

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГИБКИХ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### ANALYSIS OF THE EFFECT OF A CAPILLARY-POROUS STRUCTURE ON THE PERMEABILITY OF FLEXIBLE POLISHING MATERIALS

*O.V. КОЖЕВНИКОВА<sup>1</sup>, A.V. ДЕДОВ<sup>2</sup>, E.C. БОКОВА<sup>1</sup>, E.C. СТАТНИК<sup>3</sup>*

*O.V. KOZHEVNIKOVA<sup>1</sup>, A.V. DEDOV<sup>2</sup>, E.S. BOKOVA<sup>1</sup>, E.S. STATNIK<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),

<sup>2</sup>Московский политехнический университет,

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий)

(<sup>1</sup>The Kosygin State University of Russia,

<sup>2</sup>Moscow Polytechnic University,

<sup>3</sup>Skolkovo University of Science and Technology)

E-mail: dedovs55@rambler.ru

*Получены гибкие полировальные материалы на основе нетканых иглопробивных полотен, импрегнированных водной дисперсией полиуретана. Определено влияние капиллярно-пористых характеристик материалов на их проницаемость по воде. Предложена математическая модель для прогнозирования зависимости коэффициента проницаемости материала от степени его пропитки и коэффициента пористости. Доказано, что коэффициент проницаемости материалов зависит от изменения структуры пор и в меньшей степени от изменения их объема.*

*Flexible polishing materials based on non-woven needle-punching cloths impregnated with water dispersion of polyurethane were obtained. The influence of capillary-porous characteristics of materials on their water permeability is determined. A mathematical model for predicting the dependence of the permeability coefficient of a material on the degree of its impregnation and porosity coefficient is proposed. It has been proven that the permeability coefficient of materials depends on changes in the pore structure and, to a less extent, on changes in their volume.*

**Ключевые слова:** волокнисто-пористый полимерный композиционный материал, пористая структура, проницаемость, полиуретановые дисперсии.

**Keywords:** fibrous-porous polymer composite material, porous structure, permeability, polyurethane dispersions.

#### *Введение*

Волокнисто-пористые полимерные композиционные материалы (ВП ПКМ), полученные путем импрегнирования нетканых иглопробивных полотен из синтетических волокон водными дисперсиями полиуретанов [1-6], используются для полирования поверхности стекол, керамики, кристаллов и т.п. [7-11]. Одним из показателей свойств, нормируемых для этой группы материалов, является показатель фазовой проницаемо-

сти по отношению к жидкостям, которые используются в процессе обработки поверхностей [12, 13].

Массоперенос жидкостей в материалах зависит от их пористой структуры, которая в случае нетканых материалов может изменяться в результате процесса их дополнительной термообработки [14, 15].

В качестве волокнистых основ для создания гибких полировальных материалов преимущественно используют полотна из

полипропиленовых волокон линейной плотности 0,33 текс (диаметром 24-26 мкм), при иглопрокалывании которых получают материалы с высокой поверхностной плотностью [16, 17]. Одним из возможных способов снижения этого показателя и, как следствие, увеличения их пористости является использование полипропиленовых волокон повышенной линейной плотности.

Цель работы – анализ влияния капиллярно-пористой структуры гибких полировальных материалов на их фазовую проницаемость по воде.

#### *Объекты и методы исследования*

В качестве объектов исследования использовали полотно из полипропиленовых волокон линейной плотности 0,6 текс (диаметр 36-38 мкм) (ТУ 2272-007-5766624-93) производства ООО «МОНТЕМ», полученное механическим способом формирования холста. Плотность основного прокалывания составляла  $180 \text{ см}^{-2}$ , поверхностная плотность полотна –  $0,35 \text{ кг/м}^2$ , объемная плотность –  $90 \text{ кг/м}^3$ , коэффициент пористости – 0,92 (для сравнения коэффициент пористости полученного при равных режимах прокалывания полотна из волокон линейной плотности 0,33 равен 0,82-0,84).

Для пропитки использовали водную дисперсию полиуретана (ПЭУ) марки IMPRANIL DL 1380 (КНР), синтезированную на основе алифатического диизоцианата, сухой остаток – 57-61%, pH – 6-8, вязкость –  $1000 \text{ мПа/с}$ .

Размеры и массу образцов определяли по ГОСТ 15902.2-2003, максимальная относительная ошибка измерений поверхностной и объемной плотности полотен составила  $\pm 4 \%$ . Толщину образцов полотен и материалов определяли толщиномером по ГОСТ 11358-70 с ценой деления 0,01 мм, измерения толщины проводили при давлении 10 кПа.

Водопроницаемость материалов определяли согласно ГОСТ Р 52608-2006 на образцах диаметром  $5 \pm 0,5 \text{ см}$  при постоянном напоре водопроводной воды 500 Па или высоте столба 50 мм. Скорость фильтрации воды в полотне устанавливали после 2-4 мин эксперимента, в течение которых она уменьшалась до постоянной величины. Скорость

фильтрации воды в композиционных материалах не зависела от времени испытаний.

В качестве параметра водопроницаемости нетканого полотна и композиционных материалов, полученных при варьировании степени пропитки, использовали коэффициент проницаемости [18]:

$$w = K \frac{\Delta P}{\eta d}, \quad (1)$$

где  $w$  – скорость фильтрации воды, м/с;  $K$  – коэффициент проницаемости полотна и композиционных материалов по воде,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta P$  – напор воды, Па;  $d$  – толщина композиционных материалов, м;  $\eta$  – вязкость воды, Па·с, принятая при температуре воды  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  как  $10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Относительная ошибка не более  $\pm 8 \%$ .

#### *Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Процесс импрегнирования нетканых полотен осуществляли методом пропитки при погружении образцов в емкость объемом 500 мл, заполненную дисперсией, с последующим отжимом материала между валами при давлении  $4 \text{ кг/см}^2$ . Степень пропитки полотна варьировали разбавлением дисперсии дистиллированной водой в 2, 4, 6 и 8 раз. Сушку пропитанного полотна проводили в термощкафу при температуре  $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Степень пропитки ( $C_M$ , отн. ед.) рассчитывали из уравнения:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (2)$$

где  $m_1$  и  $m$  – масса образца после и до пропитки соответственно, кг.

Коэффициент пористости полотна определяли из уравнения (3), композиционных материалов – из уравнения (4):

$$\delta = 1 - \frac{P}{P_f}, \quad (3)$$

$$\delta = 1 - \frac{n_n n_n + m_{PY} / P_{PY}}{n}, \quad (4)$$

где  $\delta$  – коэффициент пористости, отн. ед.;

$\rho$  – плотность полотна,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_f$  – плотность волокон,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $m_f$  и  $m_{PY}$  – масса полотна и полиуретана в образце композиционного материала,  $\text{кг}$ ;  $\rho_{PY}$  – плотность полиуретана,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V$  – объем образцов полотна и композиционных материалов,  $\text{м}^3$ .

Для оценки структуры пористых материалов, как правило, используют коэффициент пористости или плотность, которые отражают соотношение между объемом пор и объемом твердой фазы [18]. Однако при равных значениях коэффициента пористости или плотности проницаемость материалов может существенно отличаться, что обусловлено зависимостью проницаемости не только от коэффициента пористости, но и от формы или извилистости порового пространства. Одним из показателей, наиболее удобных для оценки влияния пропитки и условий термообработки на пористую структуру полотен, является плотность композиционных материалов ( $\rho_c$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ).

Авторами работ [16, 17] установлено, что изменение объема полотна при его термообработке может быть выражено отношением коэффициентов уравнений, описывающих зависимости плотности ( $\rho_c$ ) от степени пропитки ( $C_M$ ) (рис. 1).

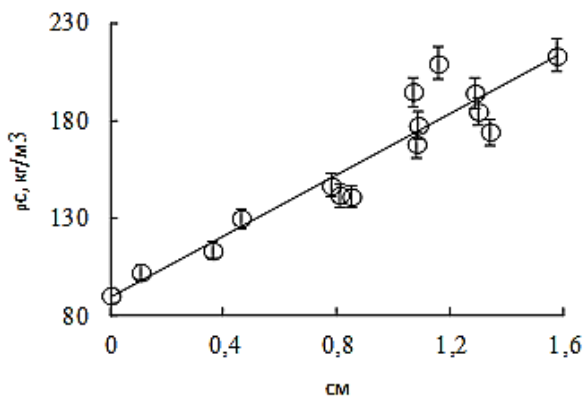


Рис. 1

При  $0 < C_M < 1,58$  зависимость  $\rho_c$  от  $C_M$  имеет линейный вид и описывается уравнением общего вида с коэффициентом корреляции 0,9:

$$\rho_c = \rho + k_p C_M, \quad (5)$$

где  $k_p$  – коэффициент размерности,  $\text{кг}/\text{м}^3$  [17].

Для анализа изменения объема полотен в процессе термообработки предложено следующее уравнение:

$$\frac{\rho_c}{\rho} - 1 = \frac{k_p}{\rho} C_M. \quad (6)$$

Безразмерное отношение коэффициентов  $k_p/\rho$  введено для оценки изменения объема полотен в процессе термообработки. В случае выполнения условия  $k_p/\rho = 1$  объем полотна является постоянной величиной, что свидетельствует о постоянном объеме полотна и зависимости плотности композиционных материалов только от содержания полиуретанового связующего, которое определяется степенью пропитки. Уменьшение объема материала соответствует условию  $k_p/\rho > 1$ , при этом увеличение плотности пропитанных материалов в большей степени зависит от содержания полимерного связующего; в случае, когда  $k_p/\rho < 1$ , плотность пропитанных материалов увеличивается незначительно при повышении содержания связующего.

Из уравнения (5), которое описывает зависимость  $\rho_c$  от  $C_M$  (рис. 1), получено, что  $k_p/\rho = 0,88$ , следовательно, в процессе термообработки объем полотна увеличивается в незначительной степени.

Зависимость коэффициента пористости  $\delta$  композиционных материалов от степени пропитки полотна представлена на рис. 2.

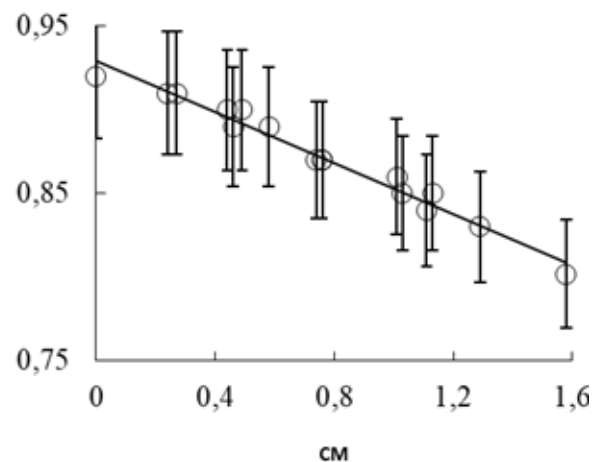


Рис. 2

Зависимость имеет линейный вид и описывается уравнением, аналогичным уравнению (5). Однако, как отмечалось выше, определение плотности композиционных материалов является более простым и точным методом по сравнению с расчетом коэффициента пористости.

Зависимость коэффициента проницаемости  $K$  от степени пропитки композиционных материалов представлена на рис. 3.

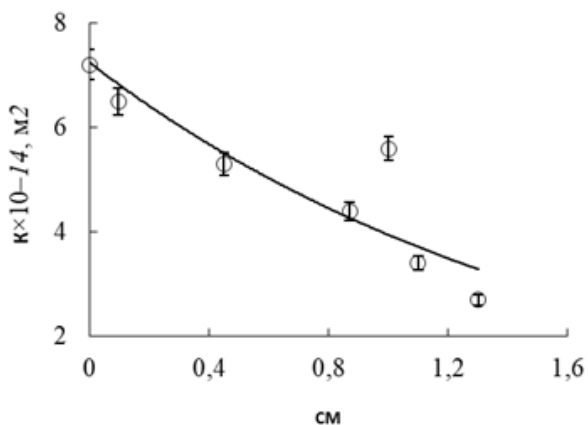


Рис. 3

Зависимость имеет экспоненциальный вид, что при постоянном объеме полотна в процессе термообработки указывает на неэквивалентное соотношение между проницаемостью по воде и изменением плотности (рис. 1) или коэффициента пористости (рис. 2) композиционных материалов.

В работе [18] предложено несколько моделей для прогнозирования проницаемости пористых материалов различной природы. Анализ предложенных моделей позволяет выявить отсутствие в них прямой связи между коэффициентом проницаемости и коэффициентом пористости, которая обеспечивается введением в уравнения поправочных коэффициентов, физический смысл которых трактуется произвольно в зависимости от выбранной модели пористости.

Наибольшее распространение получила капиллярная модель, где материалы рассматриваются как «пучок» капилляров одного или различного диаметра. Для прогнозирования скорости фильтрации жидкостей в пористых материалах используется закон Пуазейля, при применении которого пара-

метры геометрических размеров капилляров отражают коэффициент пористости [18].

Наиболее простое соотношение между коэффициентом проницаемости и коэффициентом пористости характерно для модели, согласно которой пористые материалы имеют прямые и параллельные капилляры, а их длина соответствует толщине пористого слоя, при этом жидкости по капиллярам перемещаются в одном направлении. Для этого случая уравнение расчета коэффициента проницаемости материала с известным коэффициентом пористости имеет вид [18]:

$$K = \frac{\delta d_k^2}{32}, \quad (7)$$

где  $d_k^2$  – коэффициент размерности, м<sup>2</sup>, который по сути является корректирующим коэффициентом, устанавливающим связь между коэффициентом проницаемости и коэффициентом пористости.

Известно [18], что физический смысл коэффициента  $d_k^2$  соответствует среднему условному диаметру пор, по которым происходит массоперенос жидкостей, что вытекает из анализа уравнения (7).

При  $d_k^2=1$  коэффициент проницаемости зависит только от коэффициента пористости, или от объема пор, доступного для массопереноса жидкостей. Из этого следует, что коэффициент  $d_k^2$  определяет зависимость коэффициента проницаемости по жидкости от соотношения между коэффициентом пористости (объемом пор) и структурой пор. Чем больше  $d_k^2$ , тем в меньшей степени коэффициент проницаемости зависит от коэффициента пористости, и наоборот. Кроме того, в случае, если  $\delta \rightarrow 1$ , что характерно при течении жидкости в свободном пространстве, выражение коэффициента размерности принимает вид  $d_k^2=32 \cdot K$ .

Недостатком уравнения (7) является необходимость экспериментального определения корректирующего коэффициента  $d_k^2$ . Поэтому в работе решена обратная задача, когда при известных значениях  $\delta$  и  $K$  был рассчитан  $d_k^2$  и установлена зависимость  $d_k^2$  от  $S_m$  (рис. 4).

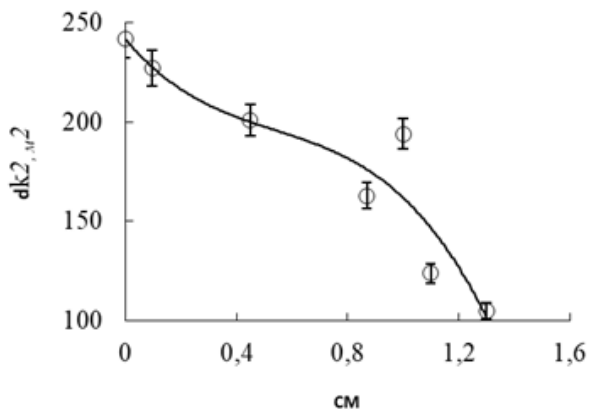


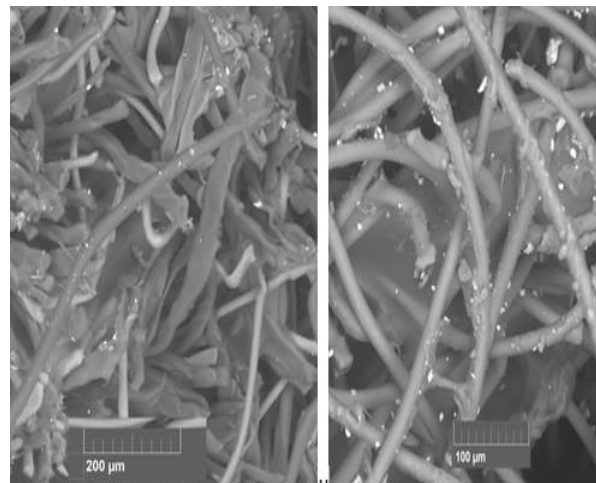
Рис. 4

Полученные данные объясняют зависимость коэффициента проницаемости нетканых материалов с равным коэффициентом пористости от расположения волокон, которые могут быть ориентированы параллельно или перпендикулярно поверхности полотна [14-17]. Чем больше волокон ориентировано перпендикулярно поверхности холста, тем меньше сопротивление движению жидкости и тем больше коэффициент проницаемости.

Незначительное уменьшение показателя  $dk^2$  при изменении степени пропитки от 0 до 0,8 свидетельствует о том, что коэффициент проницаемости композиционных материалов, как и для непропитанного нетканого полотна, зависит от изменения структуры пор и в меньшей степени от уменьшения их объема. Резкое уменьшение коэффициента  $dk^2$  при степени пропитки больше 0,8 можно объяснить преимущественным влиянием на коэффициент проницаемости снижения объема пор, при этом коэффициент проницаемости зависит от структуры пор в меньшей степени (рис. 4). Методом экстраполяции зависимости  $dk^2$  от  $S_M$  установлено, что при степени пропитки 1,55-1,60 коэффициент  $dk^2$  равен 1, и, как следует из анализа уравнения (7), коэффициент проницаемости композиционных материалов определяется только объемом пор, доступных для течения воды.

Из анализа микрофотографий поперечного среза композиционных материалов с различной степенью пропитки (рис. 5) видно, что изменение структуры пор является результатом образования агломератной

структуры полимерного связующего на поверхности волокон, вследствие чего возрастает сопротивление движению потока воды. В то же время даже при относительно большой степени пропитки между волокнами остается достаточно большое свободное пространство, что подтверждает незначительное влияние изменения объема пор на коэффициент проницаемости.



а)

б)

Рис. 5

При обработке уравнения, которое с коэффициентом корреляции 0,88 описывает зависимость  $dk^2$  от  $S_M$  (см. рис. 4), получена модель для прогнозирования коэффициента проницаемости композиционных материалов при варьировании степени пропитки и коэффициента пористости исходных нетканых полотен. Уравнение модели имеет вид:

$$K \cdot 10^{-14} = \delta \cdot (8,3S_M^2 - 5S_M^3 - 5,6S_M + 7,6). \quad (8)$$

Численное решение уравнения (8) при степени пропитки от 0 до 1,6 и варьировании коэффициента пористости от 0,1 до 0,9, который может зависеть от коэффициента пористости исходного волокнистого холста и изменения его объема в процессе термообработки, в графическом виде представлено на рис. 6.

Из рисунка следует, что при степени пропитки менее 1,0 коэффициент проницаемости зависит только от степени пропитки. При степени пропитки больше 1,0 на коэффициент проницаемости оказывает

влияние как степень пропитки, так и коэффициент пористости при его величине более 0,6 (рис. 6).

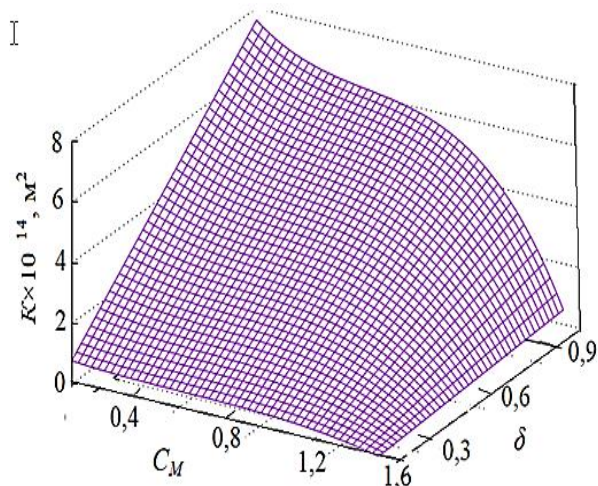


Рис. 6

## ВЫВОДЫ

В работе получены гибкие полировальные материалы на основе нетканых полотен из полипропиленовых волокон линейной плотности 0,6 текс, импрегнированные водной дисперсией полиуретана.

Показано, что в процессе термообработки нетканых композиционных материалов их объемная плотность остается практически постоянной.

Разработана модель для прогнозирования коэффициента проницаемости композиционных нетканых материалов при варьировании степени пропитки и коэффициента пористости.

Доказано, что коэффициент проницаемости материалов зависит от изменения структуры пор и в меньшей степени от изменения их объема.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В.Н., Крайник И.И., Баранец И.В., Агибалова Л.В. Влияние лейканола на агрегативную стабильность синтетических латексов // Журнал прикладной химии. 2018. Т.91. №7. С. 998...1006.
2. Береснев В.Н., Крайник И.И., Мишунин С.В., Агибалова Л.В. Свободные макрорадикалы в синтезе, хранении и переработке синтетических латексов и полимеров // Журнал прикладной химии. 2020. Т.93. №3. С. 392...405.

3. Wang L., Xu F., Li H., Liu Y., Liu Y. Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane // J. Coatings Technol. Res. 2017. V.14. №1. P. 215...223.

4. Arshad N., Zia K.M., Hussain M.T., Zuber M., Arshad M.M. Synthesis of novel curcumin-based aqueous polyurethane dispersions for medical textile diligences with potential of antibacterial activities // Polym. Bulletin. 2022. V.79. №10. P. 7711...7727.

5. Макаров А.Г., Переборова Н.В., Вагнер В.И., Егорова М.А., Климова Н.С. Спектральный анализ вязкоупругой ползучести нетканого геотекстиля // Химические волокна. 2018. Т. 50. №5. С. 378...382.

6. Lee J. C., Park D.H., Choi J. R., Kim K.Y. Tensile Properties and Poisson's Ratio of Thermocompression-bonded PET Nonwoven Fabrics Prepared by Needle-punching // Fibers Polym. 2019. V.20. №9. P. 1969...1974.

7. Cheng K., Lee K., Ueng T., Mou K. Electrical and impact properties of the hybrid knitted inlaid fabric reinforced polypropylene composites // Compos Part A. Appl. Sci. Manuf. 2002. V.33. №9. P.1219...1226.

8. Abounaim M., Cherif C. Flat-knitted innovative three-dimensional spacer fabrics: a competitive solution for lightweight composite applications // Text. Res. J. 2012. V.82. №3. P. 288...298.

9. Bilisik K. Multiaxis three-dimensional weaving for composites: a review // Text. Res. J. 2012. V.82. №7. P. 725...743.

10. Rajesh M., Pitchaimani J. Dynamic mechanical and free vibration behavior of natural fiber braided fabric composite: comparison with conventional and knitted fabric composites // Polym. Compos. 2018. V.39. №7. P. 2479...2489.

11. Tejyan S., Singh T., Patnaik A., Fekete G., Gangil B. Physico-mechanical and erosive wear analysis of polyester fibre-based nonwoven fabric-reinforced polymer composites // J. Ind. Text. 2019. V.49. №4. P. 447...464.

12. Lichtner A., Roussel D., Röhrens D., Jauffres D., Villanova J., Martin C.L., Bordia R.K. Anisotropic sintering behavior of freezecast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations // Acta Mater. 2018. V.155. P. 343...349.

13. Rakshit R., Das A.K. A review on cutting of industrial ceramic materials // Precis Eng. 2019. V.59. №2. P. 90...109.

14. Назаров В.Г., Дедов А.В. Проницаемость композиционных волокнистых материалов // Материаловедение. 2021. №5. С. 31...35.

15. Назаров В.Г., Дедов А.В., Бокова Е.С. Сжимаемость композиционного материала с волокнистым наполнителем и наноразмерной полиуретановой матрицей для дорожного и гидротехнического строительства // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т.15. №1. С. 53...58.

16. Дедов А.В., Бабушкин С.В., Платонов А.В., Кондратов А.П., Назаров В.Г. Сорбционные свойства нетканых материалов // Химические волокна. 2001. Т.33. №5. С. 56...58.

17. Дедов А.В., Назаров В.Г. Обработанные игло-пробивные нетканые материалы повышенной прочности // Химические волокна. 2015. Т.47. №2. С. 121...125.

18. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей в пористых средах. М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. 254 с.

#### REFERENCES

1. Beresnev V.N., Krainik I.I., Baranets I.V., Agibalova L.V. The Influence of Leucanol on the Aggregative Stability of Synthetic Latexes // Russian J. Appl. Chem. 2018. V.91. №8. P. 1137...1144.

2. Beresnev V.N., Krainik I.I., Mishunin S.V., Agibalova L.V. Free Macroradicals in Synthesis, Storage, and Processing of Synthetic Latexes and Polymers // Russian J. Appl. Chem. 2020. V.93. №3. P. 406...419.

3. Wang L., Xu F., Li H., Liu Y., Liu Y. Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane // J. Coatings Technol. Res. 2017. V.14. №1. P.215...223.

4. Arshad N., Zia K.M., Hussain M.T., Zuber M., Arshad M.M. Synthesis of novel curcumin-based aqueous polyurethane dispersions for medical textile dilligence with potential of antibacterial activities // Polym. Bulletin. 2022. V.79. №10. P.7711...7727.

5. Makarov A.G., Pereborova N.V., Vagner V.I., Egorova M.A., Klimova N.S. Spectral Analysis of Viscoelastic Creep of Nonwoven Geotextiles // Fibre Chem. 2018. V.50. №5. P. 378...382.

6. Lee J.C., Park D.H., Choi J.R., Kim K.Y. Tensile Properties and Poisson's Ratio of Thermocompression-bonded PET Nonwoven Fabrics Prepared by Needle-punching // Fibers Polym. 2019. V.20. №9. P. 1969...1974.

7. Cheng K., Lee K., Ueng T., Mou K. Electrical and impact properties of the hybrid knitted inlaid fabric reinforced polypropylene composites // Compos Part A. Appl. Sci. Manuf. 2002. V.33. №9. P. 1219...1226.

8. Abounaim M., Cherif C. Flat-knitted innovative three-dimensional spacer fabrics: a competitive solution for lightweight composite applications // Text. Res. J. 2012. V.82. №3. P. 288...298.

9. Bilisik K. Multiaxis three-dimensional weaving for composites: a review // Text. Res. J. 2012. V.82. №7. P. 725...743.

10. Rajesh M., Pitchaimani J. Dynamic mechanical and free vibration behavior of natural fiber braided fabric composite: comparison with conventional and knitted fabric composites // Polym. Compos. 2018. V.39. №7. P. 2479...2489.

11. Tejyan S., Singh T., Patnaik A., Fekete G., Gangil B. Physico-mechanical and erosive wear analysis of polyester fibre-based nonwoven fabric-reinforced polymer composites // J. Ind. Text. 2019. V.49. №4. P. 447...464.

12. Lichtner A., Roussel D., Röhrens D., Jauffres D., Villanova J., Martin C.L., Bordia R.K. Anisotropic sintering behavior of freeze-cast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations // Acta Mater. 2018. V.155. P. 343...349.

13. Rakshit R., Das A.K. A review on cutting of industrial ceramic materials // Precis Eng. 2019. V.59. №2. P. 90...109.

14. Nazarov V.G., Dedov A.V. Permeability of composition fiber materials // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. V.13. №1. P. 111...115.

15. Nazarov, V.G., Dedov, A.V., Bokova, E.S. Compressibility of the composite material with fiber fill and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction // Nanotechnologies in Construction. 2023. V.15. №1. P. 53...58.

16. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials // Fibre Chem. 2001. V.33. №5. P. 56...58.

17. Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needle-punched Materials with Increased Strength // Fibre Chem. 2015. V.47. №2. P. 121...125.

18. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей в пористых средах. М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2008. 254 с.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 06.07.23.