ООО «СФЕРА»
ИНН 6312150362
материалы высоких технологий,
арамид, кевлар, свмпэ, углерод

ООО «АВИА ГАРД»
ИНН 7729480076
бронезащита летательных аппаратов,
авиационные композиты

+7(846) 20777-42
+7(927) 76351-35
kevlar.russia@gmail.com

АРАМИД. Термические свойства

Основы отечественной технологии производства арамидных нитей были созданы в конце шестидесятых-начале семидесятых годов XX века школой профессора Г.И. Кудрявцева (приоритет 1969 года, Авторские свидетельства СССР №52845 и №53132). Он к середине 80-х годов в Ордена Ленина НПО «Химволокно» в городе Мытищи Московской области создал мощный отдел термостойких волокон, состоящий из 9-ти лабораторий.

За создание производства нитей первого поколения с торговой маркой «СВМ» коллективу отдела в 1980 году была присуждена Ленинская премия СССР, а за создание нитей с торговой маркой «Армос» (АРамидМОСковский) в 1988 году была присуждена Государственная премия СССР.

Ароматический полиамид (Арамид) является гетероциклическим полимером, и производится путём формования из изотропных растворов жесткоцепных полимеров, полученных методом растворной поликонденсации в апротонном растворителе из ароматических диаминов и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХАТФХ).

Термические свойства арамидных волокон обусловлены одновременно и химической, и физической микроструктурой:
Полимер представляет собой длинную цепочку синтетического полиамида, в которой, не менее 85% амидных связей прикреплены непосредственно к двум ароматическим кольцам. Амидные связи обеспечивают высокую энергию диссоциации (на 20% выше алифатических аналогов), а арамидные кольца дают превосходную термостабильность.

Различают 3 основных вариации волокна: пара-арамиды, мета-арамиды и сополимеры полиамида.

Сравнительная термостойкость волокон из ароматических и гетероциклических полимеров

Обратите внимание, что в таблице представлены ориентировочные сравнительные данные по классам полимеров.
Каждый производитель арамидных волокон ведет непрерывную научную работу по улучшению термических свойств собственной продукции (торговой марки) путем добавки сополимеров или доработки технологических процесов.

Волокно удельная прочность и Кислородн	Сохранение прочности (%) после прогрева

ый Индекс торговые марки	Прогрев при температуре (°С) / в течение (часов)					
	200 °С 1000 час	250 °С 500 час	300 °С 250 час	300 °С 1000 час	350 °С 100 час	400 °С 50 час
АРИМИД до 65 сН/текс, КИ 35–37 % (полиимидные волокна)	92	78	75	63	54	28
НОМЕКС / ФЕНИЛОН до 220 сН/текс, КИ 32–34 % (мета-арамидные волокна, ароматический полиамид, связи в мета-позиции)	82	65	30	разрушается		
АРАМИД до 290 сН/текс, КИ 30–32 % (пара-арамидные волокна, ароматический полиамид торговые марки: кевлар, тварон, херакрон)	80	58	25	разрушается		
КЕРМЕЛЬ (сополимерные полиамидные волокна, ароматический полиамид)	83	41	29	разрушается		
ЗИЛОН (поли-п-фениленбензо-бис-оксазол)	85	55	38	-	18	7
АРСЕЛОН / ОКСАЛОН (полиоксадиазольные волокон)	85	55	65	30	20	-

Представленные в таблице данные могут отличаться от параметров конкретной марки волокна.

Строгую техническую информацию следует уточнять непосредственно у производителя волокна.

Любое термостойкое волокно представляет собой баланс свойств:
- удельная прочность волокна на разрыв,
- кислородный индекс и сопротивление горению,
- тугоплавкость и температура стеклования полимера,
- термические качества сохранения и потери прочности,
- собственное сопротивление термопереносу (теплопроводность)
- термическая усадка волокна в огне,
- термическая усадка волокна в горячей воде, в пару,
- водостойкость и влагопоглащение,
- стойкость волокна к уфв-излучению,
- механическая стойкость к истиранию, разрыву,
- итоговая эксплуатационная стойкость и пригодность в изделиях.

Баланс этих свойств определяет востребованность волокна и текстильного продукта у пользователей.
При этом даже для высококачественного термостойкого волокна немаловажную роль играют вопросы коммерческой стоимости и сложности технологического производства. В идеальном случае, ориентируясь на большую партию продукции следует проводить собственные сертификационные тесты термических свойств материала.

Термические свойства и устойчивость к воздействию внешних факторов волокна КЕВЛАР

Для волокна Кевлар характерны два важнейших качества - высокая прочность, которая подробно была описана в первой статье, и хорошие термические свойства.
Термические свойства волокна Кевлар проявляются в двух аспектах: во-первых, высокие температурные зависимости, во-вторых, низкая горючесть, низкий уровень дымовыделения и другие положительные качества.
В таблице 1 приведены термические характеристики волокна Кевлар.

Табл. 1. Типичные термические свойства нитей KEVLAR®

Усадка		
В воде при 100°C	%	<0,1
В сухом воздухе при 177°C	%	<0,1
Напряжение при усадке		
В сухом воздухе при 177°C	г/д	<0,1
	сН/текс	<0,88
Удельная теплоемкость	Дж/кг×°C	BTU/фунт×°F
При 25°C	1420	0,34
При 100°C	2010	0,48
При 180°C	2515	0,60
Теплопроводность	BTU×дм/h×ф2×°F	0,3
	Вт/(м×К)	0,04
Коэффициент линейного	дюйм/(дюйм×°F)	-2,2×10-6

термического расширения*	см/(см×°C)	-4,0×10-6
Разложение	°F	800-900
Температура в воздухе**	°C	427-482

* испытано с нулевой круткой нити при растягивающей нагрузке 0,2 г/денье (1,8 сН/текс)
** изменяется с изменением скорости нагрева

Как видно из приведенных данных, основной характеристикой является температура разложения нитей Кевлар в воздухе. Видно, что в самых критических условиях она колеблется от 427 до 482°C, т.е. волокно Кевлар весьма устойчиво к воздействию температуры. Данные этой же таблицы показывают особенности линейного термического расширения волокна Кевлар. Видно, что волокно Кевлар не расширяется при нагревании, а, наоборот, несколько уменьшает свои размеры, благодаря структурным изменениям, которые происходят в этом материале.

Что касается сопряженных с этим данных по усадке, то видно, что усадка как в сухом воздухе при 170°C, так и в воде при 100°C составляет весьма незначительные величины. Напряжения при усадке также невелики. Для справки в таблице приведены данные по удельной теплоемкости, видно, что с повышением температуры удельная теплоемкость эффективно растет.

В таблице 2 приведены коэффициенты термического линейного расширения. Цифры в таблице 1 относились к волокну KEVLAR 29, а для волокна KEVLAR 49 эти цифры больше примерно на 15% по отрицательному значению линейного термического расширения.

Табл. 2. Коэффициент термического линейного расширения волокна KEVLAR® 29 и 49

Тип волокна KEVLAR®	денье	Область температур		КТЛР
		°F	(°C)	дюйм/дюйм/°F (см/см/°C)
KEVLAR29	1500	77-302	(25-150)	-2,2× 106 (-4,0× 106)
KEVLAR49	1420	77-302	(25-150)	-2,7× 106 (-4,9× 106)

Испытано при отсутствии крутки и растяжении 0,2 г/денье при 22°C и 69% влажности.

Данные по температурной зависимости удельной теплоемкости, приведенные в таблице 1, дополняются температурной зависимостью удельной теплоемкости для волокна KEVLAR 49, которые даны на рис. 1.

Рис. 1. Влияние температуры на удельную теплоемкость волокна KEVLAR®49

Из рисунка видно, что удельная теплоемкость волокна KEVLAR 49 несколько выше, чем показано в таблице 1. Наиболее важной характеристикой прочностных свойств волокна

Кевлар является зависимость прочности волокна от времени выдержки при различных температурах. Эти данные приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при температурах до 160°С прочность волокна Кевлар меняется мало (3-4%). При повышении температуры до 180°С, изменения прочности за 500 часов составляет примерно 25%, а при температуре 200°С прочность за 500 часов уменьшается почти в 3 раза. Температура 250°С является критической, при этой температуре волокно Кевлар может быть экспонировано только в течение 100 часов при уменьшении прочности в 2-2,5 раза. Таким образом, видно, что в диапазоне температур до 200°С волокно Кевлар эффективно сохраняет прочностные свойства длительное время.

Рис. 2. Прочность волокна KEVLAR® в зависимости от времени выдержки при различных температурах

Рис. 3. Влияние температуры на прочность при растяжении промышленных комплексных нитей в сухом воздухе при 180°С

На рис. 3 приведены сравнительные данные по характеру изменений прочности при растяжении волокна, экспонировавшегося на сухом воздухе при температуре 180°С. Из рисунка видно, что сохранение прочности при разрушении для Кевлара в течение 500 часов составляет 75-78%. Для сравнения показано, что полиэфиры типа Дакрон сохраняют только около 40% прочности, а обычные полиамиды Найлон сохраняют только около 15% прочности, но не за 500 часов, а только за 350. Таким образом, приведенные данные показывают существенные преимущества нити Кевлар в сохранении прочности при растяжении при экспозиции при высоких температурах в течение длительного времени.

В таблице 1 уже отмечалось, что температура разложения волокна Кевлар в воздухе находится в пределах от 425 до 485°С, характер разложения в воздухе показан на рис. 4, где даны кривые термогравиметрического анализа, т.е. потери веса волокном KEVLAR 49 в воздухе при скорости нагрева 107мин. Из рисунка видно, что в пределах до температур около 500°С, для данного волокна характерна небольшая потеря веса, не превышающая в среднем 10%, а в интервале 500-600° происходит резкое разложение волокна, потеря веса достигает 80-85%. Это ситуация, характерная для потери веса в воздушной среде.

Нити испытывались при комнатной температуре

Рис. 4. Типичные кривые термогравиметрического анализа (ТГА) волокна KEVLAR®49 в воздухе при скорости нагрева 10°/мин

Рис. 5. Типичные кривые термогравиметрического анализа (ТГА) волокна KEVLAR®49 в азоте при скорости нагрева 10°/мин

На рис.5 приведены кривые ТГА в азоте при той же самой скорости нагрева. Видно, что, если кислород воздуха устранен, Кевлар в азоте сохраняется с малой потерей в весе (5-7%) практически до 600°С.

Поскольку в процессе использования волокна Кевлар работают не только в области высоких температур в воздушной среде, но часто находятся и в насыщенном паре в достаточно высокой температуре, представляют большой интерес данные по гидролитической стабильности в насыщенном паре, которые приведены на рис. 6. Как видно из приведенных данных, для волокна на 1500 денье потеря прочности при

экспозиции 80 часов составляет около 15%. Это свидетельствует о хорошей гидролитической стабильности волокон KEVLAR®29.

Рис. 6. Гидролитическая стабильность волокна KEVLAR®29 в насыщенном паре при температуре 138СС (280°F) в зависимости от времени экспозиции

Представляют интерес характеристики гидролитической стабильности волокна KEVLAR в зависимости от pH воды, показанные на рис.7. Из рисунка видно, что на участке pH от 3 до 6 процент остаточной прочности при разрушении проходит через максимум, в области нейтральной воды при pH от 4 до 8 остаточная прочность после 16-тичасовой экспозиции составляет 80% и выше, что позволяет надеяться на успешную эксплуатацию волокна Кевлар в зонах с интенсивным воздействием водяного пара.

Рис. 7. Гидролитическая стабильность волокна KEVLAR® при воздействии пара при температуре 154°C (309°F) в зависимости от pH воды

В таблице 3 суммированы данные по гидролитической устойчивости волокна Кевлар при экспозициях до 80 часов, показано, что и в этих случаях сохраняется прочность больше 80%.

Табл. 3. Гидролитическая устойчивость волокна KEVLAR®

Экспозиция, часы	Сохраненная прочность, %
0	100
20	96
40	91
60	88
80	84

Важнейшим вопросом устойчивости Кевлара к внешним воздействиям является его взаимодействие с ультрафиолетовым излучением. На рис.8 показаны спектры абсорбции волокна Кевлар излучения солнечного света. Видно, что есть перекрывающаяся зона с длиной волны от 300 до 480 нм, в которой Кевлар активно абсорбирует ультрафиолетовое излучение солнечного спектра.

Рис. 8. Наложение спектров абсорбции волокна KEVLAR® и солнечного света

Рис. 9. Ультрафиолетовая стабильность волокон KEVLAR®

На рис. 9 приведены данные по ультрафиолетовой стабильности волокна Кевлар. Дан процент сохранения прочности при растяжении при двух значениях экспозиции - 450 и 900 часов. Видно, что при увеличении времени воздействия снижается процент сохранения прочности при растяжении. Отметим также, что эта характеристика существенно зависит от весовой категории волокна. Видно, что полотна с наибольшей массой дают лучшие результаты, поскольку ультрафиолетовые воздействия зависят от соотношения между объемом и поверхностью материала.

Рис. 10. Влияние электронной радиации на прочность, удлинение, модуль и жесткость филаментов волокна KEVLAR®49

(Резонансный трансформатор G.E. использовался при 0,5 миллиамперах и 2 мегавольтах для генерирования одного мегарада каждые 13,4 сек. Расстояние филаментов от источника радиации составляло 30 см (11,8 дюйма). Филамент был завернут в алюминиевую фольгу и лежал на сухом льду.)

Помимо влияния солнечной радиации, существенный интерес представляет влияние электронной радиации на прочность и деформационные характеристики волокна Кевлар, показанные на рис. 10. Из рисунка видно, что характеристики прочности и модуль упругости незначительно увеличиваются при увеличении дозы до 200 мегарад. Стабильными остаются также относительное удлинение и удельная прочность. Видно, что материал находится в достаточно стабильном состоянии при высокой дозе излучения.

В связи со способностью волокна Кевлар эффективно работать при высоких температурах, конструкции с использованием этого волокна часто попадают под прямое воздействие огня. Данные по воздействию огня приведены в таблице 4.

Табл. 4. Теплота сгорания волокна KEVLAR® 49 и других материалов

Материал	Теплота сгорания	
	BTU/фунт	Дж/кг
KEVLAR49	14986	34,8×106
Нейлон тип 738	15950	37,1×106
NOMEX® арамид	13250	30,8×106
Shell Epon®** 828/NMA/BDMA	12710	29,5×106

В условиях непосредственного воздействия пламени представляет интерес состав продуктов сгорания волокна Кевлар в сравнении с другими нитями, приведенный в табл.5. Видно, что по наиболее тяжелым продуктам - N2O, HC, аммиак, HC1 и SO2 - выделение этих продуктов для волокна Кевлар является минимальным среди сравниваемых волокон. Ситуация с дымовыделением и вертикальной горючестью показана в таблице 6. Для всех представленных волокон характерно отсутствие каплепадения, нулевое время остаточного горения, малые длины горения. Таким образом, волокно Кевлар проявляет себя как стабильный продукт и в условиях прямого воздействия пламени.

Табл. 5. Состав продуктов сгорания волокна KEVLAR® и других нитей при условиях неполного сгорания

	Продукты сгорания в мг/г образца									
	CO2	CO	C2H4	C2H2	CH4	N2O	HCN	NH3	HCl	SO2
KEVLAR®	1850	50	-	1	-	10	14	0,5	-	-
Акрил	1300	170	5	2	17	45	40	3	-	-
Акрил/модакрил (70/30)	1100	110	10	1	18	17	50	5	20	-
66 Найлон	1200	250	50	5	25	20	30	-	-	-

Шерсть	1100	120	7	1	10	30	17	-	-	-
Полиэфир	1000	300	6	5	10	-	-	-	-	3

* Образец помещен в кварцевую трубку, через которую проходит воздух с контролируемым потоком и с внешним обогревом с помощью ручного газогенератора. Воздух проходит и нагревается, создавая условия для плохого горения (с дефицитом кислорода). Продукты сжигания собираются в вакуумной трубке и анализируются по ИК-спектрам.

Табл. 6. Дымовыделение и вертикальная горючесть нитей KEVLAR® 49.

Волокно				Дым**		Вертикальная воспламеняемость				
условный номер*	вес волокон, унция/ярд2	толщина		Максимальная удельная оптическая плотность	Время горения, сек	Капле-падение	Время накаливания, сек	Длина горения		Время остаточного горения, сек
		мил	мм					дюйм	см	
120	1,7	4,5	0,11	0	12	Нет	3,0	1,55	3,94	0
281	5,1	10	0,25	7	12	Нет	5,3	0,97	2,46	0
328	6,8	13	0,33	4	12	Нет	6,5	0,96	2,44	0
Z-11++	1,5	12	0,29	0	12	Нет	1,0	2,50	6,35	0

* Выбрана конструкция волокон, коммерчески доступных на момент эксперимента.

** Дымовая камера пламенного типа Национального Бюро стандартов, Федеральная администрация авиации, часть 2, раздел 25,833 (A) и (B). KEVLAR Z-11 Нетканое (прямое) волокно

Выполненный обзор свойств волокон Кевлар показывает, что имеющийся уровень свойств позволяет эффективно применять волокно в процессах армирования, в условиях воздействия влаги, влажного пара, ультрафиолетового излучения.
В ассортименте фирмы Дюпон, помимо длинного волокна, описанного в данном обзоре, имеются еще волокна меньшей длины, полученные прямой резкой. Такие волокна также широко применяются в промышленности.