

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

*На правах рукописи*

*Сагитова*

**САГИТОВА ФАРИДА РАВИЛЕВНА**

**НАУЧНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ И  
РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
АРМИРОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОТОКОМ  
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ  
ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ОРГАНИЧЕСКОЙ И  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

2.6.17. Материаловедение

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук  
Шарифуллин Фарид Саидович

Казань – 2025

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ВОЛОКНИСТЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.....	21
1.1 Армирующие наполнители полимерных композиционных материалов .....	21
1.2 Виды и свойства матриц композиционных материалов .....	56
1.3 Композиционные материалы на основе СВМПЭ-волокон.....	58
1.4 Виды плазменной обработки армирующих волокон .....	59
1.5 Задачи диссертации.....	69
ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИК И ОБОРУДОВАНИЯ И ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	75
2.1 Объекты исследования и их свойства .....	75
2.2 Методы и диагностические устройства, используемые для установления параметров разрядов в высокочастотном диапазоне с продувом газа при пониженном давлении .....	81
2.3 Аппаратура и методы для определения физико-механических и физико-химических характеристик волокнистых материалов и КМ с применением их в качестве армирующей составляющей .....	91
2.4 Оборудование и методики исследования химического состава, структуры и термических характеристик волокон .....	104
2.5 Технология получения КМ на основе эпоксидных и полиуретановых смол и СВМПЭ .....	106
2.6 Оценка погрешности экспериментальных результатов и оптимизация режимов плазменной модификации.....	108
Выводы по главе 2.....	110

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТКАНИ ИЗ СВМПЭ И УВ ВОЛОКОН.....	112
3.1 Влияние плазменной модификации на геометрические параметры и показатели физических свойств синтетических волокнистых материалов ..	112
3.2 Изменение АП синтетических волокон к полимерной матрице за счет воздействия ПНЭИ.....	118
3.3 Воздействие ПНЭИ на механические параметры УВ, СВМПЭ-волокон .....	124
3.4 Воздействие ПНЭИ на физико-химические характеристики УВ .....	129
3.5 Воздействие ПНЭИ на структуру УВ .....	131
3.6 Влияние воздействия ПНЭИ на характеристики модельных композитов (МК) с армирующими УВ и СВМПЭ-волоконми.....	132
3.7 Физико-химическая интерпретация метода обработки ПНЭИ синтетических материалов из СВМПЭ-волокон и УВ .....	147
3.8 Композиционные материалы с синтетическими армирующим материалами, модифицированным ПНЭИ .....	149
3.9 Механические характеристики КМ с армирующим из СВМПЭ-волокон .....	157
Выводы по главе 3:.....	159
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ТЕКСТИЛЯ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН .....	161
4.1 Воздействие ПНЭИ на геометрические и физические характеристики АДКВ и АДКТ .....	161

4.2 Изучение изменений химического состава и структуры АДКВ и АДКТ материалов под воздействием ПНЭИ.....	176
4.3 Физические, механические характеристики АДКВ, АДКТ и ПКМ с полиамидной матрицей после воздействия ПНЭИ. ....	179
4.4 Физические и механические параметры КП с армирующим из АДКВ после воздействия ПНЭИ.....	183
Выводы по главе 4.....	187
ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА АРМИРУЮЩИЕ КМ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	189
5.1 Теоретическое обоснование модификации синтетических и неорганических волокнистых структур потоком низкоэнергетических ионов.....	189
5.2 Математическая модель воздействия ПНЭИ на АДКВ и УВ .....	194
5.3 Молекулярно-динамическое моделирования воздействия ПНЭИ на СВМПЭ.....	200
Выводы по главе 5 .....	204
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТЕКСТИЛЯ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ.....	206
6.1 Научно-технологические основы создания полимерных композиционных материалов с использованием армирующего наполнителя модифицированного технического текстиля из синтетических и неорганических волокон за счет воздействия ПНЭИ .....	206
6.2 Технологические рекомендации по созданию полимерных композиционных материалов на основе модифицированного	

технического текстиля из синтетических волокон за счет воздействия ПНЭИ.....	209
6.3 Рекомендации по формированию волокнистых полимерных композиционных материалов на основе модифицированных углеродных волокнистых материалов.....	216
6.4 Схемы опытно-промышленных установок, обеспечивающих создание потока низкоэнергетических ионов .....	217
6.5 Технологические рекомендации по созданию полимерных композиционных материалов на основе модифицированного технического текстиля из неорганических волокон за счет воздействия ПНЭИ.....	219
6.6 Технико-экономическое обоснование (ТЭО) эффективности модификации армирующих для создания ПКМ путем воздействия ПНЭИ.....	225
Выводы по главе 6.....	232
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	234
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	236
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	239
Приложение А – Акты внедрения .....	240

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

С переходом на качественно новый уровень технологического развития традиционным конструкционным материалам таким, как металлы, на смену приходят композиты на основе волокон, нитей, технического текстиля и технических тканей на их основе, благодаря их высокой удельной прочности, что снижает вес изделия или конструкции при сохранении показателей прочности. Высокая удельная прочность позволяет широко применять технические ткани в создании волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ). Технический текстиль прочно вошёл в самые разные отрасли: от автомобилестроения (сиденья, ремни безопасности, шумоизоляция, элементы кузова и салона) и медицины (ортопедические корсеты, протезы, хирургические импланты) до производства спецодежды повышенной опасности (костюмы пожарных, металлургов, сварщиков), спортивного снаряжения, промышленных рыболовных сетей, канатов и парусов, судостроения (корпуса яхт, катеров, судов) и средств индивидуальной и баллистической защиты (бронезилеты, шлемы, бронепанели).

Среди синтетических волокнообразующих полимеров мировое лидерство по объёмам уверенно удерживают полиэфиры (ПЭТ), за ними следуют полиамиды (ПА), полиолефины (в первую очередь полипропилен) и углеродные волокна. Особое место занимают неорганические волокна, среди которых абсолютным лидером (более 90 % рынка армированных композитов) является аморфная двуокись кремния в виде волокон (АДКВ).

Аморфная двуокись кремния в виде волокон (АДКВ) и аморфная двуокись кремния в виде тканей (АДКТ) обеспечивают композитам (стеклопластикам и мембранным фильтрам) выдающуюся жёсткость и прочность, однако слабая адгезия на границе «полимерная матрица – армирующий наполнитель» остаётся главным ограничивающим фактором. Недостаточное сцепление приводит к расслоению, трещинообразованию и

быстрой потере эксплуатационных характеристик изделия. При этом конечные свойства композита определяются не только характеристиками матрицы и армирующего наполнителя по отдельности, но в первую очередь качеством межфазного взаимодействия.

Для повышения адгезии, полноты пропитки и максимально возможной объёмной доли наполнителя в настоящее время активно применяют различные виды модификации поверхности волокон и тканей. Современные производства синтетических и неорганических волокнообразующих материалов всё острее нуждаются в повышении физико-механических показателей, снижении обрывности при переработке, улучшении ценовой конкурентоспособности. Большинство волокон и тканей обладают гидрофобной поверхностью, что резко затрудняет их смачивание и пропитку терморезактивными и термопластичными матрицами при производстве композиционных материалов (КМ). Поэтому целесообразным является активация поверхности армирующих материалов для улучшения их капиллярности и смачиваемости. Кроме того, полиолефины имеют относительно низкую температуру плавления, что ограничивает верхний температурный предел эксплуатации готовых композитов.

Традиционные химические и физические методы модификации (аппретирование, травление, нанесение силановых покрытий и т.д.) часто требуют усложнения технологической цепочки, увеличивают расход реагентов и создают серьёзные экологические риски на многотоннажных производствах. При этом улучшение одних свойств нередко влечёт ухудшение других свойств.

В этих условиях всё большее внимание привлекают технологии низкотемпературной плазмы газовых разрядов различных типов (тлеющий, высокочастотный, СВЧ, барьерный, коронный, дуговой). Плазменная обработка позволяет целенаправленно изменять морфологию поверхности волокнообразующего материала, повышать его смачиваемость, капиллярность и адгезию к полимерам без значительного изменения

объёмных свойств. Значительный вклад в изучение влияния различных режимов плазменной модификации на текстильные и волокнистые материалы внесли работы В.К. Афанасьева, Б.Л. Горберга, В.В. Веселова, В.Е. Кузьмичева, А.И. Максимова, Б.Н. Мельникова, С.Ф. Садовой, О.А. Саркисова, А.Б. Гильман, В.А. Титова, Л.В. Шарниной, В.В. Кудинова, Н.В. Корнеевой и ряда других исследователей.

Общим недостатком большинства плазменных способов обработки является неустойчивость модифицирующего эффекта во времени, который, по различным источникам, в среднем снижается до 40% в течение 30 дней. Кроме того, проблемой являются деструктивные процессы в текстильных материалах, что затрудняет комплексное улучшение их свойств.

Множество технологических операций в текстильной и легкой промышленности, а также в других секторах, потребляющих синтетические и неорганические волокна и нити, направлены на изменение поверхностных свойств волокон и нитей, повышение их физико-механических показателей без ущерба для остальных параметров. Для модификации синтетических волокнистых материалов все чаще используют высокочастотные (ВЧ) разряды. Минимальная доля ультрафиолетового воздействия в плазме ВЧ емкостного (ВЧЕ) разряда низкого давления позволяет модифицировать материалы без их разрушения и обеспечивать долговечность плазменного эффекта. За последние десять лет основной вклад в изучение влияния неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) на свойства капиллярно-пористых и волокнистых материалов внесли исследования ученых проводимые под руководством Абдуллина И.Ш., а именно работы Шаехова М.Ф., Хамматовой В.В., Корнеевой Н.В.

В связи с этим представляет интерес создание новых полимерных КМ с модифицированными армирующими материалами потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа.



### **Степень разработанности темы исследования**

В развитие теории и практики применения высокочастотной (ВЧ) плазмы емкостного разряда пониженного давления для обработки волокнистых материалов существенный вклад внесли работы таких российских исследователей, как Абдуллина И.Ш., Абуталиповой Л.Н., Хамматовой В.В., Кудинова В.В., Корнеевой Н.В., Титова В.А. и др. Данное исследование продолжает изыскания в направлении развития теории и практики использования неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) для модификации материалов. Вопросы регулирования свойств материалов с помощью ВЧ индукционного разряда пониженного давления (ВЧИР-ПД) и ВЧ емкостного разряда пониженного давления (ВЧЕР-ПД) рассмотрены в работах Абдуллина И.Ш., Хамматовой В.В., Абуталиповой Л.Н., Зенитовой Л.А., Кудинова В.В., Корнеевой Н.В., Гриссера Х., Титова В.А. Уотерса Л., Дакробра Г., Сиов К. Однако, существенным отличием модификации КМ являются требования, предъявляемые к ним, а, именно, одновременное повышение смачиваемости, капиллярности при отсутствии деструкции, сохранение эффекта на возможно длительное время, при улучшении определенных характеристик волокнистых материалов не ухудшая других, и в результате значительное повышение адгезионной способности СВМПЭ-волокон, УВ, АДКВ и АДКТ. В связи с этим требуется углубленное исследование воздействия ВЧЕР-ПД на эти волокнистые материалы с целью придания им таких свойств, как гидрофильность, повышенная прочность и увеличение адгезии к матрице.

Данная диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы получения полимерного КМ с улучшенными свойствами и оптимальным соотношением матрицы и армирующего наполнителя путем направленного регулирования характеристик волокнистых материалов неорганической и органической природы с помощью потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа.

Диссертационное исследование проведено в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 г.г.» по теме «Разработка технологии управления микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности для отраслей экономики РФ (энергетического, строительного, нефтехимического и оборонно-промышленного комплекса)», в рамках проекта № 2196 от 01.02.2014 по теме «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами».

Результаты, представленные в диссертационном исследовании, по созданию КМ с улучшенными свойствами и оптимальным процентом содержания матрицы получены в течение периода с 2020 по 2025 гг. по разработке новых полимерных КМ с оптимальным процентом содержания матрицы за счет обработки потоком низкоэнергетических ионов волокнистых материалов неорганической и органической природы в качестве армирующего элемента.

#### **Цель и задачи диссертационного исследования**

Цель диссертационной работы является создание научно-технологических основ разработки полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами и оптимальным соотношением матрицы и армирующего наполнителя путем направленного регулирования характеристик волокнистых материалов неорганической и органической природы с помощью обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом газа.

Для этого в диссертационной работе решались такие задачи:

1. Путем анализа мирового и отечественного рынков производства и потребления волокнистых материалов неорганической и органической природы, качества КМ и требований к наполнителям волокнистой структуры из неорганических и синтетических материалов и методов их модификации, определены пути решения проблемы повышения физических и механических, адгезионных характеристик этих волокнистых материалов.

2. Обоснование выбора объектов, методов и методик исследования, видов экспериментального и опытно-промышленного оборудования.

3. Исследование влияния обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом газа волокнистых материалов на их физических и механические параметры, состав и структуру.

4. Создание физико-математической модели взаимодействия потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа с волокнистыми материалами различной химической природы.

5. Исследование физических и механических свойств и характера разрушения полученных КМ с оптимальным содержанием матрицы в КМ и модифицированными потоком низкоэнергетических ионов неорганических и синтетических волокнистых материалов.

6. Разработка технологических решений получения композитов с волокнистыми наполнителями из неорганических и синтетических материалов обработанных потоком низкоэнергетических ионов.

**Объект диссертационного исследования.** Волокнистые материалы органической и неорганической природы с их применением в качестве армирующих наполнителей с наиболее широко применимыми полимерными матрицами (ЭД-20, полиуретановые смолы и ПА), композиционные материалы.

**Предмет диссертационного исследования.** Теория и практика получения КМ с улучшенными свойствами и оптимальным содержанием

матрицы путем направленного регулирования характеристик волокнистых материалов.

**Соответствие исследования паспорту научной специальности.**

Диссертация выполнена в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» ВАК Минобрнауки РФ (технические науки) и подпунктами 1, 2, 4, 5, 15.

**Научная новизна диссертационного исследования**

1. Впервые созданы научно-технологические основы получения ПКМ с улучшенными физическими и механическими характеристиками и оптимальным содержанием матрицы с армирующими элементами из неорганических и синтетических волокнистых материалов за счет обработки их потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа, базирующихся на физико-математической модели взаимодействия потока низкоэнергетических ионов, с неорганическими и синтетическими волокнистыми (СВМПЭ-волокна, УВ, АДКВ, АДКТ) материалами, учитывающие конформационные процессы, происходящие при таком виде плазменной обработки и приводящие к высокой степени упорядочивания структуры, включая наноструктуру СВМПЭ, увеличения их удельной поверхности, формирования захороненных слоев частиц из плазмы, которые обеспечивают создание активных радикалов и функциональных групп, без каких-либо деструктивных процессов (п.1 паспорта специальности 2.6.17.).

2. Впервые установлен единый механизм обработки волокнистых материалов независимо от их физической и химической природы, заключающийся в воздействии на поверхность потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа (70-100эВ), а в объеме волокнистой структуры - за счет процессов рекомбинации заряженных частиц в несомостоятельных разрядах, формируемых в порах и межволоконных пространствах (п.4 паспорта специальности 2.6.17.).

3. Впервые за счет плазменной объемной модификации волокнистых материалов реализован процесс оптимизации содержания массы матрицы и армирующего наполнителя при создании ПКМ с оптимальной удельной плотностью позволяющей обеспечить наибольшую прочность, благодаря максимальной АП волокнистого материала к полимерным матрицам и улучшению физических, механических характеристик, структуры и неизменности эффекта модификации во времени (п.5 паспорта специальности 2.6.17.).

4. Установлено, что для модификации волокнистых материалов неорганической и органической природы применяются одни и те же плазмообразующие газы – аргон, воздух, а прочность соединения существенно возрастает, для синтетических волокон как с эпоксидной, так и с полиуретановой матрицами, а для АДКВ материалов с полиамидной и эпоксидной матрицами, при этом повышается температура начала термодеструкции для всех исследуемых волокнистых материалов не менее чем на 40% (п.1 паспорта специальности 2.6.17.).

5. Установлено, что модификация с помощью потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа повышает за счет увеличения смачиваемости синтетических и неорганических волокнистых материалов не менее чем на 70% и увеличения удельной площади поверхности более чем на 4,4%, показатели межслоевой сдвиговой прочности и предела прочности на изгиб для СВМПЭ материала не менее 2 раз, а углеродных – до 30%, при этом разрушение ПКМ происходит как единого материала, то есть адгезия между армирующим элементом и матрицей носит когезионный характер (п.2 паспорта специальности 2.6.17.).

6. Установлено, что повторная обработка готовых элементов армирующих волокнистых материалов непосредственно перед процессом пропитки материалом матрицы, которая подвергает модификации торцевые части, до этого подвергнутые лишь объемной плазменной обработке,

позволяет повысить прочность на 20% КМ по сравнению с материалами с первичной обработкой плазмой (п.5 паспорта специальности 2.6.17.).

7. Разработаны экологичные высокоэффективные методы и технологические схемы получения облегченных высокопрочных с улучшенными физическими и механическими характеристиками ПКМ путем модификации потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разряда пониженного давления с продувом газа, синтетических и неорганических волокнистых материалов для производства, медицинских инструментов, КМ, панелей, применяемых для автомобильной техники (п.15 паспорта специальности 2.6.17.).

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Установлены параметры воздействия потока низкоэнергетических ионов, при которых происходит наиболее существенное изменение физических, механических характеристик волокнистых материалов:

1.1 Для синтетических волокнистых материалов (СВМПЭ-волокон и тканей, углеродных волокон и тканей)  $W_i = 77,5$  эВ, ( $W_p = 1,8$  кВт),  $j_i = 0,83$  А/м<sup>2</sup>; для СВМПЭ материалов  $P = 26,6$  Па,  $t = 3$  мин.,  $G_{ar} = 0,04$  г/с для углеродных материалов  $P = 50$  Па,  $G_{воздух} = 0,04$  г/с,  $t = 20$  мин.

1.2 Для неорганических волокнистых материалов (АДКВ и АДКТ):

1.2.1 АДКВ  $W_i = 80$  эВ,  $j_i = 0,835$  А/м<sup>2</sup>,  $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ar} = 0,04$  г/с.

1.2.2 АДКТ -  $W_i = 75$  эВ,  $j_i = 0,83$  А/м<sup>2</sup>,  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ar+воздух} = 0,04$  г/с (Ar – 70%, воздух – 30%).

2. Установленные параметры воздействия потока низкоэнергетических ионов ПНЭИ позволили увеличить характеристики армирующих наполнителей: развитость поверхности (увеличение до 4,4% СВМПЭ-волокон) при неизменном объеме позволяет увеличить удельную площадь поверхности; для УВ - Кулон-500/007 до 19,5%, для Т300 до 124,0%, а для АДКВ – на 16,5%, для АДКТ рельефный профиль увеличивается на 7%. При этом смачиваемость для УВ возрастает на 70%, угол смачивания - до 40%, смачиваемость для СВМПЭ-волокон, повышается до 86%, угол смачивания

после воздействия ПНЭИ не удается измерить, так как капля воды мгновенно поглощается тканью, что связано с возникновением существенной гидрофильностью, для АДКТ – на 70%. Разрывная нагрузка для УВ возрастает до 20%, для СВМПЭ-волокон практически не меняется, однако существенно повышается область упругой деформации с повышением термостойкости, для АДКВ и АДКТ – в 2 раза и на 27% соответственно.

3. Разработаны композиционные материалы с модифицированными ПНЭИ армирующими наполнителями, имеющие оптимальное содержание матрицы и за счет максимального межфазового взаимодействия имеющие уникальные регулируемые физические и механические характеристики:

3.1 с армирующими из УВ и СВМПЭ имеют повышенный предел прочности на изгиб и межслоевую сдвиговую прочность; до двух раз выше исходных для СВМПЭ материалов и до 30% углеродных; при этом ударная прочность КМ с СВМПЭ-тканью достигает 90 Дж. Предел прочности при растяжении для СВМПЭ материалов в 1,3 раза, для углеродных материалов на 15% выше исходных, а модуль упругости возрастает до 20%, для СВМПЭ армирующих, а модуль упругости при сжатии для углеродных материалов возрастает до 16% по сравнению с исходным;

3.2 ПКМ с полиамидной матрицей и армирующим из аморфной двуокиси кремния в виде волокон имеет предел прочности на разрыв до 25% и ударную вязкость на 75% выше после воздействия ПНЭИ на армирующее; по сравнению с исходным; ПКМ армированный аморфной двуокисью кремния в виде ткани имеет предел прочности на разрыв на 40% выше исходного.

4. Значительное повышение механических характеристик ПКМ, в которых армирующее имеет замасливатель, при его удалении при использовании ПНЭИ играет существенную роль обработка торцевых окончаний, что в традиционной технологии невозможно. Эти необработанные торцевые окончания в традиционной технологии и служат первопричиной разрушения ПКМ.

4.1 Разработаны технологические рекомендации для создания композиционных материалов с синтетическими и неорганическими армирующими наполнителями, имеющими оптимальное соотношением матрицы и армирующего наполнителя и повышенные регулируемые физические и механические характеристики, позволяющие значительно повысить их эксплуатационные характеристики.

Результаты диссертационной работы внедрены в ООО «ПТО «Медтехника»» г. Казань и ООО «Ирис-НН» г. Нижний Новгород с суммарным экономическим эффектом 8,49 млн. руб. в год.

### **Методология и методы исследования**

При выполнении работы применяли современные методы исследования: комплекс диагностической аппаратуры и приборов для определения параметров и их контроля в ВЧ-разрядах и плазменной струе, а также в слое положительного заряда. Для исследования характеристик волокнистых материалов и полимерных композиционных материалов использовались как стандартные так и разработанные в работе методы, а также высокотехнологичные методы: инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская компьютерная томография, многоэлементный анализ проводимый методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ИСП-МС) по методике NSAM 499-АЭС/МС и экстрагирования, дифференциальную сканирующую колориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГА), механические характеристики КМ исследовались на «Instron 3382», Shimadzu AGS-X Auto graph, Shimadzu AGS-shux, Instron 5882 с навесным экстензиометром, Epsilon 3542-050M-100-ST и Epsilon 3575-AVG-NT2, рентгеноструктурный анализ, термомеханический анализ (ТМА), малоугловая рентгенокопия (NanoStar). Прочность соединения волокнистого материала с матрицей определяли методом wet-pull-out. Для оптимизации режимов воздействия ПНЭИ в плазме ВЧИ и ВЧЕ-разрядов пониженного давления применялся метод многофакторного планирования эксперимента и статистического метода обработки результатов экспериментов с использованием пакета программ



Statistica. При создании молекулярно-динамической модели воздействия ПНЭИ на СВМПЭ-волокнистые материалы использовалась программа LAMMPS, а для волокнистых материалов с замасливателем – метод Монте-Карло. Результаты диссертационной работы сравнивались и сопоставлялись с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Научно-технологические основы получения ПКМ с улучшенными физическими и механическими характеристиками и оптимальным соотношением матрицы и армирующих элементов из неорганических и синтетических волокнистых материалов за счет обработки их потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа, базирующихся на физико-математической модели воздействия потока низкоэнергетических ионов с синтетическими и неорганическими волокнистыми (СВМПЭ-волокна, УВ, АДКВ, АДКТ) материалами.

2. Результаты комплексных исследований физических и механических характеристик волокнистых материалов неорганической и синтетической природы при воздействии на них потока низкоэнергетических ионов инертных и реакционноспособных газов, которые позволили установить единый механизма обработки этих армирующих, а, именно, создание активных радикалов, функциональных групп с содержанием кислорода, упорядочивания структуры за счет конформационных изменений без деструктивных изменений и приводящих к существенному повышению гидрофильности, и увеличению удельной площади поверхности, позволяющих увеличить адгезионную способность их с полимерной матрицей и основных физических и механических параметров.

3. Результаты экспериментальных исследований состава и структуры волокнистых материалов органической и неорганической природы при воздействии на них потока низкоэнергетических ионов, позволившие подтвердить, что данные воздействия приводят к упорядочиванию

структуры, образованию гидроксильных и карбоксильных групп за счет внедрения ионов плазмы в поверхностный слой и, как следствие, формирования свободных радикалов, которые и формируют гидроксильные группы, и увеличение удельной площади поверхности. Захороненные слои частиц из плазмы обеспечивают сохранение описанных эффектов не менее чем три месяца для всех волокнистых материалов, а для СВМПЭ-материалов – не менее 5 лет.

4. Результаты создания композиционных материалов с оптимальным содержанием матрицы и наибольшими прочностными характеристиками за счет объемной модификации волокнистых материалов, реализуемой формируемыми в порах и межволоконном пространстве несамостоятельных разрядов.

5. Результаты исследования, созданных композиционных материалов с армирующими, подвергнутыми воздействию потока низкоэнергетических ионов, устанавливающее, что за счет увеличения их смачиваемости с полимерной матрицей и увеличения удельной площади поверхности существенно возрастает межслоевая прочность и разрушение полимерного композиционного материала происходит как единого целого, следовательно, адгезия между армирующим и матрицей имеет когезионный характер.

6. Результаты экспериментальных исследований воздействия потока низкоэнергетических ионов на готовые элементы армирующих непосредственно перед процессом пропитки материала матрицей, которое позволяет дополнительно повысить прочностные характеристики КМ на 20% по сравнению с первичной обработкой ПНЭИ, что связано с дополнительной обработкой торцевых частей волокнистых материалов, которые не подвергались воздействию ПНЭИ. Это позволяет избегать создания концентраторов напряжений в области торцевых частей армирующего.

7. Технологические рекомендации создания экологичных высокоэффективных методов и схем получения высокопрочных с улучшенными физическими и механическими характеристиками ПКМ с оптимальным содержанием матрицы за счет модификации потоком

низкоэнергетических ионов армирующих из неорганических и синтетических волокнистых материалов для производства из них полимерных медицинских изделий, упрочняющих элементов для автомобильной техники.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечены использованием современных методов исследования, сочетающихся со стандартными и специальными методами определения характеристик и свойств армирующих и полимерных композиционных материалов, корреляцией полученных результатов друг с другом и количественным и качественным согласованием полученных данных с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

**Апробация работы** Основные результаты диссертационного исследования доложены и обсуждены на: III Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2022); XIII конференции «Современные средства диагностики плазмы и их применение» (Москва, 2022); V Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2022); XII Всероссийской конференции по физической электронике (Дагестан, 2022, 2024); Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2023); L Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2023); IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школьно-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023); XXIV ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры» (Москва, 2023); XV международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2023); IV Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2023); XIV конференции «Современные средства диагностики плазмы и их применение» (Москва, 2024); X международном симпозиуме по теоретической и прикладной

плазмохимии (Иваново, 2024); II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, 2024); XVII Международном Российско-Китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Екатеринбург, 2025); III Всероссийской конференции с международным участием «Материаловедение-2025», (Казань, 2025).

**Личный вклад автора** заключается в формулировке проблемы, определении направления и способов исследования, достижению, анализе, обобщении и объяснении полученных результатов. Работа представляет обобщение исследований автора в области воздействия потока низкоэнергетических ионов на неорганические и синтетические волокнистые материалы, применяемые в качестве армирующих при изготовлении полимерных материалов, а также создания полимерных композиционных материалов с улучшенными физическими и механическими характеристиками и оптимальным содержанием матрицы. Представленные в диссертации результаты являются личными исследованиями автора и его опубликованных трудов, опубликованных в соавторстве.

**Публикации.** Результаты работы отражены в 46 печатных работах, в том числе в 12 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в 5 статьях в научных журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus/Web of Science, в 5 статьях в иных научных журналах, остальные – в материалах конференций различного уровня.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа включает в себя: введение, 6 глав, заключение, список литературы из 405 наименований, 82 таблицы, 123 рисунка, одно приложение и представлена на 307 страницах машинописного текста.

Выражаю искреннюю благодарность и признательность профессорам Абдуллину И.Ш. и Зенитовой Л.А., д.т.н. Желтухину В.С., Шаехову М.Ф. и к.т.н. Некрасову И.К. за помощь в проведении экспериментальных и теоретических исследований.

## **ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ВОЛОКНИСТЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Исследовалось состояние мирового рынка по производству и применению АДКВ и АДКТ, УВМ, волокон СВМПЭ, ткацкой продукции из них, определены области их использования в полимерных КМ в виде армирующих элементов. Рассмотрены свойства и особенности неорганических и синтетических волокон, обоснована необходимость применения потока низкоэнергетических ионов для обработки армирующих материалов при создании нового поколения КМ. Проведен анализ существующих методов модификации неорганических и синтетических волокнистых материалов. Сформулированы цель и задачи диссертации.

### **1.1 Армирующие наполнители полимерных композиционных материалов**

Количество разновидностей наполнителей к настоящему времени превысило 200 наименований. Виды армирующих элементов постоянно увеличиваются. Это связано с расширением областей применения композиционных материалов. Наполнители делятся на: дисперсные, волокнистые, тканые.

В первую очередь наполнители характеризуются морфологией и удельной поверхностью, которая существенно влияет на адгезионную прочность с матрицей.

Волокнистые материалы по своей природе подразделяются на неорганические и синтетические. В группе волокнистых неорганических материалов особое место занимают аморфная двуокись кремния в виде волокон (АДКВ) и аморфная двуокись кремния в виде ткани (АДКТ) [1-3].

### 1.1.1. Неорганические волокнистые материалы – АДКВ и АДКТ

#### 1.1.1.1 Типы АДКВ

Согласно международной классификации ASTM D578-98, армирующие материалы на основе аморфной двуокиси кремния подразделяются на две ключевые группы: изделия универсального применения, на которые приходится порядка 90% всего объема производства, и специализированные разновидности, ориентированные на конкретные эксплуатационные задачи. Каждая марка таких материалов обладает характерным набором свойств, отражающих особенности технологии их получения и последующего использования (рис. 1.1) [4–5].

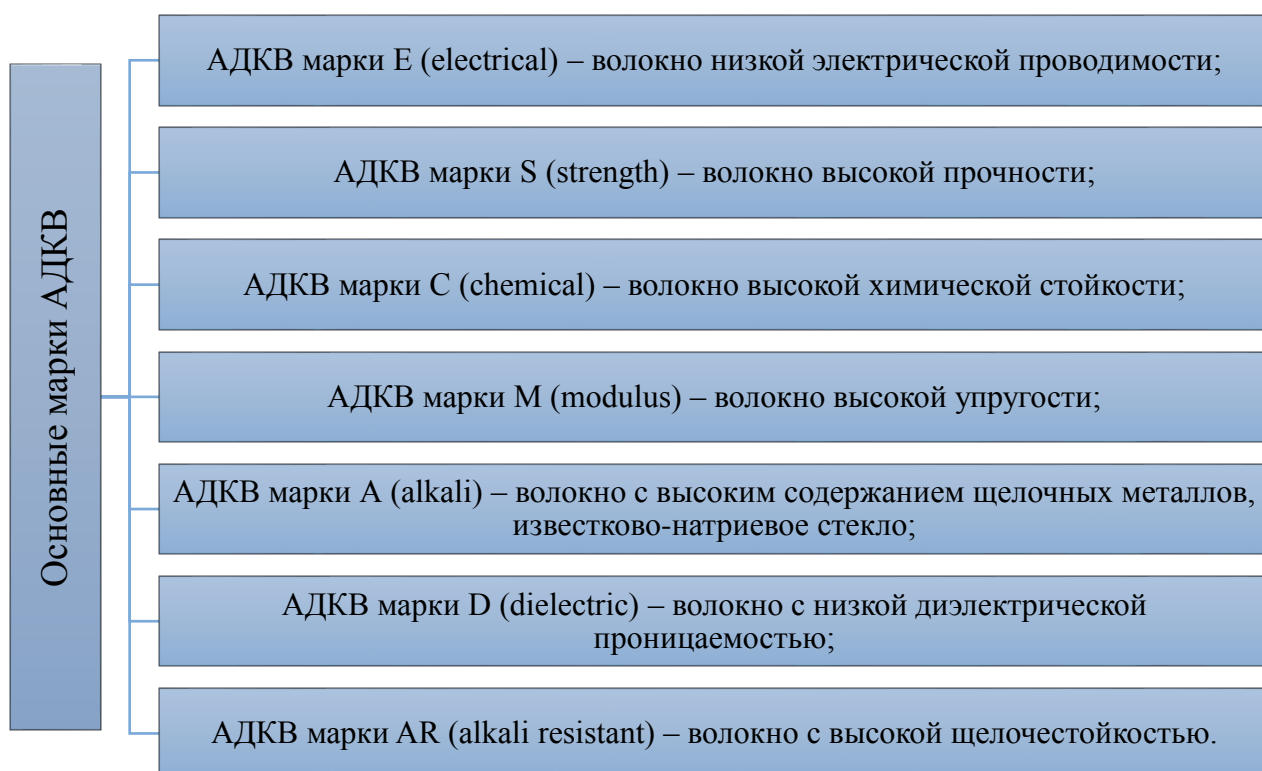


Рисунок 1.1 – Основные марки вырабатываемых АДКВ

В таблицах 1.1 и 1.2 систематизированы данные о химическом составе различных марок АДКВ и их ключевых физико-механических параметрах. Представленные значения позволяют проследить зависимость

эксплуатационных свойств материала от используемого сырья и технологических условий его получения.

Таблица 1.1 – Компоненты для производства непрерывного АДКВ

Компонент	Тип АДКВ						
	«Е» с B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«Е» без B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«S»	«AR»	«ECR»	«D»	АДКВ
SiO <sub>2</sub> , %	52-56	59-60	60-65,5	58,3-60,6	58,2	72-75	99,5-99,9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4-6	-	-	-	-	21-24	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	12-15	12-13	23-35	0,2	11,6	0-1	-
CaO, %	21-23	22-23	0-9	-	21,7	0-1	-
MgO, %	0,4-4	3-4	6-11	-	2	0,5-0,6	-
ZnO, %	-	-	-	-	2,9	-	-
TiO <sub>2</sub> , %	-	-	-	0-2,8	2,5	-	-
ZrO <sub>2</sub> , %	0,2-0,5	0,5-1,5	0-1	18,1-21,2	-	-	-
Na <sub>2</sub> O, %	0-1	0,6-0,9	0-0,1	13,0-14,1	1	0-4	-
K <sub>2</sub> O, %	0-0,2	0-0,2	-	0-2,8	0,2	0-4	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,2-0,5	0,2	0-0,1	-	0,1	0,3	-
F <sub>2</sub> , %	0,2-0,7	0,1	-	-	-	-	-

Таблица 1.2 – Основные физико-механические характеристики типов АДКВ

Тип АДКВ	Наименование показателя			
	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , ГПа	$T$ форм-ия, °С
«Е» с B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3100-3500	4,5-4,9	76-78	1160-1196
«Е» без B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3100-3500	4,6	80-81	1260
«S»	4380-4590	4,5-4,9	88-91	1565
«AR»	3100-3500	2-2,4	72-74	1260-1300
«ECR»	3100-3500	4,5-4,9	80-81	1213-1235
«D»	2410	-	52	770
Кварцевое	3400	5	69	2300

Для создания КМ наиболее широко применяются АДКВ типа «Е» [5-6].

#### 1.1.1.1.1 АДКВ типа «Е»

Среди армирующих материалов на основе аморфной двуокиси кремния типа «Е» может изготавливаться как с включением оксида бора, так и без него. В первом случае химический состав представлен системами SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> – CaO – MgO – B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> – CaO – B<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, тогда как боросодержащий

компонент отсутствует во втором варианте ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ ). Концентрация кремнезёма в массе материала изменяется от 59 до 61% для образцов с  $\text{B}_2\text{O}_3$  и от 52 до 56% для образцов без него. Независимо от рецептуры, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  колеблется в пределах 12–15%, а  $\text{CaO}$  — в диапазоне 21–23%. Количество  $\text{MgO}$  во многом определяется сырьём, в частности присутствием доломита, и может составлять менее 1–3,5% [6–7].

Технологические параметры также различаются: для производства боросодержащих волокон требуется температура плавления порядка 830–860 °С и формирования — 910–920 °С, тогда как их аналоги без  $\text{B}_2\text{O}_3$  нуждаются в значительно более высоких температурах (плавление 1050–1064 °С, формование 1140–1185 °С). Это делает последние более экологичными, но одновременно повышает энергозатраты и себестоимость конечного материала.

По прочности на разрыв оба варианта волокон типа «Е» идентичны: 3100–3800 МПа. Удаление бора обеспечивает два ключевых преимущества: рост модуля упругости на ~6 %, и увеличение кислотостойкости более чем в 7 раз, благодаря чему свойства материала приближаются к стеклу ECR.

К числу эксплуатационных преимуществ «Е»-типа относятся устойчивость к вибрации и истиранию, низкий коэффициент линейного расширения и теплопроводность, высокая электрическая сопротивляемость, а также негорючесть и долговечность благодаря стойкости к биологическому разрушению [8–9]. Исключение  $\text{B}_2\text{O}_3$  дополнительно повышает плотность волокна на 3 %, а также увеличивает показатель преломления света и диэлектрическую проницаемость. Эти изменения особенно ценны при изготовлении печатных плат, тогда как для композиционных материалов общего назначения они, как правило, не имеют решающего значения.

#### 1.1.1.2 Замасливатели в производстве АДКВ и их назначение

В зависимости от функционального предназначения непрерывных АДКВ) покрытия, наносимые на их поверхность в ходе производства и последующей обработки, известные как замасливатели, классифицируются на прямые (гидрофобно-адгезионные, применяемые непосредственно при формировании АДКВ) и технологические (вводимые на этапе переработки)



[10-11]. Технологические составы предназначены для минимизации износа и повреждений непрерывных АДКВ во время их переработки в текстильные продукты. Прямые замасливатели, помимо этого, способствуют усилению сцепления поверхности АДКВ с полимерной основой в процессе создания композитных структур. Ключевые ингредиенты замасливателей, доступные в открытых источниках, иллюстрированы на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Основные компоненты замаслевателей АДКВ

При формировании армирующих материалов на основе аморфного диоксида кремния (кварцевого стекловолокна) обычно используют прямые (постоянные) замасливатели. В отдельных случаях их наносят после термохимического удаления временного технологического покрытия.

В отличие от временных составов, постоянные замасливатели остаются на поверхности волокна в течение всего срока эксплуатации. Они выполняют несколько ключевых функций: защищают волокно от повреждений, стабилизируют его эксплуатационные характеристики, обеспечивают образование прочных химических связей как со стеклом, так и с полимерной матрицей. Такие технологии широко применяются в производстве комплексных нитей из аморфного диоксида кремния высокой чистоты (АДКВ), включая материалы конструкционного назначения.

Особо важное значение имеет равномерность и точное количество замасливателя на поверхности. Недостаточное содержание повышает коэффициент трения и приводит к охрупчиванию волокна. Избыточное — вызывает проскальзывание нитей, сползание намотки и может негативно сказаться на физико-механических свойствах армирующих элементов [11]. Совокупность основных требований к замасливателям представлена на рисунке 1.3.

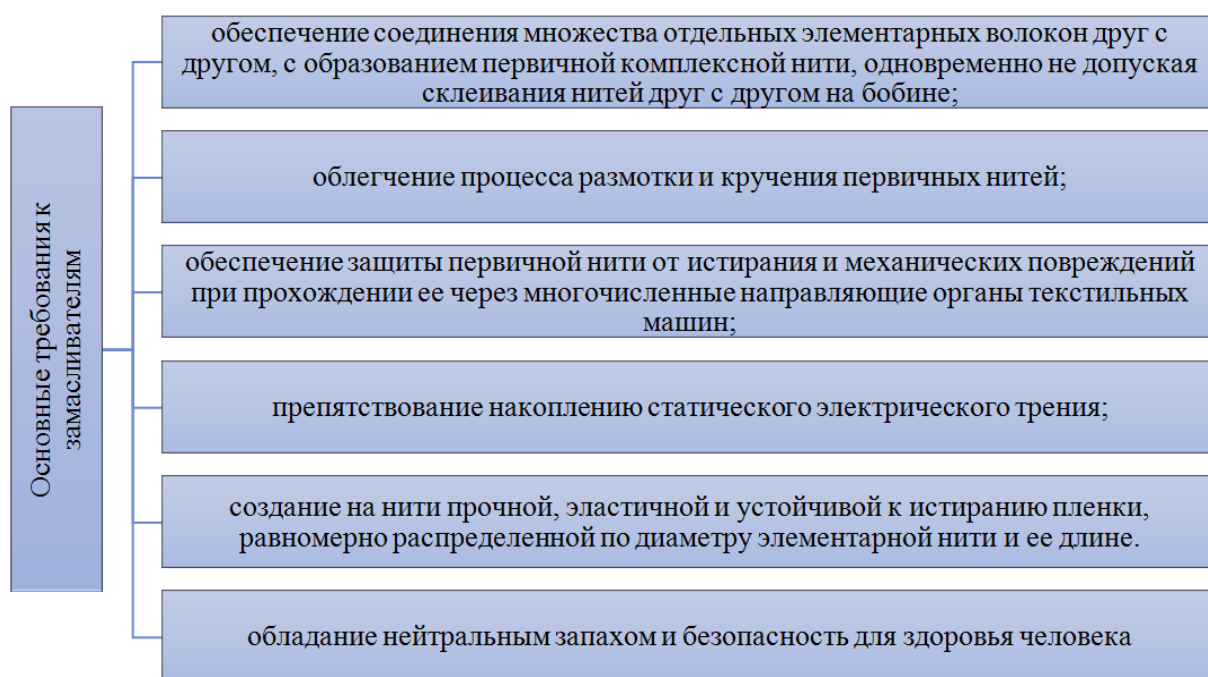


Рисунок 1.3 – Основные требования к прямым и технологическим замасливателям

Среди технологических замасливателей наибольшее распространение получила многокомпонентная эмульсия на водной основе, в состав которой входит парафиновая дисперсия.

Что касается прямых составов, то для снижения ломкости и предотвращения взаимного истирания армирующих материалов на основе аморфной двуокиси кремния, а также для повышения удерживающей способности нитей и улучшения адгезии с полимерным связующим, ВНИИСПВ были разработаны замасливатели типов «4Э», «А-41», «4П» и «4С». Их основу составляют кремнийорганические соединения либо водные дисперсии ПВА, характеристики которых приведены в таблице 1.3 [12].

Таблица 1.3 – Компоненты прямых АДКВ замасливателей

Тип замасливателя	Массовая доля компонента замасливателя, %			
	ПВА	ДБС	ПЭГ-13	ПЭГ-35
1	2	3	4	5
«4Э»	3,0±0,1	1,0±0,02	2,00±0,05	4,0±15,1
«4П»	3,0±0,1	1,00±0,02	0,50±0,01	1,00±0,02
«А-41»	–	2,00±0,05	–	–
№76	–	2,00±0,05	0,40±0,01	0,70±0,01

Продолжение таблицы 1.3

Тип замасливателя	Массовая доля компонента замасливателя, %			
	ГВС-9	АГМ-9	Уксусная кислота	ДЦУ
1	6	7	8	9
«4Э»	–	0,50±0,01	0,10±0,01	–
«4П»	1,00±0,02	–	0,025±0,005	–
«А-41»	–	–	–	2,50±0,05
№76	–	0,50±0,01	0,15±0,01	2,00±0,05

Окончание таблицы 1.3

Тип замасливателя	Массовая доля компонента замасливателя, %		
	Продукт 139-10В	Политерпены нестабилизированные	Вода
1	10	11	12
«4Э»	–	–	до 100
«4П»	–	–	до 100
«А-41»	1,80±0,05	–	до 100
№76	–	3,0±0,1	до 100

После нанесения замасливающего состава влажность комплексной нити на основе АДКВ обычно достигает 11–13%. Однако для обеспечения стабильной переработки этот показатель необходимо снизить до уровня 1–2%. С этой целью применяется предварительное осушение, как правило с использованием электронагревателей. При этом важно строго соблюдать температурный режим, соответствующий конкретному типу замасливающего состава, чтобы избежать разрушения его функциональных компонентов.

### 1.1.2 Текстильная переработка АДКВ

Исходная комплексная нить из АДКВ или прямой ровинг (директ-ровинг) [13], представляющий собой пучок некрученых нитей, подвергается дальнейшей трансформации в разнообразные текстильные продукты, такие как рубленые волокна АДКВ, АДКТ, маты и нетканые полотна из рубленого АДКВ, а также комплексные нити АДКВ.

Изготовление АДКТ во многом повторяет классические схемы ткацкого производства: используется переплетение нескольких систем нитей с формированием полотняных, саржевых, атласных (сатиновых) и их модифицированных вариантов. Для конструкционных целей могут применяться более сложные решения — объёмные либо многослойные переплетения [14]. Декоративные образцы, напротив, отличает широкий спектр узорчатых структур, включающих как крупный, так и мелкий раппорт.

По завершении ткачества стеклоткань, в зависимости от назначения, проходит дополнительные виды финишной обработки — термофиксацию, аппретирование, пропитку специальными составами, ламинирование или соединение с другими материалами. Эти операции обеспечивают создание многокомпонентных структур с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

### 1.1.3 Применение АДКВ в производстве композиционных материалов

Материалы на основе аморфной двуокиси кремния играют центральную роль в создании современных композиционных структур, включённых в перечень Критических технологий РФ (утверждён Президентом РФ 21.05.2006). Их эксплуатационные характеристики придают конечным изделиям высокую прочность, устойчивость к деформациям скручивания, разрыва и изгиба. Особенно эффективно такие армирующие элементы проявляют себя в тонкостенных конструкциях толщиной 5–100 мм,

где использование иных способов армирования оказывается ограниченным [15–16].

Полимерные композиции, армированные этими материалами, при одинаковых прочностных показателях обладают меньшей массой. Это качество особенно востребовано при проектировании авиационной техники, а также спортивного и спасательного оборудования. Иллюстративный перечень сфер применения таких композитов представлен на рисунке 1.4.

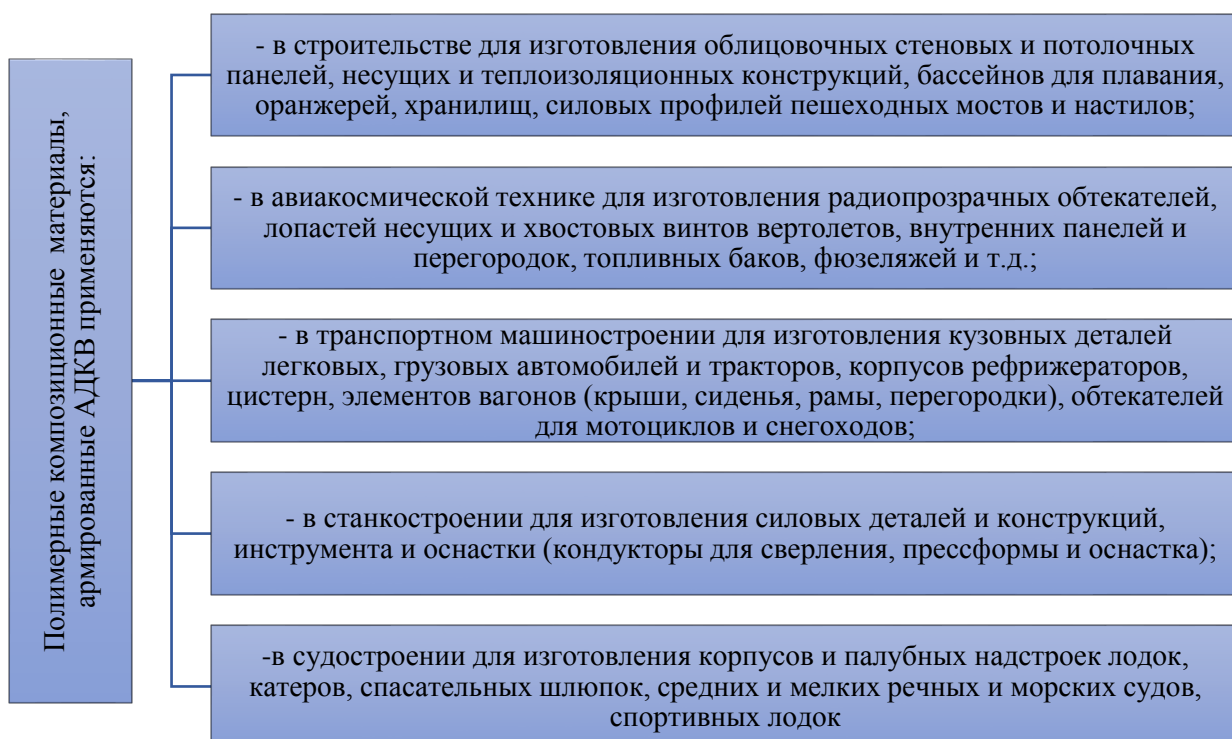


Рисунок 1.4 – Сферы применения полимерных композиций, армированных АДКВ

Приоритетное значение аморфной двуокиси кремния в армирующих наполнителях определяется её универсальностью: материалы находят применение как в гражданских отраслях, так и в оборонно-промышленном комплексе. Их использование известно уже на протяжении длительного времени, чему способствует приемлемая стоимость и стабильная доступность. Номенклатура выпускаемых изделий достаточно широка: варьируются как химические добавки, так и диапазоны прочностных характеристик и размеров. Тем не менее, подобные материалы имеют и

недостатки: высокая хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, которые снижают уровень адгезии с полимерной матрицей.

Аморфная двуокись кремния в виде волокон используется в качестве армирующего компонента как в термопластичных полимерах (например, полиамиде, полипропилене, поликарбонате и др.), так и в термореактивных связующих — эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и фенолформальдегидных олигомерах [17–20].

Именно такие армирующие элементы в значительной мере определяют прочность композиционного материала, тогда как полимерная матрица выполняет распределяющую функцию, перераспределяя нагрузки и возникающие при этом механические напряжения. Характеристики конечного композита зависят не только от свойств исходных компонентов, но и от геометрии армирующих элементов, а также от типа текстильной структуры, применяемой при их взаимном расположении.

Наибольшую анизотропию демонстрируют протяжённые волокнистые образования, и материалы на их основе также проявляют выраженную направленность свойств. В противоположность этому, композиции, изготовленные с использованием холстов из хаотично ориентированных волокон, характеризуются меньшей анизотропией в продольном направлении и большей — в поперечном. При трёхмерном беспорядочном армировании достигается практически изотропное распределение характеристик.

Принципиальное отличие композитов на основе аморфной двуокиси кремния от текстильных аналогов заключается в том, что армирующими элементами здесь выступают не тканые структуры, а отдельные волокна [21]. Это позволяет упростить технологию изготовления изделий, ускорить процесс формования и одновременно снизить риск возникновения анизотропии, свойственной текстильным вариантам. При этом не следует забывать, что итоговые механические свойства определяются не только наполнителем: поведение материала зависит и от матрицы, в которой могут доминировать как хрупкие, так и пластические деформации [21–22].

Упрочнение композиционных структур связано с сочетанием компонентов, обладающих различными показателями прочности и модуля упругости. Введение армирующего наполнителя формирует межфазные границы и переходные зоны, отличающиеся повышенной прочностью. Экспериментально показано, что равномерное распределение жёстких элементов в более пластичной среде способствует образованию прочных приграничных областей [23]. Увеличение длины волокон усиливает адгезионное взаимодействие и повышает общий упрочняющий эффект, тогда как уменьшение диаметра приводит к большей однородности структуры и трансформирует волокно в полноценный конструкционный элемент [23–25]. Таким образом, применение волокнистых наполнителей с высоким соотношением длины к диаметру обеспечивает оптимальный баланс массы и прочности композиционного материала.

#### 1.1.4 Технология обработки АДКВ армирующих наполнителей полимеров

Одним из эффективных направлений повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов считается поверхностная активация армирующих волокон, благодаря которой усиливается их взаимодействие с полимерной матрицей [26]. В зависимости от выбранного метода обработки изменяются характеристики поверхности: возрастает химическое сродство и смачиваемость, увеличивается адгезионная прочность, улучшается биосовместимость, а также повышается стойкость к агрессивным средам, износостойчивость и даже способность к обеззараживанию [27–30].

Рост экологических требований и необходимость энергосбережения стимулируют пересмотр традиционных технологий, особенно тех, что сопряжены с интенсивным расходом воды. В этой связи ведущие исследовательские центры промышленно развитых стран сосредоточили внимание на поиске альтернативных методов обработки. Одним из наиболее

востребованных решений последних лет стала плазменная модификация, применяемая как в условиях атмосферного давления, так и в вакууме [31–35].

#### 1.1.4.1 Адгезия и адгезионная прочность ПКМ с АДКВ

Исследователи отмечают, что прочностные характеристики полимерных композитов определяются не только свойствами полимерной матрицы, но и качеством армирующих волокон [35–44]. При этом ключевое значение имеют процессы, протекающие на межфазных границах. Именно сила сцепления волокна с матрицей обеспечивает передачу напряжений между компонентами и напрямую влияет на общую прочность армированного материала [35–38]. Эффективность использования армирующих наполнителей во многом определяется межфазными характеристиками, которые задают предел реализации их механического потенциала [39–44].

Одним из эффективных способов повышения адгезии кварцевых армирующих волокон к матрице служит окислительная активация их поверхности. В результате окисления резко возрастает концентрация полярных функциональных групп, что активирует поверхность и значительно усиливает её способность к химическому и физическому взаимодействию с полимером. Такую обработку нередко рассматривают как особый вид аппретирования: она увеличивает развитость поверхности, повышает диффузионную подвижность молекул, усиливает межмолекулярные взаимодействия и число свободных валентных связей. Степень проявления этих эффектов зависит от термодинамической совместимости волокна и матрицы и может быть заранее оценена по показателям смачиваемости [44].

Для управления адгезионной прочностью целесообразно использовать различные варианты модификации компонентов композиции. Они позволяют снизить остаточные напряжения в межфазной зоне, улучшить смачиваемость



и тем самым контролировать процессы деструкции материала [40, 44–48]. Выбор метода модификации открывает возможности регулирования широкого спектра физических свойств и направленного формирования требуемых эксплуатационных характеристик.

Границы раздела фаз в таких системах обоснованно рассматриваются как самостоятельный компонент композита. Именно их свойства обеспечивают полную реализацию упрочняющего потенциала армирующего наполнителя и оказывают решающее влияние на итоговую прочность конструкции [49–52].

#### 1.1.4.2 Методы модификации поверхностных свойств армирующих АДКВ материалов

Модификация СВМ в основном осуществляется следующими методами:

- химическое;
- физическое;
- композитное;
- электрофизическое.

По преобладанию одного из процессов все виды модификации АДКВ делят на две группы: химическую и физическую [37, 45, 52-56].

Использование химических способов модификации даёт возможность кардинально улучшить потребительские характеристики текстильных волокон и продукции из них. Однако это усложняет производственный процесс: появляются новые технологические стадии как непосредственно при получении волокна, так и на последующих этапах обработки [57–59]. В результате возрастает расход реактивов и вспомогательных химических веществ, что отрицательно влияет на экологию и приводит к дополнительным временным затратам, не заложенным в базовую схему производства. Кроме того, любое вмешательство в химическую структуру материала обычно имеет двойной эффект: повышение одних

эксплуатационных показателей практически всегда сопровождается снижением других.

В отличие от этого, физическая модификация сохраняет исходное химическое строение, воздействуя преимущественно на надмолекулярную организацию материала (рисунок 1.5).

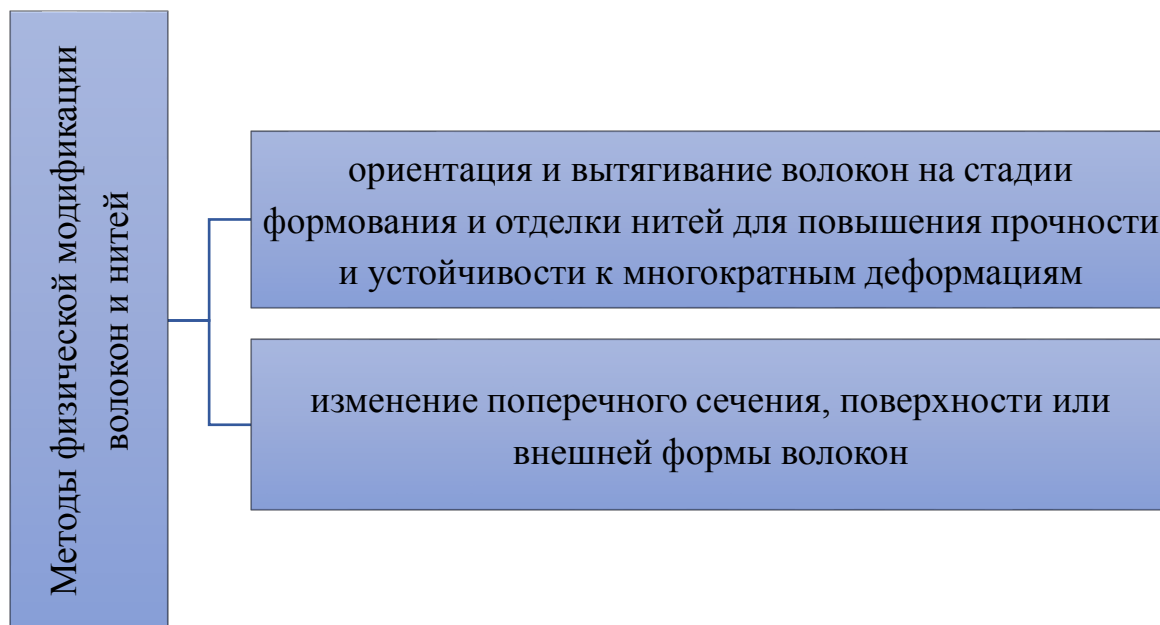


Рисунок 1.5 – Распространенные методы физической модификации волокон и нитей при изготовлении

Такой подход рассматривается как более рациональный для улучшения эксплуатационных свойств: он способствует расширению ассортимента выпускаемой продукции, повышению экономической эффективности производства и одновременному снижению его негативного влияния на окружающую среду [60–62].

#### 1.1.4.2.1 Особенности модификации АДКТ, входящих как компонент в мембрану

Основные разновидности физических воздействий, применяемых для модификации АДКТ, используемых в составе мембранных структур, представлены на рисунке 1.6 [63].

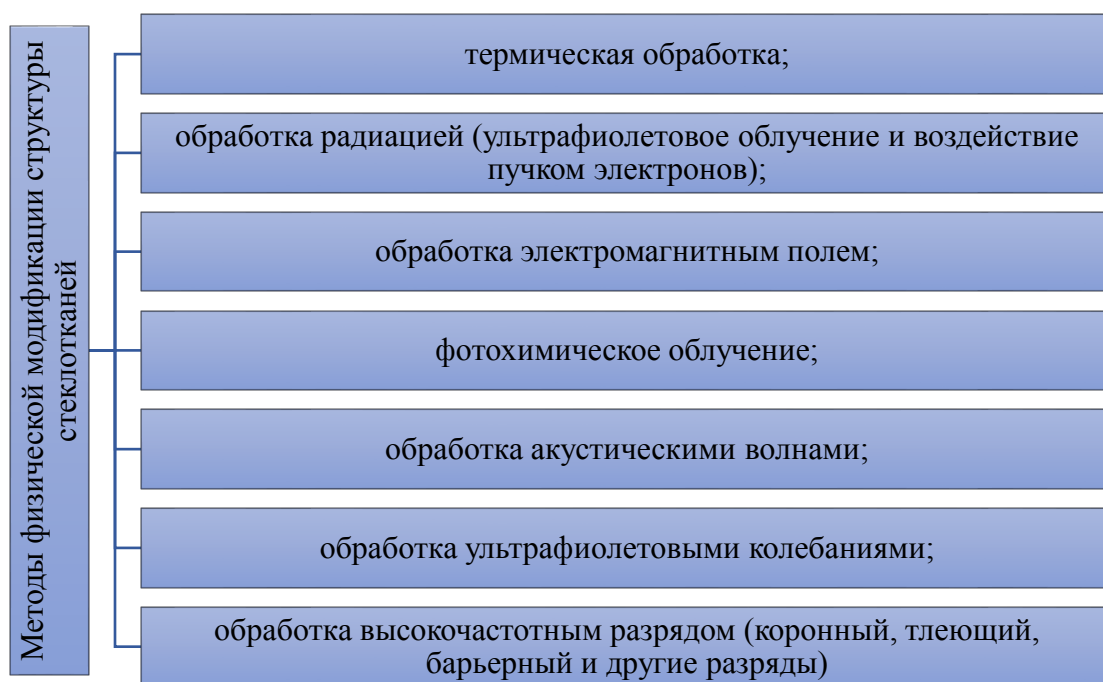


Рисунок 1.6 - Основные виды физического воздействия, применяемые для модификации АДКТ

Одним из наиболее доступных методов считается термическая обработка. Она проста в реализации и заключается в изменении свойств поверхности мембраны или её компонентов за счёт воздействия температуры. Термообработка приводит к повышению полярности поверхности, увеличению её шероховатости и удалению адсорбированных примесей, что в итоге изменяет как форму, так и механическое поведение материала [64–67]. Обычно этот процесс проводят поэтапно: сначала снижают силу межмолекулярных связей, затем формируют надмолекулярные структуры и на заключительном этапе закрепляют их. Однако при превышении определённых температурных границ и времени выдержки прочностные показатели материала начинают снижаться [53].

Другим способом является использование радиационного излучения — рентгеновских гамма-квантов, электронов высокой энергии и нейтронов. Такое воздействие вызывает термоусадку и активирует поверхность волокнистых компонентов мембраны [53]. Вместе с тем радиационная модификация считается достаточно сложным процессом, требующим

больших затрат времени и средств, и значительно изменяющим внутреннюю структуру материала [68].

В последние годы наряду с традиционными появились комбинированные методы модификации, объединяющие химическое и физическое воздействие. Один из примеров — растяжение кварцевых волокон в физико-химически активной жидкой среде, при котором в структуре волокна формируются разветвлённые нанотрещины, служащие каналами для целенаправленного введения функциональных добавок [69–70].

По сравнению с химической обработкой физическая модификация не оставляет остаточных реагентов, не требует очистки сточных вод, отличается меньшими трудозатратами, коротким временем обработки и высокой экологичностью [53]. Однако она предполагает дополнительные операции вытягивание, сдвиг, нагрев и охлаждение для обеспечения ориентации структуры, что усложняет технологический процесс и требует отдельного изучения влияния этих воздействий на структуру и свойства готовых волокнистых материалов [71].

Однако более перспективными в настоящее время являются плазменные методы модификации [60, 67, 71].

#### 1.1.5 Виды синтетических волокнистых материалов

Основой синтетических волокон являются высокомолекулярные синтетические соединения, которые в свою очередь синтезируют из низкомолекулярных веществ [72-76]. Выделяют два вида синтетических волокон: гетероцепные и карбоцепные. В основе молекулярных цепей гетероцепных волокон лежат, помимо атомов углерода, еще и другие виды атомов; к таким волокнам относят полиамидные (ПА), полиэфирные (ПЭФ), полиуретановые (ПУ). У карбоцепных волокон в главной цепи макромолекул содержатся только атомы углерода. К ним можно отнести ПАН, ПВС, ПВХ, УВ и волокно с фтором [74].

Характеристики волокнистых материалов с гетероцепной структурой в первую очередь зависят от химсостава и макроструктуры. Рассмотрим особенности основных представителей гетероцепных волокон и их свойства. ПА волокна обладают высокими прочностью при растяжении, стойкостью к истиранию и ударным нагрузкам, стойки к значительному количеству химреагентов, к биохимическим воздействиям, лиофильны к значительному числу красителей [75-77].

Полиэфирные волокна схожи по своим свойствам с ПА, однако их устойчивость к истиранию и сопротивление многократным изгибам меньше, а прочность при растяжении и ударная прочность больше. При этом у ПЭФ прочность при растяжении больше, чем остальных синтетических волокон. К недостаткам ПЭФ можно отнести лиофобность к краскам, наличие пиллинга и жесткость готовой продукции [78].

Нитрон является наиболее распространённым в группе полиакрилонитрильных волокон. Он имеет относительно высокую разрывную нагрузку, неизменную во влажной среде, упругость, биостойкий и имеет стойкость к ядерным излучениям, но стойкость к истиранию у него ниже, чем у полиамидных и полиэфирных волокон [79-81]. При этом он обладает низкой гигроскопичностью и теплопроводностью, сильной электризуемостью, и существенной светостойкостью.

Поливинилспиртовые волокна имеют значительные показатели по прочности, истиранию и изгибу, высокую гигроскопичность.

Рассмотрим основные представители карбоцепных волокон, их основные преимущества и недостатки.

#### 1.1.5.1 Карбоцепные волокнистые материалы, их структура и свойства ПАН (полиакрилонитрильные) волокна

ПАН волокна имеют как аморфную так и кристаллическую фазы, последняя значительно меньше аморфной. Они имеют низкую гигроскопичность, высокую жесткость и низкую устойчивость к истиранию

[82]. В настоящее время применение ПАН незначительно, из-за из высокой стоимости производства по сравнению с ПЭФ.

К этой группе относятся также галогенсодержащие и ПВХ и ПВС волокна, однако рынок их потребления не высок [81-83].

Наибольший интерес из этой группы представляют арамидные и углеродные волокна. Однако арамидные волокна имеют высокую себестоимость и большинство из них гигроскопичны и подвержены быстрому старению [84-86].

#### 1.1.5.2 УВ (углеродные волокна)

УВ по структуре является переходным неграфитирующимся углеродным материалам, имеющим высокую жаропрочность [84, 85], используется в КМ. УВ широко применяется [84], хотя имеет высокую стоимость и степень разрушения.

Такие сферы, как легкая промышленность, производство протезов и ортезов, автомобилестроение, производство спортивного инвентаря тесно сопряжены с применением ткани из УВ, в силу их уникальных свойств. Преимущество ВПКМ на основе УВ в показателях физико-механических характеристик в сравнении с традиционными конструкционными материалами, такими как дерево или металл позволяют конструкторам создавать легкие и прочные изделия любой формы и назначения.

УВ имеет высокую прочность (свыше 4,0 ГПа,  $E \approx 240$  ГПа,  $\rho \approx 1,75$  г/см<sup>3</sup>). При этом, они являются биохимически стойкими, электро- и теплоизолирующими свойствами, класс трудногорючих [73].

Уровень мирового потребления УВ в 2023 году составил около 70000 тонн. Основные производители этого волокна являются передовые страны (Япония - Toho Tenax Co.,Ltd [73], Toray Industries, Inc. [73], Mitsubishi Rayon Fiber and Composites, Inc [73], США - Hexcel, Cytec Industries, Zoltek, ФРГ - SGL Group, Италия – Carbonvani, но две последние обеспечивают внутренний рынок), В России - ОАО «НПК «Химпромжиниринг»», ФГУП

НИИГрафит, НПЦ «УВИКОМ», Холдинговой Компании «Композит», ООО «Аргон», ООО «Алабуга-Волоко».

Изучение рынка УВ и тканей на их основе показывает тенденцию роста объемов КМ с их применением, особенно в автомобильной промышленности, авиации, производстве спортивного инвентаря, и протезно-ортопедических изделий.

Исходное сырье существенно влияет на химсостав и структуру УВ, среди которых выделяют три вида (рис 1.7). При этом, увеличение температуры термообработки (ТТО) позволяет повысить процент углерода с 80 до 99,5%.

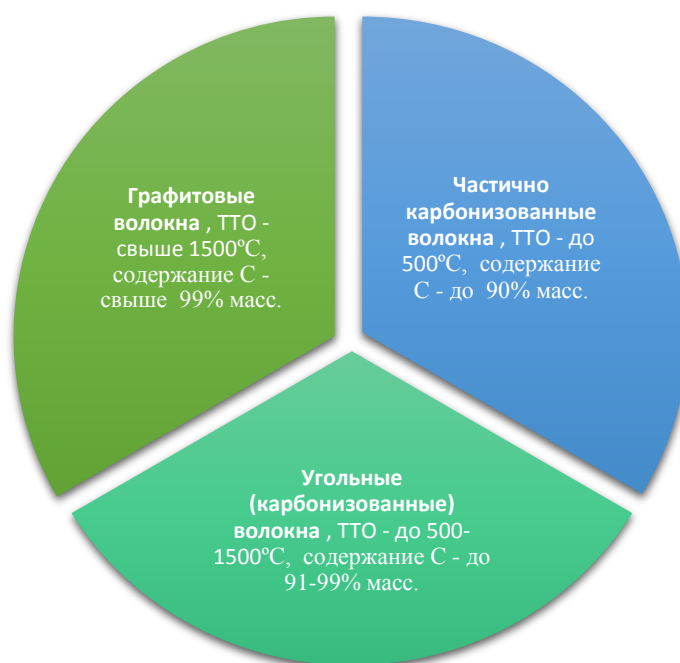


Рисунок 1.7 - Основные виды УВ по условиям их получения

Структура макромолекулы УВ в основном формируется за счёт ароматических карбоциклических и гетероциклических фрагментов, тогда как линейные участки с двойными связями встречаются в меньших количествах.

При введении импрегнирующих добавок в состав УВ в его макромолекулу встраиваются атомы кислорода, азота, кремния и фосфора. На поверхности УВ, как правило, фиксируются функциональные группы

различного типа — гидроксильные, карбонильные и карбоксильные, которые определяют реакционную способность материала и его взаимодействие с окружающей средой.

Надмолекулярная структура УВ совпадает со структурой волокон-прекурсоров, является фибриллярной с аморфной и кристаллической фазами. С повышением  $t^\circ$  и натяжения при ВТО, упорядоченность и кристаллическая фаза увеличиваются. УВ обладает пористой структурой, за счет которой внутренняя поверхность составляет 50–400 м<sup>2</sup>/г [73].

#### 1.1.5.2.1 Свойства волокнистых материалов из углерода

К основным свойствам УВ можно отнести высокую теплостойкость, малый коэффициент трения и расширения при нагреве, химическая стойкость. В зависимости от состава УВ могут быть проводниками или полупроводниками, со значительными удельными механическими характеристиками [85]. Характеристики УВ представлены в таблице 1.4

Таблица 1.4 - Физико-механические свойства высокопрочных углеродных волокон зарубежных и отечественных производителей

Фирма, марка УВ (старана)	Количество филаментов	Линейная плотность, текс	Диаметр филамента, мкм	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Плотность г/см <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
Toray, Torayca T300-3000 (JP)*	3К	198	7	230	3530	1,76
TohoTenax, HTS40 (JP)*	3К	200	7	240	4200	1,76
Hexcel, AS4C (US)	3К	200	6,9	231	4654	1,78
Cytac, Thornel T650/35 (US)	3К	196	6,8	255	4280	1,77
ООО «Аргон», УКН-М (RU)	3К	190	7	225	3500	1,75
ООО «Аргон», УКН-3/НШ (RU)	3К	170	7	250	3000	1,72
ООО «Аргон», УКН/5000 (RU)	5К	410	8	210	2000	1,72
ООО «Аргон», УКН-П (RU)	5К	410	8	235	2800	1,73



Окончание таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6	7
Toray, Torayca T800HB-6000 (JP)	6K	223	5	294	5490	1,81
TohoTenax, IMS60 (JP)*	6K	205	5	290	5800	1,8
Hexcel, AS4C (US)	6K	400	6,9	231	4447	1,78
ООО «Аргон», УКН-М (RU)	6K	380	7	225	3500	1,75
ООО «Алабуга-Волокно», UMT42 (RU)	12K	740	7	240	4000	1,77
Mitsubishi RCFaC, Gragil 34-700 (JP)	12K	800	7	234	4800	1,8
Zoltek, Panex 35 (US)	50K	3700	7,2	242	4137	1,8
Sigrafil, C30 (GE)	50K	3200	7	253	4000	1,8

При этом высокомодульные УВ имеют  $E$  до 800ГПа, а предел прочности с применением ПАН волокна – до 7000 МПа. Следует отметить, что при увеличении  $E$  происходит снижение прочности при сжатии и варьируется для углепластиков от 600 до 1100 МПа. Сдвиговая прочность при короткобалочном изгибе составляет 15–50 МПа.

Имеются способы предварительного анализа качества адгезии такие, как испытание на сдвиговую прочность за счет разъединения склеенных внахлест двух элементов микропластика (композит на основе комплексной нити) [87], выдергивания из объема матрицы комплексной нити волокна [88].

В ряду конструкционных материалов углеродные композиционные материалы имеют очень высокие удельные параметры, за счет свойств армирующего УВ.

При модификации поверхности УВ материала, выбираются в качестве критериев площадь удельной поверхности ( $s$ ), и краевой угол смачивания волокна.

Значение  $s$  УВ на основе ПАН приведены в таблице 1.5 [89, 90].

Таблица 1.5 - Параметры поверхности УВ на основе ПАН [73]

Тип углеродного волокна <sup>а</sup>	s по БЭТ, м <sup>2</sup> /Г	S <sub>акт.п.</sub> <sup>б</sup> , м <sup>2</sup> /Г	S <sub>акт.п.</sub> , %
НМ-и	0,52	0,003	0,4 - 0,7
НМ-S	0,60	0,012	1-3
НТ-и	0,50	0,012	1,5-3
НТ-S	0,74	0,063	4-16
А-и	0,57	0,025	3-5
А-S	1,05	0,088	5-14

<sup>а</sup>НМ - высокомодульное волокно; НТ - высокопрочное волокно; А - волокно, температура карбонизации которого ниже, чем у высокопрочного волокна; и - волокно с необработанной поверхностью; S - волокно с обработанной поверхностью.

<sup>б</sup>Определена по химической адсорбции кислорода.

Виды плетения тканей на основе УВ, применяемых в волокнистых полимерных композиционных материалах

Результат модификации УВ поверхности с точки зрения величины динамического краевого угла смачивания описана в работах [91, 92].

В создании ВПКМ на основе УВ используют технический текстиль [93-95]. В зависимости от целей применения углепластиков применяются ткани с определенным видом переплетения. Поэтому детальнее рассмотрим тканые полотна и их основные виды, и сферы применения.

Широко используется полотняное переплетение [96-97]. Такой тип переплетения позволяет добиться симметричности ткани, равномерности распределения нитей. Тем не менее, такой тип переплетения один из самых непригодных с точки зрения драпировки для создания изделий сложных форм, а высокая извитость волокон ухудшает показатели механических свойств ткани в сравнении с другими типами плетения. Высокое число переплетений не позволяет использовать нити с большой линейной плотностью. Такой вид переплетения используют, например, в производстве спецодежды [98], изготовлении деталей в авиастроении [99], изготовлении хоккейных клюшек [100], а также для лыжной экипировки [101].

Производным полотняного переплетения является переплетение рогожка [102] Такой вид переплетения применим для изготовления волокон с высокой линейной плотностью.

Наиболее распространенным в техническом текстиле из УВ переплетений – саржевое [103]. В сравнении с полотняным переплетением,

ткани саржевого переплетения лучше смачиваются и драпируются, однако снижается устойчивость нитей к расползанию. Уменьшение числа переплетений придает ткани более гладкую поверхность, а также слегка увеличивает механическую прочность. Саржевое переплетение используется при производстве спецодежды [98], изготовлении ВПКМ деталей спортивных автомобилей [104, 105], горных и шоссейных велосипедов [106, 107], различных видов лыж [108], в изделиях для молниезащиты [109].

Сатиновое [110-113] или атласное переплетение позволяет добиться лучшей смачиваемости в сравнении с предыдущими видами переплетений и лучших показатели механических свойств, а также лучшую драпируемость. Сатиновое переплетение позволяет располагать волокна максимально близко друг к другу, что позволит создавать ткани с максимально плотным переплетением. Однако существует проблема расползания нитей относительно друг друга и проблема асимметрии нитей: поэтому при создании многослойного композиционного материала на основе тканей сатинового переплетения необходимо учитывать направления приложения рабочей нагрузки углепластика. ПКМ на основе таких тканей применяются в изготовлении протезов [114], клюшек для гольфа [115], шлемов для велоспорта [116], велосипедов [117].

Адгезионные свойства волокнистых полимерных композитов с применением УВ.

Недостатком углекомпозитов – плохая адгезия эпоксидной матрицы к УВ. В связи с этим применяются различные методы модификации УВ, которые позволяют увеличить адгезионную прочность (АП) на границе раздела фаз. При этом происходит повышение механических характеристик КМ с применением УВ, в частности конструкционных композитов. В большинстве случаев при создании ПКМ проявляются различные типы адгезии, в частности, механическая и химическая. За счет модификации УВ, можно достичь максимального значения эксплуатационных и механических свойств ПКМ на их основе [118-124].

#### 1.1.5.2.2 Методы поверхностной обработки УВ, используемых в качестве армирующего элемента в ВПКМ конструкционного назначения

Автор [125] рассмотрел композиты, где для улучшения характеристик УВ покрывались графитовыми нанопластиками, при этом происходило увеличение прочности при изгибе ( $90^\circ$ ) на 52%, при  $0^\circ$  на 7%, на 19% прочности при межслоевом сдвиге.

В работе [126] установлено, что использование для модификации УВ наноструктур, таких, как наночастицы, нанотрубки, например, нанопровода из ZnO повышает межслоевую сдвиговую прочность, также повышает адгезию наночастиц ZnO на УВ, которые способствуют увеличению межмолекулярных сил на границе раздела фаз.

Сегодня для модификации углеродных армирующих материалов активно применяются разнообразные наноструктуры — от отдельных наночастиц и углеродных нанотрубок до более сложных формирований. Так, использование взаимно перпендикулярно ориентированных наночастиц в межфазной зоне позволило существенно повысить сдвиговую прочность углеволоконных композитов [126].

Исследования показали, что адгезионные свойства во многом зависят от характера взаимодействия между углеродным волокном и наночастицами ZnO. Предполагается, что ключевым фактором здесь выступают межмолекулярные силы, возникающие на границе раздела фаз благодаря химическому взаимодействию между кислородсодержащими функциональными группами и ионной структурой оксида цинка.

Дополнительно установлено, что введение наночастиц SiO<sub>2</sub> на поверхность УВ способствует росту межслоевой сдвиговой прочности примерно на 44% при их концентрации 1,3 мас.% [127]. Этот эффект подтверждает высокую эффективность наноструктурных модификаторов при создании композитов нового поколения.

Также в работе [128] рассмотрено осаждение нанотрубок методом электрофоретического осаждения. Однако этот метод реализовался лишь в

лабораторных условиях и не нашел применения из-за дороговизны материалов.

В [129] рассмотрен метод осаждения полимеров используя полимеризацию непосредственно на волокне, в качестве полимера применяли дендритный полимер.

Авторы работы [130] с помощью радикальной полимеризации ввели в границу раздела фаз между эпоксидной смолой и УВ диблок-сополимер (н-бутилакрилат) с группами (ОН-PnBA-b-PGMA), однако, к недостаткам методов нанесения наночастиц и электрофоретического осаждения относят высокие затраты и трудоемкость, поэтому они используются в лабораторных условиях.

К классическим методам можно отнести окислительную обработку с применением растворов различной концентрации  $\text{HNO}_3$ , концентрированной смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  в концентрированных растворах кислот;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [133-135]. При этом происходит не только возникновение новых функциональных групп, но и увеличение поверхностной площади и шероховатости, кроме того, изменяется структура пор активированного УВ [136 - 137].

В работах [138, 139] рассмотрена модификация УВ раствором  $\text{NH}_3$ , которая позволила повысить смачиваемость УВ, увеличить сдвиговую прочность КМ. Авторы [140] рассмотрели влияние на АП при применении  $\text{NH}_3$  при высоких температуре и давлении.

В работе [141] достигнуто двукратное увеличение нераспределенных групп карбоновых кислот на поверхности УВ из ПАН волокна за счет обработки акриловой кислотой с применением  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

К основным недостаткам классических методов обработки УВ можно отнести агрессивность применяемых реагентов и вытекающие отсюда специальные требования к хранению и утилизации отходов.

Одним из перспективных методов является электрохимическое окисление (ЭХО) УВ. В нем имеется возможность контроля степени окисления и регулирование увеличения площади поверхности [142-144].

В работе [145] представлены несколько способов ЭХО УВ на основе ПАН-волокон с использованием водных растворов солей  $\text{NH}_3$ , позволяющих повысить предел прочности при разрыве до 10%.

Авторы работы [146] исследовали анодное окисление УВ с применением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , в различных концентрациях, что позволяет существенно повысить межслоевую прочность на сдвиг.

Подтверждение эффективности применения ЭХО для УВ приведено в работах [147-149].

В исследовании [150] УВ на основе ПАН-волокон с применением традиционного и градиентного методов анодирования, показано преимущество градиентного метода, который дал более стабильную прочность при растяжении и повышенную межслоевую прочность на сдвиг.

В методе, описанном в [151] происходит удаление наиболее неупорядоченных участков волокнистой поверхности толщиной 15-50 нм, и при этом выходят на поверхность атомы углерода, принадлежащие базисным плоскостям, у которых активность в 120 раз выше, чем у находящихся внутри плоскости.

Применение такого метода как термохимическая обработка (ТХО) поверхности в газовой среде [152], позволяет значительно повысить концентрацию О, и за счет этого повысить регулируемость химсвойств, а прочность при растяжении увеличивается незначительно. В отличие от ЭХО – ТХО позволяет организовать топографию с амплитудами менее 10 нм, и тем самым механически блокировать связующее [153].

Преимущество ЭХО и ТХО заключается в отсутствии сложных реагентов и дорогостоящего оборудования, а основным недостатком – утилизация агрессивных материалов.

К современным методам модификации УВ можно отнести использование радиационного облучения, которое позволяет прививать химически активные группы [154, 155]. В работе [156] УВ облучали гамма-излучением. Установлено существенное повышение прочности УВ, при этом происходит увеличение гидрофильности за счет увеличения

кислородосодержащих функциональных групп на поверхности. При этом повышение дозы излучения приводит к увеличению модуля Юнга.

Аналогичные результаты получены в [157, 158]. При этом в [158] установлено, что гамма-лучи улучшают трибологические характеристики композита.

Радиационная обработка не влияет на прочность УВ по сравнению с окислительной. Основной недостаток – значительные затраты на электроэнергию и защиту персонала от излучения. Кроме гамма-излучения применяется обработка электронным пучком, который значительно более управляемый и не ухудшает механические свойства УВ.

В работе [159] с помощью электронного пучка мощностью 200 кГр прививались диэтилентриамин (ДЭТА) и триэтилтетрамин (ТЭТА), что позволило повысить межслоевую прочность на сдвиг КМ до 21,37 МПа и 18,28 МПа соответственно. Следовательно функциональные аминоксодержащие группы позволяют повысить адгезию УВ к эпоксидной смоле [159], при этом происходит повышение смачиваемости и шероховатость, а также введению гидрофильных кислородосодержащих функциональных групп, которые повышают эффективность передачи напряжения от УВ к полимерной матрице [160].

#### 1.1.5.3 Волокна на основе полиолефинов

Полиолефиновые волокна изготавливаются из: ПЭ всех видов давления, изотактических ПП и ПС, сополимеров этилена и ПП, полиметилпентилена [161, 162]. Для производства в больших объемах применяются ПП и ПЭ волокна. К волокнам на основе полиолефинов относится и волокнистый материал из СВМПЭ [163-168]. Эти волокна обладают уникальными свойствами: высокая удельная прочность, устойчивость к влиянию химических сред и физическим нагрузкам, при этом они имеют плотность ниже плотности воды. Это является колоссальным преимуществом при изготовлении элементов автомобиля, самолета, ракеты, яхты, катера и других технических средств. Волокнистые материалы из

СВМПЭ превосходят по своим характеристикам арамидные волокна в композите, так как существенно дешевле и стойки к воздействию влаги.

Основной недостаток волокнистых материалов на основе СВМПЭ-волокон – их инертность, и как следствие – низкая адгезия с полимерной матрицей. Поэтому актуальным является поиск методов, позволяющих повысить их капиллярность и смачиваемость с целью повышения адгезии с матрицей. Характеристики СВМПЭ-волокон в сравнении с рядом материалов даны в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Сравнение характеристик СВМПЭ-волокон с другими материалами. Свойства материалов [169-181]

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma/\rho$ , км	$E$ , ГПа	$E/\rho$ , км	Разрыв. удл., %
Сталь	7,80	220	28	210	2692	0,8
Титан	4,5	60-160	13-36	80-120	1778- 2667	-
Алюминий	2,8	80	29	73	2607	1,0
Волокно Carbon HS	1,78	340	191	240	13483	1,4
Волокно Kevlar®29	1,44	320	222	75-98	5208- 6806	3,6
АДКВ тип «Е»	2,60	350	135	72	2769	4,8
Dyneema® SK-75 (СВМПЭ)	0,97	340	351	110	11340	3,8
Dyneema® SK-60 (СВМПЭ)	0,97	270	278	89	9175	3,5
Spectra® 1000 (СВМПЭ)	0,97	335	345	120	12371	3-6

Таким образом на основании таблицы 1.6 можно с уверенностью сделать вывод о том, что СВМПЭ-волокна по своим характеристикам не только не уступает, но и превосходит другие виды волокон.



### 1.1.5.3.1 Строение и свойства волокнистых материалов на основе СВМПЭ-волокон

СВМПЭ-волокна все больше и больше расширяют спектр своего применения за счет уникальной комбинации свойств. Низкая плотность позволяет применять СВМПЭ-волокна для производства «плавающих» канатов [178-181] и КМ «легче-чем-воздух» [182]. Волокна и нити из СВМПЭ в 15-20 раз превосходят удельную прочность стальных волокон того же диаметра, а  $E$  – очень высок и лишь специальные марки УВ могут иметь такие же значения. Волокна из СВМПЭ имеют значительную энергию разрушения и малое удлинение при разрушении [183], а также нанокристаллическую структуру,  $\sigma_p$  - 2,5 ÷ 4,0 ГПа,  $\rho$  - 0,97 г/см<sup>3</sup>,  $E$  - 90÷170 ГПа [183, 189, 190].

При этом, механические характеристики возрастают с понижением температуры, что является очень востребованным в Арктических широтах. Российским производителем СВМПЭ волокон является ВНИИСВ г. Тверь. Производимые ими волокна ПЭ-1 и ПЭ-2 по своим характеристикам немного уступают зарубежным аналогам. Характеристики волокон из СВМПЭ представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Характеристика свойств волокон из СВМПЭ [183-190]

Характеристики	Значение
1	2
Гигроскопичность, смачиваемость, намокаемость	Нет
Усадка в кипящей воде	< 1 %
Стойкость к кислотам	Высокое
Стойкость к щелочам	Высокое
Стойкость к различным химикатам	Высокое
Стойкость к УФ-излучению	Высокое
$T_{пл}$	144-152 °С
$K_{тр}$	-12·10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>
$\lambda$	20-40 Вт/мК
R	> 1014 ом

## Окончание таблицы 1.7

1	2
$E_{пр}$	900 кВ/см
$\varepsilon$	(22°C, 10 ГГц) 2,25
$tg\delta$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon$ , при 22°C, 20% нагружение	$1 \times 10^{-2}$ % в день
$\sigma_1$ в продольном растяжении	3 ГПа 10
$E_1$ при продольном растяжении	100 ГПа
$\sigma_2$ при продольном сжатии	0,1 ГПа
$E$ при продольном сжатии	100 ГПа
$\sigma_3$ при поперечном растяжении	0,03 ГПа
$E_2$ при поперечном растяжении	3 ГПа

## 1.2.5.3.1.2 Применение СВМПЭ-волокон

СВМПЭ-волокна имеют минимальный коэффициент трения, отличаются наличием положительного влияния скорости деформации на прочность и существенным ее увеличением при минусовых температурах. СВМПЭ-волокна являются химически и биологически инертными материалами с эксклюзивными диэлектрическими параметрами.

Прочность волокна сохраняется при различных значениях водородного показателя. Это позволяет использовать СВМПЭ-волокна в качестве фильтрующих элементов в различных отраслях промышленности [183].

Основное применение СВМПЭ-волокон – это баллистическая защита, как индивидуальная, так и для бронетехники; в промышленном рыболовстве для различной оснастки (сети, якорные цепи и пр.); в судо-, авиа-, ракетостроении и беспилотной авиации; в медицине; в спорте высоких достижений; в условиях вечной мерзлоты и Арктических широт [183-196].

## 1.2.5.3.1.3 Методы модификации волокнистых материалов на основе СВМПЭ

В исследовании [197] предложен способ глубокого окисления поверхности СВМПЭ-волокон с помощью растворов мощных окислителей. Такая обработка увеличивает шероховатость волокна, улучшает его

смачиваемость, обеспечивает появление активных функциональных групп и значительно повышает сцепление с полимерной матрицей. Однако прирост капиллярных свойств происходит исключительно за счёт удаления (травления) наружного слоя, что неизбежно приводит к снижению механической прочности самого волокна.

В обзорной статье [198] систематизированы актуальные подходы к модификации поверхности СВМПЭ-волокон, включая как традиционные «мокрые» химические методы, так и различные «сухие» технологии. Показано, что большинство технологий действительно существенно повышают межфазное сцепление, однако практически всегда ценой снижения прочности волокна (рис. 1.8). Исключение — отдельные подходы с нанесением полимерных покрытий (например, полидиамин, PDA), которые позволяют частично сохранить исходную прочность [199, 200].

В исследовании [201] предложен альтернативный путь: СВМПЭ-волокно последовательно покрывали углеродными волокнами, подвергали термической обработке и химическому окислению. Полученные композиты, армированные такими гибридными волокнами, демонстрируют значительно более высокий модуль Юнга по сравнению с аналогами на немодифицированных волокнах.

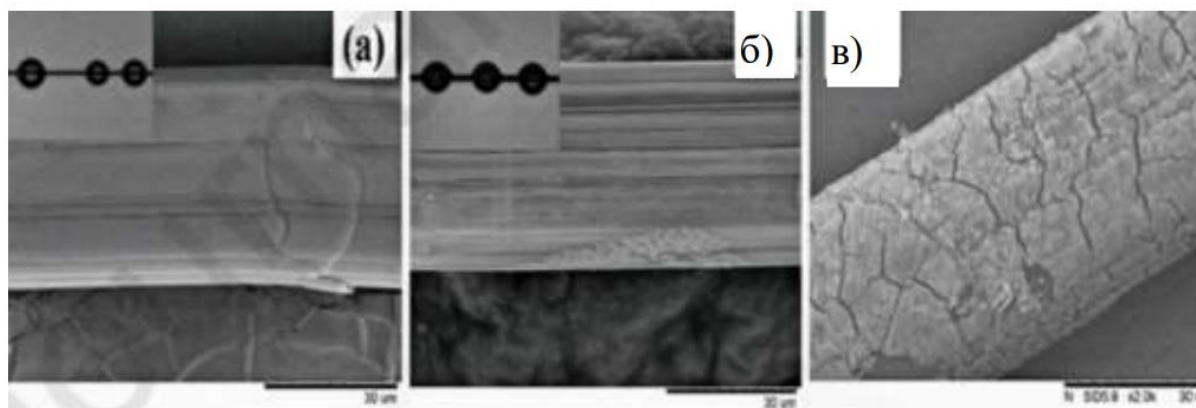


Рисунок 1.8 – SEM-микрофотографии: (а) СВМПЭ-волокно в исходном состоянии, (б) волокно после обработки  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , (в) волокно после обработки  $\text{KMnO}_4$ . Вставки на рисунках (б) и (в) иллюстрируют контактные углы этиленгликоля для СВМПЭ-волокон [199, 200]

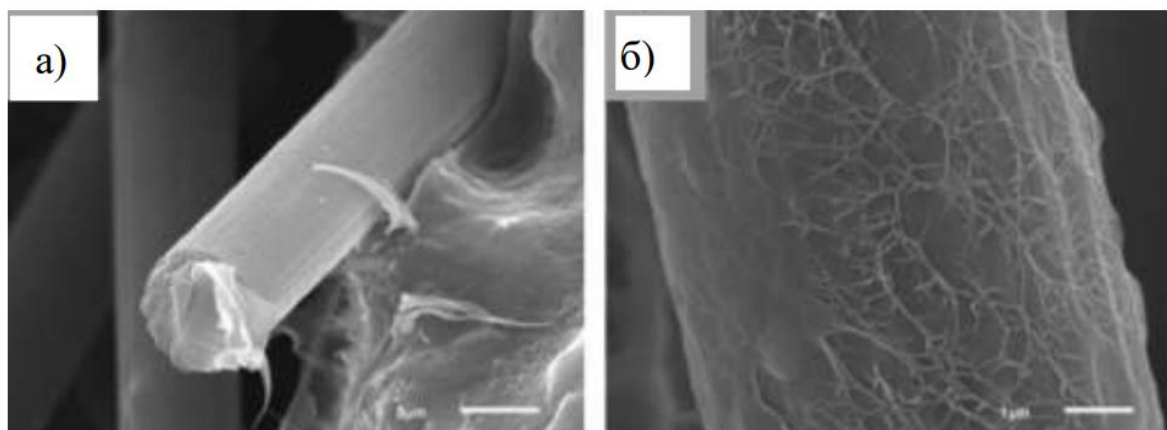


Рисунок 1.9 - Необработанные (а) и термоокисленные (б) СВМПЭ углеродные волокна УКН-5000 в композитах на основе СВМПЭ

Как химическая, так и термическая обработка СВМПЭ-углеродных волокон позволяют получить хорошо развитую поверхность; эффект термического окисления сильнее, чем эффект химического окисления. Изменения структуры и свойств волокон как после термического, так и химического окисления незначительны из-за более совершенной исходной структуры этих волокон. В композитных материалах, усиленных модифицированными волокнами, максимальная эффективность адгезионного взаимодействия достигается за счёт образования прямых химических связей между армирующим наполнителем и полимерной матрицей. При этом на поверхности волокна возникает тонкий нановолокнистый полимерный слой (рис. 1.9), который гарантирует надёжное и прочное соединение между компонентами композита.

Сравнительный анализ различных способов модификации поверхности СВМПЭ- и углеродных волокон показал, что наиболее выраженный эффект достигается при окислительной обработке. Такой подход позволяет существенно улучшить механические свойства материала: в ряде случаев наблюдается до трёхкратного увеличения модуля Юнга. Вместе с тем выявлена и временная зависимость этого параметра: со временем прочностные характеристики волокна снижаются [202–205].

К традиционным методам физической модификации СВМПЭ-волокон относятся: на этапе изготовления нитей с целью увеличения  $\sigma_p$  и стойкости к повторяющимся воздействиям; варьирование геометрических размеров и формы волокон и нитей; совмещение вышеперечисленных процессов [206].

$\sigma_p$  волокна увеличивается при компактировании и спекании до ориентационного упрочнения. Это позволяет устранить дефекты межчастичной границы, сохраняя в целом внутреннюю структуру. Порошок СВМПЭ модифицируют путем предварительного отжига [207-209].

В публикации [210] исследовалась динамика структурных изменений в волокнах из СВМПЭ во время растяжения под влиянием различных температурных условий.

Работа [211] посвящена анализу свойств волокон, произведённых по гель-методу с разными долями пластификатора, в процессе растяжения на различных скоростях при стандартной комнатной температуре. В отличие от традиционного вытягивания в твёрдой фазе, для волокон с повышенным количеством парафинового масла наблюдался альтернативный тип деформации: кристаллиты не подвергались разрушению или сдвигу по отношению друг к другу, а перемещались путём скольжения.

На основе этих данных предложен механизм структурных превращений в сильно пластифицированных СВМПЭ-системах под действием растяжения. Он включает три последовательные стадии: быстрое удлинение аморфных областей, последующую ориентацию и фибрилляцию кристаллитов, и, наконец, стационарную стадию устойчивого совершенствования кристаллической структуры [212].

В ИНХС им. А.В. Топчиева [213, 214], совместно с НИИСВ установили, что ориентационное вытягивание волокон дает возможность в 10 раз повысить их  $\sigma_p$ .

Авторы работы [215] использовали метод крейзообразования, то есть формирование ветвящихся нанотрещин (1-100 нм), возникающих при растяжении волокон в химически и физически активной жидкой среде. В

этих нанотрещинах далее располагали частицы, которые несовместимы с СВМПЭ.

Электрофизические методы в первую очередь воздействуют на поверхностные слои материалов, вызывая в них структурные изменения [216, 217].

Одним из таких подходов является термическая обработка СВМПЭ-волокон. В исследовании [218] изучалось влияние температуры (50, 80 и 100 °С) и времени выдержки (2 и 4 часа) на свойства материала. Установлено, что предварительное термическое воздействие способствует росту степени кристалличности, что положительно отражается на квазистатических характеристиках полимера. Таким образом, данный процесс можно рассматривать как полезный на подготовительном этапе модификации. В то же время авторы не рассматривают влияние термообработки на смачиваемость поверхности, что оставляет открытым вопрос о её роли в адгезионных свойствах СВМПЭ-волокон.

К недостаткам этого метода можно отнести снижение прочностных характеристик СВМПЭ при  $t > 135^\circ\text{C}$  [219]. Нагрев до  $t$  выше  $t_{\text{стекл}}$  приводит к невозвратному уменьшению  $\sigma_p$ , что обусловлено разориентацией нанодоменов и химдеструкцией, при этом в меньшей мере уменьшается кратковременная  $\sigma_p$  и  $E$  [220].

Обработка СВМПЭ радиационным излучением.

Для модификации с помощью радиационного излучения применяют  $\gamma$ - и  $\beta$ -лучи, нейтронное излучение. В этом методе сочетается как физическая, так и химическая обработка.

В статье [221] представлен метод радиационно-инициированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пористую поверхность волокон из СВМПЭ. Полученные образцы СВМПЭ, модифицированные полиакриловой кислотой, демонстрировали рост адсорбционной способности, прямо пропорциональный степени прививки. Однако при повышении поглощённой дозы облучения с 50 до 100 кГр эффективность

прививки снижалась. Наибольшая достигнутая адсорбционная ёмкость составила 63 мг/г, но при этом отмечалось заметное падение прочности модифицированных волокон.

В исследовании [222] с помощью радиационной сшивки электронным пучком были созданы волокна СВМПЭ с существенно повышенной стойкостью к ползучести. При положительном влиянии на механические характеристики метод обладает существенными ограничениями: высокой себестоимостью из-за использования дополнительных мономеров, большой продолжительностью обработки и обязательным применением гамма- или бета-излучения. Всё это приводит к значительным структурным изменениям в материале СВМПЭ [223].

В методе модификации с применением фотохимических процессов малые химические изменения вызывают значительные изменения на физико-механические характеристики СВМПЭ-волокон [224].

Одним из наиболее многообещающих считается метод лазерного текстурирования поверхности волокон. Многочисленные публикации подтверждают высокую эффективность данного подхода в целенаправленном изменении поверхностных характеристик [225, 226]. В частности, в исследовании [226] продемонстрирована успешная модификация СВМПЭ-волокон за счёт формирования регулируемой шероховатости поверхности при помощи управляемого лазерного травления.

Главное ограничение световой обработки — зависимость результата от спектрального диапазона, который способен поглощать конкретный материал. Применение широкополосных источников расширяет возможности, но снижает селективность воздействия.

Ультразвуковая и магнитная обработка уже давно и эффективно применяются для направленного изменения физико-механических характеристик различных материалов, однако в отношении полимерных волокон их использование до сих пор носит ограниченный характер [227].

Наиболее универсальным и экологически безопасным способом среди всех рассмотренных подходов признана плазменная модификация поверхности [228–234]. В зависимости от задачи применяют плазму тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и СВЧ-разрядов как при пониженном, так и при атмосферном давлении.

## **1.2 Виды и свойства матриц композиционных материалов**

Одной из основных составляющих ПКМ является матрица, многие их характеристики формируются за счет морфологии матрицы. К основным требованиям, предъявляемым к матрице относятся: высокие параметры прочности, жесткости и теплостойкости, при этом обеспечение пластичности, трещиностойкости и ударной вязкости, а с точки зрения производства – технологичность и вторичная переработка. Полимерные матрицы делятся на два вида: термопласты и реактопласты.

### **1.2.1 Термопластичные матрицы - ПКМ на основе полиамида**

Полимерные композиционные материалы на основе полиамида (ПА) получили широкое распространение в различных отраслях промышленности благодаря высокой прочности при армировании [235–237]. В большинстве случаев для упрочнения таких систем применяются материалы из аморфной двуокиси кремния (АДКВ).

В последние годы ситуация на рынке полиамидных композитов значительно усложнилась. Введение санкций ограничило доступ отечественных предприятий к импортным готовым изделиям, что заставило производителей осваивать собственное производство армированных полиамидных композиционных материалов (ПАКМ).

Полиамид как конструкционный термопластичный полимер характеризуется высокими прочностными показателями и способен длительно воспринимать рабочие нагрузки: до 120 МПа на растяжение и до 100 МПа на изгиб [239–241]. Изделия из ПАКМ отличаются повышенной



химической стойкостью, термостабильностью и износостойкостью. Благодаря удачному сочетанию жёсткости и эластичности они выступают экономически выгодной заменой металлических аналогов, при этом обладая существенно меньшей массой.

Вместе с тем определённые ограничения связаны с гигроскопичностью материала: во влажной среде детали из ПАКМ могут проявлять размерную нестабильность [241]. Материалы устойчивы к биологическому воздействию ферментов и микроорганизмов, однако не имеют ярко выраженной фунгистатической активности [242–243].

Для расширения функциональных свойств полиамидные композиции модифицируют различными наполнителями. Так, введение армирующих добавок на основе АДКВ способствует росту термостойкости и огнестойкости, что делает такие материалы особенно востребованными в электротехнической промышленности [244].

### 1.2.2 Терморреактивные матрицы

К реактопластам относят фено- и аминопласты, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые, кремнийорганические и другие виды пластиков.

Для композиционных материалов, работающих на ударные нагрузки, наибольший интерес представляют полиуретановые полимеры и эпоксидные смолы.

При получении КМ на основе эпоксидных связующих применяются методы пропитки армирующих материалов, отверждения, прессования и различные виды формования при  $t$  от 20 до 180°C, за счет химреакций КМ становится неплавким и твердым.

### 1.2.3 Матрицы для ПКМ с УВ

При создании композиционных материалов на основе УВ наибольшее применение нашли матрицы из эпоксидных смол [245–247].

#### 1.2.4 Эпоксидные матрицы

Большой ассортимент полимерных матриц позволяет создавать ПКМ с армирующим УВ для различных целей. Применение ЭС обеспечивает высокую прочность, жесткость и износостойкость КМ. Эпоксидные матрицы также используются при создании КМ с СВМПЭ материалами.

### 1.3 Композиционные материалы на основе СВМПЭ-волокон

В работе [248] предложен метод улучшения межфазных свойств между волокном СВМПЭ и эпоксидной смолой с помощью дубильной кислоты (ДК)- Na+. Модифицированное волокно из СВМПЭ показало превосходные механические свойства и высокую гидрофильность по сравнению с исходным волокном. Содержание ДК на поверхности СВМПЭ волокна увеличивались с увеличением времени покрытия. Среднее  $\sigma$  на сдвиг микрокомпозитного материала с модифицированным волокном достигло 1,055 МПа, увеличившись на 43,3% по сравнению с исходным волокном из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, а предел прочности при растяжении микрокомпозита увеличился на 28,0% при той же нагрузке исходного волокна.

В работе [250] создавались и исследовались КМ с наполнителем из СВМПЭ-волокон с применением ВЧЕ-плазменной обработки. По результатам данной работы можно наблюдать, что применение обработки в ВЧЕ разряде незначительно улучшают свойства КМ с наполнителем из СВМПЭ-волокон. Исследованы только два режима обработки (в среде воздуха и аргона), но никак не описаны другие параметры режимов ВЧЕ обработки, такие как  $W_p$ ,  $G$ ,  $p_k$ ,  $t$ . Все эти параметры играют ключевую роль в достижении наилучшего эффекта обработки.

В исследовании [251] были получены КМ на основе эпоксидной матрицы и волокнами из СВМПЭ, предварительно обработанными раствором перманганата калия. Краевой угол смачивания ткани из СВМПЭ

изменился незначительно: с  $90^\circ$  до  $80^\circ$ . По заключению авторов, хотя прочность при растяжении композита слегка возросла, остальные характеристики либо показали минимальное улучшение, либо остались практически на прежнем уровне.

Одним из наиболее распространённых способов получения материалов на основе СВМПЭ-волокон служит изготовление так называемых однонаправленных (UD) пластин путём горячего прессования предварительно уложенных слоёв. Хотя данный подход формально не создаёт классический КМ с полимерной матрицей, он получил широкое практическое применение [252].

Основным недостатком технологии остаётся практически полное отсутствие межслойной связи. Слои удерживаются вместе только за счёт фрикционного сцепления, возникающего в процессе прессования. По этой причине в производстве используют исключительно тонкие нити СВМПЭ без какого-либо тканого или плетёного переплетения, которое могло бы увеличить сопротивление выдергиванию волокна. Таким образом, метод представляет собой попытку максимально реализовать выдающиеся свойства самих СВМПЭ-волокон при минимальном вмешательстве в их структуры.

#### **1.4 Виды плазменной обработки армирующих волокон**

Преимуществом плазменной модификации является возможность улучшения одних параметров материалов без ухудшения других, то есть позволяет комплексно улучшать физико-механические характеристики [252-255].

В последнее десятилетие при производстве натуральных и синтетических волокнистых материалов в России и за рубежом стали применяться плазменные процессы, которые имеют несомненные преимущества: экологичность, высокую эффективность, позволяет снизить затраты на обработку волокон [256-258].

При этом плазменное воздействие дает возможность целенаправленно влиять на химсостав поверхности волокна, улучшать физико-механические характеристики [259-263].

Плазменную обработку различают по способам воздействия [264]:

1) без формирования новых химических соединений и полимеров, как чисто физическое воздействие. При этом применяют плазмообразующие газы или инертные, нереакционноспособные или не приводящие к формированию полимеров;

2) плазмохимическую обработку с образованием полимеров.

Плазменная модификация позволяет изменять смачиваемость, относительную молекулярную массу, химсостав, шероховатость, повышает устойчивость к усадке, варьировать пористостью, адгезией, травить поверхность [265-268]. Одним из наиболее распространенных является модификация полимеров с применением плазмы тлеющего разряда (ТР), таких как текстильные материалы [269–274].

Большой вклад в исследование влияния плазмы тлеющего разряда на синтетические волокна внесла Гильман А.Б. [275]. Исследования влияния ТР на гидрофилизацию текстильных материалов представлены в работах Шарниной Л.В. [276]. Эти эффекты связаны с конформационными изменениями в ВМС при бомбардировке высокоэнергетическими ионами тлеющего разряда [277].

Воздействие элементов плазмы на поверхность определяет основной результат при модификации изделий. Основными факторами воздействия является: бомбардировка ионов за счет приобретения энергии в слое положительного заряда, передача энергии от возбужденных частиц, излучение плазмы, выделение энергии при плазмохимических процессах. Следовательно, воздействие плазмы представляет в общем виде комбинацию всех вышеперечисленных явлений [278].

При энергии  $W_i < 15$  эВ происходит лишь гашение энергии на поверхности. Твердое тело захватывает налетающие ионы в случае, если их

кинетическая энергия полностью рассеивается при столкновении с атомами твердого тела. С ростом энергии увеличивается глубина проникновения ионов и их захват. На увеличение захвата сильно влияет пористость поверхности, наличие каналов и т.д. [279].

При энергии  $W_i > 15$  эВ начинается процесс распыления, определяется  $W_i$  и  $m_i$ , а также характеристика материала и его поверхности. Кроме этого, возможно за счет передачи энергии появление на поверхности возбужденных атомов [280].

Кроме этого при использовании реакционноспособных газов кроме десорбции, адсорбции происходит хемосорбция. Хемосорбция сопровождается ликвидацией связей молекул до возникновения монослоя адсорбированных атомов молекулы [281].

Плазменные процессы позволяют высокоэффективно модифицировать волокнистые материалы и на этой базе создавать КМ с улучшенными свойствами.

Это относится и к модификации УВ с помощью плазменного воздействия [282-284]. Так, в работах [285-286] применение барьерного и тлеющего разрядов позволило улучшить межфазовый контакт без ухудшения объемных характеристик волокон. При этом удаляется аппрет из ЭС, что способствует повышению шероховатости, происходит образование полярных кислородсодержащих групп и за счет этого повышение энергии поверхности УВ.

Применение ВЧ разряда при атмосферном давлении и  $f = 13,56$  МГц, в качестве плазмообразующего газа – смесь аргона с воздухом позволило улучшить характеристики КМ с УВ [287]. А использование в качестве плазмообразующего газа смесей  $O_2$ ,  $CO_2$  или  $CO$  позволяет улучшить характеристики взаимодействия УВ с полициануратной матрицей. При этом улучшается смачиваемость УВ [288, 289]. Адгезионная прочность (АП) армирующих волокон к эпоксидной матрице возрастает на 50% при применении в том же разряде, но с использованием таких плазмообразующих

газов, как смесь аргона и кислорода и гелия с кислородом. Это связано с формированием на поверхности УВ кислородосодержащих и карбоксильных функциональных групп [290]. Плазменная обработка УВ на основе ПАН-волокна [291] в том же разряде позволила повысить прочность при растяжении и АП к полиамиду. У УВ после плазмообработки увеличивается поверхностная шероховатость и содержание  $O_2$ , динамический угол смачивания уменьшается за счет повышения поверхностной энергии, сдвиговая прочность на границе матрица – армирующее волокно возросла на 21% [292]. Применение плазмохимической обработки в ВЧЕ разряде при пониженном давлении позволяют увеличить удельную поверхность волокна, создать активные центры за счет формирования функциональных групп. Однако в таком случае реализовывалась лишь поверхностная плазменная обработка [293], при этом несмотря на увеличение АП, не наблюдался рост сдвиговой прочности КМ.

При обработке в ВЧИ разряде с плазмообразующим газом  $O_2$ , происходит увеличение кислородсодержащих групп на УВ [294]. При обработке в аммонийсодержащей плазме и одновременном СВЧ-излучении происходит увеличение АП и ускорение получения готового КМ [295]. Одновременное применение барьерного разряда и  $HNO_3$ , позволило улучшить механические характеристики, в том числе прочность при растяжении КМ на основе термопластика [296]. Авторы работы показали, что использование барьерного разряда в непрерывном режиме при вариации плазмообразующих газов за счет повышения количества функциональных групп С-О, повышается АП УВ к матрице, однако с течением времени после обработки эффект практически исчезает [297].

Применение  $O_2$  и  $NH_3$ , в качестве плазмообразующего газа в ВЧ разряда пониженного давления, позволило увеличить площадь поверхности волокна и увеличить АП с бисмалеимидной (БМИ) смолой. При этом наилучший эффект достигнут с  $NH_3$ , так как при этом  $\sigma$  уменьшается [298].

ВЧ плазменная обработка, применение тлеющего и барьерного разрядов позволяют в первую очередь увеличить АП между УВ и матрицей и может заменить традиционные способы модификации.

Эффективным методом модификации СВМПЭ-волокон также является плазменная обработка. В статье [299] исследовано влияние мощности, времени обработки и расхода газа низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на межфазные характеристики СВМПЭ ткани. Результаты показали, что увеличение мощности обработки привело к постепенному уменьшению угла смачиваемости.

При этом угол смачивания значительно уменьшился с увеличениями расхода газа и времени обработки. Однако достигнутые углы смачиваемости ( $80^\circ$ ) характеризуют поверхность СВМПЭ по-прежнему как гидрофобную.

На основе плазмообработанного СВМПЭ был получен композиционный материал (КМ). Испытания показали, что при увеличении времени воздействия возрастает ударная прочность образцов. При этом прочность на разрыв возрастает особенно быстро при росте скорости газового потока и увеличении времени обработки. Дополнительно установлено, что мощность плазмы оказывает более выраженное влияние на характеристики композита, чем такие факторы, как длительность обработки или расход газа.

В работе [300] рассматривалась модификация поверхности СВМПЭ с использованием тлеющего разряда гелия при атмосферном давлении. Если угол смачиваемости необработанного материала составлял около  $95^\circ$ , то после обработки гелиевой плазмой он снизился до  $<37^\circ$ , что свидетельствует о значительном повышении гидрофильности поверхности.

В работе [301] авторы зафиксировали длительное старение обработанной поверхности: спустя 40 суток краевой угол смачивания СВМПЭ возрастал с  $63^\circ$  до  $86^\circ$  при использовании чистого гелия, с  $61^\circ$  до  $78^\circ$  для смеси He + 1 % O<sub>2</sub> и с  $68^\circ$  до  $102^\circ$  для смеси He + 2 % O<sub>2</sub>.

Во всех вариантах образцы, модифицированные струйной плазмой, сохраняли более высокую гидрофильность по сравнению с обработанными внутри трубки. Авторы связывают это с активным участием атмосферного кислорода: он интенсивно включается в реакции разрыва связей и внедрения кислородсодержащих групп в поверхностный слой СВМПЭ, что обеспечивает более выраженное и устойчивое изменение свойств материала.

ВЧЕ разряд имеет существенное преимущество перед тлеющим разрядом, так как последний имеет существенно неравномерную структуру и при этом, со временем эффект плазменной обработки практически исчезает, а в волокне могут происходить деструктивные явления. Обработка в искровом разряде дает практически такие же результаты как в тлеющем разряде со всеми недостатками, присущими последнему [302-312].

Модификация в плазме коронного разряда позволяет производить существенные структурные преобразования, приводящие к повышению шероховатости с формированием мелкопористой структуры, связанной с капиллярами [313-315], при этом повышается гигроскопичность, прочность и фрикционные параметры. Однако по АП тлеющий разряд более предпочтителен [308-310]. Основным недостатком коронного разряда [314] является существенное снижение эффекта как со временем, так и в процессе последующих операций, неравномерность обработки, выделение озона, что кроме вреда здоровью и порчи оборудования требует дорогостоящих нейтрализаторов.

Более эффективен для модификации, как показано в работах [316-318] барьерный разряд, однако для его организации, требуется очень высокое напряжение до 30кВ, что влечет потребление значительных энергозатрат, специальных источников питания. При этом выделяется озон со всеми вытекающими последствиями. Существенным недостатком является снижение эффекта за месяц на 40% [316-318]. Барьерный разряд позволяет производить обработку в объеме тканей и при этом возникают



деструктивные явления в волокне, что не позволяет осуществлять модификацию в комплексе.

Таких недостатков лишена плазменная обработка в ВЧЕ разряде пониженного давления [11, 29, 43, 46, 53, 55, 58]. В работах [46, 53, 58] показано, что модификация в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления волокнистых материалов дает возможность комплексно улучшить их характеристики. Обработка в ВЧЕ разряде пониженного давления дает устойчивый во времени эффект модификации поверхности, не изменяет в худшую сторону объемные физико-механические параметры, не приводит к деструктивным процессам. Используют данный вид разряда можно варьировать в широком пределе состав химически активных частиц и за счет этого изменять степень воздействия на текстиль [59, 61, 157]. Значительное количество работ по обработке материалов различной физической природы в ВЧЕ разряде пониженного давления по исследованию свойств самого разряда выполнено под руководством И.Ш. Абдуллина [11, 29, 43, 46, 53, 55, 58, 69].

Сущность процессов, протекающих при взаимодействии ВЧЕ разряда пониженного давления с капиллярно-пористыми и пористыми структурами заключается в следующем: за счет высокой термической неравновесности плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления, любое тело, помещенное в плазму становится дополнительным электродом, поэтому около него образуется слой положительного заряда (СПЗ), из которого на поверхность поступает поток низкоэнергетических ионов с энергией до  $W_i = 100$  эВ и с плотностью ионного тока от  $j_i 0,5$  до  $1,5$  А/м<sup>2</sup>, за счет ВЧ-поля между верхней и нижней границей тела возникает разность потенциала до 80 В, что позволяет проводить обработку не только внешних поверхностей тела, но и внутренних поверхностных слоев, тело при этом не нагревается.

Такой метод обработки позволяет достичь результатов, недостижимых другими типами газовых разрядов.

В связи с этим, модификация волокнистых материалов различной химической природы с применением потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа можно считать одним из самых перспективных методов воздействия на материалы текстильной и легкой промышленности, который улучшает их адгезию и сорбцию, повышает физико-механические характеристики волокнистых материалов.

Важнейший вклад в определение закономерностей плазменной модификации внесли исследования В.К. Афанасьева, Б.Л. Горберга, В.В. Веселова, В.Е. Кузьмичева, Л.В. Шарниной, В.А. Титова, Б.Н. Мельникова, И.Ш. Абдуллина, В.С. Желтухина, М.Ф. Шаехова и др.

1.4.1 Модификация полимерных материалов потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа

При воздействии потока низкоэнергетических ионов на волокнистые материалы возможна реализация таких процессов, как кристаллизация, либо аморфизация определенных зон, а также конформационные изменения [234, 252].

Так как частота столкновений при пониженном давлении уменьшается, то и термическое воздействие снижается, поэтому модификацию производят при пониженном давлении.

При этом, в работах [319-321] установлено, что из всех возможных процессов, которые могут протекать при взаимодействии плазмы с материалом, наиболее существенными в случае ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа является: рекомбинация заряженных частиц на поверхности тела, кинетический удар низкоэнергетических ионов и термическое воздействие.

Эти процессы наиболее эффективно реализуются при  $P = 13,3 \div 133 \text{ Па}$ ,  $n_e = 10^{17} \div 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ,  $T_e = 1 \div 3 \text{ эВ}$ ,  $T_{a,i} = 0,027 \text{ эВ}$ , в плазменной струе,

которая является инструментом обработки  $n_e = 10^{16} \div 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ,  $T_{a,i} = 0,02 \text{ эВ}$ .

Исследование [322] показало, что обработка волокон СВМПЭ потоком низкоэнергетических ионов, полученных в условиях ВЧЕ-разряда пониженного давления, приводит к заметному росту их адгезионной способности. Управление процессами на границе раздела «армирующий материал – матрица» позволило увеличить адгезионную прочность в 2–3 раза. Эти результаты стали основой для нового этапа развития композитов на базе СВМПЭ.

Обработка неорганических волокнистых материалов (в том числе нетканых) ВЧЕР-ПД увеличивает их гигроскопичность в 2–4 раза: существенно возрастают скорость и объём влагопоглощения, улучшаются влагоудержание и общая влагоёмкость [11].

Когда требуется удаление поверхностных покрытий (например, замазливателей) с учётом термического эффекта, предпочтение отдаётся высокочастотному индукционному разряду пониженного давления [26].

На сегодняшний день плазма ВЧИР-ПД и ВЧЕР-ПД признана одним из самых эффективных инструментов модификации неорганических волокон. Эти методы обеспечивают точное управление свойствами и значительно расширяют области применения материалов. Именно поэтому обработка высокочастотной ёмкостной и индукционной плазмой считается наиболее перспективным направлением для модификации армирующих АДКВ и АДКТ [11, 26, 45, 47].

Время обработки составляет от 30 секунд до 30 минут в зависимости от объекта, что позволяет легко интегрировать технологию в существующие производственные линии. При этом процесс протекает при температурах, не повреждающих материал, что делает его по-настоящему ресурсосберегающим.

В работах [323, 234] путем плазмохимической модификации на УВ сформировали фторнополимерное покрытие, за счет этого происходило уплотнение граничных слоев в композите, повысились физико-механические

характеристики КМ за счет уменьшения его дефектности и пористости, при этом повысилась  $\sigma_p$ , проводимость, теплопроводность, частота генератора  $f = W = 5,28$  МГц.

В работе [325] за счет модификации в плазме ВЧЕ-разряда повысились физико-механические параметры СВМПЭ волокон: плазмообразующий газ – аргон с пропан-бутаном  $W_i$  – до 100эВ;  $j_i$  –  $0,3 \div 0,6$  А/м<sup>2</sup>. При этом снизилась ползучесть в 2,75 раза и увеличился  $E$  на 25%. При этом капиллярность по поднятию эпоксидной смолы увеличилась на 86% [326].

В работе [327] показано, что за счет повышения взаимодействия на границе раздела волокно-матрица после плазменной обработки у СВМПЭ увеличилась  $\sigma_p$  в 2,5-3 раза в зависимости от марки волокна, сдвиговая прочность в 1,5 – 2,65 раза.

Установлено [328], что эффект плазменной модификации достигается практически на всех полиолефиновых волокнах, включая ПП. Бомбардирующие ионы с  $W_i$  – до 100эВ образуют захороненные слои на глубине до 50Å, что позволяет создать свободные радикалы, которые блокируются ионами из плазмы. Благодаря такому механизму плазменной обработки на воздухе формируются кислородсодержащие группы, поверхность волокна становится гидрофильной, что обеспечивает высокую АП между СВМПЭ и матрицей. При этом существенно повышаются физико-механические характеристики КМ, а СВМПЭ-волокна не деструктируют.

Проведенный анализ работ показал, что обработка потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа волокнистых материалов неорганического и синтетического происхождения является одним из самых перспективных методов их модификации. Такая плазменная обработка позволяет регулировать как характеристики свойств поверхности так и всего объема с повышением физико-механических параметров КМ без деструкции и сохранение достигнутых результатов на неограниченное время. При этом

данная технология экологична и наиболее экономична, что дает основание заключить об актуальности разработки материалов на основе УВ, СВМПЭ, АДКВ и АДКТ с применением потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа.

### **1.5 Задачи диссертации**

Одним из перспективных направлений в получении КМ является применение в них волокнистых материалов различной химической природы. Анализ мирового рынка КМ показывает повышение спроса, и, как следствие увеличения объемов производства волокнистых материалов неорганического и синтетического происхождения, к ним относятся АДКВ, АДКТ, УВ, ПЭФ, ПП, СВМПЭ.

Так, сфера применения СВМПЭ растет с каждым годом. Данный вид волокон применяют при создании тросов для прокладки кабелей, швартовочные и буксировочные тросы, веревочные изделия для грузоподъемного оборудования, трубы, перчатки и одежда, лески, индивидуальная защита и много другого. Вместе с этим растет потребление и последующее за ним производство тканей и нитей на основе СВМПЭ. Так же возможность использования тканей на основе СВМПЭ в композиционных материалах [320] говорит о перспективе развития рынка высокомолекулярного полиэтилена.

Помимо волокнистых материалов все большее применение находит «литой» СВМПЭ, по применению схожий с капролоном, фторопластом, тестолитом. Преимуществом «литого» СВМПЭ является низкая технологическая вовлеченность (отсутствие гель-формования). Однако именно при гель-формовании образуется направленность кристаллических доменов СВМПЭ, достигающая в нитях 95%. Это и характеризует высокие удельные характеристики тканых материалов на основе СВМПЭ.

Еще более широкий спектр применения СВМПЭ материалов ограничивает всего одно его качество – низкая поверхностная энергия, приводящая к малой адгезии высокомолекулярного полиэтилена к клеящим составам, лакокрасящим материалам, матрицам в композиционных материалах. Решить проблему адгезии возможно различными методами. Суть некоторых из них заключается в травлении поверхности волокон, либо наращивании дополнительных углеродных волокон на поверхности. Однако как показал обзор, все эти методы ухудшают параметры СВМПЭ, такие как прочность, сжатие, изгиб, растяжение, либо же незначительно повышают смачиваемость (капиллярность). Другие методы, в частности в плазме тлеющего разряда, дугового, искрового, коронного повышают смачиваемость лишь не на долгое время.

Изучение состояния мирового рынка УВМ и ПКМ на их основе, определило увеличение применения УВМ. Доказательством служит рост объемов производства на ООО «Алабуга-Волокно» (РФ). Однако до сих пор, учитывая большое значение механических свойств углепластиков проблема увеличения прочности для повышения конкурентоспособности продукта остается.

Композиционные материалы с применением АДКВ составляют в настоящее время 90% всего производства КМ с волокнистыми материалами. При этом придание улучшенных характеристик армированных АДКВ материалов открывает перспективные направления по использованию в промышленности композитов в таких отраслях как, например, производство медицинских изделий.

Армированные АДКВ материалы находят применение в дорожном строительстве (дорожная сетка), строительстве (отделка зданий, бетонные конструкции), нефтяной промышленности.

В производстве медицинских инструментов как одноразового, так и многократного использования широко применяют армирование полимерных композитов короткими волокнами из аморфной двуокиси кремния (АДКВ).

Чтобы предотвратить их слипание и повысить прочность, волокна обрабатывают специальными замасливателями. Однако в процессе получения композитов эти покрытия не обеспечивают достаточной адгезии между матрицей и наполнителем, что заметно ухудшает прочностные и эксплуатационные характеристики готовых изделий.

Традиционные методы модификации АДКВ обладают существенными недостатками: высокой материало- и энергоёмкостью, необходимостью корректировки отлаженных технологических цепочек и частым использованием химически опасных веществ. При этом достигнутый эффект нередко оказывается неустойчивым во времени.

Наиболее перспективным направлением признана плазменная обработка в условиях пониженного давления — один из электрофизических способов модификации. Такой подход значительно повышает адгезионную способность армирующего наполнителя и, соответственно, улучшает качество конечных изделий.

Наряду с рублеными волокнами АДКВ активное внимание уделяется тканым материалам из аморфной двуокиси кремния (АДКТ), которые находят применение, в частности, как каркасные элементы трубчатых мембран. Однако у отечественных образцов наблюдаются более низкие прочностные и адгезионные характеристики по сравнению с зарубежными аналогами, что напрямую отражается на долговечности и износостойкости мембран. Такая ситуация приводит к усложнению производственного процесса, увеличению процента брака и снижению эксплуатационных параметров готовых изделий. Использование импортных материалов в современных экономических условиях сопряжено с высокими затратами, как и закупка готовых мембранных систем.

В этой связи наиболее рациональным направлением становится разработка методов модификации АДКТ, позволяющих формировать рабочую поверхность с заданными характеристиками. Это создаёт возможность получения мембран, обладающих необходимыми свойствами

разделения жидкостей и сопоставимых по эксплуатационным качествам с зарубежными аналогами.

Благодаря методу обработки потоком низкоэнергетических ионов в плазме высокочастотного емкостного разряда, разработанным Абдуллиным И.Ш. [43, 46, 53, 55, 58], получается повысить смачиваемость без существенного ухудшения других свойств СВМПЭ-волокон. К тому же отмечается и долговременность действия данного метода обработки спустя годы, что очень важно при создании композиционных материалов.

При создании композиционного материала повышение адгезии СВМПЭ волокнистого материала приводит к увеличению содержания связующего, матрицы. Поэтому важным этапом, который необходимо исследовать в данной работе, является исследование зависимости процентного содержания связующего в композиционном материале.

При неконтролируемой подаче связующего, например, эпоксидной смолы, прочность композиционного материала может упасть из-за низкой прочности последней на изгиб, сжатие и растяжение. Вследствие этого различные напряжения и деформации легче распространяются между слоями композиционного материала. Поэтому помимо контроля подачи связующего необходимо применить новый вид связующего – полиуретановую матрицу, обладающей большими вязкостными свойствами по сравнению с эпоксидной смолой.

Традиционные методы модификации УВ исчерпали свои возможности, они ухудшают экологию из-за агрессивности большинства реагентов, имеют высокую стоимость. Существующие методы плазменной обработки также имеют ряд недостатков: деструкция волокна, неравномерность обработки, снижение эффекта по истечении времени, низкая энергия ионов (не выше 50 эВ).

Поэтому является актуальным провести систематические исследования по взаимодействию потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа с УВ.



Предварительные исследования показали, что такая обработка позволяет управлять характеристиками поверхности УВ, за счет ее активации увеличивать АП с матрицей, что позволяет повышать  $\sigma$  КМ. При этом такой метод экологичен и имеет невысокую стоимость обработки и позволит получить конкурентоспособный продукт с новыми улучшенными свойствами.

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений, так как позволяет решить проблему получения ПКМ с улучшенными свойствами и оптимальным процентом содержания матрицы, путем направленного регулирования характеристиками волокнистых материалов неорганической и синтетической природы с помощью потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом газа.

Цель диссертационной работы является создание научно-технологических основ разработки полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами и оптимальным содержанием матрицы путем направленного регулирования характеристик волокнистых материалов неорганической и органической природы с помощью обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом газа.

Для этого в диссертационной работе решались такие задачи:

1. Путем анализа мирового и отечественного рынков производства и потребления волокнистых материалов неорганической и органической природы, качества КМ и требований к наполнителям волокнистой структуры из неорганических и синтетических материалов и методов их модификации, определены пути решения проблемы повышения физических и механических, адгезионных характеристик этих волокнистых материалов.

2. Обоснование выбора объектов, методов и методик исследования, видов экспериментального и опытно-промышленного оборудования.

3. Исследование влияния обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом газа волокнистых материалов на их физических и механические параметры, состав и структуру.

4. Создание физико-математической модели взаимодействия потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа с волокнистыми материалами различной химической природы.

5. Исследование физических и механических свойств и характера разрушения полученных КМ с оптимальным содержанием матрицы в КМ и модифицированными потоком низкоэнергетических ионов неорганических и синтетических волокнистых материалов.

6. Разработка технологических решений получения композитов с волокнистыми наполнителями из неорганических и синтетических материалов обработанных потоком низкоэнергетических ионов.

## **ГЛАВА 2. ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИК И ОБОРУДОВАНИЯ И ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В главе представлены материалы исследования и дано обоснование их выбора. Даны стандартные параметры исследования материалов. Представлены принципы действия и схемы ВЧ плазменных установок, описаны процессы происходящие в окрестности тела, которые контролируются характеристиками слоя положительного заряда (СПЗ). Представлены характеристики применяемых плазмообразующих газов. Рассмотрены матрицы и армирующие материалы для создания композиционных материалов (КМ). А также специальные и стандартные методики определения их характеристик. Дана методика оценки погрешности как экспериментальной так и систематической с применением программы Statistica 13 Data Scientist. Результаты главы опубликованы [329-335].

### **2.1 Объекты исследования и их свойства**

В работе объектами исследования выбраны два вида синтетических волокон – СВМПЭ и углеродные, а также нити, тканые и нетканые материалы на их основе. А из неорганических волокон – стекловолокна и стеклоткани на их основе. В настоящее время СВМПЭ-волокна обладают уникальными свойствами, которые не присущи другим известным синтетическим волокнам, и поэтому их производство растет большими темпами. Такие характеристики СВМПЭ-волокон как высокая прочность, низкая энергия адсорбции, меньшая плотность, чем у воды позволяют применять их при создании различных изделий практически во всех промышленных направлениях, в том числе и как элементы бронезащиты [336-339]. В мировой экономике увеличивается с каждым годом объем

производства высокопрочных высокомодульных полиэтиленовых волокон и тканей из них.

При этом в России производство СВМПЭ материалов в промышленных масштабах не освоено. Одной из причин этого является практически абсолютная инертность этого материала, что не позволяет создавать КМ на основе СВМПЭ, обладающие высокой прочностью и малой массой. Активация СВМПЭ волокна химическим путем приводит к ухудшению их физико-механических характеристик. В связи с этим в настоящее время поиск методов активации является актуальной проблемой.

Для экспериментальных исследований выбраны, с одной стороны, очень легкие и одновременно высокопрочные КМ с армирующим материалом из СВМПЭ. Для создания КМ с применением в качестве армирующего наполнителя СВМПЭ выбраны волокна отечественного производства ПЭ-1 (ФГУП «ВНИИ СВ» г. Тверь) и китайских производителей с линейной плотностью 178 текс.

Физические и механические характеристики отечественных и китайских производителей представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Физические и механические характеристики СВМПЭ волокон

Марка волокна	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{раст.}}$ , ГПа	$\frac{\sigma_{\text{раст.}}}{\rho}$ , км	$E$ , ГПа	Отн. удли. при разр., %
ПЭ-1	0,97	2,7-2,8	278-288	85-93	3,5
D800 (чистый)	0,97	2,48	256	85	4

Для изготовления КМ использовались матрицы из эпоксидных и полиуретановых смол. В состав п.м. входили ЭД-20 ГОСТ 10587-84, отвердлитель ПЭПА ТУ 2413-357-00203447-99 (100/10 массовых частей); полиуретан, ЭД-20, лапролат 301Г ТУ 2226-3003-104088057-94 (100/10/20 массовых частей).

С помощью интерферометра Линника МИИ-4 оценивали диаметр филаментов и усреднение количества их в пучке волокна. Усреднённый диаметр волокна из СВМПЭ выполняли по формуле 2.1.

$$D_{\text{теор}} = 22 \times 0,742 \times \sqrt{230-1} + 22 = 0,269 \text{ мкм} \approx 0,3 \text{ мм.} \quad (2.1)$$

Физические и механические параметры тканей из СВМПЭ даны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Физические и механические параметры тканей из СВМПЭ

Марка волокна	Производитель	$\rho_{\text{лин}}$ , Текс	$\sigma_{\text{раз}}$ , ГПа	$\Delta l_p$ , %
ПЭ-1	ФГУП «ВНИИ СВ»	192±5	0,81	18
D800	Pegasus Materials Co	178±5	0,95	20

В исследованиях в основном применялись ткани полотняного переплетения (70×70, 50×70 и 70×50).

В качестве объектов рассмотрены ленты из УВ (УЛ) КУЛОН-500/0,07; ЛУ-П/0,2 (фирмы «Аргон») и ткани из УВ (УТ) СС-245 и СС-201, Т300 (Тогау) саржевым и полотняным переплетением соответственно, а также волокно НТА40 (Тохо Тенах) и волокно марки Umatex UMT 42 (ООО «Алабуга-Волокно») физико-механические характеристики УВ, УЛ и УТ представлены в таблицах 2.3 – 2.5.

Таблица 2.3 – Характеристики УВ

Фирма, марка волокна (страна)	Кол-во филаментов в нити	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{л}}$ , текс	$d_{\text{ф}}$ , мкм	$E_{\text{упр}}$ , ГПа	$\sigma_{\text{пр}}$ , МПа
Тогау, Тогауса Т300-3000 (Япония)	3000	1,76	198	7	230	3530
Тохо Тенах, НТА40 (Япония)	3000	1,76	200	7	238	3950
UMT42 (Россия) (СТО 30371716-002-2015)	12000	1,77±0,04	740	7	240±20	4000

Таблица 2.4 – Характеристики УЛ

Показатель	ЛУ-П/0,2-А; (ГОСТ 28006-88)	Кулон-500/0,07; (СТО 75969440-007-2009)
$E_{упр}$ при изгибе, ГПа	157±25	250
$\Delta$ , мм	255±20	205±15
$\rho_l$ , г/м	35±5	14±5
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,69±0,05	1,9
$\rho_n$ на 10 см	485±25	
$\sigma_b$ при растяжении в углепластике, ГПа, не менее	0,7	0,85
$\sigma_b$ при сжатии в углепластике, ГПа, не менее	0,7	-
$\rho$ углепластика, г/см <sup>3</sup>	1,49±0,05	-
Объемная доля наполнителя в углепластике, %	62±4	62±4
Пористость, не более, г/см <sup>3</sup>	3,5	

Таблица 2.5 – Характеристики УТ

Марка	Saati CC 245	Saati CC 201
Плетение	Саржевое 2/2	Плотняное
Волокна основы	Высокопрочное углеволокно T300 3K - 2000 dtex	Высокопрочное углеволокно T300 3K - 2000 dtex
Волокна утка	Высокопрочное углеволокно T300 3K - 2000 dtex	Высокопрочное углеволокно T300 3K - 2000 dtex
Поверхностная плотность г/м <sup>2</sup>	240 ± 4%	194 ± 4%
Толщина, мкм	280 ± 15%	250 ± 15%

Для формирования КМ с армирующим наполнителем из УВ применяемого как конструктивный материал использовалась в основном полимерная матрица (эпоксидная смола ЭД-20, совместно с ПЭПА как отвердителя). Применение этой матрицы для формирования карбона обусловлено значительными прочностными и рядом других эксплуатационных параметров.

Марки АДКВ ЕС11-2320 (фирмы «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно») [340] (ТАС) и ЕС13-600Т-Т-76 («Новгородский завод стекловолокна») (НЗС). В качестве замасливателя использовались композиции на основе силана. Физико-механические характеристики приведены на рисунке 2.1.

Наименование показателя	ГОСТ	Значение
Относительное удлинение при разрыве (10 мм/мин), %	11262-80	4 - 6
Модуль упругости при изгибе (2 мм/мин), МПа	9550-81	8000
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом (+23 °С), кДж/м <sup>2</sup>	4647-80	8
Температура плавления (10 °С/мин), °С	21553-76	1200
Электрическая прочность, кВ/мм	6433.3-71	21
Диэлектрическая проницаемость (1 МГц)	22372-77	3 - 4
Водопоглощение, % 24ч/23°С, %	4650-80	1,2
Плотность, г/ см <sup>3</sup>	15139-69	1,35

Рисунок 2.1 – Физико-механические параметры АДКВ-ТАС

Матрица представляла из себя полиамид (ПА) 6 210/310 (рис.2.2).

Наименование показателя	Значение
Температура плавления, °С, не ниже	215
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	70 – 110
Ударная вязкость на образцах с надрезом, кДж/м <sup>2</sup> , не менее	5,0
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	65
Твердость, МПа, не менее	100
Модуль упругости при изгибе, ГПа	1,9 – 2,0
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	60 – 70
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее	50
Водопоглощение, % за 1 час кипячения максимальное	3,5 10 – 11
Коэффициент теплопроводности при 20–150 °С, Вт/м·К	0,28
Напряжение при относительной деформации сжатия 25%, МПа	90 – 100
Теплостойкость по Вика, °С при нагрузке 9,8 Н	205 – 215
Прочность при разрыве, МПа	56 – 65
Усталостная прочность при 10 <sup>6</sup> циклов (при 50 Гц), МПа	15 – 25
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10 <sup>14</sup>
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	3,0 – 3,6
Температура морозостойкости, °С	–45 – –40
Рабочие температуры, °С	80 – 100
Усадка литьевая, %	1,5 – 2,5
Долговременная прочность при растяжении в течение 100 ч, МПа	35 – 40

Рисунок 2.2 – Основные технические характеристики ПА 6 210/310

Компоненты и технологические параметры отверждения при исследовании физико-механических характеристик АДКВ и АДКТ аналогичны используемым при создании КМ с УВ. Параметры нетканого материала, в составе трубчатой мембраны из полипропилена даны на рис. 2.3, а эпоксидной смолы – на рис. 2.4.

Мембраны трубчатые (МТ) с использованием дренажного каркаса представляют из себя многослойную трубку с АДКТ [341] (рис. 2.4). Входящим в МТ нетканое полипропиленовое полотно имеет характеристики:  $\rho=60\text{гр/м}_2$ , толщина - 0,40-0,51мм,  $\sigma_p \geq 100 \text{ Н/5см}$ ,  $\sigma_p$  (в поперечном направлении)  $\geq 60\text{Н/5см}$ ,  $\Delta l/l = 30\text{-}60\%$  (в продольном и поперечном направлениях). АДКТ и ПП связываются клеевым составом (рис. 2.5). Наибольшее применение МТ находят в пищевой промышленности.

№	Показатель	Значение
1	Толщина, мм	$0,1 \pm 0,02$
2	Плотность по утку, нитей/см	$15 \pm 1$
3	Число нитей основы в ленте, шт.	$54 \pm 2$
4	Разрывная нагрузка по основе, Н	441
5	Линейная плотность, г/100м	230

Рисунок 2.3. – Характеристики АДКТ ЛЭС-200 [342]

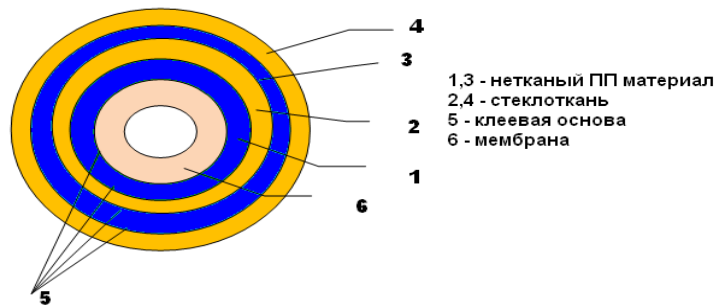


Рисунок 2.4 – Конструкция МТ

№	Наименование компонента	Массовая доля, %
1	Эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84)	26,5
2	Смола фенолоформальдегидная СФ-010	17,7
3	Триэтаноламин	0,4
4	Дибутилфталат	4,4
5	Спирт этиловый	17,8
6	Ацетон	33,2

Рисунок 2.5 – Компоненты клея

В работе использовались следующие материалы: Ar (ГОСТ 10157-79) [344],  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (ГОСТ 20448-90) [345],  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , окружающая атмосфера (ISO 8573-16210).

Существует два основных пути улучшения характеристик тканей, волокон и нитей: разработка принципиально новых видов или



целенаправленная модификация уже существующих материалов. При этом модифицированные волокна и нити должны превосходить традиционные аналоги одновременно по экономическим и эксплуатационным показателям. Для достижения этой цели требуется выполнение двух ключевых условий:

- обеспечить технологическое лидерство за счёт внедрения инновационных, прорывных решений;
- добиться одновременного снижения себестоимости производства и повышения потребительских свойств готовой продукции.

Одна из таких прорывных технологий – это ВЧ-плазменная модификация тканей, волокон, нитей различной химической природы. Данный вид модификации позволяет улучшить физические, физико-химические показатели материала, а также изменять химсостав и структуру полимерных материалов [331-335].

## **2.2. Методы и диагностические устройства, используемые для установления параметров разрядов в высокочастотном диапазоне с продувом газа при пониженном давлении**

Разработка процессов модификации материалов текстильной промышленности с применением ВЧ плазменной обработки требует создания промышленных плазменных устройств. Для этого необходимо применять стандартные комплектующие, имеющиеся в серийном производстве. С целью отработки режимов и контроля плазменной обработки текстильных материалов требуется диагностика плазменных процессов, следовательно, оборудование должно быть снабжено соответствующими устройствами [331-335].

### **2.2.1 Характеристики ВЧ плазменных установок для создания ВЧЕ и ВЧИ разрядов пониженного давления с продувом газа**

Опытные установки, применяемые для плазменной обработки текстильных материалов, приведены на рисунках 2.6 и 2.8.

Принцип действия, ВЧИ установки, работающей при пониженном давлении, заключается в передаче электромагнитной энергии от генератора с

катушками индуктивности в разрядную камеру, где формируются разряд, а продув через него плазма формирует плазменную струю, которая в случае ВЧ - разряда представляет самостоятельный разряд, который по характеристикам отличается от разряда в разрядной камере. Плазматрон, применяемый в этом случае, представлен на рисунке 2.7.

После подачи электромагнитной энергии от ВЧ генератора на индуктор возникает струйный ВЧ разряд. Струя ВЧИ разряда является инструментом обработки АДКВ. Диагностическая аппаратура позволяет с погрешностью порядка 5% установить заданный режим плазменной обработки.



Рисунок 2.6 – ВЧИ-плазменная установка: а – функциональная схема установки; б – внешний вид ВЧ-плазменной установки в рабочем состоянии

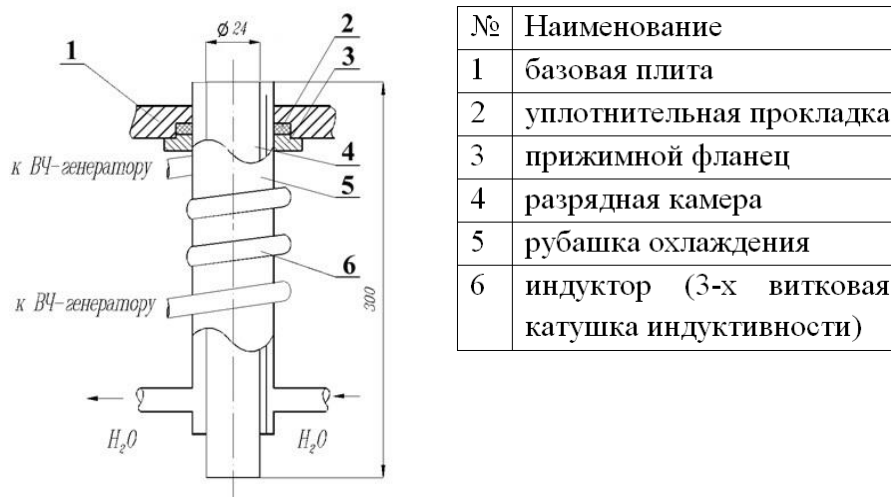


Рисунок 2.7 – Разрядная камера с индуктором

Обработка ВЧИ-плазмой п.д. осуществлялась путем варьирования следующих характеристик установки: длительность обработки ( $\tau$ , мин.),

состав плазмообразующей среды ( $G$ , г/с), мощность разряда ( $W_p$ ), рабочее давление ( $P$ ). В вакуумной камере используются расходомеры, которые регулируют расход плазмообразующего газа. Для хранения применяемого газа используется либо газгольдер или баллон со сжатым газом.

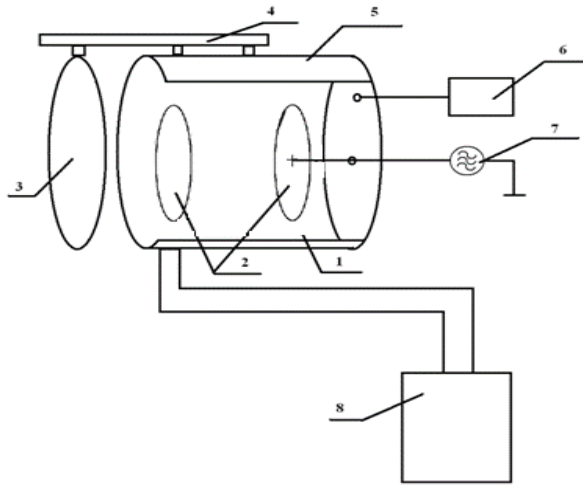
Для создания электромагнитного излучения применяется ламповый генератор, настроенный на частоту 1,76 МГц.

Для обеспечения требуемого давления ( $P$ ) в вакуумной камере используется двухроторный насос АВР-150 со скоростью откачки 150 л/с. Для обеспечения приемлемой тепловой нагрузки используется система водяного охлаждения замкнутого типа в виде чиллера.

Реализация индукционной плазмы происходит с помощью лампового генератора. В связи с этим, режим плазменной обработки поддерживается следующими параметрами:  $W_p$ ,  $P$ , скорость плазменной струи и ее температура,  $V_{стр}$ ,  $T_{пл.ст}$ . Выходные параметры модификации:  $W_i$  и  $J_i$ . Данный вид разряда применяется для плазменной обработки АДКВ. Модификацию СВМПЭ, УВ и АДКТ осуществляют с применением ВЧЕ плазменной установки (рис. 2.8). Основными элементами установки являются ВЧЕ-генератор (7), настроенный на частоту 13,56 МГц, электроды изготовленные из медных пластин, при этом незаземленный электрод охлаждается водой (2), вакуумной камеры (5) с выдвижным фланцем (3) и аппаратурой для обеспечения движения фланца (4), двухроторного насоса АВР-150 (8), расходомера (6), и образцов, размещаемых в вакуумной камере между электродами (1).

Принцип работы ВЧЕ плазменной установки заключен в следующем. В вакуумную камеру загружают изделия, фланец закрывается и с помощью вакуумных насосов обеспечивается рабочее давление, а расходомерами –  $G$ , при включении генератора ВЧ-энергия передается ВЧ-электродам и за счет этого возникает струйный ВЧ-разряд п.д., с помощью которого происходит модификация материалов. Входными параметрами плазменной модификации являются  $t$ ,  $W_p$ ,  $P$ ,  $G$ .

Аналогично ВЧИ-плазменной установке водяное охлаждение у ВЧЕ-плазменной установки замкнутого типа.



а

б

Рисунок 2.8 – Опытная плазменная установка с ВЧЕ электродами: а – принципиальная схема; б – общий вид ВЧЕ-плазменной установки

- 1 – образцы, размещенные в вакуумной камере между электродами
- 2 – электроды из медных пластин, при этом незаземленный электрод охлаждается водой
- 3 – выдвижной фланец
- 4 – аппаратура для обеспечения движения фланца
- 5 – вакуумная камера
- 6 – расходомер
- 7 – ВЧЕ-генератор
- 8 – двухроторный насос АВР-150

В обоих типах установок плазма существенно термически неравновесна, при этом  $T_e$  варьируется от 1 до 4 эВ, а  $T$  в разрядах 0,4 эВ, а  $T_i \approx T_a$  плазменной струе 0,1 эВ.

Эти значения соответствуют следующим входным характеристикам, описанных установок:  $0,1 \leq W_p \leq 4,0 \text{ кВ}$ ,  $60 \leq t_{\text{обр}} \leq 600 \text{ с}$ ,  $0 \leq G \leq 0,2 \text{ г/с}$ ,  $13,3 \leq P \leq 533 \text{ Па}$ .

Применялись следующие газы: Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и их смеси с воздухом, пропан-бутаном и между собой в пропорции 70% Ar и 30% одного из перечисленных газов [344, 345].

В качестве Ar использовали технический чистый Ar с содержанием воздуха  $7 \times 10^{-4}\%$ , N<sub>2</sub> -  $5 \times 10^{-3}\%$ .

Параметры ВЧ-разрядов и их струй определялись при наличии в струе изделия. Исследования велись в разрядной камере, плазменной струе и в слое положительного заряда (СПЗ) и двойном слое.

С этой целью разработан комплекс диагностики характеристик плазмы в вышеперечисленных областях, который представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Параметры ВЧ-плазмы и методы их определения

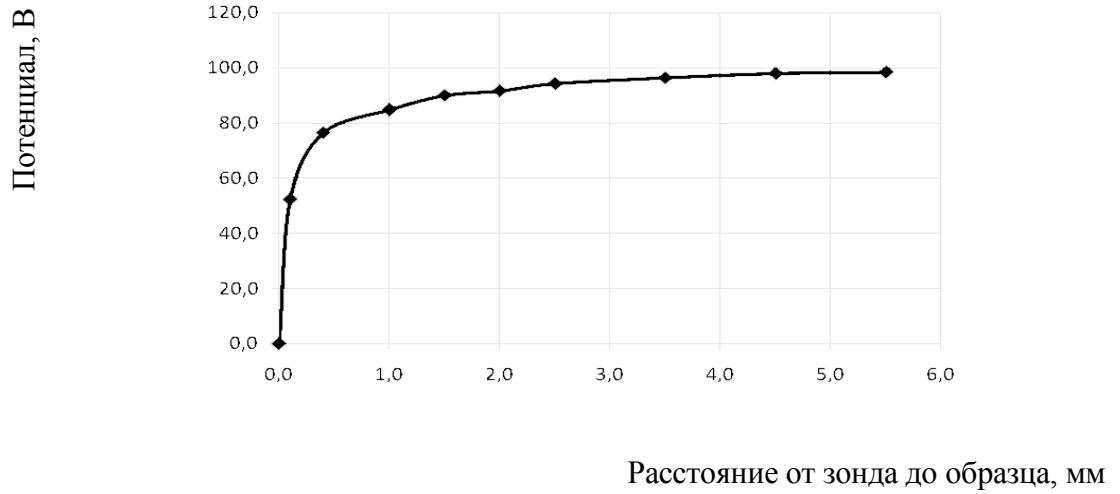
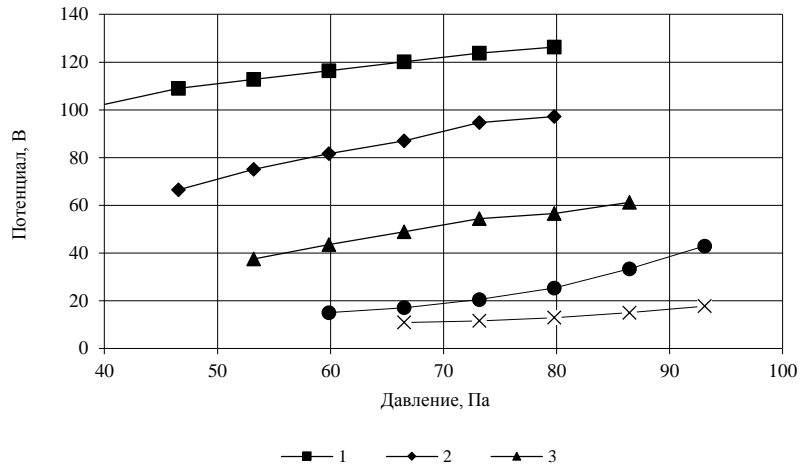
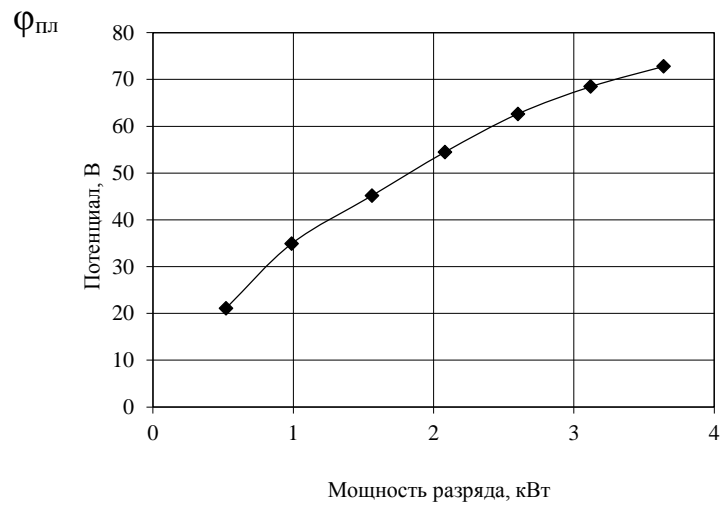
Параметры ВЧ-плазмы	Методы определения	Погрешность
$V$ , м/с	Модифицированная Трубка Пито	15%
$P$ , Па	Манометр Мак-Клеуда, Трубка Пито	5%
$T_{эфф}$ , К	Хромель-копелевые, платино-радивые, хромель-алюмелевые термопары	5%
$n_e$ 1/м <sup>3</sup>	СВЧ-зондирование	15-20%
$j_{пл}$ , А/м <sup>2</sup>	Миниатюрный пояс Роговского	11%
$H$ , А/м	Миниатюрный магнитный зонд	18%
$T_{обр}$ , К	Термопары	5%
$W$ , кВт	Прибор К-50	1%
$W_p$ , кВт	Калориметрия	10%
$W_{пл.с}$ , кВт	Калориметрия	10%
$W_{изл.}$ , кВт	Прибор КИМ	10%
$Q_t$ , кВт	Калориметрия	20%
$n_e$ 1/м <sup>3</sup>	Зонд Ленгмюра, интерферометрия с применением голографии	40%
Размер СПЗ, мкм	Интерферометрия с применением голографии, зонд Ленгмюра	10%
$j_i$ , А/м <sup>2</sup>	Аппаратура измерения $W_i, j_i$	Угл. ап-ра 2 %, энерг-е разреш. 7%
$W_i$ , эВ	Аппаратура измерения $W_i, j_i$	Угл. ап-ра 2 %, энерг-е разреш. 7%
$q$ , К/м <sup>2</sup> с	Проточный калориметр	10%

### 2.2.2 Параметры СПЗ

В области СПЗ около исследуемых материалов измерены  $\phi_{пл}$ ,  $W_i, j_i$  [47, 48].  $\phi_{пл}$  исследовался с помощью зонда Ленгмюра с учетом ВЧ-наводки (рис. 2.9). Установлено, что по мере удаления от образца  $\phi_{пл}$  возрастает по экспоненте до расстояния 1 мм. По достижении 1 мм  $\phi_{пл}$  меняется мало.

При увеличении  $P$ ,  $\phi_{пл}$  возрастает монотонно, а при росте  $G$  он уменьшается (рис. 2.10).

На рисунке 2.11 представлена зависимость  $\phi_{пл}$  от  $W_p$ .

Рисунок 2.9 – Характер изменения  $\varphi_{пл}$  в окрестности образцаРисунок 2.10 – Изменение  $\varphi_{пл}$  от  $P_{в.к}$ : 1-  $G=0,04$  г/с, 2 -  $G=0,045$  г/с, 3 -  $G=0,05$  г/с, 4 -  $G=0,06$  г/с, 5-  $G=0,08$  г/сРисунок 2.11 – Изменение потенциала плазмы  $\varphi_{пл}$  от  $W_p$  при  $P = 26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с

Как видно,  $\phi_{пл}$  монотонно увеличивается с ростом  $W_p$ . Анализ данных говорит о том, что около образца независимо от его химической природы формируется СПЗ толщиной 0,3 – 0,5 мм, которая определяется входными параметрами плазменной установки.

Данные позволяют сделать вывод, что образец, помещенный в ВЧ-плазменную струю пониженного давления является дополнительным электродом, а струя ВЧИ и ВЧЕ-разрядов с продувом газа при пониженном давлении является самостоятельным разрядом [332, 334].

### 2.2.3 Обобщенные параметры обработки

Для установления закономерностей модификации исследуемых материалов с помощью ВЧИ и ВЧЕ струйных разрядов проводили измерения  $W_i$  и  $j_i$  при варьировании режимов плазменной обработки. Закономерности изменения  $W_i$  измерены от  $P$ ,  $G$ ,  $W_p$  и даны на рис. 2.12 – 2.14 [332, 334]. Как видно из рис. 2.12,  $W_i$  от  $G$  является немонотонной кривой с небольшим максимумом в окрестности от 0,04 до 0,08 г/с. Зависимость  $W_i$  от  $W_p$  (рис. 2.14) для ВЧЕ и ВЧИ разрядов пониженного давления возрастают при увеличении  $W_p$ .

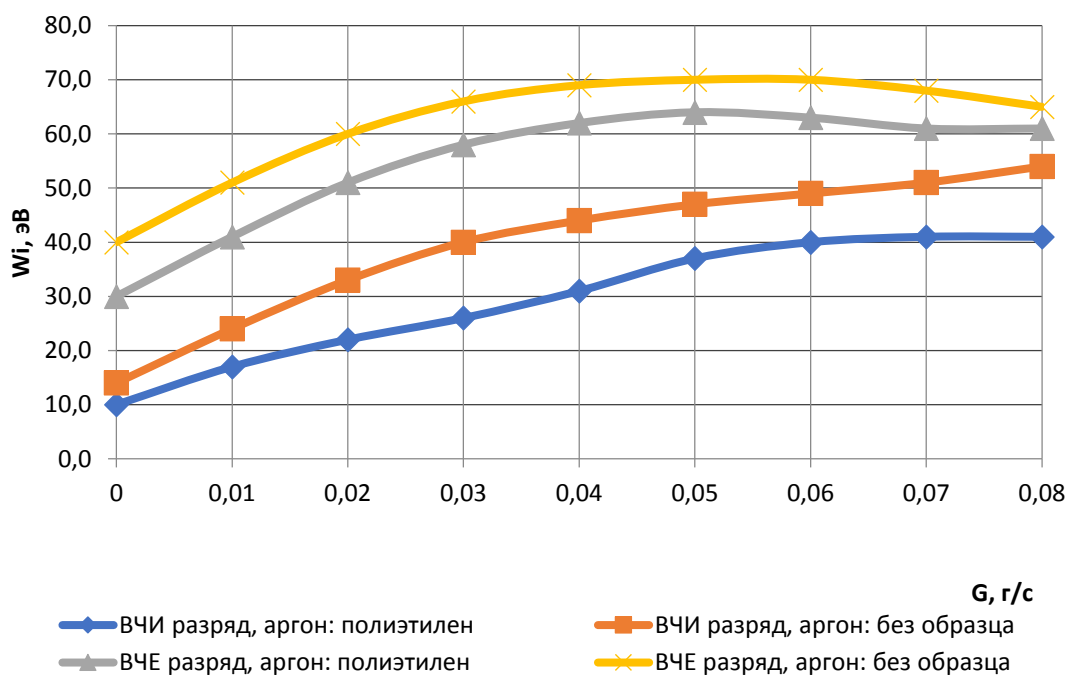


Рисунок 2.12 – Зависимость мощности разряда  $W_i$ , от расхода газа  $G$

При  $0,5 \leq W_p \leq 1,0$  кВт,  $W_i$  достигает *max*. При  $W_p > 1,25$  кВт  $W_i$  практически не зависит от  $W_p$ . Значения  $W_i$  *max* определяется двумя параметрами –  $G$  и  $W_p$ .

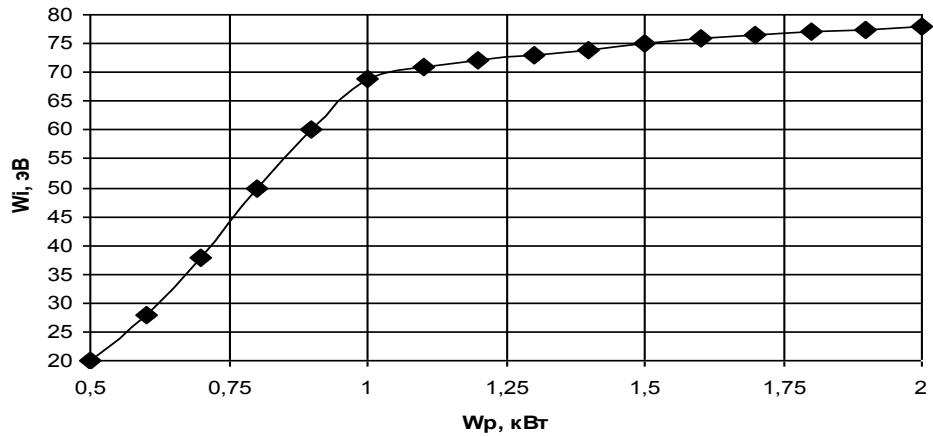


Рисунок 2.13 – Зависимость энергии ионов  $W_i$ , от мощности разряда  $W_p$

$W_i$  немонотонно зависит от  $P$  и имеет максимальное значение при  $P = 35$  Па (рис. 2.14). Значение  $W_i \text{ Ar} > W_i \text{ воздух}$ , однако отличие составляет не более 8 эВ. Анализ данных приведенных на рис. 2.18-2.20 показывает, что  $j_i$  растет с ростом  $G$ ,  $W_p$  и  $P$ , достигая *max* или предела.

Значения  $j_i$  *max* определяется видом плазмообразующего газа, например  $j_i \text{ Ar} > j_i \text{ воздуха}$ .

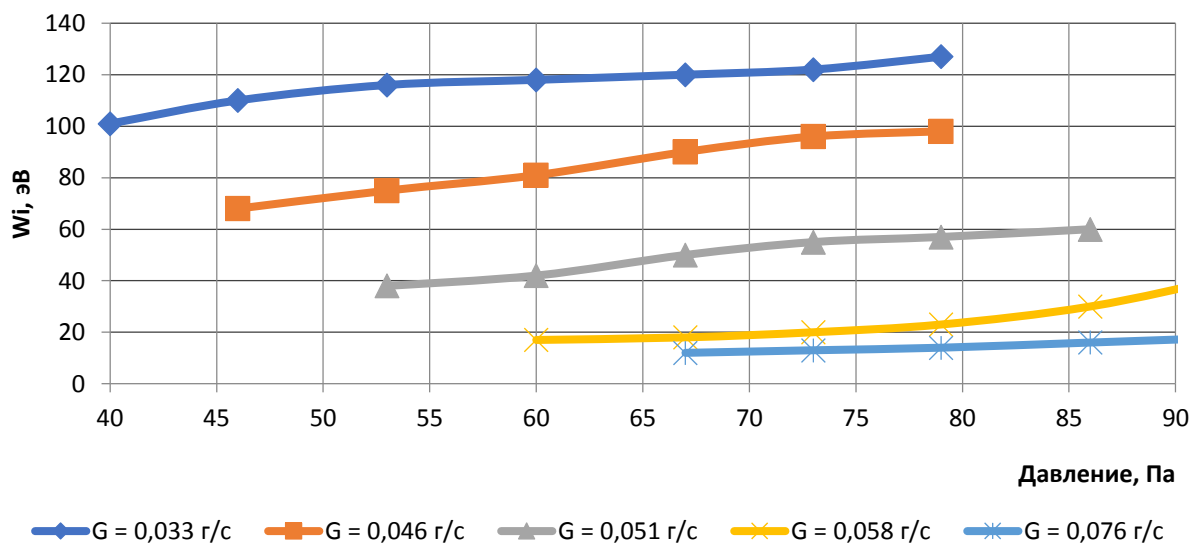


Рисунок 2.14 – Зависимость энергии ионов  $W_i$ , от давления  $P$



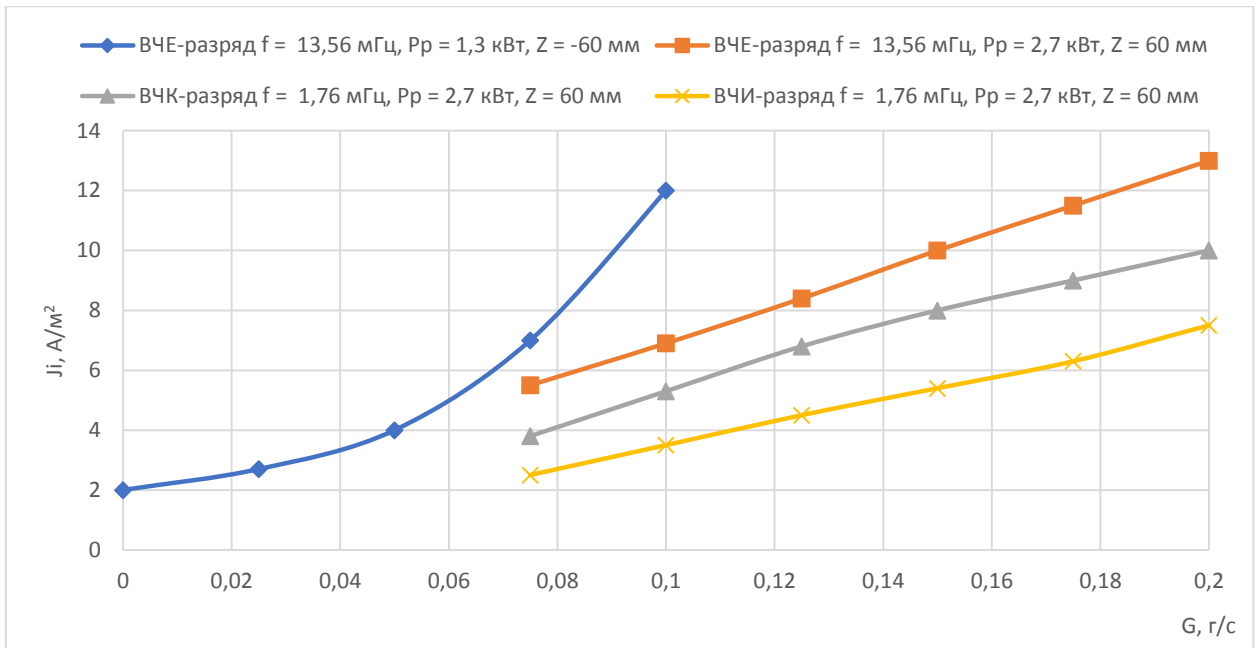


Рисунок 2.15 – Зависимость плотности ионного тока  $j_i$ , от расхода газа  $G$

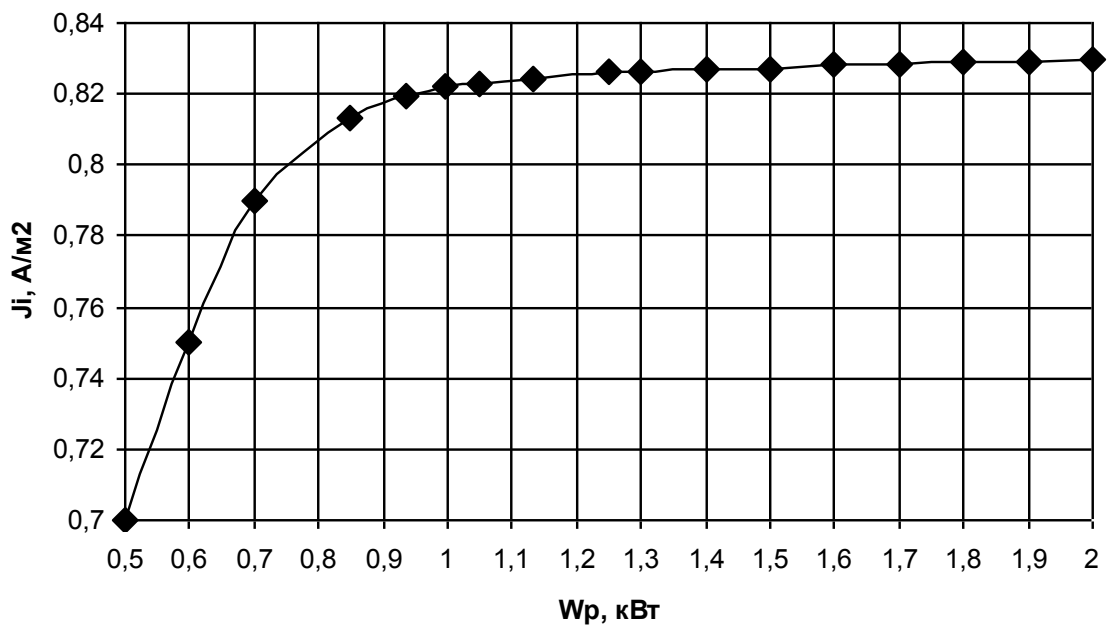


Рисунок 2.16 – Зависимость плотности ионного тока  $j_i$ , от мощности разряда  $W_p$

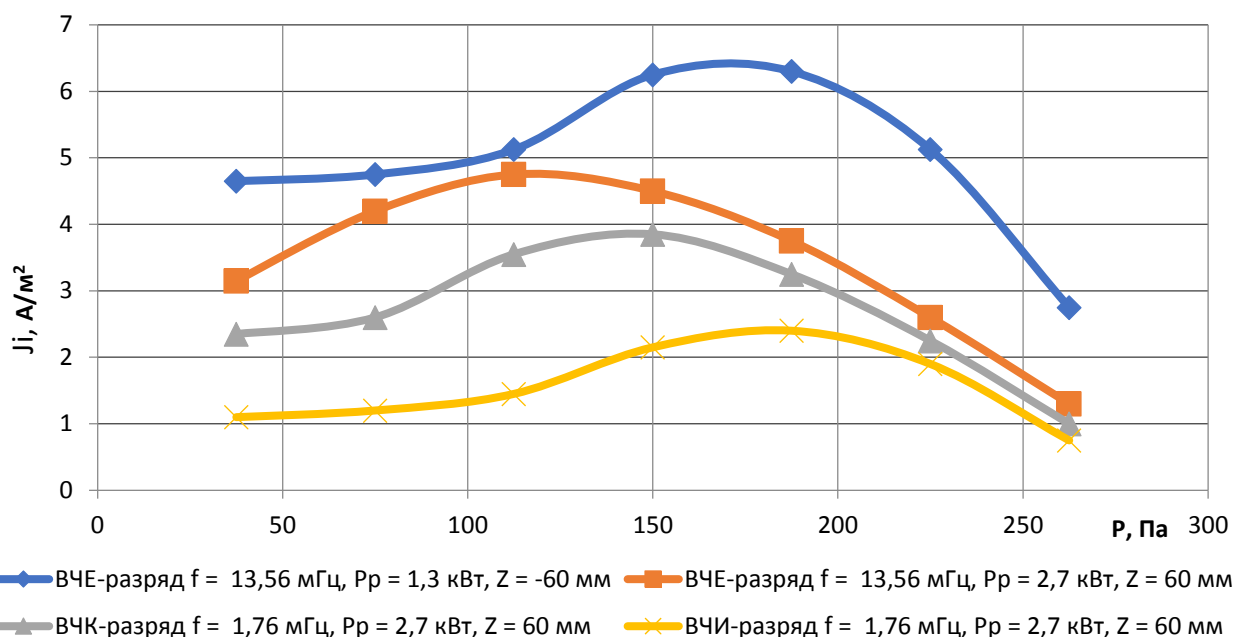


Рисунок 2.17 – Зависимость плотности ионного тока  $j_i$ , от давления  $P$

$j_i$  достигает максимума например, в ВЧИ-разряде для исследуемых материалов при  $P = 35$  Па,  $G = 0,05$  г/с, и  $W_p = 1,1$  кВт. При этом в соответствии с теоремой Пойнтинга  $W_i$  и  $j_i$  непосредственно зависят от  $T_e/T_{i,a}$ , при этом увеличение этого соотношения приводит к росту  $W_i$ , и уменьшению  $j_i$ .

В связи с этим основными характеристиками взаимодействия струйных ВЧ-разрядов пониженного давления с волокнистыми материалами является  $W_i$ ,  $j_i$  и  $T_e/T_{i,a}$ , из этого следует, что при ВЧ-плазменной обработке необходимо учитывать не только влияние теплового потока, но в первую очередь и воздействие потока низкоэнергетических ионов, характеризующегося  $W_i$  и  $j_i$ . Анализ приведенных зависимостей этих параметров позволяет сделать вывод о существенной нелинейности их от входных характеристик струйного ВЧ-разряда и, следовательно, отсутствия подобия при проектировании таких ВЧ-плазменных установок.

### **2.3 Аппаратура и методы для определения физико-механических и физико-химических характеристик волокнистых материалов и КМ с применением их в качестве армирующей составляющей**

Определение характеристик волокнистых материалов и КМ осуществлялось с помощью стандартных и разработанных в данной работе методов. Полученные данные сравнивались с результатами других исследователей, которые получены как экспериментальным так и теоретическим путем.

Изучение процесса обработки с помощью плазмы на исследуемые материалы осуществляется путем сравнения полученных характеристик со значениями этих характеристик без плазменного воздействия. При этом все образцы, как контрольные, так и выбранные для обработки брались из одной и той же партии материала. Это позволило повысить достоверность полученных результатов.

Исследование массы материалов: для определения  $m$  волокон и материалов из них до и после плазменной модификации использовали электронные аналитические весы ВЛ-210 I класса точности (ГОСТ 24104-2001).

В основе работы весов заложен принцип сравнения с массой калибровочной, имеющейся в электронном блоке весов, они имеют устройство самокалибровки, которое отслеживает изменение температуры. Минимальная масса взвешивания – 10 мг, шаг – 0,1 мг. Оценка погрешности велась с применением программы «Statistica 13 Data Scientist» [346].

Измерение величины смачивания многофиламентных волокон: для исследования смачиваемости создана методика [347], суть которой заключается в следующем. Смачивание оценивали по уровню поднятия ( $h$ , мм) полимерной матрицы по волокну как на воздухе, так и при пониженном давлении в вакуумной камере. Измерение проводили до и после плазменного

воздействия. Для этого изготавливались образцы компонентов полимерной матрицы и армирующего волокна – модельные композиты (рис. 2.21).

Этот метод также дает возможность подбирать оптимальное плазменное воздействие при создании композитов (КМ). В основе поднятия материала матрицы лежит эффект капиллярного взаимодействия в межфиламентном пространстве (рис. 2.18).

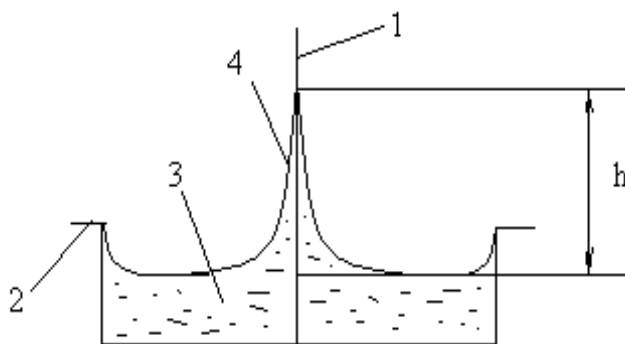


Рисунок 2.18 - Схема смачивания волокнистого материала матрицей: 1 – волокнистый материал; 2 – тара (Al); 3 – матрица; 4 –  $h$  - подъем матрицы за счет капиллярного эффекта

Поднятие полимера за счет пропитки межфиламентного пространства осуществлялось на  $h$ . По завершению поднятия, примерно за 30-40 мин., далее процесс длится сутки при  $T_{комн.}$ , после чего термообрабатывали при  $T = 80 - 90^{\circ}\text{C}$  в течении 4 часов. После чего замеряли  $h$  микрометром. Диаметр емкости выбирался до 9 мм. Марка матрицы приведена в табл. 2.5.

У волокнистых материалов межфазная адгезия между армирующим материалом и полимерной матрицей зависит от значения краевого угла смачивания (ДКУС) [348]. Чем меньше ДКУС, тем выше прочностные характеристики КМ. ДКУС измеряли с применением метода Уошборна на тензиометре DCAT21 DataPhysics (Германия) [349], который определяет углы от  $0^{\circ}$  до  $180^{\circ}$  с шагом  $0,01^{\circ}$ .

Измерение проводили следующим образом. Волокна 50 мм устанавливаются в зажиме над сосудом с  $\text{H}_2\text{O}$  (дистиллят). При касании воды

производится построение графиков до определения точки, затем начинается подъем, который тоже фиксируется на графике. По завершении процедуры данные измерения выводят на экран.

Для определения КУС тканей применялся прибор DSA-30E, измерение КУС производится до полного впитывания капли воды. С помощью установки NOVA 2200e («Quantachrom», США) методом термодесорбции азота измеряли значение удельной поверхности [350]. Определение удельной поверхности волокнистых материалов путем расчета методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Предельная длина волокна  $L_c$  и ее варьирование. Создавался модельный композит, состоящий из пучка многофиламентного волокна и матрицы. При этом глубина вхождения волокна варьировалась. Измерения велись во всем диапазоне изменения режимов модификации потоком низкоэнергетических ионов.

Исследовалась прочность соединения волокна с матрицей как на воздухе, так и при пониженном давлении в вакуумной камере. Кроме этого устанавливали предельную  $L_c$  (критическая длина волокна) на которую можно вводить волокно в матрицу и при которой возникает адгезионное разрушение модельного композита. Величина  $P$  требуемая для удаления волокна из КМ характеризовала прочность соединения и прочности армирующего элемента с матрицей.

Измерение предела прочности при растяжении ( $\sigma$ ) волокна и его относительного удлинения  $\varepsilon_p = \Delta l / l$  осуществляли на разрывной машине РМ-50 (ООО «МашПласт») руководствуясь ГОСТ 28840-90.

Технические ткани исследовались по ГОСТ 29104.4-91, волокна - ГОСТ 10213.2-2002, нити - ГОСТ 6611.2-73 (ИСО 2062-72, ИСО 6939-88), крученые нити - ГОСТ 23364-2001, ткани с пропиткой матрицей - ГОСТ 30303-95.

При подготовке образцов их концы на длину 40 мм заделывали ЭД-20 с ПЭПА (рис. 2.19) с целью обеспечения плотного соединения с зажимом и

защитой от разрыва по зажиму. Площадь сечения многофиламентного волокна вычисляли как  $S = \pi r^2$ , где  $r$  – радиус сечения.

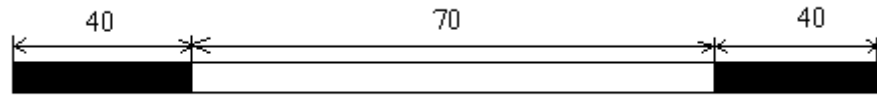


Рисунок 2.19 - Схематическое изображение процесса заделывания смолой концов многофиламентного образца

Предел прочности на растяжение и  $\Delta l$  фиксировались в момент разрыва. Погрешность измерений  $\sigma_p \pm 3\%$  от нагрузки, а погрешность  $\Delta l - \pm 3$  мм.

Изучение  $\varepsilon_p$  волокон велось при статическом растяжении, длительном усталостном испытании различного цикла (растяжение-изгиб-сжатие-полный загиб) с использованием оборудования ZDM 5/91 и ZDM 200 (Raunstein).

Результаты сравнения по пределу прочности  $\Delta\sigma_p$  и относительному удлинению  $\Delta\varepsilon_p$  представлены в виде формул:

$$\Delta\sigma_p = \frac{\sigma_{p.K} - \sigma_{p.BЧЕ}}{\sigma_{p.K}} \times 100\% \quad (2.2)$$

$$\Delta\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_{p.K} - \varepsilon_{p.BЧЕ}}{\varepsilon_{p.K}} \times 100\% , \quad (2.3)$$

здесь  $\sigma_{p.K}$  и  $\varepsilon_{p.K}$  – предел прочности и относительное удлинение волокон до плазменного воздействия;  $\sigma_{p.BЧЕ}$  и  $\varepsilon_{p.BЧЕ}$  - предел прочности и относительное удлинение волокон после плазменного воздействия.

Исследование влияния плазменного воздействия на сжатие матрицы: проводились с применением установки Instron 3382 (рис. 2.20); испытания проводили при комнатной температуре и скоростях нагружения 5, 10 и 20 мм/мин. Размеры и форма образцов -  $L=20$  мм,  $\varnothing=10$  мм,  $L / \varnothing = 2:1$ .



Рисунок 2.20 – Внешний вид оборудования Instron 3382

Исследование влияния плазменного воздействия на КМ и матрицу при изгибе и сдвиге: изготавливались образцы КМ в виде прямых отрезков для испытания на изгиб и сдвиг способом «короткой балки» (рис.2.21. б), оборудование - Instron 3382. Исследования проводили в соответствии с ГОСТ 4648-71 (изгиб) и РТМ РС – 743 – 86 (сдвиг).

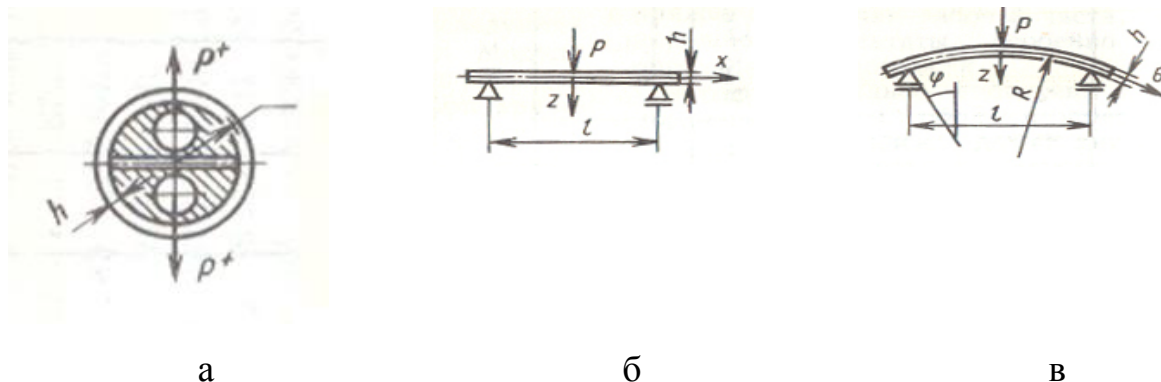


Рисунок 2.21 – Графическое изображение способа нагружения: Схемы нагружения: а) КМ в виде кольца, метод NOL-RING нагружение в виде растяжения с применением полудисков; б) стержни; в) часть кольца для испытания на изгиб и сдвиг трёхточечная схема [351]

Установка обеспечивает растягивающие, сжимающие и касательные напряжения в волокнистом материале с учетом соотношения  $l/h$ . При измерении предела прочности межслоевого сдвига  $\sigma_{\text{межсл.}}$  необходимо изготавливать образцы с размерами, обеспечивающими разрушение за счет касательных напряжений, при этом  $l/h$  для сдвига до 8, для изгиба до 20.

При измерениях  $\sigma_{и}$  соблюдалось условие  $P_{и} < P_{сдв.}$ . В этом случае  $\sigma_{и}$  определялось:

$$\sigma_{и} = \frac{3}{2} \times \frac{Pl}{bh^2}, \quad (2.4)$$

здесь  $\sigma_{и}$  – как в растянутой, так и сжатой зоне,  $P$  – величина силы в середине образца,  $l$  – расстояние до опор,  $b$  и  $h$  – ширина и толщина испытуемого материала.

По формуле Журавского определяли напряжение сдвига  $\tau_{сдв.}$  при изгибе:

$$\tau_{сдв.} = \frac{3P}{4bh}. \quad (2.5)$$

При этом необходимо, чтобы  $P_{сдв.} < P_{и}$  [352].

Аналогичные исследования велись на сдвиговую прочность в модельном композите. С этой целью за счет скрутки волокон получали модельный композит в виде стержня. Данные испытания проводились для всех исследуемых синтетических волокон. В качестве матрицы применяли смесь ЭД-20 и ПЭПА (10:1) и 3% дибутилфталата с целью уменьшения хрупкости матрицы, затем происходило отверждение с последующей термообработкой при  $T = 80^{\circ}\text{C}$  продолжительностью  $t = 4$  ч. Затем волокнистые материалы (рис. 2.22) испытывались на растяжение (установка Shimadzu AGS-X).

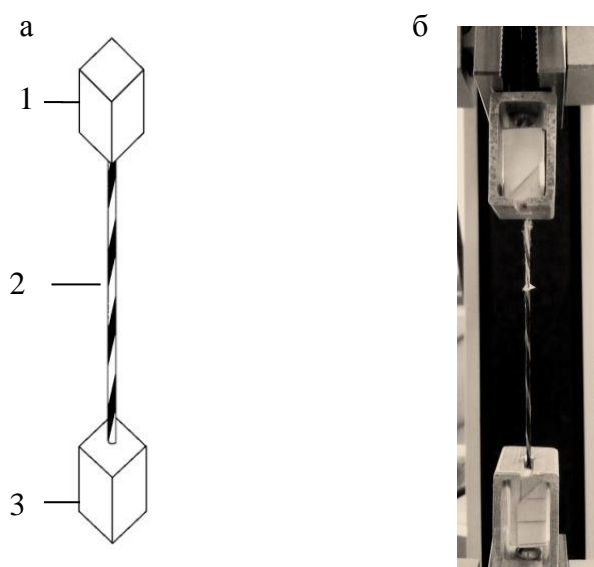


Рисунок 2.22 – Модельный композит из двух видов волокна: а – чертеж, где 1 и 3 – матрица, 2 – волокно); б – внешний вид волокон после испытания



При определении  $\tau$  применялся микроскоп Olympus Lext 4000, с помощью которого определяли диаметр отверстия  $D$  формирующийся при удалении волокна и по формуле:  $\tau_{\text{сдв}} = F / \pi D l$ , (МПа), вычисляли величину сдвиговой прочности. Здесь  $F$  - нагрузка, при которой происходит выдергивание (Н),  $l$  – величина погружения волокна в матрицу (мм).

Второй метод определения сдвиговой прочности в КМ реализуется без скручивания волокон. С этой целью пропитанные матрицей нити соединяются внахлест с определенной площадью соединения (рис. 2.23а). При этом одна концевая часть устанавливается в неподвижный зажим, а вторая – в подвижный (рис. 2.23).

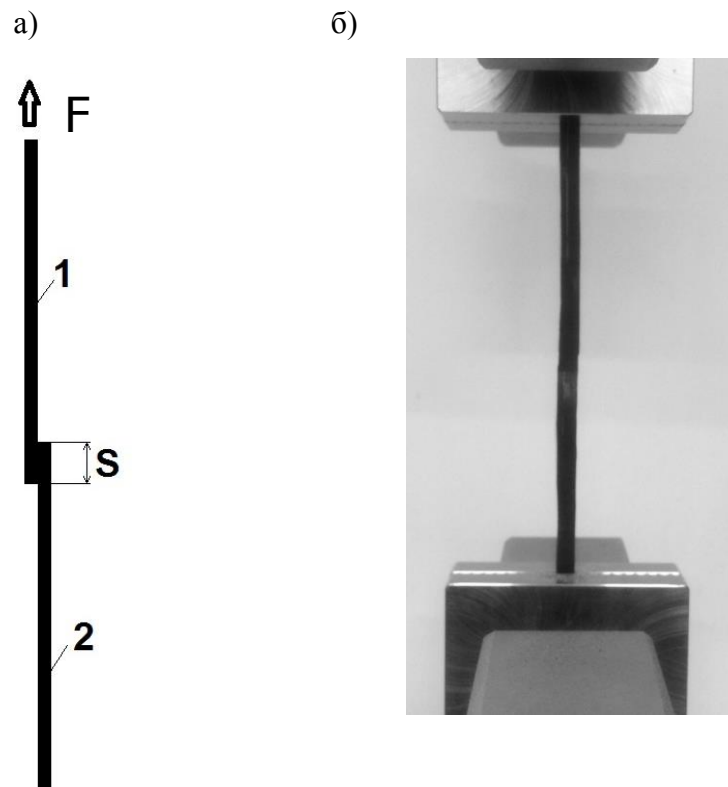


Рисунок 2.23 - а) Эскиз исследования сдвиговой прочности: 1,2 – нити с пропиткой;  $S$  – площадь соединения нитей. б) Фотография нитей после исследований в Shimadzu AGS-X

В этом случае  $\tau_{\text{сдв}}$  определяется по формуле  $\tau_{\text{сдв}} = F/S$ , где  $S$  – площадь соединения нитей, мм<sup>2</sup>.

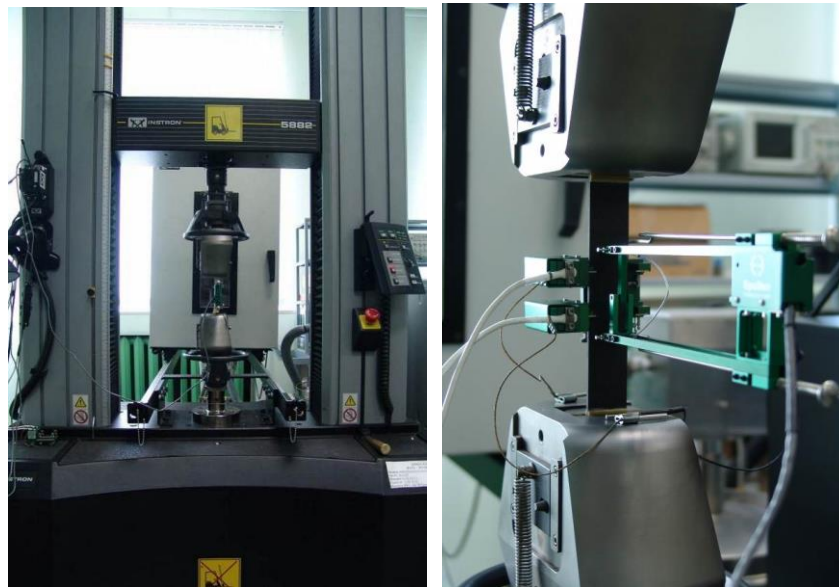
Исследование предела прочности при расслаивании: исследования велись на РМ-50 на тканях пропитанных матрицей (ГОСТ 28966.1-91).

Ударопрочность КМ определяли на оборудовании Dynatup-9250 HV (Instron) с вертикально-падающим грузом.

Исследование термоусадочных характеристик: для определения этих параметров руководствовались ГОСТ-19603-74, при этом образцы нагревали в термошкафу, для УВ -  $150^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$  [48]. Длительность нагрева – 30 минут. Для определения усадки применялась формула (2.6), где  $L_1$  и  $L_2$  – длины волокон до и после термического воздействия.

$$y = - \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\% , \quad (2.6)$$

Для определения продольной, поперечной деформации и предела прочности применялась Instron 5882 (100 кН) (рисунок 2.24 а), специальные приспособления для реализации испытаний приведены на рис. 2.24 б.



а

б

Рисунок 2.24 – Instron 5882 (а) и специальная оснастка, применяемая при исследовании волокнистых материалов на растяжение с использованием экстензометрами для установления продольной и поперечной деформации (б)

Навесным экстензометром Epsilon 3542-050M-100-ST (рисунок 2.25) определяли продольную деформацию.

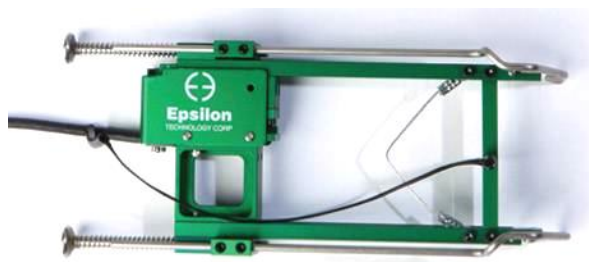


Рисунок 2.25 – Экстензометр Epsilon 3542-050M-100-ST.

С применением экстензометра Epsilon 3575-AVG-HT2 определяли поперечную деформацию

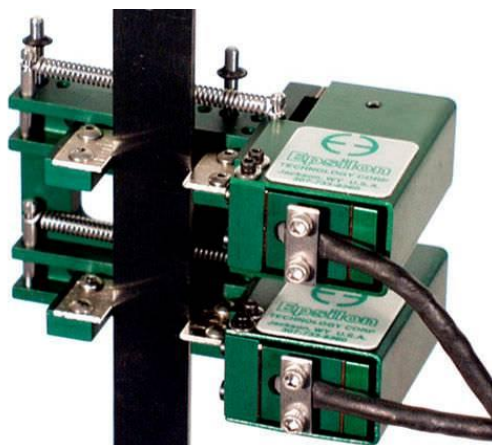


Рисунок 2.26 – Внешний вид экстензометра Epsilon 3575-AVG-HT2

Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения «Bluehill-2». Для определения предела прочности при сжатии УП задействовали специальное приспособление для испытаний на продольное сжатие с клиновыми захватами (рис. 2.27), а также комплект оснастки, показанной на рис. 2.27, предназначенный для измерения деформаций, и тензометрический датчик нагрузки модели Instron 2525-801.



*а*

*б*

Рисунок 2.27 – Оснастка, используемая для определения продольного сжатия (а) и экстензометр с образцом при определении модуля упругости (б)

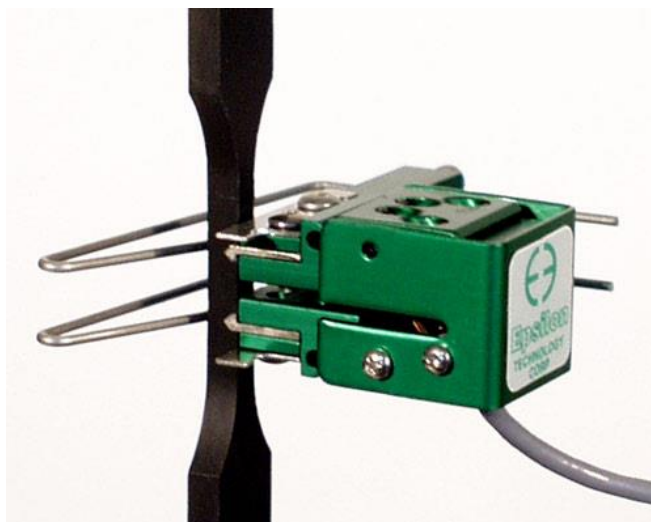


Рисунок 2.28 – Экстензометр Epsilon 3442-008M-010-NT2

При этом при измерении модуля упругости усилие нагружения составляет до 50% от усилия, при котором происходит разрушение. На рисунке 2.29 а представлена оснастка для исследования трехточечного изгиба. На рисунке 2.29 б – образцы и датчики, фиксирующие деформацию. В установке предусмотрен датчик линейного перемещения Instron LVDT.

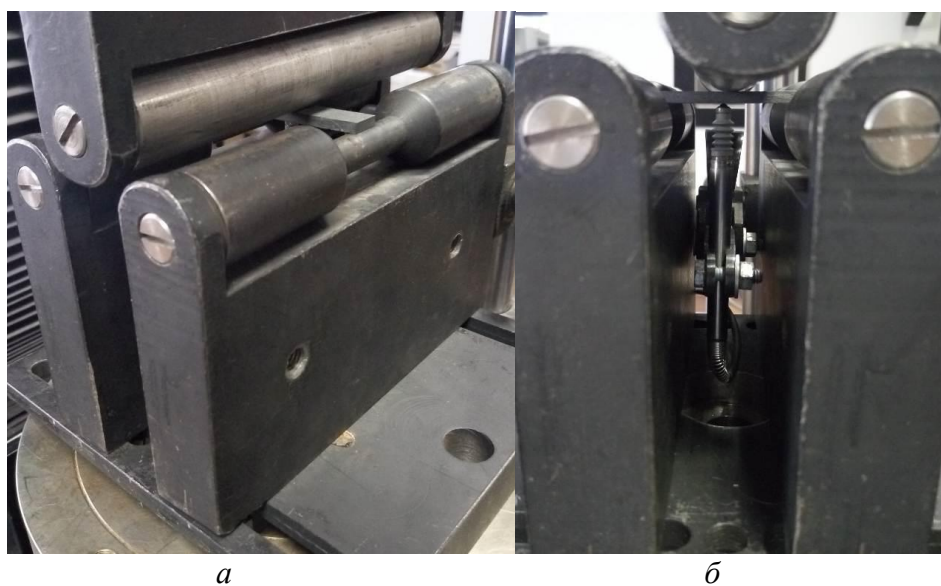


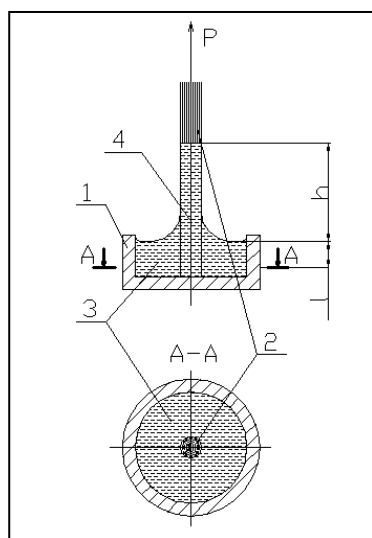
Рисунок 2.29 – Внешний вид устройства для трехточечного изгиба (а) и изделие с датчиком Instron LVDT (б)

Межслоевая прочность исследовалась с применением оснастки, реализующей способ «короткая балка» (рис. 2.30).



Рисунок 2.30 – Внешний вид специального приспособления для реализации способа «короткая балка»

Исследования с применением метода wet-pull-out (W-P-O) разработанного совместно КНИТУ и ИМЕТ РАН [353]. Определяли прочность связи волокнистого материала с полимерной матрицей (п.м.), смачивание и пропитку. Общий вид (б) и чертеж (а) реализации метода даны на рисунке 2.31, чашечка изготовлена из тефлона (1) в ней по центру размещают волокнистый материал (2) и после чего в нее заливают п.м. (3), за счет действия капиллярных сил происходит смачивание материала с матрицей, которое достигается за счет поднятия по волокну до высоты  $h$  (4). По  $h$  оценивает эффективность смачивание волокна п.м. Затем затвердевшую п.м. термообработывают, определяют глубину погружения в волокна в п.м. ( $l$ ), меняя ее путем удаления частиц в п.м. до нужной глубины заделки таким образом строят зависимость предела прочности  $P$  от  $l$ .



а



б

Рисунок 2.31 – Вид образца композитов полимерной матрицы и армирующего волокна – модельных композитов для реализации метода W-P-O: а – чертеж оснастки; б – общий вид образцов. 1 – тара (А1); 2 – волокнистый материал; 3 – матрица; 4 –  $h$  – подъем матрицы за счет капиллярного эффекта;  $P$  – нагрузка,  $h$

Величина предела прочности  $P$  отнесенная к  $l$ , т.е.  $P/l$  определяет прочность соединения исследуемого волокна к п.м. При плазменной обработке синтетического волокна, выдернутый его конец имеет вид керна, который за счет касательных напряжений на разделе фаз вырывается из п.м. Полученный керн исследуются на предмет расщепления филаментов в п.м. и сдвиговой адгезионной прочности. Исследования проводились при получении модельного композита на основе описанного выше метода с применением двух вариантов термодинамического и молекулярно-кинетического.

С целью определения, какой из этих вариантов является доминирующим, проводили исследования с применением образцов: волокна скручивали и использовали без него, при этом производили исследования без плазменного воздействия и с ним.

С целью сохранения межфиламентного пространства осуществлялось скручивание (5 на длине 1 см) в ЭД-20 с отвердителем ПЭПА, добавляя небольшое количество ацетона для снижения вязкости.

Предел прочности  $P$  измеряли на оборудовании марки Instron-3382, линейные размеры определялись с помощью микрометра, размер диаметра

керна  $D$  определялись сразу после разрушения модельного композита, это позволило определить величину касательных напряжений  $\tau$  (2.7).

$$\tau = \frac{P}{\pi D l}. \quad (2.7)$$

Используя метод full-pull-out (F-P-O) в КМ, определяли степень взаимодействия волокон, а также разрушение, деформацию и прочность КМ [353], общий вид которого дан на рисунке 2.32. Практически этот метод является усовершенствованным методом (W-P-O). Однако, в методе (F-P-O) в п.м. дополнительно вводили частички волокна, либо кусочки ткани или нетканого материала на основе исследуемого волокна. Это позволило приблизить характеристики модельного композита к реальному КМ.

В качестве исследуемых материалов применялись волокна, обработанные и необработанные плазмой. Матрицей служил п.м., используемой для метода (W-P-O) [353]. В этом эксперименте волокно состояло из двух нитей. В модельном композите выдерживалось соотношение по объему армирующего волокна и п.м. 50/50.  $L$  подбирали экспериментально таким образом, чтобы волокно удалялось из модельного композита, а не разрушалось само волокно на длине  $L$ .

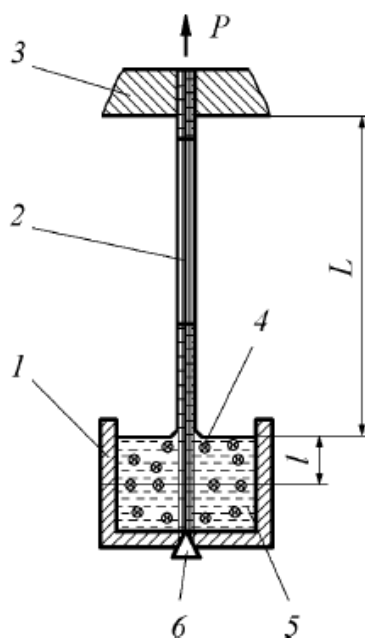


Рисунок 2.32 – Общий вид метода (F-P-O): 1 – емкость; 2 – испытуемый материал; 3 – верхний зажим; 4 – элементы исследуемого материала; 5 – п.м.; 6 – запирающее приспособление;  $l$  – варьируемая глубина погружения волокна в п.м.;  $P$  – сила, вырывающая волокно;  $L$  – расстояние протяжения волокна без п.м. (150 мм)

При этом  $P/l$  служила величиной прочности соединения волокна с п.м. при сдвиге. Величину  $P$  определяли на Instron-3382 при фиксированной скорости увеличения усилия 20 мм/мин.

Исследования физических и механических параметров объектов на основе неорганического волокна АДКТ и КМ велись на оборудовании AGS-X Autograph (Shimadzu) точность определения  $\pm 0,5\%$ .

Предел прочности АДКТ определяли с применением ГОСТ 6943.10-2015, АДКТ фиксировались с двух сторон матрицей на основе ЭД-20. Применялось ПО Ttrapezium X. Определялись  $\sigma_p$ ,  $E$ ,  $D$  и ударная вязкость по Шарли.

#### **2.4 Оборудование и методики исследования химического состава, структуры и термических характеристик волокон**

Изучение химсостава, структуры, термических характеристик реализовывали с использованием аппаратуры и устройств, приборов, принадлежащих ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии КНИТУ, кафедрам КНИТУ: СК, Физика и ПНТВМ, исследовательскому центру ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» (г. Казань), ЦКП ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (г. Казань): электронная микроскопия (ЭМ), ИК-спектрометрия (ИКС), рентгеновская компьютерная томография (РКТ), рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термомеханический анализ (ТМА), экстрагирование и масс-спектрометрия. Для исследования микроструктуры применяли конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus OLS LEXT 4100.

ИК-спектрометры IRAffinity-1S с LabSolutions IR, Tensor-27 с приставкой ATR (НПВО) и Infracum FT-801 применялись для проведения ИКС.

Масс-спектрометр (ИСП-МС) SRS RGA200 с использованием метода NSAM 999-АЭС/МС при установлении состава замасливателя.



Для изучения внутренней структуры волокон применялся РКТ General Electric V|tome|X S 240. ДСК и ТГА - DSC 823e (Mettler Toledo), тепловых характеристик - термоанализаторы STA 409 PC Luxx (Netzsch), и ТМА 402 F1 (Netzsch) (рисунок 2.33).



Рисунок 2.33 – Термоанализатор ТМА 402 F1

С помощью различных видов микроскопов: РЭМ-100У, АСМ Multimode V (Veeco), Аxioplan 2 imaging (Carl Zeiss) и интерферометра Verifire HD-4 изучали структуру поверхности волокон, тканей и нетканых материалов.

Дифрактометры Bruker Smart Apex II и Bruker D8 Advance, использовали для создания двумерных рентгенограмм. Обработка данных велась на ПО EVA и TOPAS.

Дифрактограммы малоугловой рентгеноסקопии – на NanoStar (Bruker). РКТ реализовывалась на General Electric V|tome|X S 240. Изучалась внутренняя структура как неорганических (АДКВ), так и синтетических (СВМПЭ и УВ) волокон. Разрешение картины изображения равнялось 1 мкм, поэтому погрешность определялась линейными параметрами пустот, имеющихся в волокне.

Рентгеновская компьютерная томография (РКТ) — неразрушающий метод исследования внутренней структуры и плотности объекта — была предложена в 1972 году Годфри Хаунсфилдом и Алланом Кормаком, получившими за это открытие Нобелевскую премию по физиологии и медицине. За последние десять лет технологии микрофокусной

рентгеноскопии и промышленной компьютерной томографии достигли метрологического уровня точности.

Современные промышленные системы рентгеновской компьютерной томографии обеспечивают высокую достоверность измерений внутренних и внешних геометрических параметров объекта без его разрушения и одновременно дают информацию о распределении плотности материала.

Для проведения исследований использовалась микро- и нанофокусную рентгеновскую систему компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240. Отдельный слой изображения толщиной в один воксел принято называть слайсом. Разрешение определяют как количество вокселей на единицу длины. Во всех микротомографических экспериментах по изучению материалов пространственное разрешение составило 5,2 мкм.

## **2.5 Технология получения КМ на основе эпоксидных и полиуретановых смол и СВМПЭ**

Для изготовления КМ применялись матрицы, описанные выше, а именно эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) с отвердителем ПЭПА (ТУ 2413-001-90352719-2016) и полиуретаны марки СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.4.01862117-2009), которые имеют высокие значения прочности и твердости. Использование полиуретановой смолы было вызвано необходимостью повышения упругости КМ при растягивающих и сгибающих нагрузках (твердость по Шору 90 А/47 D, а угловая прочность при растяжении МПа – 53,3). Для инфузионной пропитки применялся ЭД-20 и полиуретановый клей. В качестве растворителя использовался ацетон Tiamut 2h. Подготовка к инфузионной пропитке: уложенные отрезки волокнистого материала покрывают, так называемой «жертвенной тканью», на нее укладывают перфорированную пленку, а затем пластиковую проводящую сетку размером с волокнистый материал с растяжением по тем краям, где будут расположены вакуумный коннектор и канал распределения смолы (рис. 2.34).

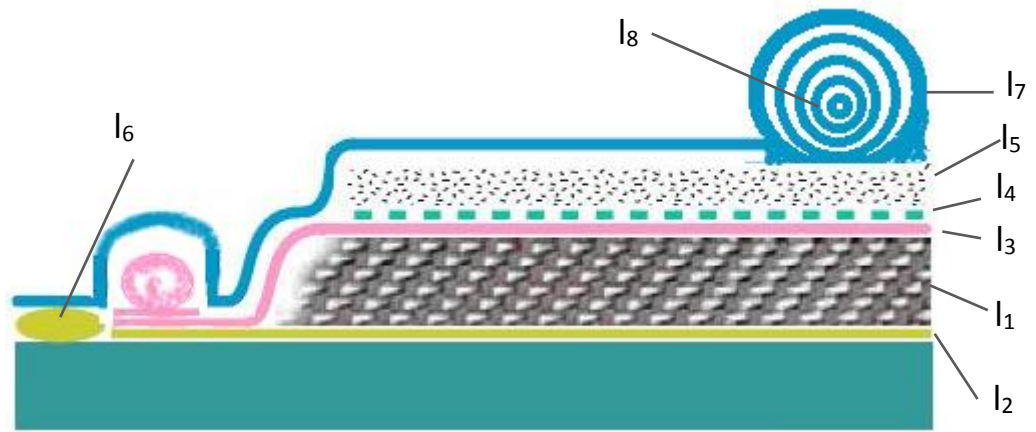


Рисунок 2.34 – Подготовленные к пропитке слои модифицированной ткани из СВМПЭ волокнистого материала (в разрезе):  $l_1$  – 18 слоев модифицированной ткани из СВМПЭ,  $l_2$  – антиадгезионная смазка,  $l_3$  – «жертвенная ткань»,  $l_4$  – перфорированная пленка,  $l_5$  – сетка пластиковая проводящая,  $l_6$  – герметизирующий жгут,  $l_7$  – вакуумная пленка,  $l_8$  – канал распределения композиции на основе эпоксидной смолы

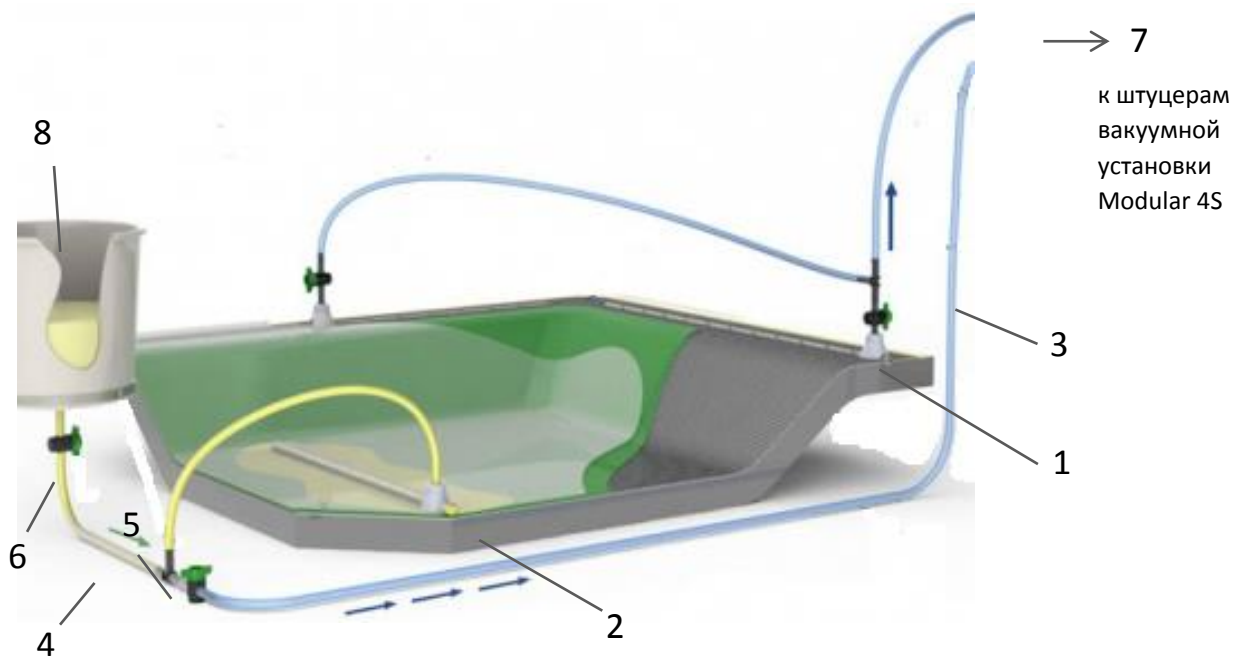


Рисунок 2.35 – Установка для пропитки слоев модифицированной ткани из СВМПЭ: 1 – спиральная пластиковая трубка (канал распределения смолы); 2 – коннектор для подачи смолы; 3 – вакуумный коннектор; 4 – транспортные трубки; 5 – тройник; 6 – зажим; вакуумная инъекционная установка; 8 – емкость для дегазации и подачи композиции на основе эпоксидной смолы

Непосредственно на сетке пластиковой проводящей размещают установку спиральной пластиковой трубки (канал распределения смолы)

(рис. 2.35) производят закрепление канала распределения смолы с помощью герметизирующего жгута и устанавливают коннектор для подачи смолы в центре канала распределения смолы (рис. 2.35); прикрепляют вакуумный коннектор к верхней стороне сетки с противоположной стороны от канала распределения смолы (коннектор должен располагаться на поверхности сетки для распределения смолы за пределами детали (рис. 2.34), укладывают герметизирующий жгут 1<sub>6</sub> (по периметру детали, отступая 2,5 см от края детали (рис. 2.34), устанавливают и прикрепляют пленку вакуумную лавсановую (1<sub>7</sub>), т.е. создают вакуумный мешок (рис. 2.34), соединяют вакуумный насос установки Modular (7) с вакуумным коннектором при помощи транспортной трубки (рис. 2.35), соединяют коннектор для подачи смолы с резервуаром для подачи композиции и с вакуумным насосом Modular (7) (рис. 2.35), устанавливают емкость 8 для подачи композиции на основе эпоксидной или полиуретановой смол и устанавливают конец транспортной трубки на дне, внутри резервуара; перекрывают транспортной трубкой для подачи композиции и вакуумным насосом установки Modular 4S (7) (рис. 2.35), устанавливают емкость 8 для подачи композиции на основе эпоксидной или полиуретановой смол и устанавливают концы транспортной трубки на дне внутри резервуара перекрывают транспортную трубку для подачи композиции с помощью струбины (рис. 2.35); включают вакуумный насос установки Modular 4S и производят вакуумирование собранной заготовки  $0,08 \leq P \leq 0,1$  бар.

В результате происходит пропитка волокнистого материала, затем происходит прессование и термообработка и формируется в окончательном виде композиционный материал.

## **2.6 Оценка погрешности экспериментальных результатов и оптимизация режимов плазменной модификации**

С целью оптимизации режимов плазменной обработки для достижения максимального повышения характеристик волокнистых материалов использовали ЦКРП (центральное композиционное рототабельное планирование) в случае уравнений регрессии [354]. При этом, его центр симметричен при планировании эксперимента.

При оценке случайной погрешности применялось ПО «Statistica 13 Data Scientist». При оценке систематической (приборной) погрешности руководствовались ГОСТ Р 8.736-2011 [355]. При этом использовались только поверенные приборы и оборудование. Измерения проводили на электронных весах (систематическая погрешность  $\pm 0,001$  г). Применяя программу «Statistica 13 Data Scientist» осуществлена обработка результатов по всем исследуемым материалам как с плазменным воздействием, так и без него. Анализ систематических погрешностей и случайных показал, что систематическая погрешность значительно превышает случайную, а следовательно, ей можно пренебречь, в связи с этим, при построении зависимостей диапазон экспериментальной погрешности не нанесен. Порядок определения погрешностей результатов экспериментов представлен на рисунке 2.36, расчеты, осуществленные по программе – на рис. 2.37.

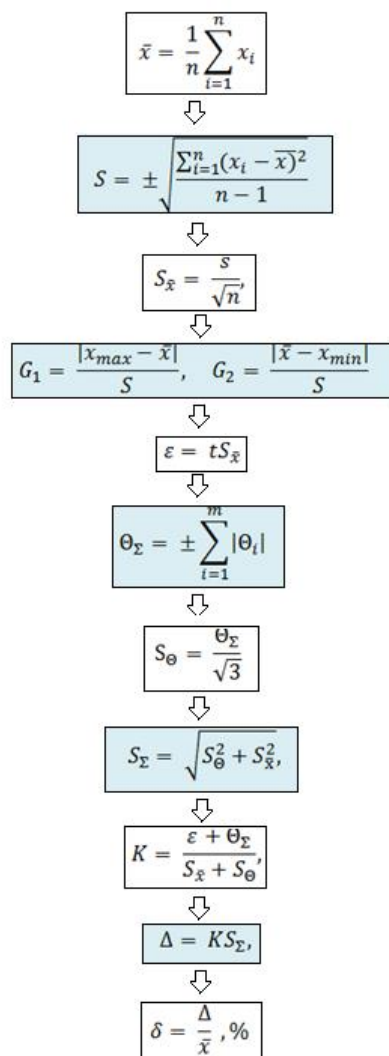


Рисунок 2.36 – Порядок определения погрешностей результатов экспериментов

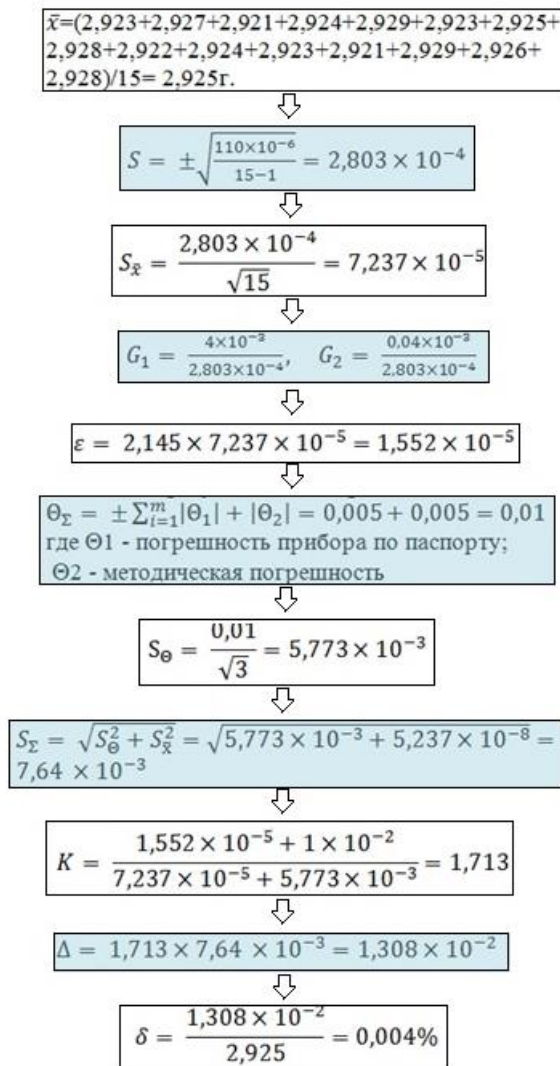


Рисунок 2.37 – Расчет погрешностей результатов экспериментов

Таким образом,  $\Delta h_K = \pm 2,2\%$ ;  $\Delta \theta = \pm 1,2\%$ ;  $\Delta h_K = \pm 2,2\%$ ;  $\Delta \sigma_B = \pm 1,4\%$ ;  
 $\Delta E = \pm 1,4\%$ ;  $\Delta HSD = \pm 1,4\%$ ;  $\Delta a_{cU} = \pm 1,1\%$ ;  $\Delta \epsilon_p = \pm 1\%$ .

## Выводы по главе 2

1. Рассмотрены волокнистые материалы в качестве объектов исследования и их исходные физические и механические параметры. Описаны состав матриц и краткая технология получения КМ с применением вышеуказанных волокнистых материалов. Представлено краткое описание измерительной аппаратуры и стандартных методик измерения.

2. Для исследования влияния потока низкоэнергетических ионов, гарнируемых из ВЧ-плазмы пониженного давления использованы

специально разработанные специалистами ИМЕТ в соавторстве со специалистами КНИТУ методики для многофиламентных волокон (МФВ) при изготовлении образцов КМ:

- 1) определения степени смачивания и пропитки;
- 2) исследования  $\sigma$  связи волокна с матрицей;
- 3) метод W-P-O для исследования  $\sigma$  в зависимости от смачивания и пропитки;
- 4) метод F-P-O для исследования степени воздействия ВЧ-плазмы п.д. на изготовления, разрушений КМ.

### **ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТКАНИ ИЗ СВМПЭ И УВ ВОЛОКОН**

В главе описаны данные экспериментов по обработке СВМПЭ-волокон, тканей из них, УВ и УВМ в ПНЭИ, создаваемого с помощью струйных ВЧЕ-разрядов пониженного давления и изменяемого за счет этого физических, механических, термических, структурных поверхностных параметров и химического состава.

Существенное увеличение АП СВМПЭ-волокон и тканей из них, УВ и УВМ к полимерным матрицам позволило создать КМ с регулируемыми свойствами.

Изучено изменение показателей физических и механических характеристики КМ с использованием модифицированных в ВЧЕ разряде СВМПЭ и углеродных тканей. Разработаны научно-технологические рекомендации для получения КМ с повышенными показателями механических свойств на основе СВМПЭ и УВ, обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления. Результаты главы опубликованы в следующих работах [356-376].

#### **3.1 Влияние плазменной модификации на геометрические параметры и показатели физических свойств синтетических волокнистых материалов**

Исследовано влияние ПНЭИ на геометрические формы, включая как объемные, так и поверхностные размеры. Результаты измерений среднего диаметра филаментов УВ отражены в таблице 3.1.



Таблица 3.1 – Усредненные размеры  $d_{\phi}$  до и после обработки ПНЭИ всех исследуемых марок УВ ( $W_p= 1,8$  кВт,  $t= 55$  мин,  $P= 40$  Па,  $G_{воздух}= 0,04$  г/с)

Вид волокна	$d_{\phi}$ , мкм	
	Образец без плазменной обработки	Образец с плазменной обработкой
КУЛОН-500/0,07;	5,70±0,05	5,70±0,05
ЛУ-П/0,2	5,90±0,05	5,80±0,05
T300	7,00±0,05	7,00±0,05
НТА40	7,00±0,05	7,00±0,05
УМТ42	7,20±0,05	7,20±0,05

Таким образом, изменения этих параметров в результате обработки ПНЭИ не наблюдаются. При этом  $d_{\phi}$  для нитей однонаправленных УЛ лежит от 5 до 6 мкм, а  $d_{\phi}$  комплексных нитей двух направленных равнопрочных от 6 до 7 мкм, то есть совпадают с данными паспортов на УВ. Исследования с помощью микроскопа Olympus не обнаружили значительных различий на поверхности филаментов после воздействия ПНЭИ (рис. 3.1).

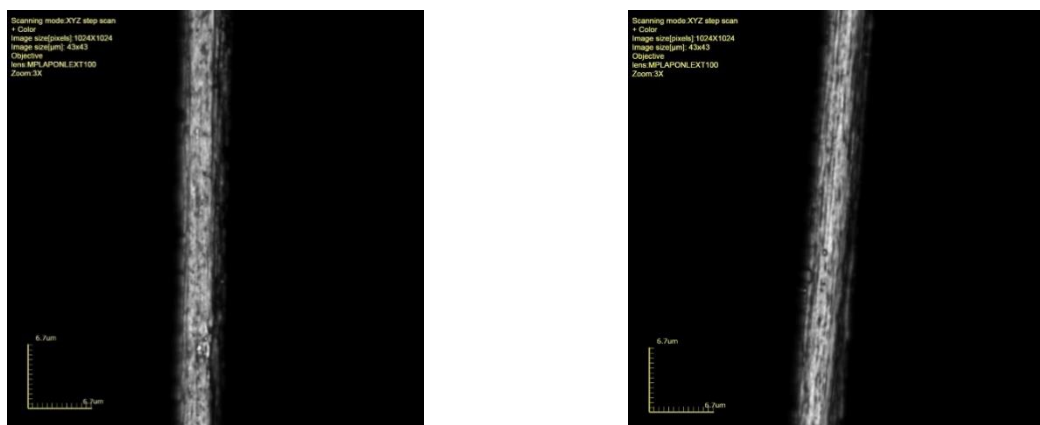


Рисунок 3.1 – Вид поверхности филамента комплексной нити УВ, полученной с помощью микроскопа Olympus  $\times 5000$ : а) без воздействия ПНЭИ, б) после воздействия ПНЭИ. ( $W_p= 1,9$  кВт,  $t= 55$  мин,  $P= 40$  Па,  $G_{воздух}= 0,04$  г/с)

Выявленные некоторые изменения являются результатом воздействия плазменной обработки на структуру волокон и позволяют УВМ увеличить АП с матрицей.

С помощью рентгеновской компьютерной томографии выполнено детальное исследование двух пучков СВМПЭ-волокон. Из центральной части каждой построенной 3D-модели ткани были выделены участки размером

100×100×500 вокселей. Для каждого выделенного объёма получены рентгеномикрографические срезы в трёх взаимно перпендикулярных плоскостях (XY, XZ, YZ), выполнена трёхмерная визуализация структуры волокон, а также определены следующие параметры:

- общий объём волокон, мм<sup>3</sup>;
- объёмная доля волокон в исследуемом объёме образца (д. е.) — отношение объёма волокон к суммарному объёму участка, включая межволоконные поры;
- площадь поверхности волокон, мм<sup>2</sup> — суммарная площадь внешних границ волокон, контактирующих с воздухом (в пределах достигнутого разрешения);
- удельная площадь поверхности, мм<sup>-1</sup> — отношение площади поверхности волокон к общему объёму исследуемого участка.

#### Результаты исследований

Ортогональные рентгеноплотностные срезы в плоскостях XY, XZ, YZ и трёхмерные реконструкции выделенных областей контрольного и плазменно-обработанного образцов приведены на рис. 3.2 и 3.3 соответственно.

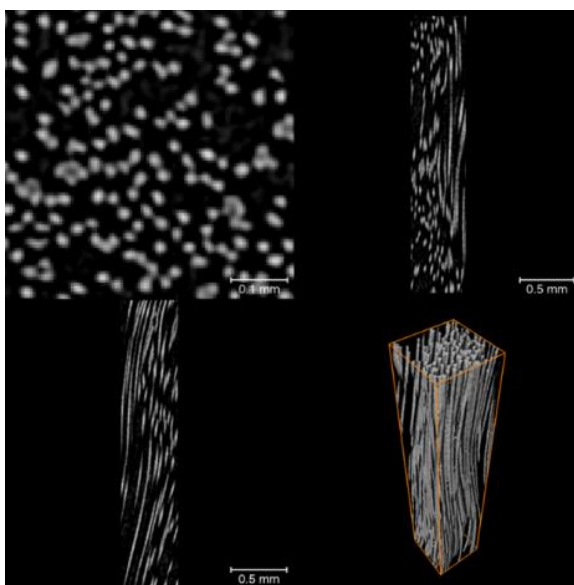


Рисунок 3.2 - Рентгеноплотностные срезы в плоскостях XY, XZ, YZ и объёмная визуализация контрольного образца

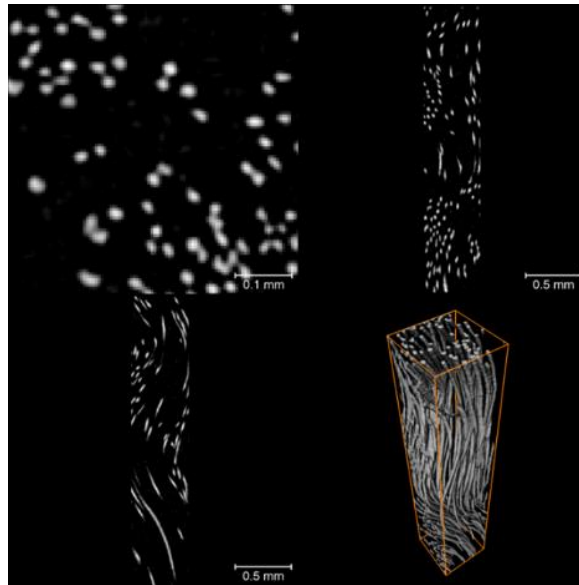


Рисунок 3.3 - Рентгеноплотностные срезы в плоскостях XY, XZ, YZ и объемная визуализация обработанного образца ( $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 3$  мин,  $P = 26,6$  Па,  $G_{\text{аргон}} = 0,04$  г/с)

Сегментированные структуры волокон представлены на рис. 3.4. В результате исследований получены следующие характеристики для контрольного и обработанного образцов (таблица 3.2):

Таблица 3.2 – Полученные значения для изученных образцов ткани

Название образца	Объем волокон, мм <sup>3</sup>	Объемная доля волокон, д.е.	Площадь поверхности волокон, мм <sup>2</sup>	Удельная площадь поверхности волокон, мм <sup>-1</sup>
Контрольный	0.1605	0.2336	25.1024	156.3665
Обработанный	0.0972	0.1414	15.8191	162.7619

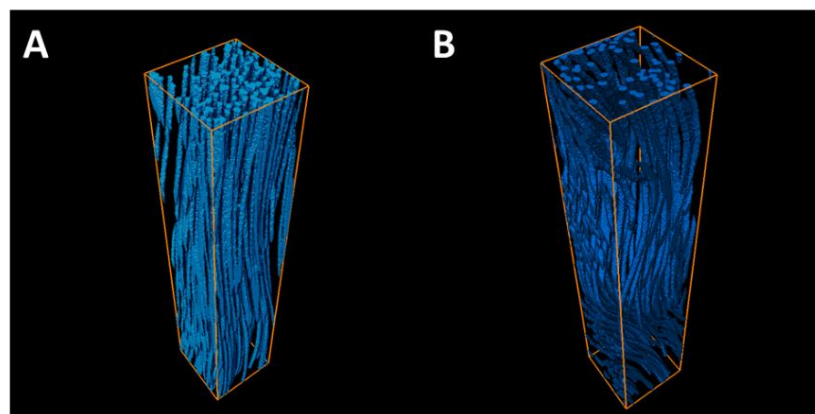


Рисунок 3.4 - Сегментированные структуры волокон: А – контрольный, В – обработанный

Таким образом, исследование пучков волокон с использованием рентгеновской компьютерной томографии позволило получить данные о структуре образцов. Сравнение контрольного и обработанного образцов показало, что обработанный образец имеет меньший объем волокон и меньшую площадь поверхности волокон (в контрольном объеме  $100 \times 100 \times 500$  вокселей) и большую удельную площадь поверхности волокон, чем без воздействия ПНЭИ. Таким образом, образец после воздействия ПНЭИ обладает развитой поверхностью при неизменном  $V$ .

Данные по  $\rho_l$  и  $\rho$  волокон (УВ) даны в таблице 3.3 ( $W_p = 1,9$  кВт,  $t = 45$  мин,  $P = 40$  Па,  $G_{воздух} = 0,04$  г/с).

Таблица 3.3 – Физические параметры УВМ до и после обработки ПНЭИ

Вид УВМ	$\rho$ волокна до обработки ПНЭИ / ГОСТ, г/см <sup>3</sup>	$\rho_l$ до обработки ПНЭИ / ГОСТ, текс	$\rho$ волокна после воздействия ПНЭИ, г/см <sup>3</sup>	$\rho_l$ после воздействия ПНЭИ, текс
Т300	1,80±0,1 / 1,80	196±2 / 198	1,80±0,1	195±2
НТА40	1,80±0,1 / 1,80	197±2 / 200	1,80±0,1	196±2
УМТ42	1,80±0,1 / 1,80±0,05	737±5 / 740	1,80±0,1	737±5
ЛУ-П/0,2-А	1,70±0,1 / 1,70±0,05	33±5 / 35±5	1,70±0,1	33±5
Кулон-500/0,07	1,80±0,1 / 1,90	13,5±5 / 14,0±5	1,80±0,1	13,5±5

Полученные данные позволяют сделать вывод, что ПНЭИ воздуха практически не влияет на физические параметры, данные в ГОСТ на УВМ.

Недостатком УВ применяемых в КМ является невысокое значение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ). Обработка ПНЭИ УВ как и в случае СВМПЭ-волокон приводит к увеличению  $S_{уд}$  и, как следствие, к возрастанию АП между УВ и полимерной матрицей за счет возрастания контактирующей  $S$  между армирующими элементами и матрицей в КМ.

Данные исследования  $S_{уд}$  УВ при воздействии ПНЭИ сведены в таблицу 3.4 ( $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 35$  мин,  $P = 40$  Па,  $G_{воздух} = 0,04$  г/с).

Таблица 3.4 –  $S_{уд}$  до и после воздействия ПНЭИ на УВ

Вид УВ	Плазменное воздействие	$m$ , образца, г	$V$ ячейки, $см^3$	$S_{уд}$ , $м^2/г$	отличие $S_{уд}$ с ПНЭИ и без, $\Delta E_{S_{уд}}$ , %
КУЛОН-500/0,07	контроль	0,123	0,0316	3,02	19,5
	опыт	0,104	0,0266	3,61	
ЛУ-П/0,2	контроль	0,218	0,0558	1,11	76,6
	опыт	0,158	0,0405	1,96	
Т300	контроль	0,104	0,0268	1,43	184,0
	опыт	0,136	0,0350	4,06	
НТА40	контроль	0,111	0,0280	1,53	163,0
	опыт	0,158	0,0344	4,02	

Как видно из данных таблицы 3.3 за счет воздействия ПНЭИ воздуха наблюдаются значительные увеличения  $S_{уд}$ , однако у УВ с большим % С, т.е. у графитированных  $S_{уд}$  повышается меньше, всего на 19,5%, тогда как у двух направленных тканей до 184,0 и 163,0%. Это является основой для увеличения АП.

В связи с технологическими отличиями при изготовлении СВМПЭ-волокна (гель-формование) от изготовления УВ исследовано как меняется СВМПЭ-волокно при обработке ПНЭИ.

Эксперименты по воздействию ПНЭИ на СВМПЭ-волокна с целью установления его влияния на возможность изменения  $m$  проводились на волокне D800 (Китай) как наиболее в настоящее время применяемых в России, которое имеет 210-240 филаментов различного  $d$ , а длина их варьируется от 16 до 26 мкм. Поэтому потребовалось установить распределение  $m$  по  $l$  волокна. За счет термоориентируемого вытягивания при формировании многофиламентных волокон происходит образование разного  $d$  филаментов, что и приводит к нестабильности массы по  $l$  образцов. Поэтому сравнивать непосредственно экспериментальные данные после воздействия ПНЭИ с исходными образцами нельзя, а необходимо изучать их относительные значения. Влияние воздействия ПНЭИ на изменение  $m$  даны в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Данные по массе СВМПЭ-волокон после воздействия ПНЭИ в сравнении с исходными значениями  $m$

Параметры воздействия №	$m_{max}$ , Г		$\Delta m$ , %	$m_{min}$ , Г		$\Delta m$ , %
	До обработки	После обработки		До обработки	После обработки	
1	0,014	0,01394	-0,40	0,014	0,014	7,8
2	0,014	0,01398	-0,17	0,013	0,015	16,6
3	0,014	0,01366	-2,45	0,013	0,0153	17,6

Режим 1 -  $W_p = 1,0$  кВт,  $t = 180$  с, режим 2 -  $W_p = 0,85$  кВт,  $t = 180$  с, режим 3 -  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ar} = 0,04$  г/с

Как видно из таблицы 3.5 изменение  $m$  достигает для  $m_{min}$  2,45%, а для  $m_{max}$  до 17,6%. При этом, в режиме (3) происходит наилучшая гидрофилизация.

Причиной увеличения  $m$  для элементов с  $m_{min}$  исходной заключается из-за отсутствия степеней свободы в возникновении свободных радикалов и за счет этого образования сшивок, которые происходят из окружающей атмосферы. В случае исходной  $m_{max}$  филаменты с невысокой термофиксированностью имеют значительное количество аморфных зон и основная часть энергии ПНЭИ идет на структурирование их.

Данный процесс сопровождается диффузией примесей и отдельных элементов макромолекул (возникающих при формировании волокна) на поверхности с последующим удалением за счет воздействия ПНЭИ, что, естественно, приводит к некоторому уменьшению  $m_{max}$ .

## 3.2 Изменение АП синтетических волокон к полимерной матрице за счет воздействия ПНЭИ

### 3.2.1 Изменение АП УВ и тканей из них к полимерной матрице за счет воздействия ПНЭИ

Установлено, что плазменная модификация ВЧЕ разрядом при пониженном давлении в среде воздуха УВ повышает смачиваемость с полимерной матрицей.

Результаты экспериментов по изменению смачиваемости с эпоксидной смолой при плазменной обработке представлены на рисунках 3.5, 3.6 и 3.7.

Осуществляли изменение  $t$  и  $W_p$ . При этом увеличение  $W_p$  более 1,8 кВт не приводит к существенному увеличению  $h_{см}$  (рис. 3.5), так как при данном времени воздействия не происходит дальнейшее формирование свободных радикалов и как следствие дальнейшее образование функциональных гидроксильных групп.

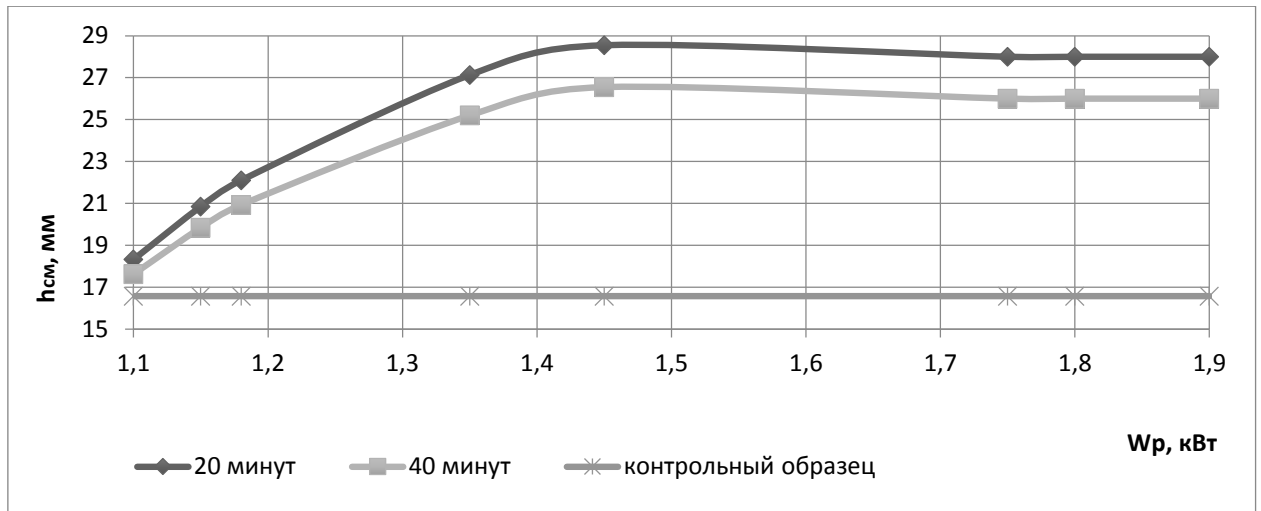


Рисунок 3.5 – Изменение  $h_{см}$  от мощности разряда  $W_p$  ( $P = 50$  Па,  $G_{воздух}=0,04$  г/с)

Наибольший капиллярный эффект установлен при  $W_p=1,8$  кВт,  $t=20$  мин,  $P=50$  Па,  $G_{воздух}=0,04$  г/с. Последующее увеличение  $t$  позволяет повысить  $h_{см}$  всего на 10% (рис. 3.4).

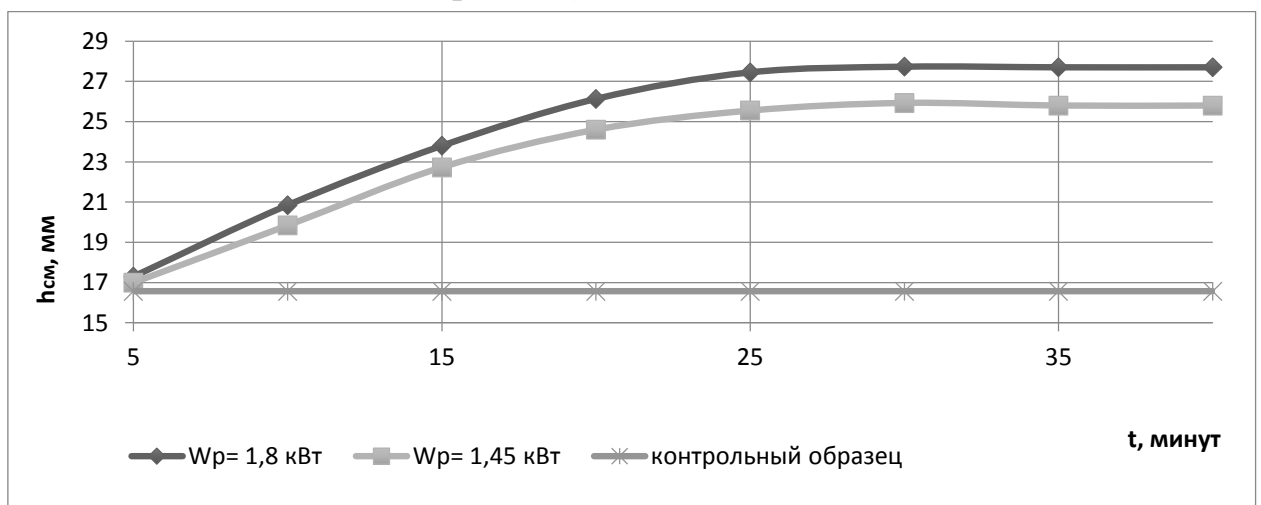


Рисунок 3.6 – Изменение  $h_{см}$  от  $t$  ( $P=50$  Па,  $G_{воздух}=0,04$  г/с)

Достигается увеличение  $h_{см}$  на 70%. При тех же параметрах

воздействия ПНЭИ на УВ при использовании аргона наблюдается схожая зависимость, однако максимальное увеличение  $h_{см}$  происходит на 55%. Насыщение поверхности УВ гидроксильными группами приводит к прекращению увеличения  $h_{см}$ .

Важнейшим параметром при модификации УВ и его тканей является сохранение эффекта воздействия ПНЭИ. Проведены исследования по измерению  $h_{см}$  в течении ста суток. Данные эксперименты проводились при нормальных условиях хранения [356]. Установлено, что модификация за счет которой увеличивается  $h_{см}$  сохраняется до 90 суток. При этом происходит уменьшение всего на 10%.

Для более детального исследования воздействия ПНЭИ на поверхностные параметры измерялся угол смачивания ( $\theta^\circ$ ). Данные исследования  $\theta^\circ$  при воздействии ПНЭИ на УВ проведены на волокнах всех четырех марок УВ. Результаты исследования  $\theta^\circ$  от длительности воздействия ПНЭИ представлены на рис. 3.7.

Как видно из рис. 3.7, происходит снижение  $\theta^\circ$  до 40% для всех марок, кроме Т 300, у которой  $\theta^\circ$  снижается на 20%. Причина снижения  $\theta^\circ$  аналогична повышению  $h$ .

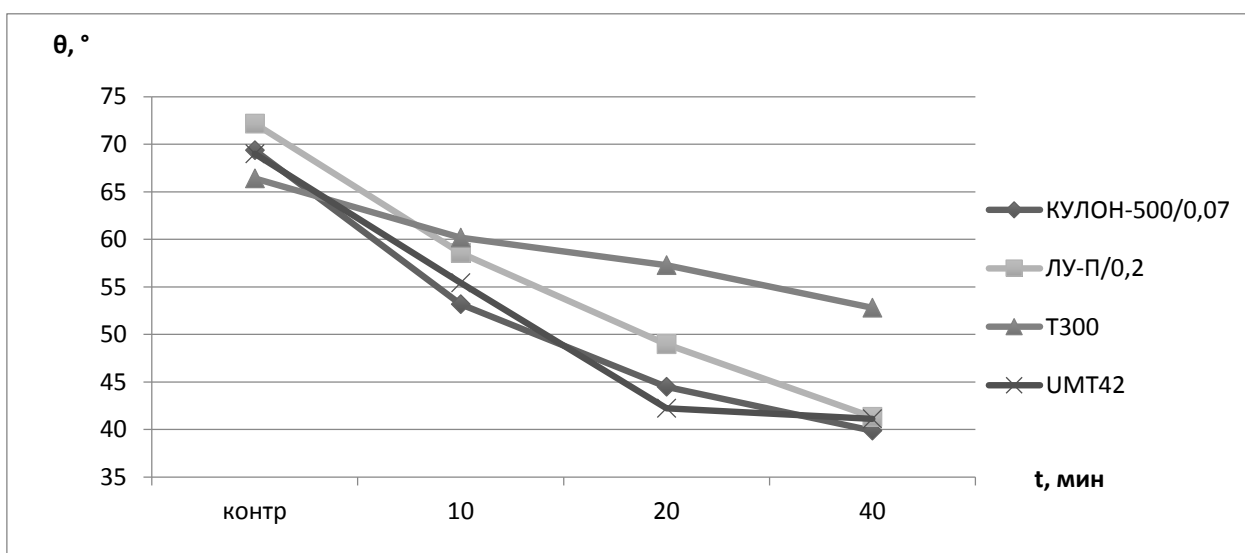


Рисунок 3.7 – Зависимость  $\theta^\circ$  от  $t$  воздействия ПНЭИ ( $W_p = 1,8$  кВт,  $P=50$  Па,  $G_{воздух}=0,04$  г/с)

Как видно из рис. 3.7, зависимость  $\theta^\circ$  от  $t$  близка к линейной.



### 3.2.2 Воздействие ПНЭИ на АП при модификации СВМПЭ-волокон и тканей из них с ПМ

Для определения возможности повышения АП СВМПЭ-волокон разных марок к ПМ изучили изменение капиллярности волокна под воздействием ПНЭИ (таблица 3.6), а также смачиваемость к эпоксидной матрице (ЭМ) (таб. 3.7).

Таблица 3.6 – Данные по воздействию ПНЭИ на  $h_k$  СВМПЭ-волокон

Марка	Параметры воздействия ПНЭИ	$h_k$ , мм	
		контрольные образцы	после воздействия ПНЭИ
Pegasus Hseries Fiber D 800, Китай	$W_p = 1,8$ кВт; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с (воздух); $t = 180$ с.	0	75
Отечественное, ВНИИСВ, г. Тверь			70

Анализ данных, приведенных в таблице 3.6 показывает, что воздействие ПНЭИ приводит к формированию на поверхности гидрофильных групп, которое сопровождается увеличением  $h_k$ , следовательно, повышается поверхностная энергия. Данный эффект проявляется значительно в большей степени, чем у УВ, что связано с отсутствием на ее поверхности замазливателя, без которого УВ просто разрушается.

Данные, представленные в таблице 3.7 позволяют утверждать, что после воздействия ПНЭИ у армирующих волокон из СВМПЭ существенно возрастает  $h_{см}$ . Эти армирующие волокна использовались для формирования элементарной ячейки КМ.

Таблица 3.7 – Данные по воздействию ПНЭИ на  $h_{см}$  СВМПЭ-волокон с ЭМ

Марка	ЭМ	$h_{см}$ , мм	
		контрольные образцы	после воздействия ПНЭИ
Pegasus Hseries Fiber	ЭД-20	2,0	3,8
Отечественное		2,3	4,3

Таким образом  $h$  на воздухе с ЭД-20 возрастает до 86%. Наилучший режим воздействия ПНЭИ, когда  $h$  достигает 6,5 мм:  $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с. Однако, при использовании смеси аргон 70% и воздух 30%  $h_{см}$  достигает 13 мм, при этом, применение смеси аргон 70% и пропан-бутан 30%  $h$  не изменяет  $h$ , то есть параметры по  $h$  остаются такими же, как и исходные.

Как известно, СВМПЭ-волокно имеет нанодоменную структуру, поэтому воздействие ПНЭИ осуществляется без применения реакционноспособных плазмообразующих газов, которые могли бы способствовать проведению химических реакций, но, при этом, существовала бы вероятность воздействия на нанодоменную структуру. Основные исследования проводились с применением аргона.

Повышение  $W_p$  и длительности воздействия сначала уменьшает  $t$  растекания капли, а затем после достижения  $min$  вновь начинает расти, и, при этом уменьшается  $h$  до 2,0 см.

Таким образом, воздействие ПНЭИ активирует поверхность СВМПЭ-волокна за счет повышения поверхностной энергии, для марки D 800  $h_{см} = 9,8$  см при  $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 3$  мин., а при  $W_p = 0,3$  кВт,  $t = 3$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с  $h_{см} = 2,1$  см, т.е. имеет  $min$ .

Исследования  $\theta^\circ$  показали, что без воздействия плазмы он составлял  $88^\circ$ , что свидетельствует об гидрофобности поверхности ткани из СВМПЭ-волокон. После воздействия ПНЭИ в наилучшем режиме за  $t = 7,40$  с капля воды растекается и одновременно поглощается поверхностным слоем ткани, следовательно, в стационарном состоянии измерить  $\theta^\circ$  не представляется возможным. Это объясняется полной гидрофильностью поверхностного слоя и, следовательно, практически абсолютным смачиванием ( $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с.).

Данные по  $t$  растекания капли воды в зависимости от  $W_p$  представлены в таблице 3.8, а по  $h_k$  для ткани в таблице 3.9.

Таблица 3.8 –Зависимость времени  $t$  растекания капли от мощности разряда  $W_p$  при воздействии ПНЭИ ( $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с.), D 800

$W_p$ , кВт	$t$ , с.
0,30	8,0
0,70	12,0
1,45	7,6
1,80	7,3

Таблица 3.9 –Зависимость капиллярности  $h_k$  ткани из волокна D 800 от  $W_p$  при воздействии ПНЭИ ( $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с.)

$W_p$ , кВт	$h_k$ , см
0,30	15,6
0,70	16,3
1,45	17,0
1,80	17,3

Как видно из значений  $t$  растекания капли и  $h$ , наилучшее смачивание ткани и подъем воды по волокну D 800 соответствует режиму модификации:  $W_p = 1,8$ кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с. Из анализа этих данных следует, что воздействие ПНЭИ в режиме модификации  $W_p = 1,8$ кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 180$  с. является наиболее эффективным. При данном режиме модификации происходит наилучшая активация поверхности, что приводит к наиболее эффективному взаимодействию как физическому, так и химическому СВМПЭ структур с ПМ с целью формирования КМ, обладающих высокой прочностью и легкостью. Как видно, для достижения наилучшего эффекта для СВМПЭ-волокон требуется значительно меньше времени, чем УВ.

Как сказано выше, основным механизмом улучшения гидрофильных параметров СВМПЭ-структур является создание СР за счет внедрения частиц плазмы (ионов, атомов) на глубину порядка 10-15 Å, которые разрывают связи в макромолекулах и формируют долгоживущие радикалы, которые на воздухе реагируют с кислородом и гидроксильными группами. За

счет диффузии викерсов после внедрения частиц плазмообразующего газа в поверхностный слой СВМПЭ-структур радикалы образуются до глубины 50 нм. Данные результаты подробно будут описаны далее в работе.

В связи с этим становится актуальным исследование физических и механических характеристик, включая термические СВМПЭ-структур, УВ, УВМ и КМ.

### 3.3 Воздействие ПНЭИ на механические параметры УВ, СВМПЭ-волокна

#### 3.3.1 Воздействие ПНЭИ на механические параметры УВ

Одним из основных параметров механических характеристик являются прочностные. Установлено, что воздействие ПНЭИ позволяет в определенных режимах повышать разрывную нагрузку ( $E_p$ ) УВ (рис. 3.8). При всех неизменных параметрах режима, существенную роль играет длительность обработки (рис. 3.8).

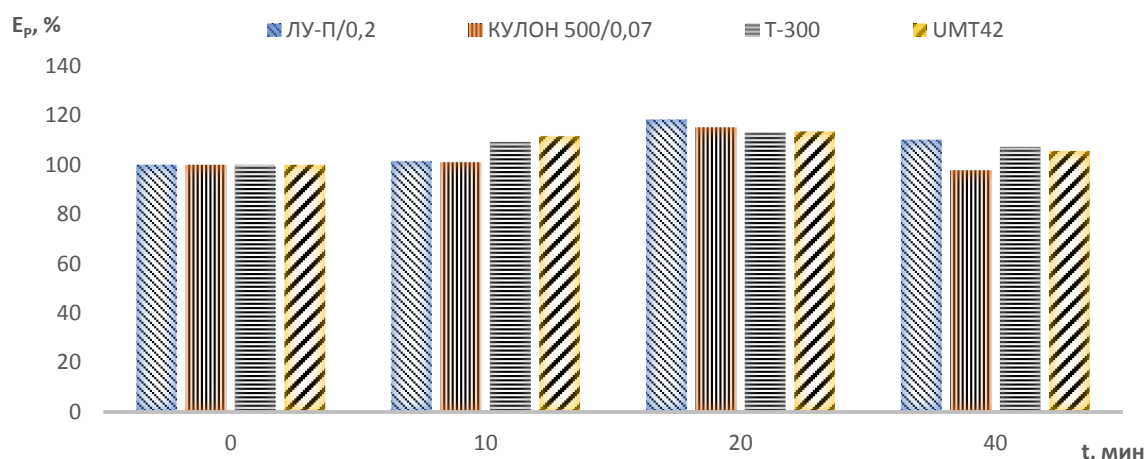


Рисунок 3.8 – Зависимость  $E_p$  УВ от длительной обработки ( $W_p = 1,8\text{кВт}$ ,  $P = 50\text{ Па}$ ,  $G_{\text{Воздуха}}=0,04\text{ г/с}$ )

В результате исследования влияния ПНЭИ на  $E_p$  при варьировании  $t$  в наилучшем режиме модификации получено, что при  $t = 20$  мин.  $E_p$  незначительно увеличивается, а с дальнейшим увеличением  $t$  возвращается к

исходным значениям. Таким образом в наилучших решениях обработки  $E_p$  не ухудшается. При этом плазменная модификация не приводит к трансформации объемных параметров УВ и УВМ, что является существенным положительным отличием данного метода от других способов модификации УВ.

### 3.3.2 Исследование механических характеристик СВМПЭ-волокон после воздействия ПНЭИ

$\varepsilon_p$  и  $\sigma_p$  до и после воздействия ПНЭИ проводилось на установке Shimadzu AGS-X. Данные экспериментов (рис. 3.9) подтверждают, что структура филаментов имеет разнородность в силу специфики гель-технологии. Это отражается на виде кривых разрушений различных элементов волокон.

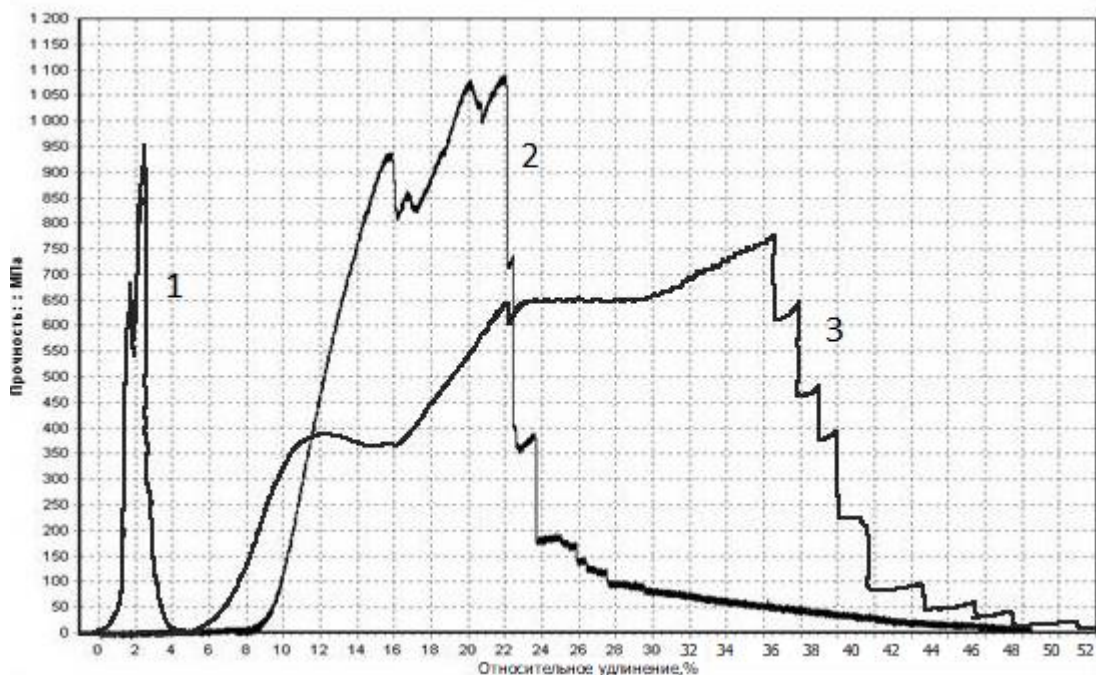


Рисунок 3.9 - Зависимость  $\sigma_p$  от  $\varepsilon_p$  для образцов СВМПЭ-волокон без плазменной обработки

Как видно из рис. 3.9, у одного образца (1) имеется высокая жесткость без эластичной деформации с  $\sigma_p = 950$  Па, а  $\varepsilon_p \leq 3\%$ . У второго образца преобладает упругая деформация, однако характер разрушения – хрупкий;  $\sigma_p = 1100$  МПа,  $\varepsilon_p \leq 22\%$ . Третий образец имеет как упругую, так и эластичную

области деформации, при этом характер разрушения – многостадийный,  $\sigma_p = 800$  МПа,  $\varepsilon_p \leq 37\%$ .

В связи с колебаниями механических характеристик от одного волокна к другому в табл. 3.10 представлены усредненные значения  $E$ ,  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$ .

Таблица 3.10 – Усредненные исходные значения  $\sigma_p$ ,  $E$ ,  $\varepsilon_p$  для D 800

$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
214,0	940	21,0

Основной причиной разрушения СВМПЭ-волокон является первоначальное наличие на филаментах трещин, которые под нагрузкой развиваются, что приводит к их разрушению, далее усилие воздействует на остальные филаменты, происходит их пластическая деформация и затем полное разрушение.

Наличие упругой составляющей деформации связано с надмолекулярной структурой высокоупорядоченной в макромолекулах. За возникновение хрупкого характера разрушения ответственно перенапряженное состояние, связанные со спецификой гель-технологии. Результатом установленной неоднородности механических показателей являются: 1) колебания количества филаментов,  $m$  и их  $d$  по длине волокна; 2) несплошность структуры за счет многофиламентности волокна, имеющей дефекты : пустоты и примеси.

После воздействия ПНЭИ аргона формируется существенная область упругой деформации, при этом наблюдается от одной до нескольких областей пластической деформации. Следует отметить, что при одной области пластической деформации происходит хрупкое разрушение, что связано с малой способностью волокна рассеивать значительную свободную энергию.

Как видно из таблицы 3.11, после воздействия ПНЭИ аргона  $\sigma_p$  незначительно падает, кроме обработки плазмой при  $W_p = 1,25$  кВт и  $t = 180$  с, когда  $\sigma_p$  падает до 465 МПа. При этом в зависимости от режима обработки наблюдается область пластической деформации (рис. 3.10),

отличающаяся величиной предела прочности  $\sigma_p = 805$  МПа, которая меньше исходных значений.

Таблица 3.11 -  $\sigma_p$ ,  $E$ ,  $S_y$ , для волокна D 800 в зависимости от режима воздействия ПНЭИ

Параметры обработки	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$S_y$ , %
$W_p = 0,9$ кВт; $t = 180$ с	151,2	955,0	65,0
$W_p = 1,25$ кВт; $t = 180$ с	71,9	465,0	91,8
$W_p = 1,8$ кВт; $t = 180$ с	86,4	805,0	66,5

Как видно из данных таблицы 3.11, в режиме  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ar} = 0,04$  г/с, в котором достигнуты наилучшие значения по повышению капиллярности,  $\sigma_p$  практически не изменяется. Таким образом плазменное воздействие, приводящие к максимальному увеличению  $h$  не влияет на механические характеристики СВМПЭ-волокон. В случае  $W_p = 0,9$  кВт основная область деформации – упругая, при этом разрыв соответствует разрушению по форме пучка,  $\sigma_p = 850 - 955$  МПа. Как видно из рис. 4.34 при  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 180$  с имеется обширная область пластической деформации, а  $\sigma_p = 805,0$  МПа.

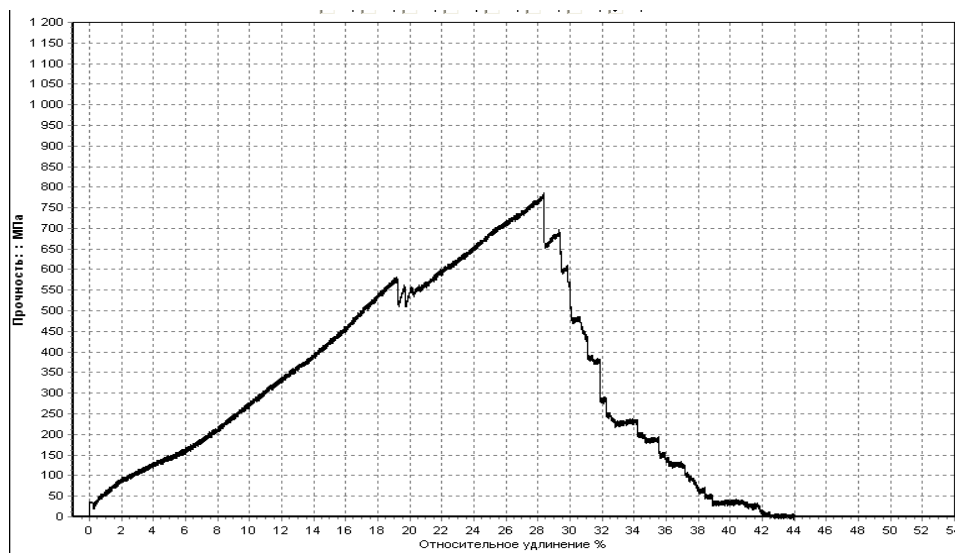


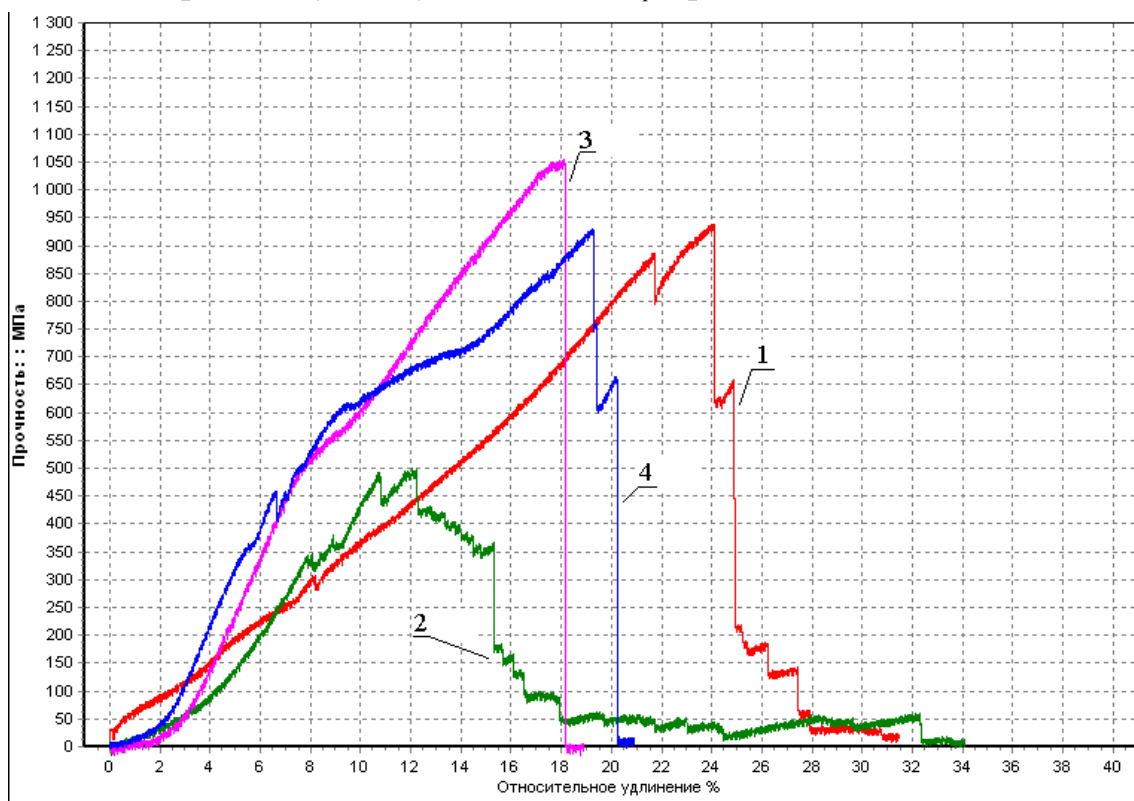
Рисунок 3.10 – Зависимость  $\sigma_p$  от  $\epsilon_p$  СВМПЭ-волокна при воздействии ПНЭИ аргона ( $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 180$  с)

Зависимость  $\sigma_p$  от  $\epsilon_p$  при воздействии ПНЭИ аргона обусловлена следующими причинами:

1) за счет низкоэнергетической ионной обработки происходит уменьшение  $m$  и сплошности, формирование микротрещин;

- 2) некоторая деполимеризуется при разрыве связей за счет внедрения ионов и атомов аргона в звенья макромолекул;
- 3) формирование сшивок при выносе образцов из вакуумной камеры за счет образования СР при внедрении ионов и атомов аргона на глубину до 50 нм;
- 4) при высоких энергиях ионов  $\approx 100$  эВ возможность разупорядочивания надмолекулярной структуры.

Результаты исследования влияния состава плазмообразующего газа на величину  $\sigma_p$  представлены на рис. 3.11. При этом выбрано значение  $W_p$  при котором происходит даже незначительное увеличение  $\sigma_p$ . Анализ данных графиков показал, что использование реакционноспособных газов приводит к плазмохимическим реакциям. При этом ослабляет связь С-С в конечном счете существенно снижают  $\sigma_p$ , в то время как применение смеси с пропаном-бутаном (3) дополнительно прививают группы -СН- и -С-, что укрепляет макромолекулы и увеличивает  $\sigma_p$ , (рис 3.11).



- 1 –  $W_p = 0,9$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, аргон
- 2 –  $W_p = 0,9$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, аргон/воздух
- 3 –  $W_p = 0,9$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, аргон/пропан
- 4 –  $W_p = 0,9$  кВт,  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, аргон/азот

Рисунок 3.11 – Зависимость  $\sigma_p$  от  $\epsilon_p$  для СВМПЭ-волокон при варьировании состава смеси рабочих газов с аргоном



Установлено, что воздействие ПНЭИ приводит к повышению пластической деформации и практически полностью исключает область хрупкого разрушения, т.е. близко к виду разрушения – пучок. Данный эффект связан с формированием поперечных связей в нанослое и сохранением эластичности макромолекул в филаментах, находящихся в срединных слоях филаментов.

### 3.4 Воздействие ПНЭИ на физико-химические характеристики УВ

Воздействие ПНЭИ на элементы волокон УМТ42 позволило установить возникновение полос колебания в спектре МНПВО, что связано с появлением функциональных групп -C-OH- и -C=O- (рис.3.12).

поглощение

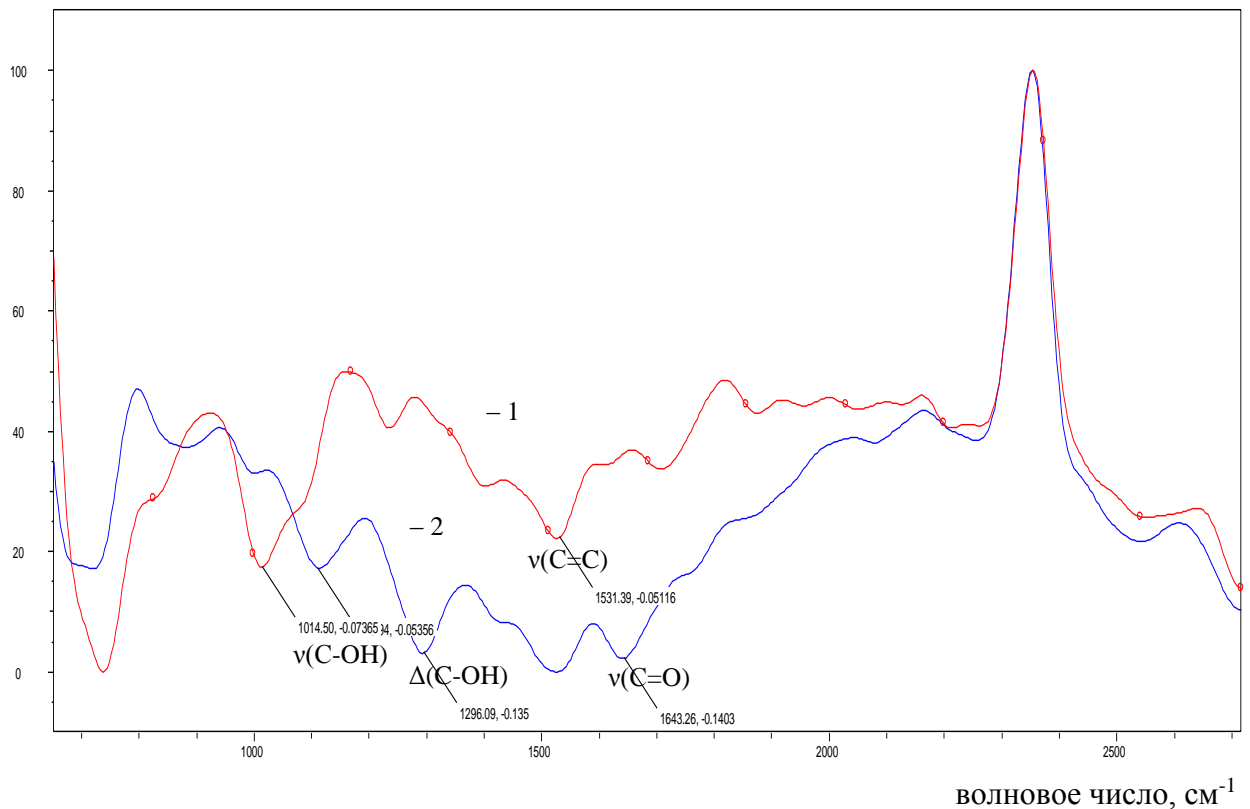


Рисунок 3.12 – ИК-спектр УВ (1 – без воздействия ПНЭИ; 2 – с воздействием ПНЭИ)

Привитые функциональные группы за счет воздействия ПНЭИ воздуха способствуют повышению АП УВ с ЭМ в КМ, на рис. 3.13 представлены ИК-спектры УВ Т 300 также с применением приставки МНПВО и 50-кратным накоплением в диапазоне 1100-1900  $\text{cm}^{-1}$ . Обнаружены группы -C-C- и -C=C- ( $1288 \text{ cm}^{-1}$ ) ответственны за валентные колебания («1»). При этом после воздействия ПНЭИ воздуха формируется связь -C-O- ( $1660 \text{ cm}^{-1}$ , («2»)).

Также ИК-спектры в области  $1509\text{ см}^{-1}$ , фиксирующие сопряжение большого количества двойных связей, после воздействия ПНЭИ воздуха не наблюдаются.

поглощение

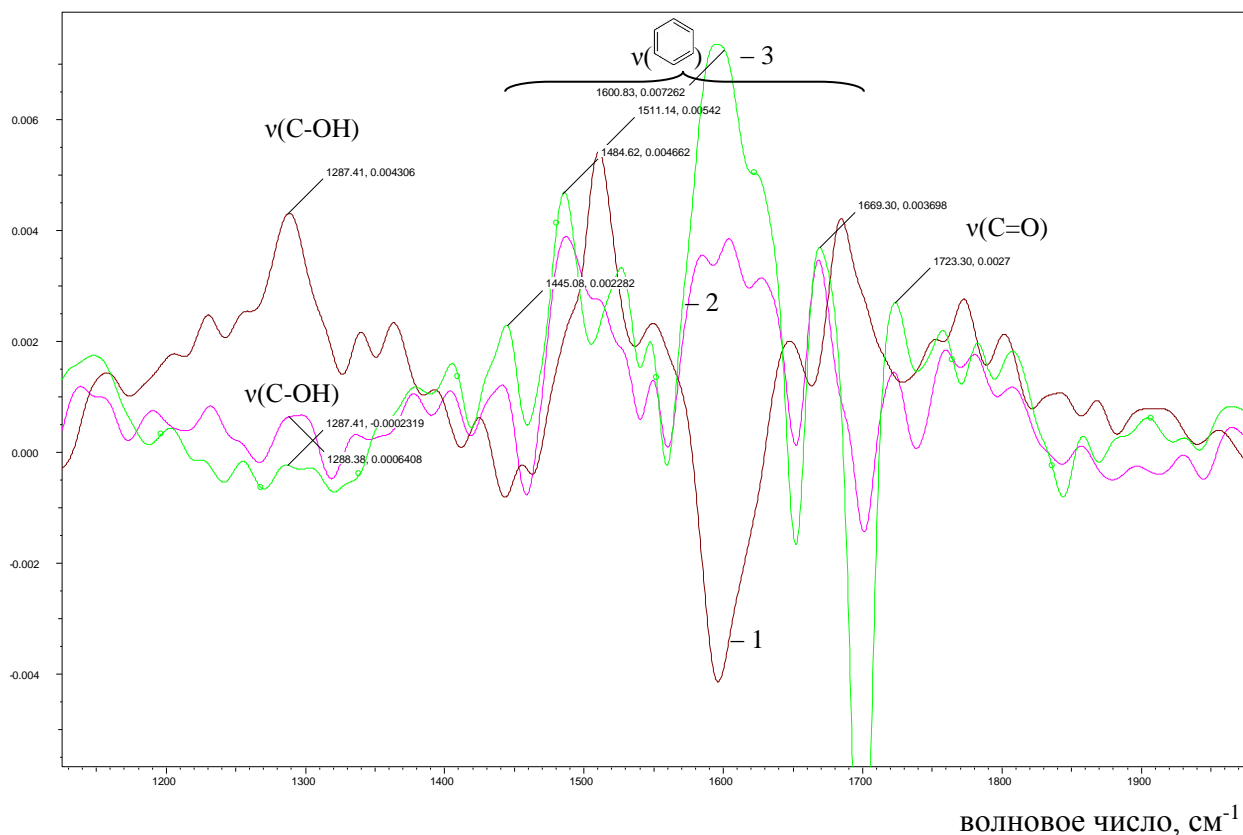


Рисунок 3.13 – ИК-спектры до и после воздействия ПНЭИ воздуха УВ (1 – до воздействия ПНЭИ; 2 -  $W_p = 1,8\text{ кВт}$ ,  $t = 20\text{ мин}$ ,  $P=50\text{ Па}$ ,  $G=0,04\text{ г/с}$ ,  $t=20\text{ мин}$ ; 3 -  $W_p = 1,8\text{ кВт}$ ,  $t = 40\text{ мин}$ ,  $P=50\text{ Па}$ ,  $G=0,04\text{ г/с}$ )

Сигнал  $1484\text{ см}^{-1}$  в качестве обертона соответствует карбонильным группам, а  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1664\text{ см}^{-1}$  - валентным колебаниям  $-\text{C}=\text{O}$ . Длинная алифатическая цепь приводит к смещению колебаний и снижению величины  $\lambda$ .

Таким образом ИК-спектр указывает на алифатическую структуру с высоким углеродным индексом. Воздействие ПНЭИ воздуха фактически приводит к бомбардировке ионов кислорода по  $\pi$  системе. При  $t = 40\text{ мин}$  формируются кетоновые системы. Наиболее эффективно воздействие на поверхностно-разветвленные участки структурных организаций.

### 3.5 Воздействие ПНЭИ на структуру УВ

На рис. 3.14 представлены дифрактограммы до и после воздействия ПНЭИ. Влияние и степень воздействия ПНЭИ на изменение размеров кристаллитов представлены в таблице 3.12, а на интенсивность пиков в таблице 3.13. Варьировались режимы воздействия в следующих величинах: 1 -  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 20$  мин,  $P = 50$  Па,  $G_{воздуха} = 0,04$  г/с, 2 -  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 40$  мин,  $P = 50$  Па,  $G_{воздуха} = 0,04$  г/с. Использовались три метода формирования дифрактограмм: Cry Size Lorentzian – (A), LVol-IB – (B), LVol-FWHM – (C). Как видно из данных таблицы 3.13, у кристаллитов после воздействия ПНЭИ размер становится меньше, например, 1(A) от 27,1 нм до 24,6 нм, 1(B) от 17,258 нм до 15,677 нм, 1(C) от 24,127 нм до 21,916 нм.

Таблица 3.12 – Влияние режима воздействия ПНЭИ на размер кристаллитов

Режим	A (нм)	error	B (нм)	error	C (нм)	error
Контрольный	27,1	0,2	17,258	0,132	24,127	0,185
«1»	24,6	0,2	15,677	0,114	21,916	0,159
«2»	21,9	0,2	13,954	0,099	19,508	0,139

Таблица 3.13 – Влияние режима воздействия ПНЭИ на интенсивность пиков

Режим	Интенсивность
«0» (исходный)	12060
«1»	11572
«2»	10535

Данный факт объясняется тем, что после воздействия ПНЭИ происходит возрастание удельной поверхности и созданием новых функциональных групп.

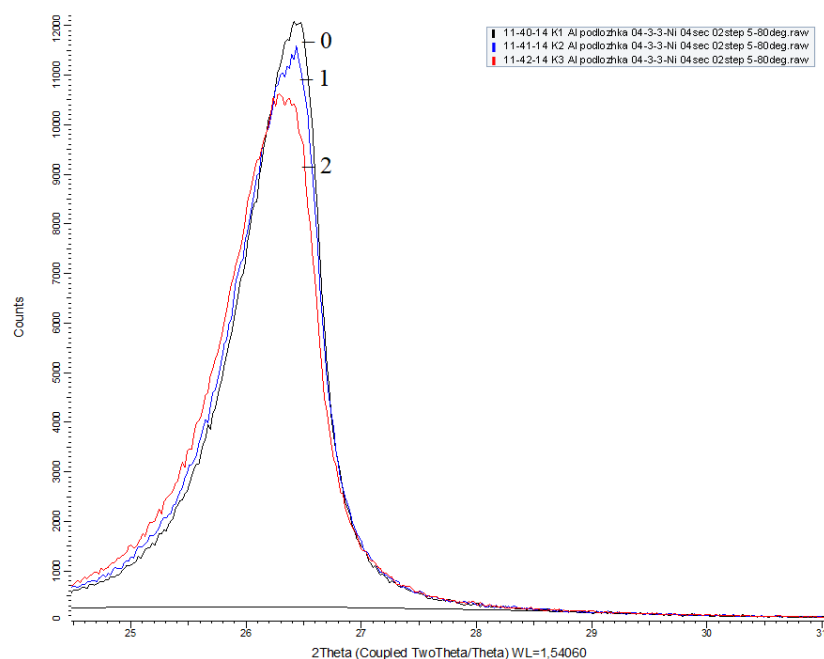


Рисунок 3.14 – Данные рентгеноструктурного анализа до и после воздействия ПНЭИ воздуха: «0» - без воздействия ПНЭИ, «1» -  $W_p = 1,8\text{кВт}$ ,  $t = 20$  мин,  $P = 50$  Па,  $G_{\text{воздуха}}=0,04$  г/с, «2» -  $W_p = 1,8\text{кВт}$ ,  $t = 40$  мин,  $P = 50$  Па,  $G_{\text{воздуха}}=0,04$  г/с

### 3.6 Влияние воздействия ПНЭИ на характеристики модельных композитов (МК) с армирующими УВ и СВМПЭ-волокнами

Влияние воздействия ПНЭИ на полимерный композит с армирующим из УВ исследовались по изменению  $\sigma_p$ . Применялись 4 режима модификации: 1 -  $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 50$  Па,  $G_{\text{воздуха}}=0,04$  г/с,  $t = 10$  мин, 2 -  $W_p = 1,8\text{кВт}$ ,  $P = 50$  Па,  $G_{\text{воздуха}}=0,04$  г/с,  $t = 20$  мин, 3 -  $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 10$  мин, 4 -  $W_p = 1,8\text{кВт}$ ,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/с,  $t = 20$  мин. Данные по исследованию приведены в таблице 3.14 и рис. 3.15.

Анализ данных показывает повышение  $\sigma_p$ . Наилучшие результаты показали образцы при обработке УВ в режимах 2 и 3. Повышение  $\sigma_p$  связано с увеличением АП после воздействия ПНЭИ, однако наилучший результат зависит от длительности обработки, т.к. интенсивность обработки ПНЭИ аргона выше из-за большей энергии ионов в СПЗ. В связи с этим требуется меньшее  $t$  для достижения наилучшего эффекта.

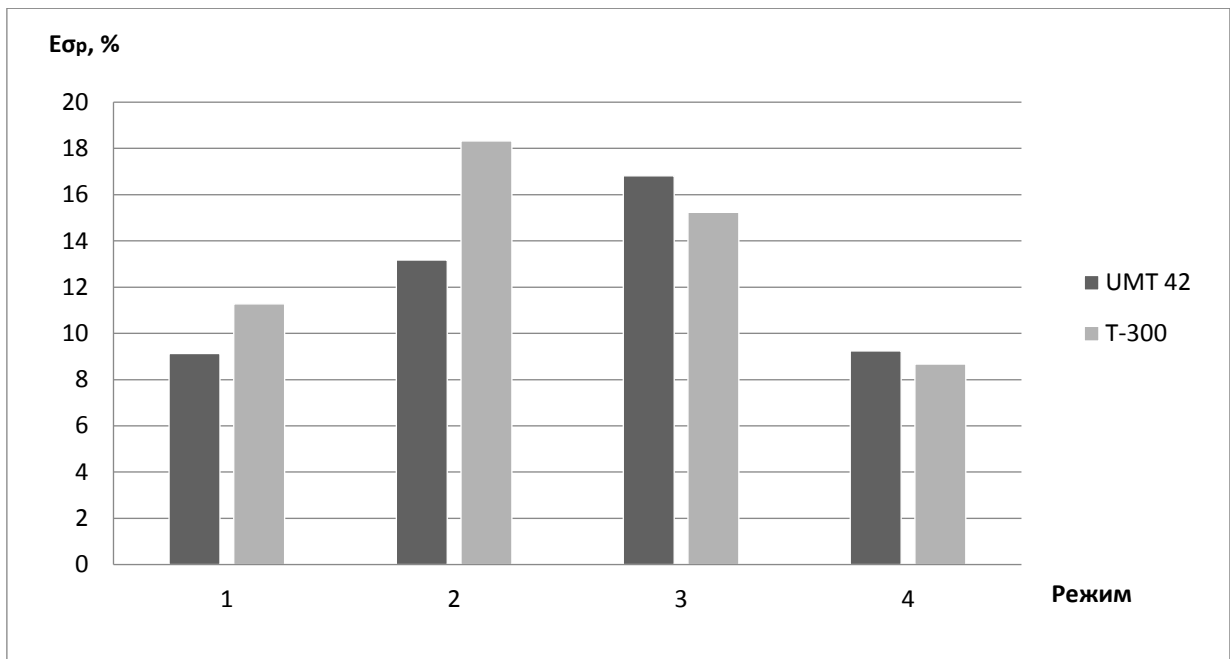


Рисунок 3.15 – Зависимость степени изменения  $\sigma_p$  образцов от величины воздействия ПНЭИ

Таблица 3.14 – Зависимость  $\sigma_p$  образцов от режима воздействия ПНЭИ с применением углеродных нитей

вида волокна	Режим	Степень увеличения $\sigma_p$ , %	Деформация, %
UMT 42	без воздействия ПНЭИ		
	1	9,14	0,9
	2	13,2	0,9
	3	16,9	1,0
	4	9,25	0,9
T-300	без воздействия ПНЭИ		
	1	11,3	0,9
	2	18,4	0,9
	3	15,3	0,9
	4	8,7	1,0

Для более детального исследования влияния АП на  $\sigma_p$ , а также понимания механизма разрушения КМ с применением УВ проведены исследования прочности соединения армирующего элемента из УВ и полимерной матрицы при воздействии ПНЭИ на УВ (табл. 3.15). выдергивается из матрицы.

В случае обработки УВ ПНЭИ при  $t = 20, 40$  мин наблюдается выров ЭС, как при одинаковых величинах заделки волокна ( $l$ ) в ЭС, так и при увеличении  $l$ . При увеличении  $t$  до 20 мин соотношение  $F$  (максимальная нагрузка до разрушения МК) к  $l$  происходит возрастание  $F/l$ , однако дальнейшее возрастание  $t$  до 40 мин приводит к снижению  $F/l$ .

Таблица 3.15 – Усредненные значения  $F/l$  ЭС

Время модификации, мин.	$F$ , Н	$l_{cp}$ , мм	Вид разрушения	$F_{cp}/l_{cp}$
Контрольный	19,8	1,59	выдергивание	12,5
20	31,8	1,95	излом ЭС	16,3
40	24,7	1,58	Излом ЭС	15,6

Одной из важнейших характеристик КМ с применением УВ - это  $\tau$  (сдвиговая прочность). Рассмотрим данный показатель в образцах МК при воздействии ПНЭИ на УВ. На рис. 3.16 представлена зависимость относительного изменения  $\tau$  ( $E_\tau$ ), от двух параметров обработки  $W_p$  и  $t$ . Как видно из рис. 3.16, воздействие ПНЭИ воздуха позволяет существенно увеличить  $\tau$  на 40 – 50 %, однако в аргоне повышение  $\tau$  в наилучших режимах значительно меньше.

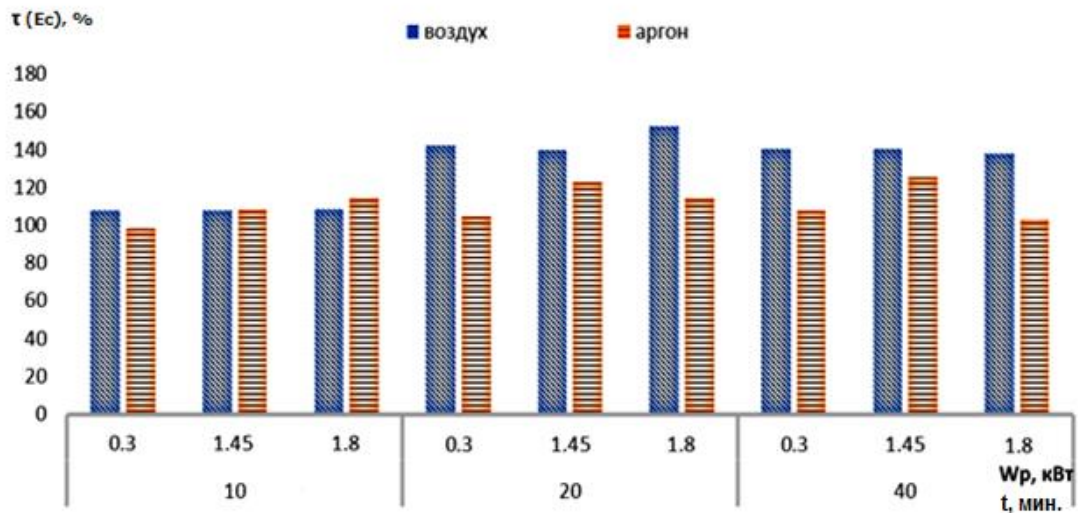


Рисунок 3.16 – Воздействие ПНЭИ на  $\tau$  в образцах модельных композитов (УВ - УМТ 42)

Результаты экспериментов показали, что у модельных композитов, в котором УВ не подвергнутого ПНЭИ, происходит отслаивание его в области контакта с ЭС.

При воздействии ПНЭИ на УВ, после формирования образцов модельных композитов разрушение происходит филаментов, а не выдергивание волокна из ЭС. Это свидетельствует об существенном повышении АП волокна с ЭС. Подобные результаты достигаются и на образцах с УВ (Т-300). Физико-химическое объяснение данных результатов представлено выше. Наилучшие результаты по увеличению  $\tau$  получены при  $W_p = 1,8 \text{ кВт}$ ,  $P = 50 \text{ Па}$ ,  $G_{\text{воздуха}} = 0,04 \text{ г/с}$   $t = 20 \text{ мин}$ , при этом  $E_\tau = 50 \%$ , а для воздействия ПНЭИ аргона -  $W_p = 1,45 \text{ кВт}$ ,  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $G_{Ar} = 0,04 \text{ г/с}$   $t = 20 \text{ мин}$  и  $E_\tau = 20 \%$ .

Аналогичные исследования проводили на СВМПЭ. Установлены значения  $F$  при удалении волокна из ЭС при  $l = \text{const} = 4 \text{ мм}$ . В качестве волокна использовалось волокно D 800. При этом формирование образцов модельных композитов проводили как на воздухе, так и в вакуумной камере (таб. 3.16).

Таблица 3.16 – Влияние воздействия ПНЭИ на  $F$  при использовании СВМПЭ-волокна D 800 и матрицы из ЭС (ЭД-20) при варьировании процесса формирования образцов модельных композитов

Способ пропитки	Волокно без воздействия ПНЭИ		Волокно после воздействия ПНЭИ	
	$F$ , Н	$\Delta F$ , %	$F$ , Н	$\Delta F$ , %
При атмосферном давлении	85	-	170	100
В вакуумной камере	150	76	260	218

Анализ данных, представленных в таблице 3.16 позволяет сделать следующий вывод – за счет повышения адгезионной связи волокна с матрицей происходит существенное увеличение  $F$ , аналогично результатам полученных с УВ, однако кроме плазмохимических процессов на границе раздела волокна и матрицы, необходимо учитывать значительно большее количество филаментов в СВМПЭ-волокне. В связи с этим дополнительным процессом,

повышающим  $F$ , является увеличение площади взаимодействия между многофиламентным волокном и матрицей, что приводит к существенному совершенствованию прочности.

Данные исследования опирались на метод «wet -pull- out» [353]. На рис. 3.17 представлены результаты влияния увеличения поднятия ЭС ( $h$ ) на  $F/l$ . При этом подтвержден результат, приведенный в работе [353], что возрастание  $h$  приводит к увеличению  $F/l$ .

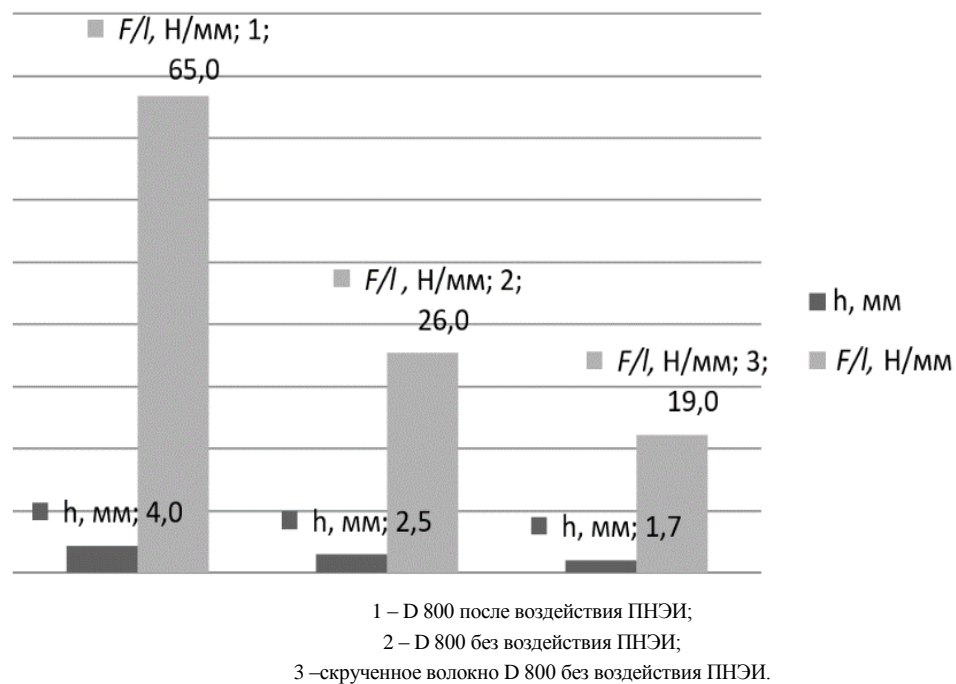


Рисунок 3.17 – Зависимость  $F/l$  от капиллярного поднятия  $h$

Для приближения экспериментов к реальным условиям изготовления КМ с тканями из СВМПЭ применялся метод full -pull- out [353]. Это позволило моделировать взаимодействие волокна с полимерной матрицей в присутствии накрошенных волокон того же материала в матрицу. При этом данные волокна располагались перпендикулярно испытываемому волокну, результаты испытаний представлены на рис. 3.18.



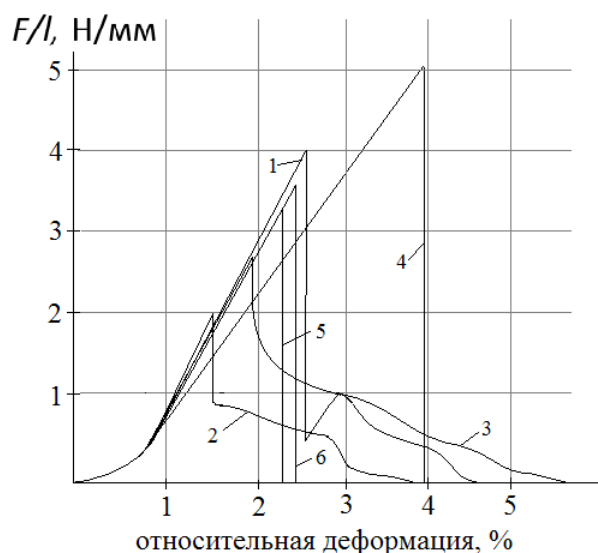


Рисунок 3.18 – Исследование  $F/l$  от относительной деформации

- 1 – волокно без воздействия ПНЭИ, накрошенного волокна в матрице нет;
- 2 – волокна и для испытания и для размещения в матрице без воздействия ПНЭИ;
- 3 – волокно для испытания без воздействия ПНЭИ, в матрице с воздействием ПНЭИ;
- 4 – волокно для испытания с воздействием ПНЭИ, в матрице волокна нет;
- 5 – волокно для испытания с воздействием ПНЭИ, в матрице без воздействия ПНЭИ;
- 6 – волокна и для испытания и для размещения в матрице с воздействием ПНЭИ.

Как видно из рис. 3.18, наличие накрошенного волокна всегда приводит к уменьшению  $F/l$ . Однако модельный композит с испытуемым волокном после модификации повреждается на схеме монолитно КМ с отвесным уменьшением  $F$ .

В таблицах 3.17 и 3.18 представлены данные по  $\sigma_p$  и  $\tau$  в зависимости от величины капиллярности и смачиваемости ЭС при воздействии ПНЭИ.

Таблица 3.17 – Влияние воздействия ПНЭИ на  $\sigma_p$  КМ для волокна D 800

Мощность разряда $W_p$ , кВт	Длительность обработки $t$ , с	$P_{max}$ , кг	$\sigma_p$ , МПа	$h_k$ , мм	$h_{cm}$ , мм
0,9	180	8,5	420	42	4,2
1,25	180	9,3	460	54	4,7
1,8	180	9,8	490	65	5,2
Исходное волокно		5,0	247	-	4,0

В таблице 3.18 представлены данные по АП тканей полотняного переплетения (волокно D 800) на основе оценки сопротивления расслаивания

пропитанных ЭС двух тканевых полосок в зависимости от режима воздействия ПНЭИ.

Таблица 3.18 – Влияние воздействия ПНЭИ на  $\tau$ ,  $\tau_{кас}$ ,  $E$  от режима воздействия ПНЭИ

Мощность разряда $W_p$ , кВт	Длительность обработки $t$ , с	$\tau_{кас}$ , кг/см <sup>2</sup>	$E$ , МПа	$\tau$ , МПа	$h_k$ , мм
0,9	180	2,3	101,0	13,5	44,0
1,25	180	2,4	103,0	14,0	54,0
1,8	180	2,9	96,0	13,0	64,0
Исходное волокно		0,9	50,0	6,7	-

Анализ данных таблиц 3.17-3.19 показал, что КМ с модифицированным материалом из СВМПЭ имеет значения  $\sigma$ ,  $E$  и  $\sigma_{расс}$  более чем в 2 раза больше исходных.

Таблица 3.19 – Влияние воздействия ПНЭИ на прочность расслаивания ( $\sigma_{расс}$ ) двух полосок ткани полотняного переплетения (D 800) прочностных ЭС

Ткань	$P$ , кН	$\sigma_{расс}$ , МПа	Мощность разряда $W_p$ , кВт	Длительность обработки $t$ , с
Ткань после воздействия ПНЭИ	0,11	0,23	1,8	180
Ткань без обработки	0,04	0,09	-	-

Таблица 3.20 – Влияние воздействия ПНЭИ на  $h$  ткани (волокно D 800) при различных плотностях основы и утка

Режим воздействия				$h$ , мм		
$W_p$ , кВт	$P$ , Па	$G_{Ar}$ , г/с	$t$ , с	исходная	модифицированные	
				$\Pi_o = 70, \Pi_y = 70$	$\Pi_o = 50, \Pi_y = 70$	$\Pi_o = 70, \Pi_y = 50$
0,9	26,6	0,04	180	2,57	165	166
1,25	26,6	0,04	180	2,55	170	169
1,8	26,6	0,04	180	2,56	172	173

Как видно из данных таблицы 3.20, плотность переплетения ткани из СВМПЭ-волокон не влияет на  $h$  и следовательно, не будет существенно влиять на АП и характеристики КМ из данных тканей.

Одним из важных параметров модифицированного материала из СВМПЭ-волокон, является устойчивость полученного эффекта от длительности хранения до использования его в КМ. Это становится наиболее актуальным из-за того, что другие методы плазменной обработки позволяют сохранить эффект модификации не более чем 3 часа.

В результате проведенных исследований по сохранению эффекта во времени установлено, что достигнутые параметры в процессе воздействия ПНЭИ сохраняются практически без изменения на протяжении пяти лет.

Таким образом с помощью воздействия ПНЭИ удастся увеличить АП между полимерной матрицей и армирующим материалом не менее чем 2,8 раза. Внедрение частиц плазмы происходит на глубину до  $10 \text{ \AA}$ , а сама модификация распространяется до 50 нм.

С целью более детального исследования физико-механических процессов, протекающих в материале на основе СВМПЭ-волокон проведены изучение структуры, состава, а также из-за их невысокой термоустойчивости – термических параметров, включая термомеханические.

### 3.6.1 Влияние воздействия ПНЭИ на термостойкость материалов на основе СВМПЭ-волокон

Материалы из СВМПЭ-волокон имеют существенно более низкую термоустойчивость чем из УВ и могут использоваться при  $T \leq 140^\circ\text{C}$ . При превышении данной  $T$  происходит потеря устойчивости надмолекулярной структуры и за счет нагружения нанодоменной структуры происходит резкое снижение прочностных характеристик. Изучение термостойкости СВМПЭ-волокон марок D 800 и П-1 позволили установить, что уже в диапазоне от  $90$  до  $130^\circ\text{C}$  происходит некоторое сокращения волокон. При превышении температуры для П-1  $t > 130^\circ\text{C}$ , а для D 800  $t > 135^\circ\text{C}$  процесс укорачивания

волокон становится существенно. Усредненная  $T$  значительной деформации для П-1 лежит в интервале от 120 до 145°C. При опускании температуры в термопечи возникает скачкообразное восстановление длины. Данный процесс прекращается при  $T$  порядка 45-50°C. Таким образом возникающие в волокне напряжения при термическом воздействии будут отражаться и на характеристиках КМ.

Термические характеристики также изучались методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА) при воздействии ПНЭИ аргона и смеси аргона с воздухом и пропан-бутаном и азотом в соотношении 70 на 30 при  $W_p$ , при которой достигается  $\max h_k$ . Результаты исследований позволили определить, что пики плавления и перекристаллизации под воздействие ПНЭИ не изменяются, что указывает на отсутствие изменений во внутренней структуре СВМПЭ-волокон.

Однако пики термодеструкции после плазменного воздействия находятся в более высокотемпературной зоне (таб. 3.21).

Таблица 3.21 – Влияние воздействия ПНЭИ на температурные показатели, определенные с помощью ДСК

Режим воздействия ПНЭИ	$T^\circ\text{C}$ проявления экзоэффектов, $^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{C}$ начальная, экзоэффектов, $^\circ\text{C}$	Вид экзоэффектов
$W_p = 0,7$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G_{Ar+np-\delta} = 0,04$ г/с $t = 180$ с	405 - 500	410,0	Выраженные 1-3 экзоэффекта
$W_p = 1,0$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G_{Ar+N_2} = 0,04$ г/с $t = 180$ с	372 - 480	377,0	Выраженные 1-3 экзоэффекта
$W_p = 1,8$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G_{Ar+\delta\text{озд.}} = 0,04$ г/с $t = 180$ с	381 - 480	385,0	Выраженные 1-3 экзоэффекта
$W_p = 1,8$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с $t = 180$ с	392 - 500	396,0	Выраженные 1-3 экзоэффекта
Контрольный D 800	320 - 475	350,0	Множество экзоэффектов

Так  $T$  термодеструкции при использовании в качестве плазмообразующего газа смесь Ar и  $C_3H_8-C_4H_{10}$  за счет плазмохимических реакций с присоединением групп -C- и -C-H- возрастает на 60°C.

Как видно из данных таблицы 3.21,  $T$  деструкции для всех плазменных сред выше  $T$  деструкции образцов без воздействия ПНЭИ. Данный факт

связан во-первых, с дополнительным наноструктурированием и созданием групп и шивок, позволяющих повысить термостойкость волокон.

С целью исследования воздействия ПНЭИ на ткани (D 800) изменяли  $W_p$  от 0,3 кВт до 1,9 кВт,  $t$  от 60 до 600 с, в качестве плазмообразующего газа выбрана смесь аргона с воздухом, которая существенно повышает капиллярность и смачиваемость и одновременно практически не изменяет  $\sigma_p$  (рис 3.19).

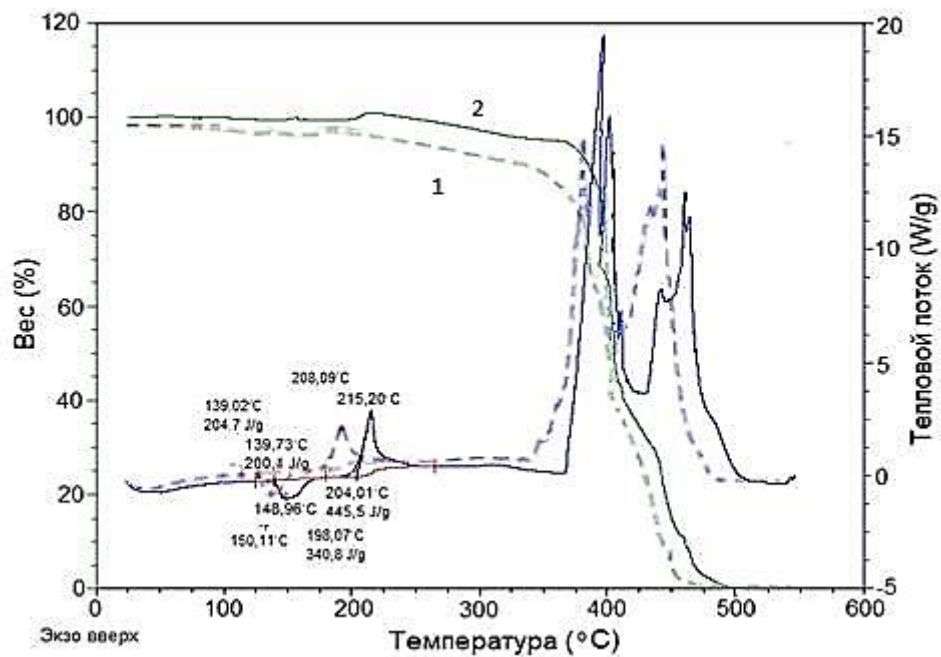


Рисунок 3.19 – Влияние воздействия ПНЭИ смеси аргона-воздуха на ДСК и ТГА ткани (D 800): 1 – без воздействия ПНЭИ, 2 – с воздействием ПНЭИ  $W_p = 0,95$  кВт,  $t = 60$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar+Воздуха} = 0,04$  г/с

Увеличение  $T$  деструкции является жизненно необходимым фактором для создания легких КМ специального назначения. Анализ представленных на рис. 3.19 кривых позволяет определить три основных пика. Первый – эндотермический ( $\approx 150^\circ\text{C}$  – температура плавления). Эти пики как до воздействия, так и после воздействия ПНЭИ практически одинаковы, т.е. низкоэнергетическая ионная бомбардировка не изменяет состав внутренней цепи СВМПЭ. Второй – экзотермический ( $\approx 208 - 215^\circ\text{C}$  – зона перекристаллизации СВМПЭ). Как видно из данных на кривых ТГА рис. 3.19,  $m_{СВМПЭ}$  возрастает, при этом фиксируется незначительное различие в

надмолекулярных структурах СВМПЭ-волокна. Третий – группа экзотермических пиков, где происходят значительные потери  $m_{\text{СВМПЭ}}$ , кроме того, вид пиков существенно отличаются (рис. 3.19).

Как видно из кривых на 3.19, только с  $T \cong 210^\circ\text{C}$  начинается небольшое возрастание  $m$ , что связано с плазмохимическими процессами. При  $T > 210^\circ\text{C}$  происходит процесс медленной потери  $m$  и она достигает – 2,5 % при  $T = 296^\circ\text{C}$ , а у необработанного материала при  $T = 260^\circ\text{C}$ . Объясняется это устранением легколетучих примесей диффундирующих под термическим воздействием на поверхности. Это означает, что воздействие ПНЭИ препятствует процессу плавления и перекристаллизации из-за повышения упорядоченности надмолекулярной структуры.

Таблица 3.22 – Влияние воздействия ПНЭИ на  $m$

Потеря $m, \%$	Без обработки	Режим плазменного воздействия: $G = 0,04 \text{ г/с}; P = 26,6 \text{ Па}$									
		$W_p = 0,1 \text{ кВт}, t = 600 \text{ с}$	$W_p = 0,5 \text{ кВт}, t = 150 \text{ с}$	$W_p = 0,55 \text{ кВт}, t = 330 \text{ с}$	$W_p = 0,55 \text{ кВт}, t = 420 \text{ с}$	$W_p = 0,75 \text{ кВт}, t = 240 \text{ с}$	$W_p = 0,9 \text{ кВт}, t = 60 \text{ с}$	$W_p = 1,0 \text{ кВт}, t = 330 \text{ с}$	$W_p = 1,1 \text{ кВт}, t = 150 \text{ с}$	$W_p = 1,2 \text{ кВт}, t = 60 \text{ с}$	$W_p = 1,25 \text{ кВт}, t = 60 \text{ с}$
2,5	261	259	266	278	261	271	296	263	248	251	257
5	313	276	312	320	308	315	364	299	292	282	295
10	378	383	386	374	378	373	385	371	388	335	373
20	403	401	393	388	389	384	396	392	405	406	389
30	405	405	408	401	405	382	394	400	410	410	403
40	413	410	420	413	413	391	402	410	413	412	421
50	418	413	425	422	418	399	405	414	420	411	424
60	421	424	435	433	419	399	413	424	435	420	426
70	436	431	445	438	439	416	436	437	443	432	435
80	447	437	450	446	446	438	445	448	446	440	447
90	457	449	460	458	458	460	461	461	456	458	455

Как видно из данных таблицы 3.22,  $m$  убывает незначительно до  $T=400^\circ\text{C}$ , после этого происходит значительная потеря  $m$ . Данные, представленные в таблице 3.23 отражают тепловые эффекты при деструкции ткани из СВМПЭ-волокон. В этой таблице приводятся сравнение этих

тепловых эффектов (т.э.) без воздействия ПНЭИ и с ним. Т.э. разложения, наблюдающиеся при пиках плавления для тканей до и после воздействия ПНЭИ, не имеют значительных отличий.

Однако при  $W_p = 0,55$  кВт,  $t = 420$  с (таб. 3.23), в котором происходит совершенствование структуры и как следствие, происходит возрастание теплостойкости, наблюдается возрастание расхода энергии, что коррелируется со значениями пика плавления.

Таблица 3.23 – Влияние воздействия ПНЭИ на тепловые эффекты при деструкции ткани из СВМПЭ-волокон

Характеристики тепловых эффектов	Контроль	Параметры воздействия ПНЭИ									
		$W_p = 0,1$ кВт, $t = 60$ с	$W_p = 0,5$ кВт, $t = 150$ с	$W_p = 0,51$ кВт, $t = 330$ с	$W_p = 0,6$ кВт, $t = 420$ с	$W_p = 0,75$ кВт, $t = 240$ с	$W_p = 0,9$ кВт, $t = 60$ с	$W_p = 1,1$ кВт, $t = 330$ с	$W_p = 1,15$ кВт, $t = 330$ с	$W_p = 1,2$ кВт, $t = 60$ с	$W_p = 1,25$ кВт, $t = 60$ с
		$P = 26,6$ Па, $G_{Ar+возд} = 0,04$ г/с									
$\Delta Q_{пл}$ , Дж/г	204,7	200,1	201,5	210,4	203,1	200,2	204,8	202,9	210,5	211,0	206,6
$\Delta Q_{перекр.}$ , Дж/г	340,8	448,5	547,9	449,8	481,2	519,5	421,8	476,2	387,5	428,1	426,2

Максимум тепловыделения при первом экзотермическом пике происходит при  $W_p = 1,2$  кВт,  $t = 60$  с (таб. 3.23). При тех же показателях воздействия (таб. 3.22) происходит существенное изменение  $T$  и уменьшение  $m$  в зоне высоких показателей. Это связано с повышением упорядоченности надмолекулярной структуры, при этом необходима большая  $T$  для начала перекристаллизации, что сопровождается повышением интенсивности данного процесса и отдачей большего количества тепла.

Таким образом воздействие ПНЭИ в смеси аргон-воздух (70/30) позволяет увеличивать, так и уменьшать термостойкость материалов из СВМПЭ-волокон. Наилучшими параметрами воздействия ПНЭИ в смеси

аргона-воздух:  $W_p = 1,2\text{кВт}$ ,  $t = 60\text{ с}$ ,  $P = 26,6\text{ Па}$ ,  $G = 0,04\text{ г/с}$ , которые увеличивают значение  $T$  начала уменьшения  $m$  на 2,5% ( $36^\circ\text{C}$ ).

### 3.6.2 Влияние воздействия ПНЭИ на структуру СВМПЭ-волокон

На рис. 3.20 представлены ИК-спектры СВМПЭ-волокон (D 800).

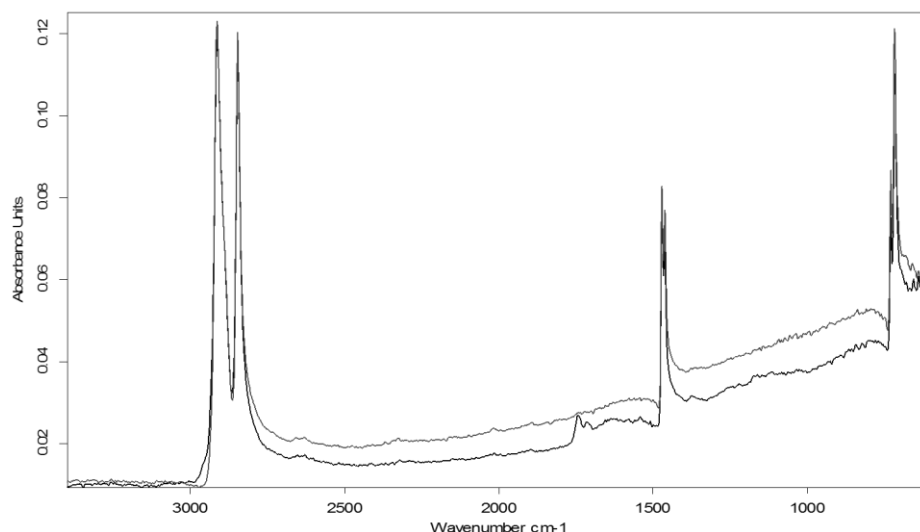


Рисунок 3.20 – Структурные изменения в СВМПЭ-волокнах после воздействия ПНЭИ (1 – без воздействия ПНЭИ, 2 – с воздействием ПНЭИ)

При этом: полоса  $2915\text{ см}^{-1}$  – соответствует ассиметричным валентным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ ;  $2850\text{ см}^{-1}$  - к симметричным валентным колебаниям  $\text{CH}_3$ ;  $1462\text{ см}^{-1}$  - к ножничным колебаниям  $\text{CH}_2$  и ассиметричным деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$ ;  $729\text{ см}^{-1}$  - деформационным колебаниям  $\text{CH}$ ;  $717\text{ см}^{-1}$  к маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$ , следовательно макромолекулы СВМПЭ-волокна относятся к ненасыщенным углеводородам.

После воздействия ПНЭИ кроме вышеперечисленных полос проявляются полосы с  $\text{max}$   $1747\text{ см}^{-1}$  и  $1715\text{ см}^{-1}$  - карбонильные соединения, т.е. происходят плазмохимические процессы. Именно возникновение группы  $\text{C=O}$ - (карбонильных) обнаруженных с помощью ИК-спектроскопии, позволяют придать поверхности СВМПЭ-волокон гидрофильность.



### 3.6.2.1 Исследование воздействия ПНЭИ на структурные трансформации СВМПЭ-волокон с помощью растрового электронного микроскопа

Как видно из рис. 3.21, без воздействия ПНЭИ поверхность волокон содержит поперечные трещины, небольшие выступы, после воздействия ПНЭИ она более гладкая, однородная. Это связано с удалением за счет потока низкоэнергетических ионов остатков от технологических операций низкомолекулярных компонентов, элементов несвязанных друг с другом макромолекул, залечивание микротрещин за счет сшивок, эти результаты коррелируются с результатами ИК, ДСК и ТГА методов.

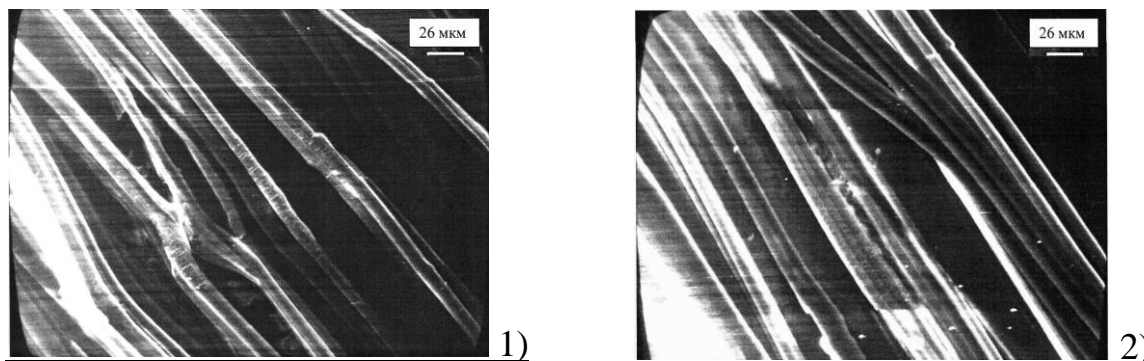


Рисунок 3.21 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ: 1 – без воздействия ПНЭИ, 2 – с воздействием ПНЭИ ( $W_p = 1,8 \text{ кВт}$ ,  $t = 180 \text{ с}$ ,  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $G_{\text{аргон}} = 0,04 \text{ г/с}$ )

Воздействие ПНЭИ вели при варьировании параметров воздействия:  $W_p$  от 0,7 до 1,8 кВт,  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $G = 0,04 \text{ г/с}$  (Ar, смесь Ar с воздухом, азотом, пропаном-бутаном (70/30)).

Для установления количества  $\text{O}_2$  в поверхностном слое СВМПЭ-волокон до и после воздействия ПНЭИ аргона, при выносе образцов из вакуумной камеры использовали приставку в РЭМ для энергодисперсионного анализа. Установлено, что до обработки  $\text{O}_2$  составляло 15 % от всех примесей, имеющихся в СВМПЭ-волокне из-за особенностей техпроцесса гелеобразования, после обработки – до 75 %. Следует отметить, что при энергиях ионов близких к 100 эВ ( $j = 1,5 \text{ А/м}$ ) возможно начало распыления

элементов поверхности с меньшей энергии связи, что приводит к возрастанию шероховатости. Кроме того, получены дифрактограммы в двух угловых диапазонах до и после воздействия ПНЭИ на СВМПЭ-волокна (D 800) с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance. При этом использовались порошковая база PDF-2, в которой имеются данные по ПЭ кристаллической ромбической форме (код соединения № 00-054-1982). На рис. 3.22 даны вышеуказанные кристаллические рефлекссы.

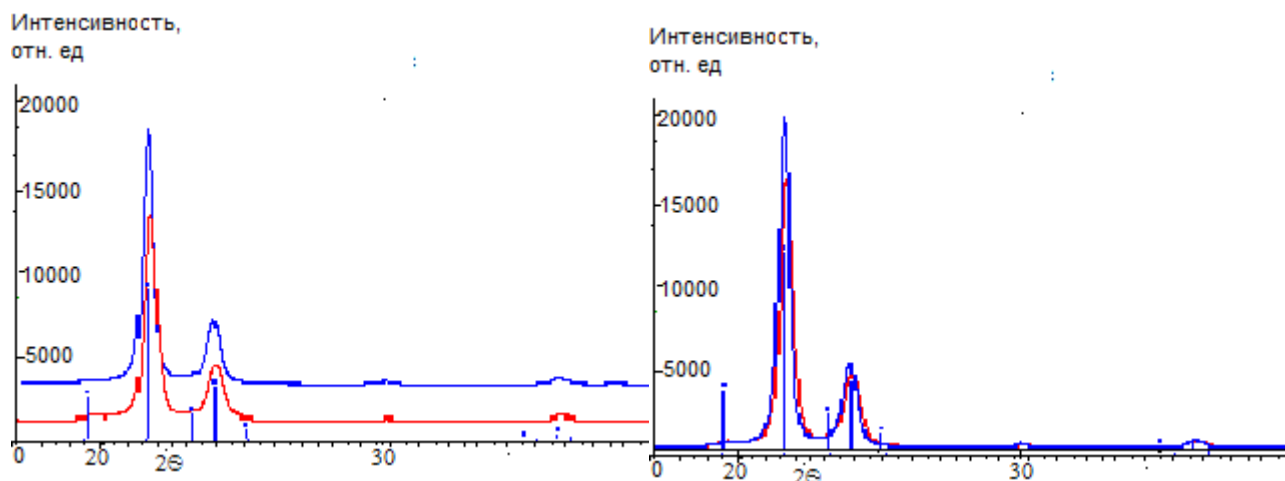


Рисунок 3.22 - Дифрактограммы сдвинутые по оси интенсивности (слева) и наложенные (справа). Снизу образцы D 800 до воздействия ПНЭИ, сверху – после

Анализ данных, представленных на рис. 3.22 показывает, что значительных отклонений углового положения дифракционных пиков не происходит после воздействия ПНЭИ. При этом положение данных пиков практически совпадает с пиками, представленными в каталоге. За счет текстурирования ряд пиков не наблюдается после воздействия ПНЭИ.

Данные рефлекссы находятся в меридиальных плоскостях, и не в экваториальных плоскостях двумерной дифрактограмме, а исследования велись только в последней плоскости. Более высокая интенсивность пиков 110 и 002 после воздействия ПНЭИ также связана с текстурированием материала после модификации. При этом значительных изменений в геометрических параметрах интерференционных пиков не обнаружено.

На основе проведенного количественного анализа состава вычислена относительная степень кристалличности и установлены с помощью 2-х методов размерные параметры областей когерентного рассеяния: 1) параметры

кристаллов в координатах под углом  $90^\circ$  к исследуемым плоскостям - CrySize Gauss, CrySize Lorents; 2) усредненные параметры кристаллов, установленных на основе данных интенсивности и полуширины рефлексов - LVol-IB, LVol-FWHM. Данные, определенные для 2-х кристаллических рефлексов представлены в таблицах 3.24 и 3.25.

Таблица 3.24 – Характеристики кристаллов, установленные из параметров интерференционного пика 110 ( $<2\theta$  21.68°)

Наименование	D 800 исходный	D 800 модифицированный
Cry Size Lorentzian (nm)	29,5	35,8
Cry Size Gaussian (nm)	29,9	44,8
LVol-IB (nm)	13,31	17,54
LVol-FWHM (nm)	16,11	21,80

Таблица 3.25 – Характеристики кристаллитов, установленные из параметров интерференционного пика 002 (угол  $2\theta$  24.04°)

Наименование	D 800 исходный	D 800 модифицированный
Cry Size Lorentzian (nm)	21,6	26,4
Cry Size Gaussian (nm)	23,5	30,6
LVol-IB (nm)	10,05	12,59
LVol-FWHM (nm)	12,27	15,50

Как видно из данных таблиц, параметры кристаллитов в координатах под углом  $90^\circ$  к выбранному семейству плоскостей сходны по значениям для 2-х методов расчета и при этом после обработки ПНЭИ происходит возрастание толщины кристаллов.

### **3.7 Физико-химическая интерпретация метода обработки ПНЭИ синтетических материалов из СВМПЭ-волокон и УВ**

Анализ величины энергетического воздействия компонентов плазмы ВЧЕ-разрядов пониженного давления, приведенные в работе [53] позволил установить, что основными факторами ответственными за физико-химическую модификацию являются: 1) воздействие потока низкоэнергетических ионов с энергиями от тока 60 эВ до 100 эВ и плотности ионного тока 0,5 – 1,5 А/м<sup>2</sup>; 2) рекомбинация ионов плазмы на поверхности и в порах и капиллярах волокнистого материала. Данные процессы

сопровождаются созданием свободных радикалов, формированием сшивок, гидрофильных групп. В случае применения в качестве плазмообразующих сред реакционноспособных газов происходят плазмохимические процессы.

Поступление дополнительной энергии в волокнистый материал за счет воздействия низкоэнергетических ионов способствует упорядочиванию структуры, в первую очередь нанослоев. При применении реакционноспособных газов происходит залечивание микротрещин, поверхность становится более гладкой, что в свою очередь позволяет улучшить физические и механические характеристики волокнистых материалов, включая термостойкость, смачиваемость. Объемная обработка с помощью плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления позволяет расщеплять филаменты, создавать напряженные состояния в поверхностном слое, повышать его активность, включая повышение смачиваемости, и в результате повышается связь волокнистых материалов с ПМ.

При применении реакционноспособных газов, таких как воздух, дополнительно за счет плазмохимических реакций  $O_2$  и  $N_2$  формируются карбонильные, карбоксильные и аминные функциональные группы в поверхностном слое, что также повышает адгезию с ПМ. В таблице 3.26 представлены энергетические характеристики связей в структурных образованиях ВМС.

Таблица 3.26 – Величина энергии связи элементов структуры ВМС

Тип связей	W, эВ
C-C	0,13
водородная	0,19-2,5
Ван-дер-Ваальсовая	0,01-0,41
Ковалентные связь:	
C-H	4,37
C-O	3,46
C-N	2,88
O-H	4,75
N-H	3,99
C-C	3,57
C=O	8,29
N=O	4,51
N-O	6,48
C=C	6,09

Как следует из данных таблицы 3.26, величины  $W_i$  ПНЭИ позволяет осуществлять конформационные изменения и разрушать связи в структурных элементах ВМС.

Вышеперечисленные процессы позволяют обосновать физико-химические изменения при модификации СВМПЭ материалов и материалов из УВ: 1) конформационные изменения обеспечивают увеличение процента кристаллической фазы; 2) формирование свободных радикалов, включая долгоживущие, приводит к возрастанию  $m_{cp}$  волокна при создании дополнительных функциональных групп, а при более высоких  $W_i$  ПНЭИ происходит снижение  $m_{cp}$  волокон, связанные либо с распылением частиц из волокон либо дополнительно с его травлением.

### **3.8 Композиционные материалы с синтетическими армирующим материалами, модифицированным ПНЭИ**

Обработанные в ПНЭИ волокна и ткани из синтетических материалов с улучшенными характеристиками позволили использовать их в качестве армирующих компонентов в КМ с полимерными матрицами.

Далее рассмотрим более подробно процесс получения КМ с применением модифицированных армирующих материалов. Рассмотрим создание КМ на базе УТ СС245 и СС201 из волокна Т-300. Для изготовления образцов применяли режущий плоттер Zund G3 M-1600. Далее эпоксидную смолу инжигировали под высоким давлением и используя пуансон и пресс для RTM формования (фирма Isojet,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ). Изготовление КМ из СВМПЭ-волокна описано в главе 2.6 данной диссертации.

В предыдущих параграфах данной главы установлено, что воздействие ПНЭИ позволяет в наилучших режимах обработки существенно повысить капиллярность волокнистых материалов и смачиваемость с ПМ. При этом одновременно происходит улучшение и ряда физических и механических характеристик, а также совершенствования структуры. На основе полученных результатов впервые появилась возможность регулирования соотношения ПМ – армирующий наполнитель, что без воздействия ПНЭИ в принципе невозможно.

В связи с этим поставлена задача найти оптимальную величину соотношения ПМ – армирующий наполнитель, при сохранении прочностных характеристик, что даст возможность существенно снизить общую массу КМ

и при этом получить его наилучшие механические характеристики. С этой целью проведены ТМА исследованием для КМ с армирующим из углеродной ткани и СВМПЭ ткани без воздействия ПНЭИ и с модифицированием их с помощью ПНЭИ при варьировании соотношения содержания ПМ – армирующий материал в КМ и наилучших режимов воздействия ПНЭИ на волокнистые материалы, обеспечивающих наивысшую смачиваемость при сохранении прочностных характеристик волокон. Кроме того, увеличения процента содержания в КМ ПМ приводит к снижению предела прочности на изгиб, сжатие, растяжение, нагрузка при этом непосредственно передается отделенным слоям ПМ и тогда КМ не будет функционировать как единое целое и вследствие этого резко упадут показатели КМ. При очень малом содержании ПМ из его нехватки для связывания с волокнами также происходит резкое снижение прочностных показателей КМ. Термомеханический анализ позволяет проводить исследования межфазных областей, в которых молекулярная подвижность подавлена сильными воздействиями ПМ с армирующими материалами.

При этом, повышение межфазного адгезионного взаимодействия напрямую зависит от модификации волокнистых материалов ПНЭИ. Кроме того, благодаря объемной обработке отсутствуют концентраторы напряжений на концах волокон. Так как, именно, в области границы волокна (ткань) и ПМ возникает микрорастрескивание, которое распространяется в ПМ от 10 до 15 мкм. Воздействие ПНЭИ позволяет существенно повысить предел прочности при растяжении и значительно уменьшить микрорастрескивание, также значительно уменьшается сдвиговое растрескивание за счет повышения сдвигового предела прочности. Воздействие ПНЭИ, как было сказано выше, приводит к повышению межфазовой адгезии. Одним из методов по определению АП и возможности оптимизации массы ПМ за счет воздействия ПНЭИ является ТМА-метод. Для проведения исследования изготавливались специальные образцы размерами под термоанализатор динамическо-механический серия Wetzsch 402 F1, предназначенный для измерения изменений линейных размеров образцов в условиях тепловых и механических нагрузок. Размер образцов: диаметр 60 мм, толщина 2 мм (40%), 3 мм (50%), 3,5 мм (60%), 4 мм (70%), 4,5 мм (80%) из СВМПЭ-волокон (D 800) и из УВ. Проценты указывают на процентное содержание полимерной матрицы (ПСМ). Проводились испытания без обработки волокон и с воздействием ПНЭИ.

На рисунке 3.23 представлены типичные зависимости изменения  $L$  (толщины образца), в виде  $\Delta L/L_0$ , где  $L_0$  – исходная толщина,  $\Delta L = (L-L_0)/L_0$  от нагрева до  $400^\circ\text{C}$  при механическом воздействии (1 Н). Как видно из данных рисунка, механические характеристики при % содержания полимерной матрицы меньше 60% резко падают. На рисунке 3.24 представлены обобщенные данные зависимости от содержания ПМ в КМ, которые показывают значительное уменьшение  $T$ , при котором происходят существенные деформации, начиная с % содержания матрицы меньше 60%.

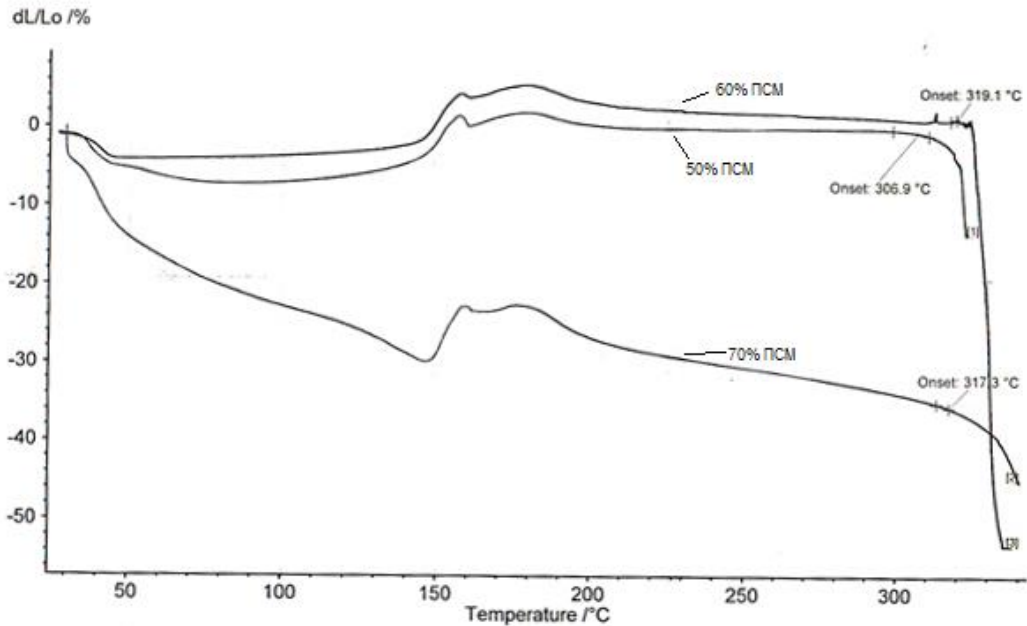


Рисунок 3.23 – ТМА КМ с необработанным СВМПЭ армирующими тканями

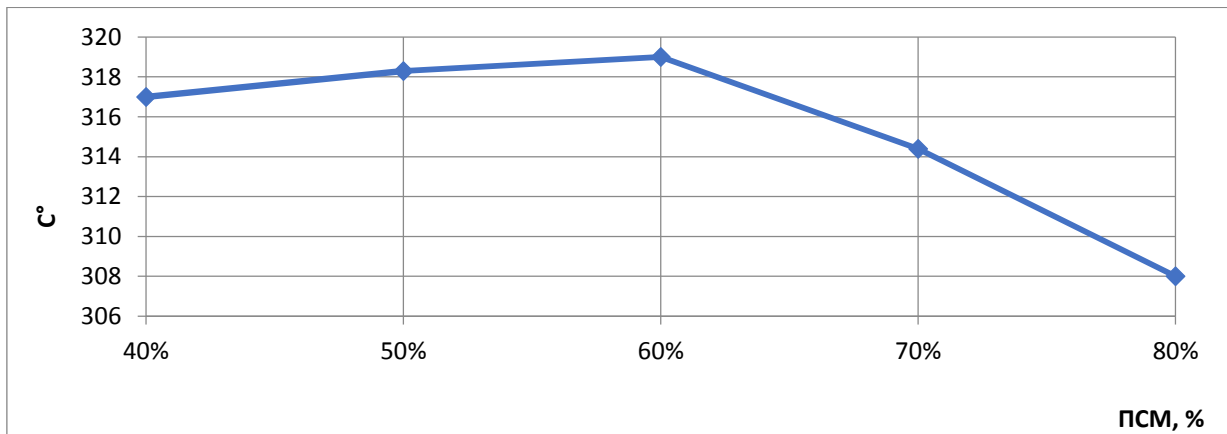


Рисунок 3.24 – Зависимость температуры начала разрушения от процента содержания матрицы в композиционном СВМПЭ материале

На рисунке 3.25 представлены результаты исследований наиболее характерных зависимостей механических характеристик от температуры и механической нагрузки при изменении % содержания матрицы в КМ: 40%, 60%, 80%. Как видно, после воздействия ПНЭИ возрастает  $T$  его разрушения,

так для 80% содержания матрицы на 5°C, для 60% на 10%, а для 50% на 15%. На рис. 3.26 дана зависимость изменения критических  $T$  от % содержания матрицы. Режим обработки  $G_{аргон}=0,04$  г/с,  $W_p = 1,8$  кВт,  $t = 3$  мин. Как видно из рис. 3.25, для тех же значениях  $dL/L$  значительные разрушения происходят только при % содержания матрицы (ПСМ) в КМ, начиная с 40%. Таким образом применение плазменного воздействия приводит к возможности сокращения ПСМ до 50%, при котором  $\Delta L/L$  уменьшается всего на 40% и значительно уменьшить массу КМ.

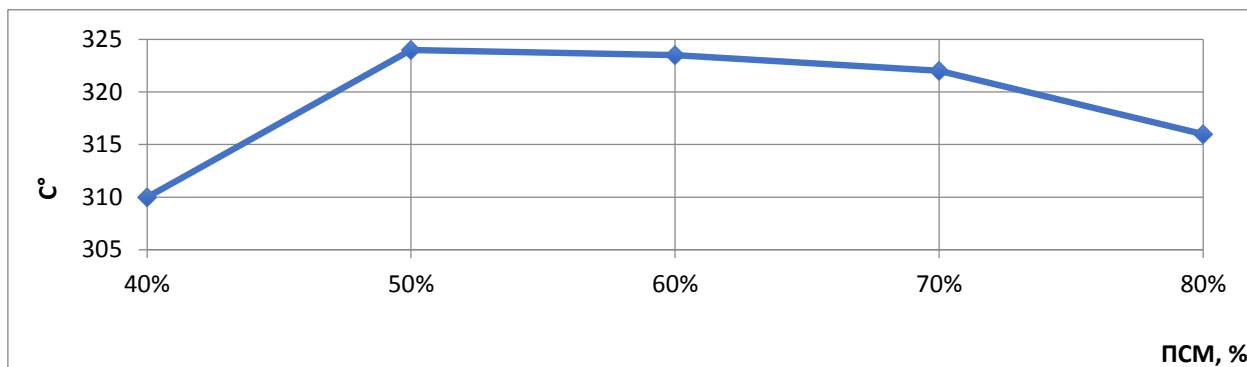


Рисунок 3.25 – Зависимость температуры деструкции от ПСМ (СВМПЭ) после воздействия ПНЭИ

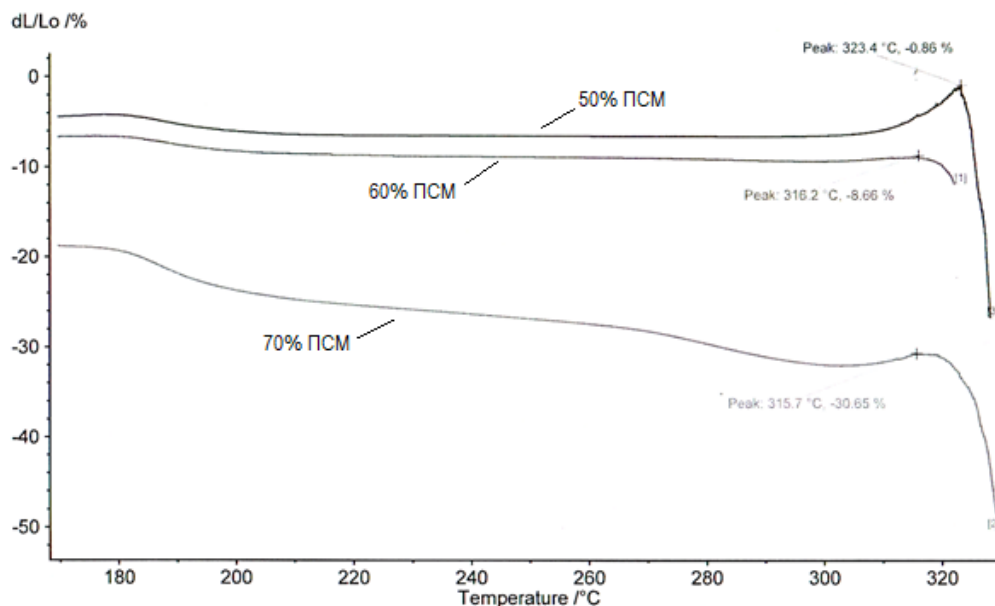


Рисунок 3.26 – ТМА КМ с обработанным СВМПЭ армирующими тканями  
Аналогичные исследования проведены для КМ с армирующим из УВ.  
На рис. 3.27 представлены зависимости  $\Delta L/L$  от  $T$ .



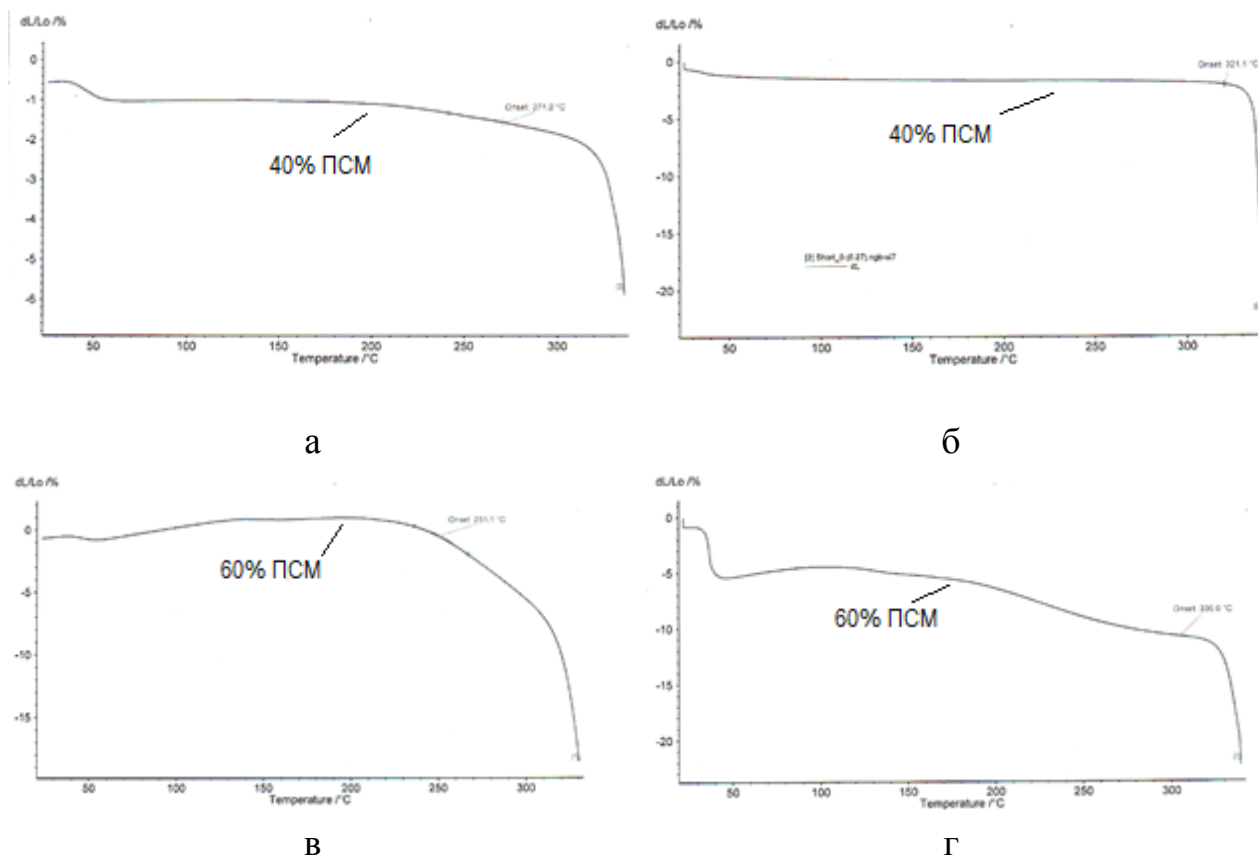


Рисунок 3.27 – Данные по образцов из КМ, армированных УТ с изменением ПСМ при воздействии ПНЭИ в режиме:  $P = 40$  Па,  $t = 3$  мин.,  $W_p = 1,8$  кВт,  $G_{ar} = 0,04$  г/с; ПСМ 40% - а – без обработки ПНЭИ; б – с воздействием ПНЭИ; ПСМ 60% - в – без обработки ПНЭИ; г – с воздействием ПНЭИ

Как видно из рисунка 3.27, после плазменного воздействия возможно уменьшения ПСМ до 40%, контрольные образцы КМ сохраняют свои механические характеристики только при ПСМ – 60%.

В таблице 3.27 представлены данные о критической температуре, при которой начинается деформация образца для ПСМ: 20, 40, 60, 80%.

Таблица 3.27 – Значение  $T_{крит.}$  для КМ с армирующим из УТ без воздействия ПНЭИ и с воздействием ПНЭИ при различных значениях ПСМ

Содержание эпоксидной смолы, %	массы	$T_{крит}$ образцов, °С	
		Контрольный	Опытный
20		203,5	213,5
40		251,1	321,1
60		271,2	305,0
80		216,7	297,7

Как видно из данных таблицы 3.27, происходит существенное повышение температуры деструкции после воздействия ПНЭИ. При ПСМ 40%  $T_{крит.}$  возрастает в 1,3 раза, что подтверждает значительное увеличение межфазного взаимодействия ПМ с армирующим из УВ после воздействия ПНЭИ. Таким образом, создан уникальный с регулируемыми характеристиками КМ с армирующим из УВ после обработки ПНЭИ с уменьшением ПСМ до 40%.

На рис. 3.28 представлена зависимость изменения  $T_{крит.}$  от ПСМ.

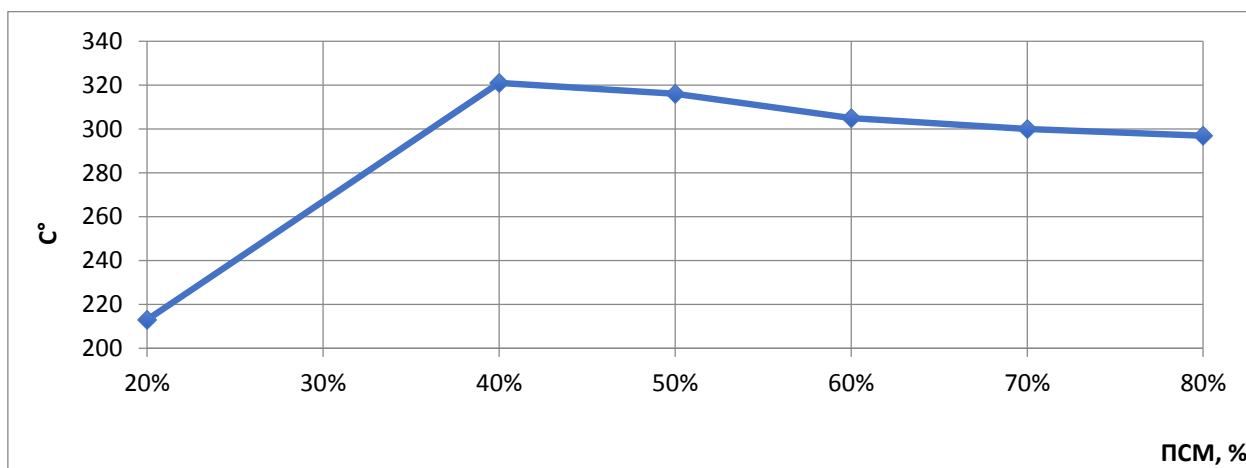


Рисунок 3.28 – Изменение  $T_{крит.}$  от ПСМ при режиме плазменного воздействия:  $P = 40$  Па,  $W_p = 1,8$ кВ,  $t = 3$  мин.,  $G_{ар} = 0,04$  г/с

Как видно, зависимость  $T_{крит.}$  от ПСМ имеет максимум при  $T_{крит.}$  с воздействием ПНЭИ ПСМ 40%, а для контрольных образцов при  $T_{крит.} = 271,7^{\circ}\text{C}$  при этом ПСМ = 60%.

### 3.8.1 Механические характеристики углепластиков (УП) на основе модифицированных углеродных тканей (УТ)

Исследования механических параметров велись по ГОСТу. Изготавливались образцы на вертикально-фрезерном станке с ЧПУ IMES-ICORE SF plastic 1180/1980. Армирующие в УП подвергались воздействию ПНЭИ при  $W_p = 1,45$  и  $1,8$  кВт,  $G_{воздуха} = 0,04$ г/с,  $t = 20$  мин.,  $P = 50$  Па. Данные, полученные при испытаниях механических характеристик УП представлены в таблицах 3.28 и 3.29.

Таблица 3.28 – Данные исследования  $E$  и  $\mu$ 

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	Максимальная нагрузка ( $F$ , кН)	$\Delta E$ ( $\mu$ 0,1 % - 0,2 %), %	$\mu$
СС 245	контроль	1,80	25,3	15,2	100	0,05
	1,45	1,80	25,3	15,3	107	0,06
	1,8	1,80	25,2	15,4	109	0,065
СС 201	контроль	1,82	24,7	15,34	100	0,045
	1,45	2,1	25,0	15,3	113	0,052
	1,8	2,2	25,0	15,4	115	0,060

Таблица 3.29 – Данные исследования  $\sigma_p$ 

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	Максимальная нагрузка ( $F$ , кН)	$\Delta\sigma_p$ , %
СС 245	без обработки	1,80	25,20	30,0	100
	1,45	1,80	25,10	30,0	99
	1,8	1,80	25,30	31,7	105
СС 201	без обработки	1,90	24,80	30,0	100
	1,45	2,12	24,90	35,0	102
	1,8	2,15	25,20	34,0	99

Таким образом, показано, что воздействие ПНЭИ позволяет увеличить  $E$  на 9% (СС 245) и на 15% (СС 201). Однако при этом  $\sigma_p$  практически останется без изменения. Данные исследования УП на сжатие представлены в таблицах 3.30 и 3.31.

Таблица 3.30 – Данные исследования  $E$  УП на сжатие

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	Максимальная нагрузка ( $F$ , кН)	$\Delta E$ ( $\mu$ 0,1 % - 0,2 %), %
СС 245	без обработки	1,8	15,6	5,20	100
	1,45	1,8	15,5	5,10	109
	1,8	1,9	15,6	5,20	112
СС 201	без обработки	1,8	15,5	5,20	100
	1,45	2,1	15,8	5,20	106
	1,8	2,2	14,0	5,30	120

Таблица 3.31 – Данные исследования УП по  $\Delta\sigma$ 

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	Максимальная нагрузка ( $F$ , кН)	$\Delta\sigma$ сжатия, %
СС 245	без обработки	1,9	15,6	10,2	100
	1,45	1,8	15,5	10,5	108
	1,8	1,8	15,6	11,3	117
СС 201	без обработки	1,8	15,5	10,7	100
	1,45	2,2	14,0	13,2	108
	1,8	2,1	15,8	14,8	120

Таким образом, показано, что воздействие ПНЭИ позволяет увеличить  $E$  на 12 % (СС 245), одновременно происходит увеличение  $\sigma$  сжатия на 17 % (СС 245) и на 20 % (СС 201).

Для СС 201 и СС 245  $\sigma_{сжат.}$  увеличивается на 20 и 17%. Данные по исследованию УКМ до и после воздействия ПНЭИ на  $E$  и  $\sigma_{изг.}$  представлены в таблице 3.32.

Таблица 3.32 – Данные по  $E$  и  $\sigma_{изг.}$ 

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	$\Delta E$ ( $\tau$ 0,4% - 0,8 %), %	$\Delta\sigma_{изг.}$ , %
СС 245	без обработки	3,8	12,4	100	100
	1,45	3,8	12,2	102	103
	1,8	3,8	12,2	101	105
СС 201	без обработки	3,7	13,0	100	100
	1,45	3,7	13,0	99	97
	1,8	3,7	12,9	102	110

Установлено, что при исследовании  $E$  и  $\sigma_{изг.}$  по трехточечной схеме не происходит изменения  $E$ , но при этом происходит увеличение  $\sigma_{изг.}$  Для ткани СС 201 при  $W_p = 1,8$  кВт на 10%.

Данные по исследованию  $\sigma_{межслоевой}$  и  $F$  (максимальная нагрузка) с помощью метода короткой балки до и после воздействия ПНЭИ представлены в таблице 3.33.

Таблица 3.33 – Данные по  $\sigma_{\text{межслоевой}}$ 

Марка материала	$W_p$ , кВ	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta\sigma_{\text{межсл.}}$ , %
СС 245	без обработки	1,8	10,0	1,30	100
	1,45	1,8	10,6	1,60	117
	1,8	1,7	10,0	1,50	117
СС 201	без обработки	1,8	11,5	1,50	100
	1,45	2,1	11,5	2,10	117
	1,8	2,1	11,5	2,10	117

Установлено, что воздействие ПНЭИ увеличивает  $\sigma_{\text{межсл.}}$  на 16% для обоих армирующих в УКМ. Таким образом, воздействие ПНЭИ дает возможность существенно улучшить механические характеристики УКМ.

### 3.9 Механические характеристики КМ с армирующим из СВМПЭ-волокон

В таблицах 3.34 и 3.35 даны механические характеристики КМ с армирующим СВМПЭ до и после воздействия ПНЭИ.

Таблица 3.34 – Механические характеристики однонаправленных КМ с армирующим из СВМПЭ-волокон (D 800)

Параметры КМ	D 800	
	без воздействия ПНЭИ	с воздействием ПНЭИ
$\sigma_p$ , ГПа	0,66	0,85
$\sigma_{\text{изг.}}$ , МПа	151	460
$\sigma_{\text{межсл.}}$ , МПа	4,8	13,0
$\sigma_H$ , кДж/м <sup>2</sup>	3,3	4,2
ПСМ, %	60	50

Повышение межфазного взаимодействия между армирующим и ПМ дает существенное улучшение таких механических характеристик КМ как  $\sigma_{\text{изг.}}$  в 3 раза,  $\sigma_{\text{межсл.}}$  в 2,7 раза.

Таблица 3.35 – Влияние вида укладки на механические характеристики КМ с армирующим D 800 и П-1

Параметры КМ	Перекрестная укладка некрученого волокна D 800 с ПМ из ЭД-20	
	без воздействия ПНЭИ	с воздействием ПНЭИ
$\sigma_{изг.}$ , МПа	260	440
$\sigma_{межсл.}$ , МПа	18,7	33,0
Параметры КМ	Однонаправленная укладка некрученого волокна D 800 с ПМ из ЭД-20	
$\sigma_{изг.}$ , МПа	148	457
$\sigma_{межсл.}$ , МПа	4,6	12,8
Параметры КМ	Саржевая ткань из П-1 с ПМ из ЭД-20	
$\sigma_{изг.}$ , МПа	162	453
$\sigma_{межсл.}$ , МПа	12,8	24,6

Как видно из данных таблицы 3.35,  $\sigma_{изг.}$  и  $\sigma_{межсл.}$  после воздействия ПНЭИ увеличивается в 2,1 – 3 раза независимо от укладки волокон. Созданы высокопрочные и облегченные КМ с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» при  $\rho \leq 1,1$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом создан уникальный с улучшенными характеристиками КМ с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» за счет воздействия ПНЭИ на армирующий материал, позволяющего существенно повысить межфазное взаимодействие между армирующим и ПМ, что приводит к резкому увеличению прочностных характеристик, которые позволили превысить  $\sigma_{уд.}$  металлов в 7 раз, а стеклопластик без воздействия ПНЭИ более чем в 2 раза, а ударная прочность составляет 90 Дж, что выше в 3 раза КМ на основе Русар-С.

Анализируя полученные результаты по наилучшим режимам для СВМПЭ материалов и для углеродных материалов можно сделать следующие выводы: 1) энергия ионов поступающая на поверхность волокнистых материалов и плотность ионного тока одинаковы  $W_i = 77,5$  эВ,  $j_i = 0,83$  А/м<sup>2</sup> ( $W_p = 1,8$  кВт). Однако для СВМПЭ-материалов наиболее

предпочтителен аргон так как он имеет большую массу, что позволяет наиболее эффективно разрывать более прочные для СВМПЭ-материалов ковалентные связи с образованием макрорадикалов. Для углеродных материалов  $W_i$  и  $j_i$  те же, однако наилучшим плазмообразующим газом является воздух, который более эффективно способствует удалению замасливателя и кроме образования макрорадикалов дополнительно формирует гидрофильные группы, также повышение давления до 50 Па необходимо для дополнительной термической обработки что наиболее выражено для неорганических волокон, где применяется ВЧИ-разряд пониженного давления.

При обработке углеродных материалов из-за наличия на его поверхности замасливателя требуется более длительная обработка ПНЭИ, для углеродных волокон она составляет 20 минут, в то время как для СВМПЭ-материалов требуется всего 3 минуты. Таким образом, механизм обработки синтетических волокнистых един, однако ряд параметров этого вида обработки имеют разные количественные значения. Для материалов с замасливателем требуется более длительная обработка и более высокое давление в вакуумной камере. При этом ПСМ для СВМПЭ-тканей составил 50%, а для УВ – 40%, что естественно напрямую связано с видом армирующего материала, его физическими и механическими характеристиками, что подтверждают данные §§3.8 – 3.9.

### **Выводы по главе 3:**

1. Установлено, что воздействие ПНЭИ приводит к повышению  $S_{\text{поверх.уд.}}$  как для СВМПЭ-волокон, так и для УВ.

2. Основным механизмом повышения поверхностной энергии и как следствие увеличение капиллярности и смачиваемости является формирование гидрофильных и карбонильных групп за счет создания СР при низкоэнергетической имплантации ( $W_i = 77,5$  эВ,  $j_i = 0,83$  А/м<sup>2</sup>), и энергии,

выделяемой при рекомбинации ионов плазмообразующего газа. При этом данный механизм един как для УВ, так и для СВМПЭ-волокон.

3. Разработана методология определения оптимального соотношения полимерная матрица – армирующий наполнитель в КМ с применением ТМА, позволяющая установить зависимость прочностных характеристик КМ с армирующим из синтетических волокон от термического и механического воздействия, что и дало возможность найти связь между режимами воздействия ПНЭИ и минимизацией массы КМ за счет оптимизации соотношения полимерная матрица – армирующий наполнитель при сохранении механических характеристик.

4. Установлено, что за счет воздействия ПНЭИ происходит повышение однородности по  $m$  по всей  $l$  волокна.

5. Показано улучшение физических характеристик самих волокон УВ и СВМПЭ при варьировании состава газов, при этом  $\sigma_p$  волокон и тканей после воздействия ПНЭИ возрастает до 3 раз с ПМ.

6. Достигнуто сохранение эффекта для СВМПЭ материалов более чем 5 лет, а УМ до 3-х месяцев.

7. Установлено, что после воздействия ПНЭИ внутренняя структура синтетических материалов остается без изменений, однако термостойкость возрастает до 1,2 раза (для СВМПЭ - 150°C) за счет упорядоченности структуры.

8. Подтверждено наличие долгоживущих радикалов исследованием капиллярности СВМПЭ-волокон и УВ в среде аргона, без контакта с воздухом, которая сохранялась на постоянном низком уровне, и существенно возросла после выноса образцов на воздух.

9. Полученные КМ с армирующими СВМПЭ-волокон имеют  $\sigma_{изг.}$  и  $\sigma_{межсл.}$  до 2-х раз выше исходных, при этом ударная прочность достигает 90 Дж, а для УВ  $\sigma_{изг.}$  и  $\sigma_{межсл.}$  повышается на 30%.



## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ТЭКСТИЛЯ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

В главе представлены данные по взаимодействию ПНЭИ сформированных в двух видах струйных разрядов пониженного давления – индукционного (Н-форма) и емкостного и влияние ПНЭИ на физические, механические, химические и эксплуатационные параметры АДКВ (аморфной двуокиси кремния в виде волокна), АДКТ (аморфной двуокиси кремния в виде ткани) и КМ из них и и полимерной матрицы. Установлено, что воздействие ПНЭИ происходит на глубине не более 50 нм, что позволяет не затрагивать объемные характеристики. При этом изменение одних параметров АДКВ/Т не приводит к ухудшению других. Принципиальным отличием от традиционных методов модификации является возможность введения данной обработки после измельчения АДКВ для применения его как наполнителя. Это позволяет подвергать воздействию ПНЭИ весь измельченный материал, включая торцевые концы, из-за которых в традиционных технологиях происходит разрушение КМ, становясь концентраторами напряжений.

При этом наилучшие результаты по модификации АДКВ достигаются в индукционной плазме, а по АДКТ – в плазме емкостного разряда. Исследованы физические и механические характеристики КМ с полиамидной матрицей и АДКВ в качестве армирующего материала [364, 365, 367, 379-386].

### **4.1 Воздействие ПНЭИ на геометрические и физические характеристики АДКВ и АДКТ**

В главе 3 установлено, что воздействие ПНЭИ не приводит к изменению геометрических параметров УВ и УВМ, однако за счет

особенностей гель-технологии производства СВМПЭ-волокон, как показали рентгенографические исследования происходят изменения  $V$  волокон и  $S$  поверхности, при этом увеличивается удельная площадь поверхности волокон. В связи с этим представляло интерес проведение исследования по влиянию воздействия ПНЭИ на объемные и поверхностные характеристики АДКВ и АДКТ и определение наилучших режимов воздействия ПНЭИ на эти показатели.

#### 4.1.1 Влияние воздействия ПНЭИ на геометрические и физические характеристики АДКВ

Для установления влияния ПНЭИ на геометрические характеристики АДКВ и возможной деструкции замасливателя (рис.4.1) применяли микроскоп Olympus LEXT 4000.

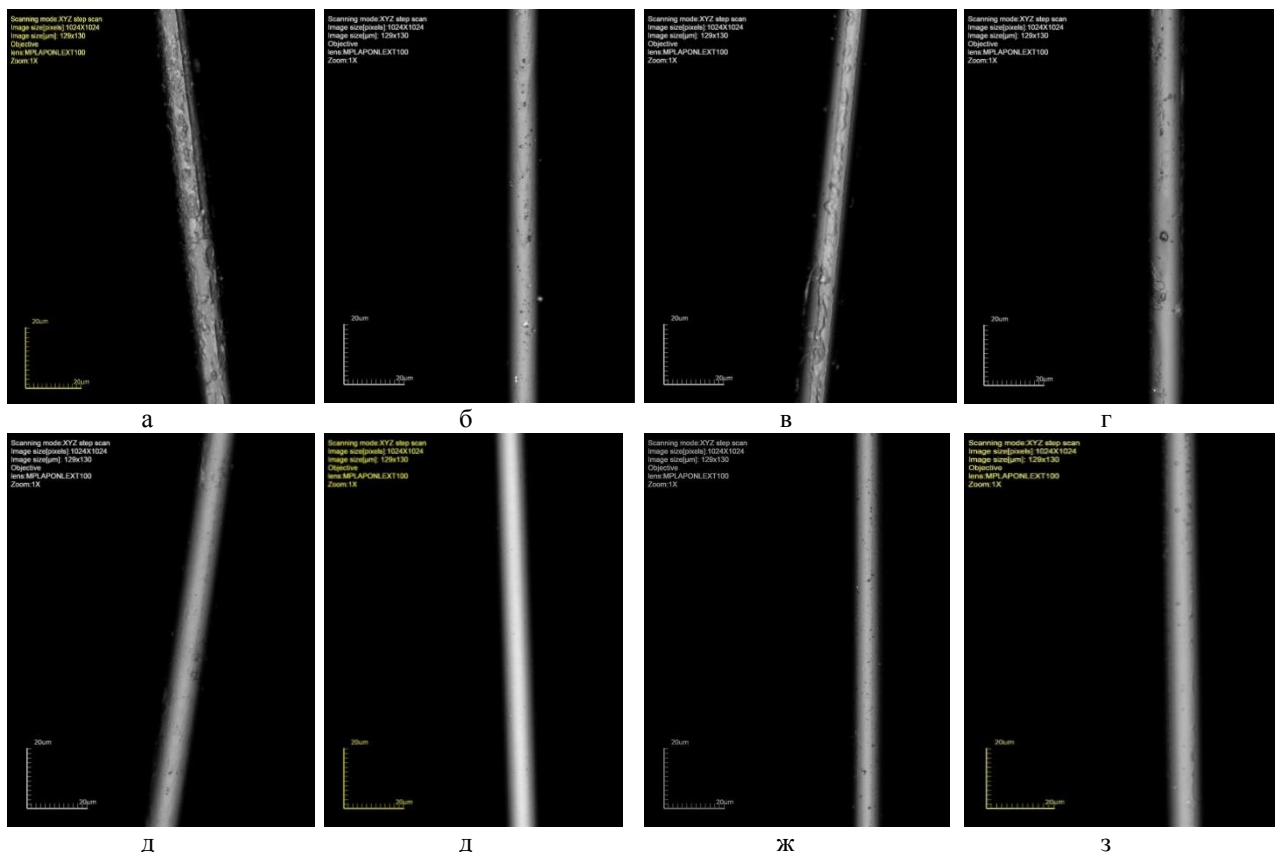


Рисунок 4.1 – Микрорельеф АДКВ ( $\times 2000$ ): а – до воздействия ПНЭИ, б-з после воздействия ПНЭИ, б –  $W_p = 1,6$  кВт ; в -  $W_p = 1,85$  кВт; г -  $W_p = 1,9$  кВт; д -  $W_p = 2,1$  кВт; е -  $W_p = 2,15$  кВт; ж -  $W_p = 2,2$  кВт; з -  $W_p = 2,3$  кВт

Как видно из рис. 4.1, после воздействия ПНЭИ наблюдается изменение поверхности, которое сопровождается частичным удалением

замазливателя и формированием гидрофильных групп как на поверхности замазливателя, так и на самом АДКВ. Установлено, что наилучший эффект достигается при использовании плазмы ВЧИ-разряда пониженного давления с  $W_p = 2,15$  кВт (рис. 4.1е). При этом, как было сказано в главе 3, термическим воздействием при указанных режимах можно пренебречь, что становится наиболее важным при обработке АДКВ, т.к. полное удаление замазливателя, которое наблюдается при традиционной термообработке приводит к разрушению АДКВ за счет его высокой хрупкости. С целью установления влияния воздействия ПНЭИ на изменение удельной поверхности ( $S_{y\partial}$ ) объемной плотности  $\rho$  проведена рентгеновская томография (РТ). На рис. 4.2 и таблице 4.1 представлены РТ-срезы элементов пучков волокон без и с воздействием ПНЭИ.

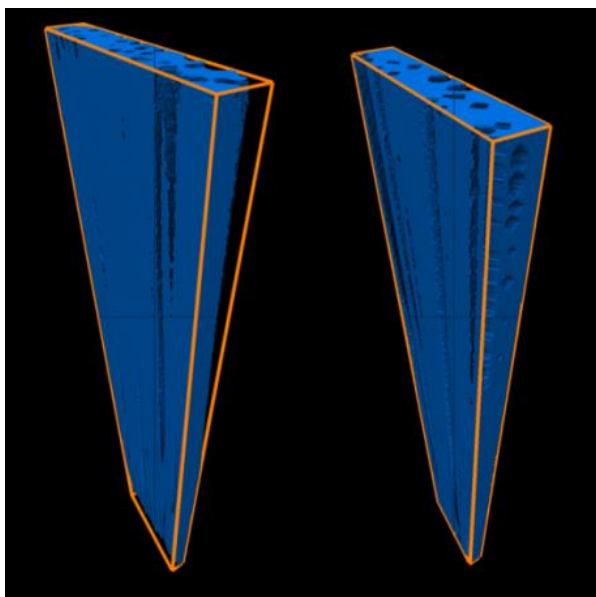


Рисунок 4.2. - Объем элемента пучка волокон

Таблица 4.1 – Данные по  $\rho$  пучка АДКВ,  $S_{y\partial}$  и структурному индексу модели (СИМ)

Характеристика	Без воздействия ПНЭИ	С воздействием ПНЭИ
$\rho$ пучка СВ	0,79	0,81
$S_{y\partial}$ , мм <sup>-1</sup>	118,0	138,0
СИМ	-3,3	-3,4

Анализ данных таблицы 4.1 показывает, что воздействие ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧИ-разряда пониженного давления позволяет повысить  $\rho$  АДКВ на 2,5%,  $S_{y\partial}$  – на 16,5%, что позволяет более эффективно диффундировать ПМ в АДКВ и увеличивает межфазное взаимодействие

АДКВ с ПМ. Это и является основой возможности регулирования соотношения полимерная матрица – армирующий наполнитель в КМ и увеличения адгезионной связи АДКВ с ПМ.

При этом СИМ после воздействия ПНЭИ равен - 3,361 и характеризует формирование сферической формы. На рис. 4.3 представлены ортогональные рентгеноплотностные срезы АДКВ. На рис. 4.4 и 4.5 представлены в плоскостях XY (рис. 4.4) и YZ и XZ (рис. 4.5) приближенные сечения АДКВ.

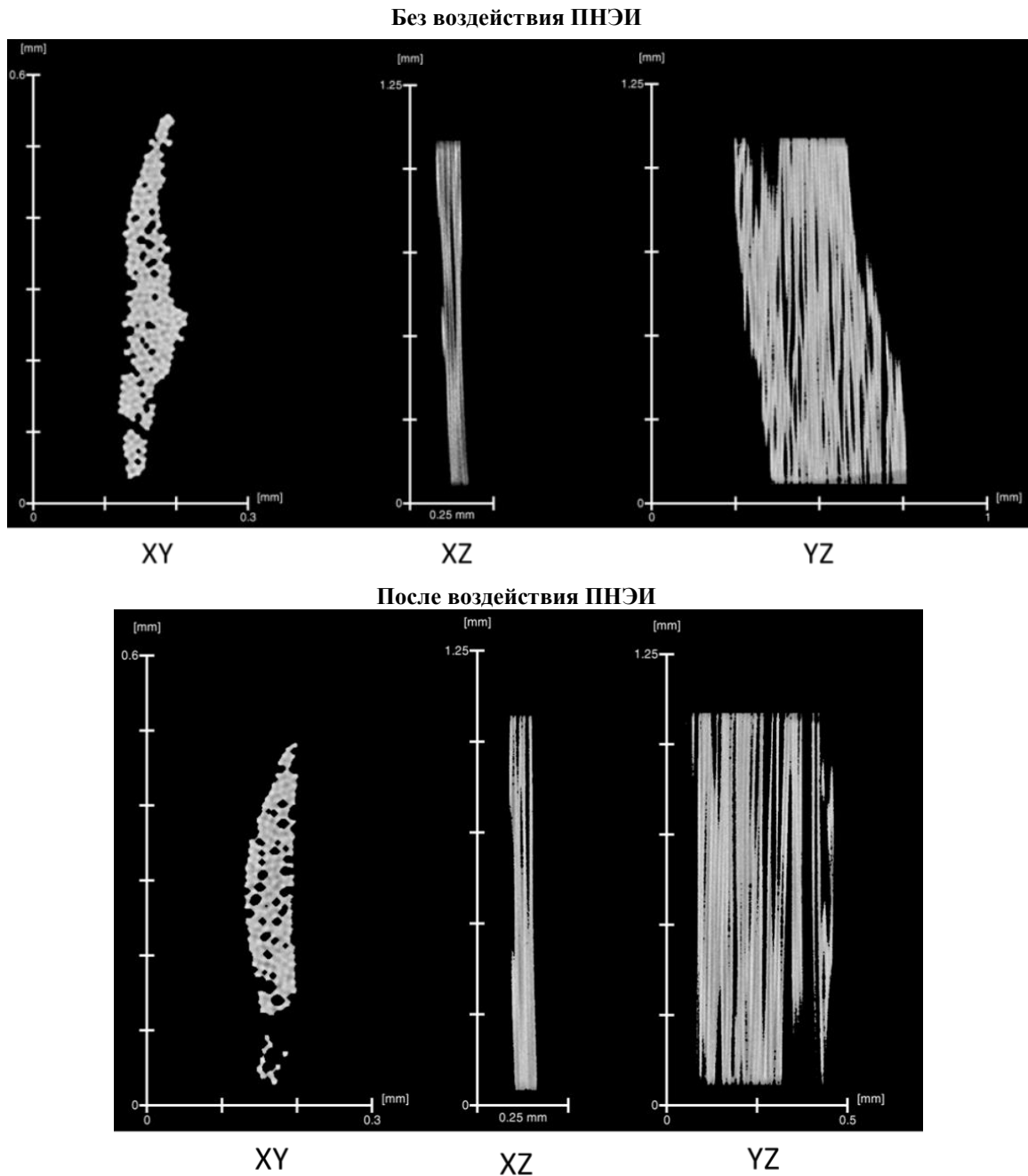


Рисунок 4.3. - РТ срезы в ортогональной проекции (XY, XZ и YZ)

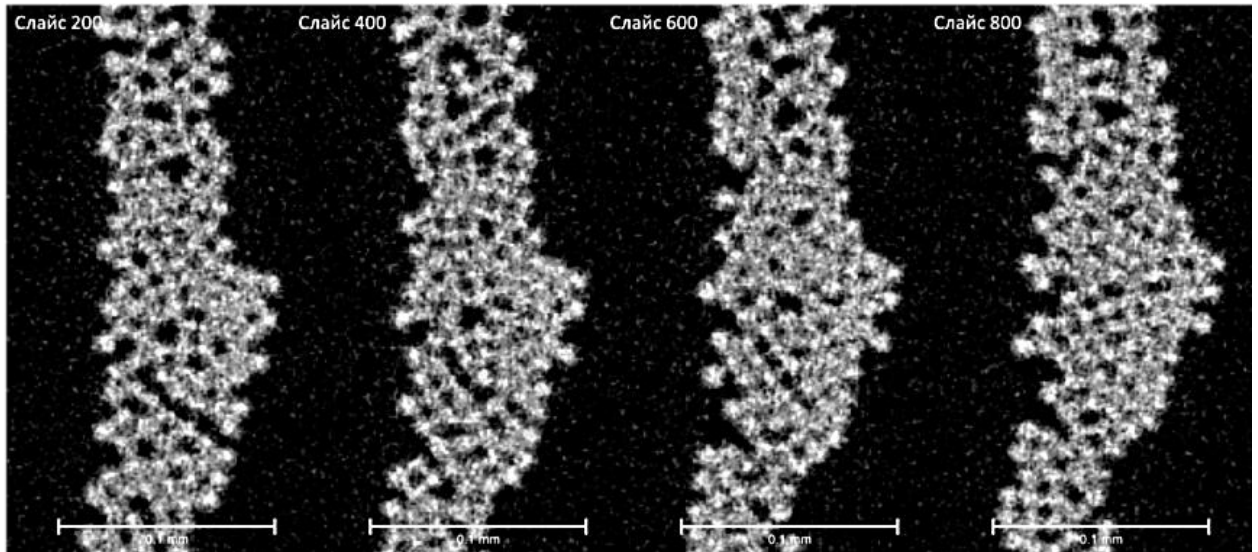
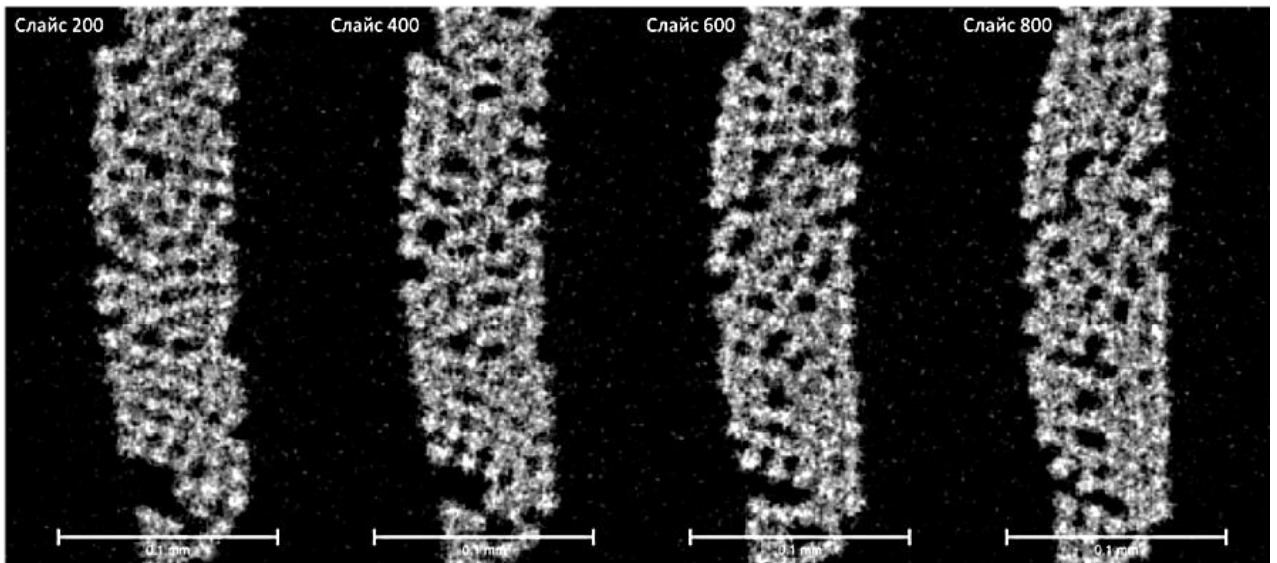
**Без воздействия ПНЭИ****После воздействия ПНЭИ**

Рисунок 4.4. - РТ приближенные срезы в плоскости XY (ортогональные)

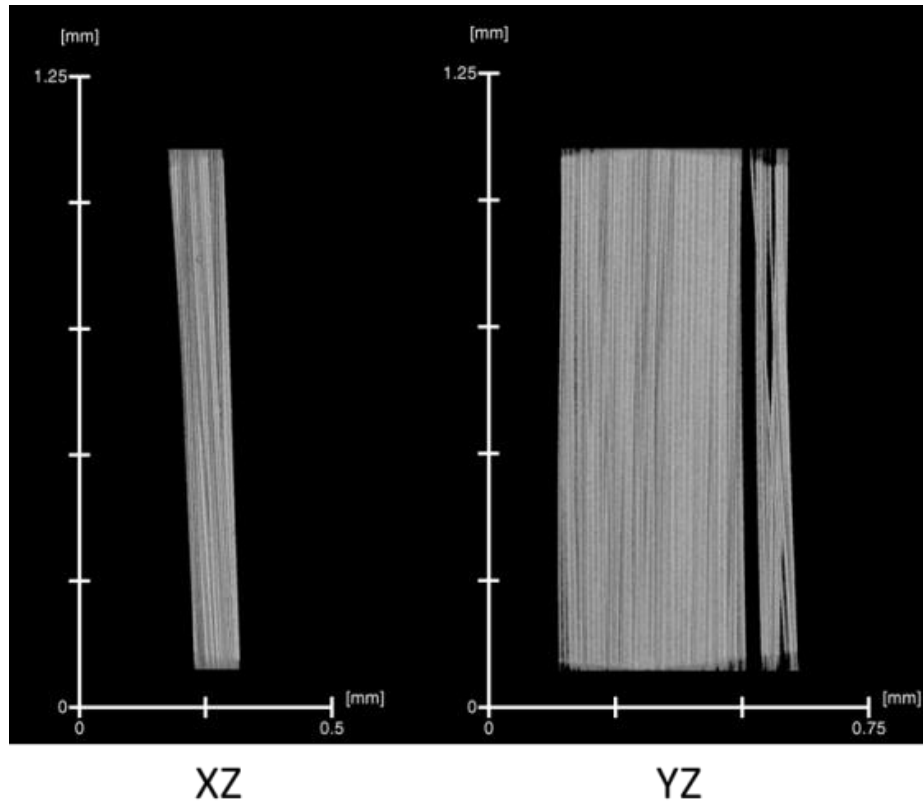
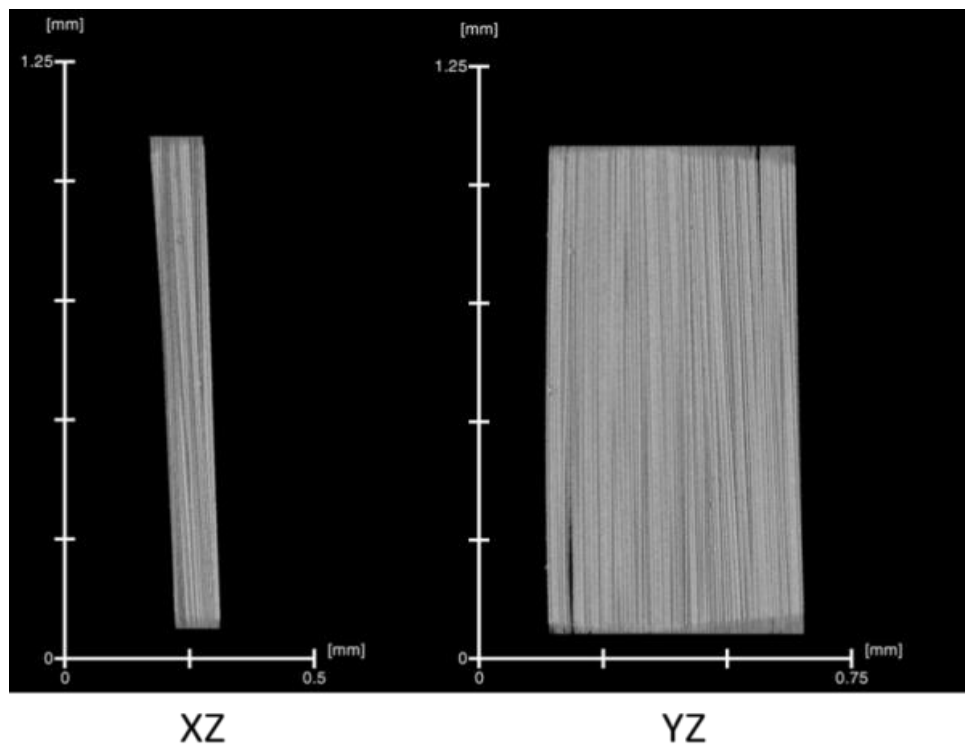
**Без воздействия ПНЭИ****После воздействия ПНЭИ**

Рисунок 4.5. - РТ срезы в плоскостях XZ и YZ (ортогональные)

Анализируя полученные данные можно сделать следующие выводы:

1.  $\rho$  АДКВ до и после воздействия ПНЭИ отличается незначительно.
2.  $S_{уд}$  АДКВ после воздействия ПНЭИ больше, чем до воздействия ПНЭИ. Это подтверждается и меньшими значениями СИМ, что приводит к уменьшению цилиндрических плоскостей в пучке в межволоконном пространстве и придании эллипсоидальной формы.
3. В результате данной трансформации увеличивается межфазное взаимодействие АДКВ с ПМ и как следствие возрастает АП между ними.

Плазмообразующей средой служили: аргон, воздух и смесь аргона с азотом и пропан-бутаном (70/30). Воздействие ПНЭИ регулировали  $W_p$ ,  $P$ ,  $G$  и  $t$ , в качестве базовых режимов использовали  $W_p = 1,9 - 2,2$  кВт,  $t = 1 - 5$  мин.,  $G = 0,04$  г/с  $P = 26,6$  Па. Выбор этих режимов основывался на исследованиях, изложенных в работах [45, 47, 50, 56, 59]. Для детального установления зависимостей влияния воздействия ПНЭИ на АДКВ применялись АДКВ по ГОСТ 17139-2000 [159], производитель ООО «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно» (АДКВ -ТАС) марки ЕС11-2320-А1 (300) и производитель ОАО «Новгородский завод стекловолокна» марки ЕС13 600Т-Т-76 (300) (АДКВ -НЗС).

Одним из основных параметров, влияющих на межфазное взаимодействие АДКВ с ПМ является капиллярность АДКВ. В таблице 4.2 представлены данные зависимости  $h$  от  $W_p$ .

Таблица 4.2 – Данные по  $h$  для АДКВ от  $W_p$  (плазмообразующий газ – Ar)

Вид АДКВ	$h$ без воздействия ПНЭИ, мм	$W_p$ , кВт	
		2,15	2,2
		$h$ с воздействием ПНЭИ, мм	
АДКВ -ТАС	31	57	46
АДКВ -НЗС	32	47	40

В таблице 4.3 даны  $h$  АДКВ от  $W_p$  ( $N_2$ )

Таблица 4.3 - Данные по  $h$  для АДКВ от  $W_p$  (плазмообразующий газ –  $N_2$ )

Вид АДКВ	$h$ без воздействия ПНЭИ, мм	$W_p$ , кВт	
		2,15	2,2
		$h$ с воздействием ПНЭИ, мм	
АДКВ - ТАС	31	42	44
АДКВ - НЗС	32	27	35

В таблице 4.4 представлены данные  $h$  АДКВ от  $W_p$  в воздушной плазме.

Таблица 4.4 - Данные по  $h$  для АДКВ от  $W_p$  (плазмообразующий газ – воздух)

Вид АДКВ	$h$ без воздействия ПНЭИ, мм	$W_p$ , кВт	
		2,15	2,2
		$h$ с воздействием ПНЭИ, мм	
АДКВ - ТАС	31	509	36
АДКВ - НЗС	32	43	29

В таблице 4.5 представлены данные  $h$  АДКВ от  $W_p$  в плазме пропан-бутана.

Таблица 4.5 - Данные по  $h$  для АДКВ от  $W_p$  (плазмообразующий газ – пропан-бутан)

Вид АДКВ	$h$ без воздействия ПНЭИ, мм	$W_p$ , кВт	
		2,15	2,2
		$h$ с воздействием ПНЭИ, мм	
АДКВ - ТАС	31	47	30
АДКВ - НЗС	32	37	22

В таблице 4.6 представлены данные  $h$  АДКВ от  $W_p$  в ацетиленовой плазме.

Таблица 4.6 - Данные по  $h$  для АДКВ от  $W_p$  (плазмообразующий газ – ацетилен)

Вид АДКВ	$h$ без воздействия ПНЭИ, мм	$W_p$ , кВт	
		2,15	2,2
		$h$ с воздействием ПНЭИ, мм	
АДКВ - ТАС	31	45	35
АДКВ - НЗС	32	31	23

Графики зависимости  $h$  от вида применяемого газа даны на рисунках 4.6-4.8.



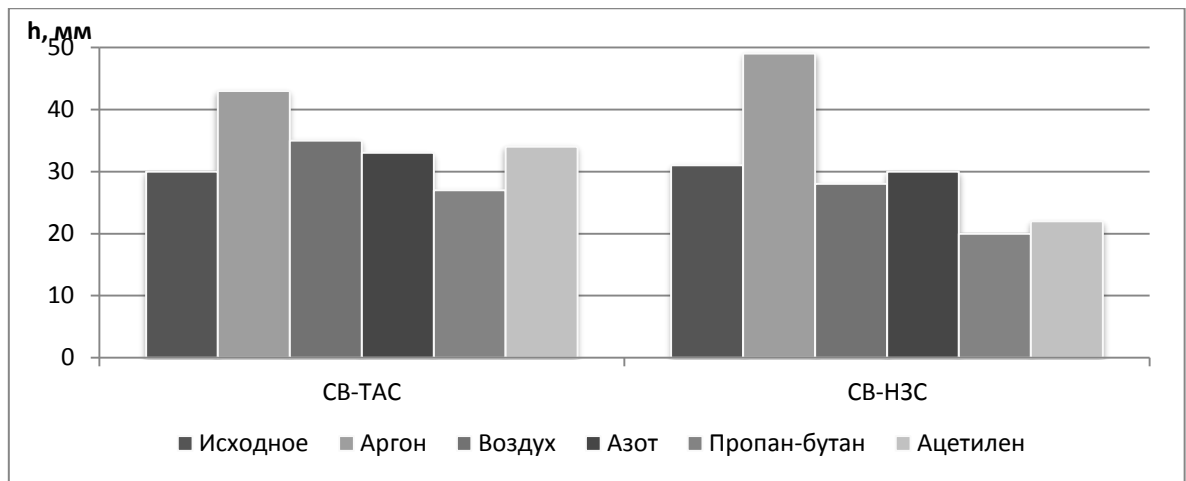


Рисунок 4.6 – Гистограмма  $h$  от вида газа при  $W_p=2,2$  кВт,  $t=2,5$  мин.,  $P=26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с

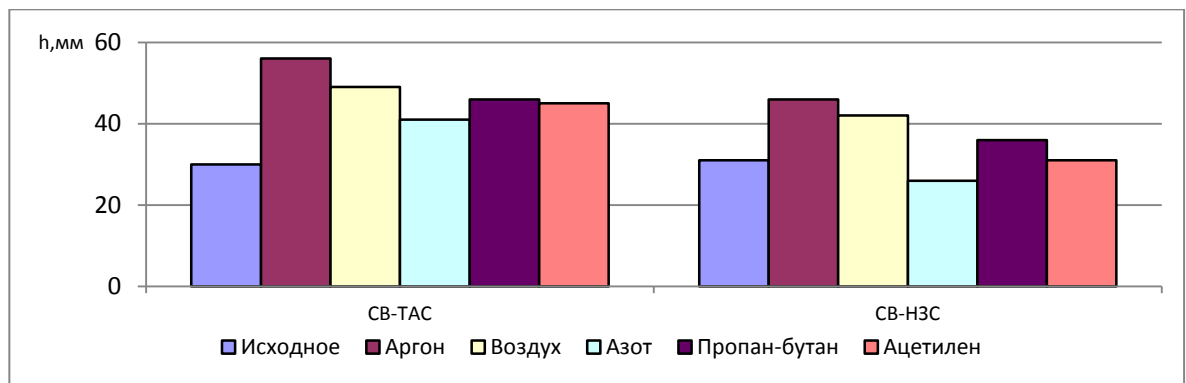


Рисунок 4.7 - Гистограмма  $h$  от вида газа при  $W_p=2,15$  кВт,  $t=2,5$  мин.,  $P=26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с

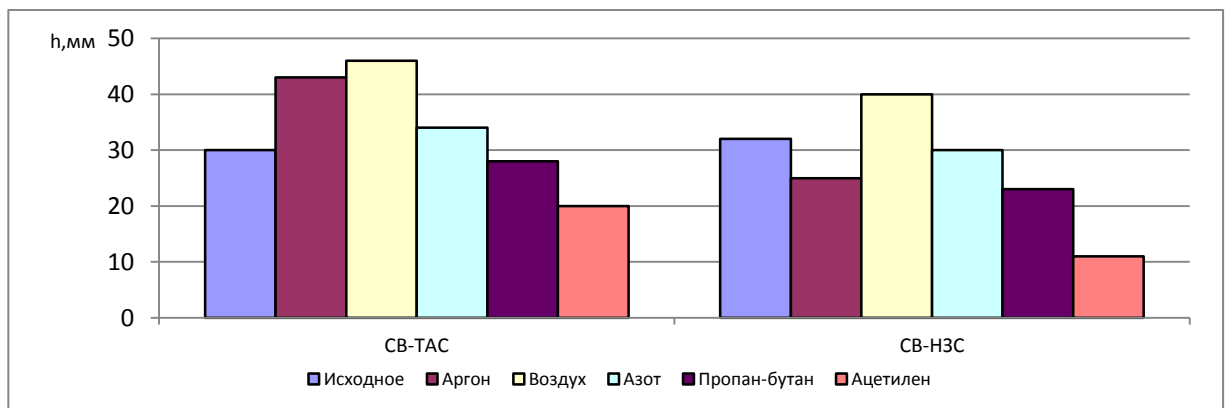


Рисунок 4.8 - Гистограмма  $h$  от вида газа при  $W_p=2,1$  кВт,  $t=2,5$  мин.,  $P=26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с

Как видно из представленных гистограмм, наилучший эффект достигается при  $W_p = 2,15$  кВт при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона и воздуха. При этом, при использовании воздуха кроме формирования свободных радикалов как в случае с  $Ar$ ,

происходит протекание плазмохимических реакций в виде окислительных реакций.

Данные процессы приводят не только к увеличению  $h$ , но и повышению межфазного взаимодействия АДКВ с ПМ. Применение углеродосодержащих газов приводит к формированию гидрофобных покрытий, что существенно снижает  $h$ .

На рисунке 4.9 даны результаты исследования влияния взаимодействия ПНЭИ на смачиваемость АДКВ полимерной матрицей из ЭД-20. Как видно из рис. 4.9, смачиваемость зависит от длительности воздействия ПНЭИ и  $W_p$ . При этом наилучший результат достигается при модификации с использованием воздуха (смачиваемость возрастает на 70%). Как видно из рис. 4.10, наилучший результат при варьировании  $t$  достигается при длительности модификации в 2,5 мин.

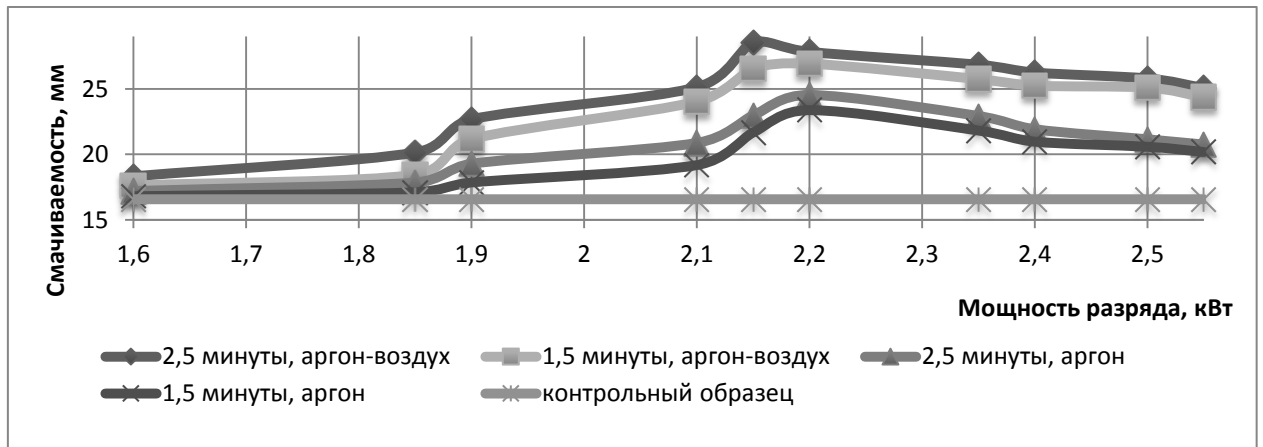


Рисунок 4.9 – Зависимость смачиваемости АДКВ от  $W_p$  (ПМ – ЭД-20,  $P = 26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с)

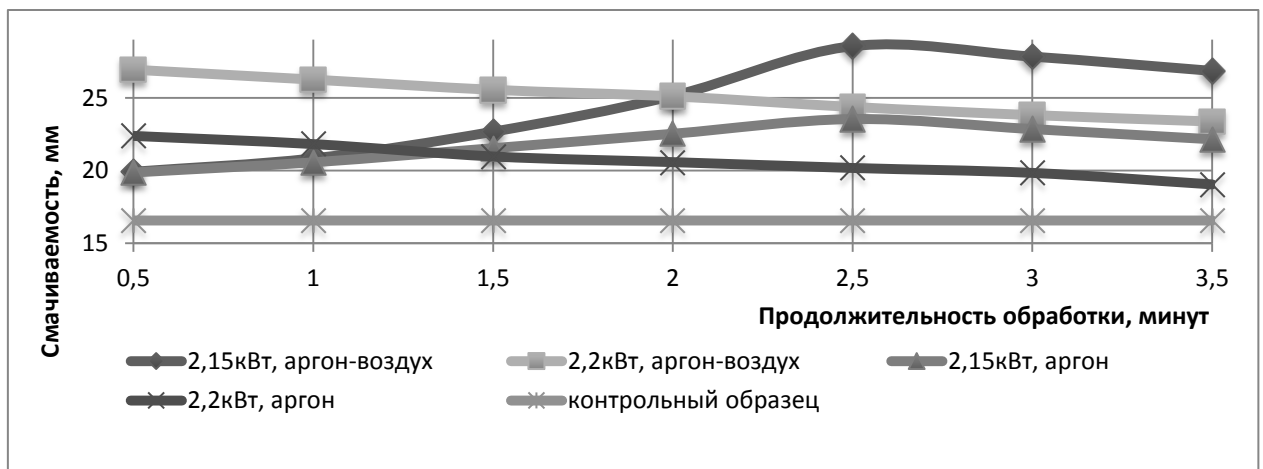


Рисунок 4.10 – Зависимость смачиваемости АДКВ от  $t$  (ПМ – ЭД-20,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с)

При воздействии ПНЭИ на АДКВ - ТАС смачиваемость возрастает в 1,7 раза, для АДКВ -НЗС – в 1,5 раза. Для более детального исследования межфазного взаимодействия АДКВ с ПМ применяли метод wet-pull-out [353]. Исследования велись с применением разрывной машины РМ-50. Установлено, что воздействие ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧИ разряда пониженного давления позволяет повысить Р/І (рис. 4.11) в 1,5 раза (АДКВ - ТАС) и в 1,4 раза (АДКВ -НЗС).

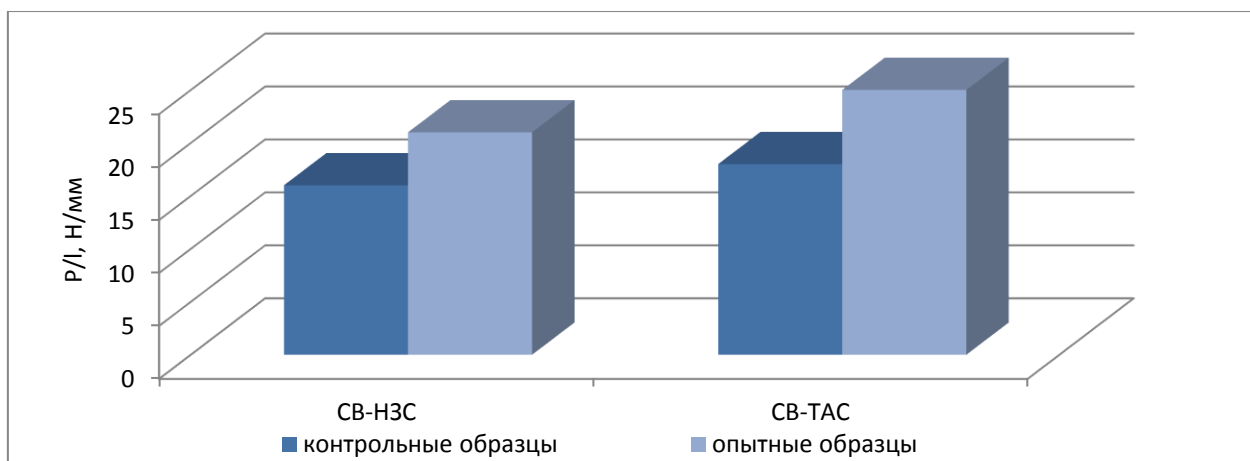
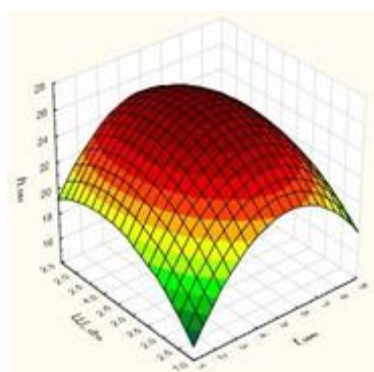
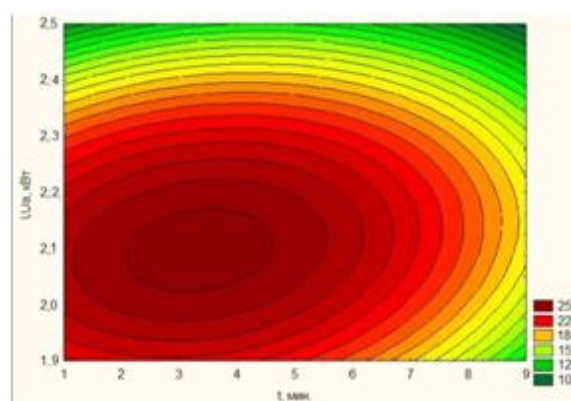


Рисунок 4.11 – Гистограммы Р/І для АДКВ -НЗС и АДКВ -ТАС до и после воздействия ПНЭИ

С использованием программы Statistica 10.01 найдены оптимальные режимы воздействия ПНЭИ на АДКВ для достижения максимальной смачиваемости ( $W_p = 1,9 - 2,6$  кВт,  $t = 1 - 9$  мин.). Результаты оптимизации представлены на рис. 4.12.



а



б

Рисунок 4.12 – Вид поверхности отклика (ПО) (а) и вид ее контуров (б) при варьировании  $W_p$  от 1,9 до 2,5 кВт и  $t$  от 1 до 9 мин. ( $G_{ap} = 0,04$ г/с,  $P = 26,6$ Па)

При этом,  $h$ , мм =  $7,4582 + 0,78 \times t + 4,697 \times W_p - 0,014 \times t^2 - 0,0135 \times t \times W_p - 0,5732 \times W_p^2$

Величина критерия Фишера  $F = 2,42$ , что позволяет утверждать о достоверности описания, так как  $F_{табл} = 3,55$ , найден наилучший режим по воздействию ПНЭИ на АДКВ:  $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ар} = 0,04$  г/с. Сохранение эффекта после воздействия ПНЭИ изучалось по изменению  $h_k$  в течении 90 суток. Данные исследования позволили обнаружить эффект повышения капиллярности АДКВ-ТАС по истечению 15 суток в 1,3 раза. По достижению 90 суток значения  $h_k$  и для АДКВ-ТАС и для АДКВ-НЗС, вернулись на уровень смачиваемости сразу после воздействия ПНЭИ (таб. 4.7, рис. 4.13).

Таблица 4.7 - Изменения  $h_k$  после воздействия ПНЭИ в течении 90 суток ( $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{ар} = 0,04$  г/с)

Временные интервалы замеров	$h_k$ АДКВ - ТАС, мм	$h_k$ АДКВ - НЗС, мм
Непосредственно после воздействия ПНЭИ	59	49
По прошествии 7 суток после воздействия ПНЭИ	62	51
По прошествии 12 суток после воздействия ПНЭИ	69	54
По прошествии 15 суток после воздействия ПНЭИ	74	56
По прошествии 18 суток после воздействия ПНЭИ	73	55
По прошествии 30 суток после воздействия ПНЭИ	68	52
По прошествии 90 суток после воздействия ПНЭИ	60	50

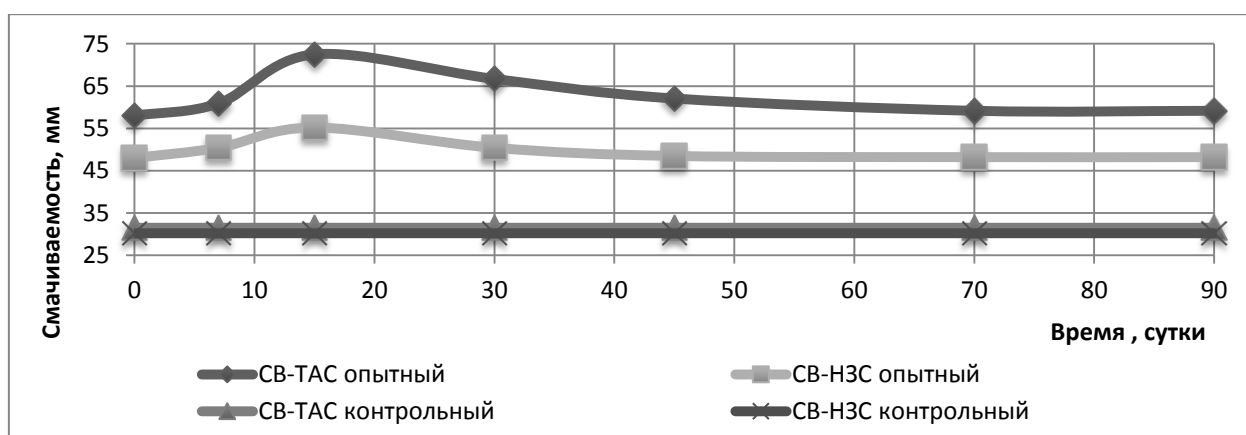


Рисунок 4.13 – Зависимость  $h_k$  различных марок АДКВ от длительности хранения воздействия ПНЭИ

Таким образом, целесообразно применять АДКВ для создания КМ после воздействия ПНЭИ на 12 – 18 день. Такой накопительный эффект повышения капиллярности связан с объемной обработкой материала. Принципы структурирования самого АДКВ передаются оставшемуся замасливателю не мгновенно, так как это два разнородных материала, а дополнительная перестройка замасливателя после структурирования непосредственно АДКВ.

#### 4.1.2 Изучение физических характеристик АДКВ и АДКТ, включая форму и размеры после воздействия ПНЭИ

В таблице 4.8 даны составные элементы одного из видов прямого и технологического замасливателей до и после воздействия ПНЭИ. С этой целью использовались методы экстрагирования с последующим исследованием экстрагированных элементов с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП -МС) с применением методики НСАМ499-АЭС/МС [387].

Таблица 4.8 – Данные по изменению массовой доли ( $m_{эл}/m$ ) основных элементов замасливателей после воздействия ПНЭИ

Вид элемента	$m_{эл}/m$ , % до воздействия ПНЭИ	$m_{эл}/m$ , % после воздействия ПНЭИ
Элементы прямого замасливателя - 4 «Э»		
ПВА	3,10	2,90
ДБС	1,10	0,95
ПЭГ-13	2,10	1,90
Элементы технологического замасливателя «парафиновой эмульсии»		
ДЦУ	2,6	0,10
Парафин	1,4	0,018
Вазелин	2,10	0,29
Трансформаторное масло	2,10	0,039
Эмульгатор	1,3	0,009

Уменьшение значений  $m_{эл}/m$  связано с частичным распылением замасливателя потоком низкоэнергетичных ионов, что позволяет активировать поверхность АДКВ и АДКТ с замасливателями и повысить межфазовое взаимодействие между армирующим и ПМ.

Установлено, что воздействие ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления обеспечивает снижение краевого угла смачивания ( $\theta$ ) АДКТ на  $66^\circ$  (от  $104^\circ$  до  $38^\circ$ ) при этом  $W_p = 1,45$  кВт,  $t$  - 6 минут,  $P$  - 26,6 Па,  $G$  - 0,04 г/с, плазмообразующая смесь - 70 %  $Ar$  и 30 % воздуха.

Наглядным подтверждением данного факта является вид капли  $H_2O$  на поверхности АДКТ до и после воздействия ПНЭИ (рис. 4.14)



Рисунок 4.14 – Фотографии капли воды на поверхности АДКТ до а) и после б) воздействия ПНЭИ ( $W_p = 1,45$  кВт,  $t$  - 6 минут,  $P$  - 26,6 Па,  $G$  - 0,04 г/с, плазмообразующая смесь - 70 %  $Ar$  и 30 % воздуха)

Таким образом воздействия ПНЭИ на АДКТ существенно увеличивает ее гидрофильность. Результаты исследования зависимости  $\theta$  АДКТ от длительности воздействия ПНЭИ даны на рис. 4.15.

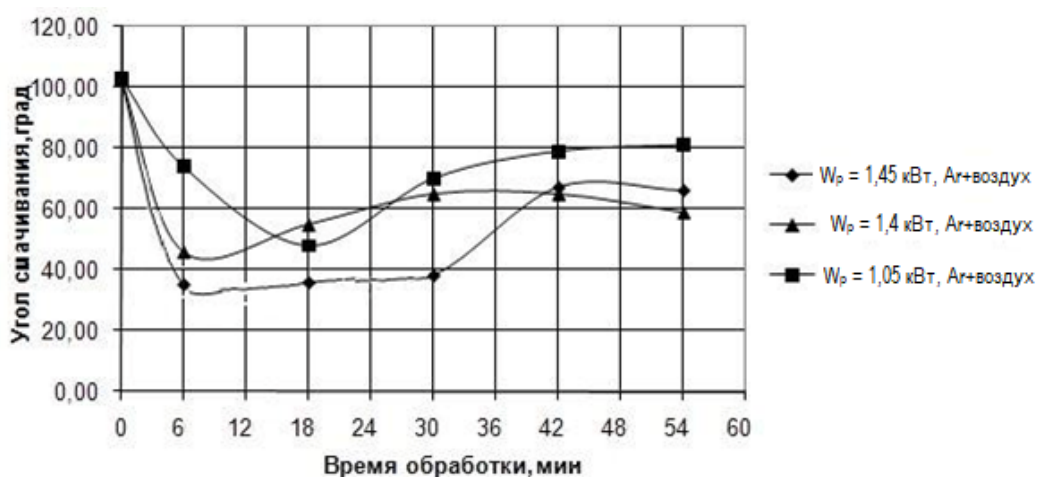


Рисунок 4.15 – Зависимость  $\theta$  АДКТ от длительности воздействия ПНЭИ

Как видно из рис. 4.15, существуют наилучшие значения длительности обработки в зависимости от  $W_p$ , так для  $W_p = 1,45$  кВт,  $t_{наил}$  - 6 минут, а для

$W_p = 1,05$  кВт,  $t_{наил}$  - 18 минут, однако в этом режиме обработки не достигается минимальный  $\theta$ , т.к. не хватает величины  $W_i$  для эффективного распыления замазливателя. После достижения минимального  $\theta$  наблюдается рост его значения. Это связано с дальнейшим удалением замазливателя и контактированием капли  $H_2O$  непосредственно с АДКТ. А для понижения  $\theta$  самого АДКТ требуется другой режим обработки и другая плазмообразующая среда.

Как видно из рисунка 4.16, зависимость  $h$  от  $t$  нелинейная с наличием явного максимума при  $t = 6$  мин. Дальнейшее воздействие ПНЭИ приводит к практически полной ликвидации замазливателя и как следствие требуется подбор других режимов обработки. Наилучшая величина  $h$  соответствует режиму  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  минут,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, (70 % - Ar, и 30 % - воздух) и превышает исходное значение в 2 раза.

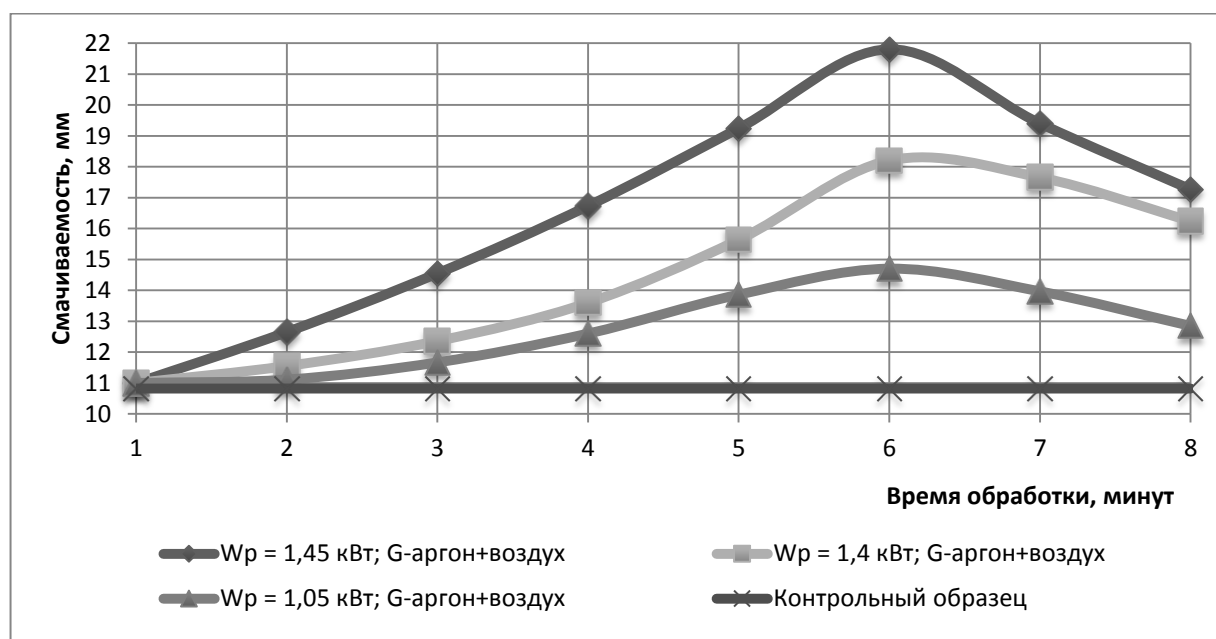


Рисунок 4.16 – Графики длительности воздействия ПНЭИ на  $h$  АДКТ ( $P=26$  Па,  $G=0,04$  г/с, (70 % - Ar, и 30 % - воздух))

Установлено, что в данном режиме происходит совершенствование структуры и ее упрочнение при этом при раскросе волокно не разрушается и переплетение сохраняет исходную форму (рис. 4.17).



а

б

Рисунок 4.17 – Поперечный срез АДКТ: а) без воздействия ПНЭИ, б) с воздействием ПНЭИ: ( $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  минут,  $P = 26,6$  Па, расход смеси плазмообразующего газа  $G = \text{аргон (70\%)} - \text{воздух (30\%)} - 0,04\text{г/с}$ )

При этом ширина основной нити увеличивается на 27%, а уточной – уменьшается на 10%. Таким образом происходит увеличение поверхности соприкосновения на 7%, что повышает АП к ПМ.

Установлено, что вид материала оказывает существенное влияние на режим воздействия ПНЭИ и на выбор вида разряда. Для АДКВ наиболее эффективно применять плазму ВЧИ-разряда пониженного давления. При этом длительность воздействия ПНЭИ и его интенсивность ( $W_p$ ) значительно меньше чем для АДКТ. Кроме того, для реализации объемной обработки наиболее целесообразно использовать плазму ВЧЕ-разряда пониженного давления.

Для разработки физической модели воздействия ПНЭИ с АДКВ и АДКТ материалами приведены исследования изменения их химсостава и структуры.

## 4.2 Изучение изменений химического состава и структуры АДКВ и АДКТ материалов под воздействием ПНЭИ

### 4.2.1 Изучение изменения химического состава и структуры АДКВ под воздействием ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧИ-разряда пониженного давления.

Исследованы ИК-спектры АДКВ -ТАС и АДКВ -НЗС (рис. 4.18).



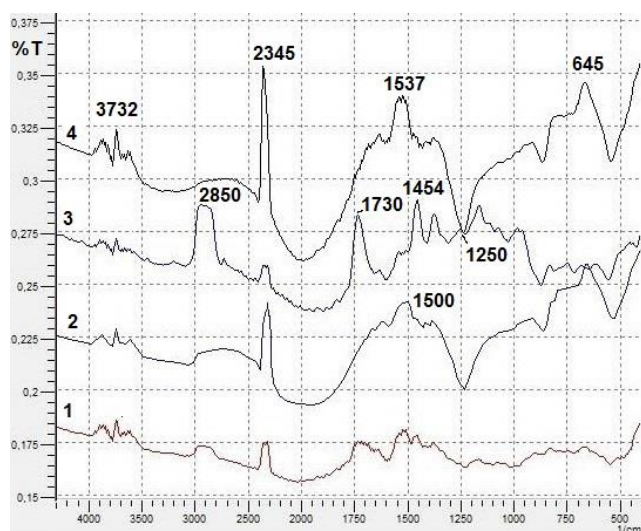


Рисунок 4.18 – Результаты исследования АДКВ -ТАС и АДКВ -НЗС с помощью ИК-спектроскопии: а (1, 3) до воздействия ПНЭИ, б (2, 4) после воздействия ПНЭИ

После воздействия ПНЭИ, пики в области  $2850 \text{ см}^{-1}$  (группы  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ ) характерные для замасливателя становятся менее заметны в связи с испарением части замасливателя. Изменение пиков в окрестности  $1450\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  и  $3650\text{-}3900 \text{ см}^{-1}$  говорит о появлении ассоциированных и неассоциированных гидроксильных групп. Так в области  $2345 \text{ см}^{-1}$ , который после воздействия ПНЭИ имеет существенно большую интенсивность  $\text{CO}_2$ , который сорбируется АДКВ из атмосферы, что подтверждается дополнительным ростом  $h$  на 15 день после воздействия ПНЭИ.

Это приводит к возрастанию полярности АДКВ и повышению межфазного взаимодействия с ПМ.

4.2.2 Изучение изменений химического состава и структуры АДКТ под воздействием ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления.

Изучение изменений химсостава и структуры АДКТ осуществляли с помощью ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК. Как видно из рис. 4.19, после воздействия ПНЭИ происходит уменьшение количества компонентов, формирующих связи  $\text{Si-O-B}$ . При этом происходит сдвиг к наиболее стабильным мостиковым связям  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{B-O-B}$ .

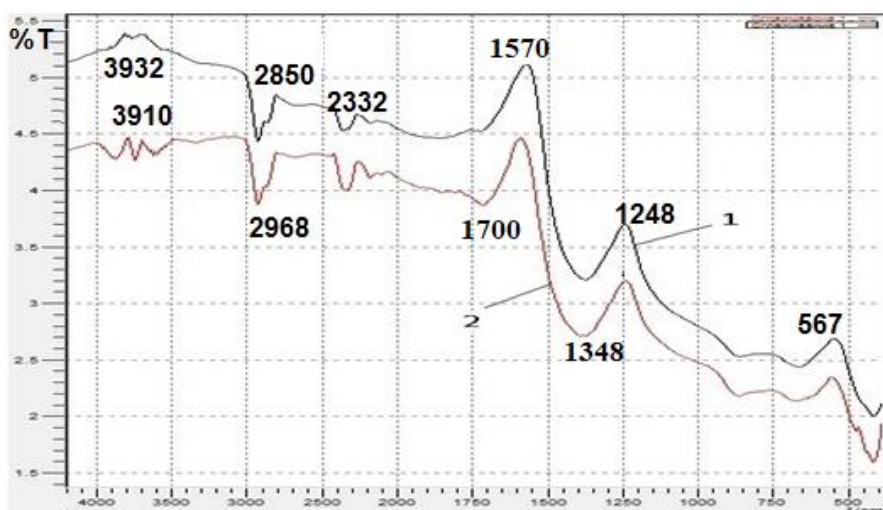


Рисунок 4.19 – ИК-спектры АДКТ до воздействия ПНЭИ (а) и после воздействия ПНЭИ (б):  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$  г/с (70% - Ar; 30% – воздух)

Таким образом, после воздействия ПНЭИ на АДКТ происходит фазовое разделение элементов АДКТ, там где кремнеземная фаза с включением  $V_2O_5$  и  $Al_2O_3$  и алюмооборатная фаза с  $SiO_2$ . При этом до воздействия ПНЭИ в окрестности  $3930 - 3910$   $cm^{-1}$  имеется размытый пик (поглощенная  $H_2O$ ).

Аналогично ИК-спектрам АДКВ в ИК-спектрах АДКТ проявляется значительно четче пик ( $2332$   $cm^{-1}$ ), соответствующий  $CO_2$ , что означает повышение сорбционной способности АДКТ к  $CO_2$  после воздействия ПНЭИ, следовательно, повышение гидрофильности поверхности АДКТ. Других изменений в составе АДКТ не наблюдалось. Однако интенсивность пиков  $CO_2$  у АДКТ меньше, чем у АДКВ.

На рис. 4.20 представлены зависимости изменения массы от  $T$  (ТГА) и теплового потока от  $T$ . При этом, после воздействия ПНЭИ потери массы происходит при более высоких  $T$  (без воздействия ПНЭИ экзотермический пик  $T = 235^\circ C$  (а), а с воздействием ПНЭИ –  $T = 375^\circ C$  (б), что говорит о формировании значительно более устойчивых структур в АДКТ.

Данные получены при  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$  г/с (70% Ar; 30% воздух).

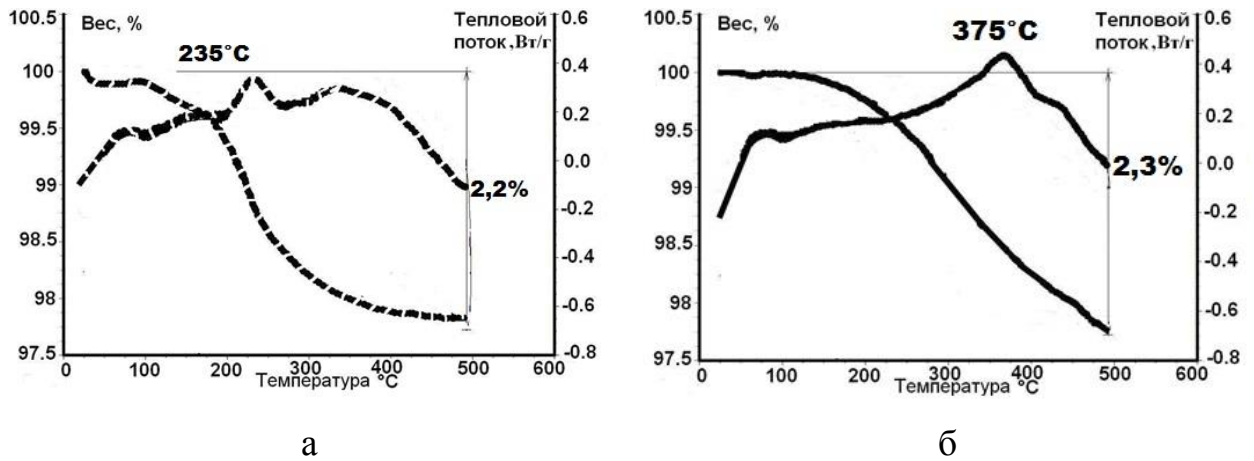


Рисунок 4.20 – Данные ТГА и ДСК методов элементов АДКТ до (а) и после воздействия (б) ПНЭИ  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$  г/с (70% Ar; 30% воздух)

Установлено на основе ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК, что воздействие ПНЭИ увеличивает упорядочивание структуры, аналогично СВМПЭ и УВ, в нанослоях, повышает термостабильность. В результате этого происходит повышение предела прочности на растяжение и межфазного взаимодействия с ПМ.

### 4.3 Физические, механические характеристики АДКВ, АДКТ и ПКМ с полиамидной матрицей после воздействия ПНЭИ.

Импортозамещение в медицинских инструментах из ПКМ требует создание аналогов по своим характеристикам соответствующих или даже лучше импортных изделий медицинского назначения. Медицинские инструменты из ПКМ применяются в первую очередь как одноразовые, однако достаточно часто как многоразовые

Такие медицинструменты имеют ряд преимуществ перед изделиями из сплавов: 1) низкая  $\rho$ ; 2) высокая био- и коррозионная стойкость к средствам стерилизации; 3) биоинертность; 4) рентгенопрозрачность.

При изготовлении медицинструментов из ПКМ методом литья используются чаще всего материалы на основе АДКВ [3, 34-36]. Одним из методов повышения качества медицинструментов из ПКМ является

воздействие ПНЭИ на армирующее из АДКВ. Как видно из рис. 4.21,  $F_{max}$  и  $\varepsilon_p$  для АДКВ-ТАС до воздействия ПНЭИ имеют невысокие значения.



Параметр	$d$ (мм)	$S$ (мм <sup>2</sup> )	$l$ (мм)	$F_{max}$ (кг)	$l_l$ (мм)	$G_{p_2}$ (кг)	$\varepsilon_p$ (%)
Усредненные данные	1	0,785	50	1,15	1,95	1,15	3,9

Рисунок 4.21 – Данные по  $F_{max}$  и  $\varepsilon_p$  для элементов из АДКВ-ТАС без воздействия ПНЭИ

На рис. 4.22 представлены зависимости  $F$  от  $W_p$ .  $W_p$  варьировалась от 1,6 кВт до 2,5 кВт, (ГОСТ Р МЭК 60793-1-31-2010 [388]), использовалась программа обработки «StretchTest».

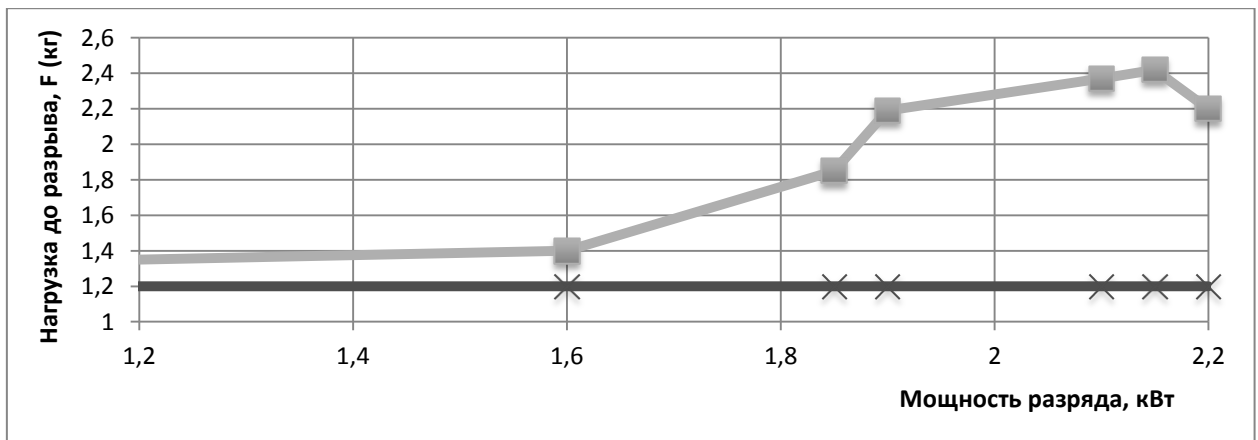


Рисунок 4.22 - Зависимость  $F$  от  $W_p$  для АДКВ-ТАС  $P = 26,6$  Па,  $t = 2,5$  мин

Найден наилучший режим воздействия ПНЭИ:  $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar} = 0,04$  г/с (ВЧИ-разряд пониженного давления).

При воздействии ПНЭИ на элементы АДКВ достигается модификация всей поверхности АДКВ как с замасливателем, так и без него, что исключает возможность создания концентраторов разрушений ПКМ в окрестности поверхности АДКВ без замасливателя. На рис. 4.23 представлена

зависимость  $F$  от  $t$  при двух значениях  $W_p$ . Применялось то же оборудование – РМ-50.

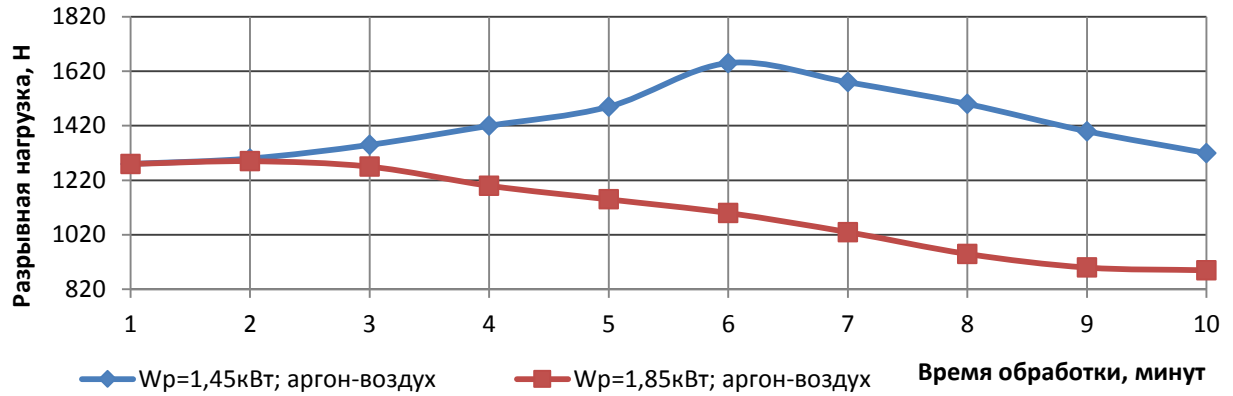


Рисунок 4.23 – Зависимость  $F$  от  $t$  для АДКТ (ВЧЕ-разряд пониженного давления)

Как видно из рис. 4.23, наилучший режим, при котором  $F_{max}$  на 27% больше, чем  $F$  без воздействия ПНЭИ – это  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$ г/с ( 70% Ar; 30% воздух). Дальнейшее увеличение мощности разряда приводит к деструктивным изменениям в АДКТ, при этом  $F_{max}$  резко падает. В таблице 4.9 представлены данные по  $F_{max}$  и  $\varepsilon_p$  при варьировании  $W_p$  и  $t$ .

Таблица 4.9 –  $F_{max}$  и  $\varepsilon_p$  АДКТ при варьировании  $W_p$  и  $t$

Режим	$F_{max}, \text{Н}^*$	$\varepsilon_p, \%^*$
Контрольный	1280	2,9
$W_p = 1,45$ кВт, $t=1$ мин.	1280	3,0
$W_p = 1,45$ кВт, $t=3$ мин.	1350	3,0
$W_p = 1,45$ кВт, $t=6$ мин.	1650	3,7
$W_p = 1,45$ кВт, $t=8$ мин.	1500	2,8
$W_p = 1,45$ кВт, $t=10$ мин.	1320	2,3
$W_p = 1,85$ кВт, $t=1$ мин.	1280	2,6
$W_p = 1,85$ кВт, $t=3$ мин.	1270	2,9
$W_p = 1,85$ кВт, $t=6$ мин.	1100	2,7
$W_p = 1,85$ кВт, $t=8$ мин.	950	2,5
$W_p = 1,85$ кВт, $t=10$ мин.	890	2,8

\* где  $F_{max}$  – наивысшее усилие растяжения;  $\varepsilon_p$  – относительное удлинение.

Типичные диаграммы разрушения элементов АДКТ даны на рис. 4.25. В наилучшем режиме воздействия ПНЭИ  $F_{max} = 1650$  Н,  $\varepsilon_p = 3,7$  %, без воздействия ПНЭИ  $F_{max} = 1280$  Н,  $\varepsilon_p = 2,9$  %.

Кривые разрушения контрольного и опытного образцов АДКТ представлены на рис. 4.24, для анализа выбран образец АДКТ, обработанный в плазме ПНЭИ при следующих параметрах:  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$  г/с (70% Ar; 30% воздух) Значения исследуемых показателей установлены для контрольного образца СТ, где  $F_{max} = 1280$  Н,  $\varepsilon_p = 2,9$ %, а для опытного -  $F_{max} = 1650$  Н,  $\varepsilon_p = 3,7$ %.

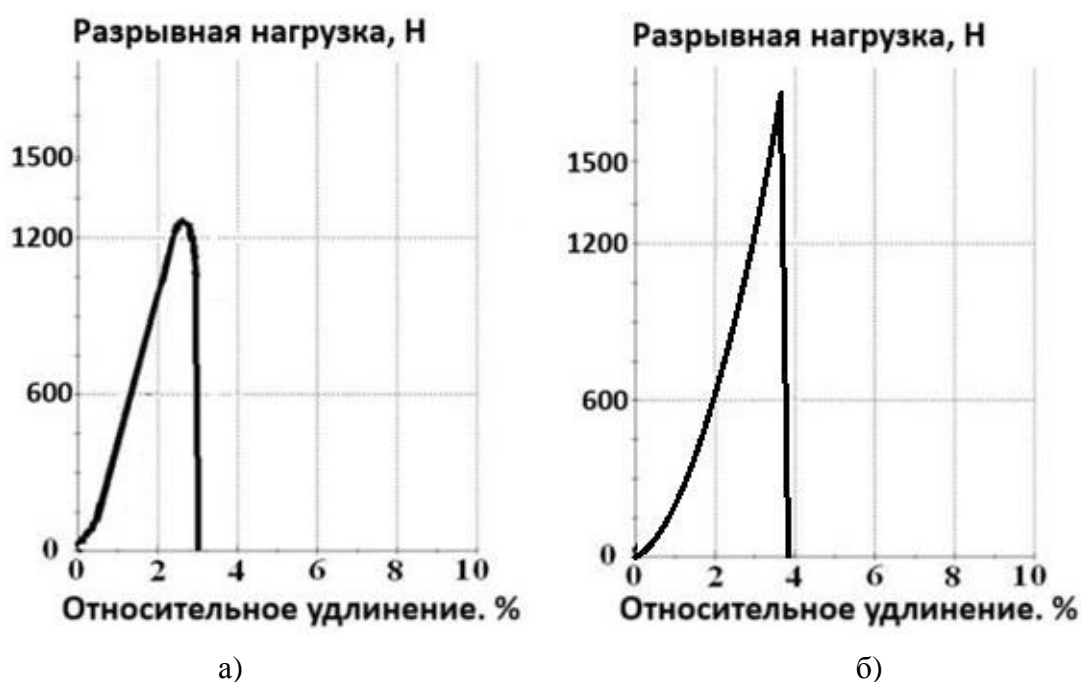


Рисунок 4.24 - Кривые разрушения контрольного а) и опытного б) образца АДКТ, режим плазмообработки ПНЭИ:  $W_p = 1,45$  кВт,  $t = 6$  мин,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar + \text{воздух}} = 0,04$  г/с (70% Ar; 30% воздух)

Анализ результатов исследований показал, что плазмообработка АДКТ в ПНЭИ позволяет увеличить  $F_{max}$  на 25% по сравнению с контрольными образцами.

#### 4.3.1 Исследование АП АДКТ после воздействия ПНЭИ

Обработка ПНЭИ, как сказано выше, позволяет улучшить межфазовые взаимодействия между армирующим и АДКТ за счет этого происходит ускорение процесса, лучше заполнение эпоксидной смолой, включая капилляры и поры. В связи с этим проведено исследование как воздействие

ПНЭИ изменяет АП при увеличении смачиваемости АДКТ. На рис. 4.25 представлены гистограммы изменения АП методом расслаивания при варьировании режима воздействия ПНЭИ.

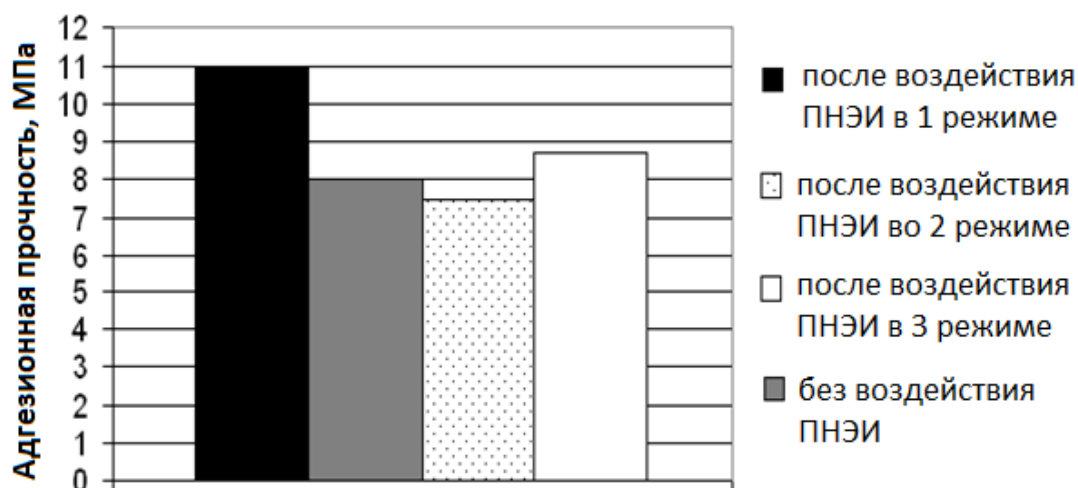


Рисунок 4.25 – Гистограммы изменения АП АДКТ к ПМ при:  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $G_{\text{ар+воздух}} = 0,04 \text{ г/с}$  ( $\text{Ar} = 70\%$ ,  $\text{воздух} = 30\%$ ): 1 режим:  $W_p = 1,45 \text{ кВт}$ ,  $t = 6$  минут; 2 режим:  $W_p = 1,85 \text{ кВт}$ ,  $t = 5$  минут; 3 режим:  $W_p = 1,25 \text{ кВт}$ ,  $t = 7$  минут

Основной механизм при воздействии с ПНЭИ, приводящим к повышению АП является бомбардировка ионами с энергией  $W_i = 70 \text{ эВ}$ ,  $j_i = 1,1 \text{ А/м}^2$ , а также воздействие несамостоятельного разряда в межфиламентном и межволоконном пространствах, который позволяет модифицировать межпоровое пространство за счет процессов рекомбинации ионов, образованных при его горении. Это приводит к активации поверхностей как внешних, так и внутренних за счет формирования СР, очистки от примесей и загрязнений, оставшихся при техпроцессе изготовления АДКТ.

#### 4.4 Физические и механические параметры КП с армирующим из АДКВ после воздействия ПНЭИ

Рассмотрено влияние воздействия ПНЭИ на АДКВ при разработке полиамидного КМ, изучено как изменяются параметры прочностных свойств КМ.

#### 4.4.1 Формирование составов ПМ с применением АДКВ для медицинских инструментов

Основываясь на работах [50, 59], в качестве ПМ избрали полиамид при разработке медицинских инструментов многократного применения из ПКМ. Исследования характеристик ПКМ с полиамидной матрицей показали, что по своим прочностным показателям они уступают металлическим материалам, применяемым для изготовления медицинских инструментов. Предложено использовать АДКВ после воздействия ПНЭИ ( $W_p - 2,1$  кВт,  $t - 2,5$  мин.,  $P - 26,6$  Па,  $G_{ar} - 0,04$  г/с. При этом ПСМ составил 40%, СВ – 60%. Приведены исследования КМ с матрицей из ПА результаты представлены в таблице 4.10. Таблица 4.10 – Характеристика КМ

Вид характеристики	ПА	КМ без воздействия ПНЭИ	КМ с воздействием ПНЭИ
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,095	1,4	1,4
$T$ плавления, °С	от 200 до 250	230	250
$\sigma_p$ , МПа	100	149	185
$R_a$ , мкм	0,2	0,2	0,19
КИМ	0,95	0,95	0,97
Степень воздействия агрессивных и биологических сред	инертен	инертен	инертен
Стойкость к токсичности и способам стерилизации	устойчивый	устойчивый	устойчивый
КГ, кДж/м <sup>2</sup>	не опред-ся	39	75

Таким образом, установлено, что воздействие ПНЭИ позволяет достичь требуемых характеристик для материалов медицинских инструментов. При этом КМ с АДКВ, подвергшийся воздействию ПНЭИ имеет  $\sigma_p$  на 25% выше, чем без воздействия ПНЭИ, а КМ – на 75%.

Более детальные параметры прочностных свойств изготовленных из ПА с армирующим из АДКВ с воздействием ПНЭИ представлены в таблице 4.11.



Таблица 4.11 – Механические характеристики КМ из полиамидной матрицы и АДКВ с воздействием ПНЭИ

Вид характеристики	Числовое значение
$\sigma_p$ , МПа	185
$\Delta l$ , %	4,2
$E$ , МПа	5700
Твердость по Шору $D$ , усл.ед.	85
КГ по Шарли, кДж/м <sup>2</sup> на образцах без надреза	75

#### 4.4.2 Изучение термостойкости КМ

Результаты изучения термостойкости КМ с помощью ТГА (совмещенное с ДТА) и ДСК представлены на рис. 4.26 и таб. 4.12.

Таблица 4.12 –  $\Delta m$  от  $T$  в различной атмосфере

Вид атмосферы	$\Delta m$ , %		
	0,5	1,0	2,0
	$T$ , °C		
Инертная	283	332	353
С добавлением $O_2$	75	116	282

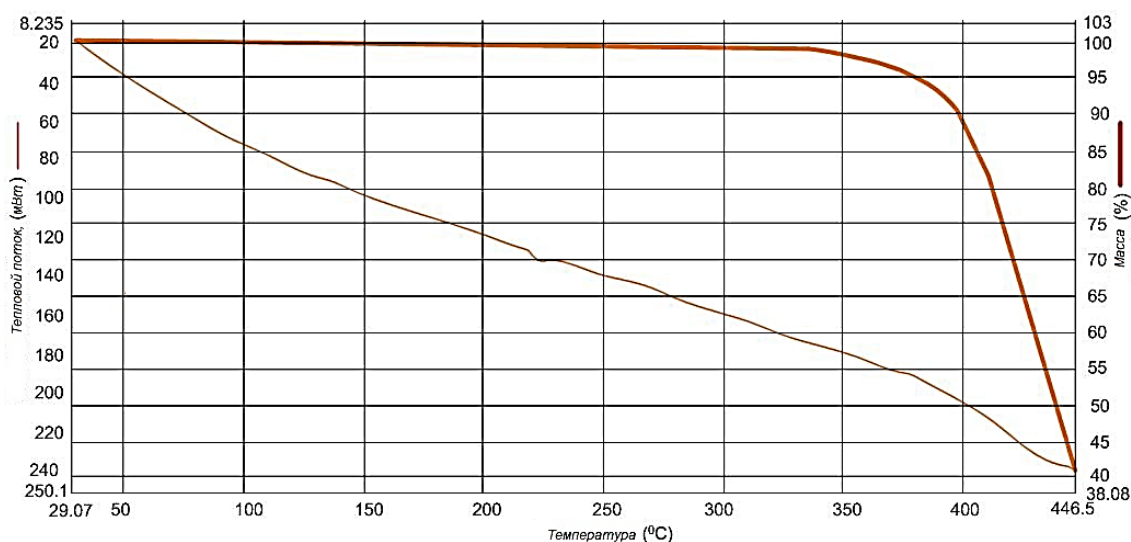


Рисунок 4.26 – Данные изучения КМ с помощью ДТА, среда – Ar

Установлено, что КМ является термостойким в среде Ar. При добавлении O<sub>2</sub> наблюдается существенная потеря массы, при этом уже при  $T = 75^{\circ}\text{C}$  наблюдается термоокислительная деструкция.

Метод ТМА показал, что при  $T = 221,4^{\circ}\text{C}$  начинается плавление.

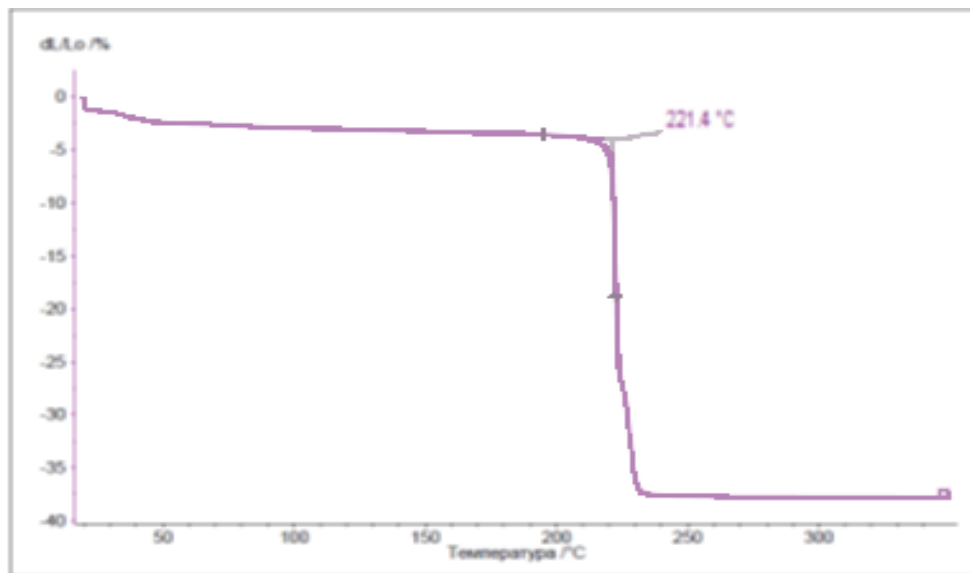


Рисунок 4.27 – ТМА для КМ – матрица из ПА с армирующим из АДКВ

В таблице 4.15 представлены результаты исследования методом ТМА КМ (АДКТ, ПМ-ЭД-20).

Таблица 4.13 - Значение  $T_{крит.}$  для КМ с армирующим из АДКВ без воздействия ПНЭИ и с воздействием ПНЭИ при различных значениях ПСМ

Содержание массы эпоксидной смолы, %	$T_{крит.}$ образцов, °C	
	Контрольный	Опытный
20	241,7	339,6
40	212,4	328,0
60	200,5	325,3
80	208,1	312,4

Результаты исследования влияния процента содержания эпоксидной матрицы позволили установить, что оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» является 20/80. При этом  $T$ , при которой наблюдается плавление возрастает до 339,6 после воздействия ПНЭИ. На рис. 4.28 представлены зависимости  $\Delta L/L$  от  $T$ .

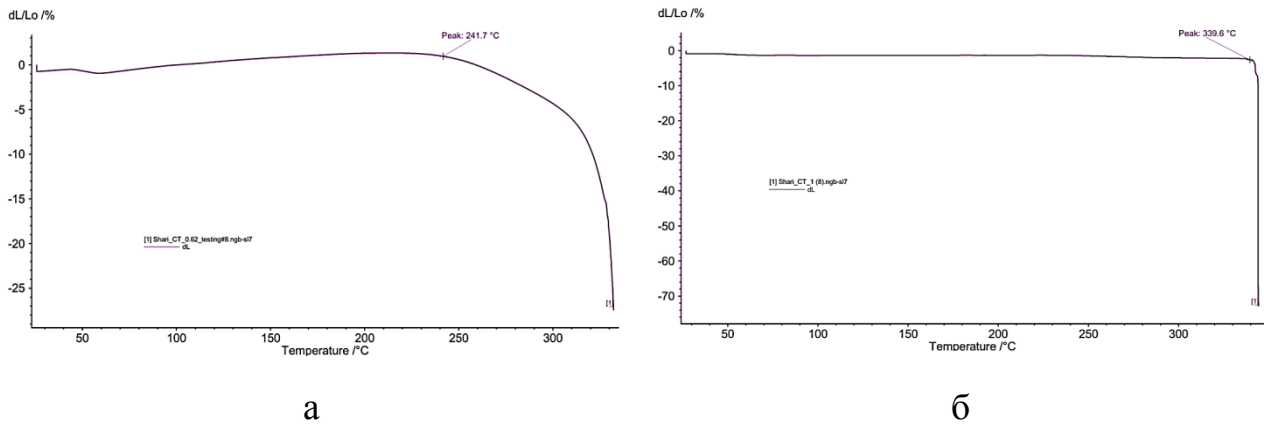


Рисунок 4.28– Данные результатов ТМА исследования образцов из КМ, армированных АДКВ с изменением ПСМ; а – без обработки ПНЭИ; б – при воздействии ПНЭИ

#### 4.4.3 Изучение структуры ПКМ из полиамидной матрицы и армирующего из АДКВ

На рис. 4.29 дана микроструктура в области разрушения ПКМ. Как показывают результаты исследования, имеется как адгезионный, так и когезионный вид разрушения ПКМ.

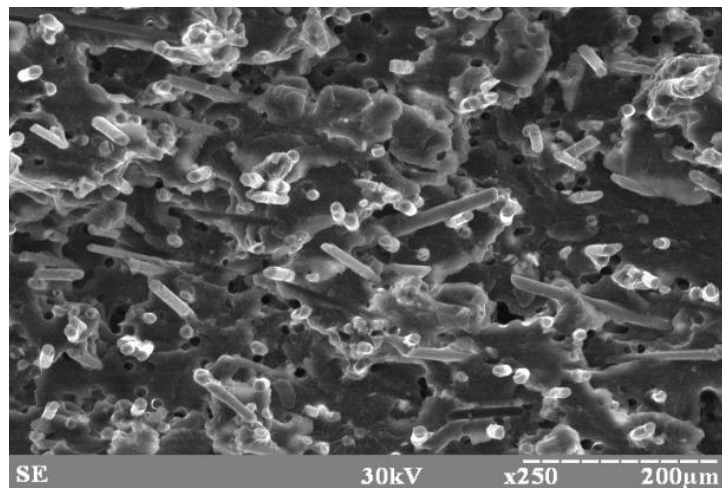


Рисунок 4.29 – Микроструктура поверхности разрушения ПКМ (полиамидная матрица, армирующее из АДКВ)  $\times 250$

### Выводы по главе 4

1. Установлено, что за счет образования СР и увеличения  $S_{y\delta}$  АДКВ происходит значительное повышение  $h$  АДКВ. Преобладающими процессами, ответственными за повышение  $h$  в ВЧИ-разряде пониженного

давления с продувом газа – это бомбардировка ПНЭИ с  $W_i$  от 30 до 50 эВ и  $j_i$  – 1,5 – 2,5 А/м<sup>2</sup>, в объеме – это воздействие энергии от 9,26 до 15,75 эВ, выделяющейся при рекомбинации ионов, сформированных в несамостоятельном разряде в межволоконном пространстве и порах. Энергия рекомбинации зависит от вида остаточных газов в закрытых порах и используемого плазмообразующего газа в самом разряде.

2. С помощью ИК-спектроскопии обнаружены функциональные группы, сформированные за счет СР – карбонильные и гидроксильные, а также адсорбированный СО<sub>2</sub>.

3. Показано, что за счет создания развитой поверхности АДКТ происходит увеличение АП АДКТ к ЭД-20 и в свою очередь к ПП, при этом рельефный профиль увеличивается на 7%, а угол смачивания в 2 раза ( $W_p$  – 1,45 кВт,  $t$  – 6 мин.,  $P$  – 26,6Па,  $G_{\text{ар+воздух}}$  – 0,04г/с (Ар – 70%, воздух – 30%)).

4. Показано, что  $\sigma_p$  после воздействия ПНЭИ в 2 раза больше, чем  $\sigma_p$  до воздействия ПНЭИ на АДКВ ( $W_p$  – 2,15 кВт,  $t$  – 2,5 мин.,  $P$  – 26,6Па,  $G_{\text{ар}}$  – 0,04г/с).

5. Установлено, что  $\sigma_p$  после воздействия ПНЭИ больше  $\sigma_p$  до воздействия ПНЭИ на 27 % у АДКТ ( $W_p$  – 1,45 кВт,  $t$  – 6 мин.,  $P$  – 26,6Па,  $G_{\text{ар+воздух}}$  – 0,04г/с (Ар – 70%, воздух – 30%)).

6. Показано, что ПКМ с полиамидной матрицей (40% - ПСМ) и армирующим АДКВ после воздействия ПНЭИ имеет  $\sigma_p$ , - 25% КГ на 75 % чем исходная КГ, остальные параметры ПКМ не ухудшились.

7. Установлено, что ПКМ с армирующим из АДКТ после воздействия ПНЭИ имеют  $\sigma_p$ , на 40% выше, чем  $\sigma_p$  исходная ( $W_p$  – 1,45 кВт,  $t$  – 6 мин.,  $P$  – 26,6Па,  $G_{\text{ар+воздух}}$  – 0,04г/с (Ар – 70%, воздух – 30%)), оптимальное соотношение «полимерная матрица – армирующий наполнитель» – 20/80, а  $T$  плавления увеличилась в 1,4 раза.

8. В увеличении  $\sigma_p$ , как ПКМ армированным АДКВ, так и ПКМ армированный АДКТ значительную роль играет модификация ПНЭИ торцевых окончаний стекловолоконистых материалов, которые без воздействия ПНЭИ являются концентраторами напряжений в ПКМ и служат первопричиной начала разрушений ПКМ.

## **ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА АРМИРУЮЩИЕ КМ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В пятой главе рассмотрены особенности взаимодействия ПНЭИ с неорганическими и синтетическими волокнистыми материалами (НСВМ), предложена физико-математическая модель модификации этих материалов ПНЭИ, разработаны молекулярно-динамическая модель модификации и основанная на методе Монте-Карло, дана теоретическая оценка условий обработки ПНЭИ [330, 364, 389, 390].

### **5.1 Теоретическое обоснование модификации синтетических и неорганических волокнистых структур потоком низкоэнергетических ионов**

Плазмохимическая модель воздействия ПНЭИ на армирующие наполнители различной физической и химической природы заключается в том, что при воздействии ПНЭИ, генерируемых из плазмы струйных ВЧ-разрядов пониженного давления с кинетической энергией  $W_i$  от 30 до 100 эВ и плотностью тока  $j_i = 0,5 \div 25 \text{ А/м}^2$  происходит бомбардировка положительными ионами плазмообразующего газа поверхностного слоя волокнистых материалов, а в объеме горят несамостоятельные разряды, обеспечивающие обработку в порах, межфиламентных и межволоконных пространствах. При этом кумулятивный эффект не возникает, так как на  $S = 1 \text{ нм}^2$  поступает от 5 до 12 заряженных частиц в секунду, следовательно, при создании модели можно ограничиться воздействием одной частицы. Таким образом, среднее время между падениями ионов составляет от 0,08 до 0,2 с.

При попадании иона на поверхность материала до 90 % его кинетической энергии передается атомам поверхности, что приводит к увеличению энергии последних. Эта энергия распространяется, в основном,

вдоль макромолекул, что приводит к возбуждению колебаний атомов и, как следствие нарушению межатомных и межмолекулярных связей, т.к.  $W_i$  значительно превышает энергию их связей. Матмодель создается в предположениях, что ионы плазмы и атомы армирующего представляются в виде шаров с определённым  $r$ . Расположение атомов армирующего в соответствии с известными структурами макромолекул.

СВМПЭ, углеродные волокнистые материалы, а также АДКМ по своим электрофизическим свойствам относятся к диэлектрикам. В работах [46, 53, 58] представлены результаты по модификации материалов различной физической природы с помощью ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа. В этих работах, в частности рассмотрена модификация твердых тел, относящихся к диэлектрикам, позволяющая уменьшить шероховатость поверхности, производить очистку от примесных дефектов, загрязнений, которые нельзя удалить иными методами.

В данной диссертационной работе исследованы такие волокнистые материалы, как СВМПЭ-волокна, углеродные волокна и ткани на их основе, АДКМ и АДКТ. Установлено, что воздействие ПНЭИ на эти волокнистые материалы имеет единую природу – низкоэнергетическая бомбардировка поверхностных слоев и общие принципы, связанные с выделением энергии нейтрализации при горении разряда в межфиламентном пространстве. Однако в силу существенного отличия по структуре и химическому составу волокнистых материалов для достижения максимального эффекта по физическим и механическим характеристикам материалов, а также по физическим и механическим характеристикам композиционных материалов с армирующими из этих волокнистых материалов требуется подбор режимов обработки, включая мощность разряда, длительность обработки, вид ВЧ-разряда, используемые плазмообразующие газы, давление. Единственным параметром для всех волокнистых материалов, являющийся неизменным – это расход плазмообразующих газов ( $G = 0,04$  г/с).

Следует также учитывать, что волокнистые материалы из УВ и АДКВ имеют на их поверхности замасливатели. Эти дополнительные материалы, наносимые на поверхность углеродных волокон и АДКВ необходимы для обеспечения гибкости, повышения эластичности и снижения трения. Данные особенности необходимо учитывать при создании физической и математической моделях.

Сущность процесса формирования ПНЭИ заключается в следующем. Около тела, которое в плазме заряжено отрицательно относительно плазмы возникает слой положительного заряда (СПЗ) [46, 53, 58], что связано с колебательным движением электронной составляющей под действием электромагнитного поля. Размер СПЗ варьируется от 6 до 7 мм при условиях горения разряда в параметрах, описанных во второй главе. Как показали экспериментальные исследования, представленные во второй главе, разность потенциалов между телом и СПЗ составляет от 30 до 100 В. При однократной ионизации ионы будут обладать энергией от 30 до 100 эВ, а  $j_i$  от 0,5 до 25 А/м<sup>2</sup>.

Режим работы ВЧ-плазмотрона включает в себя следующие параметры: вид плазмообразующей среды,  $P$ ,  $G$ ,  $f$ ,  $W_p$ . Дополнительной составляющей энергетического воздействия на поверхность волокнистых материалов является энергия нейтрализации, которая формируется при рекомбинации ионов плазмы с электронами, находящимися на поверхности материала. Основная часть энергии как кинетической, так и потенциальной (порядка 90%) переходит в колебательно–вращательную энергию элементарных составляющих армирующего. При этом происходит нарушение внутренних и межмолекулярных связей, что позволяет создать свободные радикалы, а т.к. при этом ионы плазмы образуют в поверхностном слое захороненные слои, то СР являются долгоживущими.

Кроме того, в порах, межфиламентных и межволоконных пространствах за счет разности потенциалов на противоположных сторонах обрабатываемого материала, которые составляют 70–80 В возникают

несамостоятельные разряды. При этом выделяется энергия рекомбинации достаточная, чтобы дополнительно осуществлять конформационные изменения структуры и модификацию состава материалам. Плазмохимические процессы позволяют усиливать гидрофильность, лиофильность поверхности либо обеспечить гидрофобные, лиофобные свойства.

Кроме того, в 3 и 4 главах установлено, что при применении струйного ВЧ-разряда пониженного давления для модификации пористых и волокнистых материалов реализуется объемная обработка за счет формирования в поровом пространстве и межфиламентном пространстве самостоятельного разряда, сформированного за счет разности потенциалов между противоположными сторонами. Энергии выделяющаяся при нейтрализации ионов внутри порового пространства достаточна для реализации процессов разволокнения и упорядочивания структуры.

Рассмотрим более подробно механизм поддержания самостоятельного разряда. Для этого оценим величину напряжённости электрического поля ( $E_{пор}$ ) в межфиламентных и межволоконных промежутках. Как показали авторы исследования [391], при характерных размерах пор в диапазоне 10,0 нм – 1 мкм в этих полостях возникает и стабильно существует самостоятельный разряд, обусловленный поляризацией волокнистых структур в электрическом поле, создаваемом СПЗ, локализованным с обеих сторон как самой ткани, так и отдельных волокон. В результате этого  $E_{пор}$  составляет  $10^9$ - $10^{10}$  В/м, что вполне достаточно для пробоя пористого пространства и формирования самостоятельного разряда.

Проведем оценку возможности реализации объемной обработки на примере АДКВ. Исследования, проведенные в 4 главе, показали, что АДКВ имеет межволоконные пространства в 4-14 мкм, что превышает указанные в работе [391]. Поэтому в отличие от СВМПЭ и УВ требуется рассчитать  $E_{пор}$  для АДКВ. АДКВ является полярным диэлектриком и, следовательно, в поле,



созданном внутри материала разностью потенциалов СПЗ, происходит поляризация по механизму электронной. Учтем, что на границе раздела континуумов  $E$  касательная непрерывна, а  $E_n$  имеет разрыв. Тогда плотность связанного заряда  $\sigma$  равняется:

$$\sigma(r_n) = \frac{\epsilon_0(\epsilon_{\text{обр}} - 1)E_n(r_n)}{\epsilon_{\text{обр}}}. \quad (5.1)$$

Здесь  $r_n$  – радиус-вектор точки на поверхности АДКМ,  $E_n = E \times n(r_n)$  – нормальная составляющая напряженности электрического поля, генерируемого разностью потенциалов противоположных сторон материала,  $n(r_n)$  – нормаль к поверхности,  $\epsilon_{\text{обр}} = 4,0$  – относительная диэлектрическая проницаемость образца. При  $E_n = 100$  В/м значение  $\sigma = 6,64 \times 10^{-10}$  Кл/м<sup>2</sup>. Данный связанный заряд формирует электрическое поле с напряженностью  $E_{\text{св}}$  в межволоконном пространстве:

$$E_{\text{св}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_S \frac{\sigma(r_n)rdS}{|r - r_n|^3}. \quad (5.2)$$

Здесь  $r$  – радиус-вектор точки в области между волокнами,  $S$  – поверхность волокон, ограничивающая пору,  $r - r_n$  – радиус-вектор, направленный из точки  $r$  к точке  $r_n$  на поверхности  $S$ .

Учитывая локальную конфигурацию  $S$ , вычислить  $E_{\text{св}}$  достаточно проблематично. Поэтому требуется разработка приближенных методов расчета. Из формулы (5.2) вытекает, что  $E_{\text{св}} = |E_{\text{св}}| \sim |r - r_n|^{-2}$ . Учитывая, что размер межволоконного пространства  $\sim 10^{-6}$  м, тогда  $E_{\text{св}} \approx 5,6 \times 10^{10}$  В/м, такая величина  $E_{\text{св}}$  создается около поверхностного слоя АДКМ и, при этом,  $E_{\text{св}}$  достаточно сильно снижается при увеличении  $r$ .

Кроме того с микровыступов внутренней поверхности за счет туннельного эффекта (автоэлектронная эмиссия) эмиттируют электроны. Все эти факторы способствуют созданию в межволоконном и межфиламентном пространствах частичных разрядов. При этом кинетическая энергия ионов, появившихся за счет электронно-стимулированной десорбции, определяется их пробегом под действием  $E_{\text{св}}$  и составляет 6–10 эВ. Кроме этого, необходимо учитывать энергию нейтрализации ионов. Таким образом

результатирующая энергия – 17–26 эВ. Этой энергии вполне достаточно для процессов объемной модификации. При этом  $E_{\text{пор}}$  практически равно  $E_{\text{св}}$ , так как  $E_n \sim 10^4 - 10^5$  В/м, то есть на несколько порядков меньше  $E_{\text{св}}$ . Однако, поверхностная обработка идет в основном в замасливателе, а объемная обработка – в порах АДКВ.

С целью более детальной теоретической проработки процесса воздействия ПНЭИ на армирующие волокнистые материалы для дальнейшего изготовления с их применением КМ разработаны математические модели данного процесса для СВМПЭ-волокон, УВ, АДКВ.

## **5.2 Математическая модель воздействия ПНЭИ на АДКВ и УВ**

### **5.2.1 Метод Монте-Карло для теоретической оценки воздействия ПНЭИ на волокнистые материалы**

В главах 3 и 4 описаны результаты экспериментов, которые показали, что воздействие ПНЭИ приводит к очистке поверхности ВМ от замасливателя. Физический механизм воздействия ПНЭИ на ВЧ описан в п. 5.1. Для подтверждения этого создана математическая модель этого процесса.

Замасливатели для ВМ подразделяют на прямые и технологические. Прямые замасливатели обеспечивают адгезионную связь волокон с матрицей, технологические защищают волокна и нити от повреждений в процессе изготовления тканей. Составы замасливателей представляют собой сложные смеси различных веществ: клеев, пластификаторов, эмульгаторов, растворителей. Точный состав замасливателей является, как правило, коммерческой тайной производителя. Однако, в каждом замасливателе есть основной компонент, содержание которого составляет от 85 до 90%. Поэтому построены модели воздействия ПНЭИ на основные компоненты замасливателей для АДКВ и АДКТ.

Для АДКВ/Т в качестве основного компонента замасливателя рассмотрен (3-глицидоксипропил)-триметоксисилоксан (ГПТМС), химическая

формула которого  $C_9H_{20}O_5Si$ , для УВ – замасливатель на основе парафина – смеси предельных углеводородов с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n=18-40$ .

Воздействие ПНЭИ на ВМ моделировалось с помощью метода статистических испытаний (Монте-Карло) [392]. Для применения метода Монте-Карло необходима информация об элементарных процессах взаимодействия и вероятностях этих процессов. При бомбардировке волокнистых материалов ПНЭИ к такой информации относятся энергия бомбардирующей частицы  $W_i$ , величина энергии связи атомов  $W_b$  в волокнистом материале, время ПНЭИ, молекула, в которую ударяет ион (все молекулы можно перенумеровать, тогда выбор той или иной молекулы будет определяться ее номером  $n_m$ ) и местоположение удара в молекуле (номер атома в молекуле  $k_m$ ). Каждый из перечисленных факторов может быть охарактеризован некоей величиной, детерминированной ( $W_i$ ,  $W_b$ ) или случайной ( $n_m$ ,  $k_m$ ).

При заданной интенсивности ПНЭИ можно определить количество ионов  $N$ , которые провзаимодействуют с ВМ в течение времени плазменной обработки. Тогда для каждого бомбардирующего иона можно вычислить результат его взаимодействия, задавая последовательно случайные числа  $n_m$ ,  $k_m$ , и определяя результат каждого элементарного процесса. Расчет взаимодействия для отдельного иона будем далее называть испытанием, расчет для  $N$  ионов – серией. Проведя серию испытаний, мы получим один из возможных результатов бомбардировки ПНЭИ. Затем, повторяя эту процедуру, достаточно большое количество раз, и усредняя результаты, по завершении расчетов получаем примерную картину взаимодействия ПНЭИ с ВМ.

Размер серии определялся следующим образом. По плотности ионного тока [393] находился ионный поток  $\Gamma_i = j_i/e$ , где  $e$  – заряд электрона. Затем определялось количество ионов, бомбардирующих элементарную площадку  $S$  за время  $\tau_{обр}$  обработки волокнистого материала ПНЭИ:  $N = \Gamma_i \cdot S \cdot \tau_{обр}$ .

Определялось количество молекул  $m_1$  моделируемого замасливателя, которое может разместиться на площадке  $S$  в один слой, а затем, с учетом толщины замасливателя  $h$  и среднего диаметра молекулы  $d_m$  – общее количество молекул в элементарном объеме  $V_0 = Sh$ .

Энергия ионов  $W_i$  в модели выбиралась, в соответствии с параметрами обработки волокнистых материалов (глава 3), равной 70 эВ, плотность ионного тока  $j_i$  равнялась 0,8 и 1,1 А/м<sup>2</sup>, согласно экспериментальным данным работы [394]. Указанные параметры ПНЭИ соответствуют ионной бомбардировке поверхности ВМ с плотностью ионного потока 5 и 7 ион/нм<sup>2</sup>с, соответственно.

Состав замасливателя для УВ на основе парафина моделировался как смесь олигомеров длины длиной от 18 до 40 мономерных звеньев в соответствии с фракционным составом. В этом случае длины молекул определялись в соответствии с нормальным распределением. Для АДКВ/Т замасливатель моделировался смесью простых молекул ГПТМС. Химическая формула этого вещества приведена на странице 195.

Основные предположения при моделировании взаимодействия ПНЭИ с ВМ заключаются в следующем:

- при ионной бомбардировке в первую очередь происходит разрыв наиболее слабых связей в молекулярных цепях — С–С и С–О. Энергия диссоциации одинарной связи С–С составляет 3,5 эВ, связи С–О — 3,6 эВ, тогда как для связи С–Н— 4,5 эВ, С-Si – 3,25 эВ, Si-O – 4,68 эВ [393];

- затраты энергии на разрушение слабых Ван-дер-Ваальсовых связей между молекулами не учитываются;

- предположительное наличие в молекулах двойных связей не учитываются.

При взаимодействии с поверхностью ионы приобретают энергию в узком диапазоне значений, их распределение по энергии имеет ярко выраженный максимум. Поэтому при моделировании предполагается, что у всех бомбардирующих ионов энергия  $W_i$  одинакова.

Математическая модель реализована в программе, написанной на объектно-ориентированном языке PYTHON [395], блок-схема программы представлена на рисунке 5.1.

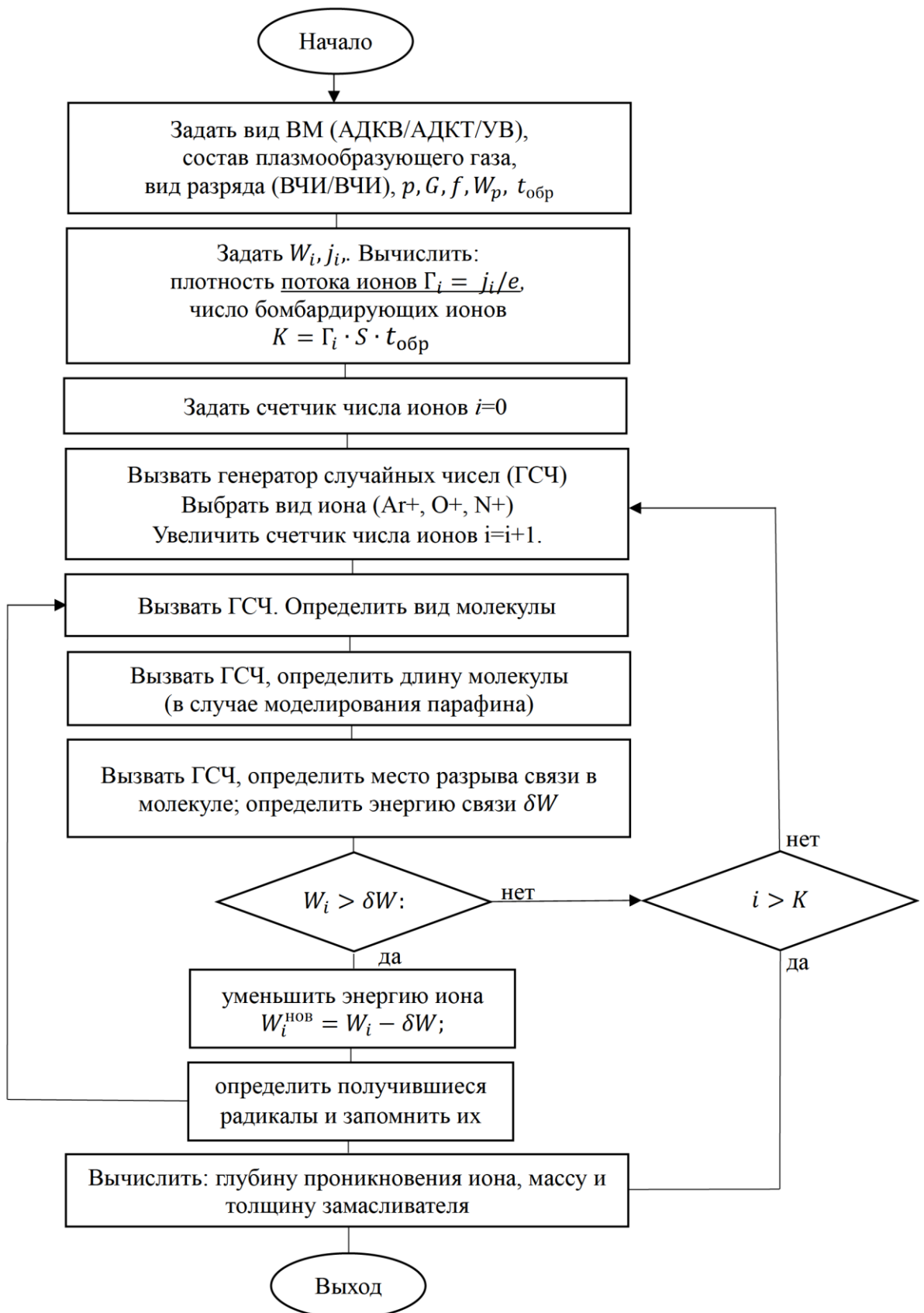


Рисунок 5.1 – Блок-схема алгоритма моделирования ионной бомбардировки VM методом Монте-Карло

### 5.2.2. Математическая модель воздействия ПНЭИ на замасливатель для УВ

Результаты численного моделирования воздействия ПНЭИ на основной компонент замасливателя для УВ (парафин) в составе представлены в табл. 5.1.

Результы расчета показывают, что после обработки ПНЭИ молекулярно-массовое распределение компонент замасливателя изменяется. Число «длинных» олигомерных молекул уменьшается за счет того, что часть молекул разбивается в результате ионной бомбардировки. При этом, соответственно, число «коротких» молекул увеличивается (табл. 5.1).

Молекулы алканов в парафине содержат не более 40 мономеров. Поэтому они разбиваются на короткие радикалы, часть из которых относится к газообразной или жидкой фракциям. В результате ПНЭИ масса уменьшается на 80-90%. Таким образом, моделирование показывает, что обработка УВ позволяет удалить значительную часть замасливателя.

Таблица 5.1 – Распределение алканов и их радикалов в парафине в составе технологического замасливателя для УВ после обработки ПНЭИ до и после обработки ПНЭИ в течение 6 минут

<i>n</i>	Название молекул	Число молекул		
		в исходном состоянии	после воздействия ПНЭИ	изменение
1	2	3	4	5
1	Метан	–	46127	46127
2	Этан	–	16518	16518
3	Пропан	–	10318	10318
4	Бутан	–	7457	7457
5	Пентан	–	5838	5838
6	Гексан	–	4597	4597
7	Гептан	–	4097	4097
8	Октан	–	3413	3413
9	Нонан	–	2883	2883
10	Декан	–	2637	2637
11	Ундекан	–	2351	2351

Окончание таблицы 5.1

n	Название молекул	Число молекул		
		в исходном состоянии	после воздействия ПНЭИ	изменение
12	Додекан	53	2086	2033
13	Тридекан	74	1835	1761
14	Тетрадекан	137	1683	1546
15	Пентадекан	256	1516	1260
16	Гексадекан	520	1522	1002
17	Гептадекан	847	1457	610
18	Октадекан	1245	1405	160
19	Нонадекан	1719	1321	-398
20	Эйкозан	2210	1321	-889
21	Геникозан	2502	1243	-1259
22	Докозан	2652	1208	-1444
23	Трикозан	2621	1015	-1606
24	Тетракозан	2405	969	-1436
25	Пентакозан	2079	725	-1354
26	Гексакозан	1728	568	-1160
27	Гептакозан	1403	509	-894
28	Октакозан	1089	353	-736
29	Нонакозан	886	276	-610
30	Триакоктан	706	209	-497
31	Гентриакоктан	539	153	-386
32	Дотриакоктан	422	121	-301
33	Тритриакоктан	311	97	-214
34	Тетратриакоктан	246	71	-175
35	Пентатриакоктан	220	61	-159
36	Гексатриакоктан	143	35	-108
37	Гептатриакоктан	130	37	-93
38	Октатриакоктан	101	12	-89
39	Нонатриакоктан	16	16	0

### 5.2.3. Математическая модель воздействия ПНЭИ на замасливатель для АДКВ/Т

Расчет воздействия ПНЭИ на замасливатель для АДКВ/Т выполнен на примере ГПТМС в качестве аппрета. Модель ГПТМС представлялась в виде однородной смеси ГПТМС одинаковой длины.

На рисунке 5.2 показаны результаты моделирования обработки ПНЭИ аппарата для АДКВ/Т. Результаты расчета показывают, что аналогично обработке аппарата для УВ молекулы ГПТМС разбиваются на короткие фрагменты (радикалы), в том числе летучие, и отдельные атомы. В результате обработки ПНЭИ в течение 30 с масса аппарата уменьшается на 70-80%.

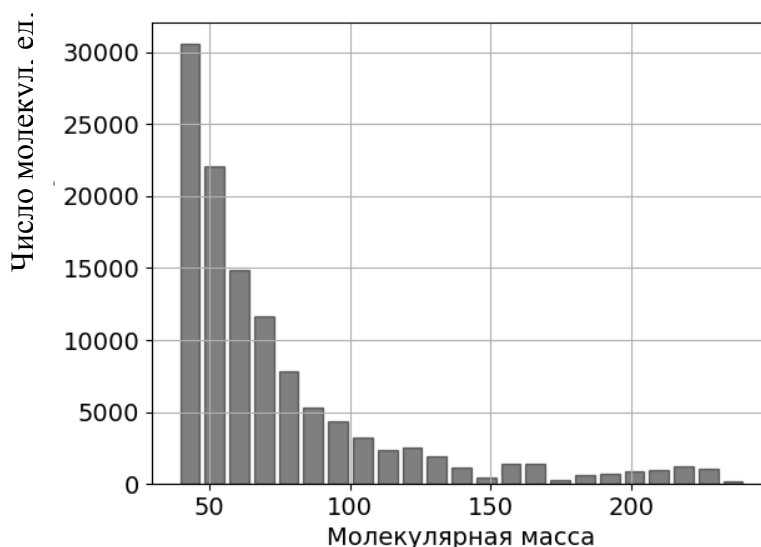


Рисунок 5.2 – Молекулярно-массовое распределение ГПТМС в замасливателе для АДКВ/Т после ПНЭИ в течение 30 с (летучие и атомарные фракции не показаны)

### 5.3 Молекулярно-динамическое моделирование воздействия ПНЭИ на СВМПЭ

Среди методов компьютерного моделирования для исследования физических процессов применяют модели сплошной среды и атомистическое моделирование. К последнему относится, в частности, молекулярно-динамические методы: квантово-механическое моделирование и молекулярная механика (или классическая молекулярная динамика).

Метод молекулярной механики заключается в том, что атомы или их объединение (например, молекулярное звено) представляются шариками, которые связаны жесткими или упругими связями. Такой подход позволяет



проводить расчеты поведения частиц в системе, вычислять механические и физические характеристики. Таким образом, данный метод прекрасно подходит для моделирования ионной бомбардировки полимеров.

Метод молекулярной механики основан на системе уравнений, которая выражает второй закон Ньютона  $F = ma$ :

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{\sum_{j \neq i} F_{ij}}{m_i}, v_i(0) = 0, \quad (5.3)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, r_i(0) = r_{i0}, i = 1, \dots, N \quad (5.4)$$

Здесь  $v_i$  и  $r_i$  – скорости и радиус-вектор  $i$ -й частицы,  $r_{i0}$  – начальные координаты,  $F_{ij}$  – сила взаимодействия частиц с индексом  $i$  и  $j$ ,  $m_i$  – масса,  $t$  – время,  $N$  – общее число количество атомов в элементарной ячейке. Сила  $F_{ij}$  определяется как градиент потенциала  $F_{ij} = -\nabla p_{ij}$ .

При численном решении системы уравнений (5.3), (5.4) временной промежуток делится на малые отрезки, движение в пределах которых можно считать равноускоренным. Выбор размера временного шага  $\delta t = 0.1$  фс.

При моделировании условно «бесконечной» системы применяются так называемые периодические граничные условия. Это означает, что если в процессе расчета траектория частицы выходит за пределы ячейки, то ее копия появляется с противоположной стороны с такой же скоростью. Это позволяет ограничиться моделированием сравнительно небольшого количества атомов в молекуле и сохранить количество моделируемых частиц. Для учета внешних условий применяются специальные алгоритмы, которые в процессе расчета поддерживают температуру, давление, другие характеристики модели.

Для построения адекватной модели необходимо грамотно смоделировать структуру полиэтилена. Строение молекулы СВМПЭ подробно описывается в работах [396]. Молекула ПЭ является симметричной, мономерным звеном цепи является группа атомов  $-\text{CH}_2-$ . Атомы углерода расположены в вершинах плоского зигзага, 2 атома водорода располагаются по разные стороны плоскости. Геометрические

характеристики молекулы полиэтилена и их значения представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 — Геометрические характеристики молекулы полиэтилена

Параметр	Значение
Расстояние	
Длина одинарной связи C – C	1,54 Å
Длина двойной связи C = C	1,34 Å
Длина связи C – H	1,09 Å
Расстояние между атомами C в вершинах зигзага	2,54 Å
Углы	
Угол между соседними звеньями зигзага	109°28'
Угол между атомами H	120°

Поперечный размер молекулы ПЭ составляет 0,446 нм, «толщина» молекулы 0,212 нм, средняя длина молекулы — 30 нм.

Молекула СВМПЭ состоит из длинных линейных цепочек полиэтилена (молекулярная масса 3,5–7,5 МДа) с относительно слабыми межмолекулярными связями (10-20 кДж/моль). СВМПЭ является аморфно-кристаллическим, кристалличность ПЭ составляет до 95%. Каждое волокно СВМПЭ состоит из филаментов (нитей). Диаметр волокон варьирует от 17 до 22 мкм. Всего в волокне насчитывается 210–240 филаментов.

В качестве модельной ячейки выбрана часть кристаллита, в котором содержится 2000 атомов углерода и 4000 атомов водорода. Моделируемый участок образован молекулярными цепочками ПЭ, содержащими 10 атомов углерода и 20 атомов водорода образуют плоскость, 20 плоскостей формируют расчетную ячейку. С целью уменьшения требований размеру массивов, хранящихся в оперативной памяти компьютера и времени расчета выбрана модель объединенного атома, в которой за единицу представления атомной структуры принята моносвязь  $\text{CH}_2$  [397].

Для моделирования межатомного взаимодействия использован потенциал Дрейдинга [398], который широко применяется при изучении динамических процессов в углеводородах в условиях окружающей среды, в том числе в системах с высоким давлением и температурой, которые, предположительно будут возникать в условиях бомбардировки ПНЭИ.

Потенциал Дрейдинга используется в модели «объединенного атома», когда единицей моделирования является небольшая группа атомов; в данном случае такой единицей является мономерное звено. Численное моделирование проводилось при энергии ионов 70 эВ.

В результате бомбардировки вокруг движущегося атома Ar образуется трек, у находящихся на пути иона атомов на несколько порядков повышается температура. Связи между атомами рвутся, что приводит к появлению коротких радикалов. Фрагменты молекул, находящихся на поверхности, разрываются до отдельных атомов (рис. 5.3). По мере продвижения, атом Ar теряет энергию, и останавливается на расстоянии 2.8 нм от поверхности.

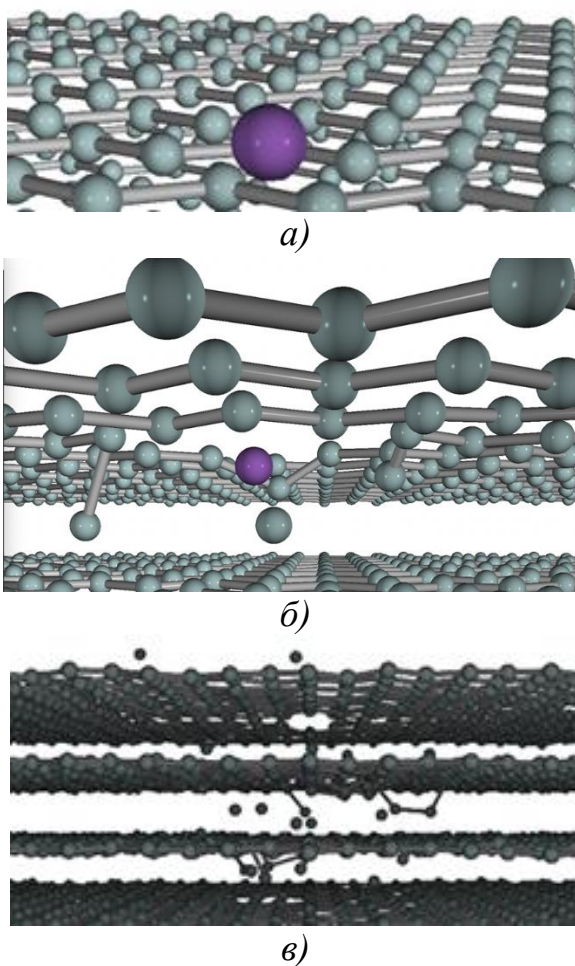


Рисунок 5.3 – Поверхностные атомные слои СВМПЭ и бомбардирующий ион аргона,  $W_i=50$  эВ: *a* – до столкновения, *б* – после столкновения,  $t=0.3$  фс, *в* – разрушение макромолекул и образование коротких радикалов,  $t=1,0$  фс. Фиолетовый цвет – аргон, зеленый звено  $\text{CH}_2$

Таким образом, численное моделирование методом молекулярной динамики показало, что обработка СВМПЭ с помощью ПНЭИ приводит к деструкции макромолекул с образованием коротких алкановых радикалов. Так как энергия бомбардирующих ионов 50-100 эВ велика по сравнению с энергией связи атомов в молекуле полиэтилена (3,6 для связи С-С и 4,5 эВ для связи С-Н), то ион имплантируется внутрь материала, разрушая по пути межатомные и межмолекулярные связи, пока не исчерпает свою кинетическую энергию. Глубина имплантации ионов зависит от их энергии и при  $W_i=100$  эВ составляет 28 нм.

Вдоль траектории иона образуется конусообразная область с нарушенной структурой. В этой области присутствуют «хвосты» длинных радикалов макромолекул полиэтилена, которые могут присоединить активные гидрофильные группы. В области нарушенной структуры создаются механические напряжения, которые повышают поверхностную энергию. Также деструкция макромолекул приводит к повышению рельефности поверхности. Совокупное действие перечисленных факторов приводит к повышению адгезионной прочности связи волокон СВМПЭ с матрицей.

### **Выводы по главе 5**

1. Установлено, что при ВЧ-плазменной обработке ВМ в порах, межфиламентных и межволоконных пространствах за счет разности потенциалов противоположных сторон материала создается электрическое поле, которое поляризует волокна и филаменты. Между противоположно поляризованными волокнами и филаментами возникает локальное электрическое поле напряженностью  $10^9-10^{10}$  В/м, индуцирующее несамостоятельные разряды в порах.

2. За счет воздействия ПНЭИ и объемной обработки происходят конформационные изменения в структуре, приводящие в результате к упорядочиванию структуры.

3. За счет воздействия ПНЭИ в поверхностном слое формируются долгоживущие СР, при этом образуются карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, а также электрический заряд, приобретенный филаментами ВМ при ВЧ-плазменной обработке, сохраняется после обработки, что приводит к разволокнутию ВМ из-за электростатического отталкивания. Это увеличивает внутреннюю поверхность ВМ, а вследствие появления активных гидрофильных групп создается прочное соединение с матрицей в составе композиционного материала.

4. Разработанная математическая модель, состоящая из трех подмоделей, подтвердила ранее сформулированную физическую модель и позволила представить, что за счет ПНЭИ формируются СР и при этом происходит формирование более развитой поверхности, что в итоге позволяет увеличить  $S_{уд}$ .

5. При модификации ПНЭИ армирующих, имеющих на своей поверхности замасливатель, математическое моделирование позволило доказать, что ПНЭИ уменьшает толщину слоя замасливателя и формирует на его поверхности и на самом АДКМ или УВ за счет СР гидрофильные функциональные группы, что повышает смачиваемость поверхности и способствует увеличению межфазного взаимодействия армирующего с ПМ и как следствие, повышению АП полимер-наполнитель.

6. Бомбардировка поверхности СВМПЭ ионами низкой энергии и рекомбинация их приводит к деструкции молекулярных цепочек, образованию радикалов, в том числе летучих фракций.

## **ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТЕКСТИЛЯ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ**

Разработана технология получения армирующих из СВМПЭ-материалов, АДКВ, АДКТ, УВ с применением воздействия ПНЭИ для увеличения межфазного взаимодействия с полимерной матрицей при создании ПКМ [399-405].

### **6.1 Научно-технологические основы создания полимерных композиционных материалов с использованием армирующего наполнителя модифицированного технического текстиля из синтетических и неорганических волокон за счет воздействия ПНЭИ**

Научно-технологические основы разработки ПКМ с уникальными регулируемыми характеристиками и с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» базируются на положениях физической и математической моделях воздействия ПНЭИ на армирующее из синтетических и неорганических материалов. Механизмы модифицирования ПНЭИ волокнистых наполнителей и каскадных процессов вторичной эмиссии в межфиламентном пространстве, являющейся основой физического метода взаимодействия плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа со структурами, имеющими поровые пространства независимо от их химической структуры. Эти процессы обусловлены возникновением около материалов, помещенных в плазму слоя положительного заряда (СПЗ) и за счет колебаний электромагнитного поля около противоположных сторон формирования в объеме волокнистых структур несамостоятельных разрядов. Результатом этих процессов является:

- 1) формирование свободных радикалов в поверхностном слое (молекулярной

и надмолекулярной структуре) волокнистых материалов независимо от их химической природы. Это происходит за счет внедрения ионов и атомов плазмообразующей среды в поверхностный слой. Свободные радикалы, которые в зависимости от вида плазмообразующего газа создают на поверхности любого синтетического и неорганического материала гидрофильные функциональные группы, что приводит к существенному повышению смачиваемости, и за счет этого позволяют регулировать межфазное взаимодействие между армирующим наполнителем и полимерной матрицей; 2) упорядочивание структуры с повышением кристаллической фазы, обусловлено изменением их взаимного межмолекулярного влияния, а также за счет разрыва связей, вызванных силами Ван-Дер-Ваальса и поперечных связей между макромолекулами, чему способствуют процессы рекомбинации в межфиламентном пространстве, сопровождающееся выделением энергии нейтрализации; 3) увеличение удельной площади волокнистых материалов независимо от их природы, что также связано с объемной плазменной обработкой; 4) вышеуказанные принципы и являются первопричиной возможности регулирования процента содержания массы полимерной матрицы в КМ, а также регулирования механических характеристик КМ. Исследование поперечного среза после разрушения ПКМ показывает когезионный характер разрушения, т.е. ПКМ работает как монолитный материал.

При этом, структурные трансформации в армирующих наполнителях позволяют значительно повышать их механические характеристики, в первую очередь, прочностные.

Количественные оценки характеристик ПНЭИ и энергии нейтрализации, поступающие в поверхностный слой и объем волокнистых материалов даны в математической модели взаимодействия плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа с армирующим наполнителем.

Научно-технологические основы создания изделий из ПКМ с уникальными регулируемыми параметрами ПКМ и с оптимальным

соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» за счет воздействия ПНЭИ представляют систему положений, позволяющих управлять характеристиками ПКМ и регулировать процент содержания полимерной матрицы независимо от химической природы армирующих материалов, а также устанавливать характеристики плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа в соответствии целям модификации и характеристиками требуемыми для определенных задач.

Основными положениями научно-технологических основ создания ПКМ с уникальными регулируемые характеристиками и с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» за счет воздействия ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа являются:

1. Воздействие потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) и выделение энергии нейтрализации за счет горения несамостоятельного разряда в межфиламентном пространстве, позволяющие существенно увеличить межфазное взаимодействие между армирующим независимо от его химической природы и ПМ и как результат – создание уникального с регулируемые характеристиками ПКМ с регулируемым процентом содержания матрицы в нем.

2. Разработана математическая модель воздействия ПНЭИ на армирующие материалы различной химической природы. Модель позволяет количественно оценить энергетические характеристики ПНЭИ, энергию нейтрализации, поступающую как в поверхностный слой, так и в объём наполнителя, описать физико-химические процессы, протекающие при такой модификации, и прогнозировать конечные свойства обработанного материала в зависимости от  $W_i$  и  $j_i$ .

3. Установлено, что независимо от химического состава армирующего материала основными механизмами модификации являются:

- низкоэнергетическая ионная бомбардировка с одновременной имплантацией ионов и атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой на глубину до  $10 \text{ \AA}$ ;



- выделение энергии нейтрализации в межфиламентном и межволоконном пространстве при поддержании несамостоятельного разряда.

При этом величины энергии, выделяемых при этих процессах более чем достаточно для формирования СР и как следствие, увеличение смачиваемости с ПМ, упорядочивания структуры с одновременным увеличением удельной площади поверхности и как следствие повышение механических характеристик КМ, в первую очередь прочностных, а также улучшениях термостойкости.

4. Существенное повышение смачиваемости и удельной площади поверхности при повышении физических и механических параметров армирующих позволили создать условия для высокоэффективного проникновения ПМ в межволоконное пространство и даже при необходимости в межфиламентное, что дополнительно повышает межфазное взаимодействие, кроме того, такая модификация исключает создание концентраторов напряжения на концах волокнистых материалов, которые обычно никак не обрабатываются; в результате созданы ПКМ с уникальными регулируемыми характеристиками и оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» в КМ.

5. Эффект модификации ПНЭИ стабилен во времени - не меняется 3 месяца для АДКВ, АДКТ, УВ, УТ, а для СВМПЭ – 5 лет, что является высоким конкурентным преимуществом по сравнению с другими методами обработки при внедрении в производство.

## **6.2 Технологические рекомендации по созданию полимерных композиционных материалов на основе модифицированного технического текстиля из синтетических волокон за счет воздействия ПНЭИ**

Для воздействия ПНЭИ на тканевый волокнистый материал в опытно-промышленных процессах применялась ВЧЕ-плазменная установка представленная на рис. 6.1.

Данная установка включает в себя следующие блоки: 1 вакуумную камеру с расположенными в ней пластинами электродами, при этом размер ВЧ-электродов в два раза меньше заземленных электродов. Электроды имеют систему охлаждения. Также внутри камеры находится перемоточное устройство, для обработки рулона ткани шириной до 1,5 метра в непрерывном режиме.



Рисунок 6.1 – ВЧЕ-плазменная установка для обеспечения воздействия ПНЭИ на тканые материалы

Для обеспечения заданного вакуума использовались два синхронно работающих вакуумных насоса со скоростью откачки каждого 150 л/с фирмы «Edwards», чиллер для обеспечения охлаждения в замкнутом режиме, полупроводниковый генератор с согласующим устройством фирмы «Cezar», настроенный на  $f = 13,56$  МГц с максимальной мощностью разряда  $W_p = 3$  кВт, системой подачи плазмообразующих газов и пультом управления с программным обеспечением. Параметры ВЧЕ-плазменной установки даны в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры ВЧЕ-плазменной установки

Параметры	Величина
1	2
$V_{вк}, \text{М}^3$	4,5
$P$ в вакуумной камере, Па	9 – 300

Окончание таблицы 6.1

1	2
$V_{откачки}$ , мин	6-7
$l$ и $b$ ВЧ-электрода, мм	1500×900
Межэлектродный промежуток, см	10 - 45
Полупроводниковый ВЧ-генератор «Cezar» (США) с согласующим устройством:	
$W_{p\ max}$ , кВт	$3 \pm 0,05$
$f$ , МГц	$13,56 \pm 0,05$
Скорость обработки, м <sup>2</sup> /сут	150

Равномерность модификации материалов при ширине 1,5 метра составляет 95%.

#### 6.2.1 Технологические рекомендации по воздействию ПНЭИ на СВМПЭ-ткань для производства ПКМ

ПКМ с применением модифицированных ПНЭИ СВМПЭ-тканей позволяют обеспечить их ультралегкость, высокие износостойкие характеристики, включая сдвиговую прочность, высокую химстойкость в агрессивных средах, высокий уровень поглощения ударной энергии, практически отсутствие гигроскопичности,  $K_{трения} = \min$ , высокую звукопроницаемость и работу на Крайнем Севере.

Основные вышеперечисленные характеристики реализуются за счет высокого межфазного взаимодействия между многофиламентными волокнами и полимерной матрицей. Создание активных центров в армирующем наполнителе из волокнистой ткани СВМПЭ за счет воздействия ПНЭИ и объемной обработки за счет ВЧЕ-разряда пониженного давления обеспечивает управление структурой и характеристиками свойств СВМПЭ материалов, как показано в третьей главе диссертации. Этот комплекс факторов и является причиной существенного повышения характеристик ПКМ и возможностью достигать оптимального процента содержания матрицы в ПКМ, а также обеспечивать когезионный характер разрушения

ПКМ. Для создания высокой смачиваемости СВМПЭ тканей с полимерной матрицей необходимо, чтобы поверхностная энергия СВМПЭ ткани была значительно выше поверхностной энергии ПМ. Это требование обеспечивается воздействием ПНЭИ на СВМПЭ ткань, увеличивая смачиваемость в 2 раза. Это также позволяет регулировать физико-химическое взаимодействие СВМПЭ ткани с ПМ и существенно повышать площадь контакта между СВМПЭ тканью и ПМ, что было показано в главе 3 с помощью томографических исследований. Таким образом повышение  $S_{уд}$  СВМПЭ ткани и резкое увеличение смачиваемости позволяют достичь заданных повышенных и регулируемых параметров ПКМ.

По результатам 3 главы диссертационной работы определен режим воздействия ПНЭИ на СВМПЭ-ткань:  $W_p = 1,8$  кВт,  $P = 26,6$  Па,  $G_{Ar} = 0,04$  г/с,  $t = 180$  с, при котором происходит максимальное межфазное взаимодействие с ПМ и достижение оптимального процента содержания ПМ при наивысших прочностных характеристиках ПКМ. Применяется матрица из ЭД-20 с отвердителем ПЭПА в пропорциях 10:1 и полиуретановой смолой. В опытно-промышленной партии достигнуто повышение  $\sigma_{изг}$   $\sigma_{сд}$  в 2,5 и 3,2 раза от исходного без воздействия ПНЭИ. Данный метод получения ПКМ конструкционного применения является в настоящее время единственным для создания ПКМ с СВМПЭ тканями. Разработан отдельный техпроцесс повышения термостойкости на  $65^\circ\text{C}$  и одновременно увеличения прочностных характеристик дополнительно на 20% при использовании смеси аргон-пропан-бутан (70/30) при  $W_p = 0,7$  кВт;  $P=26,6$ Па;  $G=0,04$ г/с;  $t=3$ мин. Это происходит за счет формирования дополнительных сшивок с участием  $\text{C}_3\text{H}_8$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Проведены испытания и внедрены упрочняющие блоки для автомобилей с прицепами, которые представлены в §6.6 данной главы. Метод воздействия ПНЭИ на СВМПЭ материалы имеет такое неоспоримое преимущество, как сохранение эффекта модификации более 5 лет. Это позволяет создать одно единое производство модифицируемых материалов

из СВМПЭ и поставлять его по мере надобности для различных потребителей. Такой подход позволит существенно увеличить объемы потребления СВМПЭ-материалов в России. На сегодняшний день в промышленных масштабах в Санкт-Петербурге «НПО «Спецматериалы»» производятся ID-пластины, одним из потребителей которых является фирма ООО «Астейс».

Данные испытаний опытно-промышленной партии нитей, тканей, ПКМ, модифицированных под воздействием ПНЭИ сведены в таблицу 6.2 (D800). Создание нового поколения ПКМ на основе СВМПЭ материалов позволит существенно уменьшить массу изделий и значительно увеличить грузоподъемность средств передвижения. На сегодняшний день в г. Казани имеется предприятие ООО «Плазма ВСТ», которое по требованию заказчика производит модифицированные под воздействием ПНЭИ СВМПЭ-материалы и выпускает ПКМ с армирующим из СВМПЭ ткани. Используется ВЧЕ-плазменная установка (рис. 6.3) с ВЧ-генератором, колебательной мощностью 30 кВт, а также участок для производства ПКМ. Технологический регламент осваивался совместно с диссертантом Сагитовой Ф.Р.



Рисунок 6.2 – Внешний вид ВЧЕ-плазменной установки для модификации армирующих волокнистых материалов ООО «Плазма-ВСТ»

Таблица 6.2 – Характеристики волокнистых армирующих до и после воздействия ПНЭИ (D 800)

Ассортимент материала	Характеристика	До воздействия ПНЭИ	После воздействия ПНЭИ
Волокно	$\theta^\circ$	90	$\theta^\circ$ отсутствует
	$h$ , мм H <sub>2</sub> O	0,0	80
	$h$ , мм с ЭД-20	1,9	4,0
	$\sigma_p$ , Па	0,90	1,0
	$T_{\text{деструкции}}$ , °C	339,0	405,0
Ткань	$h$ , H <sub>2</sub> O	2,4	170,0
КМ, армирующее – ткань СВМПЭ	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	160,0	454,0
	$\sigma_{\text{свиг}}$ , МПа	12,7	25,0

Проведены сравнительные испытания с КМ из «Русар-С». Установлено, что  $\sigma_p$  больше на 23% (500 МПа),  $\sigma_{\text{изг}}$  – на 155% (490 МПа), относительная энергия поглощения на 151%, модуль упругости при 45,8 Дж×м<sup>2</sup>/кг и изгибе 30% (60,0 ГПа), предел прочности при сжатии на 24% - 850мПа, удельная прочность на 26% (360 сН/текс), ударная стойкость на 200% (90 Дж), разрывное удлинение на 58% (4,1%), плотность – на 24% (1,1 г/м<sup>3</sup>). Акт внедрения представлен в прил. А.

Создан новый КМ с оптимальным соотношением полимерная матрица – армирующий наполнитель из СВМПЭ-ткани (D 800).

Результаты при обработке КМ из УВ представлены в таблицах 6.3 и 6.4.

Таблица 6.3 – Данные измерения  $E$  и  $\mu$  для КМ из УВ

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$E$ ( $\mu = 0,1\%$ - $0,2\%$ ), %	$\mu$
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	1,8	25,0	15,20	101	0,05
	1,45	1,8	25,0	15,30	108	0,06
	1,8	1,8	25,0	15,40	108	0,06
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	1,8	25,0	15,30	101	0,04
	1,45	2,1	25,0	15,30	114	0,05
	1,8	2,2	25,0	15,40	116	0,06

Таблица 6.4 – Данные измерения  $\sigma_p$  для КМ из УВ

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta\sigma_p$
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	1,8	25,0	30,00	100
	1,45	1,8	25,0	30,00	100
	1,8	1,8	25,0	31,70	107
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	1,8	24,8	30,90	100
	1,45	2,0	24,9	35,00	102
	1,8	2,0	25,0	34,00	100

Анализ результатов по обработке технологии изготовления КМ на опытно-промышленной партии позволил сделать вывод, что  $E$  возрастает на 14% (СС 245) и на 15% (СС 201),  $\sigma_p$  остается без изменений.

Результаты отработки техпроцесса по изменению предела прочности на сжатие КМ из углеткани представлены в таблицах 6.5 и 6.6.

Таблица 6.5 – Данные по  $E$  для КМ из углеродной ткани на сжатие

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta E$ ( $\mu = 0,1\% - 0,2\%$ ), %
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	1,8	15,6	5,20	100
	1,45	1,8	15,5	5,10	109
	1,8	1,9	15,6	5,20	112
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	1,8	15,5	5,20	100
	1,45	2,0	15,8	5,20	106
	1,8	2,0	14,0	5,30	119

Таблица 6.6 – Данные измерения  $\sigma_p$  для КМ из УВ

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta\sigma_{сжатия}$
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	1,9	15,6	10,20	100
	1,45	1,8	15,5	10,50	108
	1,8	1,8	15,6	11,30	117
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	1,8	15,5	10,70	100
	1,45	2,2	14,0	13,20	108
	1,8	2,1	15,8	14,80	120

Таким образом технология воздействия ПНЭИ позволяет увеличить  $E$  на 12 % для СС 245 и на 19 % для СС 201, и  $\Delta\sigma_{сжатия}$  – на 17 % и 20 %. Результаты измерений  $\sigma_{изг.}$  КМ из углеткани в сравнении контрольных образцов и после воздействия ПНЭИ представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Данные измерения  $\sigma_p$  для КМ из УВ

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta\sigma_{изг}$ , %
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	3,8	12,4	100	100
	1,45	3,8	12,2	103	104
	1,8	3,8	12,2	102	106
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	3,7	13,1	100	100
	1,45	3,7	13,0	100	98
	1,8	3,7	12,9	103	110

Таким образом, разработанная технология производства КМ с армирующим УТ позволяет улучшить  $E$  при трехточечном изгибе, а при УТ (СС 201) повышает  $\sigma_{изг}$ . ( $W_p = 1,8$  кВт).

Одним из важнейших эксплуатационных параметров для КМ из армирующего УТ является  $\sigma_{межсл}$ , определяемая методом короткой балки, результаты обработки технологии представлены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Данные по  $\sigma_{межсл}$ .

УТ	$W_p$ , кВт	$d$ , мм	$b$ , мм	$F$ , кН	$\Delta\sigma_{межсл}$ , %
СС 245	Без воздействия ПНЭИ	1,75	10,1	1,3	100
	1,45	1,75	10,5	1,6	117
	1,8	1,75	10,1	1,5	117
СС 201	Без воздействия ПНЭИ	1,78	11,6	1,5	100
	1,45	2,1	11,5	2,1	117
	1,8	2,1	11,5	2,1	117

Установлено, что воздействие ПНЭИ при обработке технологии изготовления КМ позволяет увеличивать  $\sigma_{межсл}$  на 17 %.

Таким образом разработана технология получения КМ с армирующим из УТ модифицированным ПНЭИ с оптимальным соотношением полимерная матрица – армирующий наполнитель.

### **6.3 Рекомендации по формированию волокнистых полимерных композиционных материалов на основе модифицированных углеродных волокнистых материалов**

Для создания технологии изготовления ПКМ с армирующим обработанным с помощью ПНЭИ рассмотрены две технологические схемы.



Суть данных схем основаны на модификации армирующего, после его изготовления до создания препрега или КМ.

Схематично данный техпроцесс изготовления КМ с армирующим, обработанным ПНЭИ из УМ представлен на рисунке 6.3.

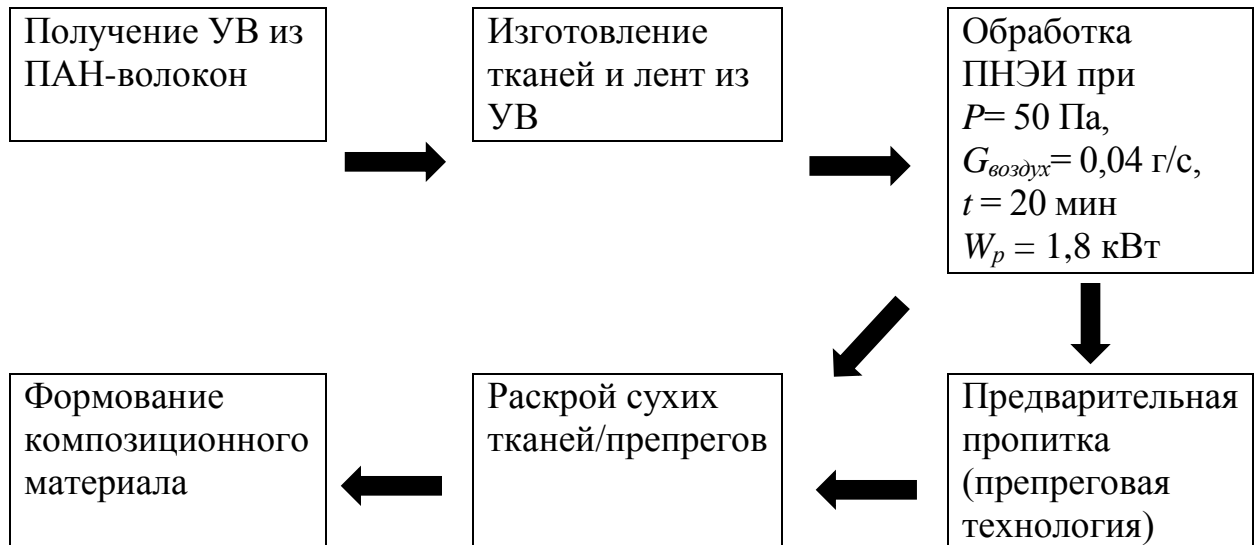


Рисунок 6.3 – Рекомендованная технологическая схема процесса создания модифицированных УВМ и производства композиционных материалов на их основе

Установлено, что воздействие ПНЭИ необходимо осуществлять на УТ. Последующие этапы связаны с непосредственным формованием композиционных материалов, армированных модифицированными тканями на основе волокон различной природы.

#### **6.4 Схемы опытно-промышленных установок, обеспечивающих создание потока низкоэнергетических ионов**

На рис. 6.4 представлена схема опытно-промышленной установки для обработки УТ, СВМПЭ-тканей и АДКТ шириной 1,5 метра с плоскими электродами, позволяющими модифицировать одновременно  $2 \text{ м}^2$  ткани и включает в себя элементы, указанные на схеме.

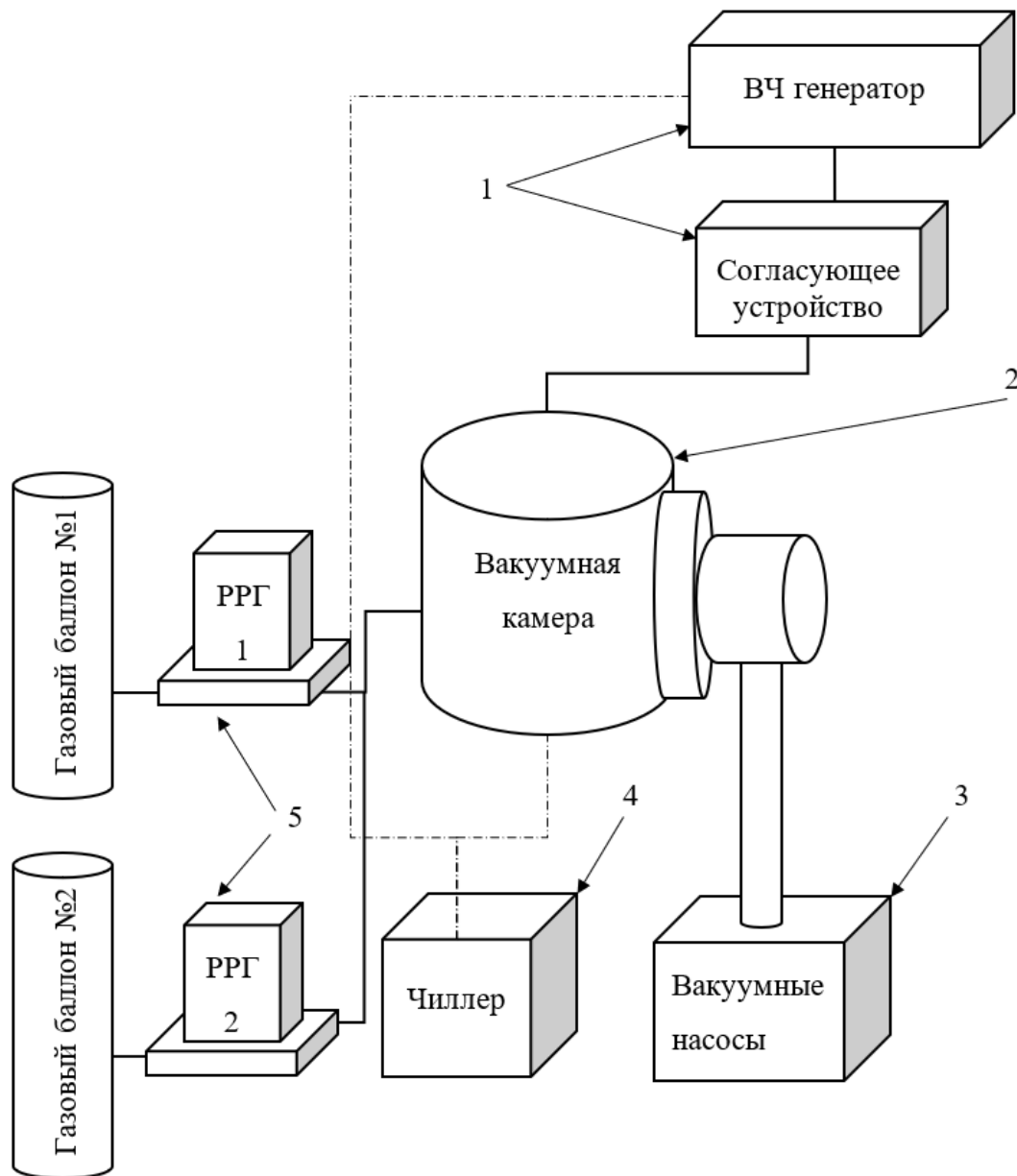


Рисунок 6.4 – Опытно-промышленная установка для генерирования потока низкоэнергетических ионов

Общий вид вакуумной установки представлен на рисунке 6.5, которая состоит: 1 – вакуумная камера с выдвижной панелью для заправки рулонов ткани при периодической работе установки; 2 – рама, на которой крепится выдвижная часть вакуумной камеры; 3 – выдвижная панель с устройством перемотки рулонов ткани (4); 5 – два спаренных вакуумных насосов; 6 – замкнутая система охлаждения.

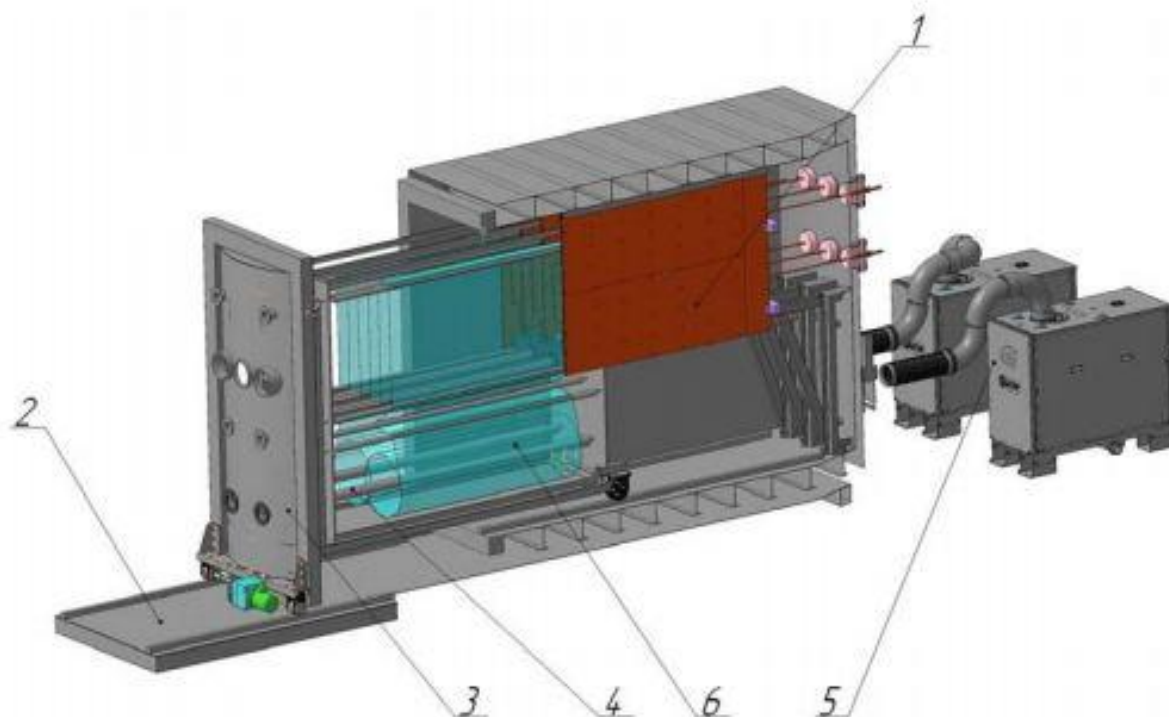


Рисунок 6.5 – Вакуумная установка для обработки ПНЭИ рулонов тканей синтетической и неорганической природы

## 6.5 Технологические рекомендации по созданию полимерных композиционных материалов на основе модифицированного технического текстиля из неорганических волокон за счет воздействия ПНЭИ

### 6.5.1 Технологические рекомендации по воздействию ПНЭИ на АДКВ и АДКТ

Воздействие ПНЭИ на АДКВ реализовывалось на опытно-промышленной ВЧИ-плазменной установке. Плазмообразующий газ – Ar, в ряде случаев – воздух.

Для отработки технологии воздействия ПНЭИ на АДКВ с целью увеличения  $h_k$  использован режим:  $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $G_{ar} = 0,04$  г/с,  $P_k = 26,6$  Па. При изготовлении полимерных медицинских инструментов многократного использования применялась полимерная матрица из

полиамида медицинского ПА-М в качестве армирующего модифицированный ПНЭИ АДКВ.

По показателю прочности, данный инструмент соответствует гостурируем, что позволяет использовать его взамен инструмента из стали. Таким образом, получен новый ПКМ для производства хирургических инструментов (ХИМП).

#### 6.5.1.1 Технологическая схема получения ПКМ

Техпроцесс изготовления КМ с полимерной матрицей из ПА-М с помощью литья под давлением состоит из последовательности операций: 1 – удаление влаги из ПА-М; 2 – воздействие ПНЭИ на АДКВ; 3 – размещение АДКВ и гранул ПА-М в дозаторы и с помощью него направляют в экструдер; 4 – Процесс экструдирования; 5 – очистка полученного материала, высушивание и формирование стренг; 6 – определение массы, размещение в тару и упаковка.

#### 6.5.1.2 Воздействие ПНЭИ на рубленый АДКВ

Воздействие ПНЭИ, генерируемых из струйного ВЧИ разряды пониженного давления осуществлялся на опытно-промышленной ВЧИ-плазменной установке на площадях ООО «ПТО Медтехника». Воздействие ПНЭИ на рубленое АДКВ производили аналогично описанному процессу в четвертой главе.

Обработка опытной партии в весовом количестве 1000 кг проводились в выбранном наилучшем режиме:  $W_p = 2,15$  кВт,  $t = 2,5$  мин.,  $G_{ar} = 0,04$  г/с,  $P_k = 26,6$  Па. Техпроцесс воздействия ПНЭИ состоит: 1 – промывка вакуумной камеры ацетоном 1 раз в день; 2 – размещение рубленого АДКВ на оснастке в виде сетки из обработанного ПНЭИ АДКВ; 3 – достижение заданного давления с помощью механических насосов; 4 – подача рабочего газа и выставление заданного режима на пульте управления; 5 – подача рубленого АДКВ вместе с оснасткой в зону обработки; 6 – отвод партии АДКВ из зоны обработки и введение следующей партии в зону обработки (в камере

размещается 6 партий АДКВ); 7 – выключение установки и напуск атмосферы в вакуумную камеру; 8 – передача готового АДКВ для изготовления ПКМ на склад.

ПА-М, стабилизатор и АДКВ подаются в бункер гравиметрического дозатора.

### 6.3.1.3 Матбаланс

Матбаланс для изготовления ПКМ представлен в таблице 6.9, а на рис.

6.6 – маршрутная карта техпроцесса.

Таблица 6.9 - Матбаланс для изготовления ПКМ

Исходные материалы			Потребление		
Перечень	кг/т	% масс.	Вид составляющего	кг/т	% масс.
ПА	719,24	68,4	ПА-М	1000	95,0
Стабилизатор	15,76	1,6			
АДКВ	315,00	30,0			
			Невозвратные траты:	50	5
			1 – операция воздействия ПНЭИ на АДКВ;	0,5	0,05
			2 – операция рубки АДКВ;	3,5	0,35
			3 – операция дозирования АДКВ;	0,5	0,05
			4 – операция сушки ПА;	8,5	0,85
			5 – операция дозирования ПА;	0,5	0,05
			6 – операция дозирования стабилизатора;	1,0	0,1
			7 – операция экструдирования;	15	0,9
			8 – операция очистки, высушивания и резки на гранулы (бракованные гранулы)	5,5	2,35
			9 – операция размещения в тару и упаковка	3	0,3
	1050	100	Итого:	1050	100



Рисунок 6.6 – Маршрутная схема техпроцесса получения ПКМ

#### 6.5.1.4 Техпроцесс воздействия ПНЭИ на АДКТ

Основными недостатками традиционной технологии производства трубчатых мембран (ТМ): 1 – неоднородность поверхности; 2 – невысокая ср; 3 – недостаточные эксплуатационные характеристики; 4 – высокая гидрофобность используемого полимера, что вызывает засорение пор и, как следствие, формирование осадка при фильтрации. Все вышеперечисленные факторы приводят к снижению производительности мембран и уменьшает смачиваемости их поверхности. Кроме этого, проблемой эффективной реализации техпроцесса является невысокая вязкость полимера, что становится дополнительный причиной неравномерности покрытия на нем, а также прохождения материала существенно глубже, чем требуется, что ухудшает функциональные параметры ТМ. Воздействие ПНЭИ на АДКВ позволяет существенно улучшить технологические параметры дренажного каркаса и повысить производительность техпроцесса производства ТМ.

Многослойная ТМ включает дренажный каркас, 1) подложку из нетканого материала пролипропилена (ТУ 8397 – 004 – 186 03 495 – 99); 2) связующего компонента, наносимого на подложку из АДКТ (ЛЭС – 200). Это является внешним слоем ТМ.

Связующий компонент необходимый для создания соединения нетканого полипропилена и АДКТ представлен в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Состав связующего компонента

Состав связующего компонента	Массовая часть, %	Общая масса 26 кг, масса элемента, кг
ЭД-20	26,5	6,0±0,05
СФ-010	17,7	4,0±0,05
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	0,4	0,1±0,05
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	4,4	1,0±0,05
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	17,8	5,08±0,10 л
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O(CH <sub>3</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub> )	33,2	9,50±0,10 л

Режим воздействия ПНЭИ на АДКТ:  $W_p = 2,45$  кВт,  $t = 6$  мин.,  $P_k = 26,6$  Па,  $G_{ar+возд(70/30)} = 0,04$  г/с. После воздействия ПНЭИ АДКТ пропитывают связующего компонентом. При этом после сушки масса АДКТ со связующим компонентом возрастает в 1,75 раз от массы при типовой технологии, и масса связующего компонента увеличивается на 21 % от исходного.

Воздействие ПНЭИ дополнительно позволяет достичь заданную форму и размеры дренажного каркаса (ДК), жесткость и водопроницаемость. При этом не возникает дефектов на поверхности, на которую наносится ПМ.

Маршрутная технологическая схема изготовления ДК для ТМ с воздействием ПНЭИ на АДКТ представлена на рисунке 6.7.



Рисунок 6.7 - Маршрутная схема техпроцесса изготовления ДК для ТМ с воздействием ПНЭИ на АДКТ

Установлено, что ДК по данной технологии имеет водопроницаемость выше исходной до 16 % (значение по ТУ – не менее 100 л/ч); АП ДК к ТМ возрастает на 42 % уменьшает брак до 2 % (типовая – 10 %) за счет повышения формруемости ТМ.

Параметры ВЧЕ-разряда для формирования ПНЭИ представлены в таблице 6.11.

Таблица 6.11 – Параметры ВЧЕ-разряда для формирования ПНЭИ

Вид параметра	Данные
$n_e, \text{м}^{-3}$	$10^{17} - 5,5 \times 10^{18}$
$j_i, \text{А/м}^2$	0,5 – 1,4
$W_i, \text{эВ}$	50 – 90
$\mu_\phi, \text{А/м}$	$(140-240)10^2$
$G, \text{г/с}$	0,04

Характеристики опытно-промышленной партии по сравнению с исходной для АДКТ и ТМ даны в таблицах 6.12 и 6.13.

Таблица 6.12 – Характеристики опытно-промышленной партии АДКТ

Вид характеристики	АДКТ	
	исходная	опытно-промышленная
$F_{\text{по утку}}, \text{Н}$	1300	1700
$\Delta l, \%$	3,0	4,0
$\theta, \text{град}$	104	37
$h_k, \text{мм}$	10	23

Таблица 6.13 – Характеристики опытно-промышленной партии ТМ

Вид характеристики	ТМ	
	исходная	опытно-промышленная
$\sigma_p, \text{МПа}$	2,5	3,5
$\Delta l, \%$	5,1	7,6
Производительность, $\text{л/м}^2 \times \text{ч}$	10,8	15,3
Химрасход $\text{O}_2, \text{мг/л}$	18820	2500

Таким образом обработка ПНЭИ АДКТ позволяет существенно повышать существенно повысить физические и механические, а также эксплуатационные параметры ТМ.



### 6.5.2 Научно-технологические основы повышения характеристик УВ, УТ, АДКВ и АДКТ за счет воздействия ПНЭИ

На основе полученных экспериментальных результатов глав 3, 4 и 6, а также данных моделирования процесса воздействия ПНЭИ на АДКМ, УМ разработаны следующие положения:

1. Основным механизмом воздействия на замасливатель АДКМ является обработка потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы струйных ВЧ-разрядов пониженного давления. В результате формируются радикалы как в замасливателе, так и в самом УМ и АДКМ, при этом слой замасливателя значительно уменьшается, в первую очередь удаляются летучие фракции и адсорбированные элементы загрязнения.

СР формируют с кислородом и гидроксильными группами гидрофильные, карбоксильные функциональные группы. Это является причиной существенного увеличения смачивания.

2. Дополнительный нагрев замасливателя особенно при применении ВЧИ-разряда пониженного давления позволяет снизить его вязкость, увеличить текучесть и за счет этого улучшить равномерность его распределения по поверхности АДКМ.

3. За счет объемной обработки в ВЧ-разрядах при пониженном давлении и накопления заряда в филаментах и порах АДКМ и УМ происходят конформационные изменения, разволокнение, что в итоге и увеличивает  $S_{y,d}$  и как следствие повышает межфазовое взаимодействие ПМ с армирующим наполнителем из АДКМ и УМ. Это позволяет обеспечить когезионную прочность соединения ПМ с АДКМ и УМ.

## **6.6 Технико-экономическое обоснование (ТЭО) эффективности модификации армирующих для создания ПКМ путем воздействия ПНЭИ**

### 6.6.1 ТЭО воздействия ПНЭИ на АДКВ

Расчет проведен для ПКМ состоящего из ПА-М и рубленного АДКВ

(ЕС12-2400-А1 и ЕС11-2400-А1), из которого изготовлены полимерные медицинские инструменты. Для сравнения выбраны медицинские инструменты из стали 20 Х13.

ТЭО базируется на расчете экономической эффективности, полученной за счет снижения трудоемкости, уменьшения брака, повышения коррозионной стойкости в стерилизационных средах медицинских инструментов, производимых в медико-инструментальной промышленности на предприятии ООО «Производственно-торговое объединение «Медтехника»» внедрены экспериментальные и теоретические результаты диссертационной работы для решения задач, стоящих перед медико-инструментальной промышленностью. Полученные в диссертационной работе результаты переданы ООО «ПТО «Медтехника»», которые оформлены как отчет-справка, включающий техпроцессы воздействия ПНЭИ на армирующие из рубленого АДКВ, применяемого при изготовлении полимерных медицинских инструментов. В период с 2022 по 2024 гг. на оборудовании ООО «ПТО «Медтехника»» внедрены техпроцессы модификации АДКВ с помощью воздействия ПНЭИ, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разрядов пониженного давления с продувом газа. С применением данной технологии изготовлены пинцеты, зажимы, которые внедрены в серийное производство. За счет повышения коррозионной стойкости более чем в 5 раз повышается срок службы медицинструментов. Экономический эффект от внедрения модификации армирующего полимерных медицинских инструментов с помощью воздействия на них ПНЭИ составил 6,95 млн. руб.

Исходные данные для расчета экономического эффекта даны в таблице 6.14, 6.15 и 6.16. В затратах на внедрение технологического оборудования для производства полимерных медицинских инструментов учитывалось, что ВЧИ плазменная установка имелась на предприятии и поэтому в затраты включалась только ее амортизация с коэффициентом 0,15 в год, в связи с этим затраты на ВЧИ установку составили  $0,15 \times 8000\ 000$  руб. = 1200 000, т.к. данная установка уже имелась на предприятии.

Таблица 6.14 – Расходы при производстве полимерных медицинских инструментов на производственное оборудование

Расходы	Ед. изм.	Стоимость
Амортизация ВЧИ-плазменной установки	руб.	1200 000,0
Амортизация термопластавтомата Jonwat 60 SE	руб.	2170 000,0
Срок службы ВЧИ-плазменной установки	лет	7
Срок службы термопластавтомата Jonwat 60 SE	лет	10
Время работы ВЧИ-плазменной установки в день	час	2
Время работы термопластавтомата Jonwat 60 SE в день	час	4
Стоимость кВт/ч	тыс.руб.	0,00219
Энергопотребление ВЧИ-плазменной установки	кВт	15,5
Энергопотребление термопластавтомата	кВт	10,33

Таблица 6.15 – Затраты на оплату работы операторов

Перечень затрат	Величина затрат
Заработная плата оператора ВЧИ-плазменной установки, тыс.руб.	80 000
Заработная плата оператора термопластавтомата, тыс.руб.	60 000
Ставка ежемесячная оператора ВЧИ-плазменной установки	0,25
Ставка ежемесячная оператора термопластавтомата	0, 5
Коэффициент на социальное страхование, %	30,2
Размер ежемесячных отчислений на социальное страхование с учетом ставки, тыс.руб.:	
- оператор ВЧИ-плазменной установки;	6,040
- оператор термопластавтомата	9,060

Таблица 6.16 – Затраты на материалы при изготовлении 10 200 шт. мединструментов

Вид материала	Количество	Стоимость, тыс. руб.	Общие затраты, тыс. руб.
ПА 6	1020 кг	0,380	387,60
АДКВ	44625 кг	0,15	66,9375
Газ аргон	12 баллонов	2,136	25,632

Расчет сделан для 245 рабочих дней в году. При реализации технологии изготовления мединструментов из ПКМ с армирующим из рубленного стекловолокна.

1. Затраты на покупку оборудования:

$$Z_o=(1200/10)+(2170/10)=337,0 \text{ тыс.руб./год}$$

2. Затраты на электроэнергию:

$$Z_э=(2 \times 15,5+4 \times 10,33) \times 245 \times 0,00219=38\,803 \text{ тыс.руб./год}$$

3. Затраты на заработную плату и ежемесячные отчисления на социальное страхование:

$$Z_{з.п.+с.с.}=(80 \times 0,25+60 \times 0,57+6,040+9,060) \times 12=781,200 \text{ тыс.руб./год}$$

4. Затраты на материалы:

$$Z_m=387,60+66,9375+25,632=480,170 \text{ тыс.руб./год}$$

5. Общие годовые затраты:

$$Z_o=337,0+37,803+781,2+480,17=1\,637,173 \text{ тыс.руб./год}$$

Итоговый расчет экономической эффективности за счет внедрения полимерных мединструментов вместо мединструментов из 20X13 даны в таблице 6.17.

Годовой экономический эффект рассчитывается как разность прибыли, полученной за счет продажи полимерных медицинских инструментов с армирующим из стекловолокна, обработанном ПНЭИ и прибыли за счет продажи мединструментов из 20X13. При этом, новые виды мединструментов обладали такими же характеристиками как из стали. Содержание АДКВ в ПКМ составило 40%. При этом у металлических мединструментов значительно большая масса, трудоемкость изготовления, процент брака и низкая коррозионная стойкость. Расчет не учитывал постоянные затраты, включая заработную плату ИТР. Кроме того, за счет более низкой себестоимости медицинских инструментов из ПКМ у предприятия появляется возможность уменьшить продажную стоимость мединструментов из ПКМ.

Таблица 6.17 – Итоговый расчет экономического эффекта при производстве мединструментов из ПКМ

Вид затрат	Ед. изм.	Технология	Технология
		из 20X13	из ПКМ
Производство мединструментов в год	шт.	10200	10200
Зарплата инженерных сотрудников, участвующих в производстве	тыс.руб./год	4060,0	600,0
Отчисления на соцстрахование	тыс.руб./год	1528,12	181,2
Амортизация оборудования	тыс.руб./год	1060,0	337,0
Энергозатраты	тыс.руб./год	201,83	38,803
Стоимость сырья и материалов	тыс.руб./год	2040,0	480,17
Усредненная оптовая цена одного мединструмента	тыс.руб.	1,250	1,250
Выручка от реализации	тыс.руб.	12,750	12,750
Производственная себестоимость	тыс.руб.	8587,95	1637,173
Прибыль от реализации	тыс.руб.	4162,05	11112,827

$$\text{Э.Э.} = 1112,827 - 4162,05 = 6950,777 \text{ тыс. руб. / год.}$$

Таким образом, за счет внедрения технологии обработки АДКВ ПНЭИ и литья мединструментов из ПКМ получен эффект 6950,777 тыс. руб. (шесть миллионов девятьсот пятьдесят тысяч семьсот семьдесят семь) рублей в год. Это позволяет снизить цену на данные мединструменты и за счет этого увеличить объем выпуска и реализации, учитывая возможность увеличения объема производства участка полимерных инструментов в 4 раза.

6.6.2 ТЭО эффективности модификации синтетических волокнистых материалов ПНЭИ генерируемых из плазмы ВЧ разряда пониженного давления

По данным главы 2, одними из наиболее перспективных синтетических армирующими материалами является СВМПЭ-волокна и углеродные волокна и ткани из них. В главе 3 рассмотрены композиционные материалы с

применением данных армирующих с эпоксидной матрицей.

В параграфе 6.3 представлены результаты создания КМ с применением углеродной ткани СС 245 саржевого переплетения модифицированных путем воздействия ПНЭИ. Одним из направлений применения таких КМ является изготовление медицинских протезов, имеющих прочность на разрыв в 1,4 раза выше, чем изготовленные протезы без применения плазменной обработки. Кроме того, за счет возможности регулирования процента содержания матрицы ПКМ сокращаются объемы применения эпоксидной смолы, что позволяет уменьшить расходы на их изготовление.

Содержание матрицы в КМ уменьшается на 20%. При этом количество выпуска протезов существенно возрастает, что позволяет расширить рынок сбыта, вытеснив конкурентов. Техничко-экономический расчет основан на определении экономического эффекта, полученного при уменьшении массы матрицы, что доказано в главе 3 используя ТМА-метод.

Экономический эффект рассчитан на примере изделий ортопедической продукции и представлен в таблице 6.18.

Таблица 6.18 – Данные расчета экономической эффективности изготовления КМ с применением модификации углеткани путем воздействия ПНЭИ

Вид параметра	Ед. изм.	Данные параметров			
		Без воздействия ПНЭИ		С воздействием ПНЭИ	
		Объем производства	На ед.	Объем производства	На ед.
Объем реализации	Шт/год	300		300	
Себестоимость	Млн.руб.	31,0	0,1	29,0	0,09
Цена	Млн.руб.	37,0	0,13	37,0	0,13
Прибыль	Млн.руб.	6,0	0,02	8,0	0,04
Экономический эффект	Млн.руб.			2,0	

Таким образом, за счет экономии массы годовой матрицы экономический эффект составляет 2,0 млн. рублей, также в параграфе 6.3 представлены результаты создания КМ с применением тканого материала из

СВМПЭ-волокон плотняного переплетения модифицированных путем воздействия ПНЭИ и эпоксидной матрицы, который применен для производства композиционного материала и внедренного в качестве упрочняющих элементов кузовов автомобилей марки «Ивеко», используемых на предприятии ООО «Ирис-НН» г. Нижний Новгород на предприятии внедрены экспериментальные и теоретические результаты диссертационной работы для решения задач, стоящих перед автомобильной промышленностью. Представленные в диссертационной работе результаты переданы ООО «Ирис-НН», которые отражены как отчет-справка, включающий техпроцессы воздействия ПНЭИ на армирующие из СВМПЭ тканей, применяемых при изготовлении упрочняющих панелей. В период с 2023 по 2024 годы внедрены на предприятии ООО «Ирис-НН» упрочняющие элементы, изготовленные по технологии с применением воздействия ПНЭИ.

У данных панелей в 1,5 – 2 раза выше ударная прочность, кроме того, за счет внедрения плазменной обработки появляется возможность регулирования процента содержания матрицы, что приводит к уменьшению массы данных пластин и при этом уменьшается расход эпоксидной смолы на 20%, таким образом, не считая уменьшения расхода бензина, повышение массы полезной нагрузки в автомобиле происходит экономия расхода полимерной матрицы на 20%. При этом существенно возрастает качество пластин (пределы прочности на растяжение, сдвиг, изгиб, удар) в 1,5 – 2 раза.

Технико-экономический расчет основан как и для КМ с углеродной тканью на снижение массы полимерной матрицы. Результаты по снижению массы полимерной матрицы даны в главе 3. Экономический эффект рассчитан на примере упрочняющих пластин крытых кузовов автомобилей «Ивеко» и представлен в таблице 6.19.

Таким образом за счет только экономии массы материала матрицы годовой экономический эффект составил 1542660 (один миллион пятьсот сорок две тысячи шестьсот шестьдесят) рублей.

Таблица 6.19 – Данные расчета экономической эффективности изготовления КМ с применением модифицированной СВМПЭ-ткани путем воздействия ПНЭИ

Вид параметра	Ед. изм.	Данные параметров			
		Без воздействия ПНЭИ		С воздействием ПНЭИ	
		Объем производства	На ед.	Объем производства	На ед.
Объем реализации	Шт./год	10		10	
Себестоимость	руб.	9255920	925592	7713260	7713260
Цена	руб.	10000000	1000000	10000000	1000000
Прибыль	руб.	744080	74408	2286740	228674
Экономический эффект	руб.			1542660	154266

### Выводы по главе 6

1. Разработаны рекомендации по созданию техпроцесса воздействия ПНЭИ на СВМПЭ материалы и УМ, позволяющие повышать адгезию к ПМ не менее, чем в 2,1 раза, эффект воздействия ПНЭИ сохраняется длительное время без изменения, для УМ – более трех месяцев, для СВМПЭ материалов – более пяти лет.

2. Разработаны рекомендации по созданию технологии ПКМ из армирующих СВМПЭ-тканей и УТ с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» и повышенными физическими и механическими параметрами и регулированием их за счет воздействия ПНЭИ на волокнистые армирующие. Установлено, что предел прочности ПКМ сдвига и изгиба возрастает до трех раз, что делает КМ с новыми уникальными характеристиками.

3. Разработаны рекомендации по созданию технологии воздействия АДКМ, позволяющие повысить армирующее к ПМ и улучшить физические и



механические параметры, одновременно существенно увеличить смачиваемость (более двух раз).

4. Разработаны рекомендации по созданию технологии ПКМ из армирующих АДКМ с оптимальным соотношением «полимерная матрица – армирующий наполнитель» и повышенными физическими и механическими параметрами и регулированием их за счет воздействия ПНЭИ на АДКМ.

5. Подтвержден единый механизм обработки синтетических и неорганических волокнистых армирующих – обработка поверхности потоком низкоэнергетических ионов и объемная обработка в порах и филаментах волокнистых армирующих.

6. Результаты разработок технологических процессов внедрены на предприятиях ООО «ПТО «Медтехника»» и ООО «Ирис-НН».

7. Суммарный экономический эффект от внедрения разработанных техпроцессов составил 8,493437 млн. рублей в год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научно-технологические основы получения ПКМ с улучшенными физическими и механическими характеристиками и оптимальным соотношением полимерная матрица – армирующий наполнитель из неорганических и синтетических волокнистых материалов за счет обработки их потоком низкоэнергетических ионов, базирующихся на физической и математической моделях взаимодействия потока низкоэнергетических ионов с неорганическими и синтетическими волокнистыми материалами, включая конформацию структур, позволяющую упорядочивать ее, формирование активных радикалов и функциональных групп, при этом не создавая деструкции в армирующих материалах.

2. Доказан единый механизм модификации неорганических и синтетических волокнистых материалов, включающий воздействие потока низкоэнергетических ионов на их поверхностные слои, а также, за счет энергии рекомбинации в объеме волокнистых материалов, выделяющейся при горении несамостоятельных разрядов в порах и межфиламентных пространствах реализации процессов структурирования, удаления примесных дефектов, усреднения массы, размеров пор.

3. Разработан процесс оптимизации соотношения полимерная матрица – армирующий наполнитель и создания ПКМ с максимальной удельной прочностью, позволяющей обеспечить наибольшие прочностные характеристики за счет максимального межфазного взаимодействия обеспечивающего высокую АП армирующего к полимерной матрицы с сохранением эффекта воздействия для армирующих с замасливателем не менее трех месяцев, а для СВМПЭ материалов более 5 лет.

4. Воздействие потока низкоэнергетических ионов и объемная обработка с применением струйных ВЧ-разрядов пониженного давления позволила значительно повысить физические и механические характеристики армирующих:

- развитие поверхности при неизменном объеме, что увеличило удельную поверхность в среднем более 15 %, повысить смачиваемость, за счет повышения свободной энергии волокнистых материалов как на

поверхности, так и в объеме, повышения прочностных характеристик и термостойкости за счет упорядочивания структуры.

5. Созданы ПКМ с оптимальным соотношением полимерная матрица – армирующий наполнитель и регулируемые повышенными физическими и механическими характеристиками за счет воздействия потока низкоэнергетических ионов и объемной обработки реализуемых в струйных ВЧ-разрядов пониженного давления. При этом вид разрушение ПКМ – когезионный, то есть происходит как единого материала, что позволило существенно повысить прочностные характеристики и в первую очередь межслоевую сдвиговую прочность.

6. Разработан процесс вторичной модификации потоком низкоэнергетических ионов готовых элементов армирующих волокнистых материалов перед процессом пропитки, включая их торцы, позволяющий дополнительно повысить не менее чем на 20 % прочностные характеристики материалов.

7. Разработаны экономичные высокоэффективные технологии создания облегченных высокопрочных с улучшенными, регулируемые физическими и механическими характеристиками ПКМ на основе модификации потоком низкоэнергетических ионов и объемной обработке с применением струйных ВЧ-разрядов пониженного давления армирующих из неорганических и синтетических волокнистых материалов для создания изделий медицинской промышленности, автомобильной техники. Результаты диссертационной работы внедрены в ООО «ПТО «Медтехника»» г. Казань и ООО «Ирис-НН» г. Нижний Новгород с суммарным экономическим эффектом 8,493437 млн. рублей в год.

Перспективы дальнейшего развития результатов диссертационной работы заключаются в расширении практического применения технологии модификации волокнистых армирующих наполнителей низкоэнергетическими ионными потоками, генерируемыми из ВЧ-плазмы пониженного давления; увеличении номенклатуры волокнистых материалов, подвергаемых такой обработке; внедрении полученных ПКМ с улучшенными характеристиками в промышленное производство; углублении научно-технологических основ воздействия низкоэнергетических ионных потоков на волокнистые материалы различной физической и химической природы.

**СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

$d_{\text{ф}}$  – диаметр филамента волокна

АП – адгезионная прочность

$W_p$  – мощность разряда

$P$  – давление в камере

$t$  – время обработки

$G$  – расход плазмообразующего газа

УЛ – углеродная лента

$V$  – объем

$\rho_{\text{л}}$  – линейная плотность

$\rho$  - плотность

КМ – композиционные материалы

$S$  - площадь

$m$  - масса

$l$  – длина

ПМ – полимерная матрица

$\theta$  – динамический краевой угол смачивания

СР – свободные радикалы

$E_p$  – разрывная нагрузка

$S_y$  – упругость

ЭМ – эпоксидная матрица

$\lambda$  – волновое число

МК – модельный композит

ЭС – эпоксидная смола

$h_{\text{к}}$  – капиллярное поднятие жидкости

$h_{\text{см}}$  – смачиваемость

$\tau_{\text{кас}}$  – касательное напряжение

$P_0$  – плотность ткани по основе

$P_y$  – плотность ткани по утку

$F, F_{\max}$  – нагрузка, максимальная нагрузка

ЧПУ – числовое программное управление

$\sigma_{\text{изг}}$  – предел прочности при изгибе

$\mu$  - коэффициент Пуансона

$E$  – модуль Юнга (модуль упругости Н/м<sup>2</sup>)

$d$  – толщина

$b$  – ширина

$\sigma_{\text{сжат}}$  – предел прочности при сжатии

$G_H$  – ударная вязкость

$\delta$  – плотность КМ

$S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность

$\Delta E_{S_{\text{уд}}}\%$  – изменение удельной поверхности

$\Delta E_F\%$  - относительное изменение разрывной нагрузки

$\sigma_p$  – предел прочности

$S_{\text{уд}}\%$  - упругость

error - погрешность

$F(n)$  – максимальная нагрузка

$l_{\text{ср}}$ -средняя глубина задела

$l$  – глубина задела

$E_t\%$  - относительная сдвиговая прочность

$\tau$  – предел сдвиговой прочности

$\Delta F\%$  - изменение прочности соединения

$P_{\max}$  – максимальная нагрузка (кг)

$\sigma_{\text{расс}}$  – предел прочности при расслаивании

$\Delta Q_{\text{пл}} - \Delta Q$  – плавления

$\Delta Q_{\text{перекр}} - \Delta Q$  – перекристаллизации

$\mu$  - коэффициент Пуансона (хордовый модуль)

$\Delta\sigma$  - изменение предела прочности при растяжении

$\epsilon_p$  – относительное удлинение, %

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

$\sigma_{\text{межслоевой}}$  – предел межслоевой прочности

$\sigma_n$  – вязкость разрушения

ПСМ – процент содержания матрицы

АДКВ – аморфно двуокиси кремния в виде волокон

АДКТ - аморфно двуокиси кремния в виде тканей

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Бородулин, А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых при изготовлении стеклопластиков / А.С. Бородулин.- Текст: непосредственный // Материаловедение. – 2012. - №7. - С. 34-37.
2. Раскутин, А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях / А.Е. Раскутин.– Текст: непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №5. – С. 349-367.
3. Назаренко, М.В. Производство стекловолокон и стеклоизделий / М.В. Назаренко, А.И. Алмазов, В.В. Рагулин. –Текст: непосредственный. – Нур-Султан: Туран-Профи, 2020. – 302с.
4. Шаханова, Д.Р. Свойства и применение сверхпрочной стеклоткани в различных отраслях производства / Д.Р. Шаханова. – Текст: непосредственный // Сборник трудов Международной конференции «Поколение будущего: взгляд молодых ученых». - Курск: Издательство ЮЗГУ, 2019. - С. 251-254.
5. Кузик, Е.С. Применение стекловолокна для создания конструкционных композитов / Е.С. Кузик. – Текст: непосредственный // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – №. 7-6. – С. 939-942.
6. Павлюкевич, Ю.Г. и др. Технологические и экологические аспекты производства непрерывного стекловолокна типа Е / Ю.Г. Павлюкевич, Л.Ф. Папко, Н.Н. Гундилович, А.Л. Наркевич, И.Ю. Козловская. – Текст: непосредственный // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – №. 2 (199). – С. 146-151.
7. Заварина, С. В. и др. Сравнительные исследования использования бората кальция и колеманита в производстве стекловолокна марки Е / С.В. Заварина, Н.А. Лебедева, И.Н. Горина, А.Р. Чукаткина, Н.П. Овчинникова. – Текст: непосредственный // Стекло и керамика. – 2018. – №.

5. – С. 9-13.

8. Бородулин, А.С. Свойства стеклянных волокон, матов и тканей, используемых для производства стеклопластиков / А.С. Бородулин. – Текст: непосредственный // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – №. 1. – С. 50-56.

9. Вавилова, М.И. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков / М.И. Вавилова, Н.С. Кавун. – Текст: непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №. 3 (32). – С. 33-37.

10. Иващенко, Е.А. Замасливатели и аппреты для базальтовых и стеклянных волокон / Е.А. Иващенко. – Текст: непосредственный // Химическая технология. – 2008. – Т.9, №1. – С. 16-20.

11. Ершов, И.П. Избирательное удаление составных компонентов замасливателя с поверхности стекловолокна / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, № 7. – С. 179-180.

12. Патент № 2389698 Российская Федерация, МПК C03C25/24. Замасливатель для стеклянного и базальтового волокна: № 200814163 : заявлено 23.10.2008 : опубликовано 27.04.2010 / Курашова Р.Е. – 12 с. : ил. - Текст: непосредственный.

13. ГОСТ 6943.1-2015 Стекловолокно. Нити и ровинги. Методы определения линейной плотности: межгосударственный стандарт : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 06.04.2015 N 6. – М.: Стандартинформ, 2015 – 7 с. - Текст: непосредственный.

14. Бондарева, Т.П. Оптимизация ткачества стеклоткани конструкционного назначения / Т.П. Бондарева. – Текст: непосредственный // Тезисы докладов 49 Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов. – 2016. – С. 167-167.

15. Ахмадеева, А.С. Исследование технологических и эксплуатационных свойств композиций на основе ПВХ и стекловолокна /



А.С. Ахмадеева, Ш.Р. Юсупов, Д.Г. Мюллер, К.А. Тютюко. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22, №4. – С. 49-53.

16. Раскутин, А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения / А.Е. Раскутин, И.И. Соколов. – Текст: непосредственный // Труды ВИАМ. – 2013. – №4 – С.9.

17. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Текст: непосредственный // Тамбов: Издательство ФГБОУ ВО «ТГТУ». – 2012. – 180 с.

18. Костягина, В.А. Композиционные материалы на основе термопластов / В.А. Костягина, Л.И. Соломонов, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова. – Текст: непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – №4 (133). – С. 11-14.

19. Мийченко, И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов / И.П. Мийченко. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 374 с. – Текст: непосредственный.

20. Преображенский, А.И. Стеклопластики – свойства, применение, технологии / А.И. Преображенский. – Текст: непосредственный // Главный механик. – 2019. – №5. – С. 27-38.

21. Нелюб, В.А. Конструкционные стеклопластики на основе полиэфирной матрицы / В.А. Нелюб, А.А. Карасева, А.А. Боченкова. – Текст: непосредственный // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №. 7. – С. 46.

22. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. - Долгопрудный, МО: Изд-во Интеллект, 2010. – 352 с. – Текст: непосредственный.

23. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов /А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ им. МВ Ломоносова, 2010. – 69с. – Текст: непосредственный.

24. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 822 с. – Текст: непосредственный.

25. Перепелкин, К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства / К.Е. Перепелкин. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2005.- № 4.– С. 7-22.

26. Ершов, И.П. Улучшение адгезионных свойств стекловолокна к полимеру путем плазменной модификации / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева. – Текст: непосредственный // Аннотации сообщений научной сессии КНИТУ. – Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – С. 331.

27. Абдуллина, В.Х. Плазменные методы активации поверхности полиолефиновых волокон / В.Х. Абдуллина, Р.С. Давлетбаев.– Текст: непосредственный // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Вып. 12, №4-3. – С. 656-659.

28. Асташкина, О.В. Получение активированных углеродных волокон методом твердофазной (химической) активации / О.В. Асташкина, Н.Ф. Богдан, А.А. Лысенко. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2008. – №3. – С. 8-10.

29. Гришанова, И.А. Плазменная активация поверхности армированных органопластиков / И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин, Я.О. Желонкин. – Текст: непосредственный // Сборник научных трудов SWorld. – Выпуск 3. Том 12. – Одесса: Куприенко СВ, 2013. – С.62.

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

31. Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна / В.Х. Абдуллина, Сергеева Е.А. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 53 – 56.

32. Войценья, В.С. Воздействие низкотемпературной плазмы

электромагнитного излучения на материалы / В.С. Войценья, С.К. Гужова, В.И. Титов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 224 с.- Текст непосредственный.

33. Полак, Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л.С.Полак, А.А.Овсянников, Д.И.Словецкий. – М.: Наука, 1975. –222 с. – Текст: непосредственный.

34. Максимов, А.И. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов / А.И. Максимов, Б.Л. Горберг, В.А. Титов – Текст: непосредственный // Текстильная химия. – 1992. - №1. – С.101– 118.

35. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинофф, Л. Эттингер, Д. Найнан; Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 143 с.

36. Мальцева, Л.А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители / Л.А. Мальцева, В.А. Шарапова. – Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2013. – 120 с. – Текст: непосредственный.

37. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 391 с. – Текст: непосредственный.

38. Первушин Ю.С. Основы механики, проектирования и технологии изготовления изделий из слоистых композиционных материалов / Ю.С. Первушин, В.С. Жернаков. – Уфа: Изд-во Уфимск. гос. авиац. техн. ун-та, 2008. – 303 с. – Текст: непосредственный.

39. Вакула, И.Л. Физическая химия адгезии полимеров / И.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. – М.: Химия, 1989. – 188 с. – Текст: непосредственный.

40. Москвитин, Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания / Н. И. Москвитин. – М.: Лесн. пром-сть, 1974. – 191 с. – Текст: непосредственный.

41. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю. Г. Богданова. – М: МГУ им. М.В. Ломаносова, 2010. – 68 с. – Текст: непосредственный.

42. Roberts, A. D. Acid base interactions in the adhesion of rubber surfaces / A.D. Roberts.- Текст: непосредственный // *Langmuir*. – 1992. – Vol. 8, Issue 5. – P. 1479-1486.

43. Гарифуллин, А.Р. Исследование адгезионных свойств гибридных волокон после плазменной обработки / А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, Е.А. Скидченко. – Текст: непосредственный // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – № 12. – С. 64–66.

44. Кузнецов, В.П. Адгезия в композиционных материалах: термины и физическая сущность / В.П. Кузнецов, М.И. Баумгартэн, Б.П. Невзоров, Ю.А. Фадеев. – Текст: непосредственный // *Вестник КемГУ*. – 2014. – №2 (58). – С. 173-177.

45. Ершов, И.П. Увеличение гидрофильности стекловолокна путем обработки его в высокочастотном индукционном разряде / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева. – Текст: непосредственный // *Сборник материалов Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы – ФНТП - 2014»*. – Казань: Издательство КНИТУ, 2014. – С. 184-185.

46. Абдуллин, И.Ш. Плазменная модификация газоразделительных мембран с целью повышения их гидрофильности / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Вишневецкий. – Текст: непосредственный // *сборник статей X Международной научно-практической конференции «Новые технологии и материалы легкой промышленности»*. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – С.136.

47. Ершов, И.П. Гидрофилизация стекловолокна путем обработки его в высокочастотном емкостном разряде / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева. - Текст: непосредственный // *Сборник статей IX Международной научно-практической конференции «Новые технологии и материалы легкой промышленности»*. - Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – С. 279-281.

48. Сергеева Е.А. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Теория,

модели, методы: монография /Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2011. – 252 с. – Текст: непосредственный.

49. Кудинов, В.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов, армированных высокопрочными высокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 58 – 61.

50. Ершов, И.П. Гидрофилизация стекловолокна путем обработки его в высокочастотном емкостном разряде / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева. - Текст: непосредственный // Сборник тезисов докладов в 5т. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург: Издательство Уральского отделения РАН, 2016. –Т.2а – С. 318.

51. Перепелкин, К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов (обзор) / К.Е. Перепелкин. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–51.

52. Сергеева, Е.А. Гидрофилизация поверхности тканей на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с помощью плазменной обработки / Е.А. Сергеева, Ю.А. Букина, И.П. Ершов. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, № 7. - С. 110-112.

53. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Изд-во КГУ, 2000. – 348с. – Текст: непосредственный.

54. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кустельман. – М: Химия, 1980. – 224 с. – Текст: непосредственный.

55. Гарифуллин, А.Р. Исследование воздействия высокочастотной емкостной плазмы на сдвиговую прочность в гибридном микрокомпозите /

А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. – 2015. – №5. С. 9–12.

56. Ершов, И.П. Гидрофилизация стекловолокна путем обработки его в высокочастотном индукционном разряде / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, Е.А. Сергеева. - Текст: непосредственный // Сборник статей X Международной научно-практической конференции «Новые технологии и материалы легкой промышленности». - Казань: Издательство КНИТУ, 2014. – С. 157-159.

57. Гильман, А.Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов / А.Б. Гильман, В.К. Потапов – Текст: непосредственный // Прикладная физика. - 1995. - Вып.3-4. - С.14-22.

58. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменная полировка поверхности в динамическом вакууме / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина, В.В. Кудинов – Текст: непосредственный // Материаловедение. – 2005. – №1. – С. 49-55.

59. Ершов, И.П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, № 18. – С. 136-143.

60. Сергеева, Е.А. Влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на свойства текстильных кордов / Е.А. Сергеева, Л. А. Зенитова. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. – № 3 (14). – С. 64-68.

61. Абдуллин, И.Ш. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов. – Казань: Изд-во Казан.технол. ун-та, 2007. – 356 с. – Текст: непосредственный.

62. Сергеева, Е.А. Моделирование процессов получения композиционных материалов на основе плазмоактивированных волокон / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова. Текст: непосредственный // сборник материалов международной научно-технической конференции

«Инновационность научных исследований в текстильной и легкой промышленности». – М.: Изд-во РЗИТЛП, 2010. – Кн. 3 – С. 48-50.

63. Абдуллин, И.Ш. Модификация композиционных мембран / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №15. – С.76-84.

64. Ефремов, А.М. Вакуумно–плазменные процессы и технологии: учеб.пособие / А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин. – Иваново: Изд-во Иван. гос. хим.–технол. ун–та, 2006. – 260 с. – Текст: непосредственный.

65. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – М.: Химия, 1991. – 336 с. – Текст: непосредственный.

66. Дубяга, В.П. Современные отечественные конкурентоспособные обратноосмотические, нанофильтрационные и микро-фильтрационные мембранные элементы, установки и технологии для ликероводочной и спиртовой промышленности / В.П. Дубяга, В.Г. Дзюбенко. – Текст: непосредственный //Критические технологии Мембраны. –2004. – №23. – С.21.

67. Водяник, В.И. Эластические мембраны /В.И. Водник. М.: «Машиностроение», 1974. – 136 с. – Текст: непосредственный.

68. Кириш, Ю.Э. Новые тенденции в разработке полимерных материалов для обратноосмотических мембран / Ю.Э. Кириш, Ю.М. Попков. – Текст: непосредственный // Успехи химии. – 1988.- Т.18. – № 6. – С. 1001-1009.

69. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка твердых тел сплошной и капиллярно-пористой структуры / И.Ш. Абдуллин, Н.Ф. Кашапов, И.В. Красина. – Казань, КГТУ, 2003. – 24с. – Текст: непосредственный.

70. Трофимчук, Е.С. Особенности образования фазы диоксида кремния в пористом полипропилене, полученном по механизму крейзинга / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.В. Семенова, Е.А. Нестерова, А.М. Музафаров, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев.

– Текст: непосредственный // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №3-4. – С. 132-140.

71. Винидиктова, Н.С. Модифицирование полиэтилентерефталатных волокон бактерицидами по методу крейзообразования /Н.С. Винидиктова, И.В. Борисевич, Л.С. Пинчук. Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2006. – №5. – С. 34-37.

72. Дружинина, Т.В.Получение и свойства хемосорбционного полиамидного волокна / Т.В. Дружинина, Е.А. Абалдуева, М.А. Струганова. – Текст: непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – №. 11. – С. 1883-1889.

73. Симамура, С. Углеродные волокна: пер. япон. / С. Симамура – М.: Мир, 1987. – 304с. - Текст: непосредственный.

74. Щепочкина, Ю. А. Полиамидное волокно как армирующий материал для цементных композитов / Ю.А. Щепочкина. – Текст: непосредственный //Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2020. – №. 1. – С. 231-234.

75. Бугаева, А.И., Полиэфирные волокна, основные свойства и особенности получения / А.И. Бугаева, С.В. Илюшина, И.В. Красина. – Текст: непосредственный // Наука молодых-будущее России. – 2019. – С. 286-288.

76. Кокшаров, С.А. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью / С.А. Кокшаров, Н.Л. Корнилова, С.В. Федосов. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – №. 6. – С. 105-111.

77. Ульянова, Н.В. Исследование влияния обработки полиэфирных волокон различными препаратами на эффективность технологических процессов подготовки к прядению / Н.В. Ульянова, А.Е. Здесев, Д.Б. Рыклин. – Текст: непосредственный // Материалы докладов республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов. – 2013. – С. 281-282.



78. Почеховская, Н.Н. Модификация полиэфирного волокна в процессе крашения с использованием комплексообразующих соединений / Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №. 6. – С. 34-37.

79. Андреев, М.Д. Полиэфирное волокно. Проблемы и перспективы его производства / М.Д. Андреев – Текст: непосредственный // Техника и технология наземного транспорта. – 2020. – С. 18-21.

80. Шаманов, Ш.Х. Изучение процесса крашения полиэфирного волокна / Ш.Х. Шаманов, С.Х. Хасанова, И.А. Набиева. – Текст: непосредственный // Вестник науки и образования. – 2018. – №. 12 (48). – С. 23-25.

81. Исмаилов, Ф. С., Хайитов С. Ш. Свойства и применение полимерных волокон / Ф.С. Исмаилов, С.Ш. Хайитов. – Текст: непосредственный // Научный журнал. – 2019. – №. 5 (39). – С. 13-15.

82. Варшавский, В.Я. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы / В.Я. Варшавский, Е.П. Маянов, А.А. Свиридов, А.В. Габерлинг. – Текст: непосредственный // Композиты и наноструктуры. – 2009. – №. 4. – С. 19-27.

83. Трухинов, Д.К. Армирование углеродсодержащими наполнителями жестких пенополиуретанов / Д.К. Трухинов, С.А. Астафьева, Е.А. Лебедева. – Текст: непосредственный // XXX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».— Екатеринбург, 2020. – Издательство Уральского университета, 2020. – С. 21-21.

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

85. Шебанов, М.С. Увеличение экстремальных значений предела прочности органопластиков при обработке арамидного волокна многослойными углеродными нанотрубками / М.С. Шебанов, В.Б. Иванов, И.Г. Калинина, В.Г. Бова, Л.Б. Шиянова. – Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65. – №. 4. – С. 3-7.

86. Железина, Г.Ф. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций / Г.Ф. Железина, И.Н. Гуляев, Н.А. Соловьева. – Текст: непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 5. – С. 368-378.

87. Кудинов, В.В. Сдвиговая прочность композиционного материала, армированного сверхвысокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, А.Г. Колмаков, М.В. Геров. – Текст: непосредственный // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №. 5. – С. 66-70.

88. Полилов, А.Н. Экспериментальное обоснование критериев прочности волокнистых композитов, проявляющих направленный характер разрушения / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь. – Текст: непосредственный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2012. – №. 2. – С. 140-166.

89. Прохоров, В.Ю. Исследование физико-химических и трибологических характеристик углерод-углеродных композиционных материалов / В.Ю. Прохоров. – Текст: непосредственный // Техника и оборудование для села. – 2014. – №. 4. – С. 20-23.

90. Петрова, П.Н. Разработка полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и ПАН-углеродных волокон / П.Н. Петрова, А.Г. Аргунова, М.А. Маркова, А.А. Охлопкова. – Текст: непосредственный // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4. – №. 4. – С. 46-51.

91. Кондрашов, С.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, Г.Н. Петрова, И.В. Мекалина. – Текст:

непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 8. – С. 405-419.

92. Каблов, Е.Н. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена / Е.Н. Каблов, Л.В. Соловьянчик, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков, В.М. Бузник, П.П. Куш, Т.П. Дьячкова. – Текст: непосредственный // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – №. 11-12. – С. 91-97.

93. Сидорина, А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) /А.И. Сидорина. – Текст: непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2021. – №. 3 (64). – С. 105-116.

94. Трещалин, Ю.М. Композиционные материалы на основе нетканых полотен / Ю.М. Трещалин. – М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2015. – 220 с. – Текст: непосредственный.

95. Долгодворов, А.В. Влияние структуры углерод-углеродного материала на механические свойства /А.В. Долгодворов. – Текст: непосредственный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2014. – №. 2 (37). – С. 187-201.

96. Евсюкова, Е.В. Разработка структуры и исследование свойств углеродных тканей для композитов / Е.В. Евсюкова. – Текст: непосредственный // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013. – №. 2. – С. 74-77.

97. Патент № 2568495 Российская Федерация, МПК С01В/02. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы: № 2014118317/05: заявлено 07.05.2014: опубликовано 20.11.2015 / Д.В. Ярцев, С.А. Колесников, М.Ю. Бамборин - 9 с. : ил. – Текст: непосредственный.

98. Ибатуллина, А.Р. Обзор производителей и сравнение свойств сверхпрочных выскокомодульных волокон /А.Р. Ибатуллина. – Текст:

непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 19. – С. 136-139.

99. Савченко, В. А. Проблемы и перспективы применения композиционных материалов в авиастроении / В.А. Савченко. – Текст: непосредственный // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Стародубовские чтения. – 2015. – №. 80. – С. 290-295.

100. Клименко, О.Н. Полимерные и полимерные композиционные материалы в спорте (обзор) / О.Н. Клименко, М.И. Валуева, А.Н. Рыбникова. – Текст: непосредственный // Труды ВИАМ. – 2020. – №. 10 (92). – С. 81-89.

101. Латышев, И.А. Определение оптимального содержания ускорителя полимеризации в эпоксидных связующих для полимерных композиционных материалов / И.А. Латышев, Е.И. Гапанькова, Н.Г. Козлов, А.В. Бильдюкевич, К.В. Николаева, С.М. Данилова-Третьяк. – Текст: непосредственный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2024. – №. 240. – С. 211-222.

102. Карева, Т.Ю. Особенности строения и тенденции развития структур текстильных полотен как основы композиционных материалов / Т.Ю. Карева. – Текст: непосредственный // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2016. – №. 1 (2). – С. 25.

103. Панин, М.И. Анализ текстильных структур армирующих компонентов композиционных материалов и выбор областей их применения / М.И. Панин, А.Р. Гареев, А.П. Карпов, Д.С. Максимова, Н.А. Корчинский. – Текст: непосредственный // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Машиностроение». – 2023. – №. 2 (145). – С. 15-28.

104. Деунажев, Р.В. Особенности создания элементов спортивных автомобилей на основе композиционных материалов / Р.В. Деунажев, А.Л. Кулагин, К.О. Гончаров. – Текст: непосредственный // Сборник материалов международной научно-технической конференции Ассоциации автомобильных инженеров «Беспилотные транспортные средства: проблемы

и перспективы». - Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева – 2016. – С. 140-141.

105. Куликова, Ю.В. Анализ технологий утилизации полимерных композиционных материалов / Ю.В. Куликова, К.О. Тукачева. – Текст: непосредственный // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2017. – №. 4. – С. 103-122.

106. Климов, Е.С. Создание наноструктурированных полимерных композиционных материалов / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, И.А. Макарова, Э.Н. Валиулина, Е.А. Горбунова. – Текст: непосредственный // Вузовская наука в современных условиях. – 2019. – С. 17-19.

107. Роговина, С.З. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения / С.З. Роговина, Э.В. Прут, А.А. Берлин. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61. – №. 4. – С. 291-315.

108. Ренжина, В.И. Актуальность развития технологий производства в спортивной отрасли / В.И. Ренжина, А.М. Зубарев. – Текст: непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №. 2 (251). – С. 99-101.

109. Патент № 2588552 Российская Федерация, МПК В64С3/26. Панель из полимерного композиционного материала с молниезащитным покрытием: № 2015121085/11: заявлено 03.06.2015: опубликовано 27.06.2016 / Е.Н. Каблов, А.Г. Гуняева, О.А. Комарова, - 10 с.: ил. – Текст: непосредственный.

110. Seo, B.H. Model for thermal conductivities in spun yarn carbon fabric composites / B.H. Seo, Y.J. Cho, J.R. Youn, K. Chung, T.J. Kang, J.K. Park. – Текст: непосредственный // Polymer composites. – 2005. – Т. 26. – №. 6. – С. 791-798.

111. Curtis, P.T. An assessment of the potential of woven carbon fibre-reinforced plastics for high performance applications / P.T. Curtis, S.M. Bishop. – Текст: непосредственный // Composites. – 1984. – Т. 15. – №. 4. – С. 259-265.

112. Gall, K. Carbon fiber reinforced shape memory polymer composites // *Journal of intelligent material systems and structures* / K. Gall, M. Mikulas, N.A. Munshi, F. Beavers, M. Tupper. – Текст: непосредственный // *Journal of intelligent material systems and structures*. – 2000. – Т. 11. – №. 11. – С. 877-886.

113. Luo, L. Recent advances in shape memory polymers: multifunctional materials, multiscale structures, and applications / L. Luo, F. Zhang, L. Wang, Y. Liu, J. Leng. – Текст: непосредственный // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – Т. 34. – №. 14. – С. 2312036.

114. Патент №2241495 Российская Федерация, МПК А61L27/08 Состав углепластика для устранения дефектов кости: №2003134290/15: заявлено 27.11.2003: опубликовано 10.12.2004 / Ф.Х. Набиев, П.И. Золкин, Р.В. Головин, - 12 с.: ил. – Текст: непосредственный.

115. Huntley, M.P. Comparison of the static and dynamic behaviour of carbon fibre composite golf club shafts / M.P. Huntley, C.L. Davis, M. Strangwood, S.R. Otto. – Текст: непосредственный // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. – 2006. – Т. 220. – №. 4. – С. 229-236.

116. Sherwani, S.F.K. Application of polymer composite materials in motorcycles: A Comprehensive review / S.F.K. Sherwani, S.M. Sapuan, Z. Leman, E.S. Zainuddin, R.A. Ilyas. – Текст: непосредственный // *Biocomposite and Synthetic Composites for Automotive Applications*. – 2021. – №. 8. – С. 401-426.

117. Bere, P. Design and analysis of carbon/epoxy composite bicycle handlebar / P. Bere, M.C. Dudescu, N. Balci, P. Berce, A.M. Iurian, O. Nemes. – Текст: непосредственный // *Mater. Plast.* – 2014. – Т. 51. – №. 2. – С. 145-149.

118. Ozkan, D. Carbon fiber reinforced polymer (CFRP) composite materials, their characteristic properties, industrial application areas and their machinability / D. Ozkan, M.S. Gok, A.C. Karaoglanli. – Текст: непосредственный // *Engineering Design Applications III: Structures, Materials and Processes*. – 2020. – №. 12. – С. 235-253.

119. Kim, M. A thermo-mechanical properties evaluation of multi-directional carbon/carbon composite materials in aerospace applications / Y. Kim,

M. Kim. – Текст: непосредственный // *Aerospace*. – 2022. – Т. 9. – №. 8. – С. 461.

120. Rao, M.V. Effect of architecture on mechanical properties of carbon/carbon composites / M.V. Rao, P. Mahajan, R.K. Mittal. – Текст: непосредственный // *Composite Structures*. – 2008. – Т. 83. – №. 2. – С. 131-142.

121. Dhakate, S.R. Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon–carbon composites with HTT / S.R. Dhakate, O.P. Bahl – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 2003. – Т. 41. – №. 6. – С. 1193-1203.

122. Curtis, P.T. An investigation of the mechanical properties of improved carbon fibre composite materials / P.T. Curtis. – Текст: непосредственный // *Journal of composite materials*. – 1987. – Т. 21. – №. 12. – С. 1118-1144.

123. Chłopek, J. Mechanical properties of carbon-carbon composites / J. Chłopek, S. Błażewicz, A. Powroźnik. – Текст: непосредственный // *Ceramics international*. – 1993. – Т. 19. – №. 4. – С. 251-257.

124. Chang, W.C. Dynamic mechanical properties of carbon-carbon composites / W.C. Chang, N.H. Tai, C.C.M. Ma. – Текст: непосредственный // *Journal of materials science*. – 1995. – Т. 30. – С. 1225-1232.

125. Zhou, G. Removal of polystyrene nanoplastics from water by CuNi carbon material: the role of adsorption / G. Zhou, X. Huang, H. Xu, Q. Wang, M. Wang, Y. Wang, J. Zhang. – Текст: непосредственный // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Т. 820. – С. 153190.

126. Ghaemi, F. Effects of the surface modification of carbon fiber by growing different types of carbon nanomaterials on the mechanical and thermal properties of polypropylene / F. Ghaemi, R. Yunus, M.A. Salleh, S.A. Rashid, A. Ahmadian, H.N. Lim. – Текст: непосредственный // *Rsc Advances*. – 2015. – Т. 5. – №. 36. – С. 28822-28831.

127. Fraczek-Szczypta, A. Carbon fibers modified with carbon nanotubes / A. Fraczek-Szczypta, M. Bogun, S. Blazewicz. – Текст: непосредственный // *Journal of materials science*. – 2009. – Т. 44. – №. 17. – С. 4721-4727.

128. Battisti, A. Single fiber push-out characterization of interfacial properties of hierarchical CNT-carbon fiber composites prepared by electrophoretic deposition / A. Battisti, D. Esqué-de los Ojos, R. Ghisleni, A.J. Brunner. – Текст: непосредственный // *Composites science and technology*. – 2014. – Т. 95. – С. 121-127.

129. Zhang, R.L. Propagation of PAMAM dendrimers on the carbon fiber surface by in situ polymerization: a novel methodology for fiber/matrix composites / R.L. Zhang, B. Gao, J. Zhang, H.Z. Cui, D.W. Li. – Текст: непосредственный // *Applied Surface Science*. – 2015. – Т. 59. – С. 812-818.

130. Deng, S. Release of interfacial thermal stress and accompanying improvement of interfacial adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin composites: induced by diblock copolymers / S. Deng, X. Zhou, C. Fan, Q. Lin, X. Zhou. – Текст: непосредственный // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2012. – Т. 43. – №. 6. – С. 990-996.

131. Maksimov, N.M. Novel Potential Precursor of Carbon Fiber Based on Copolymers of Acrylonitrile, Acrylamide, and Alkyl Acrylates / N.M. Maksimov, R.V. Toms, M.S. Balashov, A.Y. Gerval'd, N.I. Prokopov, A.V. Plutalova, E.V. Chernikova. – Текст: непосредственный // *Polymer Science, Series B*. – 2022. – Т. 64. – №. 5. – С. 670-687.

132. Li, J. The effect of nitric acid oxidization treatment on the interface of carbon fiber-reinforced thermoplastic polystyrene composite / J. Li, F.F. Sun. – Текст: непосредственный // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2009. – Т. 48. – №. 7. – С. 711-715.

133. Vinke, P. Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite and ammonia / P. Vinke, M. Van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. Van Bekkum. – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 1994. – V.32. №4.– P.675–686.

134. Moreno-Castilla, C. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments / C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin,



J. Rivera-Utrilla. – Текст: непосредственный // *Langmuir*. – 1995. – Т. 11. – №. 11. – С. 4386-4392.

135. Chen, S. Improvement of the reduction capacity of activated carbon fiber / S. Chen, H. Zeng. – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 2003. – Т. 41. – №. 6. – С. 1265-1271.

136. Fathi, B. Effect of fiber acid treatment on the dynamic mechanical properties of unsaturated polyester/carbon fiber unidirectional composites / B. Fathi, M. Esfandeh, A.K. Soltani, I.A. Amraei. – Текст: непосредственный // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2011. – Т. 50. – №. 6. – С. 564-567.

137. Xu, B. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide / B. Xu, X. Wang, Y. Lu. – Текст: непосредственный // *Applied Surface Science*. – 2006. – Т. 253. – №. 5. – С. 2695-2701.

138. Severini, F. Chemical modification of carbon fiber surfaces / F. Severini, L. Formaro, M. Pegoraro, L. Posca. – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 2002. – Т. 40. – №. 5. – С. 735-741.

139. Boudou, J.P. Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam / J.P. Boudou. – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 2003. – Т. 41. – №. 10. – С. 1955-1963.

140. Meng, L.H. Influence of high temperature and pressure ammonia solution treatment on interfacial behavior of carbon fiber/epoxy resin composites / L.H. Meng, Z.W. Chen, X.L. Song, Y.X. Liang, Y.D. Huang, Z.X. Jiang. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Т. 113. – №. 6. – С. 3436-3441.

141. Xu, Z. Surface modification of carbon fiber by redox- induced graft polymerization of acrylic acid / Z. Xu, X. Wu, Y. Sun, Y. Jiao, J. Li, L. Chen, L. Lu. – Текст: непосредственный // *Journal of applied polymer science*. – 2008. – Т. 108. – №. 3. – С. 1887-1892.

142. Harry, I.D. Cumming I. W. Surface properties of electrochemically oxidised viscose rayon based carbon fibres / I.D. Harry, B. Saha. – Текст: непосредственный // *Carbon*. – 2007. – Т. 45. – №. 4. – С. 766-774.

143. Патент №2052549 Российская Федерация, МПК 6D01F11/10 Способ модификации поверхности углеволокнистых материалов: №5062043/05: заявлено 10.09.1992: опубликовано 20.01.1996 / И.Л. Кумок, М.В. Тихомирова; НПО «Химволокно», - 10 с.: ил. – Текст: непосредственный.

144. Патент №2080427 Российская Федерация, МПК 6D01F11/16 Способ поверхностной обработки волокнистых материалов на основе углеродного волокна: №94020979/04: заявлено 06.06.1994: опубликовано 27.05.1997 / В.М. Бондаренко, В.А. Назарова, Г.И. Савченко, Н.В. Тараканова, М.Л. Учитель, М.Т. Азарова, - 8 с.: ил. – Текст: непосредственный.

145. Страхов, И.С. Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрила / И.С. Страхов, А.А. Губанов, М.С. Устинова, Д.И. Кривцов, В.Я. Варшавский, Т.А. Ваграмян, И.В. Плющий, Ю.В. Коршак. – Текст: непосредственный // Наука и Образование. – 2013. – №. 9. – С. 29–42.

146. Moon, C.W. Effect of anodic oxidation of  $H_2SO_4/HNO_3$  ratio for improving interfacial adhesion between carbon fibers and epoxy matrix resins / C.W. Moon, G. Jung, S.S. Im, C. Nah, S.J. Park. – Текст: непосредственный // Polymer (Korea). – 2013. – Т. 37. – №. 1. – С. 61-65.

147. Park, S.J. Anodization of carbon fibers on interfacial mechanical properties of epoxy matrix composites / S.J. Park, Y.H. Chang, Y.C. Kim, K.Y. Rhee. – Текст: непосредственный // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2010. – Т. 10. – №. 1. – С. 117-121.

148. Земскова, Л.А. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы / Л.А. Земскова, И.В. Шевелёва. – Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – №. 5. – С. 53-57.

149. Zang, Z. The mechanical and tribological properties of anodic oxidation treatment carbon fiber-filled PU composite / Z. Zang, G. Tang, G. Wei, D. Wang,

D. Chang, J. Huang, W. Yan. – Текст: непосредственный // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2012. – Т. 51. – №. 15. – С. 1501-1504.

150. Hou, Y. A gradient anodic oxidation method for treating polyacrylonitrile- based high- modulus carbon fibers / Y. Hou, T. Sun, H. Wang. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Т. 121. – №. 2. – С. 1059-1066.

151. Vautard, F. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites / F. Vautard, S. Ozcan, H. Meyer. – Текст: непосредственный // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – Т. 43. – №. 7. – С. 1120-1133.

152. Головина, Е.А. Основы радиационного материаловедения: Учебное пособие / Е.А. Головина, В.Б. Маркин. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 145 с. – Текст: непосредственный.

153. Xu, Z. Effect of  $\gamma$ -ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites / Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang, L. Liu, Y. Zhang, L. Wang. – Текст: непосредственный // Composites science and technology. – 2007. – Т. 67. – №. 15-16. – С. 3261-3270.

154. Zhao, F. Uniform modification of carbon fibers in high density fabric by  $\gamma$ -ray irradiation grafting / F. Zhao, Y. Huang. – Текст: непосредственный // Materials Letters. – 2011. – Т. 65. – №. 23-24. – С. 3351-3353.

155. Li, B. The effect of gamma ray irradiation on PAN-based intermediate modulus carbon fibers / B. Li, Y. Feng, G. Qian, J. Zhang, Z. Zhuang, X. Wang. – Текст: непосредственный // Journal of nuclear materials. – 2013. – Т. 443. – №. 1-3. – С. 26-31.

156. Bakar, M.A.A. Effect of gamma radiation surface treatment to the mechanical properties of short carbon fibre reinforced epoxy composites / M.A.A. Bakar, S. Ahmad, W. Kuntjoro. – Текст: непосредственный // Canadian Journal on Scientific and Industrial Research. – 2010. – Т. 1. – С. 34-50.

157. Гарифуллин, А.Р. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента /

А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 7. – С. 80-85.

158. Tiwari, S. Gamma radiation treatment of carbon fabric to improve the fiber–matrix adhesion and tribo-performance of composites / S. Tiwari, J. Bijwe, S. Panier. – Текст: непосредственный // Wear. – 2011. – Т. 271. – №. 9-10. – С. 2184-2192.

159. Mao, L. Amino- functionalization of carbon fibers through electron- beam irradiation technique / L. Mao, Y. Wang, Z. Zang, S. Zhu, H. Zhang, H. Zhou. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Т. 131. – №. 10.

160. Kim, B.H. Electron beam irradiation-enhanced wettability of carbon fibers / B.H. Kim, D.H. Lee, K.S. Yang, B.C. Lee, Y.A. Kim, M. Endo. – Текст: непосредственный // ACS applied materials & interfaces. – 2011. – Т. 3. – №. 2. – С. 119-123.

161. Уайт, Дж.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: свойства развитие структуры, переработка: монография / Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой; пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с. – Текст: непосредственный.

162. Фридман, М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов / М.Л. Фридман. – М.: Химия, 1977. – 357 с. – Текст: непосредственный.

163. Айзенштейн, Э.М. Производство и потребление полипропиленовых волокон и нитей / Э.М. Айзенштейн, В.Н. Ефремов. – Текст: непосредственный // Текстильная промышленность. – 2006. – №. 6. – С. 20-24.

164. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с. – Текст: непосредственный.

165. Чиферри, А. Сверхвысокомодульные полимеры / А. Чиферри, И. Уорда: пер. с англ. Ю.Н. Панова, В.Г. Куличихина. – СПб. : Химия, 1983. – 272 с. – Текст: непосредственный.

166. Гуляев, И.Н. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров / И.Н. Гуляев, Ф.С. Власенко, И.В. Зеленина, А.Е. Раскутин. – Текст: непосредственный // Труды ВИАМ. – 2014. – №. 1. – С. 4.

167. Комаров, Г.В. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике / Г.В. Комаров. – Текст: непосредственный // Полимерные материалы. – 2008. – №.11. – С. 26–32.

168. Геллер, Б.Э. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Химия, 1992. – 236 с. – Текст: непосредственный.

169. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с. – Текст: непосредственный.

170. Zych, T. Polyolefin fibres used in cementitious composites–manufacturing, properties and application / T. Zych, W. Krasodomski. – Текст: непосредственный // Technical Transactions. – 2016. – Т. 2016. – №. 3 (9). – С. 155-177.

171. Любешкина, Е.Г. Полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов: требования и принципы выбора / Е.Г. Любешкина. – Текст: непосредственный // Полимерные материалы. – 2009. – №. 4. – С. 4-10.

172. Пакшвера, А.Б. Волокна из синтетических полимеров / А.Б. Пакшвера. – М.: Химия, 1970. – 328 с. – Текст: непосредственный.

173. Сталевич, А.М. Деформирование ориентированных полимеров / А.М. Сталевич. – СПб.: СПбГУТД, 2002. – 205 с. – Текст: непосредственный.

174. Андрианова, Г.П. Физика-химия полиолефинов / Г.П. Андрианова. – М.: Химия, 1974. – 234 с. – Текст: непосредственный.

175. Власов, С.В. Ориентационные процессы при производстве изделий из термопластичных полимерных материалов / С.В. Власов, А.В. Марков. –

Текст: непосредственный // Полимерные материалы. – 2008. – № 7. – С. 25–31.

176. Пахомов, П.М. Структурные переходы при получении высокопрочных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии / П.М. Пахомов, В.П. Галицын, А.Л. Крылов, С.Д. Хижняк, А.Ю. Голикова, А.Е. Чмель. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2005. – № 5. – С. 6–11.

177. Пакшвер, Э.А. Гелеобразование при формировании химических волокон из растворов полимеров / Э.А. Пакшвер, А.Л. Калабин. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2005. – № 5. – С. 3–5.

178. Айзенштейн, Э.М. Мировой и российский рынки химических волокон и нитей в 2007г. / Э.М. Айзенштейн. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2008. – № 6. – С. 49–59.

179. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. – М.: НОИТ, 2009. – 380 с. – Текст: непосредственный.

180. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. Монография. / К.Е. Перепелкин. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2009. — 379 с. – Текст: непосредственный

181. Перепелкин К.Е. Полимерные композиционные материалы. В кн.: Справочник конструктора /Под ред. И.И. Матюшева. - СПб: Политехник, 2006. - С. 768-798. – Текст: непосредственный.

182. Конкин, А.А. Полиолефиновые волокна /А.А. Конкин, М.П. Зверев. – М.: Химия, 1968. – 278 с. – Текст: непосредственный.

183. Генис, А.В. Структура и свойства волокнистых полипропиленовых защитно-фильтрующих материалов / А.В. Генис, В.В. Усов, А.А. Синдеев, Л.Н. Андрианова. – Текст: непосредственный // Пластические массы. – 2006. - №2. – С. 49-52.

184. Rajak, D.K. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications / D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes, E. Linul. – Текст: непосредственный // *Polymers*. – 2019. – Т. 11. – №. 10. – С. 1667.

185. Айзенштейн, Э.М. Сырье для текстиля: мировая перспектива / Э.М. Айзенштейн. – Текст: непосредственный // *Текстильная промышленность*. – 2003. – №4. – С. 34-38.

186. Кокорина, И.Г. Способы получения и области применения волокон из пленки / И.Г. Кокорина, М.П. Зверев. – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 52 с. – Текст: непосредственный.

187. Перепелкин, К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Часть 1. Основные компоненты волокнистых композитов, их взаимодействие и взаимовлияние / К.Е. Перепелкин. – Текст: непосредственный // *Химические волокна*. – 2005. – № 4. – С. 7-22.

188. Перепелкин, К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Часть 2. Получение и особенности свойств полимерных композиционных материалов / К.Е. Перепелкин. – Текст: непосредственный // *Химические волокна*. – 2005. – № 5. – С. 55-69.

189. Srinivas, K. A review on chemical and mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composites / K. Srinivas, A.L. Naidu, M.V. Bahubalendruni. – Текст: непосредственный // *International Journal of Performability Engineering*. – 2017. – Т. 13. – №. 2. – С. 189.

190. Aizenshtein, E.M. World production and consumption of polyester fibres and thread / E.M. Aizenshtein. – Текст: непосредственный // *Fibre Chemistry*. – 2006. – Т. 38. – №. 3. – С. 264-271.

191. Айзенштейн, Э.М. Новые цены старым ценностям / Э.М. Айзенштейн. – Текст: непосредственный // *Химия и бизнес*. – 2007. – №1(81). – С. 50-53.

192. Перепелкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е.

Перепелкин. – Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – №. 1. – С. 31-48.

193. Черемухина, И.В. Влияние некоторых видов физической модификации на свойства полимерных композиционных материалов / И.В. Черемухина. – Текст: непосредственный. // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – №. 1. – С. 52-54.

194. Мешкова, И.Н. Модифицирование полиолефинов современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств / И.Н. Мешкова, Т.М. Ушакова, Н.М. Гульцева, В.Г. Гринев, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшенова. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №. 11. – С. 1985-2000.

195. Woods, D.W. Study of the interlaminar shear strength of unidirectional high-modulus polyethylene fibre composites / D.W. Woods, I.M. Ward. – Текст: непосредственный // Journal of materials Science. – 1994. – Т. 29. – С. 2572-2578.

196. Гусейнова, З.Н. Изучение свойств полиэтилена, структурированного акрилонитрилом и теллуrom / З.Н. Гусейнова. – Текст: непосредственный // Пластические массы. – 2007. – №. 8. – С. 18-19.

197. Wang, Y. Research progress on surface modification and application status of UHMWPE fiber / Y. Wang, R. Hou. – Текст: непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2022. – Т. 2263. – №. 1. – С. 012016.

198. Chhetri, S.A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties / S. Chhetri, H. Bougherara. – Текст: непосредственный // Composites Part A: applied science and manufacturing. – 2021. – Т. 140. – С. 106146.

199. Joshi, A. Impact response and energy absorption mechanisms of UHMWPE fabric and composites in ballistic applications: A comprehensive review / A. Joshi, A. Mishra, V.K. Saxena. – Текст: непосредственный // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – С. 108314.



200. Meng, L. Long UHMWPE fibers reinforced rigid polyurethane composites: An investigation in mechanical properties / L. Meng, W. Li, R. Ma, M. Huang, J. Wang, Y. Luo, K. Xia. – Текст: непосредственный // European Polymer Journal. – 2018. – Т. 105. – С. 55-60.

201. Chukov, D.I. Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber–matrix interaction of UHMWPE based composites / D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, M.V. Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin. – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. – С. S459-S463.

202. Liu, N. Chemical modification on UHMWPE microparticles to improve the interfacial and tribological properties of UHMWPE/carbon fabric/phenolic laminate in water environment / N. Liu, J. Wang, J. Yang, G. Han, F. Yan. – Текст: непосредственный // Surface and Interface Analysis. – 2016. – Т. 48. – №. 1. – С. 40-46.

203. Peterlin, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene / A. Peterlin. – Текст: непосредственный // Journal of materials science. – 1971. – Т. 6. – С. 490-508.

204. Lin, L. Structure and plastic deformation of polyethylene / L. Lin, A.S. Argon. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Science. – 1994. – Т. 29. – №. 2. – С. 294-323.

205. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. / Г.Е. Кричевский. – М.: РосЗИТЛП, 2000. – Т.1, – 436 с.; 2001. – Т.2, – 540 с.; 2001. Т.3, – 298с. – Текст: непосредственный.

206. Белицин, М.Н. Физическая модификация химических нитей / М.Н. Белицин. – М. : Легпромбытиздат, 1985. – 152 с. – Текст: непосредственный.

207. Синевич, Е.А. Формирование межзеренных связей различных типов при компактировании реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Е.А. Синевич, В.А. Аулов, Н.Ф. Бакеев. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. - №8. – С. 1515-1523.

208. Мясникова, Л.П. Нанопористая структура реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Л.П. Мясникова, Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, Н.Г. Квачадзе, Ю.М. Бойко, Е.М. Иванькова, Е.И. Воронова. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №6. – С. 989-997.

209. Ли, Д.С. Износоустойчивость и микроструктура отожженного сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Д.С. Ли, Х. Гарместани, А.О. Чу, Х. Ажи, Г. Алапати, М. Кхатонабади, С. Ажи. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №. 5. – С. 821-826.

210. Cao, T. Structural evolution of UHMWPE fibers during prestretching far and near melting temperature: an in situ synchrotron radiation small- and wide- angle X- ray scattering study / T. Cao, X. Chen, Y. Lin, L. Meng, C. Wan, F. Lui, L. Li. – Текст: непосредственный // Macromolecular Materials and Engineering. – 2018. – Т. 303. – №. 2. – С. 1700493.

211. Chen, L. Structural evolution of UHMWPE gel fibers as high degree plasticized system during stretching: An in-situ wide and small angle X-ray scattering study / L. Chen, B. Deng, X. Li, Z. Wang. – Текст: непосредственный // Polymer. – 2022. – Т. 255. – С. 125149.

212. Zhang, Q. Constructing highly oriented and condensed shish-kebab crystalline structure of HDPE/UHMWPE blends via intense stretching process: Achieving high mechanical properties and in-plane thermal conductivity / Q. Zhang, L. Lan, Z. Zheng, P. Liu, H. Wu, S. Guo, G. He. – Текст: непосредственный // Polymer. – 2022. – Т. 241. – С. 124532.

213. Пахомов, П.М. О строении высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом гель-формования / П.М. Пахомов, А.Ю. Голикова, С.Д. Хижняк. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2006. – №3. – С. 18-23.

214. Антипов, Е.М. Влияние степени деформации на фазовый состав и склонность к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ориентированных волокнах, полученных методом гель-формования /

Е.М. Антипов, Ю.А. Лебедев, А.В. Ребров. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №6. – С. 1003-1012.

215. Винидиктова, Н.С. Модифицирование полиэтилентерефталатных волокон бактерицидами по методу крейзообразования / Н.С. Винидиктова, И.В. Борисевич, Л.С. Пинчук. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2006. – №5. – С. 34-37.

216. Перепелкин, К.Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон. – М.: Изд. МГТУ, 2004. – 208 с. – Текст: непосредственный.

217. Трофимчук, Е.С. Особенности образования фазы диоксида кремния в пористом полипропилене, полученном по механизму крейзинга / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.В. Семенова, Е.А. Нестерова, А.М. Музафаров, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев – Текст: непосредственный // Российские нанотехнологии. – Т.3. – 2008. – №3-4. – С. 132-140.

218. Fouad, H. Effect of pre-heat treatment on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene / H. Fouad, A.H.I. Mourad, D.C. Barton. – Текст: непосредственный // Polymer Testing. – 2005. – Т. 24. – №. 5. – С. 549-556.

219. Гладунова, О.И. Полиоксидазольные волокна, модифицированные нанодобавками / О.И. Гладунова, В.А. Лысенко, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко. – Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55. – №. 3. – С. 35-38.

220. Peijs, A.A.J.M. Hybrid composites based on polyethylene and carbon fibers, Part 5: Energy absorption under quasi-static crash conditions/ A.A.J.M. Peijs, E.J. Van Klinken. – Текст: непосредственный // J Mater Sci Lett. – 1992. – Т. 11. – С. 520 - 522.

221. Комаров, Г.В. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике / Г.В. Комаров. – Текст: непосредственный // Полимерные материалы. – 2008. – №11. – С. 26–32.

222. Кабанов, В.Я. Радиационная химия полимеров / В.Я. Кабанов, В.И. Фельдман, Б.Г. Ершов, А.И. Поликарпов, Д.П. Кирюхин, П.Ю. Апель. – Текст: непосредственный // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №. 1. – С. 5-21.

223. Алфимова, Н.И. Современные тенденции развития радиационно-защитного материаловедения / Н.И. Алфимова, С.Ю. Пириева, А.В. Федоренко, М.С. Шейченко, Я.Ю. Вишневская. – Текст: непосредственный // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2017. – №. 4. – С. 20-25.

224. Ершов, И. П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 18. – С. 136-143.

225. Кравец, Л.И. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования поливинилхлорида в вакууме / Л.И. Кравец, М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, Р.В. Гайнутдинов, В.А. Алтынов, Н.Е. Лизунов. – Текст: непосредственный // Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14. – №. S6. – С. 44-54.

226. Сталевич, А.М. Деформирование ориентированных полимеров / А.М. Сталевич. – СПб.: СПбГУТД, 2002. – 205 с. – Текст: непосредственный.

227. Полонянкин, Д.А. Влияние статической нагрузки на структурно-фазовый состав нержавеющей стали 12Х18Н10Т, подвергнутой ультразвуковому нанокристаллическому поверхностному модифицированию / Д.А. Полонянкин, А.А. Федоров, Т.М. Гомонюк. – Текст: непосредственный // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова. – 2025. – Т. 23. – №. 1. – С. 92-102.

228. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / [Х. Ясуда]; Перевод с англ. А. Б. Гильман, А.Н. Калачева; Под ред. В. К. Потапова. – М.: Мир, 1988. – 376 с. – Текст: непосредственный.

229. Ricard, A. Reactive plasmas / A. Ricard. –Paris: Société française du vide, 1996. - 180p.– Текст: непосредственный.

230. Calzada, M.D. Environmental applications of surface wave discharges / M.D. Calzada, M. Jimnez, R. Rinch. – Текст: непосредственный // Workshop Plasmas Environ. Issues. 2009. - С.77-75.

231. Горберг, Б.Л. Применение низкотемпературной плазмы для обработки полимерных материалов, используемых в легкой и текстильной промышленности / Б.Л. Горберг, А.И. Максимов, Б.Н. Мельников – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 1983. - Т. 26. - № 11. - С. 1362.

232. Максимов, А.И. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов / А.И. Максимов, Б.Л. Горберг, В.А. Титов. – Текст: непосредственный //Текстильная химия. - 1992. - № 1. - С. 101-118.

233. Kudinov, V.V. Using plasma-activated high performance fibers with nanocrystalline structure in producing new reinforced composite materials / V.V. Kudinov, N.V. Korneeva. – Текст: непосредственный // Macromolecular Symposia. – 2009. – № 286 (1). – С. 187-194.

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

235. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К. Е. Перепелкин. –СПб.: Научные основы и технологии, 2009. - 380 с. - Текст: непосредственный.

236. Аль-Обайди, А.М. Сравнительное исследование полимера, армированного стекловолокном, и полимера, армированного углеродным волокном, на кубе и цилиндре / А.М. Аль-Обайди, С.Н. Леонович. – Текст: непосредственный // Наука и техника. – 2023. - №1. – С. 42-47.

237. Копырин, М.М. Исследование высокомодульных материалов на основе бутадиенового эластомера, армированных базальто-, стекло- и

углетканью / М.М. Копырин, А.Е. Марков, А.А. Дьяконов, А.Г. Туисов, А.А. Охлопкова, А.К. Кычкин, Н.Н. Лазарева. – Текст: непосредственный // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2022. - №3. – С. 6-12.

238. Ляхевич, Г.Д. Теоретические аспекты, экспериментальные исследования и эффективность армирования бетона органическими волокнами / Г.Д. Ляхевич, В.А. Гречухин, А.Г. Ляхевич, С.Ю. Рожанцев. – Текст: непосредственный // *Наука и техника* – 2020. - №3. - С. 215-223.

239. Уханов, А.П. Эксплуатационные материалы / А.П. Уханов, Д.А. Уханов, А.А. Глущенко, А.Л. Хохлов. – СПб.: Издательство «Лань», 2022. – 528с. – Текст: непосредственный.

241. Шуваева, Е.А. Материаловедение. Неметаллические и композиционные материалы / Е.А. Шуваева, А.С. Перминов. – М.: Издательство «МИСИС», 2013. – 77с. – Текст: непосредственный.

242. Горбань, М.В. Грибостойкость полимерных материалов в отношении коллекционных и аборигенных штаммов микроскопических грибов / М.В. Горбань. – Текст: непосредственный // *Вестник Сургутского государственного университета*. - 2014. - №2 (4). – С. 48-51.

243. Гаврилов, Г.Н. Технология изготовления композиционных материалов методами литья, проката и прессования / Г. Н. Гаврилов, В. А. Хренов, В. Т. Ерофеев, Мальцев И. М., Гаврилов М. А., Смирнов В. Ф., Бобрышев А. А., Антошкин Н. Ф., Колосова Т. М., Беляев Е.В. – Саранск: Издательство МГУ им. Н.П. Огарева, 2020. - 340 с. - Текст: непосредственный.

244. Уханов, А.П. Эксплуатационные материалы: конструкционные, защитно-отделочные, полимеры / А.П. Уханов, А.А. Глущенко, Е.Н. Прошкин, А.Л. Хохлов, И.Р. Салахутдинов. Ульяновск: Издательство ФГБОУ ВО Ульяновский ГАУ, 2017. - 316 с. – Текст: непосредственный.

245. Dai, D. Effects of electron beam irradiation on structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene fiber / D. Dai, M. Shi. – Текст:

непосредственный // Journal of Industrial Textiles. – 2018. – Т. 47. – №. 6. – С. 1357-1377.

246. Светличный, В.М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2003. – Т. 45. – №. 6. – С. 984-1036.

247. Дубкова, В.И. Модифицирование полимерной матрицы углепластика для повышения межфазной адгезионной прочности, деформационно-прочностных свойств и устойчивости к термоокислению / В.И. Дубкова, О.И. Маевская, С.Ф. Жандаров. – Текст: непосредственный // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3. – №. 4. – С. 19-36.

248. Черемухина, И.В. Различные способы физической модификации армированных реактопластов / И.В. Черемухина, В.Н. Студенцов, А.Б. Мурадов. – Текст: непосредственный // Пластические массы. – 2007. - №3. – С. 12-16.

249. Полак, Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л.С.Полак, А.А.Овсянников, Д.И.Словецкий. – М.: Наука, 1975. – 222 с. – Текст: непосредственный.

250. Киреева В.Ю. Травление материалов химически активными частицами, образующимися в плазме газовых разрядов / В.Ю. Киреева, Б.С. Данилина. – Текст: непосредственный // Химические реакции в неравновесной плазме. – М.: Наука, – 1983. – С. 115– 136.

251. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинофф. / Пер. с англ. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 144 с. – Текст: непосредственный.

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

253. Хубатхузин, А.А. Создание композиционных материалов на основе цеолитов, модифицированных с помощью высокочастотной плазмы / А.А. Хубатхузин, В.С. Желтухин, М.Ф. Шаехов, Р.А. Копьев. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. – 2019. – Т.1, № 10. – С. 395-398.

254. Каримуллин, И.И. Влияние ВЧ плазменной обработки на смачиваемость поверхности полипропиленовых и полиэфирных нетканых материалов / И.И.Каримуллин, Ю.А.Тимошина, Э.Ф.Вознесенский.– Текст: непосредственный // Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Инновационное развитие техники и технологий в промышленности. - Москва, 2021. - С. 208-210.

255. Вишневская, О.В. Исследование состава гидрофобного покрытия, полученного плазмохимическим осаждением из газовой фазы на поверхности текстильного материала / О.В.Вишневская, Э.Ф.Вознесенский, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Вишневский, Ю.В. Харापудько, М.Д. Гаврилов.– Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. - Т.1, № 10. - С.83-86.

256. Гарифуллин, А.Р. Плазменная гидрофилизация углеродной ленты для создания композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками / А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17, № 14. - С. 101-102.

257. Вишневская, О.В. Исследование влияния сформированного в ННТП гидрофобного покрытия на гигиенические свойства текстильных материалов / О.В.Вишневская, Э.Ф.Вознесенский, Р.Г.Ибрагимов, М.Д. Гаврилов, Ю.В.Харापудько.– Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2018. - Т.21, № 1. - С. 90-93.

258. Vishnevskaya, O.V. Formation of the hydrophobic coating on polymeric textile materials in nonequilibrium low-temperature plasma / O.V. Vishnevskaya, E.F. Voznesensky, V.V. Vishnevsky, Y.V. Kharapudko,



M.D. Gavrilov, F.S. Sharifullin, N.V.Tihonova, L.Y.Mahotkina. – Текст: непосредственный// Journal of Physics: Conference Series.- 2018. - Т. 1058. - С. 012007.

259. Вознесенский, Э.Ф. Гидрофобизация силикатных волокон в плазме высокочастотного разряда пониженного давления / Э.Ф.Вознесенский, А.Р.Гарифуллин, И.И.Каримуллин, А.Е.Карноухов, А.В.Трофимов – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2017. - Т. 20, № 23. - С. 53-55.

260. Рахматуллина, Г.Р. Физические процессы в капиллярно-пористом материале и покрытии в ВЧ - плазме пониженного давления / Г.Р.Рахматуллина, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, Е.Ю. Рязанцева, В.П. Тихонова, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. - Т.1, № 10. - С. 299-302.

261. Хафизов, И.Р. Исследование влияния высокочастотной емкостной плазменной обработки на поверхностные свойства сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / И.Р.Хафизов, М.Ф. Шаехов.– Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. - Т. 1, № 10. - С. 407-409.

262. Шарафеев, Р.Ф. Модификация арамидных нитей высокочастотным разрядом пониженного давления / Р.Ф.Шарафеев, И.Ш.Абдуллин, М.Ф. Шаехов.– Текст: непосредственный// Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 17. - С. 94-96.

263. Тимошина, Ю.А. Влияние ВЧ плазменной модификации на адгезионные свойства полипропиленовых волокон / Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский. – Текст: непосредственный// Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий». – Кострома: Издательство КГУ, 2021. - С. 165-167.

264. Абдуллин, И.Ш. Неравновесная низкотемпературная плазма пониженного давления в процессах обработки натуральных полимеров / И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - №2. - С. 349-353.

265. Каримуллин, И.И. Применение высокочастотной плазменной обработки для повышения адгезионной прочности волокнистых полимерных композиционных материалов/ И.И. Каримуллин, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский – Текст: непосредственный// Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2021. – С.105.

266. Каримуллин, И.И. Влияние высокочастотной плазменной обработки на адгезионные свойства синтетических волокон к полиэфирной матрице / Каримуллин И.И., Хисамиева Ф.Ф., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф. – Текст: непосредственный// МатериалыXVII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань: Издательство КНИТУ, - 2021. – С. 136-139.

267. Шаехов, М.Ф. Исследование характеристик потока высокочастотного разряда пониженного давления в технологических процессах формирования диффузионных покрытий на изделиях сложной конфигурации / М.Ф. Шаехов, В.И. Христолюбова, А.А. Рушинцев, В.Е. Горелышева. – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 13. – С. 98-100.

268. Garifullin, A.R. The effects of low-temperature plasma treatment on the capillary properties of inorganic fibers / A.R.Garifullin, I.Sh. Abdullin, E.A. Skidchenko, I.V. Krasina, Shaekhov M.F.– Текст: непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. - 2016. - Т. 669, № 1. - С. 012054.

269. Гришанова, И.А. Исследование впитывающей способности крученых синтетических мультифиламентных непрерывных волокон /

И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2015. – Т. 18, № 12. – С. 95-97.

270. Гришанова И.А. Плазменная модификация волокнистых текстильных материалов в высокочастотном емкостном разряде / И.А. Гришанова, А.А. Азанова, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Сборник научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции «Современные инновации в науке и технике». – Курск: Издательство СибГИУ, 2014. – С. 309-312.

271. Скидченко, Е.А. Повышение капиллярности стеклоткани при нанесении рельефного покрытия в плазме ВЧИ - разряда пониженного давления / Е.А. Скидченко, Э.Ф. Вознесенский, А.Е. Карноухов, И.И. Каримуллин, С.К. Ситарский. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. – Т. 1, № 10. – С. 317-320.

272. Скидченко, Е.А. Влияние низкотемпературной плазменной обработки на показатели капиллярности неорганических волокон / Е.А. Скидченко, И.Ш. Абдуллин, К.Н. Галямова, А.Р. Гарифуллин, И.И. Каримуллин, А.Е. Карноухов. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2016. – Т. 1, № 7. – С. 294-297.

273. Карноухов, А.Е. Получение электропроводящих текстильных материалов, ламинированных полимерными пленками / А.Е. Карноухов, Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский. – Текст: непосредственный // Технологии и качество. – 2022. – № 2 (56). – С. 29-33.

274. Абдуллин, И.Ш. Опытные-промышленные ВЧ плазменные установки для обработки меховых материалов / И.Ш. Абдуллин, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 13. – С. 49-51.

275. Гильман, А.Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов / А.Б. Гильман, В.К. Потапов - Текст: непосредственный // Прикладная физика. – 1995. – Вып. 3-4. – С. 14-22.

276. Шарнина, Л.В. Текстильный материал, как объект плазменной обработки. Гидрофилизация поверхности / Л.В. Шарнина, Ф.Ю. Телегина. Текст: непосредственный // Известия Вузов: Химия и химическая технология. – 2008. – Т.51. – Вып. 3. – С. 86-90.

277. Сагдеев, М.Н. Исследование электризуемости волосяного покрова меховой овчины после обработки плазмой индукционного разряда пониженного давления и антистатика / М.Н. Сагдеев, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. - Текст: непосредственный // Материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» - Бийск: Издательство АГТУ, - 2009. - 156 с.

278. Карноухов, А.Е. Изучение влияния ВЧ-плазменной обработки на показатели адгезии неорганических волокон к полимерному связующему / А.Е. Карноухов, И.И.Каримуллин, Е.А. Скидченко, А.Р. Гарифуллин, Е.О. Романов, Э.Ф.Вознесенский, И.С.Мифтахов. – Текст: непосредственный// Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. - Т. 1, № 10. - С. 215-217.

279. Ершов, И.П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, № 18. - С. 136-143.

280. Абдуллин, И.Ш. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И. Ш.Абдуллин, В. С.Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов.– Казань: Изд–во Казан.технол. ун–та, 2007. – 356 с. – Текст: непосредственный.

281. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка твердых тел сплошной и капиллярно-пористой структуры / И.Ш. Абдуллин, Н.Ф. Кашапов, И.В. Красина. – Казань, КГТУ, 2003. - 24с. - Текст: непосредственный.

282. Корнеева, Н.В. Оценка физико-химического взаимодействия между высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокном и

матрицей при создании армированных пластиков / Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров. – Текст: непосредственный // Материалы ежегодной научной конференции ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН. – М.: ИХФ РАН, 2008. – С. 93-95.

283. Kudinov, V.V. Using plasma-activated high performance fibers with nanocrystalline structure in producing new reinforced composite materials / V.V. Kudinov, N.V. Korneeva. – Текст: непосредственный // Macromolecular Symposia. – 2009. – Vol. 286. – P.187-194.

284. Kudinov, V.V. Using plasma-activated high performance fibers with nanocrystalline structure in producing new reinforced composite materials / V.V. Kudinov, N.V. Korneeva – Текст: непосредственный.// American Institute of Physics AIP Conference Proc. 1042 of the IVth Int. Conf. on Times of Polymers (TOP) and Composites.- Ischia, Italy, 21 - 24 September, 2008. – New York: Melville, 2008. – С. 160 - 162.

285. Корнеева Н.В. Влияние термообработки на прочность соединения волокна с матрицей при создании полиэтиленпластиков / Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров. – Текст: непосредственный // Материалы ежегодной научной конференции ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН. – М.: ИХФ РАН, 2010. – С. 137 – 139.

286. Корнеева Н.В. Влияние термообработки на прочность соединения волокна с матрицей при создании полиэтиленпластиков / Н.В. Корнеева, Кудинов В.В. – Текст: непосредственный // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 9. – С. 40 - 45.

287. Xie, J. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment / J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, Y. Qiu. – Текст: непосредственный // Surface and coatings technology. – 2011. – Т. 206. – №. 2-3. – С. 191-201.

289. Park, S.J. Effect of atmospheric plasma treatment of carbon fibers on crack resistance of carbon fibers-reinforced epoxy composites / S.J. Park, J.S. Oh, K.Y. Rhee. – Текст: непосредственный // Carbon letters. – 2005. – Т. 6. – №. 2. – С. 106-110.

290. Zaldivar, R.J. Effect of using oxygen, carbon dioxide, and carbon monoxide as active gases in the atmospheric plasma treatment of fiber- reinforced polycyanurate composites / R.J. Zaldivar, J.P. Nokes, D.N. Patel, B.A. Morgan, G. Steckel, H.I. Kim. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Т. 125. – №. 4. – С. 2510-2520.

291. Zaldivar, R.J. Surface preparation for adhesive bonding of polycyanurate- based fiber- reinforced composites using atmospheric plasma treatment / R.J. Zaldivar, D.N. Patel, B.A. Morgan, J.P. Nokes. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Т. 120. – №. 2. – С. 921-931.

292. Ананьева, Е.С. Влияние плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон на механизм разрушения углепластиков / Е.С. Ананьева, С.В. Ананьев. – Текст: непосредственный // Вестник ТГУ. – 2010. – Т. 15. № 3. – С. 1007–1009.

293. Ma, K. A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites / K. Ma, P. Chen, B. Wang, G. Cui, X. Xu. – Текст: непосредственный // Journal of applied polymer science. – 2010. – Т. 118. – №. 3. – С. 1606-1614.

294. Rhee, K.Y. Effect of oxygen plasma-treated carbon fibers on the tribological behavior of oil-absorbed carbon/epoxy woven composites / K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Y. Qiu. – Текст: непосредственный // Composites Part B: Engineering. – 2012. – Т. 43. – №. 5. – С. 2395-2399.

295. Wen, H.C. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers / H.C. Wen, K. Yang, K.L. Ou, W.F. Wu, C.P. Chou, R.C. Luo, Y.M. Chang // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Т. 200. – №. 10. – С. 3166-3169.

296. Nie, W.Z. Effects of plasma and nitric acid treatment of carbon fibers on the mechanical properties of thermoplastic polymer composites / W.Z. Nie, J. Li. – Текст: непосредственный // Mechanics of Composite Materials. – 2010. – Т. 46. – №. 3. – С. 251-256.

297. Kusano, Y. Atmospheric pressure plasma surface modification of carbon fibres / Y. Kusano, T.L. Andersen, P.K. Michelsen. – Текст: непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2008. – Т. 100. – №. 1. – С. 012002.

298. Козий, В.В. Механизмы диссипации энергии в наполненных эластомерами термореактивных полимерных матрицах и композитах на их основе / В.В. Козий, Б.А. Розенберг. – Текст: непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1992. – Т. 34. – №. 11. – С. 3-52.

299. Сергеева, Е.А. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нитей с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / Е.А. Сергеева. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2010. - №3. – С. 24-27.

300. Ершов, И.П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 18. – С. 136-143.

301. Qiu, Y. The effect of atmospheric pressure helium plasma treatment on the surface and mechanical properties of ultrahigh-modulus polyethylene fibers / Y. Qiu, C. Zhang, Y.J. Hwang, V.L. Bures, M. McCord. – Текст: непосредственный // Journal of adhesion science and technology. – 2002. – Т. 16. – №. 1. – С. 99-107.

302. Саушкин, Б.П. Электроразрядные процессы в технологиях машиностроительного производства (обзор литературных патентов) Часть 1: Технологическое применение электроразрядных явлений в системе электродов «металл-металл» / Б.П. Саушкин, А.Г. Атанасянц. – Текст: непосредственный // Металлообработка. – 2006. – №. 1. – С. 16-23.

303. Патент № 2471884 Российская Федерация, МПК С23С 14/24. Способ обработки поверхности материалов и устройство для его осуществления: № 2011115070/02: заявлено 15.04.2011: опубликовано

10.01.2013/ В.Д. Гончаров, Д.С. Самсонов, Е.М. Фискин. - 10 с. : ил. - Текст: непосредственный.

304. Патент № 130247 Российская Федерация, МПК В23Н1. Устройство для электроискровой обработки металлических поверхности: № 2013100822/02: заявлено 09.01.2013: опубликовано 20.10.2013/ Г.Е. Ремнев, С.М. Слободян, Б.Г. Шубин, М.В. Журавлёв. - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

305. Патент № 2108212 Российская Федерация, МПК В23Н 1/00. Способ электроискрового нанесения покрытий: № 96104022: заявлено 09.01.2013: опубликовано 20.10.2013/ Ю.П. Чистяков. - 11 с. : ил. - Текст: непосредственный.

306. Патент № 2621283 Российская Федерация, МПК Н05Н 1/24. Способ осуществления тлеющего разряда и устройство для его реализации: № 2015138375: заявлено 08.09.2015: опубликовано 01.06.2017/ Б.А. Тимеркаев, Д.И. Исрафилов. - 9 с. : ил. - Текст: непосредственный.

307. Патент № 2237391 Российская Федерация, МПК Н05Н 1/24. Способ получения тлеющего разряда между жидким электролитным катодом и твердотельным анодом и устройство для его осуществления: № 2003107311: заявлено 17.03.2003: опубликовано 27.09.2004 / А.Х. Тазмеев, Х.К. Тазмеев. - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

308. Патент № 2237391 Российская Федерация, МПК Н05Н 1/24. Способ получения тлеющего разряда между жидким электролитным катодом и твердотельным анодом и устройство для его осуществления: № 2003107311: заявлено 17.03.2003: опубликовано 27.09.2004 / А.Х. Тазмеев, Х.К. Тазмеев. - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

309. Патент № 2544729 Российская Федерация, МПК С23С 8/36. Устройство для химико-термической обработки деталей в несамостоятельном тлеющем разряде: № 2013153951/02: заявлено 04.12.2013: опубликовано 20.03.2015 / А.А. Федоров, Т.Л. Шапошникова, А.И. Гаврилов. - 14 с. : ил. - Текст: непосредственный.



310. Драчев, А.И. Образование полимерных электретов под воздействием низкотемпературной плазмы тлеющего разряда / А.И. Драчев, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов. – Текст: непосредственный // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. – №. 5. – С. 342-347.

311. Марусин, В.В. Влияние частоты поля на особенности плазменной обработки полимеров / В.В. Марусин, В.Г. Щукин. – Текст: непосредственный // Прикладная физика. – 2015. – №. 4. – С. 33-38.

312. Пискарев, М.С. Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока / М.С. Пискарев, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов. – Текст: непосредственный // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2010. – Т. 10. – №. 1-2. – С. 274-279.

313. Шайхиев, И.Г. Интенсификация разделения водомасляных эмульсий полисульфоамидными мембранами, обработанными в поле униполярного коронного разряда / И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ю. Алексеева, А.И. Назмиева. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 17. – С. 217-220.

314. Ананьев, В.В. Модификация адгезионных свойств полимерных пленок обработкой коронным разрядом / В.В. Ананьев, Т.Н. Перетокин, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 5. – С. 116-119.

315. Григорьев, А.Ю. Изменение свойств поверхности полимерных пленок при кратковременной обработке полем коронного разряда / А.Ю. Григорьев, А.А. Ефремова, Р.М. Гарипов. – Текст: непосредственный // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – №. 3. – С. 44-50.

316. Егоров, А.И. Структура и свойства поверхности полимерных пленок, модифицированных в плазме барьерного разряда / А.И. Егоров,

А.А. Железняков, О.А. Саркисов. – Текст: непосредственный // Труды. – 2005. – Т. 4. – С. 343-345.

317. Голубев, А.В. Модификация газоразделительных полимерных мембран в плазме барьерного разряда / А.В. Голубев, М.П. Деминский, М.А. Кротов, Д.В. Медведев. – Текст: непосредственный // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2012. – Т. 13. – №. 1. – С. 14-18.

318. Марданов, Р.Р. Некоторые характеристики электрического разряда при обработке полимерных материалов / Р.Р. Марданов, Г.Ш. Ахатова, Р.Р. Каюмов, М.Ф. Ахатов, А.И. Гайсина. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. – 2019. – Т. 1. – №. 10. – С. 242-245.

319. Kudinov, V.V. Formation of the strong joint between the fiber and the matrix in the composite materiale polyethyleneplastic / V.V. Kudinov, I.K. Krylov, I.Sh Abdullin., N.V. Korneeva. – Текст: непосредственный // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Vol. 2. – No. 3. – P. 345- 348.

320. Сергеева, Е.А. Влияние термообработки на свойства высокопрочных высококомодульных полиэтиленовых волокон при создании композиционных материалов / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин, К.Э. Разумеев. – Текст: непосредственный // Швейная промышленность. – 2009. - №3. - С.48-49.

321. Хамматова, В.В. Влияние плазмы ВЧЕ разряда на структуру и физико-механические свойства текстильных волокон / В.В. Хамматова. – Текст: непосредственный // Химические волокна. – 2005. – №4. – С.47-49.

322. Сергеева, Е.А. Влияние обработки плазмой ВЧ – разряда на адгезионную способность полимерных волокон / Е.А. Сергеева. – Текст: непосредственный // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб. статей V Международной научно – практической конференции студентов и молодых ученых. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009 – С. 74-78.

323. Гарифуллин, А.Р. Исследование механических свойств углепластиков на основе углеродных тканей, модифицированных

низкотемпературной плазмой / А.Р. Гарифуллин, И.И. Каримуллин, А.Е. Карноухов, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета. – 2016. – № 22. – С. 78 – 80.

324. Гарифуллин, А.Р. Применение плазменного метода модификации поверхности углеродных волокон для повышения показателей механических свойств углеродных композиционных материалов / А.Р. Гарифуллин. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета. – 2016. – № 18. – С. 76–77.

325. Сергеева, Е.А. Влияние плазменной обработки на структуру и свойства высокомодульных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева. – Текст: непосредственный // Вопросы материаловедения. – 2010. - №2(62). – С.51-57.

326. Сергеева, Е.А. Влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на свойства текстильных кордов / Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. - № 3 (14). - С. 64-68.

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

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

329. Abdullin, I.Sh. Features of the formation of a positive charge layer during modification of products in a CCP discharge under dynamic vacuum conditions / I.Sh. Abdullin, V.S. Zheltukhin, I.K. Nekrasov, M.F. Shaekhov, F.R. Sagitova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2025. Vol. 16.– No.3. – Pp. 683–690. DOI:10.1134/S2075113325700534

330. Abdullin, I.Sh. Experimental and theoretical study of the interaction of a low-energy ion flow with chemical fibers / I.Sh. Abdullin, V.S. Zheltuhin, F.R. Sagitova, I.K. Nekrasov. – Текст: непосредственный // High Energy Chemistry. – 2023. – Vol.57. – Suppl.1. – pp. 132-136. DOI: 10.1134/S0018143923070020

331. Abdullin, I.S. Characteristics of a lowered-pressure, high-frequency inductive jet charge in processes of modification of products // I.S. Abdullin, I.K. Nekrasov, F.R. Sagitova, S.V. Mironov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2025. – V.98. – Pp. 569-580. DOI:10.1007/s10891-025-03132-z

332. Сагитова, Ф.Р. Исследование струи ВЧ-разрядов в динамическом вакууме / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // «Современные средства диагностики плазмы и их применение»: сб. статей XIII межд. науч. – практ. конф. – М.: Изд-во НИЯУ МИФИ, 2022 - С. 69-70.

333. Сагитова, Ф.Р. Экспериментальное исследование, подтверждающее возникновение слоя положительного заряда вокруг тела в ВЧ разряде пониженного давления / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // ФЭ-2022: сб. статей XII всеросс. конф. по физической электронике – Дагестан: Изд-во ДГУ, 2022 - С. 56-58.

334. Сагитова, Ф.Р. Распределение высокочастотного электромагнитного поля в ВЧ разряде пониженного давления / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // «Современные средства диагностики плазмы и их применение»: сб. статей XIV межд. науч. – практ. конф. – М.: Изд-во НИЯУ МИФИ, 2024 - С. 3-5.

335. Некрасов, И.К. Характер воздействия потока низкоэнергетических ионов на свойства глиноземной керамики / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия»: сб. статей V всерос. науч. – техн. конф. – М.: Изд-во ВИАМ, 2022 - С. 118-126.

336. Кудинов, В.В. Прочность и работа разрушения КМ, упрочнённого полиэтиленовыми волокнами / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева. –

Текст: непосредственный // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты: тез. докл. XI межд. конф. – Хотьково: Ассоциация разработчиков и производителей средств индивидуальной бронезащиты и арамидных материалов АРСИБ, 2010. – С. 36 – 37.

337. Кудинов, В.В. Влияние плазменной обработки и технологии пропитки упрочняющего волокна на свойства композиционных материалов для баллистической защиты / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева. – Текст: непосредственный // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты: тез. докл. VIII межд. конф. – Хотьково: Ассоциация разработчиков и производителей средств индивидуальной бронезащиты и арамидных материалов АРСИБ, 2005. – С. 94 – 95.

338. Кудинов, В.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов методом wet-pull-out / В.В. Кудинов. – Текст: непосредственный // Материалы докладов I межд. научно-технической конф. / Применение нанотехнологий и КМ в средствах защиты и др. отраслях техники. – Октябрь 12-18, 2008, г. Петровац, Черногория: Ассоциация разработчиков и производителей средств индивидуальной бронезащиты и арамидных материалов АРСИБ, Петровац, 2008. – С. 18 – 19.

339. Петрова, Э.Н. Разработка комбинированных преград с применением бронезащитных материалов на основе сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Э.Н. Петрова, С.Ю. Чусов, А.В. Щербаков, В.П. Яньков – Текст: непосредственный // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты: тез. докл. XI межд. конф. – Хотьково: Ассоциация разработчиков и производителей средств индивидуальной бронезащиты и арамидных материалов АРСИБ, 2010. – С. 11 – 12.

340. ГОСТ 17139-2000 Стекловолокно. Ровинги. Технические условия: межгосударственный стандарт: принят Межгосударственным советом по

стандартизации, метрологии и сертификации от 22.06.2000 N17. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с. - Текст: непосредственный.

341. ГОСТ 19170-2001 Стекловолокно. Ткань конструкционного типа. Технические условия: межгосударственный стандарт: принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 19.05.2000 N19. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 29 с. - Текст: непосредственный.

342. ГОСТ 5937-81 Ленты электроизоляционные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия: межгосударственный стандарт: принят Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13.04.81 N 1948. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 12 с. - Текст: непосредственный.

343. ГОСТ Р 57027-2016 Полотна нетканые термоскрепленные объемные синтетические. Общие технические условия: принят Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25.08.2016 N 945-ст. – М.: Стандартиформ, 2016. – 8 с. - Текст: непосредственный.

344. ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия: принят Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.11.79 N 4496. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 15 с. - Текст: непосредственный.

345. ГОСТ 20448-90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия: принят Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 N 3605. – М.: Стандартиформ, 2005. – 12 с. - Текст: непосредственный.

346. Чурилова, Э.Ю. Непараметрические методы обнаружения взаимосвязи показателей в современных статистических исследованиях с использованием пакета прикладных программ STATISTICA / Э.Ю. Чурилова, В.Н. Салин. – Текст: непосредственный // Инновационное развитие экономики. – 2017. – №. 4. – С. 219-233.

347 Кудинов, В.В. и др. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов методом wet-pull-out / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. – Текст: непосредственный // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – №. 6. – С. 68-72.

348. Воинов, О.В. Динамические краевые углы смачивания при растекании капли на поверхности твердого тела / О.В. Воинов. – Текст: непосредственный // Прикладная механика и техническая физика. – 1999. – Т. 40. – №. 1. – С. 101-107.

349. Волков, В.А. Смачивание, капиллярность и наномодификация полимерных волокон / В.А. Волков, А.А. Агеев.– Текст: непосредственный // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2016. – №. 1-1. – С. 101-107.

350. Хохлова, Т.Д. Адсорбция кислотного и основного красителей на композитах NiO-SiO<sub>2</sub> /Т.Д. Хохлова. – Текст: непосредственный // Вестник Московского университета. Сер. – Т. 2. – С. 12-15.

351. Жигун, В.И. Метод определения модулей сдвига композитных материалов из опытов на трехточечный поперечный изгиб / В.И. Жигун, Э.З. Плуме, С.А. Кристоне, Л.Л. Краснов. – Текст: непосредственный // Механика композит. материалов. – 2022. – Т. 58. – №. 6. – С. 1157-1174.

352. Полилов, А.Н. Уточненный метод оценки модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу образцов из полимерных композитов / А.Н. Полилов, Д.Д. Власов, Н.А. Татусь. – Текст: непосредственный // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – №. 3. – С. 57-69.

353. Кудинов, В.В. Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов : монография-справочник / В. В. Кудинов, Н. В. Корнеева, И. К. Крылов. - Москва : Наука, 2021. - 134 с. – Текст: непосредственный.

354. Тынянский, В.П. Применение центрального композиционного ротатбельного униформ - планирования при выборе оптимальных режимов

центробежного упрочнения цилиндрических втулок / В.П. Тынянский, К.Д. Махмудов. – Текст: непосредственный // Вестник Дагестанского государственного технического. Технические науки. - 2006. - №12. – С. 62-63.

355. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения: принят Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13.12.2011 N 1045-ст. - М.: Стандартинформ, 2013. - 23 с. - Текст непосредственный.

356. Abdullin, I.Sh. Modification of the surface of high-modulus polyethylene with low-energy low-intensity ion streams: theory and experiment / I.Sh. Abdullin, V.S. Zheltuhin, I.K. Nekrasov, F.R. Sagitova. – Текст: непосредственный // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. – 2022 – Vol. 23. No.4 – С.525-543.

357. Некрасов, И.К. Повышение прочностных характеристик композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с помощью модификации плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / И.К. Некрасов, И.Ш. Абдуллин, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Авиационные материалы и технологии. – 2025. – № 2(79). – С. 114-127

358. Абдуллин, И. Ш. Зависимость прочностных характеристик синтетических волокон от состава плазмообразующего газа и времени обработки при воздействии разряда пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Перспективные материалы. – 2025. – № 5. – С. 80-88.

359. Некрасов, И.К. Особенности взаимодействия ткани на основе СВМПЭ с потоком низкоэнергетических ионов в зависимости от энергии и плотности ионного тока / И.К. Некрасов, И.Ш. Абдуллин, Ф.С. Шарифуллин, Ф.Р. Сагитова, Ф.А. Гизатуллина. – Текст: непосредственный // Сборник



трудов III Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань: Изд-во: Бук, 2022. – С.101-102.

360. Шакиров, Р.И. Модификация углеродных волокон потоком низкоэнергетических ионов / Р.И. Шакиров, Р.Ф. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской (с Международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2023), Казань, 2023. – С.295-296.

361. Абдуллин, И.Ш. Применение струйного ВЧЕ разряда в динамическом вакууме для создания композиционного материала на основе СВМПЭ и полиуретановой матрицы / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Ф.Р. Сагитова, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // Материалы I Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 2023. – С.240.

362. Некрасов, И.К. Модификация химических волокон плазмой высокочастотного разряда / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Сборник трудов IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», Тула, 2023. – С.156.

363. Абдуллин, И.Ш. Свойства ткани на основе СВМПЭ в зависимости от энергии ионов и плотности ионного тока ВЧЕ разряда / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Материалы XV Международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, 2023. - С.6-8.

364. Сагитова, Ф.Р. Моделирование объёмной обработки волокнистых материалов различной химической природы в ВЧЕ-разряде пониженного давления / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // Сборник трудов IV Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань, 2023. – С.60-63.

365. Некрасов, И.К. Влияние плазмохимических процессов на физико-механические характеристики неорганических и органических волокнистых наполнителей композиционных материалов / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Материалы X Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (ИСТАРС-2024), Иваново, 2024. – С.71.

366. Абдуллин, И.Ш. Применение струйного ВЧЕ разряда в динамическом вакууме для создания композиционного материала на основе СВМПЭ и полиуретановой матрицы / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Ф.Р. Сагитова, И.К. Некрасов. – Текст: непосредственный // Материалы I Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 2023. – С.240.

367. Sagitova, F.R. Increasing Adhesive Strength of HFC Plasma-Modified Synthetic Fibers to Polymer Matrix F.R. Sagitova, F.S. Sharifullin, I. Sh. Abdullin, I.K. Nekrasov. – Текст: непосредственный // Proceedings of the XVII International Russian-Chinese Symposium «Advanced Materials and Process», Yekaterinburg, 2025. – P. 55-57

368. Некрасов, И.К. Исследование межволоконного пространства СВМПЭ волокон / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Труды VII Школы-конференции молодых учёных «Прохоровские недели». 22–24 октября 2024 г., Москва. Тезисы докладов. - Москва, 2024. - С.122-123.

369. Abdullin, I.Sh. Simulation of RF Plasma Modification of Fibrous Fillers For Polymer Composites / I.Sh. Abdullin, I.K. Nekrasov, F.R. Sagitova, V.S. Zheltukhin. – Текст: непосредственный // Proceedings of the 17th International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» GDP 2025 (Ekaterinburg, September 8 – 12, 2025): Abstracts. Ekaterinburg: IEP UB RAS, 2025. – P.202

370. Шарифуллин, Ф.С. Влияние плазменной обработки на свойства ПАН волокон / Ф.С. Шарифуллин, Ф.Р. Сагитова, С. Баллыев. – Текст: непосредственный // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов,

обработки поверхности и нанесения покрытий» (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2025), Казань, 27–28 марта 2025 года. – Казань: Издательство КНИТУ, 2025. – С. 409-413.

371. Шарифуллин, Ф.С. Повышение адгезионной способности сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон посредством модификации потоком низкоэнергетических ионов: экспериментальное подтверждение / Ф.С. Шарифуллин, Ф.Р. Сагитова. – Текст: электронный // Костюмология. – 2025. – Т 10. – №3. – URL: [https://kostumologiya.ru/ PDF / 02TLKL325.pdf](https://kostumologiya.ru/PDF/02TLKL325.pdf)

372. Сагитова Ф.Р. Модификация углеродных волокон и тканей для их применения в качестве армирующих компонентов в композиционных материалах / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета. – 2025. – Т.29. – № 8. – С. 98-103.

373. Сагитова, Ф.Р. Ионно-плазменная активация углеродных волокон и тканей: рост адгезионной прочности при уменьшении доли полимерной матрицы / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. – 2025. – № 5(81). – С. 165-175.

374. Сагитова, Ф.Р. Повышение термостойкости и прочности композиционных материалов с использованием волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и углерода, модифицированных потоком низкоэнергетических ионов / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2025. – № 5(419). – С. 349-357.

375. Сагитова, Ф.Р. Регулирование процента содержания матрицы в композиционных материалах путем модификации СВМПЭ-ткани с помощью потока низкоэнергетических ионов / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Транспортное машиностроение. – 2025. – №11. – С. 63-70.

376. Сагитова, Ф.Р. Влияние потока низкоэнергетических ионов на физические свойства углеродных волокон и тканей, используемых в качестве

армирующих элементов при создании композитных материалов / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Транспортное машиностроение. – 2025. – №12. – С. 94-100.

377. Ершов, И.П. Влияние плазменной обработки высокочастотным индукционным разрядом пониженного давления на повышение адгезионных характеристик стекловолокна / И.П. Ершов, Ф.Р. Сагитова, Л.А. Зенитова. – Текст: непосредственный // Строительные материалы и изделия. – 2023. – №6 (4). – С.5-14.

378. Ершов, И.П. Влияние плазмы высокочастотного индукционного разряда на стекловолокно, оценённое с помощью рентгеновской компьютерной томографии / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, А.Н. Даутова, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Известия ВолгГТУ. – 2023. – №6 (277) – С.125-132

379. Ершов, И.П. Повышение адгезионных характеристик стеклоткани в результате плазменной обработки высокочастотным емкостным разрядом пониженного давления / И.П. Ершов, Л.А. Зенитова, А.Н. Даутова, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Известия ВолгГТУ. – 2023. – №5 (276) - С.119-124.

380. Сагитова, Ф.Р. Особенности ионной обработки волокнистых и тканых форм аморфной двуокиси кремния в условиях ВЧ-разряда при пониженном давлении / Ф. Р. Сагитова. – Текст: электронный // Костюмология. – 2025. – Т 10. – №2. – URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/31TLKL225.pdf>.

381. Сагитова, Ф.Р. Влияние ионной обработки волокон аморфной двуокиси кремния в условиях высокочастотного разряда пониженного давления на термомеханические свойства композиционных материалов с полиамидной и эпоксидной матрицами / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: электронный // Костюмология. – 2025. – Т 10. – №3. – URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/01TLKL325.pdf>.

382. Сагитова, Ф.Р. Плазмообработка стеклоткани как способ управления её адгезионными характеристиками / Ф.Р. Сагитова. – Текст:

непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т.70. – № 6. – С. 34-38.

383. Сагитова, Ф.Р. Экологическая модификация стекловолокон для получения высококачественных полимерных композитов: изучение результатов плазменного воздействия / Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2025. – Т.71. – № 1. – С. 43-47.

384. Сагитова, Ф.Р. Влияние углеволокон на физико-механические характеристики композиционного материала / Ф.Р. Сагитова, А.В. Кулагин, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий», Казань, 2024. – С.344-345.

385. Сагитова, Ф.Р. Модификация волокон аморфной двуокиси кремния потоком низкоэнергетических ионов: структура, свойства и применение в композиционных материалах для медицинских инструментов / Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. – 2025. – № 4(80). – С. 175-185.

386. Сагитова, Ф.Р. Ионно-плазменная модификация покрытия волокон аморфной двуокиси кремния / Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, М.З. Гараев, Ф.С. Шарифуллин. – Текст: непосредственный // Сб. статей XVII Межд. научно-техн. конф., Казань, 1-4 октября 2025 г. – Казань: Издательство АН РТ, 2025. – С. 104-108.

387. НСАМ 499-АЭС/МС Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой методами. - М.: ВИМС, 2015. – 25 с. – Текст: непосредственный.

388. ГОСТ Р МЭК 60793-1-31-2010 Волокна оптические. Методы измерений и проведение испытаний. Прочность при разрыве: принят Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и

метрологии от 21.12.2010 N 850-ст. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. – 18 с. - Текст непосредственный.

389. Некрасов, И.К. Математическая модель ВЧ-плазменной модификации сверхвысокомолекулярного полиэтилена при пониженном давлении / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин. Текст: непосредственный // Сборник трудов Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2023), Казань, 2023, – С.273-274.

390. Желтухин, В.С. Математическое моделирование ВЧ плазменной модификации сверхвысокомолекулярного полиэтилена / В.С. Желтухин, И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Материалы L Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 2023. – С.248.

391. Желтухин, В.С. Моделирование механизма объемной обработки капиллярно-пористых материалов в высокочастотной плазме пониженного давления / В.С. Желтухин, Г.Н. Кулевцов, Г.Р. Рахматуллина, А.М. Сунгатуллин. – Текст: непосредственный // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Физико-математические науки. - 2008. - Т. 150, № 4. - С. 106-112.

392. Войтишек, А.В. Основы метода Монте-Карло / А.В. Войтишек. – Новосибирск: НГУ, 2010. – 108 с. – Текст: непосредственный.

393. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с. – Текст: непосредственный.

394. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. - Казань: Изд. Казанск. ун-та, 2000. - 348 с. - Текст: непосредственный.

395. Андреева, О.В. Основы алгоритмизации и программирования на языке Python / О.В. Андреева, О.И. Ремизова. – М.: МИСИС, 2022. – 150 с. – Текст: непосредственный.

396. Френкель, С.Я. Макромолекула / С.Я. Френкель. – М.: Энциклопедия полимеров. – 1974. – Т.2. – С.100-133; Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа., 1992. – 512 с.

397. Стрельницкий В.Е. Упругие волны, возбуждаемые при ионной имплантации, и их влияние на процессы в облучаемом веществе / Стрельницкий В.Е. Калиниченко, А.И. // Вопросы атомной науки и техники. – 2005. – № 2. – С. 159–163.

398. Перепелкин С.С. Стрельницкий В.Е. Калиниченко, А.И. // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 2. – С. 215-219.

399. Сагитова, Ф.Р. Улучшение свойств полимерных композиционных материалов для медицинских инструментов за счёт модификации неорганического наполнителя / Сагитова Ф.Р., Шарифуллин Ф.С., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т.82. – №6. – С.118-127.

400. Некрасов, И.К. Исследование влияния плазменного воздействия ВЧЕ разряда пониженного давления на аппретированные СВМПЭ-волокна / И.К. Некрасов, И.Ш. Абдуллин, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Известия ВолгГТУ. – 2025. – №2 (297) – С.49-56.

401. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменная модификация материалов при пониженном давлении / И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2023), Казань, 2023. – С.27.

402. Абдуллин, И.Ш. Применение струйных ВЧ разрядов пониженного давления для модификации изделий / И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской (с

международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2023), Казань, 2023. – С.222-223.

403. Абдуллин, И.Ш. Создание композиционного материала на основе плазмообработанного СВМПЭ и полиуретановой матрицы / И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. – Текст: непосредственный // Сборник трудов XXIV ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры», Москва, 2023. – С.59-60.

404. Некрасов, И.К. Плазменная модификация материалов на основе спечённого оксида алюминия / И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин. – Текст: непосредственный // Материалы IV Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань, 2023. – С.33-36.

405. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотные разряды пониженного давления в плазмохимических процессах / И.Ш. Абдуллин, Ф.Р. Сагитова, С.В. Миронов. – Текст: непосредственный // Сборник трудов XIII Всероссийской конференции по физической электронике (ФЭ-2024), Дагестан, 2024. – С.176-179.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Ирис-НН»

Втюрин А.И.



2025 г.

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Сагитовой Фариды Равилевны на тему: «Научно - технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы»

Мы, нижеподписавшиеся, директор ООО «Ирис-НН» Втюрин А.И. с одной стороны и соискатель на ученую степень доктора технических наук Сагитова Ф.Р. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО «Ирис-НН» проверены результаты диссертационной работы: «Научно - технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы».

Испытания проведены в условиях предприятия. В качестве материала использовалась ткань сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) полотняного переплетения производства Hitex, Китай.

Поверхностную активацию ткани на основе СВМПЭ производили на установке высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления. Пластины (изделия) композиционного материала производили методом ручной выкладки. Регулирование содержания полиуретановой матрицы осуществляли путем прессования.

В рамках реализации диссертации успешно апробированы результаты создания композитного материала на основе тканого полотна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена полотняного переплетения. Материал был модифицирован методом плазменной обработки в

высокочастотном разряде пониженного давления и интегрирован в полиуретановую матрицу.

Разработанный конструкционный материал внедрен в производственный процесс ООО «Ирис-НН» (г. Нижний Новгород) в качестве упрочняющих элементов для кузовов автомобилей марки «IVECO». Результаты экспериментальных исследований, полученные в ходе диссертационного исследования, были переданы предприятию в виде технического отчета, содержащего детальное описание технологического процесса модификации армирующих материалов из СВМПЭ-тканей.

В период 2023-2024 годов на производственных мощностях ООО «Ирис-НН» осуществлено промышленное внедрение технологии изготовления упрочняющих панелей с применением плазменной обработки. Внедрение данной технологии позволило реализовать возможность точного регулирования процентного содержания матричного материала, что обеспечило снижение массы готовых изделий на 20%.

Представленные технологические решения направлены на решение актуальных задач современной автомобильной промышленности и демонстрируют эффективность практического применения результатов диссертационного исследования.


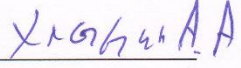
Таким образом, не считая уменьшения массы конечных изделий, повышения массы полезной нагрузки автомобилей, происходит экономия расхода применяемой матрицы на 20% масс. При этом существенно выросло качество пластин, предел прочности при изгибе в 2-3 раза.

Результаты, полученные в докторской диссертации Сагитовой Ф.Р., переданы ООО «Ирис-НН» в виде технической документации в производство.

К.х.н., инженер каф. ПНТВМ  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Главный технолог ООО «Ирис-НН»

 Ф.Р. Сагитова

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Ирис-НН»

Втюрин А.И.



«03» апреля 2025 г.

## РАСЧЕТ

экономической эффективности внедрения плазменной обработки СВМПЭ-тканей при изготовлении упрочняющих панелей

Технологический процесс включает в себя плазменную обработку при пониженном давлении, что является необходимым этапом подготовки тканей перед производством композитных изделий.

Внедрение плазменной обработки материалов демонстрирует значительный потенциал в оптимизации производственных процессов композитных материалов. Данный метод модификации поверхности армирующих компонентов позволяет существенно повысить их гидрофильные характеристики, что приводит к улучшению адгезионных свойств и качества пропитки полимерным связующим.

В результате предварительной плазменной обработки достигается равномерное распределение связующего состава по всей структуре композита, что не только повышает его механические характеристики, но и обеспечивает экономию полимерной матрицы до 20% без потери эксплуатационных свойств конечного продукта.

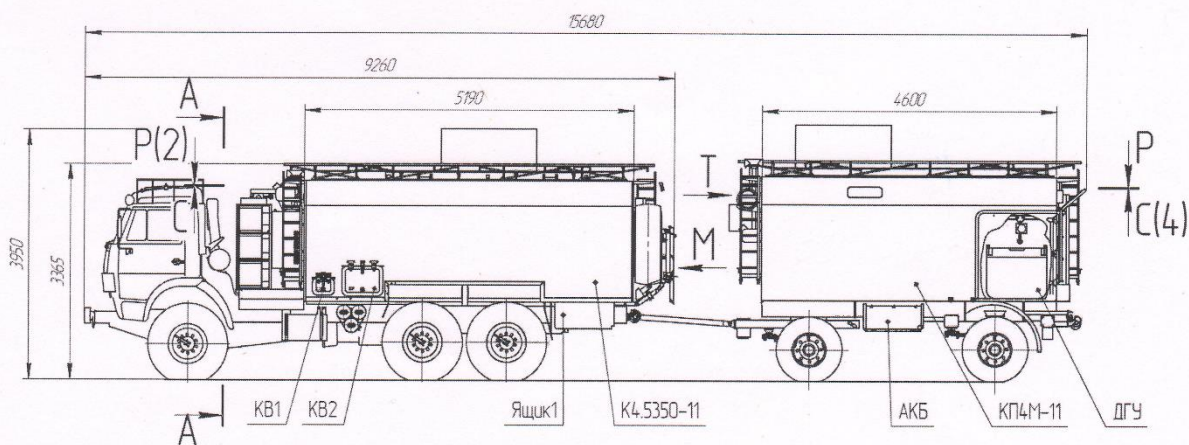


Рисунок 1 - Габаритный чертеж изделия. Композиционные панели установлены на боковые стенки задней части грузового автомобиля и прицепа.

Технико-экономический расчет основан на определении экономического эффекта за счет сокращения расходов на толщине композиционной панели.

Результаты расчета экономической эффективности сведены в таблицу.

Таблица №1. Результаты расчета экономической эффективности

Наименование показателя	Ед.изм.	Значение показателя			
		до внедрения плазменной обработки		после внедрения плазменной обработки	
		на выпуск	на шт.	на выпуск	на шт.
1	2	3	4	5	6
Продажа	Шт/год	10		10	
<u>Общая площадь панелей</u>	кв.м	592	59,2	592	59,2
<u>Себестоимость</u>	руб.	9 255 920	925 592	7 713 260	771 3260
<u>Цена</u>	руб.	10 000 000	1 000 000	10 000 000	1 000 000
<u>Прибыль</u>	руб.	744 080	74 408	2 286 740	228 674
<u>Экономический эффект</u>	руб.			1 542 660	154 266

Проведенный комплексный технико-экономический анализ демонстрирует высокую эффективность внедрения технологии плазменной обработки. Оптимизация расхода связующих материалов обеспечивает существенное увеличение прибыльности производственного процесса. Согласно расчетам, реализация данной технологии позволяет достичь годовой экономической эффективности в размере 1 542 660 (один миллион пятьсот сорок две тысячи шестьсот шестьдесят) рублей.

Бухгалтер ООО «ИРИС-НН»



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Производственно – Торговое

Объединение «МЕДТЕХНИКА»

В.Д.Щербаков

«21» октября 2024 г.



### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Результатов диссертационной работы Сагитовой Фариды Равиловны на тему: «Научно - технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы»

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель генерального директора по производству Губеев Мавлитжан Шарифзянович, с одной стороны и соискатель на ученую степень доктора технических наук Сагитова Фариды Равиловны, с другой стороны, составили настоящий Акт внедрения о том, что с декабря 2023 года по январь 2024 года в производственных условиях ООО «Производственно – Торговое Объединение «МЕДТЕХНИКА» проверены результаты диссертационной работы Сагитовой Ф.Р. на тему: «Научно - технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы».

В качестве объектов исследования использованы полимерные композиционные медицинские инструменты изготовленные из гранул Полиамида марки ПА6 и рубленного стекловолокна марок ЕС12-2400-А1 и ЕС11-2400-А1, производства компании П-Д Татнефть – Алабуга Стекловолокно, в качестве объектов сравнения использовали медицинские инструменты изготовленные из стали 20Х13.

На предприятии ООО «Производственно – Торговое Объединение «МЕДТЕХНИКА» проведены испытания, отлитых на термопластавтомате марки JW60, шести опытно-промышленных партий изделий из Полиамида наполненного плазмообработанным стекловолокном в количестве 100 (сто) штук и медицинских инструментов изготовленных из стали 20Х13 по технологии принятой на предприятии. Стекловолокна подвергались воздействию плазмы высокочастотного индукционного разряда пониженного давления на опытно-промышленной плазменной установке, в установленных Ершовым И.П. оптимальных режимах. Изделия, изготовленные из стали 20Х13 по стандартной технологии являлись контрольными.

Результаты испытаний опытно-промышленных партий изделий изготовленных из полиамида наполненного плазмообработанным стекловолокном по предлагаемой

технологии показали сохранение всех основных эксплуатационных характеристик изделий относительно медицинских изделий изготовленных из стали 20Х13.

Экономический эффект от внедрения плазменной обработки составляет свыше 6 000 000 (Шесть миллионов) рублей в год (см. расчет экономической эффективности).

Результаты, полученные в диссертации Сагитовой Фариды Равилевны, переданы в Общество с Ограниченной Ответственностью «Производственно – Торговое Объединение «МЕДТЕХНИКА» и на основании их выпущены опытно-промышленные партии инструментов.

Директор по производству

ООО «Производственно – Торговое  
Объединение «МЕДТЕХНИКА»



М.Ш.Губеев

Соискатель на ученую степень  
доктора технических наук



Ф.Р.Сагитова

УТВЕРЖДАЮ  
 Генеральный директор  
 ООО «Производственно – Торговое  
 Объединение «МЕДТЕХНИКА»

В.Д.Щербаков



21 октября 2024 г.

### РАСЧЕТ

экономической эффективности внедрения технологии получения полимерных композиционных медицинских инструментов с улучшенными эксплуатационными свойствами за счет наполнения полимера плазмообработанным стекловолокном

Исходные данные для расчета экономической эффективности приведены в таблицах 1, 2 и 3. В затратах на внедрение технологического оборудования для производства полимерных медицинских инструментов учитывалось, что ВЧИ плазменная установка имелась на предприятии и поэтому в затраты включалась только ее амортизация с коэффициентом 0,15 в год, в связи с этим затраты на ВЧИ установку составили  $0,15 \times 8.000.000 \text{ руб.} = 1.200.000$ , т.к. данная установка уже имелась на предприятии.

Таблица 1 – Расходы при полимерных медицинских инструментах на производственное оборудование

Расходы	Ед. изм.	Стоимость
Амортизация ВЧИ-плазменной установки	руб.	1200 000,0
Амортизация термопластавтомата Jonwat 60 SE	руб.	2170 000,0
Срок службы ВЧИ-плазменной установки	лет	7
Срок службы термопластавтомата Jonwat 60 SE	лет	10
Время работы ВЧИ-плазменной установки в день	час	2
Время работы термопластавтомата Jonwat 60 SE в день	час	4
Стоимость кВт/ч	тыс.руб.	0,00219
Энергопотребление ВЧИ-плазменной установки	кВт	15,5
Энергопотребление термопластавтомата	кВт	10,33

Таблица 2 – Затраты на оплату работы операторов

Перечень затрат	Величина затрат
-----------------	-----------------



Заработная плата оператора ВЧИ-плазменной установки, тыс.руб.	80 000
Заработная плата оператора термопластавтомата, тыс.руб.	60 000
Ставка ежемесячная оператора ВЧИ-плазменной установки	0,25
Ставка ежемесячная оператора термопластавтомата	0,5
Коэффициент на социальное страхование, %	30,2
Размер ежемесячных отчислений на социальное страхование с учетом ставки, тыс.руб.:	
- оператор ВЧИ-плазменной установки;	6,040
- оператор термопластавтомата	9,060

Таблица 3 – Затраты на материалы при изготовлении 10 200 шт. мединструментов

Вид материала	Количество	Стоимость, тыс. руб.	Общие затраты, тыс. руб.
ПА 6	1020 кг	0,380	387,60
Стекловолокно	44625 кг	0,15	66,9375
Газ аргон	12 баллонов	2,136	25,632

Расчет сделан для 245 рабочих дней в году. При реализации технологии изготовления мединструментов из ПКМ с армирующими из рубленного стекловолокна.

1. Затраты на покупку оборудования:

$$Z_0 = (1200/10) + (2170/10) = 337,0 \text{ тыс.руб./год}$$

2. Затраты на электроэнергию:

$$Z_1 = (2 \times 15,5 + 4 \times 10,33) \times 245 \times 0,00219 = 38\,803 \text{ тыс.руб./год}$$

3. Затраты на заработную плату и ежемесячные отчисления на социальное страхование:

$$Z_{з.п.+с.с.} = (80 \times 0,25 + 60 \times 0,57 + 6,040 + 9,060) \times 12 = 781,200 \text{ тыс.руб./год}$$

4. Затраты на материалы:

$$Z_M = 387,60 + 66,9375 + 25,632 = 348,170 \text{ тыс.руб./год}$$

5. Общие годовые затраты:

$$Z_0 = 337,0 + 37,803 + 781,2 + 480,17 = 1\,637,173 \text{ тыс.руб./год}$$

Итоговый расчет экономической эффективности за счет внедрения полимерных мединструментов вместо мединструментов из 20X13 даны в таблице 4.

Годовой экономический эффект рассчитывается как разность прибыли, полученной за счет продажи полимерных медицинских инструментов с армирующим из стекловолокна, обработанном ПНЭИ и прибыли за счет продажи мединструментов из 20X13. При этом, новые виды мединструментов обладали такими же характеристиками как из стали. Содержание стекловолокна в ПКМ составило 40%. При этом у металлических мединструментов значительно большая масса, трудоемкость изготовления и низкая коррозионная стойкость. Расчет не учитывал постоянные затраты, включая заработную плату ИТР. Кроме того, за счет более низкой себестоимости медицинских инструментов из ПКМ у предприятия появляется возможность уменьшить продажную стоимость мединструментов из ПКМ.

Таблица 4 – Итоговый расчет экономического эффекта при производстве мединструментов из ПКМ

Вид затрат	Ед. изм.	Технология	Технология
		из 20X13	из ПКМ
Производство мединструментов в год	шт.	10200	10200
Зарплата инженерных сотрудников, участвующих в производстве	тыс.руб./год	4060,0	600,0
Отчисления на соцстрахование	тыс.руб./год	1528,12	181,2
Амортизация оборудования	тыс.руб./год	1060,0	337,0
Энергозатраты	тыс.руб./год	201,83	38,803
Стоимость сырья и материалов	тыс.руб./год	2040,0	480,17
Усредненная оптовая цена одного мединструмента	тыс.руб.	1,250	1,250
Выручка от реализации	тыс.руб.	12,750	12,750
Производственная себестоимость	тыс.руб.	8587,95	1637,173
Прибыль от реализации	тыс.руб.	4162,05	11112,827

$$\text{Э.Э.} = 1112,827 - 4162,05 = 6950,777 \text{ тыс. руб. / год.}$$

Таким образом, за счет внедрения технологии обработки стекловолокна ПНЭИ и литья медицинструментов из ПКМ получен эффект 6950,777 тыс. руб. (шесть миллионов девятьсот пятьдесят тысяч семьсот семьдесят семь) рублей в год. Это позволяет снизить цену на данные медицинструменты и за счет этого увеличить объем впуска и реализации, учитывая возможность увеличения объема производства участка полимерных инструментов в 4 раза.

Расчет проведен:

к.т.н., инженер каф. ПНТВМ

ФГБОУ ВО «КНИТУ» *Сейтובה* Ф.Р. Сагитова

Согласовано:

Гл. бухгалтер

ООО «ПТО «Медтехника»»

Т.Я. Ершова