Основными критериями, определяющими выбор материала в качестве противоосколочной защиты, являются следующие: удельная баллистическая стойкость (баллистическая стойкость защиты, отнесенная к ее весу); огнестойкость; теплостойкость (стабильность характеристики во всем диапазоне рабочих температур); количество и токсичность дыма при возгорании; технологичность материала при монтаже внутренней защиты; возможность использования материала защиты в качестве несущих элементов конструкции; доступность материала на внутреннем рынке; стоимость.

Каждый тип защиты имеет свои преимущества и свои недостатки, которые, в конечном счете, определяют область применения. В настоящее время для защиты внутреннего пространства бронированной машины в основном используются или многослойные тканевые экраны из арамидных комплексных нитей Русар, или композитные панели на основе полиолефиновых волокон.

Наивысшие баллистические характеристики имеют тканевые защитные экраны из арамидных комплексных нитей. В то же время высокая стоимость, невозможность использования в качестве конструкционного материала и ряд других причин сдерживают их применение в технике.

Баллистическая эффективность композитных панелей из олефиновых волокон ниже, чем на основе арамидных нитей. Кроме того, они обладают низкой тепло- и термостойкостью и высокой горючестью и соответственно дымовыделением. Однако относительно низкая стоимость делает эти материалы конкурентоспособными и востребованными.

Для повышения конкурентоспособности текстильных бронепакетов и баллистических композитов на основе арамидных комплексных нитей было предложено часть слоев ткани из комплексной нити Русар заменить на ткань из арамидной пряжи, изготовленной из регенерированного волокна Русар.

Были изготовлены текстильные бронепакеты различной поверхностной плотности из комплексной нити и текстильные бронепакеты с применением тканей из регенерированного арамидного волокна, а также композитные бронепакеты из комплексной нити, бронепакеты из регенерированного волокна. Баллистическую стойкость всех образцов оценивали по скорости V_{50} .

В табл. 2.16 представлены результаты баллистических испытаний текстильных бронепакетов, которые проводили путем обстрела защитного пакета шариком массой 1,03 г. Из приведенных данных видно, что замена части комплексной нити на пряжу из регенерированного арамидного волокна ведет к снижению защитных характеристик текстильного бронепакета, однако с увеличением поверхностной плотности пакета это снижение уменьшается.

На рис. 2.42 представлена зависимость скорости V_{50} от поверхностной плотности текстильных бронепакетов. Композитные бронепакеты были изготовлены путем горячего прессования баллистической ткани с полимерной пленкой, уложенной между слоями ткани в качестве связующего. Использование пленки при изготовлении бронепанели приводит к увеличению веса баллистического материала, что в свою очередь приводит к снижению V_{50} при одинаковой поверхностной плотности текстильного пакета и бронепанели.

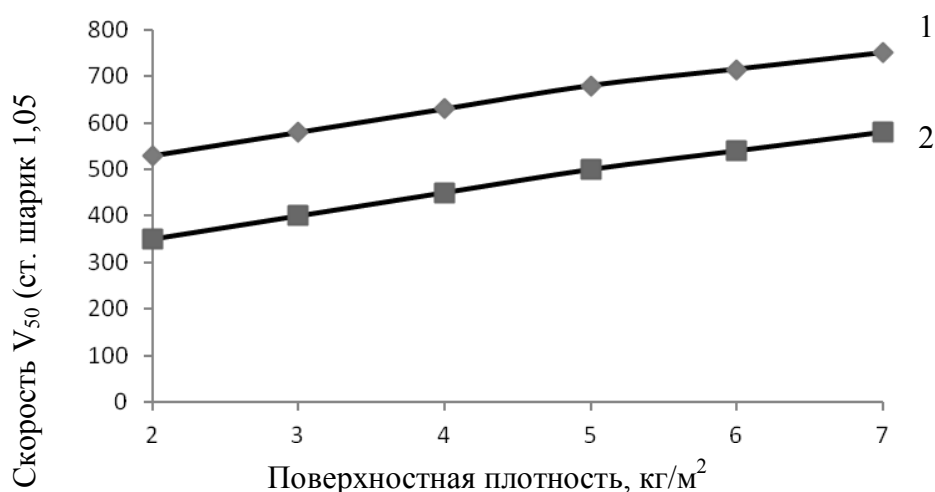


Рис. 2.42. Зависимость скорости V_{50} от поверхностной плотности текстильных бронепакетов: 1 – текстильный бронепакет из комплексной нити Русар; 2 – текстильный бронепакет с тканью из регенерированного арамидного волокна

Таблица 2.16

Результаты баллистических испытаний текстильных бронепакетов

№ п/п	Поверхностная плотность бронепакета, кг/м ²	V ₅₀ , м/с		Снижение V ₅₀ , %
		Пакет из комплексных нитей Русар	Пакет с тканью из регенерированного арамидного волокна	
1	2	530	350	-34
2	3	580	400	-31
3	4	630	450	-29
4	5	680	500	-26
5	6	715	540	-24
6	7	750	580	-23

В табл. 2.17 приведены результаты баллистических испытаний композитных бронепанелей, изготовленных из комплексной нити и композитных бронепанелей с применением тканей из регенерированного арамидного волокна. Из табл. 2.17 видно, что замена части материала, изготовленного из комплексной нити, на материал из регенерированного арамидного волокна приводит к снижению V_{50} и это снижение практически остается постоянным, т.е. не зависящим от поверхностной плотности бронепанели. Это наглядно видно на рис. 2.43, на котором представлена зависимость скорости V_{50} от поверхностной плотности бронепанелей.

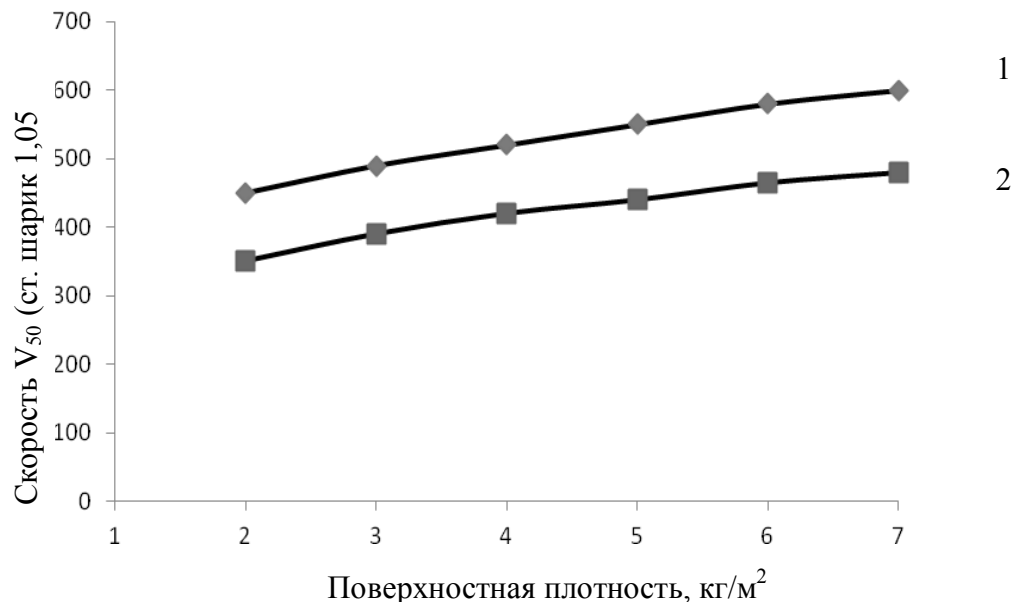


Рис. 2.43. Зависимость скорости V_{50} от поверхностной плотности композитной бронепанели: 1 – композитная бронепанель из комплексной нити Русар; 2 – композитная бронепанель с тканью из регенерированного арамидного волокна

Сравнительный анализ соответствующих характеристик табл. 2.16 и 2.17 говорит о том, что защемление отдельных нитей в бронепанели приводит к снижению защитных характеристик материала.

Таблица 2.17

Результаты баллистических испытаний композитных бронепанелей

№ п/п	Поверхностная плотность бронепанели, кг/м ²	V ₅₀ , м/с		Снижение V ₅₀ , %
		Пакет из комплексных нитей Русар	Пакет с тканью из регенерированного арамидного волокна	
1	2	450	350	-22
2	3	490	390	-20
3	4	520	420	-19
4	5	550	440	-20
5	6	580	465	-20
6	7	600	480	-20

В табл. 2.18 приведены результаты снижения баллистической стойкости панели, изготовленной из комплексной нити, по сравнению с баллистической стойкостью пакета из комплексной нити, а также снижение баллистической стойкости панели, изготовленной из регенерированного арамидного волокна, по сравнению с баллистической стойкостью пакета из регенерированного арамидного волокна в зависимости от поверхностной плотности защитного элемента.

Таблица 2.18

Снижение защитных характеристик панелей по сравнению с защитными характеристиками пакетов

№ п/п	Поверхностная плотность бронепанели, кг/м ²	Снижение V ₅₀ , %	
		Комплексная нить	Регенерированное арамидное волокно
1	2	15,0	0
2	3	15,5	2,5
3	4	17,5	6,7
4	5	19,1	12,0
5	6	18,9	13,9
6	7	20,0	17,2

Из рис. 2.44, где 1 – текстильный бронепакет (комплексная нить – регенерированное волокно); 2 – композитная бронепанель (комплексная нить – регенерированное волокно); 3 – текстильный пакет из комплексной нити и панель из комплексной нити; 4 – текстильный пакет из регенерированного волокна и панель из регенерированного волокна, видно, что с увеличением поверхностной плотности:

- защитные характеристики текстильных пакетов из комплексной нити и регенерированного арамидного волокна снижаются;
- защитные характеристики текстильного пакета из комплексной нити и регенерированного арамидного волокна не меняются;
- защитные характеристики текстильного пакета из комплексной нити и композитной панели из комплексной нити слабо возрастают;

- защитные характеристики текстильного пакета и композитной панели из регенерированного арамидного волокна возрастают.

Такое различие в изменении характеристик связано с различным поведением текстильных материалов по отношению к связующему: ткань, выработанная из пряжи, образует более прочную связь с полимерным материалом по сравнению с тканью из комплексной нити.

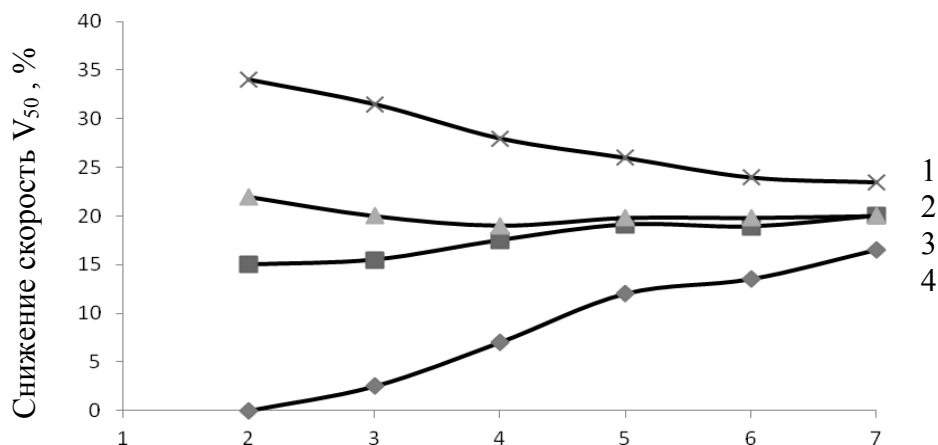


Рис. 2.44. Зависимость снижения защитных характеристик защитных элементов от поверхностной плотности элементов

Как отмечалось ранее, защита экипажа колесных бронированных автомобилей, разрабатываемых сегодня («Тигр», «Волк»), является не менее сложной задачей, чем защита экипажей тяжелой бронированной техники. Разрабатываемая сегодня техника должна иметь 6А класс защиты (7,62 x 54 Б32).

Эти показатели могут быть достигнуты путем увеличения толщины брони автомобиля до 12-12,5 мм, что приводит к существенному увеличению веса автомобиля и снижению его тактико-технических характеристик. Более того, при непробитии брони или при пробитии ее более мощным оружием (12,7 мм Б32 АР) возникает мощный поток вторичных осколков (в т.ч. сердечник), которые оказывают более сильное воздействие на экипаж по сравнению с пробитием небронированного корпуса автомобиля, не разрушенного пулей. Для устранения этого воздействия предложено использовать в качестве антирикошетного противоосколочного слоя текстильный пакет или композитную панель, изготовленные из ткани на основе регенерированных арамидных волокон.

В испытательной лаборатории ОАО «НИИ Стали» были проведены испытания 8,75 мм брони, «усиленной» двумя текстильными бронепакетами, изготовленными из ткани на основе регенерированного арамидного волокна, и одним текстильным бронепакетом и композитной бронепанелью, также изготовленными из ткани на основе регенерированного арамидного волокна.

По оценке специалистов ОАО «НИИ Стали», использование предложенного способа решает проблему защиты экипажа бронированного ав-

томобиля и позволяет снизить вес автомобиля на 200-300 кг по сравнению с весом автомобиля с монолитной броней.

Использование регенерированного арамидного волокна в качестве исходного материала для изготовления текстильных бронепакетов и композитных бронепанелей приводит к существенному снижению стоимости бронирования. Установлено, что текстильный бронепакет и композитная бронепанель, изготовленные из регенерированного арамидного волокна, имеют меньшую стоимость даже по сравнению со стоимостью композита из полипропиленовых волокон, обладая при этом несравнимо более высокими огне- и термостойкостью.

Ткани на основе прочных органических волокон обладают высокой способностью рассеивать энергию баллистического удара. По этой причине их используют в шлемах и гибких бронежилетах, а также в качестве внутренних слоев жесткой брони. Производство легкой брони в последнее десятилетие выросло в отдельную отрасль со своими производителями материалов и технологического оборудования. В предкризисные годы при среднем росте индустрии на ~ 5% в год производство легкой брони увеличивалось на 25% [36].

При малой скорости поперечного воздействия органическое волокно деформируется подобно тетиве лука. Однако при скорости ударника, называемой «баллистическим пределом» (~ 100 м/с) форма волокна изменяется. Используя высокоскоростную фотосъемку, И.Н.Зверев в 40-е годы XX века обнаружил, что при баллистическом ударе по каучуковому волокну в последнем появляется треугольный «клюв». Размер треугольника растет со временем при сохранении углов. Это явление, называемое поперечной волной, подробно исследовал Х.А.Рахматулин [37, 38]. Причиной ее появления служит конечность скорости звука, которая в арамидных сверхвысокомолекулярных (СВМ) волокнах составляет ~ 9 км/ч [39], в полипарафениленбензо-бисоксазольных (ПБО) – 10,7 км/с, а в сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых (СВМПЭ) волокнах в зависимости от марки 11-13,3 км/с.

Помимо поперечной волны при ударе возникает продольная волна, распространяющаяся вдоль волокна со скоростью звука в обе стороны от точки удара. За фронтом продольной волны волокно однородно растянуто, и величина растягивающего напряжения пропорциональна $V^{4/3}$ (V – скорость ударника) [41, 42]. При некоторой «критической» скорости ударника растягивающее напряжение достигает предела прочности и волокно разрывается в момент удара [43].

Высокоскоростной фотосъемкой критическая скорость удара шаром по одиночной нити СВМ была определена как ~ 670 м/с, что несколько ниже теоретического значения 740 м/с [43]. Теоретические значения критической скорости удара для одиночных нитей ПБО, Кевлар КМ2 и СВМПЭ фирмы Dyneema равны 1100, 1105 и 934 м/с соответственно [40].

Экспериментальные значения критической скорости при ударе имитатором осколка снаряда находятся в интервалах 517-583, 523-610 и 621-634 м/с соответственно, что заметно ниже теоретических значений [40]. Это объяснялось нелинейным релаксационным поведением полимера [43] и дополнительным напряжением, возникающим при упругом отражении волокна от поверхности ударника [40]. На основании экспериментальных данных D.J. Carr [44] критическая скорость при ударе шаром по одиночным комплексным нитям Кевлар и СВМПЭ фирмы Дупеета оценивается как 620 и 685 м/с соответственно.

Ткани на основе органических волокон при поперечном ударе ведут себя аналогично одиночным нитям, но критическая скорость несколько ниже. Для многослойного бронепакета на основе волокон Кевлар она составляет 400-500 м/с [45-47]. При критической скорости поглощение энергии тканью резко снижается, а при скорости ~ 800 м/с вновь начинает расти [45]. В результате зависимость поглощения энергии от скорости удара имеет N-образный вид с максимумом при критической скорости. Закономерности поведения тканей при критической скорости удара изменяются, и поэтому различают низкоскоростной и высокоскоростной удары [45]. Поскольку скорость ударника при столкновении с многослойным тканым пакетом постепенно снижается [48-51], то внутренние слои ткани могут находиться в условиях низкоскоростного удара даже при начальной скорости ударника 600 м/с.

Важнейшим фактором, отличающим ткани от других бронематериалов, являются силы трения при взаимном проскальзывании нитей. Повышение баллистической стойкости ткани на основе нейлоновых нитей при увеличении сил трения наблюдал R.C. Laible еще в 1967 г. [52]. При относительно невысоких значениях скорости удара этот вывод справедлив и для арамидных волокон [53-63]. Положительная роль взаимного трения нитей обусловлена несколькими причинами. Во-первых, работа сил трения при вытягивании нитей приводит к диссипации энергии [64-66]. Во-вторых, трение нитей препятствует проскакиванию пули между нитями [56, 58, 64].

Теоретический анализ, выполненный X.S. Zeng с соавторами [63], показал, что зависимость поглощаемой энергии от коэффициента взаимного трения нитей имеет максимум. Авторы выделили три области значений коэффициента трения нитей: низкий ($k=0-0,06$), умеренный ($k=0,06-0,2$) и высокий ($k=0,2-1,0$). При отсутствии трения зависимость поглощения энергии от скорости удара монотонно возрастает, как для классических бронематериалов. В области средних значений коэффициента трения на этой зависимости имеется максимум, причем его высота растет при увеличении коэффициента трения. Этот результат согласуется с экспериментальными данными британских авторов, полученными еще в 1981 г. и теперь рассекреченными [53]. При слишком сильном трении высота пика на-

чинает снижаться [58]. Наличие пика на кривых зависимости поглощения энергии от скорости удара отличает ткани от традиционной брони. Высота пика характеризует вклад работы сил трения нитей в диссипацию энергии. Как следствие, она описывает качество разработки бронепакета. Согласно теоретическому анализу [66], диссипация энергии силами трения может на порядок превышать энергию упругой деформации волокон. Насколько известно авторам, лучший результат был достигнут в работе [46], в которой показано, что вклад работы сил трения в 5-6 раз превышал суммарную диссипацию энергии всеми остальными механизмами диссипации энергии.

Излишне сильное трение ограничивает взаимное проскальзывание нитей, что приводит к уменьшению критической скорости удара (362 м/с) и снижению поглощения энергии в 1,6 раз [60]. Поэтому в критической области значений скорости сильное трение нитей нежелательно. Поведение тканей при поперечном ударе различно в трех скоростных интервалах. При низкой скорости удара (до ~ 300 м/с, т.е. ниже критической) волокна не рвутся, и поглощение энергии растет со скоростью. При скорости удара вблизи критической (400-700 м/с) часть волокна рвется в момент удара, а другие волокна формируют поперечную волну [40, 43]. Отметим, что изменение характера деформирования нитей происходит не резко, и переходная область имеет неожиданно большую ширину. В этой области поглощение энергии снижается со скоростью. В критической области сильное трение нитей нежелательно, и поэтому при ударе со скоростью ~ 600 м/с во внешних слоях бронепакета использовали ткани саржевого переплетения, в которых нити легко проскальзывают, а во внутренних слоях – ткань с повышенным трением нитей [67].

При высокой скорости (1000 м/с) в области удара происходит разрыв волокон и нить имеет другой вид [44]. При скорости удара выше 1000 м/с текстильные материалы на основе арамидных волокон считаются неэффективными [68].

Взаимное трение изучали методом вытягивания нитей из ткани [53-64]. Трение нитей изменяли несколькими способами, например, химической обработкой поверхности волокон и нанесением каучукового покрытия [53-54]. Но более эффективным способом является изменение способа переплетения нитей. В частности, сила трения в тканях саржевого переплетения намного ниже, чем в полотне [66]. Эффективным способом варьирования сил трения можно назвать изменение линейной плотности нитей [59].

В работах [69-75] для увеличения сил трения между нитями арамидные ткани пропитывали коллоидным раствором на основе частиц SiO_2 . При ударе со скоростью до 436 м/с это приводило к повышению баллистической стойкости. Напротив, при скорости ударника 550 м/с баллистическая стойкость бронепакета, пропитанного коллоидными частицами SiO_2 , не возрастала по сравнению с непропитанным материалом [76]. В россий-

ских средствах массовой информации ткани, пропитанные коллоидным раствором частиц SiO_2 , называют «жидкой броней». По вопросу этой пропитки ведется довольно острая дискуссия [77, 78]. По нашему мнению, роль этих добавок несколько преувеличена, поскольку существуют другие способы увеличения силы трения, но отсутствие положительного результата при такой пропитке свидетельствует скорее о неудачной конструкции бронепакета. Даже при скорости ударника выше критической внутренние слои брони находятся в совершенно иных условиях удара, чем внешние, и при градиентной структуре бронепакета эффект может быть положительным.

Одним из недостатков брони на основе арамидных тканей является ухудшение их свойств во влажном состоянии [53, 64, 79]. Полиарамидные молекулы и волокна на их основе гидрофильны. В комнатных условиях равновесное содержание влаги в арамидных волокнах равно 4-5%. Сейчас арамидные волокна обрабатывают водоотталкивающим покрытием. Информация о защитных свойствах тканей с водоотталкивающей обработкой неоднозначна. Согласно работе [80], величина V_{50} ткани на основе волокон Русар с водоотталкивающим покрытием во влажном состоянии почти не снижается по сравнению с V_{50} сухой ткани. Похожие данные опубликованы для бронепакета на основе ткани Тварон [81]. Позиция американских и британских производителей бронежилетов более осторожная. Они пишут, что вода арамидной броне не страшна, но погружение брони в воду категорически запрещается [82].

Публикации о влиянии воды на силы трения нитей в тканях отсутствуют. Поэтому было необходимо изучить влияние воды на силу трения между нитями в арамидных тканях с водоотталкивающим покрытием и без него.

В работе [83] исследования осуществляли на тканях Армос и Русар 56319 саржевого плетения. Из ткани вырезали прямоугольные образцы размером 150 x 100 мм. Исследования влияния воды на силу трения проводили согласно стандарту ISO 14876. Образцы погружали в воду при температуре 20 °C на 60 мин, затем подвешивали на 3 мин для стекания воды, после чего испытывали в пределах 15 мин. Часть образцов после погружения в воду сушили в печи в течение одного часа при температуре 100 – 120°C. Силу вытягивания нитей измеряли на стандартной испытательной машине «Шимадзу».

На рис. 2.45 представлена схема продольного вытягивания нитей из ткани [50]. В верхний захват закрепляли от одной до восьми нитей, а в нижний - устанавливали П-образную деталь, которая держит образец ткани так, что извлекаемые нити не зажимаются. Скорость перемещения верхнего захвата составила 20 мм/мин.

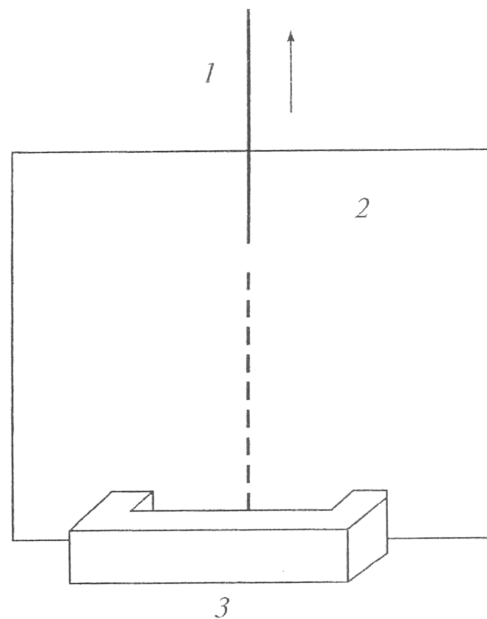


Рис. 2.45. Схема испытания: 1 – вытягиваемая нить; 2 – испытуемая ткань; 3 – П-образная деталь; стрелка указывает направление извлечения нити из ткани

Известно, что результаты низкоскоростной пенетрации бронематериалов хорошо коррелируют с результатами баллистических испытаний и поэтому их часто используют при разработке брони [84]. Метод индентации, моделирующий низкоскоростной поперечный удар, показан на рис. 2.46. В этом случае цилиндрический стержень вдавливается перпендикулярно плоскости ткани. Стержень имеет шарообразную головку, имитирующую форму пули. Скорость перемещения верхнего захвата составила 5 мм/мин.

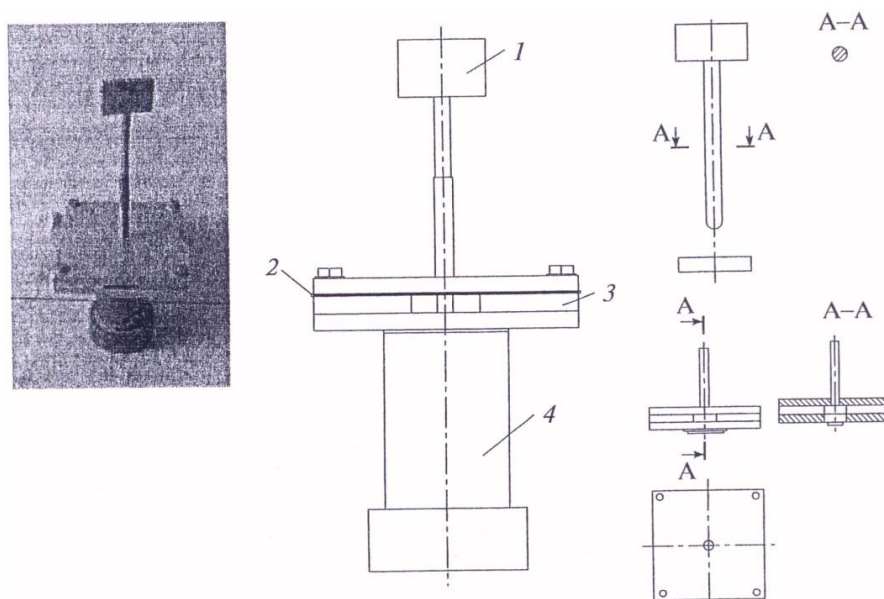


Рис. 2.46. Моделирование поперечного удара: 1 – давящий шток; 2 – испытуемая ткань; 3 – зажимное устройство; 4 – подставка

На рис. 2.47, а представлена фотография капли воды диаметром 60 мкм, лежащей на ткани Русар с водоотталкивающим покрытием. При переворачивании ткани наиболее крупные капли стекли или оторвались, а мелкие продолжали висеть. Краевой угол составлял 127° , как для пленки политетрафторэтилена. На рис. 2.47 (б-г) для сравнения показана капля воды, лежащая на ткани Армос без водоотталкивающего покрытия. Образцы сфотографированы через 10, 20 и 30 с после высаживания капли. Видно, как капля постепенно впитывается тканью.

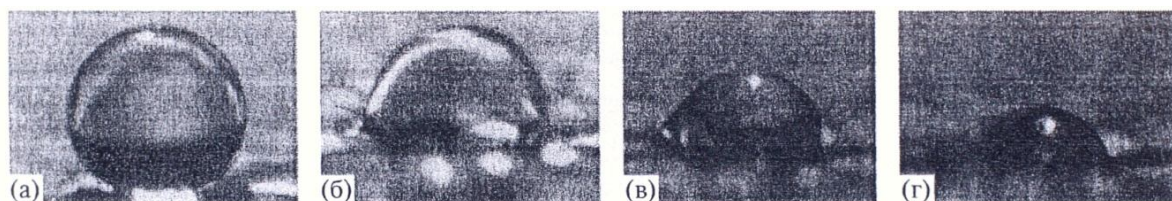


Рис. 2.47. Фотографии капли диаметром 60 мкм, высаженной на ткань Русар с водоотталкивающим покрытием (а) и на ткань Армос без такого покрытия (б-г). Образцы сфотографированы через 10 (б), 20 (в) и 30 (г) с после высаживания капли

В табл. 2.19 приведены данные о влажности образцов гидрофильной ткани Армос и ткани Русар с гидрофобизирующим покрытием. Абсолютно сухими считали образцы, высушенные в течение 1 ч при температуре 120°C . В исходном состоянии (при хранении на воздухе в комнатных условиях) влажность волокон составляет 3-5%.

Таблица 2.19

Влажность образцов гидрофильной ткани Армос и ткани Русар с гидрофобизирующим покрытием, %

Ткань	Масса влаги до сушки (в комнатных условиях)	Сушка 30 мин при 100°C		После 60 мин в воде, стекание 15 мин	Сушка 30 мин			После 96 ч в комнате на воздухе
		первая (в шкафу)	вторая		первая (в шкафу) при 100°C	вторая при 120°C	третья при 120°C	
Армос	5,0	0,6	0,4	56,0	0,7	0,2	0	4,0
Русар	3,1	0,5	0,3	5,0	0,2	0,1	0	3,4

После сушки в течение 1 ч при температуре 100°C влажность снижается до 0,3-0,4%. Высушенные волокна Армос за 96 ч в комнатных условиях набирают исходные 4% воды. Набор воды волокнами Армос и Русар при погружении в воду совершенно различен. Если ткань Армос набирает 56% воды, то сухая ткань Русар плавает в воде (при плотности волокон 1450 кг/м^3), а после погружения в воду с помощью груза за 1 ч в воде набирает лишь 4% воды, как на воздухе.

Ткани без водоотталкивающего покрытия. Кривые «сила – смещение захвата» при вытягивании 1, 2, 4, 6 и 8 нитей из образца сухой ткани Армос саржевого переплетения длиной 100 мм представлены на рис.2.48 а, б.

При вытягивании одной нити диаграмма вначале линейна, но при бóльшем количестве нитей – нелинейна, что связано с увеличением длины зоны трения нити с тканью. Максимальная сила вытягивания возрастает с количеством выдергиваемых нитей. Максимум кривой соответствует началу вытягивания нитей как единого целого. Кривая за максимум имеет волнистый характер вследствие периодической структуры ткани. Период соответствует вытягиванию нитей на один период структуры ткани. Кривые «сила – смещение» при вытягивании 1, 2, 4, 6, 8 и 9 нитей из образца такой же мокрой ткани показаны на рис. 2.48, б. Диаграмма для мокрой ткани имеет два отличия от сухой ткани. Во-первых, максимальная сила трения примерно в полтора раза выше, чем в сухой ткани. Во-вторых, на кривых мокрой ткани наблюдаются резкие пички, обусловленные проскальзыванием нитей по механизму скачок – остановка. В сухой ткани вытягивание нитей было устойчивым.

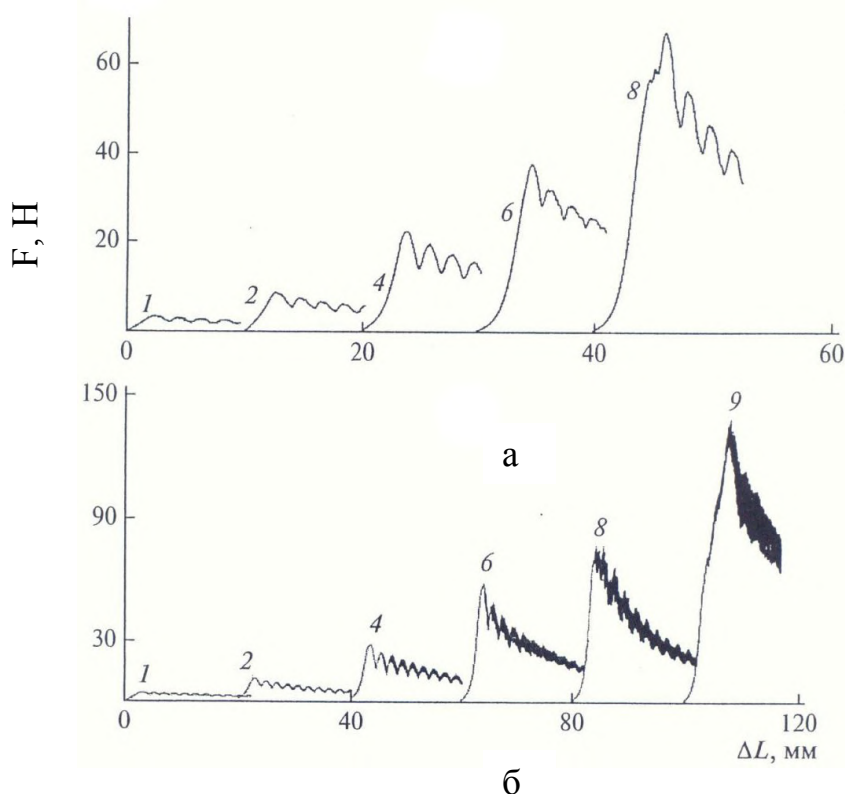


Рис. 2.48. Зависимости силы F от смещения захвата ΔL при вытягивании 1, 2, 4, 6, 8 и 9 нитей из сухой (а) и мокрой (б) ткани Армос саржевого переплетения

На рис. 2.49 продемонстрировано влияние времени выдержки ткани в воде на максимальную силу трения при вытягивании пяти нитей. Кривая 1 показывает максимальную силу трения при вытягивании пяти нитей из

ткани, выдержанной в воде. Нахождение ткани в воде приводит к значительному возрастанию силы трения, причем она зависит от времени. После нахождения в воде в течение 1 ч сила трения становится в ~3 раза выше, чем в исходной сухой ткани. Кривая 2 соответствует сухим образцам, высушенным в печи при температуре 100°C после нахождения в воде. Погружение в воду приводит к необратимому изменению свойств арамидной ткани, а сушка лишь частично возвращает их свойства. После погружения в воду ткань становилась более жесткой, что принято характеризовать драпирующей способностью. Сушка не возвращала исходную «мягкость» ткани.

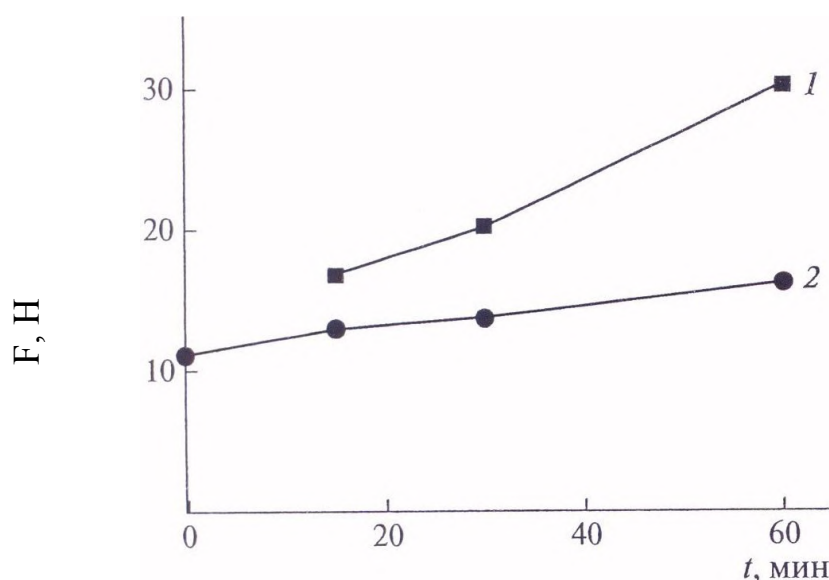


Рис. 2.49. Зависимость максимальной силы трения F при вытягивании пяти нитей из влажной (1) и высушенной ткани (2) от времени t выдержки ткани в воде

Влияние воды на многослойный пакет, состоящий из двадцати слоев арамидной ткани, в который выстрелили из пистолета ТТ, показано на рис. 2.50. Приведена зависимость ширины рабочей зоны W в направлении утка от порядкового номера ткани в бронепакете. Величину W определяли на расстоянии 50 мм от точки удара. Для сухого пакета при $N=1$ ширина рабочей зоны составляет 14 мм, что выше калибра пули 9,0 мм. Следовательно, вытягиваются не только нити, по которым непосредственно ударяет пуля, но и несколько соседних нитей. Рабочая зона W становится обширнее при увеличении N . При $N=15$ рабочая зона на 5 мм шире, чем при $N=1$. В задних слоях ширина рабочей зоны снижается вследствие остановки пули и уменьшения смещения нитей. Для мокрого бронепакета ширина рабочей зоны примерно втрое уже, чем для сухого.

Поэтому рассеяние энергии в этом случае ниже, чем в сухом состоянии. Это объясняет как причину пробития, так и более сильное влияние воды на поведение сил трения при вытягивании нитей и при поперечном вдавливании стержня.

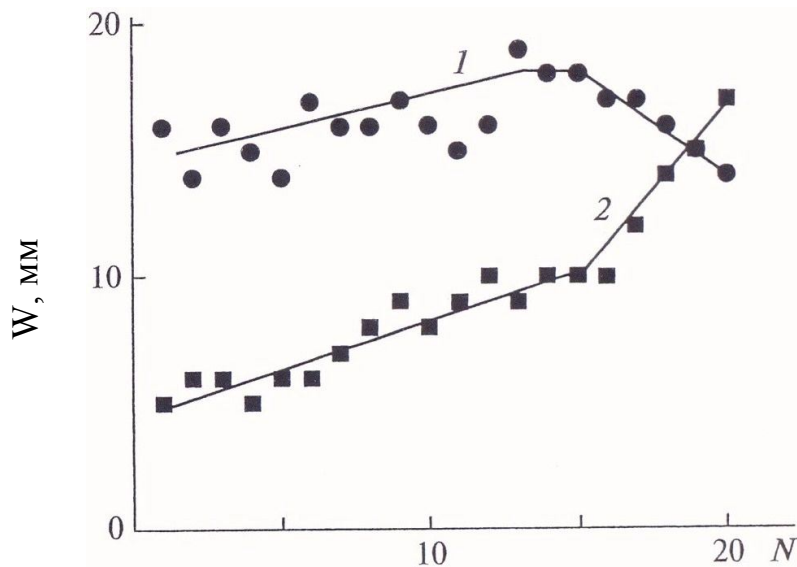


Рис. 2.50. Зависимость ширины рабочей зоны в направлении утка от порядкового номера ткани в бронепакете, состоящем из двадцати слоев ткани Армос. Величину измеряли на расстоянии 50 мм от точки удара: 1 – сухой бронепакет; 2 – мокрый

Вдавливание стержня. На рис. 2.51, а, б, в приведены типичные кривые «сила-смещение» для поперечного вдавливания стержня в один слой сухой, мокрой и высушенной в печи после намокания ткани на основе волокон Армос. При вдавливании стержня влияние воды проявляется еще сильнее, чем при вытягивании нитей. Максимальная сила трения нитей в мокрой ткани в $\sim 3,5$ раза выше, чем в сухой. Кроме того, в случае мокрой ткани за максимумом отсутствует «хвост», соответствующий постепенному вытягиванию нитей. Стержень при нагружении раздвигает нити и проходит между ними. После сушки ткани максимальная сила в ~ 2 раза выше, чем в сухой ткани. Поскольку диссипируемая энергия равна площади под кривой «сила-смещение», прохождение стержня между нитями приводит к уменьшению диссипации энергии. При вдавливании стержня вода влияет не только на силу трения, но и на количество вытягиваемых нитей.

Фотография образца после поперечного вдавливания стержня в ткань Армос показана на рис. 2.52. Яркая область в центре фотографии представляет собой область вдавливания. Нити вытягивались в крестообразной зоне с центром в точке вдавливания стержня. Крестообразная область вытягивания отмечена двумя стрелками. Центральные нити вытягивались стержнем, а нити не у центра стержня сначала вытягивались, а затем раздвигались и не вытаскивались. Центральные нити в области вдавливания стержня не разрушены.

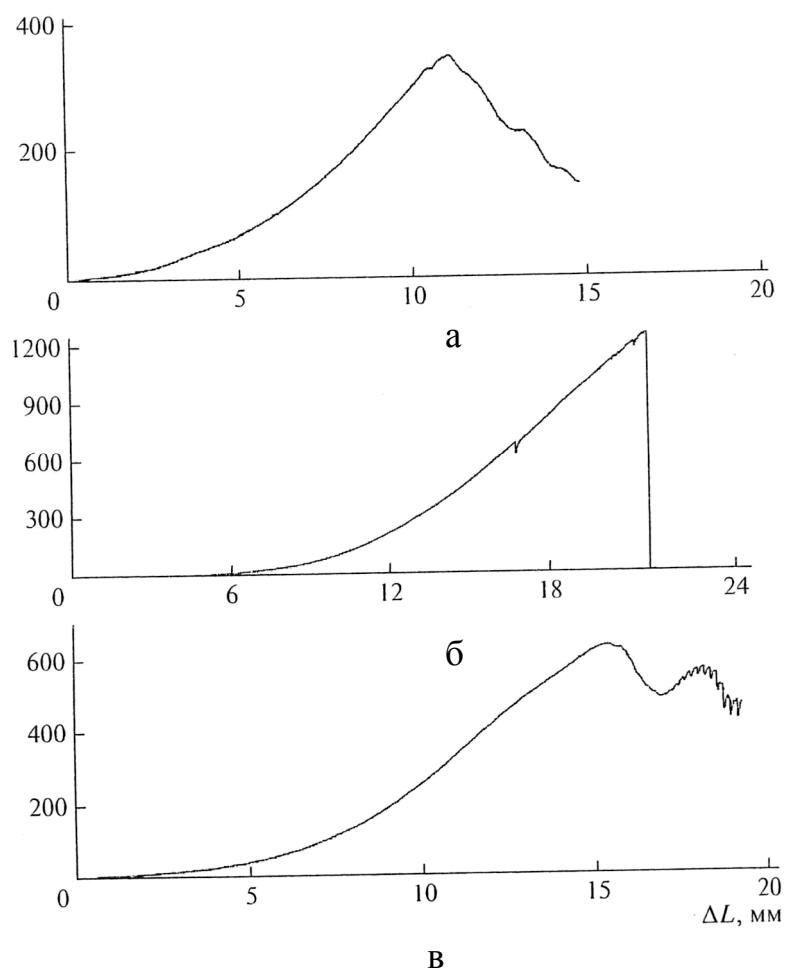


Рис. 2.51. Типичные зависимости F от смещения ΔL для поперечного вдавливания стержня в сухой (а), мокрой (б) и высушенный (в) в печи слой ткани Армос

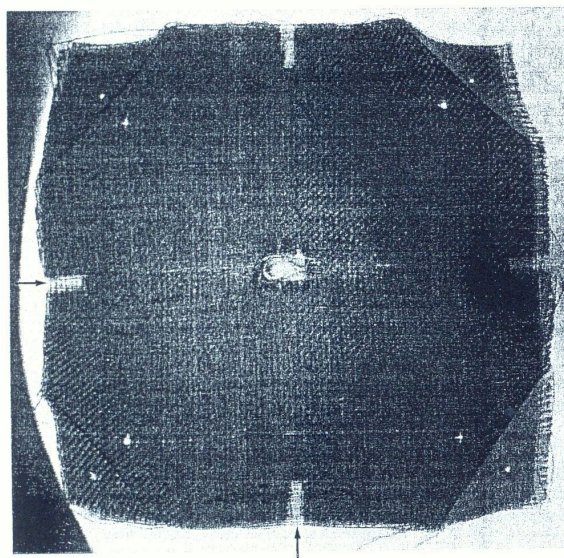


Рис. 2.52. Фотография слоя ткани Армос саржевого переплетения после поперечного вдавливания стержня. Крестообразная область вытягивания нитей отмечена стрелками

Ткань Русар с водоотталкивающим покрытием. Рис. 2.53, а, б иллюстрирует влияние воды на диаграмме «сила-смещение» для стержня, вдавливаемого в сухой и выдержанный в воде слой ткани на основе волокон Русар. Погружение ткани в воду увеличивает силу трения, однако она меньше, чем в ткани без водоотталкивающего покрытия.

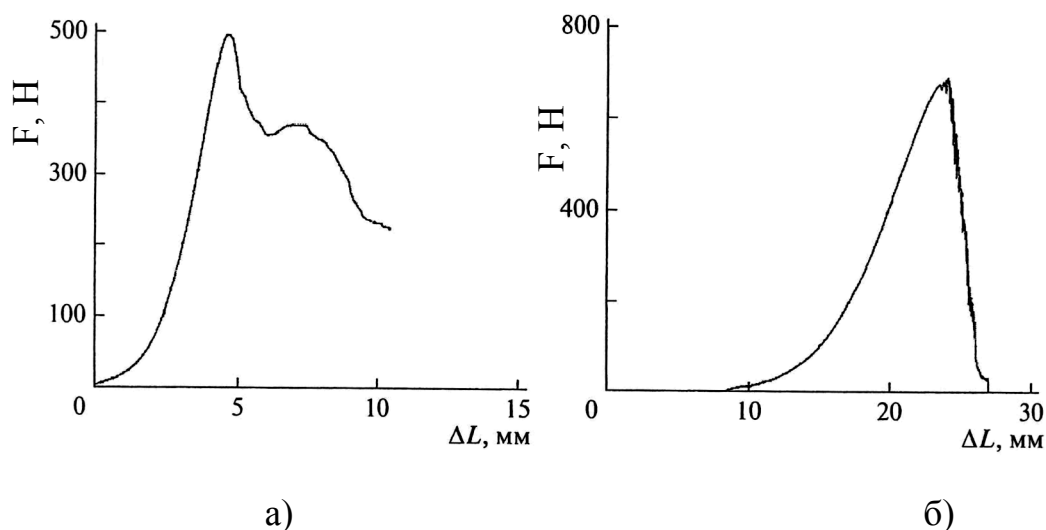


Рис. 2.53. Типичные зависимости F от смещения ΔL для поперечного вдавливания стержня в сухой (а) и мокрой (б) слой ткани Русар

Погружение в воду изменяло процесс вытягивания нитей. Вначале вытягивалось по 10-12 нитей и основы, и утка. В процессе вытягивания часть периферийных нитей соскальзывала с индентора и он двигался между ними. В сухой ткани в конце испытания вытягивались по 5-6 нитей основы и утка. Напротив, во влажной ткани большинство нитей соскальзывало, и в конце испытания вытягивалось лишь по одной – двум нитям основы и утка, что приводило к резкому снижению силы индентации за максимумом на диаграмме «сила - смещение».

Хорошо известно, что вода приводит к ухудшению свойств брони на основе арамидных тканей [53, 64, 79]. Считается, что она служит смазкой между пулей и тканью. Настоящая работа подтверждает этот вывод, и при индентации большинство нитей во влажной ткани соскальзывало с индентора. Однако есть еще одна причина снижения баллистических характеристики мокрой ткани: вода существенно увеличивает взаимное трение нитей, что может приводить к их преждевременному разрыву. Гидрофобизация ткани снимает остроту проблемы, но не решает ее полностью. Показательно, что вода смачивает гидрофобную ткань, и крупные капли скатываются с нее, а мелкие – нет. При этом изменяется механизм скольжения нитей, который в мокрой ткани осуществляется путем множества скачков и остановок. Возможно, это связано со смачиванием нитей и поверхностной энергией капель. В состоянии покоя площадь поверхности капель оптимальна. При скольжении нитей площадь сидящих на них капель увели-

чивается, это приводит к увеличению энергии, что создает дополнительное взаимодействие нитей.

Ниже приведен анализ поглощения энергии одиночным волокном при поперечном ударе. Рассмотрим энергию волокна при поперечном ударе по одиночному волокну. При ударе в волокне возникают продольная и поперечная волны (рис. 2.54). Расчет будем производить при допущении отсутствия взаимодействия с другими волокнами. Волокно будем считать бесконечно длинным, а связь напряжения с деформацией будет описываться законом Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.1)$$

где σ - растягивающее напряжение волокна в продольной волне; E - модуль упругости волокна

Из треугольной формы волокна при времени $t = 1$ с найдем его удлинение ΔL :

$$\Delta L = \sqrt{w^2 + w^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} - w, \quad (2.2)$$

где w - скорость поперечной волны (рис. 2.54), φ - угол между первоначальным направлением волокна и его движущейся частью. Легко показать, что при высокой скорости удара выполняется соотношение $V \ll w \ll c$, где c - скорость продольной волны. При малых углах $\varphi \ll 1$ выполняется $\operatorname{tg} \varphi = V/w$, тогда

$$\Delta L = \frac{V^2}{2w} \quad (2.3)$$

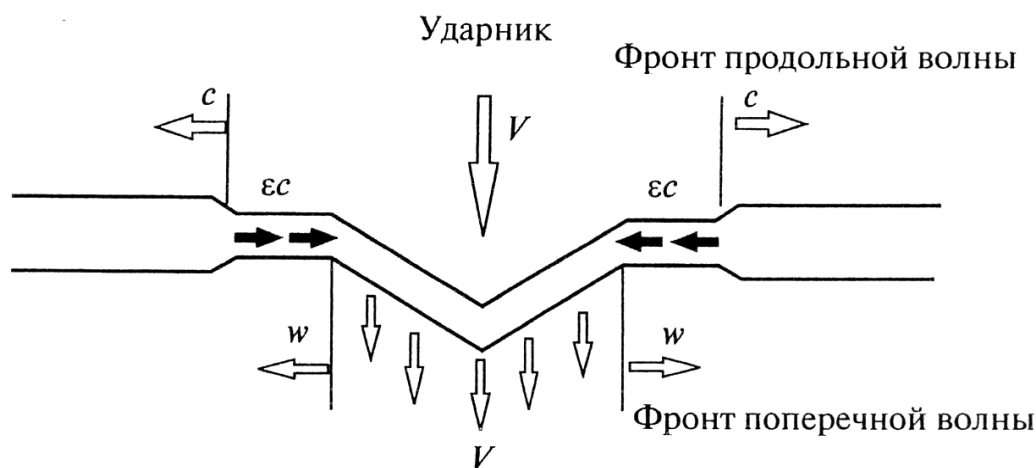


Рис. 2.54. Схема продольной и поперечных волн, возникающих в волокне при ударе

Продольная волна за 1 с распространяется на расстояние c . Получаем

$$\delta = \varepsilon \rho c^2. \quad (2.4)$$

Учитывая приращение импульса волокна при распространении поперечной волны под действием поперечной составляющей напряжения, имеем

$$\sigma = \rho \cdot w^2. \quad (2.5)$$

Решая систему уравнений (1 - 4) с учетом $\varepsilon = \Delta L/c$, получаем

$$\sigma = \sqrt[3]{(E\rho^2/4) \cdot V^{4/3}}; \quad (2.6)$$

$$w = \sqrt[6]{(E/4\rho) \cdot V^{2/3}}. \quad (2.7)$$

Выражение (2.6) характеризует зависимость напряжения в волокне от скорости поперечного удара. Таким образом, значение критической скорости разрыва волокна

$$V^* = 1,414 \sqrt[4]{\sigma^3/E\rho}. \quad (2.8)$$

Величина $B = \sqrt[4]{\sigma^3/E\rho}$ представляет собой так называемый параметр эффективности, позволяющий сравнивать баллистическую стойкость различных волокон. Этот параметр аналогичен удельной прочности, применяемой в ракетной технике для сравнения различных материалов. В авиации используют свои параметры, которые дают возможность сравнивать различные материалы [85].

Полученные формулы позволяют вычислить энергию упругого деформирования волокна. Энергия упругой деформации растяжения волокна равна произведению плотности упругой энергии $\sigma^2/2E$ на объем волокна SL , где S и L – его сечение и длина:

$$W_e = 0,198 \frac{\rho^{1/2} SL}{E^{1/2}} V^{3/2}. \quad (2.9)$$

Считается, что величина диссипации энергии пропорциональна квадрату скорости ударника. Это верно при низких значениях скорости, когда ткань останавливает ударник, и поглощенная энергия равна его начальной кинетической энергии. Это верно и при очень высоких значениях скорости (>1 км/с), когда ударник срезает нити. Напротив, при промежуточных значениях скорости, когда продольная волна успевает распространиться на некоторое расстояние, величина поглощенной энергии пропорциональна $V^{8/3}$ и расстоянию, на которое распространилась волна.

На основании формул (2.1 – 2.5) легко показать, что кинетическая энергия поперечной волны, движущейся со скоростью V (рис. 2.54), в асимптотике $V \ll w \ll c$ равна в точности $2W_e$. Аналогично, кинетическая энергия части волокна между фронтами продольной и поперечной волн, движущейся со скоростью εc (см. рис. 2.54), равна W_e . Таким образом, кинетическая энергия волокна втрое выше энергии его упругой деформации,

что является довольно неожиданным результатом. Отметим, что аналогичные оценки проведены в работе [66], где, однако, кинетическая энергия волокна не была учтена.

Первая попытка сравнения теоретических и экспериментальных значений критической скорости при баллистическом ударе по одиночному волокну была предпринята в работе [43]. Обнаружено, что экспериментальное значение несколько ниже теоретического, а снижение прочности объяснялось релаксационным поведением полимера. Вокер и Чокрон измерили критическую скорость для различных арамидных и СВМПЭ волокон [40] и убедились в неудовлетворительности приведенного объяснения. Они связали эффект снижения прочности с напряжением, возникающим при упругом отражении волокна от поверхности ударника [40]. Такое объяснение также сомнительно. Ниже приведен анализ поперечного напряжения, возникающего при ударе.

Рассмотрим момент соударения волокна с массивным ударником, когда волокно приходит в движение, а поперечная волна еще не сформировалась. Будем считать, что первоначально волокно покоится, а его ось перпендикулярна направлению движения ударника. В упругом волокне при контакте возникает волна сжатия, распространяющаяся поперек его оси. Величина сжимающего напряжения равна

$$\sigma_{\perp} = \rho V E_{\perp} \quad ,$$

где ρ - плотность волокна; E_{\perp} - модуль Юнга в поперечном направлении и V – скорость ударника [65]. При скорости ударника $V=500$ м/с поперечное сжимающее напряжение в арамидных волокнах оценивается при помощи этой формулы как ~ 500 МПа. Скорость поперечной волны сжатия для арамидных волокон ~ 2 км/с, что соизмеримо со скоростью ударника. Действие сжатия кратковременно и оценивается как $\tau = 2d / c_{\perp} \sim 10^{-9}$ с, где d – диаметр волокна. Величина $\sigma_{\perp} = 500$ МПа на порядок превышает предел текучести арамидных волокон при поперечном сжатии (~ 60 МПа [86]). Поэтому при ударе волокно неизбежно должно пластически деформироваться в поперечном направлении. D.J. Carr при ударе по одиночной нити наблюдала пластическое деформирование и фибриллизацию волокон Кевлар [44]. Очевидно, поперечное смятие волокон должно приводить к снижению продольной прочности.

Перейдем к анализу теплового разогрева ткани при ударе. При подобном анализе обычно учитывается разогрев вследствие диссипации энергии силами трения [87]. Такой разогрев является следствием вытягивания нитей, когда уже образовалась поперечная волна и началось вытягивание нитей. Значительно опаснее другое тепло, выделяющееся при неупругом соударении волокна с ударником, когда они начинают двигаться вместе. Именно от этого тепла зависит, появится ли продольная волна и

начнут ли вытягиваться нити. При абсолютно неупругом соударении двух тел, одно из которых движется, а второе покоится, сохраняется импульс системы. После удара скорость движущегося тела уменьшается, а часть энергии выделяется в виде тепла.

При неупругом соударении массивного ударника массой M , движущегося со скоростью V , и легкого покоящегося тела массой m ($m \ll M$), последнее приобретает кинетическую энергию $mV^2/2$. Легко показать, что точно такая же энергия выделяется в виде тепла. Полагая, что обмен тепла с ударником отсутствует и все тепло идет на разогрев волокна, увеличение его температуры ΔT может быть оценено формулой

$$\frac{mV^2}{2} = mc\Delta T,$$

где m – масса волокна, приходящая в движение; c – коэффициент теплоемкости. Отсюда получаем величину разогрева ΔT :

$$\Delta T = \frac{V^2}{2c}. \quad (2.10)$$

На рис. 2.55 показана зависимость величины разогрева волокна ΔT от скорости ударника. Расчеты проводились при коэффициенте теплоемкости $c = 1,65$ кДж/кг, типичном для СВМПЭ [88]. Известно, что прочность термостойких арамидных волокон при температуре 250°C снижается незначительно по сравнению с прочностью в комнатных условиях, температура плавления составляет 500°C , а снижение прочности при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ связано с окислением арамида [89]. Согласно рис. 2.55, влиянием разогрева на прочность арамидных волокон при скорости удара $V < 800$ м/с можно пренебречь. В случае СВМПЭ волокон ситуация иная. Температура плавления ПЭ равна 127°C . При баллистическом ударе по одиночной СВМПЭ нити D.J. Carr наблюдала частичное плавление волокон [44]. К сожалению, она не привела величину скорости удара. Разогрев может сказываться на прочности СВМПЭ волокон уже при скорости удара $400\text{--}500$ м/с, но при этом необходимо учитывать силу баллистического удара. Сообщалось, что баллистическая стойкость СВМПЭ панелей, нагретых в печи до температуры 110°C , снижается лишь на 5% по сравнению с баллистической стойкостью при комнатных условиях [90]. Более того, жидкие ориентированные струи разбавленных полимерных растворов при баллистическом ударе ведут себя не как жидкости, а как ориентированные высокопрочные полимерные волокна [91]. Это обусловлено тем, что времена соударения малы ($\sim 10^{-5}$) и в полимерных растворах, а тем более концентрированных расплавах растягивающее напряжение не успевает релаксировать.

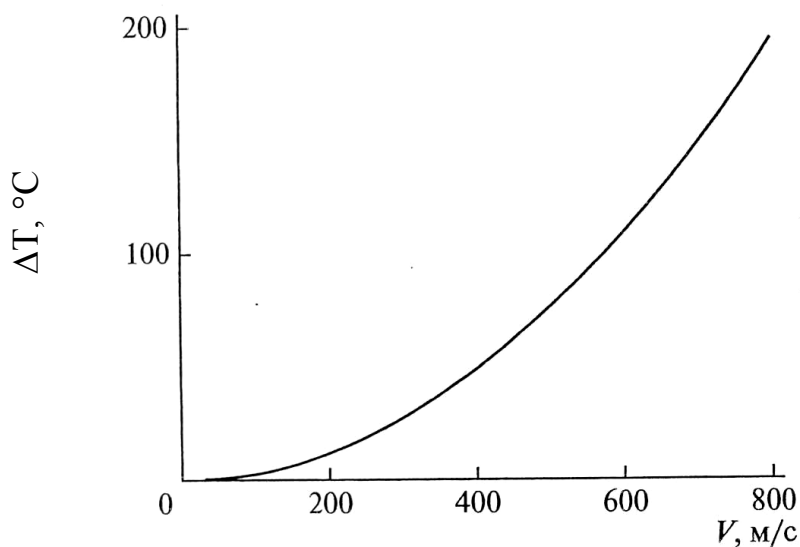


Рис. 2.55. Зависимость величины увеличения температуры ΔT волокна СВМПЭ от скорости ударника V

Таким образом, при поперечном ударе волокно находится в весьма жестких условиях. Например, при скорости ударника 500 м/с в момент удара, при переходе из состояния покоя в движение, в волокне появляется поперечное напряжение величиной ~ 500 МПа, и волокно расплющивается в поперечном направлении. При этом температура возрастает на $\sim 75^\circ\text{C}$ и формируется поперечная волна, при образовании которой расплющенное волокно начинает растягиваться в продольном направлении. На основании уравнения (2.6) продольное растягивающее напряжение для волокон Ру-сар оценивается как 1,6 ГПа. Волокно с исходной прочностью 5 ГПа выдерживает такое напряжение. По мере вовлечения в движение последующих слоев ткани вновь начинает возрастать поперечное напряжение. Оценки показывают, что поперечное напряжение зависит от величины запреградного смещения, но при ее значении 35 мм оно составляет ~ 400 МПа. Очевидно, эти напряжения менее опасны, чем при первичном ударе, поскольку продольная волна успевает распространиться на значительное расстояние от точки удара и волокна успевают «сработать» хотя бы частично. Тем не менее это напряжение превышает предел текучести свинца, и свинцовые ударники расплющиваются.

Необходимо отметить еще один момент. Поперечная волна несет ровно половину энергии волокна, а вторая половина приходится на энергию упругой деформации волокна между фронтами продольной и поперечной волн, движущихся со скоростью εc (рис. 2.54). Это означает, что неупругое соударение волокна с ударником при распространении поперечной волны происходит без выделения тепла. Точнее, оно выделяется позднее, т.е. при остановке волны и релаксации. Школьники на уроке физики учат, что при неупругом соударении выделяется тепло. Приведенный

выше анализ показывает, что при образовании поперечной волны это не так.

Вода серьезно изменяет силу трения нитей. Как следствие, при поперечном воздействии свойства влажной ткани существенно отличаются от свойств сухой ткани. Важно, что вода изменяет характер вытягивания нитей. На диаграммах сила-смещение появляются пички, свидетельствующие о вытягивании нитей по механизму скачок-остановка. При небольших силах во влажной ткани нити взаимодействуют не по законам сухого трения, а как единая мембрана. Такое поведение описано моделью D.Roylance с соавторами [92]. В этом случае существенно (в $\sqrt{2}$ раз) может уменьшаться скорость распространения звуковых волн и соответственно скорость распространения продольной волны. Как следствие, могут принципиально измениться закономерности поведения ткани при ударе.

Для оценки работы сил трения форму кривой деформирования аппроксимировали треугольником, и работа сил трения, равная площади под кривой деформирования, составляет

$$W_p = \sigma L/2, \quad (2.11)$$

здесь L —длина волокна. Способность ткани диссипировать энергию максимальная, если максимальное напряжение в волокнах достигает предела их прочности σ_f . Таким образом, формула (2.11) при $\sigma = \sigma_f$ описывает верхний теоретический предел способности волокон поглощать энергию удара. Разделяя работу сил трения W_p на $4W_e$, получаем

$$\frac{W_p}{W_e} = \frac{E}{4\sigma_f}. \quad (2.12)$$

Предполагая, что напряжение в нити σ равно пределу ее прочности σ ($\sim 2,5$ ГПа), а модуль упругости σ_f - 120 ГПа, отношение E/σ_f составляет ~ 10 . Таким образом, доля вклада работы сил трения в общую диссипацию энергии потенциально может составлять $\sim 90\%$, и основным каналом диссипации энергии будет работа сил трения нитей. Это объясняет высокую способность тканей поглощать энергию удара.

Приведенное значение можно назвать верхним теоретическим пределом, аналогичным теоретическому пределу прочности материалов. В работе [46] вклад работы сил трения в 5-6 раз превышает суммарную диссипацию энергии всеми остальными механизмами диссипации энергии. Таким образом, эффективность лучших современных тканей составляет $\sim 50\%$ от теоретического предела, что демонстрирует перспективность дальнейшей оптимизации свойств бронепакетов, с одной стороны, и невозможность революционного улучшения свойств – с другой. Это является результатом улучшения свойств легкой брони за последние 10 лет.

В заключение отметим, что вода значительно изменяет силу трения при вытягивании нитей. Как следствие, при поперечном воздействии свойства влажной ткани существенно отличаются от свойств сухой ткани. Важно, что вода изменяет характер вытягивания нитей. На диаграмме появляются пички, что свидетельствует о вытягивании нитей по механизму скачок-остановка. При небольших силах влажная ткань ведет себя не как отдельные взаимодействующие нити, а как единая мембрана. Такое поведение описывается моделью авторов работы [92]. В этом случае в $\sqrt{2}$ раз может уменьшаться скорость распространения продольной волны. Значит, могут принципиально изменяться закономерности удара. При отсутствии поверхностной обработки волокон влияние воды является необратимым и высушивание не приводит к полному возврату сил трения нитей. Причина изменения сил трения осталась невыясненной. В случае волокон Русар с гидрофобной обработкой влияние воды менее принципиальное, но силы трения изменяются весьма существенно.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Изд. НОТ, 2010.-820 с.
2. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов.- М.: Наука, 1999.-540 с.
3. Бабаевский П.П., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композитов.- М.:Химия, 1991.-350 с.
4. Пластики конструкционного назначения Под ред. Е.Б. Тростянской.- М.: Химия, 1974.-304 с.
5. Куон А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе.- М.:Химия, 1983.-280 с.
6. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. [пер с англ.] Л.: Госхимиздат, 1962.-340 с.
7. Эпоксидные смолы и материалы на их основе: каталог НИИТЭхим.- Черкассы: Изд.-1985.- 53 с.
8. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А. и др. Связующие на основе эпоксидных смол.-М.: МАТИ, 1990.-65 с.
9. Gianelis E.P. Applied Orgaometallic Chemistry.-1998.-V.12.-p.675-681.
10. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. Пособие. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. Кн.1 /Под ред. Г.С.Каца, Д.В. Милевски.- М.: Химия, 1981.-С.540-586, 710-714.
11. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы.-СПб: Изд. НОТ, 2010, с.232
12. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики.-М.:Наука, 1966.-370 с.
13. Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон. Под ред. М. С. Асланова.- М.:ВНИИСПВ, 1968.-250 с.
14. Трофимов Н.Н. и др. Анализ физико-химических процессов, происходящих в переходном слое системы стекловолокно-аппрет-связующее.- М.:НИИТЭхим, 1991.-105 с.
15. Cassidy P.E., Yager B.J. J. Macromolecular Science –Reviews in Polymer Technology.- 1971.-v.D1.- №1.-p.1-49.
16. Базальтоволоконистые материалы: сборник статей. Под ред. В.И.Костикова и Л.Н. Смирнова.- М.: ООО «Информкоонверсия», 2001.-308 с.
17. Углеродные волокна. Под ред. С.Симамура.- М.: Мир, 1994.-128 с.
18. Углеродные волокна и углекомполиты. Под ред. Э.Фитцера [пер. с англ.]- М.: Мир, 1988.-336 с.
19. Макарова Т.Л., Захарова И.Б. Электронная структура фуллеренов и фуллерентов. Под ред. В.И.Ильина. А.Я Ящика.-СПб.: Наука, 2001.-70 с.

20. Tang M.M., Bacon R.-Carben.- 1994.-v.2.- №3.-p.211-221.
21. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. Под ред. Г.Н.Кудрявцева.-М.:Химия, 1992.-236 с.
22. Park Sco-Jin. J. Mater, Science.-2000.-v.35.- №8.- p.1901-1905.
23. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.:Профессия, 2006.-624 с.
24. Hancook T.A.J. Applied Polymer Sci.-1977.-v.21.- №5.-p.1227-1247.
25. Polymer Communication.-1989.-v.30.- №6.-p.184-186.
26. Михайлин Ю.А. // Полимерные материалы.-2003.-№3, 4, 6, 7.
27. Митрофанова Т.Г. и др. // Обз. инф. НИИТЭхим. Серия «Химическая промышленность за рубежом».-1983.-Вып.8.- С.2-11.
28. Ward J.M. Brit. Polymer J.-1986.-v.18.- №4-p.216-220.
29. Киселев М.В. Моделирование строения льняного чесаного волокна и процесса дробления его комплексов: монография.- Кострома: Изд-во Костр. гос. технол. ун-та, 2009.-110 с.
30. Добринский Ю.М. и др. // ВОТ. – 1998. – Вып. 2(119).- Сер. 15.- С.22-24. 44-47.
31. Army.-1976.-v.26.- №9.-p.57.
32. Army Research Dev. and Acquistion Magazine.-1978.- №11-12.-p.5.
33. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.:Профессия, 2006.-450- 460 с.
34. Летников А.Ю. и др. Форт Технология.- 1999.- (sales@fort.ru).
35. Слугин А.И., Слугин И.В., Фомин Б.М., Николаев С.Д. Исследование и анализ баллистических свойств тканей // Текстильная промышленность.- 2001. – №6, 7.-С.38-42.
36. Вагнер Л. Легкие баллистические материалы. / Под ред. А. Бхатнагара. – М.:Техносфера, 2011.
37. Рахматулин Х.А.// Прикладная математика и механика.-1947.-Т.11.-№3.-С.379.
38. Рахматулин Х.А.// Прикладная математика и механика.-1945.-Т.9.-№6.-С.449.
39. Rogozinsky A.K., Bazhenov S.L.//Polymer.-1992.-v.33.- №7.-p.1391.
40. Walker J.D., Chocron S.//J. Appl. Mech. -2011.-v.78.- №5.-p.051021.
41. Smith J.C., McCrackin F.L., Schifer H.F.//Textile Res. J.-1958.-v.28.- p.288.
42. Smith J.C., Blandford J.M., Schifer H.F.//Textile Res. J.-1960.-v.30.- p.752.
43. Баженов С.Л., Духовский И.А., Ковалев П.И., Рожков А.Н.// Высокомолек. соед. А.-2001.-Т.43.-№1.-С.73.
44. Carr D.J.//J.Mater. Sci. Lett.-1999.-v.18.-7.-p.585.
45. Cunniff P.M.//Textile Res. J.-1992.-v.62.-p.495.
46. Ahmad M.R., Ahmad W.Y.W., Sallen J., Samsuri A.//Mater. Des.-2008.-v.29.-p.1353.

47. *Cavallaro P.V.* Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics. Naval Undersea Warfare Center Division Newport. Technical Report №12057. Rhode Island.-2011.
48. *Carr D.J., Lankester C., Peare a., Fabru N., Gridley N.*// Textile Res. J.-2012.-v.82.- №9.-p.883.
49. *Sadegh A.M., Cavallaro P.V.*//J.Eng. Fibres Fabr.-2012.-v.7.- №1.-p.10.
50. *Roylance D., Wang S.-S.*//Fibre Sci. Technol.-1981.-v.14.-p.183.
51. *Rao M.P., Duan Y., Keefe M., Powers B.M., Bogetti T.A.*//Comp. Struct.-2009.-v.-89.-p.556.
52. *Laible R.C.*// Proc. Symp. Polypropyl. Fibr.-1967.-v.9.- №17-18.-p.61.
53. *Hearle J.W.S., Leech C.M., Adeyefa A., Cork C.R.* Ballistic Impact Resistance of Multi-Layer Textile Fabrics, Report No.AD-A128064. University of Manchester.-1981.
54. *Briscoe B.J., Motamedi F.*//Wear.-1992.-v.158.- №1-2.-p.229.
55. *Duan T., Keefe M., Bogetti T.A., Cheeseman B.A.*//Int. J.Impact Eng.-2005.-v.31.- №8.-p.996.
56. *Tan V.B.C., Lim C.T., Cheong C.H.*//Int. J. Impact Eng.-2003.-V.28.-p.207.
57. *Termonia Y.*// Textile Res. J.-2004.-v.74.- №8.-p.723.
58. *Zeng X.S., Tan V.B.C., Shim V.P.W.* //Int. J. Numer. Methods Eng.-2006.-v.66.- №8.-P.1309.
59. *Dong Z., Sun C.T.*//Composites. A.-2009.-V.40.- P1863.
60. *Parsons E.M., King M.J., Socrate S.*//J.Mechan. Phys. Sol.- 2013. v.61.-P.265.
61. *Zeinstra M., Thije R.H.W., Warnet L.*//Int. J.Mater. Form.- 2009.-v.2.- №1.-P.193.
62. *Zhu D., Soranakom C., Mobasher B., Rajan S.D.*// Composites.A.-2011.-v.42.- №7.-P.868.
63. *Tan V.B.C., Tay T.E., Teo W.K.*// Int. J. Solids Struct.- 2005.-v.42.- P.1561.
64. *Bazhenov S.L.*//J.Mater. Sci. 1997.-v.32.- №15.-P.4167.
65. *Баженов С.Л.*// Высокомолек. соед. Б.-2006.-Т.48.-№10.-С.1916.
66. *Баженов С.Л., Гончарук Г.П.*// Высокомолек. соед. А.-2012.-Т.54.- №10.-С.1532.
67. *Федоров В.А., Бова В.Г., Тихонов И.В., Слугин И.В.* Сравнительный анализ весовых характеристик и баллистических свойств осколочных бронезилетов из различных нитей по стандартам. <http://npptermoteks.ru/?page=25>.
68. *Михайлин Ю.А.* Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: НОТ, 2009.
69. *Lee Y.S., Wetzel E.D., Egres R.G., jr., Wagner N.J.*//Proc. 23rd Arm. Sci. Conf. Orlando.- 2002.-P.A0-01.

70. Lee Y.S., Wetzel E.D., Wagner N.J.// J.Mater. Sci. 2003.-v.38.-P.2825.
71. Wagner N.J., Wetzel E.D. Pat. 20060234577A1US.-2006.
72. Kirkwood K.M., Kirkwood J.E., Lee Y.S., Egres R.G., Wagner N.J., Wetzel E.D.//Textile Res.J.-2004.-v.74.- №10.-P.920.
73. Kirkwood K.M., Kirkwood J.E., Lee Y.S., Egres R.G., Wagner N.J., Wetzel E.D.//Textile Res.J.-2005.-v.74.- №11.-P.939.
74. Srivastava A., Majumdar A., Butola B.S.//Mater. Sci. Eng.A.-2011.-v.529.-P.224.
75. Srivastava A., Majumdar A., Butola B.S.//Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.-2012.-v.37.-P.115-129.
76. <http://frontkit.spb.ru/newssgl.php?menu1=3&menu2=0&item=24>.
77. Rabb R.J., Fahrenthold E.P.//J.Aircraft.-2011.-v.48.- №1.-P.230.
78. Wetzel E.D., Wagner N.J.//Aircraft.-2012.-v.49.- №2.-P.671.
79. Grosberg P., Kedia S.//Textile Res.J.-1966.-v.36.-P.71.
80. Слугин И.В., Склярова Г.Б., Каширин А.И., Ткачева Л.В., Комиссаров С.В. Микрофиламентная нить Русар для средств баллистической защиты//Хим. волокна.-2006.-№1.-С.17.
81. Karahan M., Kus A., Eren R.//Int. J. Impact Eng.-2008.-v.35.-P.499.
82. http://tna.europarchive.org/20100413151426/http://www.ehow.com/how_7827767_care-bulleproof-vest.
83. Баженов С.Л., Гончарук Г.П. Влияние воды на силу трения нитей в арамидных тканях.// Высокомолек. соедин. А.-2014.-Т.56.-№2.-С.185-196.
84. Sabet A.R., Beheshty M.H., Rahimi H.//Polym. Comp.-2009.-v.30.-№10.-P1497.
85. Мэттьюз Ф., Ролингз Р. Композитные материалы. Механика и технология.М.: Техносфера.-2004.
86. Bazhenov S.L., Kozhev V.V.//J.Mater.Sci.-1991.-v.26.-P.2677/
87. Tabiei A., Nilakantan G.//Appl. Mech. Rev.-2008.-v.61.-P.010801-1.
88. Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K. Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure. Amsterdam: Elsevier.- 2009.
89. Strong A.B., Fundamentals of Composites Manufacturing. Dearborn: SME.-2008.-P.222.
90. Lin L.C., Bhatnagar A., Lang D.C.//Proc. 33rd Int SAMPE Symp. Anaheim.-1988.-P.883.
91. Базилевский А.В., Мейер Д.Д., Рожков А.Н.//Изв. РАН. Механика жидкостей и газов.- 2005.-Т.40.-С.45.
92. Roylance D., Wilde A., Tocci G.// Textile Res.J.-1973.-v.43.-P.34.

САФОНОВ ВАЛЕНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ
И МАТЕРИАЛЫ**

**Часть 4. Фотоактивные и композиционные материалы
и их защитные свойства**

Научное издание

Редактор Златкина Г.В.

Техническое редактирование и форматирование:
Строганова Г.В., Целикова Г.А., Николаева Н.А.

Подписано в печать 17.06.15 Формат бумаги 60х84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 14,94 Заказ № 350–Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ