УДК 677.529
DOI 10.47367/0021-3497_2024_5_246

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТИРАНИЯ ГИБКИХ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕТКАНОЙ МАТРИЦЫ И ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

THE STUDY OF ABRASION OF FLEXIBLE POLISHING MATERIALS BASED ON A NON-WOVEN MATRIX AND A POLYMER BINDER

О.В. КОЖЕВНИКОВА[1], Е.С. БОКОВА[1], А.В. ДЕДОВ[2], В.Г. НАЗАРОВ[2]

O.V. KOZHEVNIKOVA[1], E.S. BOKOVA[1], A.V. DEDOV[2], V.G. NAZAROV[2]

([1]Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), [2]Московский политехнический университет)

([1]The Kosygin State University of Russia, [2]Moscow Polytechnic University)

E-mail: efgenikum@gmail.com

Исследована истираемость полимерных пористых композиционных материалов, полученных при варьировании степени пропитки нетканого иглопробивного полотна из смеси полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 и 0,66 текс водной дисперсией полиуретана. Получены линейные кинетические уравнения, описывающие уменьшение массы образцов под действием истирания для различной степени пропитки. Установлено, что в диапазоне степени пропитки от 0 до 0,1 происходит снижение скорости истирания образцов, при степени пропитки от 0,1 до 0,25 показатель растет, в интервале от 0,25 до 0,5 снова падает и остается постоянным при дальнейшем возрастании содержания полимера. Разработана регрессионная модель для прогнозирования уменьшения массы полировального материала в зависимости от степени пропитки полотна полиуретановым латексом и продолжительности действия абразива. Показано, что скорость истирания зависит от характера распределения полимерного связующего в структуре нетканой матрицы. В случае пленочного оседания полиуретана на поверхности волокон происходит ограничение их подвижности под действием истирающего абразива, а в случае агломератного распределения полимера в пространстве между волокнами он легко удаляется при абразивном износе.

The abrasion resistance of polymer porous composite materials obtained by varying the degree of impregnation of a non-woven needle-punched cloth from a mixture of polyethylene terephthalate fibers with a linear density of 0.33 and 0.66 tex with an aqueous dispersion of polyurethane has been studied. Linear kinetic dependences of the decrease in the mass of samples have been obtained, which make it possible to determine the rate of their abrasion depending on the degree of impregnation. The influence of the polymer binder content on the abrasion rate of polishing materials is analyzed. It was found that in the range of the degree of impregnation from 0 to 0.1, the abrasion rate of the samples decreases, with the degree of impregnation from 0.1 to 0.25, the abrasion index increases, in the range from 0.25 to 0.5 it falls again and remains constant with a further increase in the polymer content. A regression model has been developed to predict a decrease in the mass of the polishing material depending on the degree of impregnation of the canvas with polyurethane latex and the duration of the abrasive action. It is shown that the rate

of abrasion depends on the nature of the distribution of the polymer binder in the structure of the nonwoven matrix. In the case of film deposition of polyurethane on the surface of the fibers, their mobility is limited under the action of the abrasive, and in the case of agglomerate distribution of the polymer in the space between the fibers, it is easily removed by abrasive wear.

Ключевые слова: полировальный материал, пропитка, нетканое полотно, истираемость.

Keywords: polishing material, impregnation, non-woven fabric, abrasion.

Введение

Полимерные композиционные материалы, состоящие из нетканых основ, обработанных полимерным связующим, находят широкое применение в процессе полирования, который является неотъемлемой частью производства стекол, зеркал, керамики, полупроводниковых пластин для интегральных схем и др. [1…3].

Как правило, такие материалы имеют пористую структуру, где поры в случае трехтельного контакта полируемого и полировального материалов через полирующую жидкость (чаще абразивную суспензию) играют роль «резервуаров» для обеспечения постоянного запаса жидкого субстрата в зоне полирования [4].

Исходя из необходимости обеспечения высокой износостойкости в качестве основ для производства полировальных материалов используют нетканые иглопробивные полотна с поверхностной плотностью порядка 200…350 г/м^2 [5…8]. При этом в качестве исходного волокнистого сырья применяют смески из синтетических волокон различной линейной плотности [9], что позволяет достичь сочетания требуемой механической прочности готового материала, которую обеспечивают волокна с низкой линейной плотностью, с высокой пористостью, формированию которой способствуют волокна повышенной линейной плотности [10…17].

В качестве полимерного связующего для получения полировальных материалов в основном используют растворы или дисперсии на основе полиуретанов. Широкое применение полиэфируретановых систем связано с их высоким сопротивлением к истиранию, относительной устойчивостью к агрессивным средам, а также возможностью астабилизации их растворов и дисперсий в структуре нетканого полотна различными способами, приводящими к многовариантному характеру распределения связующего на волокне либо в межволоконном пространстве [9].

Если растворы полиэфируретанов в контексте их использования для проектирования и создания полировальных материалов достаточно хорошо изучены [16, 17], то полиуретановые дисперсии для этих целей имеют ограниченное применение, что, вероятнее всего, связано со сложностью получения на их основе композиционных материалов с требуемой прочностью связи между волокнами и связующим для обеспечения их высокой устойчивости к истиранию.

Цель работы – исследование влияния степени пропитки нетканых основ водной дисперсией полиуретана на истирание волокнисто-пористых композиционных материалов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали нетканое иглопробивное полотно, изготовленное из полиэтилентерефталатных волокон (ТУ 6-13-0204077-95-91) линейной плотности 0,33 и 0,66 текс в отношении 50:50 масс. %. Волокнистые холсты получали механическим способом формирования [11] с последующим упрочнением при плотности основного прокалывания 180 см^2. Поверхностная плотность полотна составляла 0,32±0,04 кг/м^2, толщина – 2,8±0,2 мм и объемная плотность – 115±8 кг/м^3. Массу образцов определяли на электронных весах с точностью взвешивания ±0,002 г, толщину – по ГОСТ 12023-93

с применением толщиномера по ГОСТ 11358-70 с ценой деления 0,01 мм.

Для пропитки использовали водную дисперсию анионного стабилизированного алифатического полиуретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с сухим остатком 40 %. Образец погружали в емкость, заполненную дисперсией полиуретана, и прокатывали валиком в течение 3…5 мин. После извлечения из емкости образец выдерживали на металлической сетке до полного стекания избыточной дисперсии и вторично прокатывали между валами с зазором, равным 1/3 толщины полотен. Степень пропитки полотна варьировали использованием дисперсий с различной концентрацией полиуретана, которую изменяли разбавлением исходной дисперсии дистиллированной водой. Термообработку пропитанных полотен проводили при температуре 90 °С до постоянной массы.

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

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \qquad (1)$$

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

Истираемость исходного нетканого полотна и композиционных материалов определяли согласно требованиям ГОСТ ISO 12947-2-2021 на приборе ДИТ-М при усилии прижима абразива (шкурки) №800 к образцу 25 Н и скорости движения абразива 100 об./мин. Испытания проводили до появления сквозного дефекта на образце. Для количественной оценки истираемости использовали параметр уменьшения массы образцов, отнесенной к единице площади действия абразива ($\Delta m/S$, кг/м^2), которую определяли через заданные промежутки времени действия абразива. Значение $\Delta m/S$ рассчитывали как среднее из пяти параллельных испытаний.

Относительная ошибка определения $\Delta m/S$ для композиционных материалов с C_M>0,1 не превышала ±12 %; для материалов с C_M<0,1 она возрастала до ±28 %. В случае использования в качестве оценки истирания параметра уменьшения толщины относительная ошибка была значительно выше и для шести точек поверхности составляла ±38 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\Delta m/S$ от продолжительности истирания (τ, ч) для исследуемых композиционных материалов.

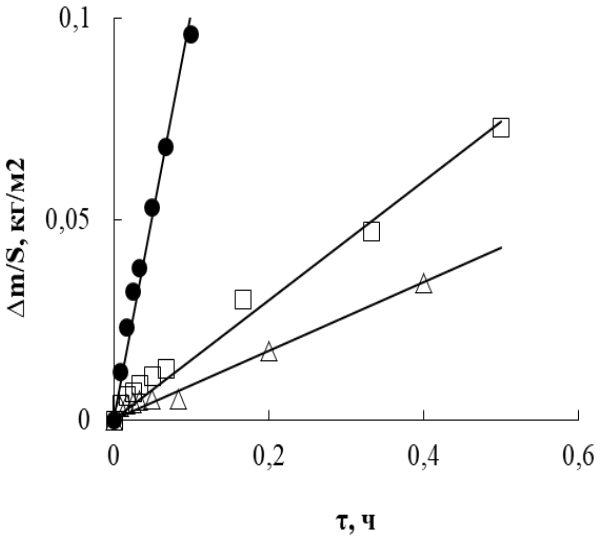

Рис. 1

Видно, что зависимости при условии $C_M \leq$ 0,6 имеют линейный вид и с коэффициентом корреляции не менее 0,93 описываются управлениями общего вида:

$$\frac{\Delta m}{S} = w_S \tau, \qquad (2)$$

где w_S – коэффициент размерности, кг/(м^{2}ч), характеризующий скорость уменьшения массы (скорость истирания) образца площадью 1 м^2 за 1 ч истирания.

Уравнение (2) использовали для прогнозирования уменьшения массы от продолжительности истирания для композиционных материалов с различной степенью пропитки.

Для получения модели прогнозирования уменьшения массы материалов с заданными показателями степени пропитки и при известной продолжительности истирания получили зависимость w_S от C_M (рис. 2).

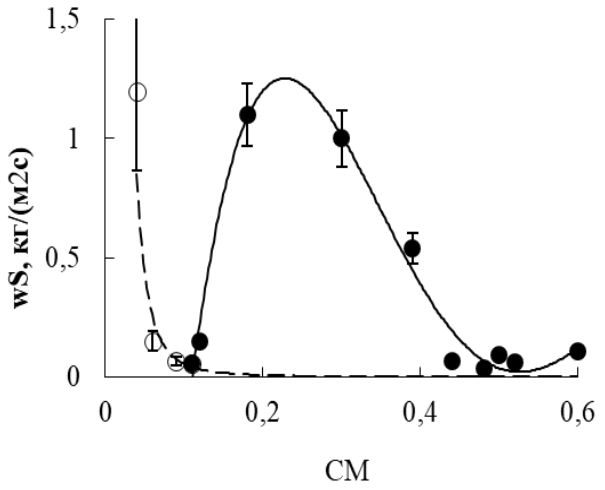

Рис. 2

При испытаниях композиционных материалов с $C_M < 0{,}1$ наблюдали интенсивное разрушение образцов, что привело к значительной относительной ошибке определения $\Delta m/S$. Поэтому участок зависимости при $0 < C_M < 0{,}1$ имел оценочный характер (пунктирная линия на рис. 2). Тем не менее очевидно, что скорость истирания композиционных материалов с $C_M < 0{,}1$ превышает скорость истирания композиционного материала с $C_M = 0{,}1$ и возрастает по мере уменьшения степени пропитки полотна от 0,1 до 0 (рис. 2).

Из зависимости w_S от C_M следует, что при увеличении степени пропитки от 0 до 0,1 скорость истирания уменьшается, при возрастании от 0,1 до 0,25 увеличивается, а затем в интервале от 0,25 до 0,5 снова уменьшается с последующим незначительным ростом при $C_M > 0{,}5$ (рис. 2).

Зависимость w_S от C_M описывается уравнением:

$$w_S = 430{,}3{C_M}^3 - 223{,}7{C_M}^4 - 258{,}8{C_M}^2 + 73{,}8C_M - 5{,}2. \quad (3)$$

Подставляя в (2) уравнение (3), получили модель для прогнозирования уменьшения массы композиционных материалов в зависимости от степени пропитки и продолжительности истирания:

$$\Delta m/S = \left(430{,}3{C_M}^3 - 223{,}7{C_M}^4 - 258{,}8{C_M}^2 + 73{,}8C_M - 5{,}2\right)\tau \text{ при } C_M \le 0{,}61. \quad (4)$$

Численное решение уравнения (3) при заданных значениях степени пропитки, которую изменяли от 0,1 до 0,6, и продолжительности истирания, которую варьировали от 0 до 10 ч, в графическом виде представлено на рис. 3. Как было отмечено ранее, значительная ошибка определения параметра $\Delta m/S$ ограничивает применение экспериментальных данных для получения уравнения прогнозирования истираемости композиционных материалов с $C_M < 0{,}1$.

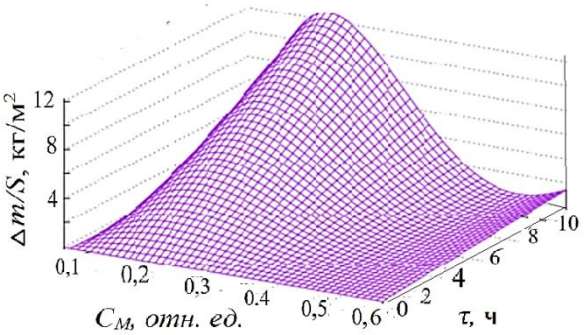

Рис. 3

По результатам исследований выдвинута гипотеза о причинах уменьшения массы образцов в зависимости от характера взаимодействия волокна и связующего. Предположено, что образование фрагментов волокон в процессе истирания зависит от прочности связей между волокнами. В случае значительной прочности связи подвижность волокон в направления движения абразива ограничена и происходит разрыв по волокну. Для композиционных материалов дополнительным фактором снижения массы образцов является удаление абразивом фрагментов полимерного связующего.

Значительное снижение скорости истирания композиционных материалов, полученных при относительно небольшом увеличении степени пропитки – от 0 до 0,1 (рис. 2 и 3), при которой удаление полимерного связующего не может в значительной степени влиять на уменьшение массы образцов, свидетельствует о том, что в основном уменьшение массы является следствием удаления волокон и фрагментов их разрушения.

Для получения композиционных материалов с $C_M < 0,1$ используют низковязкие разбавленные дисперсии полиуретана, которые при пропитке полотна удерживаются в местах контакта волокон. После термообработки связующее образует на поверхности волокон агломераты [17], которые снижают площадь контакта и трение между волокнами. Следствием формирования агломератов является выскальзывание волокон из зацепления с другими волокнами и перемещение их в направлении движения абразива. Результатом повышенной подвижности волокон является снижение образования фрагментов, которые захватываются и удаляются абразивом с поверхности образцов. Вместе с тем под действием давления абразива происходит уплотнение поверхностного слоя композиционных материалов, что характеризуется уменьшением скорости истирания (см. рис. 2 и 3).

Для получения композиционных материалов с $C_M > 0,1$ используют концентрированные водные дисперсии повышенной вязкости, которые при пропитке удерживаются между волокнами, расположенными на относительно большом расстоянии друг от друга. Кроме того, по сравнению с разбавленными, высоковязкие концентрированные дисперсии в большем количестве коагулируют между волокнами, что приводит к формированию из связующего перемычек, которые соединяют и ограничивают перемещение волокон. Следствием снижения подвижности волокон является их разрушение под действием абразива и образование фрагментов, которые легко удаляются с поверхности материалов, что характеризуется возрастанием скорости истирания материалов, полученных при увеличении степени пропитки от 0,1 до 2,5 (см. рис. 2 и 3).

Кроме того, при $0,1<C_M<0,25$ между волокнами находится значительное количество фрагментов полиуретана, расположенных на относительно большом расстоянии друг от друга. Подвижные фрагменты полимера легко удаляются абразивом, что также приводит к возрастанию скорости истирания композиционных материалов по сравнению со скоростью истирания материала с $C_M = 0,1$ (см. рис. 2 и 3).

Снижение скорости истирания композиционных материалов, полученных при увеличении степени пропитки от 0,25 до 0,5, является следствием возрастания содержания фрагментов полимера в пространстве между волокнами, что ограничивает подвижность волокон и полиуретана. Относительно небольшое возрастание скорости истирания композиционных материалов, полученных при увеличении степени пропитки от 0,5 до 0,6, является следствием удаления абразивом фрагментов полиуретана, которые находятся на поверхности образцов.

ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка процесса истирания композиционных полимерных материалов, представляющих собой нетканые полотна на основе смески полиэтилентерефталатных волокон, пропитанные водной дисперсией полимера, предназначенные для применения в процессе полирования стекол, зеркал, керамики, кремниевых пластин и т.д.

2. Разработана регрессионная модель для прогнозирования уменьшения массы полировального материала в зависимости от степени пропитки полотна полиуретановым латексом и продолжительности действия абразива.

3. Установлено, что минимальную скорость истирания имеют композиционные материалы со степенью пропитки, равной 0,1 и более 0,5.

4. Показано, что скорость истирания материалов зависит от характера распределения связующего на волокне и межволоконном пространстве в процессе его тепловой коагуляции: в случае преобладания пленочного оседания полиуретана на волокнах происходит ограничение их подвижности под действием истирающего абразива, в случае агломератного распределения полимера в пространстве между волокнами он легко удаляется при абразивном износе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Quan J., Fang Q., Chen J., Xie C., Liu Y., Wen P.* Investigation of subsurface damage considering the

abrasive particle rotation in brittle material grinding // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 90, №9-12. P. 2461…2476.

2. *Jain N.K., Jain V.K., Jha S.* Parametric optimization of advanced fine-finishing processes // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 34, №11–12. P. 1191…1213.

3. *Rakshit R., Das A.K.* A review on cutting of industrial ceramic materials // Precision Engineering. 2019. V. 59. №2. P. 90…109.

4. *Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Коваленко Г.М.* Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов // Пластические массы. 2021. № 1-2. С. 3…6.

5. *Shan K., Zhou P., Cai J.* Electrogenerated chemical polishing of copper // Precision Engineering. 2015. V. 39, №2. P. 161…166.

6. *Jain N.K., Jain V.K., Jha S.* Parametric optimization of advanced fine-finishing processes // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 34, №11–12. P. 1191…1213.

7. *Neznakomova M.S., Boteva S., Tzankov L., Elhag M.* Non-woven Textile Materials from Waste Fibers for Cleanup of Waters Polluted with Petroleum and Oil Products // Earth Systems and Environment. 2018. V. 2, №3. P. 413…420.

8. *Yakovleva O.I., Sashina E.S., Osipov M.I., Smirnov G.P.* Non-Woven Needle Punched Material with Silver Nanoparticles from Natural Silk Fiber Waste // Fibre Chemistry. 2020. V. 52, №2. P. 263…268.

9. *Кожевникова О.В., Дедов А.В., Бокова Е.С, Статник Е.С.* Анализ влияния капиллярно-пористой структуры на проницаемость гибких полировальных материалов // Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности. 2023. №5 (497). С. 216…222.

10. *Baley C., Gomina M., Breard J., Bourmaud A.* Specific features of flax fibres used to manufacture composite materials // International Journal of Material Forming. 2018. V. 12, №6. P. 1023…1059.

11. *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.

12. *Nguyen M.D., Yang K.H., Lee S.H., Wu C.S., Tsai M.H.* Behavior of nonwoven-geotextile-reinforced sand and mobilization of reinforcement strain under triaxial compression // Geosynthetics International. 2013. V. 20, №3. P. 207…225.

13. *Basudhar P.K.* Interface behavior of woven geotextile with rounded and angular particle sand // Journal of Materials in Civil Engineering. 2013. V.25, №12. P. 1970…1974.

14.*Takahashi T., Aso Y., Yoshino K.* Incorporation of photocatalytic function into nonwoven polyester fabrics via impregnation with peroxo titanic acid solution // Journal of Materials Science. 2013. V. 48, №11. P. 8199…8208.

15. *Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Гинзбург А.С.* Полировальные материалы на основе полиэфируретанов для процесса химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем // Материаловедение. 2022. №1. С. 24…33.

16. *Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Коваленко Г.М.* Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации // Пластические массы. 2023. № 3-4. С. 5…9.

17. *Бокова Е.С., Терашкевич Д.И., Коваленко Г.М., Евсюкова Н.В.* Применение композиционных полимерных материалов в процессе химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем // Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности. 2021. №6. С. 286…292.

R E F E R E N C E S

1. *Quan J., Fang Q., Chen J., Xie C., Liu Y., Wen P.* Investigation of subsurface damage considering the abrasive particle rotation in brittle material grinding // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 90, №9-12. P. 2461…2476.

2. *Jain N.K., Jain V.K., Jha S.* Parametric optimization of advanced fine-finishing processes // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 34, №11–12. P. 1191…1213.

3. *Rakshit R., Das A.K.* A review on cutting of industrial ceramic materials // Precision Engineering. 2019. V. 59. №2. P. 90…109.

4. *Terashkevich D.I., Bokova E.S., Ginzburg A.S., Kovalenko G.M.,* Analysis of the microstructure of polishing materials based on polyurethanes // Plastic masses. 2021. V. 1-2. P. 3…6.

5. *Shan K., Zhou P., Cai J.* Electrogenerated chemical polishing of copper // Precision Engineering. 2015. V. 39, №2. P. 161…166.

6. *Jain N.K., Jain V.K., Jha S.* Parametric optimization of advanced fine-finishing processes // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. V. 34. №11–12. P. 1191…1213.

7. *Neznakomova M.S., Boteva S., Tzankov L., Elhag M.* Non-woven Textile Materials from Waste Fibers for Cleanup of Waters Polluted with Petroleum and Oil Products // Earth Systems and Environment. 2018. V. 2. №3. P. 413…420.

8. *Yakovleva O.I., Sashina E.S., Osipov M.I., Smirnov G.P.* Non-Woven Needle Punched Material with Silver Nanoparticles from Natural Silk Fiber Waste // Fibre Chemistry. 2020. V. 52, №2. P. 263…268.

9. *Kozhevnikova O.V., Dedov A.V., Bokova E.S., Statnik E.S.* Analysis of the effect of a capillary-porous structure on the permeability of flexible polishing materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023, No. 5 (497). P. 216…222.

10. *Baley C., Gomina M., Breard J., Bourmaud A.* Specific features of flax fibres used to manufacture composite materials // International Journal of Material Forming. 2018. V. 12, №6. P. 1023…1059.

11. *Nazarov V.G., Dedov A.V., Bokova E.S.* Compressibility of composite material with fibrous filler and nanoscale polyurethane matrix for road and hydrotechnical construction // Nanotechnology in construction. 2023. T. 15, № 1. C. 53…58.

12. *Nguyen M.D., Yang K.H., Lee S.H., Wu C.S., Tsai M.H.* Behavior of nonwoven-geotextile-reinforced sand and mobilization of reinforcement strain under triaxial compression // Geosynthetics International. 2013. V. 20, №3. P. 207…225.

13. *Basudhar P.K.* Interface behavior of woven geotextile with rounded and angular particle sand // Journal of Materials in Civil Engineering. 2013. V.25, №12. P. 1970…1974.

14. *Takahashi T., Aso Y., Yoshino K.* Incorporation of photocatalytic function into nonwoven polyester fabrics via impregnation with peroxo titanic acid solution // Journal of Materials Science. 2013. V. 48. №11. P. 8199…8208.

15. *Terashkevich D.I., Bokova E.S., Kovalenko G.M., Ginzburg A.S.,* Polishing materials based on polyethyrethanes for the process of chemical-mechanical polishing of dielectric layers of integrated circuits // Materials Science. 2022. №1. C. 24…33.

16. *Terashkevich D.I., Bokova E.S., Kovalenko G.M.,* Development of elastic polishing materials for the process of chemical-mechanical polarization // Plastic masses. 2023. № 3-4. C. 5…9.

17. *Bokova E.S., Terashkevich D.I., Kovalenko G.M., Evsyukova N.V.* Application of composite polymer materials in chemical-mechanical polishing of dielectric layers of integrated circuits // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021. No.6 (396). P. 286…292.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 23.05.24.