

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11)

015097

(13)

B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации
и выдачи патента: **2011.06.30**

(51) Int. Cl. *B29C 70/20* (2006.01)
B29C 70/54 (2006.01)

(21) Номер заявки: **200802016**

(22) Дата подачи: **2007.03.21**

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОФИЛИРОВАННОЙ ДЕТАЛИ И ПРОФИЛИРОВАННАЯ ДЕТАЛЬ

(31) **06075677.2**

(56) DE-A1-19922799

(32) **2006.03.21**

WO-A-00/24811

(33) **EP**

DE-A1-19652517

(43) **2009.02.27**

NL-A-8403529

(86) **PCT/EP2007/002515**

US-A-5794271

(87) **WO 2007/107359 2007.09.27**

FR-A1-2444415

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДСМ АйПи АССТЕС Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Бойгельс Жан Хуберт Мари, Роверс Уильям Адрианус Корнелис, Эс Ван Мартин Антониус, Мариссен Рулоф, Хёфнагельс Хен (NL)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу изготовления профилированной детали, включающему стадии: формирования стопки в результате укладки в стопку двух и более листов, содержащих монослой, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, с последующими размещением стопки в форме, зажиманием стопки в форме при помощи управляющего элемента, закрыванием формы, отверждения стопки под действием температуры и давления до получения изогнутой профилированной детали. Кроме того, изобретение относится к продуктам, получаемым по упомянутому способу, которые являются очень хорошо подходящими для использования в областях применения, требующих наличия пуленепробиваемости, и включают, например, шлемы, изогнутые панели, конусы и купола.

B1

015097

015097

B1

Изобретение относится к способу изготовления профилированной детали и к профилированной детали, получаемой по упомянутому способу. Профилированные детали, получаемые по упомянутому способу, являются очень хорошо подходящими для использования в областях применения, требующих наличия пуленепробиваемости, и включают, например, шлемы, изогнутые панели, конусы и купола.

Способ изготовления профилированной детали известен из документа US 4613535. В данной публикации описывается изготовление профилированной детали в результате укладывания в стопку листов, содержащих монослои, включающие пуленепробиваемые волокна, на жесткий слой с последующим прессованием. В листах пуленепробиваемые волокна внедрены в термопластичную матрицу, при этом матрица характеризуется модулем меньшим чем 41 МПа. В примере 2 из документа US 4613535 описывается получение изогнутого жесткого слоя в результате нанесения на две ткани с переплетением "рогожка" 2×2 из материала Kevlar® 29 покрытия из эпоксидной смолы общего назначения с последующим проведением отверждения между пластинами Apollo при 105°C и давлении 0,41 МПа в течение 90 мин. На данном отвержденном жестком слое укладывали в стопку листы, содержащие монослои, включающие однонаправленные волокна из высокоэффективного полиэтилена (ВЭПЭ), в матрице из полистирола-полиизопрена-полистирола таким образом, чтобы направление волокон в каждом монослое было бы перпендикулярным направлению волокон в соседнем слое, с последующими прессованием между двумя плитами в гидравлическом прессе при приблизительно 0,55 МПа и 130°C, а затем охлаждением до 50°C под давлением.

Недостаток способа, соответствующего документу US 4613535, заключается в том, что в случае изготовления изогнутой профилированной детали, такой как, например, шлем, ее характеристики пуленепробиваемости варьируются в зависимости от позиции на изогнутой профилированной детали.

Цель изобретения заключается в предложении способа изготовления профилированной детали, характеристики пуленепробиваемости которой варьируются в меньшей степени в зависимости от позиции на изогнутой профилированной детали.

Достижения данной цели добиваются при использовании способа, соответствующего изобретению и включающего стадии

формирования стопки в результате укладывания в стопку двух и более листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, где направление волокон в монослое в стопке ориентировано под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем слое, с последующими

размещением стопки в форме,

зажиманием стопки в форме при помощи управляющего элемента,

закрыванием формы,

отверждения стопки под действием температуры и давления до получения изогнутой профилированной детали с последующим выниманием профилированной детали из формы.

По способу, соответствующему изобретению, изготавливают профилированную деталь при меньшей степени варьирования характеристик пуленепробиваемости между позициями на изогнутой профилированной детали в сопоставлении со случаем профилированных деталей, изготовленных по способу, соответствующему документу US 4613535. Изогнутая профилированная деталь в данной заявке обозначает деталь, характеризующуюся двойной кривизной, то есть изогнутую, то есть отклоняющуюся от плоской поверхности по двум взаимно перпендикулярным осям.

Дополнительное преимущество способа, соответствующего изобретению, заключается в том, что профилированные изделия изготавливают в одну стадию, что делает способ более эффективным в сопоставлении с упомянутым известным способом.

В способе, соответствующем изобретению, термин монослой, включающий однонаправленные пуленепробиваемые волокна, обозначает слой, образованный из волокнистой сетки, включающей однонаправленные ориентированные пуленепробиваемые волокна, и связующего, которое в основном удерживает волокна вместе. Термин однонаправленные ориентированные волокна обозначает волокна в одной плоскости, которые ориентированы, по существу, параллельно.

Термин волокно включает не только моноволокно, но, помимо прочего, также и мононить или плоскую ленту. Ширина плоской ленты предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 100 мм, более предпочтительно от 5 до 60 мм, наиболее предпочтительно от 10 до 40 мм. Толщина плоской ленты предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 200 мкм, более предпочтительно от 25 до 100 мкм.

Пуленепробиваемые волокна в монослое изобретения характеризуется пределом прочности при растяжении, равным по меньшей мере приблизительно 1,2 ГПа, и модулем упругости при растяжении, равным по меньшей мере 40 ГПа. Данными волокнами могут являться неорганические или органические волокна. Подходящими для использования неорганическими волокнами являются, например, стекловолокно, углеродные волокна и керамические волокна. Предпочтительно неорганическими волокнами является углеродные волокна, изготовленные из полиакрилонитрила.

Подходящими для использования органическими волокнами, характеризующимися таким высоким пределом прочности при растяжении, являются, например, волокна из ароматического полиамида (так

называемые арамидные волокна), в особенности поли(п-фенилентерефталамида), волокна из жидкокристаллического полимера и полимера лестничного типа, такие как из полибензимидазолов или полибензоксазолов, в особенности поли(1,4-фенилен-2,6-бензобисоксазола) (ПБО) или поли(2,6-динидазо[4,5-b-4',5'-e]пиридинилен-1,4-(2,5-дигидрокси)фенилена) (ПИПД; также обозначаемого как М5), и волокна, например, из полиолефинов, поливинилового спирта и полиакрилонитрила, которые являются высокоориентированными, такими как получаемые, например, по способу формования волокон из геля. Волокна предпочтительно характеризуются пределом прочности при растяжении, равным по меньшей мере 2 ГПа, более предпочтительно по меньшей мере 2,5 ГПа или наиболее предпочтительно по меньшей мере 3 ГПа. Преимущество данных волокон заключается в том, что они характеризуются очень высоким пределом прочности при растяжении, так что они, в частности, являются очень хорошо подходящими для использования в легких по массе пуленепробиваемых изделиях.

Подходящими для использования полиолефинами, в частности, являются гомополимеры и сополимеры этилена и пропилена, которые также могут содержать небольшие количества одного или нескольких других полимеров, в частности других полимеров алкена-1.

Получения хороших результатов добиваются в случае выбора в качестве полиолефина линейного полиэтилена (ПЭ). В настоящем документе линейный полиэтилен понимается как обозначение полиэтилена, имеющего менее чем 1 боковую цепь на 100 атомов С, а предпочтительно менее чем 1 боковую цепь на 300 атомов С; при этом боковая цепь или ответвление в общем случае содержит по меньшей мере 10 атомов С. Линейный полиэтилен, кроме того, может включать вплоть до 5 мол.% одного или нескольких других алкенов, которые способны сополимеризоваться с этиленом, таких как пропен, бутен, пентен, 4-метилпентен, октен. Предпочтительно линейный полиэтилен имеет высокую молярную массу при характеристической вязкости (IV, определенной для растворов в декалине при 135°), равной по меньшей мере 4 дл/г; более предпочтительно по меньшей мере 8 дл/г. Такой полиэтилен также называют полиэтиленом, имеющим сверхвысокую молярную массу. Характеристическая вязкость представляет собой меру молекулярной массы, которую можно легче определить в сопоставлении с фактическими параметрами молярной массы, подобными M_n и M_w . Между IV и M_w существует несколько эмпирических соотношений, но такое соотношение очень сильно зависит от молекулярно-массового распределения. Исходя из уравнения $M_w = 5,37 \times 10^4 [IV]^{1,37}$ (смотрите документ EP 0504954 A1), величина IV, равная 4 или 8 дл/г, будет эквивалентна величине M_w , равной приблизительно 360 или 930 кг/моль соответственно.

В качестве пуленепробиваемых волокон предпочтительно используют волокна из высокоэффективного полиэтилена (ВЭПЭ), состоящие из полиэтиленовых элементарных волокон, которые изготовили по способу формования волокон из геля, такому как описанный, например, в документах GB 2042414 A или WO 01/73173. В результате это приводит к получению очень хороших характеристик по пуленепробиваемости/массе. Способ формования волокон из геля, по существу, состоит из получения раствора линейного полиэтилена, имеющего высокую характеристическую вязкость, формования из раствора элементарных волокон при температуре больше, чем температура растворения, охлаждения элементарных волокон до температуры меньше, чем температура гелеобразования, так, чтобы произошло гелеобразование, и растяжения элементарных волокон до, во время или после удаления растворителя.

Термин связующее обозначает материал, который связывает или удерживает волокна вместе в листе, содержащем монослои, включающие однонаправленные ориентированные волокна, и связующее, связующее может охватывать волокна полностью или частично таким образом, чтобы во время работы и изготовления предварительно сформированных листов структура монослоя бы сохранялась. Связующее можно наносить в различных формах и по различным способам; например в виде пленки (в результате его плавления, по меньшей мере, при частичном покрытии пуленепробиваемых волокон), в виде поперечной связывающей полосы или в виде поперечных волокон (поперечных по отношению к однонаправленным волокнам) или в результате импрегнирования волокон материалом матрицы и/или внедрения волокон в материал матрицы, например, при использовании расплава полимера, раствора или дисперсии полимерного материала в жидкости. Предпочтительно материал матрицы гомогенно распределяют по всей поверхности монослоя, в то время как связывающую полосу или связывающие волокна можно накладывать локально. Подходящие для использования связующие описываются, например, в документах EP 0191306 B1, 1170925 A1, 0683374 B1 и 1144740 A1.

В предпочтительном варианте реализации связующее является материалом полимерной матрицы и может представлять собой термоотверждающийся материал, или термопластичный материал, или смесь обоих материалов. Относительное удлинение при разрыве для материала матрицы предпочтительно превышает относительное удлинение волокон. Связующее предпочтительно характеризуется относительным удлинением в диапазоне от 2 до 600%, более предпочтительно относительным удлинением в диапазоне от 4 до 500%. Подходящие для использования материалы термоотверждающихся и термопластичных матриц перечисляются, например, в документе WO 91/12136 A1 (с. 15-21). В том случае, если материалом матрицы будет являться термоотверждающийся полимер, то тогда в качестве материала матрицы предпочтительно выбирают виниловые сложные эфиры, ненасыщенные сложные полиэфиры, эпоксидные или фенольные смолы. В том случае, если материалом матрицы будет являться термопластичный

полимер, то тогда в качестве материала матрицы предпочтительно выбирают полиуретаны, поливиниловые смолы, полиакриловые смолы, полиолефины или термопластичные эластомерные блок-сополимеры, такие как полиизопрен-полиэтилен-бутилен-полистирольный или полистирол-полиизопрен-полистирольный блок-сополимеры. Предпочтительно связующее состоит из термопластичного полимера, где данное связующее предпочтительно полностью покрывает индивидуальные элементарные волокна упомянутых волокон в монослое и где данное связующее характеризуется модулем упругости при растяжении (определенным в соответствии с документом ASTM D638 при 25°C), равным по меньшей мере 75 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 150 МПа, а еще более предпочтительно по меньшей мере 250 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 400 МПа. Предпочтительно связующее характеризуется модулем упругости при растяжении, равным самое большее 1000 МПа. В результате такое связующее приводит к получению высокой гибкости листа, содержащего монослой, и достаточно высокой жесткости отвержденной стопки.

В том случае, если пуленепробиваемыми волокнами будут являться неорганические волокна, то тогда связующее будет характеризоваться модулем упругости при растяжении (определенным в соответствии с документом ASTM D638 при 25°C), предпочтительно равным по меньшей мере 500 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 750 МПа. В том случае, если потребуется очень жесткий лист, содержащий монослой, то тогда модуль упругости при растяжении предпочтительно будет составлять по меньшей мере 1500 МПа.

Предпочтительно количество связующего в монослое составляет самое большее 30 мас.%, более предпочтительно самое большее 25, 20 или даже самое большее 15 мас.%. В результате это приводит к получению наилучших характеристик пуленепробиваемости.

В способе, соответствующем изобретению, стопку формируют в результате укладывания в стопку двух и более листов, содержащих монослой, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, где направление волокон в монослое в стопке ориентировано под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем слое, при этом α предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 90°, более предпочтительно от 45 до 90°, а наиболее предпочтительно от 75 до 90°.

В общем случае полученную стопку размещают в открытой форме, в общем случае состоящей из охватывающей и охватываемой частей, и после этого стопку зажимают на одной части формы, в общем случае на охватывающей части. Данное зажимание проводят при использовании так называемого управляющего элемента и осуществляют таким образом, чтобы стопка в своем положении была бы зафиксирована по отношению к упомянутой охватывающей части формы, но чтобы стопка все еще могла бы скользить и перемещаться во время закрывания формы, то есть во время движения охватываемой части в охватывающую часть формы. Данное зажимание при использовании управляющего элемента в подходящем случае можно проводить в результате прижимания стопки по ее внешним областям к охватывающей части формы. Усилие, с которым управляющий элемент производит зажимание на одной части формы, предпочтительно находится в диапазоне от 50 до 5000 Н, более предпочтительно от 100 до 3000 Н и может быть оптимизировано специалистом в соответствующей области техники в результате проведения определенных стандартных экспериментов. Во время оптимизации специалист в соответствующей области техники будет выбирать усилие зажимания достаточно высоким для прижимания стопки к охватывающей части формы, в то время как данное усилие зажимания будет достаточно малым, что во время закрывания формы позволит стопке скользить и перемещаться в охватывающую часть формы.

После зажимания стопки в одной части формы форму закрывают, например, в результате движения охватывающей части в охватываемую часть формы, что, таким образом, обеспечивает прижимание и уплотнение стопки в соответствии с контурами формы.

После этого стопку подвергают отверждению под действием температуры и давления до получения профилированной детали, то есть изогнутой профилированной детали. В том случае, если материалом матрицы будет являться термопластичный полимер, то тогда отверждение будут проводить в результате охлаждения стопки после плавления термопластичного полимера. В том случае, если материалом матрицы будет являться термоотверждающийся полимер, то тогда отверждение будут проводить в результате нагревания термоотверждающегося полимера и проведения для него реакции, после чего стопку охлаждают.

В общем случае температурой во время отверждения управляют, пользуясь температурой формы. В общем случае температуру во время плавления или проведения реакции выбирают меньшей, чем температура, при которой пуленепробиваемые волокна утрачивают свои высокие механические свойства вследствие, например, плавления. Предпочтительно температура формы по меньшей мере на 10°C, предпочтительно по меньшей мере на 15°C, а еще более предпочтительно по меньшей мере на 20°C уступает температуре плавления волокон. В том случае, если волокна не будут иметь четкой температуры плавления, то тогда вместо температуры плавления необходимо будет использовать температуру, при которой волокна начинают утрачивать свои механические свойства. Температура, при которой волокна начинают утрачивать свои механические свойства, в данной заявке называется температурой размягчения. Например, для волокон из ВЭПЭ, зачастую имеющих температуру плавления 155°C, в общем случае будет вы-

брана температура формы меньше чем 135°C. В общем случае минимальную температуру выбирают такой, чтобы добиться получения разумной скорости отверждения. В этом отношении 50°C представляют собой подходящий для использования нижний температурный предел, предпочтительно данный нижний предел составляет по меньшей мере 75°C, более предпочтительно по меньшей мере 95°C, наиболее предпочтительно по меньшей мере 115°C.

Давление во время отверждения предпочтительно составляет по меньшей мере 7 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 10 МПа, еще более предпочтительно по меньшей мере 13 МПа, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 16 МПа. Таким образом добиваются получения улучшенных характеристик пуленепробиваемости. Данному отверждению необязательно может предшествовать стадия предварительного профилирования при низком давлении. Давление во время проведения данной стадии предварительного профилирования может варьироваться в диапазоне от 2 до 5 МПа. После предварительного профилирования и перед отверждением форму можно открыть и провести проверку на наличие вздутий, которые впоследствии можно удалить, например, в результате прокалывания острым предметом. Другие возможности по предотвращению возникновения вздутий включают дегазацию во время формования или использование вакуума.

В общем случае оптимальное время отверждения находится в диапазоне от 5 до 120 мин в зависимости от условий, таких как температура, давление и толщина детали, и может быть установлено в результате проведения стандартных экспериментов.

В том случае, если материалом матрицы будет являться термопластичный полимер, то тогда для отверждения стопку будут охлаждать. Предпочтительно охлаждение проводят при одновременном сохранении действия давления. Это приводит к получению повышенных характеристик пуленепробиваемости. Охлаждение проводят до тех пор, пока профилированная деталь не приобретет температуры, равной самое большее 90°C, предпочтительно самое большее 75°C, более предпочтительно самое большее 50°C. Как только профилированная деталь приобретет данную температуру, форму можно будет открыть, а профилированную деталь из формы вынуть. После этого с профилированной детали срезают возможные обрезки. Кроме того, для получения желательных конечных размеров профилированную деталь можно подвергнуть дополнительной переработке при использовании известных методик механической обработки, такой как пиление, шлифование, сверление.

В предпочтительном варианте реализации способа, соответствующего изобретению, два и более листа, содержащие монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, представляют собой прямоугольные листы, а более предпочтительно квадратные листы, где в данных листах направление пуленепробиваемых волокон параллельно диагонали упомянутых листов. В результате это приводит к получению минимального количества обрезков, удаляемых с отвержденного продукта. Уменьшение количества обрезков является важным вопросом, в особенности в случае высокоэффективных пуленепробиваемых волокон, таких как, например, из ВЭПЭ и арамидов. Это выгодно, в особенности, в свете высокой стоимости данных волокон.

Во время формирования стопки в способе, соответствующем изобретению, на двух и более листах, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, или между двумя и более такими листами необязательно можно расположить по меньшей мере один слой ткани, включающей вторые пуленепробиваемые волокна. Как только стопка будет сформирована, данный слой ткани, включающей вторые пуленепробиваемые волокна, может оказаться в любой позиции по высоте стопки, но предпочтительно данный слой ткани располагают в стопке таким образом, чтобы ткань была бы близка к поверхности удара у профилированной детали, получаемой по данному способу. В специальном варианте реализации ткань может даже формировать поверхность удара у изогнутой профилированной детали, полученной по способу, соответствующему изобретению. Поверхностью удара у профилированной детали является сторона продукта, обращенная в сторону баллистического удара. Слой ткани может содержать связующее, выбираемое из перечисленных ранее полимеров.

Вторые пуленепробиваемые волокна можно выбирать из перечисленного ранее ассортимента пуленепробиваемых волокон. В специальном варианте реализации способа, соответствующего изобретению, основой однонаправленных пуленепробиваемых волокон и вторых пуленепробиваемых волокон в слое ткани является один и тот же тип полимера. Это приводит к получению профилированной детали при наименьшей вероятности расслаивания, проходящего между стопкой и тканью. Наиболее предпочтительно основой данных пуленепробиваемых волокон являются полиэтиленовые волокна, предпочтительно полученные по упомянутому ранее способу формования волокон из геля.

Предпочтительно в способе изобретения однонаправленными пуленепробиваемыми волокнами являются органические волокна, а вторыми пуленепробиваемыми волокнами являются неорганические волокна.

В предпочтительном варианте реализации способа, соответствующего изобретению, пуленепробиваемые волокна или вторые пуленепробиваемые волокна по меньшей мере в одном из слоев, наиболее близких к поверхности удара, внедряют в термоотверждающую матрицу. Таким образом получают более жесткую профилированную деталь. Данную термоотверждающую матрицу выбирают из группы термоотверждающихся полимеров, уже перечисленных ранее.

В еще одном другом предпочтительном варианте реализации способа, соответствующего изобретению, часть прямоугольных или квадратных листов в стопке заменяют на листы с меньшей площадью поверхности, предпочтительно на округлые профилированные листы, такие как, например, овальные или круглые листы. В данном случае соотношение между площадями поверхностей такого округлого листа и такого прямоугольного или квадратного листа может находиться в диапазоне от 2 до 75 мас.%, предпочтительно 5-60 мас.%, а более предпочтительно 10-40 мас.% (если только не будет указано другого, то процентные величины в данной заявке представляют собой массовые процентные величины). Направление волокон в овальных или круглых листах выбирают таким образом, чтобы оно было ориентировано под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое, где α находится в диапазоне от 5 до 90°. Соотношение между количествами округлых листов и прямоугольных или квадратных листов может находиться в диапазоне 2-20%, предпочтительно от 4 до 10%. В результате это приводит к получению улучшенного качества поверхности изогнутой профилированной детали. Предпочтительно по меньшей мере один или несколько прямоугольных или квадратных листов чередуют по меньшей мере с одним овальным или круглым листом. В случае шлема, зачастую называемого "короной", по меньшей мере один овальный или круглый лист предпочтительно располагают наиболее близко к поверхности удара. Это означает то, что между по меньшей мере одним овальным или круглым листом и поверхностью удара будет располагаться меньшее количество листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, в сопоставлении с количеством листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, между овальными или круглыми листами и поверхностью, противоположной поверхности удара. В общем случае прямоугольные или квадратные листы и овальные или округлые листы укладывают в стопку таким образом, чтобы их соответствующие центры располагались бы поверх друг друга. Предпочтительно овальные или круглые листы располагают поверх друг друга при отсутствии каких-либо других листов в промежутке между ними. Предпочтительно диаметры овальных или круглых листов различаются для того, чтобы получить улучшенное качество поверхности получаемой изогнутой профилированной детали.

В еще одном предпочтительном варианте реализации в способе, соответствующем изобретению, стопка из двух и более листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее при ориентации направления пуленепробиваемых волокон в каждом монослое под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое, кроме того, включает по меньшей мере один лист, включающий углеродные волокна. Листом, включающим углеродные волокна, является лист, содержащий тканый или нетканый материал, включающий углеродные волокна, в том числе и однонаправленные ориентированные, и предпочтительно связующее, при этом упомянутое связующее выбирают из перечисленных ранее ассортиментов. Предпочтительно лист, включающий углеродные волокна, состоит из углеродных волокон и связующего. Площадь поверхности листа, включающего углеродные волокна, может быть равна площади поверхности упомянутых листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее.

Предпочтительно площадь поверхности листа, включающего углеродные волокна, составляет самое большее 80% от площади поверхности упомянутых листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, более предпочтительно упомянутая площадь поверхности листа, включающего углеродные волокна, составляет самое большее 60%, еще более предпочтительно площадь поверхности листа, включающего углеродные волокна, составляет самое большее 30% от площади поверхности упомянутых листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее.

Поверхность листа, включающего углеродные волокна, может иметь форму, покрывающую центр упомянутых листов, содержащих монослои. Такая поверхность может иметь форму круга. Ее преимущество заключается в том, что профилированная деталь, например, в форме шлема, получаемая по способу, соответствующему изобретению, создает дополнительную защиту от удара сверху, например от обрушивающейся горной породы. Предпочтительно данный лист, включающий углеродные волокна, в стопке располагают в позиции, близкой к поверхности удара. Кроме того, изобретатели обнаружили то, что такой лист, включающий углеродные волокна, в форме, покрывающей центральную часть профилированной детали, несмотря на меньшую площадь поверхности в сопоставлении с конечной профилированной деталью может оказаться очень хорошо подходящим для использования в любой другой профилированной детали, не включающей однонаправленных волокон и подвергаемой удару, а говоря более конкретно, подвергаемой баллистическому удару. Таким образом, упомянутые преимущества по улучшенной защите от удара сверху сохраняются.

Однако поверхность листа, включающего углеродные волокна, также может иметь форму и не покрывающую центральную часть упомянутых листов, упомянутых листов, содержащих монослои. Такая поверхность может иметь форму кольца или кольцевого обода. Ее преимущество заключается в том, что профилированная деталь, например, в форме шлема, полученная по способу, соответствующему изобретению, характеризуется повышенной жесткостью в боковых направлениях. Это означает то, что лицо, носящее такой шлем, обладает дополнительной улучшенной боковой защитой, например, его ушей при

ударе. Предпочтительно данный лист, включающий углеродные волокна, в стопке располагают в позиции, близкой к поверхности стопки, противоположной поверхности удара. Кроме того, изобретатели обнаружили то, что такой лист, включающий углеродные волокна, в форме, не покрывающей центральную часть профилированной детали, то есть лист, включающий углеродные волокна, с вырезом - предпочтительно с вырезом по центру - может оказаться очень хорошо подходящим для использования в любой другой профилированной детали, не включающей однонаправленных волокон и подвергаемой удару, а говоря более конкретно, подвергаемой баллистическому удару. Таким образом, упомянутые преимущества по улучшенной боковой защите сохраняются.

Следовательно, упомянутый лист, включающий углеродные волокна, является очень хорошо подходящим для использования при изготовлении изогнутых профилированных деталей, включающих, в особенности, органические пуленепробиваемые волокна. Предпочтительно данными органическими пуленепробиваемыми волокнами являются упомянутые сформованные из геля полиэтиленовые или арамидные волокна. В зависимости от требований, предъявляемых в конкретной области применения к такой профилированной детали, в одной профилированной детали можно объединить обе упомянутые поверхности листов, включающих углеродные волокна.

В еще одном другом предпочтительном варианте реализации способа, соответствующего изобретению, центральная часть стопки из листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, и необязательного по меньшей мере одного слоя ткани, имеет вырез, например, в форме круговой поверхности упомянутых слоев, вырезаемой при сохранении в центральной части свободного пространства. В общем случае такая круговая поверхность будет иметь площадь поверхности меньше чем 60%, предпочтительно меньше чем 40% от площади поверхности монослоя. Преимущество этого заключается в том, что становится возможным изготовление изогнутых профилированных деталей в форме, например, шлема при открытом верхе, что выгодно для тропических регионов. В альтернативном варианте свободное пространство в центральной части можно получить, проводя вырезание из отвержденной профилированной детали.

Способ, соответствующий изобретению, по тому же самому благоприятному варианту также можно реализовать и при использовании стопки из ткани вместо стопки из монослоев, включающих однонаправленные пуленепробиваемые волокна. Однако наиболее предпочтительным является способ, соответствующий изобретению, в котором используют монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, поскольку в результате такой способ приводит к получению продукта, обладающего повышенными характеристиками пуленепробиваемости.

Способ, соответствующий изобретению, приводит к получению профилированной детали при меньшей степени варьирования характеристик пуленепробиваемости между позициями на изогнутой профилированной детали в сопоставлении с профилированными деталями, изготовленными по способу, соответствующему документу US 4613535. Следовательно, настоящее изобретение также относится к изогнутой профилированной детали, получаемой по способу, соответствующему изобретению. Дополнительное преимущество изогнутой профилированной детали, соответствующей настоящему изобретению, заключается в том, что она при заданной массе демонстрирует повышенное значение V_0 , то есть наибольшей скорости пули или осколка без перфорирования детали. Изогнутые профилированные детали, получаемые по способу, соответствующему изобретению, включают, например, шлемы, корпуса шлемов, изогнутые панели, конусы и купола.

Следовательно, изобретение также относится к профилированной изогнутой детали, включающей два и более листа, при этом каждый лист содержит монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее при ориентации направления пуленепробиваемых волокон в каждом монослое под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое, и по меньшей мере один лист, включающий углеродные волокна. Предпочтительно однонаправленными пуленепробиваемыми волокнами являются упомянутые полиэтиленовые волокна, более предпочтительно из ВЭПЭ; арамидные волокна или волокна из полимера лестничного типа. Более предпочтительно однонаправленными пуленепробиваемыми волокнами являются упомянутые полиэтиленовые волокна. Это приводит к получению наиболее легкой из возможных изогнутой профилированной детали при одновременном все еще обеспечении хорошей защиты, например, от угрозы баллистического поражения.

Изогнутые профилированные детали, получаемые по способу, соответствующему изобретению, являются очень хорошо подходящими для использования при изготовлении пуленепробиваемых изделий.

Методы испытаний, упомянутые в настоящей заявке, представляют собой нижеследующее.

IV: характеристическую вязкость определяют в соответствии с методом PTC-179 (Hercules Inc. Rev. Apr., 29, 1982) при 135°C в декалине, при этом время растворения составляет 16 ч, используя в качестве антиоксиданта ДБПК (ди-трет-бутил-пара-крезол) в количестве 2 г/л раствора и проводя экстраполирование вязкости, измеренной при различных концентрациях, до нулевой концентрации.

Количество боковых цепей: количество боковых цепей для образца СВМПЭ устанавливают по методу ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием для полученной по способу прямого прессования пленки с толщиной 2 мм, проводя количественное определение поглощения в области 1375 см⁻¹ при использовании калибровочной кривой, полученной на основе измерений по методу ЯМР (как, например, в

документе EP 0269151).

Механические свойства при растяжении (измеренные при 25°C): предел прочности при растяжении (или прочность), модуль упругости при растяжении (или модуль) и относительное удлинение при разрыве (оур) определяют и устанавливают для мононитей так, как это указывается в документе ASTM D885M, при использовании номинальной измерительной базы волокна 500 мм, скорости траверсы 50 %/мин. На основании измеренной кривой зависимости напряжения от деформации модуль определяют как градиент между деформациями 0,3 и 1%. Для вычисления модуля и прочности измеренные усилия по растяжению делили на титр, определенный в результате взвешивания 10 м волокна; значения в ГПа рассчитывали в предположении плотности 0,97 г/см³. Механические свойства при растяжении для тонких пленок измеряли в соответствии с документом ISO 1184(H).

Методика испытания на пуленепробиваемость: стрельбу проводили при использовании снарядов, моделирующих осколки, (СМО) массой 1,1 г. Стрельбу проводили при намечаемой скорости СМО, приблизительно равной ожидаемой величине V_{50} (680 м/с). Фактическую скорость СМО измеряли перед ударом. В случае перфорирования скорость при следующем выстреле уменьшали предположительно на величину 15 м/с (необходимо отметить то, что точное предварительное задание скорости СМО невозможно). Количество взрывчатого вещества и способ зарядки делают возможным только оценочное задание скорости. Однако измерение скорости перед ударом является очень точным. В случае остановки снаряда следующую намечаемую скорость СМО увеличивали на 15 м/с. Каждый шлем подвергали воздействию восьми выстрелов по окружности кромки шлема приблизительно на равном расстоянии друг от друга и на расстоянии приблизительно в 6 см от кромки шлема (таким образом, краевые эффекты исключаются).

Конечную величину V_{50} определяли как среднюю величину для трех наибольших скоростей с остановкой и трех наименьших скоростей, приводящих к перфорированию. Те же самые числа используют для вычисления стандартного отклонения. Другие выстрелы рассматривались как слишком далекие от величины V_{50} для того, чтобы их принимать во внимание, и как таковыми данными результатами пренебрегали.

Пример 1.

Квадратную профилированную стопку с размерами 59×59 см изготавливали из 92 листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные выровненные волокна, и 8 круглых листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные выровненные волокна, где направление волокна в каждом монослое ориентировано под углом 90° по отношению к соседнему монослою. Состав стопки из монослоев, отсчитывая от последней поверхности удара, представлял собой 8 квадратных листов с размерами 59×59 см при ориентации направления пуленепробиваемых волокон параллельно диагонали квадратного листа, 8 круглых листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные выровненные волокна, и имеющих круглую поверхность (диаметром 30 см), и 84 упомянутых квадратных листа. Центр каждого круглого листа располагали поверх центра соседнего листа. При этом имеют место каждый монослой, включающий сформованные из геля полиэтиленовые волокна, характеризующиеся прочностью 35 сН/дтекс, и 19 мас.% полиуретановой матрицы, и причем поверхностная плотность монослоя составляет 63 г/м². Полностью составленную стопку располагали в форме с зажимом в виде управляющего элемента, имеющей контуры шлема, при этом упомянутая форма включает охватывающую и охватываемую части и управляющий элемент. К управляющему элементу прикладывали давление зажимания, равное приблизительно 2000 Н, так чтобы стопка была бы плоской и зафиксированной в своем положении по отношению к упомянутой охватывающей части формы, но чтобы стопка все еще могла бы скользить и перемещаться во время закрывания формы. Форму закрывали в результате опускания охватываемой части в охватывающую часть формы, благодаря чему плоская стопка медленно позиционировалась по отношению к поверхности охватывающей части формы. Данное закрывание медленно проводили в течение временного промежутка продолжительностью в 5 мин для того, чтобы обеспечить переход температуры от охватываемой и охватывающей частей формы к стопке. Температура формы составляла приблизительно 125-130°C. Прикладываемое давление составляло 5 МПа, и стопка оставалась в форме до тех пор, пока температура в центре стопки не достигала 120°C. После этого давление увеличивали до давления сжатия, равного приблизительно 20 МПа, и стопку выдерживали при данном давлении в течение 15 мин. После этого стопку охлаждали до температуры 60°C при том же самом давлении сжатия. Затем форму открывали и для получения гладкой кромки шлема со шлема срезали обрезки.

Изготавливаемые шлемы имели массу, равную 7,4 кг/м² при выражении через поверхностную плотность.

Толщина шлемов в среднем составляла 10,5 мм, а длина окружности была равна 75 см. Изготовленные шлемы обозначали как шлемы номер 1 и 2.

Сравнительный пример А.

Квадратную профилированную стопку с размерами 59×59 см изготавливали из 100 монослоев, включающих однонаправленные выровненные волокна, где направление волокон в каждом монослое ориентировано под углом 90° по отношению к соседнему монослою. При этом имеют место каждый мо-

нослой, включающий сформованные из геля полиэтиленовые волокна, характеризующиеся прочностью 35 сН/дтекс, и 19 мас.% полиуретановой матрицы, и причем поверхностная плотность монослоя составляет 63 г/м². Полностью составленную стопку располагали на охватывающей части стандартной формы, имеющей контуры шлема, при этом упомянутая форма включает охватывающую и охватываемую части. Форму закрывали в результате опускания охватываемой части в охватывающую часть формы, благодаря чему стопка медленно позиционировалась по отношению к поверхности охватывающей части формы. Данное закрывание медленно проводили в течение временного промежутка продолжительностью в 5 мин для того, чтобы обеспечить переход температуры от охватываемой и охватывающей частей формы к стопке. Температура формы составляла приблизительно 125-130°C. Прикладываемое давление составляло 5 МПа, и стопка оставалась в форме до тех пор, пока температура в центре стопки не достигала 120°C. После этого давление увеличивали до давления сжатия, равного приблизительно 20 МПа, и стопку выдерживали при данном давлении в течение 15 мин. После этого стопку охлаждали до температуры 60°C при том же самом давлении сжатия. Затем форму открывали и для получения гладкой кромки шлема со шлема срезали обрезки.

Изготовленные шлемы обозначали как шлемы номер А и В.

Результаты

Шлемы, соответствующие изобретению, (с номерами 1 и 2) подвергали испытанию вместе с двумя обычно используемыми шлемами, изготовленными по способу, соответствующему современному уровню техники, (с номерами А и В).

Шлемы 1 и 2 продемонстрировали меньшее стандартное отклонение вследствие меньшей степени варьирования эксплуатационных характеристик материала. Кроме того, шлемы 1 и 2 демонстрируют высокую величину V_{50} , а также высокую величину V_0 : скорость осколка, при которой практически никакие осколки шлем не перфорировали.

Таблица 1

Результаты по испытаниям на пуленепробиваемость

| Параметр | Шлем | | | |
|---|------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | А | В |
| V_{50} (м/сек) | 692 | 688 | 674 | 675 |
| V_0 (м/сек) | 644 | 655 | 608 | 615 |
| Стандартное отклонение для V_{50} (м/сек) | 16 | 11 | 22 | 20 |

Жизненно важно, чтобы единообразии материалов в продуктах, защищающих жизнь, таких как шлемы, было бы настолько хорошим, насколько это будет возможно. Случайные слабые места и низкие скорости перфорирования, связанные с этим, обуславливают дополнительные риски получения смертельного поражения. Соответственно, максимальные скорости (V_0), при которых материал эффективно функционирует (то есть практически перфорирования не происходит), являются очень важным показателем эксплуатационных характеристик. Измерение V_0 является чрезвычайно трудоемким, и отсутствие риска перфорирования является статистически невероятным. Практическим приближением к V_0 является скорость, при которой только 1/100-ная доля снарядов будет приводить к перфорированию. Данную величину V_0 надлежащим образом оценивают по правилу 3- σ , то есть $V_{50} - 3 \cdot$ стандартное отклонение. Шлемы настоящего изобретения (с номерами 1 и 2) обеспечивают противодействие более высоким скоростям соударения без разрушения (перфорирования). Данные превосходные эксплуатационные характеристики отражают эффект, получаемый от используемого способа, который обеспечивает изготовление изогнутой острой детали при меньшей степени варьирования структуры.

Пример 2.

Шлем (с номером "3") изготавливали в соответствии с примером 1, однако данный процесс во время увеличения давления до 5 МПа прерывали, проводя вынимание охватываемой части до открывания формы вскоре после достижения в центре стопки температуры 120°C. Подвергнутый предварительному прессованию шлем оставался в охватывающей части формы. На внутренней поверхности шлема располагали листы, включающие углеродные волокна, в количестве 5 штук с шириной, равной приблизительно 10 см, при этом боковую сторону листов, включающих углеродные волокна, выравнивали по кромке шлема. Таким образом, в шлеме располагали кольцевой обод, включающий углеродные волокна. Листы, включающие углеродные волокна, включают однонаправленные выровненные углеродные волокна при поверхностной плотности, составляющей приблизительно 200 г/м². Использовали коммерчески доступные углеродные волокна, изготовленные из полиакрилонитрила. Кроме того, лист, включающий углеродные волокна, содержал 38 мас.% связующего на основе системы термоотверждающейся эпоксидной смолы.

Форму еще раз закрывали и подвергали воздействию давления 5 МПа в течение 3 мин для обеспечения достижения температуры формы также и листами, включающими углеродные волокна. После этого опять следовали методике, соответствующей примеру 1, и давление увеличивали до давления сжатия, равного приблизительно 20 МПа, и при данном давлении стопку выдерживали в течение 15 мин с последующим проведением упомянутого охлаждения до температуры 60°C при том же самом давлении сжа-

тия.

Боковую защиту для шлема измеряли при использовании испытания на боковое смещение. В данном испытании шлем располагали в динамометре таким образом, чтобы к боковым сторонам шлема было бы приложено заданное усилие. Боковые позиции, в которых прикладывали усилие, представляли собой детали шлема, защищающие уши его владельца, таким образом на шлеме формировали вмятину. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты по испытанию на боковую защиту

| Шлем | Усилие [Н] | Боковое смещение [мм] |
|------|------------|-----------------------|
| 1 | 500 | 120 |
| 3 | 1100 | 10 |

В случае шлема 1 прикладывали усилие в 500 Н, что в результате приводило к получению бокового смещения - вмятины - величиной в 120 мм, в то время как шлем номер 3 демонстрировал боковое смещение, равное только 10 мм, при удвоенном усилии в 1100 Н. Это отчетливо демонстрирует улучшенную боковую защиту у данных шлемов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления профилированной детали, включающий стадии:

формирования стопки в результате укладывания в стопку двух и более листов, содержащих монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, т.е. волокна, характеризующиеся пределом прочности при растяжении, равным по меньшей мере 1,2 ГПа, и модулем упругости при растяжении, равным по меньшей мере 40 ГПа, и связующее, где направление пуленепробиваемых волокон в листах, содержащих монослои, включающие указанные однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, в стопке ориентировано под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое, с последующими

размещением стопки в форме,

зажиманием стопки в форме при помощи управляющего элемента,

закрыванием формы,

отверждением стопки под действием температуры и давления до получения изогнутой профилированной детали.

2. Способ по п.1, где листы, содержащие монослои, включающие указанные однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, представляют собой прямоугольные листы, в которых направление пуленепробиваемых волокон параллельно диагонали упомянутых прямоугольных листов.

3. Способ по п.1 или 2, где связующим является термопластичная матрица, характеризующаяся модулем упругости при растяжении, равным по меньшей мере 250 МПа.

4. Способ по любому из пп.1-3, где во время формирования стопки на двух и более листах, содержащих монослои, включающие указанные однонаправленные пуленепробиваемые волокна, и связующее, располагают по меньшей мере один слой ткани, включающей пуленепробиваемые волокна.

5. Способ по любому из пп.1-4, где указанные пуленепробиваемые волокна по меньшей мере в одном из слоев, наиболее близких к поверхности удара, внедряют в термоотверждающую матрицу.

6. Способ по п.4 или 5, где указанные пуленепробиваемые волокна в слое ткани внедряют в термоотверждающую матрицу.

7. Способ по любому из пп.2-6, где от 5 до 60 мас.% прямоугольных или квадратных листов в стопке из монослоев имеют меньшую площадь поверхности, чем остальные.

8. Способ по любому из пп.1-7, где указанными пуленепробиваемыми волокнами являются полиэтиленовые волокна.

9. Способ по любому из пп.1-8, где управляющий элемент фиксирует стопку в форме при усилии зажимания в диапазоне от 50 до 5000 Н.

10. Способ по любому из пп.1-9, где управляющий элемент фиксирует стопку в форме при усилии зажимания в диапазоне от 100 до 3000 Н.

11. Способ по любому из пп.1-10, где отверждение стопки до получения изогнутой профилированной детали проводят при давлении, равном по меньшей мере 7 МПа.

12. Способ по любому из пп.1-11, где отверждение стопки до получения изогнутой профилированной детали проводят при давлении, равном по меньшей мере 13 МПа.

13. Способ по любому из пп.1-12, где отверждению стопки до получения изогнутой профилированной детали при давлении, равном по меньшей мере 7 МПа, предшествует стадия предварительного профилирования в результате прессования стопки при давлении в диапазоне от 2 до 5 МПа.

14. Способ по любому из пп.1-13, где отверждение стопки до получения изогнутой профилированной детали проводят при температуре формы по меньшей мере на 10°C меньше, чем температура плавления, соответственно размягчения волокон.

15. Способ по любому из пп.1-14, где стопка содержит по меньшей мере один лист, включающий

углеродные волокна.

16. Способ по п.15, где лист, включающий углеродные волокна, содержит множество монослоев, включающих однонаправленные углеродные волокна, и связующее, где направление углеродных волокон ориентировано под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое.

17. Способ по п.15, где углеродный лист содержит тканый материал, включающий углеродные волокна.

18. Способ по любому из пп.15-17, где углеродный лист составляет от 20 до 80% от площади поверхности стопки.

19. Способ по п.18, где углеродный лист внутри формы образует кольцевой обод.

20. Изогнутая профилированная деталь, полученная в соответствии со способом по любому из пп.1-19, которая предназначена для изготовления пуленепробиваемых изделий.

21. Изогнутая профилированная деталь по п.20, которая имеет поверхностную плотность не больше чем $7,4 \text{ кг/м}^2$ и характеризуется величиной V_0 , равной по меньшей мере 620 м/с при использовании снарядов, моделирующих осколки, (СМО) массой 1,1 г.

22. Изогнутая профилированная деталь, предназначенная для изготовления пуленепробиваемых изделий, включающая два и более листа, при этом каждый лист содержит монослои, включающие однонаправленные пуленепробиваемые волокна, т.е. волокна, характеризующиеся пределом прочности при растяжении, равным по меньшей мере 1,2 ГПа, и модулем упругости при растяжении, равным по меньшей мере 40 ГПа, и связующее, причем пуленепробиваемые волокна в каждом монослое ориентированы под углом α по отношению к направлению волокон в соседнем монослое, и по меньшей мере один лист, включающий углеродные волокна.

23. Изогнутая профилированная деталь по п.22, где указанными пуленепробиваемыми волокнами являются полиэтиленовые волокна.

24. Изогнутая профилированная деталь по п.22, где указанными пуленепробиваемыми волокнами являются арамидные волокна или волокна из полимера лестничного типа.

25. Изогнутая профилированная деталь по любому одному из пп.20-24, которая имеет профиль шлема.

